

Über die hohe Beweglichkeit der Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen in wäßrigen Lösungen.

Von M. SCANAVY-GRIGORIEWA.

Mit 4 Figuren im Text.

Die außerordentlich hohe Beweglichkeit der „H“- und „OH“-Ionen, die 3—5 mal die Beweglichkeit aller anderen Ionen in wäßrigen Lösungen übertrifft, ist mehrmals Gegenstand von Besprechungen gewesen; jedoch bleibt bis jetzt die Frage über die Ursache dieser Erscheinung unentschieden.

Charakteristisch für diese beiden Ionen ist ihre Identität mit den Ionen jenes Lösungsmittels, in dem sie diese Eigentümlichkeit offenbaren. Eben dieser Umstand diente als Anlaß für den Versuch, diese hohe Beweglichkeit der H- und OH-Ionen mittels desjenigen Mechanismus zu erklären, der s. Zt. von GROTHUS für die Erklärung der Leitfähigkeit der Lösungen überhaupt aufgestellt wurde und später von DANNEEL¹⁾ für die Lösung des erwähnten Problems herangezogen wurde.

Eine Reihe von Autoren²⁾ verallgemeinerten diese Erklärung auf das Gebiet der nichtwäßrigen Lösungen. In vielen Fällen konnte aber diese außergewöhnliche Beweglichkeit der mit dem Lösungsmittel gemeinsamen Ionen nicht bewiesen werden.³⁾

Jedoch konnte die Frage bezüglich der Anwendung dieses Mechanismus keinesfalls als gelöst betrachtet werden.

Deshalb schien es uns interessant den Versuch zu machen, ein solches Prüfungsverfahren der Ansicht von GROTHUS-DANNEEL zu finden, das nicht auf dem „statistischen“ Vergleich der Beweglich-

¹⁾ DANNEEL, Zeitschr. Elektroch. II (1915), 249.

²⁾ a) DEMPFWOLFF, Phys. Zeitschr. 5 (1904), 637; b) TIJMSTRA, Z. phys. Chem. 49 (1905), 345; c) HANTZSCH und CALDWELL, Z. phys. Chem. 58 (1907), 575; d) R. LORENZ, Z. phys. Chem. 73 (1910), 252; 79 (1912), 63; 82 (1913), 612; e) FRICZ und TOLLOCZKO C. I (1913), 91.

³⁾ SACHANOFF, Untersuchungen auf dem Gebiet der Elektrochemie 1916 Odessa (Rußl.); KRAUS, Journ. Amer. Chem. Soc. 36 (1914), 58; WALDEN, Das Leitvermögen der Lösungen I, 366.

keiten verschiedener Ionen in verschiedenen Lösungsmitteln beruht, sondern eine experimentelle Prüfung der Folgen dieser Theorie ermöglicht. Wenn also der Mechanismus von DANNEEL-GROTTHUS tatsächlich zutrifft, so muß die Veränderung der mechanischen Eigenschaften (z. B. der Zähigkeit des Mediums) viel stärker auf die Beweglichkeit der gewöhnlichen Ionen wirken, die den ganzen Weg zwischen den Elektroden durchlaufen, als auf die Beweglichkeit der mit dem Lösungsmittel gemeinsamen Ionen, welche nur teilweise [um $\frac{1}{3}$ nach WASHBURN¹⁾ und DANNEEL²⁾] diesem Einfluß unterliegen.³⁾

Von diesem Standpunkte aus sollte sich als Kriterium der Richtigkeit dieser Theorie ein größerer Einfluß der Zähigkeitsänderung auf das Leitvermögen des Salzes als auf dasjenige des Alkali und der Säure erweisen.

Das hier aufgestellte Kriterium könnte man unter Benutzung des von ARRHENIUS⁴⁾, später von MARTIN und MASSON⁵⁾ und von FAWSITT⁶⁾ erhaltenen experimentellen Materials anwenden. Doch erwies sich die Auswahl der Stoffe für die Untersuchung der Beziehung zwischen Zähigkeit und Leitvermögen als unangemessen, infolge möglicher chemischer Nebenreaktionen; deswegen konnte man die Abweichung von dem Verhalten der Salze nicht gleichzeitig bei Alkali und Säuren bemerken, was im Falle des Vorhandenseins der GROTTHUS'schen Ketten zu erwarten wäre.

Die Literaturangaben, die für den genannten Zweck in Betracht genommen werden könnten, sind also unvollständig und teils widersprechend (ARRHENIUS und MARTIN und MASSON). Deswegen wollten wir noch eine Prüfung der Frage unternehmen auf Grund des oben erwähnten Kriteriums.

Wir wählten Glycerin als Stoff, der die Zähigkeit des Systems vergrößert, infolge seines hohen inneren Reibungskoeffizienten, außer-

¹⁾ WASHBURN, Trans. Am. Elektrochem. Soc. 21 (1912), 138.

²⁾ DANNEEL, loc. cit.

³⁾ Herr ADOLPH J. RABINOWITSCH gab mir die Möglichkeit, in seiner un veröffentlichten Dissertation: „Über Anomalien der Viscosität und des Leitvermögens der konzentrierten Lösungen“, Odessa 1920, dieses Kriterium, sowie auch den experimentellen Ansatz zur Lösung dieser Frage einzusehen, wofür ich ihm, wie auch für andere wertvolle Ratschläge, meinen innigen Dank ausspreche.

⁴⁾ ARRHENIUS, Z. phys. Chem. 9 (1892), 487.

⁵⁾ MARTIN und MASSON, Journ. Chem. 79 (1910), 707.

⁶⁾ FAWSITT, Proc. Roy. Soc. Edinb. 25 (1904), 151.

dem ist Glycerin in bezug auf Säuren und Alkalien, bei gewöhnlichen Bedingungen in genügendem Maße chemisch stabil.

Zur Messung der Leitfähigkeit wurden verwendet: Ätzkali (KAHLBAUM, chemisch rein, zur Analyse), Salzsäure (1,19 KAHLBAUM), Glycerin (bidestillatum MERCK) und Wasser mit der Leitfähigkeit $1,10^{-6}$ — $2,4 \cdot 10^{-6}$.

Die Messungen der spezifischen Leitfähigkeit wurden nach KOHLRAUSCH in einem Thermostat bei $25^{\circ} \pm 0,05^{\circ}$ ausgeführt.

Die Zähigkeit wurde in Viscosimetern nach W. OSTWALD gemessen.

In den Tabellen 1, 2, 3 sind die Meßergebnisse angeführt. Die Werte der molekularen Leitfähigkeit (μ) sind auf den Fig. 1, 2 und 3 graphisch dargestellt. In der letzten Spalte jeder Tabelle sind die Werte der auf Zähigkeit „korrigierten“ Leitfähigkeit ($\mu\eta$) angeführt, d. h. μ mit dem entsprechenden Werte der Zähigkeit multipliziert. In der Tabelle 1 sind die Werte $\kappa_{25^{\circ}}$ für KCl in Wasser nach KOHLRAUSCH angeführt, die

wir als Ausgangspunkte für alle übrigen Bestimmungen angenommen hatten. In den Tabellen 1, 2, 3 sind für 0,001 Normallösungen die

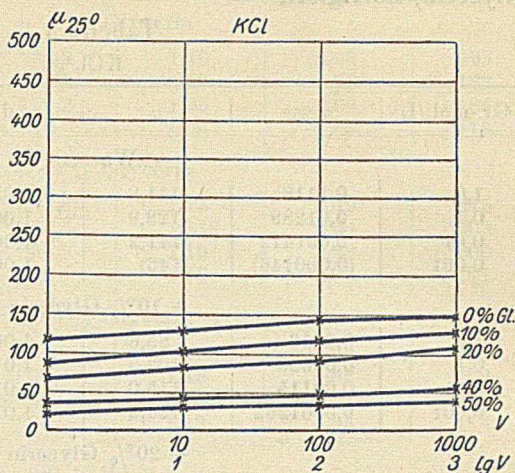


Fig. 1.

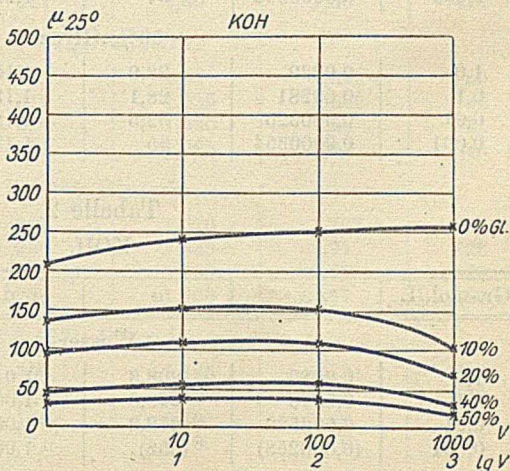


Fig. 2.

Werte der spezifischen Leitfähigkeit (κ_{25°) auf die Leitfähigkeit des Lösungsmittels (entsprechender Mischungen von Wasser und Glycerin) korrigiert.

Tabelle 1.

KCl.

| Gr.-mol./L | κ_{25° | μ | d | η | $\mu\eta$ |
|----------------|---------------------|-------|-------|--------|-----------|
| Wasser | | | | | |
| 1,0 | 0,1118 | 111,8 | 1,057 | 1,012 | 113 |
| 0,1 | 0,01289 | 123,9 | 1,004 | 1,00 | 129 |
| 0,01 | 0,001412 | 141,2 | 1,001 | 1,00 | 141 |
| 0,001 | (0,000146) | (146) | 1,00 | 1,00 | (146) |
| + 10% Glycerin | | | | | |
| 1,0 | 0,0856 | 85,6 | 1,06 | 1,35 | 115 |
| 0,1 | 0,01023 | 102,3 | 1,018 | 1,34 | 137 |
| 0,01 | 0,00115 | 115,0 | 1,013 | 1,32 | 152 |
| 0,001 | 0,0001262 | 126,2 | 1,010 | 1,33 | 168 |
| + 20% Glycerin | | | | | |
| 1,0 | 0,0664 | 66,4 | 1,084 | 1,88 | 122 |
| 0,1 | 0,0080 | 80,0 | 1,043 | 1,76 | 140 |
| 0,01 | 0,000891 | 89,1 | 1,042 | 1,83 | 163 |
| 0,001 | 0,000106 | 106 | 1,041 | 1,82 | 193 |
| + 40% Glycerin | | | | | |
| 1,0 | 0,03482 | 34,8 | 1,136 | 3,62 | 126 |
| 0,1 | 0,00412 | 41,2 | 1,099 | (3,4) | 140 |
| 0,01 | 0,000472 | 47,2 | 1,097 | 3,47 | 164 |
| 0,001 | 0,0000544 | 54 | 1,095 | 3,47 | 187 |
| + 50% Glycerin | | | | | |
| 1,0 | 0,0229 | 22,9 | 1,16 | 5,85 | 134 |
| 0,1 | 0,00281 | 28,1 | 1,13 | 5,49 | 154 |
| 0,01 | 0,000325 | 32,5 | 1,12 | 5,50 | 179 |
| 0,001 | 0,0000354 | 35 | 1,13 | 5,64 | 197 |

Tabelle 2.

KOH.

| Gr.-mol./L | κ_{25° | μ | d | η | $\mu\eta$ |
|----------------|---------------------|-------|-------|--------|-----------|
| Wasser | | | | | |
| 1,0 | 0,2083 | 208,3 | 1,048 | 1,121 | 234 |
| 0,1 | 0,0240 | 240,0 | 1,005 | 1,01 | 242 |
| 0,01 | 0,002522 | 252,2 | 1,00 | 1,00 | 252 |
| 0,001 | (0,000258) | (258) | 1,00 | 1,00 | 258 |
| + 10% Glycerin | | | | | |
| 1,0 | 0,1356 | 135,6 | 1,071 | 1,456 | 197 |
| 0,1 | 0,01530 | 153,0 | 1,03 | 1,38 | 211 |
| 0,01 | 0,00153 | 153 | 1,025 | 1,28 | 196 |
| 0,001 | 0,000102 | 102 | 1,025 | 1,27 | 130 |

Tabelle 2 (Fortsetzung).

| Gr.-mol./L | α 25° | μ | d | η | $\mu \eta$ |
|----------------|--------------|-------|-------|--------|------------|
| + 20% Glycerin | | | | | |
| 1,0 | 0,09483 | 94,8 | 1,10 | 2,06 | 195 |
| 0,1 | 0,01085 | 108,5 | 1,06 | 1,73 | 188 |
| 0,01 | 0,001102 | 110,2 | 1,05 | 1,68 | 185 |
| 0,001 | 0,0000703 | 70 | 1,05 | 1,68 | 118 |
| + 40% Glycerin | | | | | |
| 1,0 | 0,04484 | 44,8 | 1,13 | 4,79 | 215 |
| 0,1 | 0,00556 | 55,6 | 1,112 | 3,64 | 202 |
| 0,01 | 0,000575 | 57,5 | 1,10 | 3,48 | 200 |
| 0,001 | 0,0000324 | 32 | 1,10 | 3,48 | 111 |
| + 50% Glycerin | | | | | |
| 1,0 | 0,02991 | 29,9 | 1,16 | 8,32 | 249 |
| 0,1 | 0,00394 | 39,4 | 1,13 | 5,82 | 229 |
| 0,01 | 0,000391 | 39 | 1,13 | 5,67 | 221 |
| 0,001 | 0,000020 | 20 | 1,13 | 5,65 | 113 |

Tabelle 3.

HCl.

| Gr.-mol./L | α 25° | μ | d | η | $\mu \eta$ |
|----------------|--------------|-------|-------|--------|------------|
| Wasser | | | | | |
| 1,0 | 0,3376 | 338 | 1,037 | 1,085 | 367 |
| 0,1 | 0,03891 | 389 | 1,001 | 1,002 | 390 |
| 0,01 | 0,00409 | 409 | 1,00 | 1,00 | 409 |
| 0,001 | 0,0004169 | 417 | 1,00 | 1,00 | 417 |
| + 10% Glycerin | | | | | |
| 1,0 | 0,2652 | 265,2 | 1,04 | 1,342 | 355 |
| 0,1 | 0,03151 | 315 | 1,029 | 1,286 | 405 |
| 0,01 | 0,00337 | 337 | 1,025 | 1,28 | 431 |
| 0,001 | 0,0003027 | 303 | 1,025 | 1,27 | 385 |
| + 20% Glycerin | | | | | |
| 1,0 | 0,1941 | 194 | 1,070 | 1,787 | 347 |
| 0,1 | 0,0249 | 250 | 1,055 | 1,71 | 428 |
| 0,01 | 0,00253 | 253 | 1,050 | 1,68 | 425 |
| 0,001 | 0,000206 | 206 | 1,050 | 1,67 | 344 |
| + 40% Glycerin | | | | | |
| 1,0 | 0,1087 | 108,7 | 1,125 | 3,79 | 412 |
| 0,1 | 0,01340 | 134,0 | 1,109 | 3,53 | 473 |
| 0,01 | 0,001364 | 136 | 1,10 | 3,48 | 473 |
| 0,001 | 0,0000737 | 74 | 1,10 | 3,48 | 257 |
| + 50% Glycerin | | | | | |
| 1,0 | 0,0722 | 72,2 | 1,15 | 7,21 | 520 |
| 0,1 | 0,00918 | 92 | 1,136 | 5,72 | 526 |
| 0,01 | 0,000903 | 90 | 1,13 | 5,65 | 508 |
| 0,001 | 0,0000344 | 34 | 1,13 | 5,65 | 192 |

Die Kurven (Fig. 1, 2, 3) zeigen die Leitfähigkeitsänderungen der Lösungen von Chlorkalium, Ätzkali und Salzsäure in Wasser und in Wasser-Glycerin-Mischungen, bei verschiedenem Gehalt an Glycerin bis 50%. Alle Kurven (Fig. 1) zeigen einen fast linearen Verlauf und verschieben sich mit Zunahme des Glyceringehaltes nach unten zu den kleineren Werten der Leitfähigkeit.

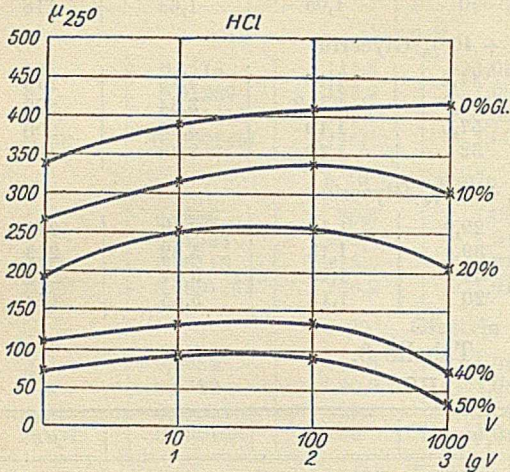


Fig. 3.

und nimmt nachher ab (siehe Fig. 3).'

Der Gang der Leitfähigkeitskurven für KOH und HCl läßt sich damit erklären, daß er bei der Verdünnung von der gleichzeitigen Wirkung folgender Vorgänge beeinflußt wird: Vergrößerung der Dissoziation (Aktivität), Verminderung der Zähigkeit und Verminderung der Ionenbeweglichkeit unter dem Einfluß der steigenden Hydratation (der Solvatation überhaupt). Wegen Platzmangels können wir leider auf diese Frage nicht weiter eingehen.

Um das obenerwähnte Kriterium an unseren experimentellen Daten zu prüfen, müssen wir die Veränderung der Leitfähigkeit in den entsprechenden Konzentrationen, die durch die Änderung an Glyceringehalts hervorgerufen ist, für verschiedene Stoffe vergleichen. In der Tabelle 1 finden wir für norm. Kaliumchloridlösungen in Wasser einen μ -Wert gleich 111,8; im 50% Glycerin = 23, d. h. daß Leitfähigkeit sich um 79,5% vermindert; für normale HCl-Lösungen, beim Übergang vom Wasser zur 50% Wasser-Glycerin-Mischung, verändert sich μ von 338 bis 72,2, d. h. um 78,7%. Für KOH von 208 bis 30, d. h. um 85,7%. Führen wir Berechnungen für andere Konzentrationen in derselben Weise aus, so finden wir

Fig. 2 und 3 ergeben analoge Kurven für KOH und HCl. Hier haben sie alle (außer den Kurven im reinen Wasser), eine etwas gekrümmte Form mit dem Maximum μ zwischen 10 und 100 Liter Verdünnung. Mit der Steigerung des Glyceringehalts, also mit der Zähigkeitsvergrößerung, steigt anfangs die Leitfähigkeit mit der Ver-

Werte für die Abnahme der Leitfähigkeit in Prozenten, welche in der Tabelle 4 zusammengestellt sind.

Tabelle 4.

Die Abnahme der Leitfähigkeit in Prozenten beim Übergang von den Lösungen im Wasser zu den Lösungen in 50% Glycerin.

| Gr.-Mol. | KCl | KOH | HCl |
|----------|------|------|------|
| 1,0 | 79,5 | 85,7 | 78,7 |
| 0,1 | 78,2 | 84 | 76,3 |
| 0,01 | 77 | 84,5 | 78 |
| 0,001 | 77 | 92,3 | 91,9 |

Analoge Tabellen hätte man auch für Veränderungen der Leitfähigkeit beim Übergang von den Wasserlösungen zu den Lösungen in 10, 20 und 40% Glycerin zusammenstellen können.

Für die Tabelle 4 haben wir den allergrößten Sprung der Viscosität gewählt von 0—50% (η ändert sich in 0,001 normalen Lösungen um 6,65 mal, in normalen Lösungen von 5,78 für KCl bis 7,42 mal für KOH).

Aus der Tabelle 4 ist ersichtlich, daß die Abnahme der Leitfähigkeit, infolge der Zähigkeitsvergrößerung (durch Einführung eines fremden Nichtelektrolyten hervorgerufen), für Neutralsalz jedenfalls nicht größer als für Säure und Alkali ist. Hätten die erwähnten Versuchsergebnisse das Umgekehrte gezeigt, so könnten wir dies, wie in der Einleitung gesagt, als Kriterium des Vorhandenseins des Grotthuseffekts annehmen. Die erwähnten Tatsachen sprechen jedoch gegen das Vorhandensein dieses an und für sich sehr anschaulichen und eleganten Mechanismus des Stromübertragens in Lösungen der Elektrolyten, die mit dem Lösungsmittel gemeinsame Ionen besitzen.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, meinen aufrichtigsten Dank dem Herrn Prof. N. A. ISGARISCHEFF auszusprechen für die mir gegebene Möglichkeit, diese Arbeit in dem von ihm geleiteten Physikalisch-chemischen Laboratorium der Moskauer Technischen Hochschule auszuführen, sowie auch für sein beständiges Interesse an dieser Arbeit.

Moskau, Universität, Wissensch. Forschungs-Institut, Februar 1928.

Anhang.

Als die vorliegende Arbeit schon druckfertig war, erschien die Veröffentlichung von E. HÜCKEL¹⁾, in welcher er zur Erklärung der außergewöhnlichen Beweglichkeit der H- und OH-Ionen einen neuen

¹⁾ Z. Elektrochem. 34 (1928), 546.

Mechanismus vorschlägt, der in gewissem Sinne mit den GROTHUS-DANNEEL'schen Vorstellungen übereinstimmt, in anderer Hinsicht aber von den letzteren wesentlich abweicht.

Die Beweglichkeit des H-Ions (im Leitfähigkeitsmaß) wird nach E. HÜCKEL aus zwei Gliedern zusammengesetzt.

$$A_{\text{H}} = \frac{N \epsilon^2}{9 \cdot 10^{11}} \cdot \frac{1}{6 \pi a \eta} + \frac{N \epsilon^2}{9 \cdot 10^{11}} \cdot \frac{1}{2} \frac{D + 2}{3} b \left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{\tau + \Theta}. \quad (1)$$

Das erste Glied stellt denjenigen Teil der Beweglichkeit dar, welcher durch die Verschiebung des H_3O -Ions nach dem STOKES'schen Gesetz bestimmt wird. Das zweite — den Gewinn, der infolge des Übersprungs der schnellen Protonen von den H_3O -Ionen zu den Nachbarmolekülen des Wassers, sich ergibt. In der mathematischen Theorie von HÜCKEL, wie der Verfasser es selbst anerkennt, sind einige mehr oder weniger wahrscheinliche Annahmen enthalten, wie z. B. die Vorstellung des H_3O -Ions als einer Kugel mit dem Radius a und einem Proton im Abstand b vom Mittelpunkt dieser Kugel. Die Größen τ (mittlere Lebensdauer des H_3O -Ions) und Θ (die Relaxationszeit der Orientierung der H_3O -Ionen im elektrischen Felde) hängen von b bzw. a ab, im letzteren Falle in einer hohen Potenz:

$$\Theta = \frac{8 \pi a^3 \eta}{k T}. \quad (2)$$

Da wir keine genauen Kenntnisse über die Werte von a und b besitzen, erlaubt die Gleichung (1) heutzutage kaum eine zahlenmäßige Berechnung durchzuführen. Indem wir deswegen auf die mathematische Theorie von HÜCKEL nicht näher eingehen, wollen wir jetzt den Versuch machen, nach dem Vorschlag von Herrn ADOLPH J. RABINOWITSCH festzustellen, inwieweit das oben aufgestellte Kriterium der Existenz des GROTHUS'schen Mechanismus (relative Änderung der Ionenbeweglichkeit mit der Zähigkeitsänderung des Mediums) mit der neuen Theorie von E. HÜCKEL in Einklang gebracht werden kann.

Wie die oben angeführte Gleichung (1) zeigt, soll die Zähigkeitszunahme den Wert des ersten Gliedes proportional vermindern. Dieses Glied aber spielt quantitativ eine wesentlich kleinere Rolle im Vergleich zu dem zweiten Gliede der Gleichung, indem es nur etwa $\frac{1}{7}$ der totalen Beweglichkeit bestimmt.

In dem zweiten Gliede der Gleichung (1) ist die Zähigkeit explizite nicht enthalten, sie stellt aber einen der Faktoren dar, welche die Relaxationszeit Θ bestimmen [siehe Gleichung (2)].

Daraus ist ersichtlich, daß die Zähigkeitsänderung einen gewissen Einfluß auf die Größe auch desjenigen Teils der Beweglichkeit ausüben soll, der durch die Übersprünge der Protonen bestimmt wird. Jedoch muß dieser Einfluß, der HÜCKEL'schen Theorie gemäß, wesentlich kleiner sein als in dem Falle, wo die Ionen sich nach dem STOKES'schen Gesetz bewegen, da Θ , der Zähigkeit proportional, im Nenner des zweiten Gliedes (als Summand neben τ von der gleichen Größenordnung) enthalten ist. Da in der allgemeinen Gleichung der Beweglichkeit das zweite Glied die überwiegende Rolle spielt, so sollte nun die Zähigkeitsänderung die Beweglichkeit derjenigen Ionen, die sich nach HÜCKEL bewegen, weniger stark beeinflussen, als die derjenigen, welche STOKES'schen Regel folgen.

Der verschiedene Einfluß der Zähigkeitsänderung auf die Beweglichkeit der verschiedenen Ionen nach der HÜCKEL'schen Theorie stellt sich besonders klar heraus, wenn man ihn graphisch darstellen will in der Weise, daß auf die Abszissenachse — die Änderung der Zähigkeit und auf die Ordinatenachse — das Verhältnis der Ionenbeweglichkeit bei der Zähigkeit gleich 1 zu derjenigen bei der n -mal größeren Zähigkeit, aufgetragen werden.

Die Änderung der Beweglichkeit der Ionen, die sich nach STOKES bewegen, wird auf diesem Diagramm durch eine Gerade (siehe Fig. 4) dargestellt, die unter einem Winkel von 45° gegen die Abszissenachse geneigt ist. Die Änderung der Ionenbeweglichkeit mit der Zähigkeitsänderung nach der HÜCKEL'schen Theorie kann folgendermaßen gefunden werden: wird die Zähigkeit n -mal größer, so nimmt die Gleichung (1) folgende Form an:

$$A_n = \frac{N \varepsilon^2}{9 \cdot 10^{11}} \cdot \frac{1}{6 \pi a n \eta} + \frac{N \varepsilon^2}{9 \cdot 10^{11}} \cdot \frac{1}{2} \frac{D + 2}{k T} b \left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{\tau + n \Theta}, \quad (3)$$

oder wenn man $A_k = 1$ setzt und die HÜCKEL'schen Werte bei 25° benutzt, so wird

$$A_n = \frac{0,143}{n} + \frac{2 \cdot 0,857}{1 + n}.$$

Wie leicht zu ersehen ist, ergibt die Gleichung für $\frac{A_k}{A_n} = \frac{A_0}{A_n}$ nahezu die Gerade $1 + 0,54(n - 1)$ (siehe Fig. 4, HÜCKEL), die zur

Abszissenachse unter dem Winkel von etwa 28° geneigt ist. Wie aus der Fig. 4 klar wird, bestätigen die auf dasselbe Diagramm aufgetragenen Versuchsergebnisse diesen Schluß aus der HÜCKEL'schen Theorie nicht: die KCl-Kurve

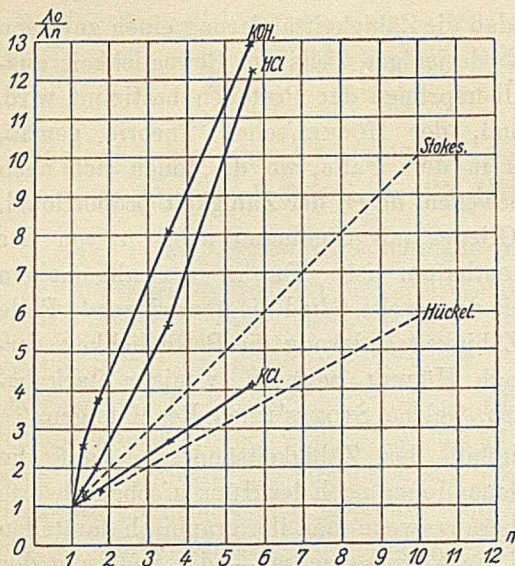


Fig. 4.

ist fast eine Gerade und bildet mit der Abszissenachse einen Winkel von 35° ; dagegen sind die HCl- und KOH-Kurven etwas gekrümmt und anstatt eine kleinere Neigung als KCl zu zeigen, wie es aus der HÜCKEL'schen Theorie zu erwarten wäre, ergeben sie eine viel größere Neigung ($60-80^\circ$). Die Beweglichkeit der H- und OH-Ionen wird also durch die Zähig-

keitsänderung jedenfalls nicht weniger beeinflusst als die Beweglichkeit der K- und Cl-Ionen, was kaum mit den Voraussetzungen der GROTHUS-DANNEEL'schen, so wie auch mit denen der HÜCKEL'schen Theorie in Übereinstimmung gebracht werden kann.

Moskau, Dezember 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. April 1928.

Dichtemessungen bei hohen Temperaturen IX.¹⁾

Über die Dichte des flüssigen Goldes und flüssiger Gold-Kupfer- und Silber-Kupferlegierungen.

Von W. KRAUSE und F. SAUERWALD.

Mit 2 Figuren im Text.

Im folgenden werden die Resultate von Dichtemessungen nach der früher beschriebenen Auftriebsmethode²⁾ mitgeteilt. Bei dieser wird der Auftrieb der flüssigen und festen Metalle bei hohen Temperaturen in einer Salzschnmelze bekannter Dichte bestimmt. Die neuen Messungen betreffen die Edelmetalle und Legierungen, deren Oberflächenspannung in einer weiteren Untersuchung festgestellt werden sollten, wozu die Ermittlung der Dichten Voraussetzung war. Über diese Untersuchung wird in der folgenden Abhandlung berichtet.

Messung der Dichten von Gold- und Gold-Kupferlegierungen.

Zur Verwendung gelangten außer chemisch reinem Gold die beiden Gold-Kupferlegierungen mit 757,7 und 510,5 Teilen Gold.

Die spez. Volumina von Gold und den Gold-Kupferlegierungen wurden zunächst bei Zimmertemperatur bestimmt und sind in der folgenden Tabelle anderen vorliegenden Werten gegenübergestellt. Dabei wurden die spez. Volumina der Legierungen in Abhängigkeit vom Cu-Gehalt p (in %) auch gemäß der Formel errechnet:³⁾

$$v_s = 0,05191 + 0,000605 p.$$

¹⁾ Der Helmholtzgesellschaft danken wir ergebenst für die Unterstützung bei Beschaffung der Apparaturen. — Die Edelmetalle für diese Messungen lieferte uns freundlicherweise die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt Pforzheim, wofür auch hier unser verbindlichster Dank ausgesprochen sei.

²⁾ F. SAUERWALD und Mitarbeiter, Z. Metallkunde 14 (1922), 145, 254, 457, 329; Z. anorg. u. allg. Chem. 135 (1924), 327; 149 (1925) 273; 153 (1926), 319; 155 (1926), 1. — An neuen Arbeiten über die Dichte flüssiger Metalle sind von anderer Seite inzwischen erschienen: ARNDT u. PLOETZ, (Mg), Z. phys. Chem. 130, S. 184; ENDO, Sc. Rep. Joh. Imp. Univ. S. I, Bd. 13, Nr. 2, S. 193, 219; MATUYAMA, ebenda, Bd. 17, Nr. 1.

³⁾ MAEY, Z. phys. Chem. 38 (1901), 295.

| Legierung Au-Cu (Teile Gold) | Errechnet v_s | Gemessen v_s | Nach MICHEL v_s |
|---------------------------------|--------------------|-------------------|----------------------|
| 1000 | 0,05191 | 0,05210 | — |
| 757,7 | 0,06657 | 0,06680 | 0,0671 |
| 510,5 | 0,08153 | 0,08210 | 0,0818 |

Aus der Tabelle geht hervor, daß die gemessenen Volumina um rund $\frac{1}{2}\%$ höher als der Formel entsprechend und einige Tausendteile höher als die Werte von MICHEL¹⁾ gefunden wurden. Berücksichtigt man, daß der Formelausdruck für den geprägten bzw. die Werte von MICHEL für den gewalzten Zustand gelten, so scheinen unsere erschmolzenen Reguli frei von Lunkern und Gasblasen zu sein. Diese Feststellung ist wichtig, da bei Gold und den Gold-Kupferlegierungen auch Messungen des spez. Volumens im festen Zustande bei hoher Temperatur erfolgten.

Für die Messungen der Dichten der flüssigen Metalle diente eine NaCl-Schmelze.

In Tabelle 1 sind die auf runde 100 Grade interpolierten Werte, die des Temperaturkoeffizienten dv_s/dt und der Schmelzpunkt bzw. das Schmelzintervall der Metallegierungen eingetragen. Da bei dieser Meßreihe auch Messungen des spez. Volumens in festem Zustande vorgenommen wurden, enthält auch die Tabelle die Werte des spez. Volumens beim Beginn und Ende des Erstarrens. Da die im festen Zustande gemessenen Werte des spez. Volumens nicht hinreichend sind, um den Temperaturkoeffizienten dieser Phase eindeutig festzulegen, wurde das Volumen beim Ende der Erstarrung in nicht ganz exakter Weise mit Hilfe des Volumens bei Zimmertemperatur durch Extrapolation über die gemessenen Werte des spez. Volumens im festen Zustande hinaus bestimmt. Diese Werte sind daher nur unter Vorbehalt angeführt.

Für das spez. Volumen von Gold liegen nur einige Werte für den festen Zustand vor. Nach A. MÜLLER²⁾ ergaben die Ausdehnungsmessungen (für den Bereich 0–520°) $\frac{l-l_0}{l_0} \cdot 10^6 = 14,157 \cdot t + 0,00215 \cdot t^2$. Dichtemessungen bei höheren Temperaturen sind weder bei reinem Gold, noch bei Gold-Kupferlegierungen ausgeführt worden, so daß Vergleichsmöglichkeiten mit anderen Werten nicht gegeben sind.

¹⁾ MICHEL, Tabelle der spez. Gewichte der gebräuchlichsten Gold-Silber-Kupferlegierungen. Springer 1927.

²⁾ A. MÜLLER, Phys. Zeitschr. 17 (1916), 29.

Bekannt geworden ist nur ein Wert für die Volumendilatation des Goldes beim Schmelzen. Sie beträgt nach ENDO (l. c.) 5,17% und stimmt mit der nach Tabelle 1 zu 5,08% bestimmten gut überein.

Tabelle 1.

Spez. Volumen von Gold-Kupferlegierungen. (Goldgehalt in Tausendteilen.)

| °C | 1000 | 757,7 | 510,5 | 0 | |
|---|--|-----------------------|-----------------------|------------------------------------|------|
| v_s 18 | 0,0521 | 0,0668 | 0,0821 | 0,1120 | |
| d 18 | 19,21 | 14,96 | 12,16 | 8,92 | |
| v_s 900 | 0,0546 | 0,0714 | 0,0876 | 0,1180 | |
| d 900 | 18,32 | 14,01 | 11,42 | 8,47 | |
| v_s 1000 | 0,0549 | 0,0743 | 0,0910 | 0,1190 | |
| d 1000 | 18,23 | 13,46 | 10,98 | 8,41 | |
| v_s 1100 | 0,05805 | 0,0750 | 0,0921 | 0,1255 | |
| d 1100 | 17,24 | 13,33 | 10,86 | 7,96 | |
| v_s 1200 | 0,05845 | 0,0757 | 0,0931 | 0,1280 | |
| d 1200 | 17,12 | 13,21 | 10,73 | 7,81 | |
| v_s 1300 | 0,05885 | — | 0,0942 | — | |
| d 1300 | 17,00 | — | 10,61 | — | |
| $d v_s / dt$ (flüssig) | $0,040 \cdot 10^{-4}$ | $0,070 \cdot 10^{-4}$ | $0,105 \cdot 10^{-4}$ | $0,25 \cdot 10^{-4}$ ¹⁾ | |
| Schmelzpunkt bzw. Schmelzintervall | 1063 | 885—895 | 942—920 | 1084 | |
| Spez. Vol. flüssig nach beendeter Verflüssigung . | 0,0579 | 0,0736 | 0,0904 | 0,1252 | |
| Spez. Vol. fest nach beendeter Erstarrung . . . | 0,0551 | 0,0712 | 0,0878 | 0,1202 | |
| In % d. Vol. bei 1200° | Schwindung 1200° bis Beginn der Erstarrung | 0,94 | 2,78 | 2,96 | 2,19 |
| | Schwindung während der Erstarrung . . . | 4,79 | 3,27 | 2,88 | 3,91 |
| | Schwindung nach dem Erstarren | 5,14 | 5,82 | 6,12 | 6,4 |
| | Schwindung von 1200 bis 20° | 10,9 | 11,6 | 11,9 | 12,5 |

Messung der Dichte von Silber-Kupferlegierungen.

Zur Verwendung gelangten drei Silber-Kupferlegierungen mit 81%, 55,7% und 28,1% Cu-Gehalt. Ihr spez. Volumen bei Zimmertemperatur wurde bestimmt und mit vorliegenden Werten verglichen, um auf mögliche Lunker- oder Gasblasenbildung Schlüsse zu ziehen. Für das spez. Volumen der Silber-Kupferlegierungen gilt in Abhängigkeit vom Kupfergehalt p die Form

$$v_s = 0,0948 + 0,000169 p.^2)$$

¹⁾ Wird neuerdings von WIDAWSKI und SAUERWALD kleiner gefunden.

²⁾ A. MÜLLER, Phys. Zeitschr. 17 (1916), 29.

Die so errechneten spez. Volumina sind im folgenden den gemessenen und den in den Tabellen von MICHEL¹⁾ enthaltenen Werten gegenübergestellt, soweit die Legierungen dort untersucht worden sind.

| Legierung %-Gehalt Cu | Errechnet v_s | Gemessen v_s | Nach MICHEL v_s |
|--------------------------|--------------------|----------------------|----------------------|
| 100 | 0,1117 | 0,1120 ²⁾ | — |
| 81 | 0,1085 | 0,1095 | — |
| 55,7 | 0,1042 | 0,1062 | 0,1059 |
| 28,1 | 0,0996 | 0,1006 | 0,1007 |
| 0 | 0,0948 | 0,0968 ³⁾ | |

Aus der Tabelle geht hervor, daß die spez. Volumina der Legierungsreihe um 1—2% größer gefunden wurden, als es der Formel entspricht, dagegen mit den Werten von MICHEL gut übereinstimmen. Da sich unsere Dichtemessungen nur auf die flüssige Phase der Legierungsreihe erstrecken, erübrigt sich eine weitere Diskussion der Gründe für diese Erscheinung.

Die Dichtemessungen bei höherer Temperatur erfolgten in einer NaCl- + KCl-Schmelze.

Tabelle 2 gibt die interpolierten Werte und den Temperaturkoeffizienten dv_s/dt der entsprechenden Legierung wieder.

Tabelle 2.

Spez. Volumen und Dichte von Silber-Kupferlegierungen in flüssigem Zustande.
Kupfergehalt in %.

| °C | 100 ²⁾ | 81 | 55,7 | 28,1 | 0 ³⁾ |
|--------------|------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| v_s 800 | — | — | — | 0,1114 | — |
| d 800 | — | — | — | 8,98 | — |
| v_s 900 | — | — | 0,1116 | 0,1126 | — |
| d 900 | — | — | 8,62 | 8,88 | — |
| v_s 1000 | — | 0,1203 | 0,1180 | 0,1138 | 0,1078 |
| d 1000 | — | 8,31 | 8,48 | 8,79 | 9,2 |
| v_s 1100 | 0,1255 | 0,1226 | 0,1198 | 0,1151 | 0,1090 |
| d 1100 | 7,96 | 8,16 | 8,34 | 8,68 | 9,17 |
| v_s 1200 | 0,1280 | 0,1249 | 0,1217 | 0,1163 | 0,1102 |
| d 1200 | 7,81 | 8,00 | 8,21 | 8,59 | 9,07 |
| $d v_s / dt$ | $0,25 \cdot 10^{-4}$ ⁴⁾ | $0,23 \cdot 10^{-4}$ | $0,19 \cdot 10^{-4}$ | $0,12 \cdot 10^{-4}$ | $0,12 \cdot 10^{-4}$ |

¹⁾ MICHEL, l. c.

²⁾ BORNEMANN u. SAUERWALD, l. c.

³⁾ SAUERWALD, l. c.

⁴⁾ Neuerdings von WIDAWSKI und SAUERWALD kleiner gefunden.

Da sich in der Literatur über das spez. Volumen von Silber-Kupferlegierungen in flüssigem Zustande keine Angaben vorfinden, sind Vergleichsmöglichkeiten mit anderen Werten nicht gegeben. Über die Schwindung von Silberbronze im festen Zustande (77% Ag + 23% Cu) liegt nur eine Arbeit von LE CHATELIER vor.¹⁾

Diskussion der Resultate.

Die Temperaturabhängigkeit des Volumens der gemessenen Edelmetalle zeigt keinerlei Besonderheiten. Die Konzentrations-

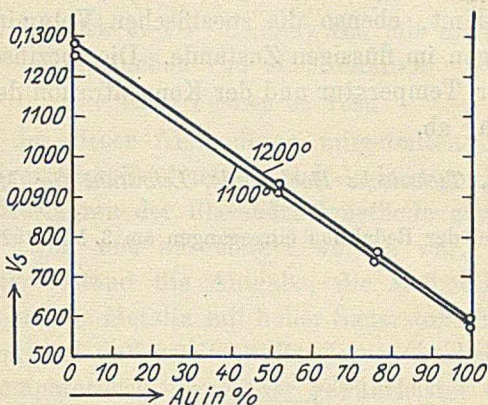


Fig. 1. Spez. Volumina von Au-Cu-Legierung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

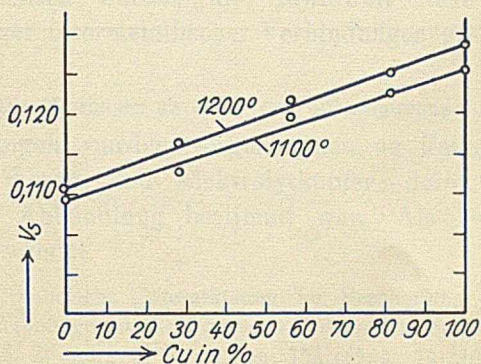


Fig. 2. Spez. Volumen von Ag-Cu-Legierung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

abhängigkeit weist die nahe Additivität bei der Volumengestaltung der Legierungen nach (Figg. 1 und 2). Dies Ergebnis stimmt damit

¹⁾ LE CHATELIER, Compt. rend. 108 (1889), 1096.

überein, daß die Zustandsdiagramme keine Besonderheiten der molekularen Konstitution erwarten lassen. Auch bei den Gold-Kupferlegierungen ist dies der Fall, da die bei tiefer Temperatur bestehenden Verbindungen schon bei der bei höheren Temperaturen festzustellenden Mischkristallbildung zerfallen und dies um so mehr im flüssigen Zustande zu erwarten ist.

Zusammenfassung.

Die spezifischen Volumina von Gold- und Gold-Kupferlegierungen wurden bei höheren Temperaturen im flüssigen und festen Zustande bestimmt, ebenso die spezifischen Volumina der Silber-Kupferlegierungen im flüssigen Zustande. Die spezifischen Volumina hängen von der Temperatur und der Konzentration der Legierungen sehr nahe linear ab.

Breslau, Technische Hochschule, Lehrstuhl für Metallkunde.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Mai 1929.



Die Oberflächenspannung geschmolzener Metalle und Legierungen. III.¹⁾

Die Oberflächenspannung von Gold, Zink, Gold-Kupfer-, Silber-Kupfer- und Eisenlegierungen.

Von W. KRAUSE und F. SAUERWALD mit ergänzenden
Versuchen von M. MICHALKE.

Mit 7 Figuren im Text.

Von den in dieser Abhandlung mitgeteilten Meßergebnissen konnten diejenigen über Edelmetalle und -legierungen²⁾ ohne weiteres nach dem Meßverfahren der Blasendruckmethode gewonnen werden, wie es früher¹⁾ von uns ausgebildet worden war. Bezüglich der anderen Metalle bestand die Aufgabe, die Meßmethode so weiter zu bilden, daß erstens Metalle mit hoher Sauerstoffaffinität gemessen werden konnten, und daß zweitens die Anwendbarkeit der Methode bei höheren Temperaturen als früher gewährleistet werden konnte. In theoretischer Beziehung stand im Vordergrund die Frage, wie sich die dem stark anormalen Kupfer nahestehenden Metalle Silber und Gold verhalten würden und inwieweit neue Beiträge zur Kenntnis flüssiger intermetallischer Verbindungen gesammelt werden könnten.

Die Messungen an Silber und Silberlegierungen.

Die Messungen wurden vorgenommen an Feinsilber und Legierungen aus diesem und Elektrolytkupfer, deren Dichte in der voranstehenden Abhandlung bestimmt war. Als Druckgas wurde Wasserstoff verwendet.

¹⁾ Für die freundliche Unterstützung bei Beschaffung der Apparaturen sagen wir der Helmholtzgesellschaft unseren verbindlichsten Dank. — G. DRATH und F. SAUERWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. 154 (1926), 79; 162 (1927), 301. — An neuen Arbeiten von anderer Seite über Oberflächenspannung von Metallen vgl. außer den unten genannten: R. LORENZ und H. ADLER, Z. anorg. u. allg. Chem. 173 (1928), 324; L. L. BIRCUMSHAW, Phil. Mag. September 1928; S. S. BATHNAGAR und Mitarbeiter, Chem. Zbl. 1925, I, 929; J. J. MANLEY, Phil. Mag. [7] 5, 958

²⁾ Das Material hierfür war uns entgegenkommenderweise von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt Pforzheim zur Verfügung gestellt worden, wofür auch hier unser ergebenster Dank ausgesprochen sei.

Die einzelnen Messungen ergaben folgendes (vgl. Tabelle 1 und Fig. 1):

Silber: Meßbereich 995—1163°.

Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung und der spezifischen Kohäsion verläuft innerhalb der Fehlergrenzen geradlinig. Als Vergleichswerte liegen zwei ältere Werte von QUINCKE¹⁾ und GRADENWITZ²⁾ und ein neuerer von SMITH³⁾ vor. QUINCKE bestimmte die Oberflächenspannung bei 1000° zu 782,4 dyn/cm und GRADENWITZ zu 751 dyn/cm. Beide Werte liegen zu tief. Die Unzulänglichkeit dieser Werte, die in ihrer Meßmethode begründet ist, wurde bereits bei anderen Metallen von SAUERWALD und DRATH und

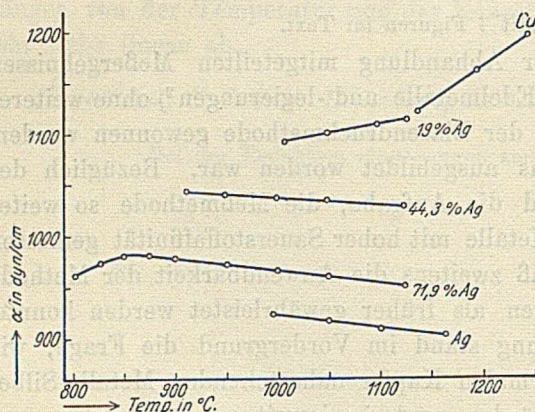


Fig. 1. Oberflächenspannung System Ag-Cu.

Da er bei dieser Methode den Kontaktwinkel zu 180° angenommen hat, liegen nach BIRCUMSHAW⁴⁾ die meisten seiner Werte zu tief.

Legierung 71,9% Ag · 28,1% Cu: Meßbereich 800—1125°.

Die Oberflächenspannung zeigt oberhalb des Schmelzpunktes einen kurzen Anstieg in ihrer Größe und fällt sodann geradlinig ab. Das gleiche gilt von der spezifischen Kohäsion. Vergleichsmöglichkeiten mit Werten anderer Autoren sind nicht gegeben, da sich in der Literatur keinerlei Werte über die Oberflächenspannung von Silber-Kupferlegierungen vorfinden.

Legierung 44,3% Ag · 55,7% Cu: Meßbereich 911—1130°.

1) G. QUINCKE, Pogg. Ann. 160 (1877), 337. (Tropfenhöhe).

2) A. GRADENWITZ, Wied. Ann. 67 (1899), 467. (Tropfenhöhe).

3) SMITH, Journ. Inst. Met. 1914, S. 200.

4) L. L. BIRCUMSHAW, Phil. Mag. 1926, S. 341.

Tabelle 1.
Oberflächenspannung von Silber-Kupferlegierungen.

| Zusammensetzung in Gew.-% | Temp. ° C | Oberflächensp. α dyn/cm | Spez. Kohäsion a^2 mm ² | $d\alpha/dt$ |
|------------------------------|--------------|-----------------------------------|---|--------------|
| 100 Ag | 995 | 923 | 19,89 | - 0,18 |
| | 1050 | 916 | 19,87 | |
| | 1100 | 909 | 19,80 | |
| | 1163 | 902 | 19,80 | |
| 71,9 Ag 28,1 Cu | 800 | 962 | 21,43 | - 0,12 |
| | 825 | 974 | 21,75 | |
| | 850 | 980 | 21,95 | |
| | 875 | 980 | 22,01 | |
| | 900 | 977 | 22,00 | |
| | 950 | 970 | 21,95 | |
| | 1000 | 965 | 21,89 | |
| | 1050 | 959 | 21,85 | |
| 44,3 Ag 55,7 Cu | 911 | 1042 | 24,23 | - 0,07 |
| | 950 | 1039 | 24,33 | |
| | 1000 | 1035 | 24,42 | |
| | 1050 | 1032 | 24,51 | |
| | 1125 | 1027 | 24,62 | |
| 19 Ag 81 Cu | 1008 | 1092 | 26,31 | + 0,18 |
| | 1050 | 1099 | 26,69 | |
| | 1100 | 1108 | 27,16 | |
| | 1130 | 1114 | 27,45 | |

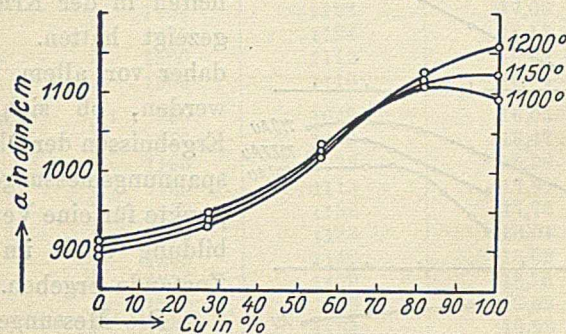


Fig. 2. Die Oberflächenspannung von Ag-Cu-Legierungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Die Oberflächenspannung nimmt mit steigender Temperatur geradlinig ab, die spezifische Kohäsion geradlinig zu.

Legierung 19,0% Ag · 81,0% Cu: Meßbereich 1008—1130°.

Die Oberflächenspannung steigt mit Zunahme der Temperatur wahrscheinlich unter dem Einfluß des großen Cu-Gehaltes, da Cu einen positiven Temperaturkoeffizienten aufweist. Desgleichen nimmt die spezifische Kohäsion mit steigender Temperatur geradlinig zu.

Allgemein kann gesagt werden, daß die Werte für die Ober-

flächenspannung bei den einzelnen Legierungen mit steigendem Cu-Gehalt zunehmen. Die Isothermen sind bei 1100, 1150 und 1200° aufgestellt worden. (Fig. 2) und zeigen einen Wendepunkt, der mit der Umkehrung des Temperaturkoeffizienten bei den Cu-reichen Legierungen zusammenhängt. Die Abweichung der Größe der Oberflächenspannung von der nach der Mischungsregel errechneten ist recht beträchtlich. Die Isothermen schneiden sich bei 64,0% Cu; in diesem Falle ist der Temperaturkoeffizient gleich 0. Nach der Ag-Seite nimmt der negative Wert $d\alpha/dt$ langsam, und nach der Cu-Seite der positive Wert $d\alpha/dt$ schnell zu.

Messung der Oberflächenspannung von Gold und Gold-Kupferlegierungen.

Die Gold-Kupferlegierungen, hergestellt aus Feingold und Elektrolytkupfer, hatten folgenden Goldgehalt: 810 Teile, 757,7 Teile, 510 Teile. Die vorstehende Zusammensetzung der Legierungen

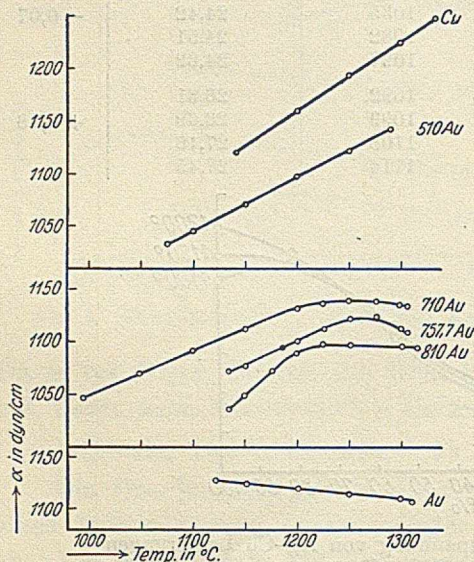


Fig. 3. Oberflächenspannung System Au-Cu.

bzw. des Schmelzintervalles begonnen und bis etwa 1320° fortgesetzt. Als Druckgas diente gereinigter Wasserstoff. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 2 (Fig. 3) auf je 25 bzw. 50° interpoliert eingetragen. Die Meßergebnisse ergaben im einzelnen folgendes:

Gold: Meßbereich 1110—1310°.

Die Oberflächenspannung und die spezifische Kohäsion nimmt mit steigender Temperatur ab. Die Temperaturabhängigkeit erscheint

wurden gewählt, da sich bei diesen Goldgehalten im festen Zustande entsprechend einer

Verbindungsbildung von AuCu und AuCu₃ Besonderheiten in der Kristallisation gezeigt hatten. Es sollte daher vor allem festgestellt werden, ob sich aus den Ergebnissen der Oberflächenspannungsmessungen Anhaltspunkte für eine Verbindungsbildung auch im flüssigen Zustande ergeben.

Die Messungen wurden im Platinofen ausgeführt und etwa 50° über der Temperatur des Schmelzpunktes

innerhalb der Fehlergrenzen als geradlinig. Zum Vergleich liegt ein älterer Wert von HEYDWEILER¹⁾ vor mit $\alpha = 612,2$ dyn/cm bei 1100° (erhalten durch Messung der Krümmung im Tropfenscheitel).

Tabelle 2.

Oberflächenspannung von Gold, Kupfer und Gold-Kupferlegierungen.

| Zusammens. in Gewichtstausendteilen | Temp. ° C | Oberflächensp. α dyn/cm | Spez. Kohäsion a^2 mm ² | $d\alpha/dt$ |
|-------------------------------------|-----------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------|
| 1000 Au | 1120 | 1128 | 13,10 | - 0,10 |
| | 1150 | 1125 | 13,09 | |
| | 1200 | 1120 | 13,08 | |
| | 1250 | 1115 | 13,07 | |
| | 1300 | 1110 | 13,06 | |
| | 1310 | 1109 | 13,05 | |
| 810 Au 190 Cu | 1135 | 1036 | 14,77 | |
| | 1150 | 1049 | 14,96 | |
| | 1175 | 1073 | 15,36 | |
| | 1200 | 1094 | 15,71 | |
| | 1225 | 1098 | 15,79 | |
| | 1250 | 1097 | 15,84 | |
| | 1300 | 1096 | 15,99 | |
| | 1315 | 1095 | 15,94 | |
| 757,7 Au 242,3 Cu | 1135 | 1071 | 16,12 | |
| | 1150 | 1078 | 16,25 | |
| | 1200 | 1101 | 16,68 | |
| | 1225 | 1113 | 16,89 | |
| | 1250 | 1122 | 17,06 | |
| | 1275 | 1124 | 17,13 | |
| | 1300 | 1112 | 16,99 | |
| | 1305 | 1110 | 16,97 | |
| 710 Au 290 Cu | 995 | 1049 | 16,05 | |
| | 1050 | 1070 | 16,47 | |
| | 1100 | 1092 | 16,93 | |
| | 1150 | 1113 | 17,35 | |
| | 1200 | 1132 | 17,76 | |
| | 1225 | 1138 | 18,01 | |
| | 1250 | 1140 | 18,09 | |
| | 1275 | 1139 | 18,25 | |
| | 1300 | 1136 | 18,33 | |
| | 1305 | 1135 | 18,33 | |
| | 1305 | 1135 | 18,33 | |
| 510 Au 490 Cu | 1075 | 1032 | 18,95 | + 0,52 |
| | 1100 | 1045 | 19,25 | |
| | 1150 | 1071 | 19,83 | |
| | 1200 | 1097 | 20,45 | |
| | 1250 | 1123 | 21,05 | |
| | 1290 | 1144 | 21,54 | |
| 1000 Cu | 1140 | 1120 | 28,35 | + 0,66 |
| | 1200 | 1160 | 29,70 | |
| | 1250 | 1193 | 30,83 | |
| | 1300 | 1226 | 32,01 | |
| | 1335 | 1251 | 32,84 | |

¹⁾ HEYDWEILER, Wied. Ann. 62 (1897), 694.

Dieser Wert ist in Anbetracht der unzulänglichen Versuchsführung als zu niedrig zu bezeichnen. Ein neuerer Wert ist von SMITH (l. c.) bekannt geworden. Er bestimmt die Oberflächenspannung von Gold bei 1120° zu 1018 dyn/cm , bzw. die spezifische Kohäsion zu $11,49 \text{ mm}^2$. Dieser Wert liegt etwa 10% unter unseren Meßergebnissen. Die Gründe, die hierfür maßgeblich sein können, sind bei der Silbermessung diskutiert worden.

Legierung 810 Teile Gold, 190 Teile Kupfer: Meßbereich 1135 bis 1315° .

Die Oberflächenspannung nimmt von 1135° an mit steigender Temperatur stark zu, hat bei etwa 1210° ein Maximum und fällt dann innerhalb der Fehlergrenzen geradlinig ab. Vergleichsmöglichkeiten mit anderen Werten sind nicht gegeben.

Legierung 757,7 Teile Gold, 243,3 Teile Kupfer: Meßbereich 1135 — 1305° .

Die Temperaturabhängigkeitskurve der Oberflächenspannung und spezifischen Kohäsion steigt von 1135° an geradlinig an, hat bei 1240° ein Maximum und zeigt bei 1300° wieder fallende Tendenz.

Legierung 510 Teile Gold, 490 Teile Kupfer: Meßbereich 1045 bis 1305° .

Die Temperaturabhängigkeitskurve der Oberflächenspannung steigt geradlinig an, hat bei 1230° ein Maximum und zeigt bei 1300° fallende Tendenz. Die spezifische Kohäsion zeigt einen ähnlichen Verlauf.

Legierung 510 Teile Gold, 490 Teile Kupfer: Meßbereich 1075 bis 1285° .

Die Größe der Oberflächenspannung und der spezifischen Kohäsion nimmt mit steigender Temperatur zu. Die Temperaturabhängigkeit erweist sich als geradlinig.

Elektrolytkupfer: Meßbereich 1140 — 1335° .

Der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung ist positiv. Die Meßergebnisse stimmen mit den Ergebnissen von SAUERWALD und DRATH, die Kupfer zwischen 1131 und 1215° gemessen haben, auf einige Tausendteile überein. Ihrer Diskussion über Werte anderer Verfasser ist nichts hinzuzufügen. Neu erschienen ist inzwischen eine Arbeit von LIBMANN.¹⁾ Seine Oberflächenspannungs-

¹⁾ LIBMANN, Phys. Ber. 1927, S. 1635.

werte sind der Größenordnung nach in guter Übereinstimmung mit den vorliegenden, jedoch erweist sich bei LIBMANN der Temperaturkoeffizient als negativ.

Bei einigen Gold-Kupferlegierungen konnte das Auftreten eines Maximums in der Temperaturabhängigkeit der Größe der Oberflächenspannung festgestellt werden. Das Maximum scheint mit steigendem Cu-Gehalt zu höheren Temperaturen verschoben zu werden. Bei Cu und den Cu-reichsten Legierungen ist es innerhalb unseres Meßbereiches noch nicht erreicht. Da aber im kritischen Punkte die

Oberflächenspannung gleich Null wird, ist auch hier bei höherer Temperatur das Auftreten eines Maximums zu erwarten.

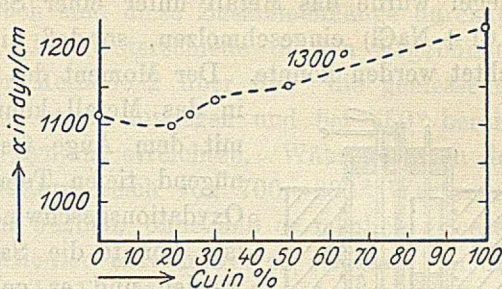


Fig. 4.

Oberflächenspannung von Au-Cu-Legierungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Die Aufstellung der Isothermen des Systems Au-Cu bereitet insofern Schwierigkeiten, als die Oberflächenspannungswerte von Gold und Kupfer in ihrer Größe nicht sehr verschieden sind. Wenn die Unterschiede bei den einzelnen Legierungen zur Geltung kommen sollten, mußte ein Maßstab gewählt werden, der Meßfehler von $\frac{1}{2}\%$ noch deutlich hervortreten ließ. Die Isotherme bei 1300° (Fig. 4) verläuft annähernd der Mischungsregel entsprechend, d. h. die Werte nehmen proportional dem steigenden Cu-Gehalt zu. Die Isothermen bei tieferen Temperaturen (1100 und 1200°) zeigen wegen der verschiedenen Lage der Maxima einen unregelmäßigen Verlauf, der bei dem geringen Unterschiede der Oberflächenspannungswerte keine Gesetzmäßigkeit erkennen läßt.

Messungen am Zink.

Bei den Messungen am Zink handelte es sich um die Überwindung der durch Oxydation eintretenden Schwierigkeiten. Diese wurden vor allen Dingen dadurch hervorgerufen, daß das Auftreten geringer Mengen von Oxyd bei den verwendeten Meßeinrichtungen nie ganz vermieden werden konnte, und daß es deshalb in der früheren Anordnung nicht mehr möglich war, mit der Meßcapillare den Stand der Badoberfläche zu messen, indem man die Druck-

steigerung beim Eintauchen registrierte. Die Capillaren wurden dann verstopft. Diese Feststellung ist deshalb notwendig, weil die Eintauchtiefe der Capillare bekannt sein muß.

Folgende Anordnungen bewährten sich schließlich bis zu einem gewissen Grade.

1. In einem kleinen in einen flachen Kryptofen eingebauten Tiegel wurde das Metall unter einer Salzdecke bekannter Dichte ($KCl + NaCl$) eingeschmolzen, so daß die Oberfläche direkt beobachtet werden konnte. Der Moment des Eintauchens der Capillare in das Metall konnte dann ebenfalls direkt mit dem Auge festgestellt werden. Bei genügend tiefen Temperaturen, bei denen die Oxydationsgeschwindigkeit noch relativ gering ist, konnte die Salzdecke auch fortgelassen werden und es gelang das Eintauchen der Capillare, indem man die vorhandene dünne Oxydhaut von der Eintauchstelle schnell wegzog.

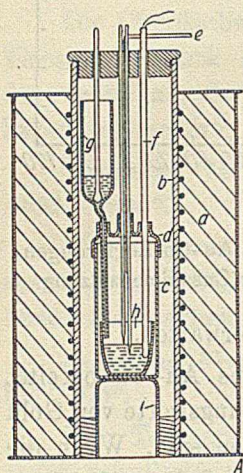


Fig. 5. Anordnung für Messung der Oberflächenspannung von Zn.

festgestellt, daß ein wenig Gas durch sie angesaugt wurde, während man die Capillare nach unten schraubte. Im Moment des Auftreffens wird die Einstellcapillare verschlossen, was mit einem Manometer festzustellen ist. Bei dieser Anordnung war außerdem das Gefäß *c* durch den Aufsatz *d* besser verschlossen. In den inneren Ofenraum wurde ferner auch noch Gas gegen die Oxydation eingeleitet und schließlich wurde das Metall in dem besonderen Gefäß eingeschmolzen, der eingeschliffene Stopfen gehoben und beim Einlaufen in den unteren Tiegel das Metall gewissermaßen noch einmal filtriert.

Mit den unter 1 und 2 genannten etwas verschiedenartigen Methoden wurden in gewissen Temperaturbereichen merkwürdigerweise verschiedene Resultate erzielt. Unter Umständen können diese verschiedenen Resultate mit den in beiden Fällen verschiedenen

2. Fig. 5 zeigt eine Anordnung mit zwei starr verbundenen Capillaren, die Capillarenden hatten einen gemessenen Abstand. Die kürzere Capillare wurde gerade bis auf die Metalloberfläche gesenkt, so daß dann die Eintauchtiefe der anderen bekannt war. Der Moment des Auftreffens der kürzeren Capillare auf die Badoberfläche wurde dadurch

bei der Messung verwendeten Gasen zusammenhängen. Unter 1 wurde nämlich reines Argon als Druckgas verwendet, unter 2 wurde ein 50%iges Argonwasserstoffgemisch als Schutz- und Druckgas verwendet. Zwar ist gewöhnlich der Einfluß der verwendeten Gase zu vernachlässigen, es könnte dies unter Umständen bei Zink bei hohen Temperaturen, wo sein eigener Dampfdruck sehr groß wird, anders sein. Doch sind diese Zusammenhänge durchaus noch nicht zu übersehen. Die Unterschiede in den Ergebnissen sind nun die, daß bei der Methode 2 über 650° die gemessenen Oberflächenspannungen sehr stark anstiegen und bei 750° bereits die Größe von etwa 1000 dyn/cm erreichten. Während nach der Methode 1 in dem Temperaturbereich von 700—800° Werte von 759—794 dyn/cm gemessen wurden, ohne daß es möglich gewesen wäre, den Temperaturkoeffizienten einwandfrei zu erfassen. In der Tabelle 3 sind nur die nach der Methode 2 bei tieferen Temperaturen gemessenen Zahlen mitgeteilt, die mit denjenigen anderer Autoren einigermaßen befriedigend übereinstimmen.

Tabelle 3.
Oberflächenspannung von Zink.

| Meßergebnisse von | Temp. ° C | Oberflächensp. α dyn/cm | Spez. Kohäsion a^2 mm ² | $d\alpha/dt$ |
|--------------------------|-----------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------|
| Verfasser | 510 | 785 | 24,0 | - 0,19 |
| | 550 | 778 | 23,9 | |
| | 600 | 768 | 23,8 | |
| | 640 | 761 | 23,7 | |
| HOGNESS ¹⁾ | 477 | 753 | — | |
| | 543 | 747 | — | |
| SMITH ²⁾ | 419 | 707 | 24,79 | |
| CANTOR ³⁾ | 419 | 758 | — | |
| BIRCUMSHAW ⁴⁾ | 600 | 787 | 24,99 | |
| | 700 | 763 | 24,63 | |
| QUINCKE ⁵⁾ | 419 | 967 (Luft) | — | |
| | 419 | 1103 (CO ₂) | — | |
| MATUYAMA ⁶⁾ | 470 | 773 | — | |
| | 505 | 762 | — | |
| | 545 | 750 | — | |
| | 616 | 740 | — | |
| | 635 | 729 | — | |

¹⁾ HOGNESS, Journ. Amer. Chem. Soc. 43 (1920), 1621.

²⁾ SMITH, Journ. Inst. Met. 12 (1914), 168.

³⁾ CANTOR, Ann. d. Phys. 283 (1892), 399.

⁴⁾ BIRCUMSHAW, Phil. Mag. 1927, S. 1286.

⁵⁾ QUINCKE, Ann. d. Phys. 61 (1897), 267.

⁶⁾ MATUYAMA, Rep. of the Tohoku Imperial Univ. Series I Vol. XVI. No. 5.

Messung der Oberflächenspannung von verschiedenen Eisenlegierungen.

Es wurden zunächst Versuche mit einem eutektischen grauen Eisen ausgeführt. An einem Eisen gleicher Zusammensetzung hatten bereits SAUERWALD und DRATH (l. c.) einige orientierende Messungen mit Erfolg ausgeführt, ohne jedoch die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung erfassen zu können. Das Eisen hatte folgende Zusammensetzung:

| C% | Si% | Mn% | P% | S% |
|------|------|------|------|-------|
| 3,32 | 2,76 | 0,56 | 0,49 | 0,126 |

Als Schutz- und Druckgas diente Wasserstoff. Das Eisen befand sich in einem TAMMANN-Porzellanrohr. Durch die Einwirkung des Wasserstoffes trat eine Entkohlung ein, die sich durchschnittlich auf 0,3% C stellte. Die Einwirkung des Tiegelmaterials auf das Eisenbad erwies sich als unbedeutend. Der Si-Gehalt stieg maximal um 0,1%, während der Mn- und P-Gehalt annähernd unverändert blieb. Als Heizkörper diente zunächst ein Kryptofen, der aber bald verlassen wurde, da seine genaue

Temperaturregelung Schwierigkeiten bot. Die weiteren Versuche wurden in einem Silitstabofen (Udo) ausgeführt. Die Versuchsdauer konnte wesentlich abgekürzt

werden, da sich die verlangten Temperaturen schnell und genau einstellen ließen. Die Capillaren wurden aus Quarz hergestellt, wobei in der Dimensionierung an die obere zulässige Grenze geschritten wurde, um genügende Stabilität zu erreichen. Die Messergebnisse sind Tabelle 4 und Fig. 6 zu entnehmen. Der Ausrechnung wurden die Dichtewerte von SAUERWALD und WIDAWSKI zugrundegelegt.¹⁾ Messungen wurden zwischen 1225 und 1350° ausgeführt. Aus Fig. 6 geht hervor, daß der Temperaturkoeffizient

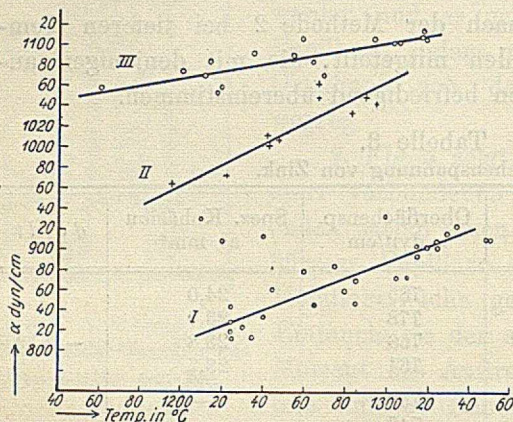


Fig. 6. Oberflächenspannung
von grauem Roheisen = I
„ Phosphoreisen = II
„ Thomaseisen = III

werden, da sich die verlangten Temperaturen schnell und genau einstellen ließen. Die Capillaren wurden aus Quarz hergestellt, wobei in der Dimensionierung an die obere zulässige Grenze geschritten wurde, um genügende Stabilität zu erreichen. Die Messergebnisse sind Tabelle 4 und Fig. 6 zu entnehmen. Der Ausrechnung wurden die Dichtewerte von SAUERWALD und WIDAWSKI zugrundegelegt.¹⁾ Messungen wurden zwischen 1225 und 1350° ausgeführt. Aus Fig. 6 geht hervor, daß der Temperaturkoeffizient

¹⁾ F. SAUERWALD und E. WIDAWSKI, Z. anorg. u. allg. Chem. 155 (1926), 1.

Tabelle 4.

Oberflächenspannung von verschiedenen Eisenlegierungen.

| Zusammensetzung in Gew.-% | Temp. °C | Oberflächensp. α dyn/cm | Spez. Kohäsion a^2 mm ² | $d\alpha/dt$ |
|------------------------------|-------------|-----------------------------------|---|--------------|
| C = 3,32 | 1225 | 826 | 12,01 | |
| Mn = 0,56 | 1250 | 846 | 12,37 | +0,80 |
| Si = 2,76 | 1300 | 880 | 13,09 | |
| P = 0,49 | 1350 | 926 | 13,84 | |
| C = 3,52 | 1150 | 1054 | 14,64 | |
| Mn = 2,1 | 1200 | 1071 | 15,17 | |
| Si = 0,65 | 1250 | 1088 | 15,68 | +0,34 |
| P = 1,6 | 1300 | 1105 | 16,27 | |
| | 1310 | 1108 | 16,39 | |
| C = 1,4 | 1245 | 957 | 13,79 | |
| Mn = 0,29 | 1300 | 1013 | 14,92 | +1,04 |
| Si = 1,27 | | | | |
| P = 7,44 | 1350 | 1065 | 16,02 | |
| C = 2,0 | 1100 | 930 | | |
| P = 6,8 | 1240 | 1080 | | |
| | 1340 | 1100 | | |
| | 1400 | 1130 | | |
| | 1440 | 1175 | | |
| | 1500 | 1220 | | |
| Si = 19,7 | 1480 | 1160 | | |

positiv ist, und die Temperaturabhängigkeit innerhalb der Fehlergrenzen linear verläuft. Da der Kohlenstoffgehalt des Eisens während eines Versuches um etwa 0,3% abnahm, wurden genau die Zeiten der einzelnen Messungen notiert, um gegebenenfalls einen Einfluß der Kohlenstoffabnahme auf die Größe der Oberflächenspannung feststellen zu können. Ein derartiger Einfluß konnte jedoch nicht erfaßt werden, so daß die Veränderung der Oberflächenspannung, die durch die Kohlenstoffabnahme bedingt ist, innerhalb der Fehlergrenzen der Apparatur zu liegen scheint. Die Capillaren zeigten sich gegen die Angriffe des Eisens genügend widerstandsfähig. Die Eichwerte der Capillaren vor und nach den Versuchen differierten um max. 1%. In einigen Fällen waren Nacheichungen unmöglich, da sich beim Herausziehen der Capillaren Eisen und Schlacke an den Spitzen festgesetzt hatten, die ohne Beschädigung der Capillaren nicht entfernt werden konnten. Die Abweichung der einzelnen Werte von den Interpolationsgraden beträgt max. 2%. Von den vier von SAUERWALD und DRATH gemessenen Werten sind die bei 1310 und 1318° erhaltenen in guter Übereinstimmung mit dem Kurvenverlauf, während die bei 1267 und 1277° ermittelten um etwa 6% höher liegen. Als Vergleichswert

liegt noch eine ältere, aber sehr unbestimmte Angabe von QUINCKE vor.¹⁾ Er bestimmte die Oberflächenspannung zu 949,7—997 dyn/cm für Gußeisen in geschmolzenem Zustande. (Ohne genaue Temperaturangabe.)

Weiterhin wurde noch der Versuch unternommen, die Oberflächenspannung von Thomaseisen zu messen. Das Thomaseisen hatte folgende Zusammensetzung:

| C % | Si % | Mn % | P % | S % |
|------|------|------|-----|-------|
| 3,52 | 0,65 | 2,1 | 1,6 | 0,113 |

Messungen mit üblichen Quarzcapillaren erwiesen sich als unmöglich, da die feinen Capillaren in wenigen Sekunden zerstört wurden. Die zerstörende Wirkung des Eisenbades dürfte auf seinen hohen Mn-Gehalt zurückzuführen sein. Als Ersatz für Quarz kam nur ff. Porzellan in Frage. Am geeignetsten erschienen feine Porzellancapillaren der Firma Haldenwanger, die in Dimensionen von 0,5 mm inn. Durchmesser und 200 mm Länge geliefert werden konnten. Messungen mit diesen Capillaren an Quecksilber ergaben zunächst keine brauchbaren Resultate, da ihr äußerer Durchmesser, und vor allem ihre Wandstärke das zulässige Maß überschritten. Das Druckgas entwich bei geringen Drucken im kontinuierlichen Gastrom, ohne daß es zu einer ausgeprägten Blasenbildung kam. Es wurde der Versuch unternommen, auf chemischem Wege die Wandstärke der Capillaren zu verringern. Die Versuche, die Röhrchen aus Pythagorasmasse mittels Flußsäure oder Schmelzen aus Kalium- und Natriumcarbonat abzuätzen, mißlingen. Zu einem einigermaßen befriedigenden Erfolge führte schließlich das mechanische Abschleifen, wobei es gelang den äußeren Durchmesser auf 0,7 mm zu verringern. Da diese Röhrchen nur in einer Länge von 200 mm zu erhalten waren, und dieselben gasdicht eingekittet werden mußten, die Kittstelle der hohen Temperatur jedoch nicht ausgesetzt werden konnte, mußten die Versuche hier in einem kurzen Tammanofen ausgeführt werden. Die Verwendbarkeit der 200 mm langen Capillarrohre hinsichtlich des notwendigen Druckausgleichs wurde durch besondere Versuche festgestellt.

Als Schutz- und Druckgas wurde wiederum Wasserstoff verwendet. Die Meßergebnisse sind auf je 50° interpoliert und in Tabelle 4 und Fig. 6 eingetragen. Wenn die Capillaren nachgeeicht werden sollten, ließ sich im allgemeinen mit einer Kapillare nur

¹⁾ QUINCKE, Pogg. Ann. 138 (1869), 141.

eine Messung ausführen, bei der zweiten Messung war sie bereits unbrauchbar. Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit bereitete auf diese Weise Schwierigkeiten. Wie nach den Versuchen festgestellt werden konnte, befand sich auf dem Eisenregulus stets eine dünne Oxydschicht oder Schlackenschicht, so daß die Vermutung nahe lag, daß die Capillaren bei der genauen Einstellung auf die Oberfläche, wo sich ihre Spitzen in der oxydreichen Schlackenschicht befinden, besonders stark beansprucht werden. Es wurde daher ein Versuch so geleitet, daß die Eintauchtiefe der Capillaren nur vor der Messung eingestellt und darauf bei der Variierung der Temperatur im Eisenbad gelassen wurde. Mit dieser Capillare konnten

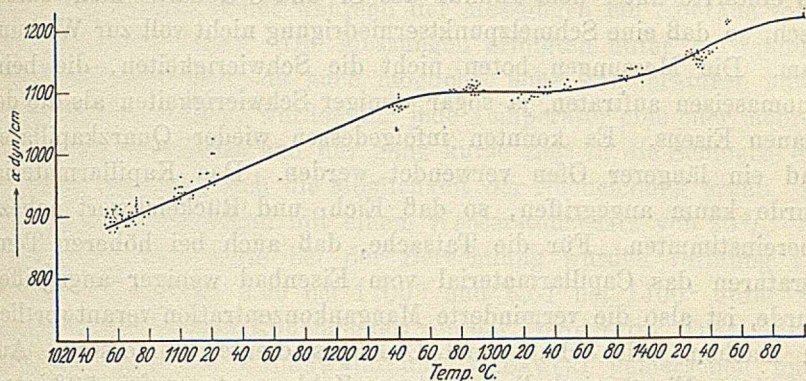


Fig. 7. Oberflächenspannung einer eutekt. Phosphoreisenkohlenstofflegierung.

dann ohne Zerstörung 12 Messungen ausgeführt werden. Die so erhaltenen Werte sind in genügender Übereinstimmung mit den Einzelmessungen, so daß die Veränderung der Eintauchtiefe der Capillaren bei der Variierung der Temperatur das Resultat nicht maßgeblich beeinflußt haben dürfte.

Aus Fig. 6 geht hervor, daß die Oberflächenspannung des Thomaseisens etwa 200 dyn höher liegt, als die des grauen Eisens. In seiner Zusammensetzung unterscheidet sich das Thomaseisen von dem untersuchten grauen Eisen bei ähnlichem C-Gehalt durch höheren Mn-, P- und geringeren Si-Gehalt. Der Temperaturkoeffizient erwies sich als positiv. Die Zeiten der einzelnen Messungen wurden genau registriert. Die geringe Veränderung, die die Zusammensetzung des Roheisens im Laufe des Versuches erlitt (Abnahme des C-Gehaltes um 0,3%, des P-Gehaltes um 0,2%) beeinflußte die Größe der Oberflächenspannung nicht feststellbar.

An dritter Stelle wurde ein stark mit Phosphor legiertes Eisen untersucht. Das graue Eisen mit der Zusammensetzung:

| C % | Si % | Mn % | P % |
|------|------|------|------|
| 3,32 | 2,76 | 0,56 | 0,49 |

wurde mit einem Phosphoreisen ($P = 14,5\%$) annähernd auf das ternäre Eutektikum Fe-C-P gattiert ($P = 6,89$, $C = 1,96$, Schmelzpunkt = 953°).¹⁾ Das erschmolzene Eisen erstarrte weiß und hatte folgende Zusammensetzung:

| C % | Si % | Mn % | P % |
|-----|------|------|-------|
| 1,4 | 1,27 | 0,29 | 7,44. |

Es erstarrte unter dem Einfluß des Si- und C-Gehaltes nicht eutektisch, so daß eine Schmelzpunktserniedrigung nicht voll zur Wirkung kam. Die Messungen boten nicht die Schwierigkeiten, die beim Thomaseisen auftraten, ja sogar weniger Schwierigkeiten als die des grauen Eisens. Es konnten infolgedessen wieder Quarzkapillaren und ein längerer Ofen verwendet werden. Das Kapillarmaterial wurde kaum angegriffen, so daß Eich- und Rückeichwert nahezu übereinstimmten. Für die Tatsache, daß auch bei höheren Temperaturen das Capillarmaterial vom Eisenbad weniger angegriffen wurde, ist also die verminderte Mangankonzentration verantwortlich zu machen. Als Schutz- und Druckgas diente Wasserstoff. Aus Tabelle 4, Fig. 6, sind die erhaltenen Zahlenwerte, auf je 50° interpoliert, zu entnehmen. Der Ausrechnung wurden wiederum die Dichtewerte von SAUERWALD und WIDAWSKI (l. c.) zugrunde gelegt. Wenn auch das vorliegende Eisen infolge seiner anderen Zusammensetzung eine etwas geringere Dichte besitzen dürfte, als das von SAUERWALD und WIDAWSKI verwendete weiße Roheisen, so ist der Fehler doch zu vernachlässigen, da er das Resultat nicht maßgeblich beeinflussen kann. Der Temperaturkoeffizient erweist sich wiederum als positiv und die Temperaturabhängigkeit als geradlinig. Die Werte der Oberflächenspannung des P-reichen Roheisens liegen über 100 dyn höher als die des grauen Eisens. Mit Zunahme des P-Gehaltes steigt also die Größe der Oberflächenspannung.

Eine Vermutung, die dahin ging, daß mit steigendem Phosphorgehalt die Oberflächenspannung von Grauguß abnimmt und somit alle Feinheiten der Profile zu stärkerem Ausdruck gebracht werden, scheint damit hinfällig geworden zu sein. Der günstige Einfluß

¹⁾ Wüst, Met. 5 (1908), 73; GOERENS und DOBBELSTEIN, Met. 5 (1908), 561; 6 (1909), 537.

eines höheren Phosphorgehaltes dürfte demnach eher auf der reinen Schmelzpunktserniedrigung und auf seiner die Viscosität erniedrigenden Wirkung beruhen.

Um ein möglichst großes Temperaturintervall bei einer Eisenlegierung untersuchen zu können, wurde eine genau eutektische Eisen-Phosphor-Kohlenstofflegierung¹⁾ hergestellt, deren Schmelzpunkt bei 953° C liegt. Zum Einschmelzen wurde verwendet ein Ferrophosphor mit 22,55% P; 1,2% Mn, 0,01% Si; 0,08% C, ein Stahl mit 1,21% C; 0,18% Mn; 0,011% P; 0,15% S; 0,05% Cu, Eisen mit 95,75% Fe, 4,24% C.

Die erschmolzene Legierung wies 6,87% P und 2,1% C auf. Erfahrungsgemäß findet während der Messungen ein Abbrand von C von 0,2—0,3% statt. Die Messungen erfolgten unter Verwendung von Quarzcapillaren; da auch möglichst hohe Temperaturen untersucht werden sollten, wurden für jede Temperatur eine oder mehrere Capillaren verwendet und nur ganz kurze Zeit in die Schmelze eingetaucht, wodurch sich die Möglichkeit der Nacheichung ergab. Als Druckgas diente Argon mit einem Wasserstoffzusatz von 20%. Als Werte für die Dichte bei der Berechnung wurden vorläufig verwendet die Zahlen 6,99 bei 1100° und 6,51 bei 1400° unter Annahme einer linearen Abhängigkeit von der Temperatur. Diese Werte sind aus den von SAUERWALD und WIDAWSKI gemessenen unter Berücksichtigung des wahrscheinlichen Einflusses des Phosphors berechnet. Auch verhältnismäßig starke Änderungen der Dichte gegenüber diesen Werten würden die Zahlen für die Oberflächenspannungen nur verhältnismäßig wenig beeinflussen. Eine Korrektur der gemessenen Oberflächenspannungswerte auf Grund neuer Dichtebestimmungen bleibt vorbehalten.

Die erhaltenen Zahlen finden sich in Tabelle 4 und Fig. 7. Da die Nacheichung bei höheren Temperaturen größere Abweichungen vom Anfangswert ergaben, also die Capillaren stärker angegriffen wurden, sind die bei höherer Temperatur fehlerhafter als die bei tieferer Temperatur gemessenen.

Eisen-Schwefellegierungen mit Quarzcapillaren zu messen, war nicht möglich, da dieselben sofort zerstört wurden.

Eine Eisen-Siliciumlegierung mit 21,06% Si wurde mit einer Quarzcapillare bei 1480° gemessen. Bei tieferen Tempera-

¹⁾ Diese und die folgenden Eisenlegierungen wurden von M. MICHALKE untersucht.

turen war eine Messung nicht möglich, weil die Schmelze außerordentlich zähe war. Das Ergebnis findet sich in Tabelle 4. Als Dichte wurde 5,95 berechnet. Nach der Messung betrug der Siliciumgehalt 19,7%.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Was die absoluten Größen der neu festgestellten Oberflächenspannungen, insbesondere der reinen Metalle, anlangt, so ist bemerkenswert die Feststellung, daß die dem Kupfer nahestehenden Metalle Silber und Gold ebenfalls sehr hohe Oberflächenspannungen aufweisen. Diese Werte fügen sich in die allgemeine Gesetzmäßigkeit, daß die am Anfang der horizontalen Reihen des periodischen Systemes stehenden Metalle die höchsten Oberflächenspannungen aufweisen.

Neu in unsere Überlegungen nahmen wir die Beziehungen zwischen spezifischer Kohäsion, molekularer Oberflächenenergie und Verdampfungswärme auf.¹⁾ Es zeigte sich, daß man die Verdampfungswärme aus der Oberflächenspannung durchaus nicht allgemein berechnen kann. Es treten Abweichungen bis zu mehreren 100% auf²⁾. Quecksilber, bei dem früher (EUCKEN) eine ziemlich gute Übereinstimmung zwischen der aus der molekularen Oberflächenenergie berechneten Verdampfungswärme und der beobachteten Verdampfungswärme gefunden wurde, stellt scheinbar eine Ausnahme dar.

¹⁾ Nachgeprüft wurden Beziehungen von WALDEN, zuletzt Z. anorg. u. allg. Chem. 158 (1926), 244; KOLOSSOWSKY, l. c. 151 (1926), 351; EUCKEN, Grundriß d. phys. Chem., 2. Aufl., 1924, S. 128. Weiterhin kämen noch in Frage PLACINTEANU, Z. phys. Chem. 113 (1924), 290 und SIRK, Ztschr. Phys. 52 (1928), 21.

²⁾ Herr Prof. EUCKEN machte uns darauf aufmerksam, daß eventuell die Oberflächenspannung der Metalle infolge einer an der Oberfläche sitzenden elektrischen Doppelschicht anders gefunden wird als der molekularen Konstitution entspricht. Wir sind für diesen Hinweis sehr dankbar und werden denselben verfolgen. In der Tat eröffnet er außer Annahmen über die molekulare Konstitution eine zweite Möglichkeit zur Deutung des besonderen Verhaltens der Metalle. Eine Entscheidung über diese Fragen läßt übrigens eine vergleichende Betrachtung zwischen innerer Reibung und Oberflächenspannung erwarten. Das Auftreten von elektrischen Doppelschichten an Metalloberflächen ist aus lichtelektrischen Versuchen von R. SUHRMANN (Bunsen-Tagung 1929) zu erschließen, für welche Mitteilung wir ebenfalls bestens danken. Doppelschichten an Metalloberflächen hat bereits J. FRENKEL (Phil. Mag. 6. S., Bd. 33, S. 296) in Zusammenhang mit der Oberflächenspannung diskutiert und J. G. POPESCO [Compt. rend. 175 (1922), 259] hat daraufhin lichtelektrische Versuche ausgeführt.

Der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung von Silber und Gold und derjenige des Zinkes ist so, daß die Eötvösche Regel nicht erfüllt ist. Merkwürdigerweise konnten bis jetzt weder bei Silber und Gold, noch bei Zink Andeutungen dafür gewonnen werden, daß bei genügend tiefen Temperaturen ein positiver Wert des Temperaturkoeffizienten auftritt, wie dies bei den verwandten Metallen Kupfer und Cadmium festgestellt werden konnte.

Bei der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung der Legierungen ist zunächst die Auffindung eines Maximums bei gewissen Edelmetallegierungen sehr bemerkenswert. Nach den früheren Feststellungen über den positiven Temperaturkoeffizienten des Kupfers war ein solcher Verlauf auch irgendwo zu erwarten. Besonders hervorzuheben ist auch der positive Temperaturkoeffizient bei den Eisenlegierungen. Die Deutung positiver Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung macht Schwierigkeiten. Zweifellos sind aus ihm wichtige Folgerungen über die Konstitution der flüssigen Metalle bei Temperaturen dicht über dem Schmelzpunkt möglich. Da jedoch hier (anders als beim Schwefel) Hinweise auf Grund anderer Erscheinungen so gut wie ganz fehlen, sind die Vorstellungen darüber nur schwer zu entwickeln. Es wäre daran zu denken, daß sich bereits in der flüssigen Phase dicht über dem Schmelzpunkt vielleicht Zustände ausbilden, die die Entstehung des festen kristallinen Körpers vorbereiten. Man ist geneigt, hier zunächst an eine stärkere Komplexbildung zu denken. Der gefundene Effekt läßt in seiner Richtung aber vielleicht gerade auf eine Vereinfachung der Konstitution schließen. Und wenn man daran denkt, daß gerade der Kristall in seiner idealen Form den Ausdruck für eine möglichst einfache Konstitution bildet, würde diese Vorstellung im Sinne der Vorbereitung dieser einfachen Konstitution dicht über dem Schmelzpunkt tragbar sein. Hier ist an Beziehungen zur Beeinflussbarkeit der Kernzahl durch Exposition im flüssigen Zustand zu denken, wie sie bei organischen Stoffen festgestellt wurde.¹⁾

Diese Erörterungen lassen sich nur durch Untersuchungen quantitativer Beziehungen mit Nutzen fördern.

Von den bereits früher untersuchten Beziehungen über die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung oder daraus abgeleiteter Beziehungen wurde wiederum das von BENNETT und MITCHELL²⁾ auf-

¹⁾ Zuletzt MÖLLER, Diss. Greifswald 1924.

²⁾ BENNETT u. MITCHELL, Z. phys. Chem. 84 (1913), 475.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 181.

geführte Kriterium nachgeprüft, daß die molekulare Oberflächenenergie

$$\left(\alpha - T \frac{d\alpha}{dT} \right) (Mv)^{2/3}$$

im Falle von Assoziationen mit der Temperatur steigt. Es wurde dieses Kriterium bei Silber, Gold und Zink erfüllt gefunden. Wir untersuchten diese Funktion auch für die früher gemessene Legierung Cu_3Sn , um zu sehen, ob hier, wo intermetallische Komplexe vorliegen, die Größenordnung der Temperaturabhängigkeit eine andere sei, als bei den reinen Metallen. Es ist dies aber nicht der Fall.

Auch das früher schon untersuchte Kriterium von Mc. LEOD¹⁾ für eine Assoziation, gegeben durch ein Ansteigen der Funktion $\alpha^{1/4}/d$ (d = Dichte) mit der Temperatur zeigte sich bei den eben genannten Metallen bewahrheitet.

Von Bedeutung für die spätere Diskussion wird vielleicht die Temperaturabhängigkeit der molekularen Oberflächenenergie bei den Metallen, die ein Maximum aufweisen, in den Temperaturgebieten dieses Maximums sein. Es muß nämlich hier, worauf uns Herr Prof. EUCKEN aufmerksam machte, ein ziemlich scharf ausgeprägter Wendepunkt der molekularen Oberflächenenergie auftreten. Es ist übrigens bemerkenswert, daß man dann in diesem Temperaturbereich, wenn man das Kriterium von BENNETT und MITCHELL umkehren darf, auf eine Auflösung von Komplexen, die oben schon vermutet wurde, rechnen könnte.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannungen der Silber-Kupferlegierungen und der Gold-Kupferlegierungen zeigt, abgesehen von den durch das Verhalten der Temperaturkoeffizienten bedingten Besonderheiten nichts Auffälliges. Es treten allerdings bei den Silber-Kupferlegierungen Abweichungen zu größeren Werten gegenüber den nach der Mischungsregel berechneten Zahlen auf, was wir bisher noch niemals konstatiert hatten. Da jedoch, wie schon angedeutet, dieses Verhalten mit der Besonderheit des Temperaturkoeffizienten des Kupfers zusammenhängt, sind Schlüsse über die Art der Konzentrationsabhängigkeit hier noch nicht möglich. Eine Verwendung der Formel von WHATMOUGH²⁾

$$\alpha = (\alpha_1 (1 - x) + \alpha_2 x) R,$$

¹⁾ Mc. LEOD, Trans. Far. Soc. 19 (1923), 38.

²⁾ WHATMOUGH, Z. phys. Chem. 39 (1902), 129.

worin R das Verhältnis des beobachteten zum berechneten spez. Volumen und x die Molprocente sind, führt bei den Edelmetalllegierungen zu keiner Vereinfachung der so berechneten Isothermen, weil hier $R = 1$ ist. Diese Formel führt übrigens bei unseren früheren Meßergebnissen ebenfalls nicht zu einer Möglichkeit der additiven Berechnung der Oberflächenspannung. Bei Systemen mit Dilatation¹⁾ werden sogar unter Berücksichtigung des Faktors R die Fehler größer, so daß also bei den bisher untersuchten Metallegierungen, die der Formel von WHATMOUGH zugrunde liegende Vorstellung zu Fehlergebnissen führt.

Bei den untersuchten Eisenlegierungen sind Diskussionen über den Einfluß der Legierungselemente überhaupt noch nicht möglich.

Nach dieser kurzen Skizzierung der Zusammenhänge ist es klar, daß die weitere Aufklärung und die Verwendung der von uns gemessenen Daten in theoretischer Hinsicht nur unter eingehender Diskussion der Theorie der Flüssigkeiten gefördert werden kann, die wir uns für eine spätere Abhandlung vorbehalten.

Zusammenfassung.

Es wurden die Oberflächenspannungen von Gold, Silber, Gold-Kupfer-, Silber-Kupferlegierungen nach der früher angewendeten Blasendruckmethode und diejenige von Zink und Legierungen von Eisen mit Kohlenstoff, Phosphor und Silicium nach etwas modifiziertem Verfahren bestimmt. Bemerkenswert ist die hohe Oberflächenspannung der Edelmetalle und ihrer Legierungen, sowie die hohe Oberflächenspannung der Eisenlegierungen und der teilweise positive Temperaturkoeffizient dieser Legierungen; bei einem Teil der Edelmetalllegierungen trat ein Maximum der Oberflächenspannungen in Abhängigkeit von der Temperatur auf.

Bei den Versuchen zur theoretischen Auswertung zeigte sich vorläufig, daß alle untersuchten allgemeinen Beziehungen über die Oberflächenspannungen bei den Metallen nicht zutreffen.

¹⁾ Vgl. die Oberflächenspannungen von Sb-Zn (MATUYAMA).

Breslau, Technische Hochschule, Lehrstuhl für Metallkunde.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Mai 1929.

Der spezifische Widerstand des Kupfersulfids und sein Temperaturkoeffizient.

Von KURT FISCHBECK und OSKAR DORNER.

Mit 3 Figuren im Text.

Bei Untersuchungen über die Diffusion von Schwefel durch Kupfersulfid wurde die Beobachtung gemacht, daß reines Kupfersulfid ein außerordentlich guter Leiter der Elektrizität ist. Der Widerstand gepreßter Pastillen war so klein, daß er sich mit der gewöhnlichen Meßmethode gar nicht mehr ermitteln ließ. Daher wurde vermutet, daß die bisher in der Literatur beschriebenen Messungen der Leitfähigkeit dieses Stoffes an Präparaten ausgeführt worden sind, deren Reinheit zu wünschen übrig ließ. In der Tat stellte sich heraus, daß ein nach einer neuen Methode dargestelltes Sulfid einen spezifischen Widerstand besitzt, der nur etwa 21 bis 22mal so groß ist, als der des Kupfers. Es wurden Kupfersulfiddrähte von etwa 70 cm Länge und annähernd 0,1 cm Durchmesser untersucht. Diese wurden dargestellt, indem Kupferdrähte bei der Siedetemperatur des Schwefels in flüssigem oder dampfförmigem Schwefel bis zur Konstanz des Widerstandes sulfidiert wurden.

Die Leitfähigkeit des Kupfersulfids war schon oft Gegenstand eingehender Untersuchung.¹⁾ Auf eine Besprechung der zahlreichen Arbeiten kann hier verzichtet werden. Die älteren Arbeiten hat

¹⁾ M. FARADAY, Pogg. Ann. 31 (1834), 241. — G. KARSTEN, Pogg. Ann. 71 (1847), 239. — W. HITTORF, Pogg. Ann. 84 (1851), 1. — TH. DU MONCEL, Ann. chim. phys. (5), 10 (1877), 194 u. 459; Compt. rend. 81 (1874), 514. — S. H. BIDWELL, Philos. Mag. (5) 20 (1885), 328; Beibl. 9 (1885), 793. — J. GARNIER, Compt. rend. 120 (1895), 184. — S. THOMPSON, Nature 32 (1885), 336; 40 (1895), 233. — E. ERHARD, Jahrb. f. Berg- u. Hüttenwesen in Sachsen 1885, 175. — F. BEIJERINCK, N. J. f. Min. Beil.-Bd. 11 (1897), 439. — F. STREINTZ, Ann. Phys. 3 (1900), 1; 9 (1902), 854; Phys. Ztschr. 4 (1903), 106; 5 (1904), 159; 13 (1912), 163 u. 673. — M. J. GUINCHANT, Compt. rend. 134 (1902), 1224. — W. MÖNCH, Diss. Göttingen. 1905. — O. REICHENHEIM, Diss. Freiburg. 1906. — O. WEIGEL, N. J. f. Min., Beil.-Bd. 21 (1905), 325. — G. BODLÄNDER u. K. IDASZEWSKI, Z. Elektrochem. 11 (1905), 161. — R. v. HASSLINGER, Sitz. Ber. d. Wiener Akad. Abt. IIa, 115 (1906), 1541. — K. BAEDER, Ann. Phys. (4) 22 (1907), 749. — E. POSNJAK, E. T. ALLEN u. H. MERVIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 94 (1916), 95. — G. URASOW,

MÖNCH in der Einleitung zu seiner Dissertation in recht ausführlicher Weise besprochen. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse neuerer Arbeiten findet sich bei KÖNIGSBERGER.¹⁾

Die Leitfähigkeit von Kupfersulfid ist nicht so oft gemessen worden. Von den älteren Autoren beschäftigten sich nur STREINTZ und BAEDEKER eingehender mit der Leitfähigkeit dieses Sulfids.

STREINTZ²⁾ bestimmte den Widerstand von Preßkörpern aus gefälltem Sulfid zu 500 Mikroh.m.cm. Einen Temperaturkoeffizienten gibt er nicht an.

BAEDEKER³⁾ stellt durch kathodische Zerstäubung auf Glas oder Glimmer Kupferspiegel her, verwandelte diese unter Erwärmen in Schwefeldampf von niedrigem Druck in das Sulfid, maß den Widerstand und bestimmte mit der Mikrowage die Dicke der Schicht. Der spezifische Widerstand wurde bei Schichtdicken von mehr als 200 $\mu\mu$ unabhängig von letzterer gefunden. Die Übereinstimmung der Messungen war, wie BAEDEKER angibt, nicht sehr gut. Der spezifische Widerstand betrug 125 Mikroh.m.cm (Cu 1,7 Mikroh.m.cm). Den Temperaturkoeffizienten ermittelte BAEDEKER zu $\alpha = 0,0027$.

Die Angaben von FISCHER⁴⁾ sind äußerst unbestimmt. Über die Darstellung des von ihm untersuchten Kupfersulfidzylinders bringt er keine Angaben. FISCHER fand einen spezifischen Widerstand von $1-2 \cdot 10^6$ Mikroh.m.cm, wenn der Widerstand mit Gleichstrom, und einen spezifischen Widerstand von 260 000 Mikroh.m.cm, wenn er mit Wechselstrom bestimmt wurde. Diese Zahlen sind recht unwahrscheinlich. Sieht man von letzteren Angaben ab, so bleibt doch auch der Unterschied zwischen den von STREINTZ und BAEDEKER angegebenen Werten noch recht groß.

TUBANDT⁵⁾ und Mitarbeiter stellen in Übereinstimmung mit HITTORF⁶⁾ und BODLÄNDER und IDASZEWSKI⁷⁾ fest, daß das Kupfersulfid ein guter metallischer Leiter ist.

Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 51 (1919), 311. — C. TUBANDT, Z. anorg. u. allg. Chem. 115 (1921), 105. — C. TUBANDT, S. EGGERT u. G. SCHIBBE, Z. anorg. u. allg. Chem. 117 (1921), 1.

¹⁾ J. KÖNIGSBERGER, Handb. d. Elektr. von Graetz 3 (1923), 597.

²⁾ F. STREINTZ, Ann. Phys. 3 (1900), 1; 9 (1902), 854. — Phys. Ztschr. 4 (1903), 106; 5 (1904), 159; 13 (1912), 163 u. 673.

³⁾ K. BAEDEKER, Ann. Phys. (4) 22 (1907), 749.

⁴⁾ P. FISCHER, Z. Elektrochem. 32 (1926), 136.

⁵⁾ C. TUBANDT, Z. anorg. u. allg. Chem. 115 (1921), 105; 117 (1921), 1.

⁶⁾ W. HITTORF, Pogg. Ann. 84 (1851), 1.

⁷⁾ G. BODLÄNDER u. K. IDASZEWSKI, Z. Elektrochem. 11 (1905), 161.

POSNJAK, ALLEN und MERVIN¹⁾ haben sulfidhaltiges Sulfür untersucht. Bei Untersuchungen über das elektrische Leitvermögen von Kupfersulfür, auf Grund welcher sie die Umwandlungstemperatur des letzteren bestimmten, fanden sie bei 102—104° eine plötzliche Zunahme des Widerstandes. Oberhalb dieser Temperatur war der Temperaturkoeffizient des Widerstandes negativ. Mit zunehmendem Gehalt des Kuprosulfids an Kuprisulfid wurde diese diskontinuierliche Änderung des Widerstandes beim Umwandlungspunkt immer kleiner. In Präparaten mit acht oder mehr Prozent gelöstem Kuprisulfid trat die Umwandlung nicht mehr ein.

Geringe Beimengungen von CuS erniedrigen den spezifischen Widerstand des Sulfürs außerordentlich stark. Ein Zusatz von Kupfer andererseits erhöht den Widerstand des Sulfürs, indem es das als Beimengung vorhandene Sulfid in Sulfür verwandelt. Man wird also den Schluß ziehen dürfen, daß ein Kupfersulfidpräparat, das den geringeren Widerstand zeigt, die größere chemische Reinheit besitzt. Einen Überschuß an Schwefel nimmt das Sulfid nicht auf. Eingehende Untersuchungen, die demnächst veröffentlicht werden, zeigten, daß die Zusammensetzung des bei 100° C aus Kupfer und Schwefel entstandenen Produktes innerhalb der Analysengenauigkeit der Formel CuS entsprach. Auch in der Literatur finden sich Hinweise darauf, daß beim Einsenken von Kupfer in Schwefeldampf oder flüssigen Schwefel CuS das Endprodukt der Reaktion ist.

HITTORF²⁾ hat aus Kupfersulfür durch Erhitzen mit Schwefelblumen bis unter den Siedepunkt des Schwefels Kupfersulfid erhalten. Desgleichen durch Erwärmen von Kupferpulver mit überschüssigem Schwefel bei niederen Temperaturen.

PREUNER und BROCKMÖLLER³⁾ stellten für ihre Dampfdruckmessungen CuS dar durch Vereinigung von kleinen Schnitzeln elektrolytischen Kupferbleches mit Schwefel in der Wärme. Das Produkt war nur an einigen Stellen mit einem schwärzlichen Überzug von Sulfür bedeckt. Die Vereinigung ging sehr rasch vor sich.

v. WARTENBERG⁴⁾ konnte bei der direkten Vereinigung von Cu und S zu CuS die Bildungswärme des letzteren kalorimetrisch messen.

¹⁾ E. POSNJAK, E. T. ALLEN u. H. MERVIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 94 (1916), 95.

²⁾ W. HITTORF, Pogg. Ann. 84 (1851), 1.

³⁾ G. PREUNER u. L. BROCKMÖLLER, Z. phys. Chem. 81 (1912), 129.

⁴⁾ H. v. WARTENBERG, Z. phys. Chem. 67 (1909), 446.

Versuchsteil.

Ein Kupferdraht, der, wie schon eingangs bemerkt wurde, eine Länge von etwa 70 cm und einen Durchmesser von etwa 0,1 mm aufwies, wurde in engen Spiralen um ein etwa 0,3 cm starkes Thermoelementschutzrohr *R* (Fig. 1) locker aufgewickelt. Die Zuleitungen bestanden, soweit sie mit Schwefeldämpfen in Berührung kamen, aus 0,5 mm starkem Nickeldraht (Ni) — weil Nickel vom siedenden Schwefel nur wenig angegriffen wird — und im weiteren aus dickem Kupferdraht (Cu). Die eine Zuleitung führte vom oberen Ende der Kupferspirale (*a*), die andere vom unteren Ende (*b*) durch das Innere des Schutzrohres zur Meßbrücke. Die Kontakte ließen sich in einfacher, aber befriedigender Weise durch mehrfaches Umwickeln der Kupferdrahtenden um den dickeren Nickeldraht herstellen. Nach der Sulfidierung waren die um den Nickeldraht gewickelten Kupferwindungen zu einem dicken Klumpen verschmolzen, so daß die Verbindung sehr fest war. Der Widerstand des Kupferdrahtes samt Zuleitung wurde vor jedem Versuch ermittelt. Die Messung des Widerstandes erfolgte mit der WHEATSTONE'schen Brücke unter Verwendung von Wechselstrom. Durch Zuhilfenahme eines Lautverstärkers konnte das Tonminimum überaus scharf ermittelt werden.

Die Kupferdrahtspule wurde in ein Reagenzglas aus schwer schmelzbarem Glas eingesenkt, in welchem sich so viel flüssiger Schwefel befand, daß die Spirale ganz darin untergetaucht werden konnte. Das Glas befand sich in einem kleinen elektrischen Ofen, dessen Temperatur zwischen 100 und 500° genügend konstant gehalten werden konnte. In den flüssigen Schwefel tauchte ein Hoskinthermoelement in einem Schutzrohr aus schwer schmelzbarem Glas. Der verwendete Schwefel wurde aus einer filtrierten CS₂-S-Lösung mit Petroläther ausgefällt und bei 100° getrocknet.

Die Verwandlung des Kupfers in das Sulfid wurde am besten im Dampf des siedenden Schwefels vorgenommen. Erst nachdem diese vollständig eingetreten war, wurde die Spule in den flüssigen Schwefel eingesenkt, um die Temperatur der Spule beim Abkühlen des flüssigen Schwefels mit dem Thermolement messen zu können.

Den zeitlichen Verlauf der Schwefelung im Dampfe des siedenden Schwefels zeigt Fig. 2. Nach der ersten Minute setzt die Bildung

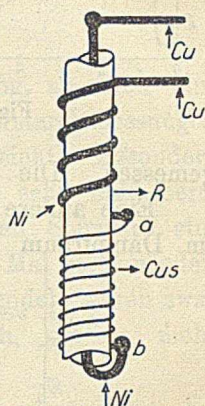


Fig. 1.

des Sulfürs ein. Der Widerstand steigt sehr stark an. Es tritt jedoch nach Ablauf einer weiteren halben Minute bereits ein rapides Sinken des Widerstandes ein. Das sich bildende Sulfid übernimmt nun die Stromleitung. Nach 6 Minuten hat der Widerstand seinen Endwert praktisch erreicht. Trotzdem wurde der Draht noch eine Stunde lang dem Schwefeldampf ausgesetzt.

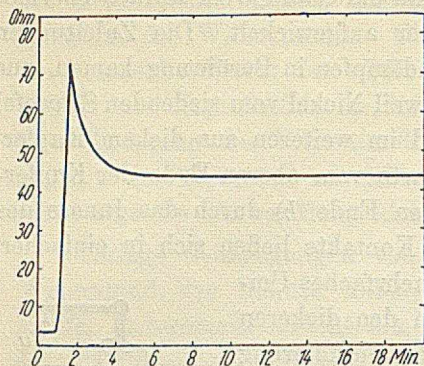


Fig. 2.

Nach dem Einsenken der Sulfidspule in den flüssigen Schwefel wurde die Heizstromstärke des Ofens um bestimmte Beträge erniedrigt, die Konvergenztemperaturen abgewartet und der jeweilige Widerstand gemessen. Die Resultate zeigt Tabelle 1 und Fig. 3, Kurve I.

Eine andere Spirale wurde, nachdem sie sulfidiert worden war, im Dampfraum abgekühlt und dann der Widerstand in Kälte-

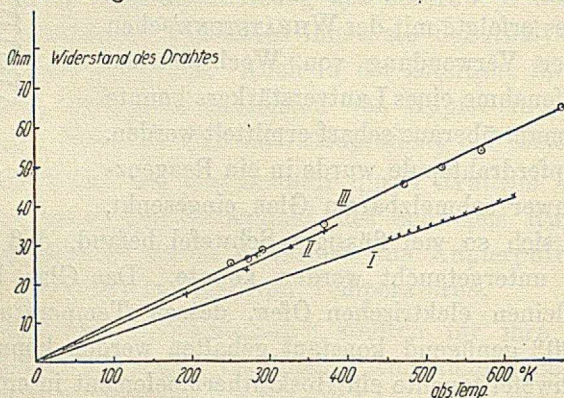


Fig. 3.

mischungen und bei der Temperatur des siedenden Wassers in Luft bestimmt (Tabelle 2 und Fig. 3, Kurve II). Diese Spirale befand sich natürlich in einem dünnwandigen Glasschutzrohr.

Eine dritte Spirale wurde wieder in flüssigen Schwefel eingetaucht. Dann wurde abgekühlt und nach dem Erstarren des Schwefels das Glas mit der in den Schwefel eingebetteten Spirale auf verschiedene Temperaturen zwischen 0 und 400° gebracht (Tabelle 3 und Fig. 3, Kurve III).

Tabelle 1.
Sulfiddraht in flüssigem Schwefel

| Temp. in °C | Widerstand in Ohm |
|-------------|-------------------|
| 340 | 42,08 |
| 322 | 40,84 |
| 293 | 38,89 |
| 278 | 37,93 |
| 264 | 36,99 |
| 249 | 36,05 |
| 233 | 35,14 |
| 218 | 34,23 |
| 207 | 33,33 |
| 193 | 32,45 |
| 182 | 31,62 |

Tabelle 2.
Sulfiddraht in Luft

| Temp. in °C | Widerstand in Ohm |
|-------------|-------------------|
| 98 | 33,4 |
| 55 | 29,2 |
| 11,5 | 26,5 |
| 0 | 23,7 |
| -79 | 17,2 |

Tabelle 3.
Sulfiddraht in festem Schwefel

| Temp. in °C | Widerstand in Ohm |
|-------------|-------------------|
| 398 | 64,0 |
| 300 | 53,6 |
| 280 | 49,6 |
| 200 | 45,5 |
| 98 | 35,5 |
| 20 | 28,9 |
| 0 | 26,8 |
| -22 | 25,7 |

Es wird verständlich sein, daß es nicht gelang, an einer einzigen Sulfidwendel bei allen Temperaturen Widerstandsmessungen auszuführen. Die Wendeln zerbrechen überaus leicht. Besonders die in Schwefel eingebetteten Spiralen zerreißen sehr bald beim Erstarren des Schwefels. Der Versuch, in festen Schwefel eingebettete Spiralen herzustellen, gelang ein zweites Mal nicht wieder. Die nach dem zweiten Verfahren hergestellten Wendeln waren zwar gegen Temperaturänderungen weniger empfindlich, um so mehr aber gegen mechanische Erschütterungen.

Da die Menge der Substanz sehr gering ist und den Spiralen stets freier Schwefel anhaftet, war eine Analyse der Drähte unmöglich. Die Struktur der Drähte wurde unter dem Mikroskop beobachtet. Im Anschliff zeigte sich, daß dieselben hohl sind. Waren sie in Schwefel eingebettet worden, so enthielten sie im Kern elementaren Schwefel. Kamen sie mit flüssigem Schwefel nicht in Berührung, so befand sich im Inneren ein Hohlraum. Die Wandung des Sulfidschlauches war homogen.

Auf die Größe des Temperaturkoeffizienten ist die Form der Drähte ohne Einfluß. Derselbe wird auch durch Spalten, Risse und dergl. nicht geändert. Der spezifische Widerstand selbst wird sich allerdings nicht mit großer Sicherheit angeben lassen. Die Übereinstimmung der bei den drei Versuchen ermittelten Quotienten aus den Widerständen des Kupferdrahtes vor und des Sulfidrahtes nach der Einwirkung ($W_{Cu} : W_{CuS}$) macht es wahrscheinlich, daß keine merkliche Reißbildung eingetreten ist. Der spezifische Widerstand des Sulfids σ_{CuS} berechnet sich aus W_{Cu} und W_{CuS} , dem Ver-

hältnis der Molvolumina des Sulfids und des Kupfers $\frac{v_{\text{CuS}}}{v_{\text{Cu}}}$ ¹⁾ und dem spezifischen Widerstand σ_{Cu} des Kupfers zu:

$$\sigma_{\text{CuS}} = \frac{W_{\text{CuS}}}{W_{\text{Cu}}} \cdot \sqrt[3]{\frac{v_{\text{CuS}}}{v_{\text{Cu}}}} \cdot \sigma_{\text{Cu}}.$$

Der Quotient $W = \frac{W_{\text{CuS}}}{W_{\text{Cu}}}$ bei 0° C ergab sich nach den Versuchen I, II und III zu

$$W_{\text{I}} = 15,2; \quad W_{\text{II}} = 17,2; \quad W_{\text{III}} = 17,5.$$

Daraus berechnet sich mit $v_{\text{Cu}} = 7,143$, $v_{\text{CuS}} = 20,57$ und $\sigma_{\text{Cu}} = 1,7$ Mikrohm·cm für CuS bei dem Versuch

$$\text{I } \sigma_0 = 36,76 \text{ Mikrohm} \cdot \text{cm},$$

$$\text{II } \sigma_0 = 41,60 \quad ,,$$

$$\text{III } \sigma_0 = 42,33 \quad ,,$$

Dem spezifischen Widerstand nach steht das Kuprisulfid dem Blei und Antimon nahe. Der Widerstand ist also wesentlich kleiner als ihn STREINTZ und BAEDERER angeben (500 bzw. 125 Mikrohm·cm).

Der Temperaturkoeffizient α wurde, da die Widerstandswerte, wie Fig. 3 zeigt, mit Ausnahme der Reihe IV gewissen Schwankungen unterliegen, graphisch ermittelt, indem durch die Versuchspunkte gerade Linien gelegt wurden. Aus dem Tangens dieser Geraden und dem entsprechenden abgelesenen Widerstandswert bei 0° C ergibt sich:

$$\alpha_{\text{I}} = \left(\frac{dW}{dT} \right) \frac{1}{W_0} = 0,0037; \quad \alpha_{\text{II}} = 0,0037; \quad \alpha_{\text{III}} = 0,0036.$$

Der erhaltene Wert für α ist größer als der von BAEDERER²⁾ gefundene (0,0026) und kommt dem der reinen Metalle (0,004) ziemlich nahe.

Damit ist die metallische Natur der Leitfähigkeit des Kuprisulfids erneut bestätigt. Bemerkenswert ist es, daß der Widerstand im Gebiet von -80° bis 440° C der Temperatur proportional ist. Es tritt auch kein Umwandlungspunkt auf.

¹⁾ Spez. Gew. des CuS nach POSNJAK, ALLEN und MERVIN 4,65, Z. anorg. u. allg. Chem. 94 (1916), 95.

²⁾ K. BAEDERER, Ann. d. Phys. (4) 22 (1907), 749.

Tübingen, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Mai 1929.

Das elektrokinetische Potential des Goldes in sehr verdünnten Elektrolytlösungen.

Von P. A. THIESSEN und J. HEUMANN.

Mit 3 Figuren im Text.

Ein Maß für das elektrokinetische Potential (ζ -Potential) eines Stoffes in einer Lösung ist seine Beweglichkeit im elektrischen Felde. Diese ist bei Stoffen in kolloider Zerteilung oft gemessen worden, da die Beständigkeit solcher Systeme wesentlich abhängt vom elektrokinetischen Potential. Um bei metallisch leitenden Körpern die Abhängigkeit des elektrokinetischen Potentials von der Zusammensetzung des Zerteilungsmittels festzustellen, bedient man sich am besten reiner Edelmetalle, die mit Sicherheit nicht mit Bestandteilen des Zerteilungsmittels oder mit diesem selbst reagieren. Diese Bedingung erfüllt z. B. genügend gut das Gold.

Die Untersuchung der Beweglichkeit von Partikeln kolloid zerteilten metallischen Goldes in Wasser in Gegenwart elektrolytartiger Lösungsgenossen zeigte, daß das elektrokinetische Potential abnimmt mit steigender Konzentration der Elektrolyte im Zerteilungsmittel. Dies ist indes experimentell sicher festgestellt erst bei einer Elektrolytkonzentration von etwa 10^{-5} n ab. Denn kolloide Zerteilungen metallisch reinen Goldes sind praktisch nicht frei von Elektrolyten darstellbar. Eine nachfolgende Dialyse empfiehlt sich nicht ohne weiteres, da aus den bislang zur Verfügung stehenden Membranen Beimengungen unkontrollierbarer Art und Menge an das Hydrosol abgegeben werden.

Von COEHN¹⁾ wurde nun vorgeschlagen, das elektrokinetische Potential reiner Materialien dadurch zu bestimmen, daß man sie in Form feiner Fäden isoliert in Lösungen bekannter Zusammensetzung aufhängt und die Bewegung beim Anlegen eines elektrischen Feldes von bekanntem Potentialabfall mißt. Man erhält auf diese Weise für das elektrokinetische Potential keine unmittelbaren Werte, sondern nur solche, die dem ζ -Potential proportional sind. Immerhin ist es

¹⁾ COEHN u. SCHAFMEISTER, Z. phys. Chem. 125 (1927), 401.

möglich, nach einem solchen Verfahren den Gang des Potentials mit veränderter Elektrolytkonzentration zu verfolgen. Nach diesem Verfahren an Golddrähten vorgenommene Messungen von COEHN und SCHAFMEISTER¹⁾ ergaben, daß das in reinem Wasser negative Potential des Goldes mit steigender Elektrolytkonzentration abnahm, den Wert Null passierte und schließlich positiv wurde. Dieses Ergebnis deckt sich grundsätzlich mit den Erfahrungen, die bei den Messungen der Beweglichkeit von Goldteilchen kolloider Dimensionen im Potentialgefälle gesammelt wurden.

Nun besteht auf Grund der Theorie der diffusen Doppelschicht die Wahrscheinlichkeit, daß im Gebiet sehr geringer Elektrolytkonzentrationen das ζ -Potential mit der Konzentration sich diskontinuierlich ändert. Andeutungen dafür finden sich gelegentlich bei einigen der von COEHN und SCHAFMEISTER aufgenommenen Potentialkonzentrationskurven. Es wurden indes dort in dem Gebiet kleiner Konzentrationen infolge einer andersartigen Fragestellung keine genauen Messungen vorgenommen.

Die Erkenntnis der Abhängigkeit des elektrokinetischen Potentials von der Konzentration in sehr verdünnten Elektrolytlösungen ist aber sehr wichtig für die Auffassung von der Natur der Teilchenladung in kolloiden Systemen. Deshalb sollte versucht werden, auf Grund der bei COEHN und SCHAFMEISTER bewährten Anordnung nunmehr im Gebiet sehr kleiner Elektrolytkonzentrationen (10^{-8} — 10^{-5} n.) den Gang des ζ -Potentials zu messen.

Die zur Messung benutzte Einrichtung mußte wegen der zu erwartenden geringen Ausschläge gegenüber der von COEHN und SCHAFMEISTER angewandten etwas verfeinert werden. Dies geschah durch die in Fig. 1 schematisch dargestellte Ausführung. Ein T-förmiger Draht aus Feingold (Fig. 1, *D*) von 0,05 mm Dicke wurde an einem Kokonfadens (Fig. 1, *F*) bifilar aufgehängt, derart, daß das längere Stück genau senkrecht hing (vgl. Fig. 2). Die Enden des Kokonfadens waren an einem Träger aus Glas befestigt (Fig. 1, *t*), der in einem Stopfen aus Bernstein eingekittet war (Fig. 1, *S*). Die beiden Hälften des Kokonfadens waren vom Glasträger bis zum

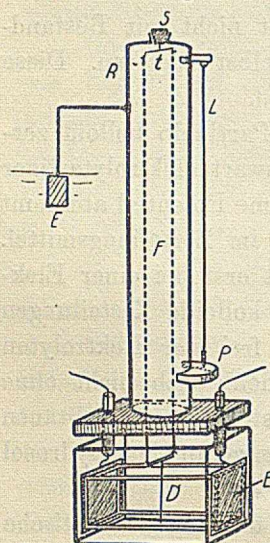


Fig. 1.

¹⁾ COEHN u. SCHAFMEISTER, l. c.

Golddraht 50 cm lang. Der Faden hängt in einem Messingrohr (40 mm lichter Durchmesser, Fig. 1, *R*), das in eine Platte aus Hartgummi gekittet ist; das Rohr ist geerdet. Um die senkrechte Stellung des Rohres kontrollieren zu können, ist ein Lot (Fig. 1, *L*) angebracht, das über einer wagerechten Platte (Fig. 1, *P*) spielt, die mit Koordinatenpapier beklebt ist. Das Rohr samt dem aufgehängten Golddraht und der Hartgummiplatte kann in einem Stativ leicht befestigt werden. Der Golddraht taucht in einen Glastrog (95 · 95 · 55 mm), der bis auf 5 mm unterhalb des Querstückes des Golddrahtes mit der Elektrolytlösung gefüllt ist. Die Platinelektroden (Fig. 1, *E*) sind in einen Glasrahmen eingebaut (vgl. Fig. 1) und haben einen festen Abstand von 90 mm. Die Stromzuführung erfolgt durch an die Drähte der Elektroden angeschmolzene Glasröhren, die mit Quecksilber gefüllt sind und sich leicht durch Bohrungen der Hartgummiplatte schieben lassen. Diese Bohrungen sind so weit, daß der Rahmen mit den Elektroden eine gewisse Beweglichkeit behält und durch seitliches Verschieben gestattet, den Golddraht in die Mitte zwischen den Elektroden zu bringen. Durch Marken auf Vorder- und Rückseite des Troges kann diese Stellung immer wieder leicht ungefähr reproduziert werden. Ebenso bringt man eine Höhenmarke am Trog an, um stets gleiche Füllhöhe der untersuchten Lösungen zu erreichen. Auf den senkrechten Teil des Golddrahtes wird ein Meßmikroskop mit Okularmikrometer scharf eingestellt, und zwar derart, daß dessen optische Achse in der Ebene der Kokonfäden liegt. Durch diese Anordnung wird erreicht, daß der bifilar aufgehängte Faden stets genau senkrecht zur Beobachtungsrichtung schwingt.

An die Elektroden wird eine Gleichspannung von 440 Volt angelegt; mit einem Kommutator kann die Stromrichtung gewechselt werden. Jede Elektrode kann also abwechselnd zur Anode oder Kathode gemacht werden. Da eine genaue Einstellung des Drahtes genau in die Mitte zwischen den beiden Elektroden sehr schwierig sein würde, begnügt man sich mit einer annähernden Einstellung (s. o.). Die Ungleichmäßigkeit wird dann ausgeglichen durch Beobachtung der Ausschläge des Drahtes nach jeder Seite nach dem Wenden des Stromes. Die Differenz zwischen den Ausschlägen nach beiden Seiten ist dann bei gleichbleibender Spannung proportional dem elektrokinetischen Potential. Den Einfluß der Polarisierung, der freilich bei den sehr verdünnten Lösungen nicht groß ist, gleicht

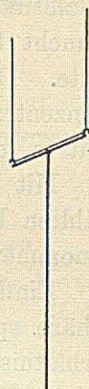


Fig. 2.

man dadurch aus, daß man den Strom in beiden Richtungen gleich lange einschaltet. Dazu wird zunächst für jede Konzentration einer Salzlösung die Zeit mit der Stoppuhr gemessen, die der Draht braucht bis zu einem annähernd maximalen Ausschlag nach einer Seite. Dann wird während der ganzen Meßreihe bei einer jeden Konzentration für jede Beobachtung der Strom genau gleich lange Zeit in jeder Richtung eingeschaltet.

Mit jeder der angewandten Lösung werden bei jeder der gewählten Konzentrationen je 10 Ablesungen nach beiden Seiten vorgenommen und daraus das Mittel genommen.

Einflüsse durch Eindringen von Fremdstoffen aus der Atmosphäre spielen keine besondere Rolle, da jede Lösung immer nur verhältnismäßig kurze Zeit (25—30 Minuten) sich im Troge befindet und da das Volumen der Lösung auch ziemlich groß ist (etwa 400 cm³). Die Genauigkeit der Messung war verhältnismäßig gut; bei einer Meßreihe schwankten die Ausschläge bei den einzelnen Ablesungen um etwa 10%. In Anbetracht der trotz aller Sorgfalt möglichen, nicht ausschaltbaren Störungen schon bei der Herstellung der Lösungen mußten wir uns mit dieser Genauigkeit begnügen.

Untersucht wurden Lösungen von LiCl, KCl, CsCl und K₂SO₄. Die angewandten Salze wurden durch Umkristallisation unter Anwendung von reinem, doppelt destilliertem Wasser soweit wie möglich gereinigt. Das zum Auflösen angewandte Wasser wurde durch doppelte Destillation (das zweite Mal unter Verwendung eines Kühlers aus Feingold) gereinigt und durch Auslüften mit gefilterter, kohlenstofffreier Luft von Kohlensäure befreit. Die Kontrolle des Wassers geschah durch Messung des Leitvermögens.

Die Ausschläge des Drahtes beim Einschalten des Stromes waren bei den vorliegenden Konzentrationen der angewandten Lösungen nach der Anode zu gerichtet.

Die Differenz der Ausschläge, die sich beim Kommutieren des Stromes bei jeder Konzentration der vorliegenden Lösungen als Mittel aus je 10 Ablesungen ergab (s. o.), wurde in Abhängigkeit von der Konzentration für die verschiedenen Lösungen graphisch dargestellt (Fig. 3). Auf den Ordinaten sind die Ausschläge aufgetragen; auf den Abszissen die Konzentrationen; der Nullpunkt entspricht reinem Wasser.

Das Diagramm zeigt für das negative ζ -Potential bei allen untersuchten Salzen ein deutliches Maximum, dessen Lage schwankt zwischen den Konzentrationen $5,10^{-7}$ n. und 10^{-6} n. Daß die Lage

des Maximums selbst bei der Lösung ein und desselben Salzes nicht genau reproduzierbar ist, muß der Schwierigkeit zugeschrieben werden, im Bereich so geringer Konzentrationen unkontrollierbare Einflüsse bei der Darstellung der Lösungen völlig auszuschließen.

Die Existenz des experimentell festgestellten Maximums des ζ -Potentials bei sehr geringen Elektrolytkonzentrationen findet ein Analogon in dem Verhalten von Goldhydrosolen gegenüber verändertem Elektrolytgehalt in der intermizellaren Flüssigkeit. Gibt man z. B. zu ausreduzierten Formolgoldhydrosolen [nach ZSIGMONDY'S Verfahren¹⁾ dargestellt] steigende Mengen von Elektrolyten, so nimmt die Beweglichkeit im elektrischen Felde, also das ζ -Potential ab. Dialysiert man andererseits die Formolgoldhydrosole, so stellt man im Lauf der Dialyse ebenfalls eine Abnahme der Beständigkeit fest. Auch diese Erscheinung deutet auf ein Maximum des elektrokinetischen Potentials hin bei einer bestimmten Elektrolytkonzentration.

Das Auftreten dieses Maximums deutet sich verhältnismäßig leicht aus der Theorie der diffusen Doppelschicht. Das Material des Drahtes aus Feingold reagiert chemisch mit dem Wasser nicht. Die negative Ladung ist demnach zuzuschreiben der Adsorption von Hydroxylionen, die infolge ihres Dipolcharakters bevorzugt adsorbiert werden. Die Kompensation dieser Ladungen wird bewirkt durch die Wasserstoffionen, in dem das Teilchen umgebenden Ionenschwarm. Das ζ -Potential hängt derart ab von der Dichte dieses Ionenschwarms, daß eine Verdichtung des Schwarms das elektro-

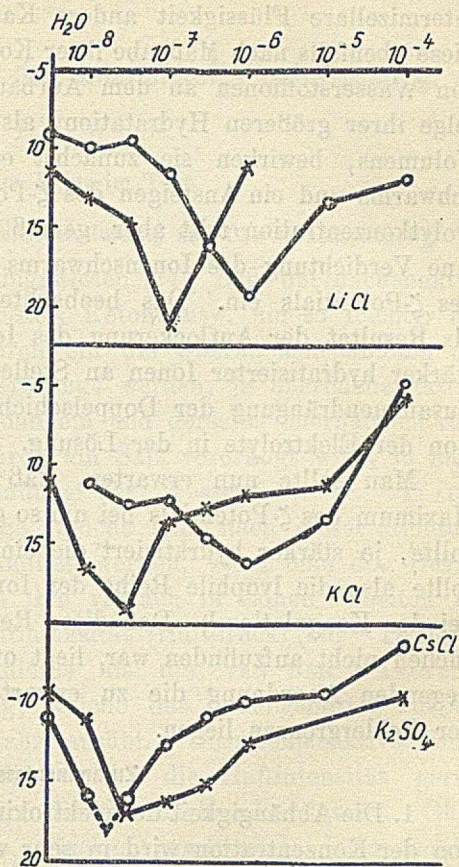


Fig. 3.

¹⁾ ZSIGMONDY-THEIßEN, Das kolloide Gold, Leipzig 1925, Kap. 5.

kinetische Potential verringert. Nun hängt die Dichte der diffusen Doppelschicht u. a. von dem Volum der darin befindlichen Ionen ab.

Die Wasserstoffionen, die zunächst vorhanden sind, ergeben eine bestimmte Dichte der Doppelschicht. Werden nun in die intermizellare Flüssigkeit andere Kationen eingeführt, so nehmen diese ebenfalls nach Maßgabe ihrer Konzentration unter Verdrängung von Wasserstoffionen an dem Aufbau der Doppelschicht teil. Infolge ihrer größeren Hydratation, also ihres größeren tatsächlichen Volumens, bewirken sie zunächst eine Auflockerung des Ionenschwarms und ein Ansteigen des ζ -Potentials. Bei steigender Elektrolytkonzentration tritt aber, gemäß den Anschauungen von DEBYE, eine Verdichtung des Ionenschwarms und damit eine Verringerung des ζ -Potentials ein. Das beobachtete Maximum ergibt sich also als Resultat der Auflockerung des Ionenschwarms durch Eintreten stärker hydratisierter Ionen an Stelle der Wasserstoffionen und der Zusammendrängung der Doppelschicht durch steigende Konzentration der Elektrolyte in der Lösung.

Man sollte nun erwarten, daß nach dieser Vorstellung das Maximum des ζ -Potentials bei um so geringerer Konzentration liegen sollte, je stärker hydratisiert die eingeführten Kationen seien. Es sollte also die lyophile Reihe der Ionen in Erscheinung treten wie bei der Koagulation.¹⁾ Daß diese Reihe bei den vorliegenden Versuchen nicht aufzufinden war, liegt offenbar daran, daß bei der vorliegenden Anordnung die zu erwartenden Unterschiede innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

Zusammenfassung.

1. Die Abhängigkeit des elektrokinetischen Potentials des Goldes von der Konzentration wird in sehr verdünnten Lösungen von Elektrolyten (10^{-8} — 10^{-5} n.) verfolgt.

2. Das ζ -Potential geht mit steigender Konzentration der Elektrolyte in der Lösung durch ein Maximum, das etwa bei 10^{-7} n. liegt.

3. Das gefundene Maximum des ζ -Potentials läßt sich auf Grund der Annahme einer diffusen Doppelschicht nach DEBYE deuten.

¹⁾ WESTGREN, Arkiv f. Kemi 7 (1918), No. 6, 19—26; MUKHERJEE, General Disk. of the Farad. Soc. 25. Oktober 1920.

*Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität,
Juni 1929.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juni 1929.

Beitrag zum Problem der Löslichkeitsbeeinflussung.

VON L. J. WEBER.

Mit einer Figur im Text.

Beziehungen zwischen Löslichkeitsbeeinflussung und Oberflächenspannung.

J. TRAUBE hat darauf hingewiesen (24), daß oberflächenaktive Stoffe wie Alkohole, Äther, Ester, Ketone usw. um so leichter aus ihren wäßrigen Lösungen durch ein die Oberflächenspannung des Wassers erhöhendes Salz verdrängt werden, je oberflächenaktiver dieselben sind, sowie ferner, daß ein und derselbe oberflächenaktive Nichtleiter um so leichter durch ein Salz verdrängt wird, je mehr das Salz die Oberflächenspannung des Wassers erhöht. TRAUBE hat gezeigt, daß die Vorgänge, welche man nach dieser Richtung feststellen kann, leicht verständlich werden, wenn man den Begriff zu Hilfe nimmt, welcher von ihm vielfach in seinen Arbeiten berücksichtigt wurde: die Haftintensität (Haftdruck) (26). Darunter versteht TRAUBE nichts anderes als die VAN DER WAALS'sche Größe α , also die Anziehung, welche das Lösungsmittel auf ein Teilchen der gelösten Substanz ausübt. Oberflächenaktive Stoffe sind nach TRAUBE Stoffe, für welche die Haftintensität gering ist, um so geringer, je größer die Oberflächenaktivität ist. Oberflächeninaktive Stoffe (Salze, Zucker usw.) sind demgegenüber Stoffe, welche am Wasser wesentlich fester haften. Nach dem GIBBS-THOMSON'schen Prinzip konzentrieren sich ja oberflächenaktive Stoffe, also Stoffe von geringer Haftintensität, in der Oberfläche, während oberflächeninaktive Stoffe, wie die anorganischen Salze, an der Oberfläche eine geringere Konzentration haben wie im Innern der Flüssigkeit. Daraus folgt, daß Stoffe von großer Haftintensität solche von geringer Haftintensität aus ihrer Lösung verdrängen, und zwar um so leichter, je größer die Haftintensität des verdrängenden und je geringer die Haftintensität des zu verdrängenden Stoffes ist. Auf dieser Basis läßt sich eine Erklärung der Erscheinungen auf dem Lösungsgebiete anbahnen, und dieses ist um so erfreulicher, als

bekanntlich die Lösungstheorie von VAN'T HOFF auf dem Gebiete der Löslichkeitserscheinungen ebenso wie auf den damit im engsten Zusammenhang stehenden Gebieten der Oberflächenspannungen, Binnendrucke und Kompressibilitäten nicht angewandt werden kann (5).

Die neuere Entwicklung der Lösungstheorien hat gezeigt, daß man z. B. bei der Löslichkeitsbeeinflussung von Salzen durch Salze nicht nur die Anzahl der Salzionen, sondern u. a. auch die Intensität der Bindung der Salzionen durch das Lösungsmittel berücksichtigen muß. Das ist aber nichts anderes als die Haftintensität nach TRAUBE, und wenn z. B. zwei Salze wie NaCl und KCl in Wasser zusammengebracht werden, so wird bei Vermehrung der K- oder Na-Ionen dasjenige Ion, welches die größere Haftintensität besitzt, das andere verdrängen. In diesem Falle verdrängt also das Kalium-Ion das Natrium-Ion (9). Auch bei anderen Kombinationen von Stoffpaaren steht die Oberflächenspannung in nächster Beziehung zur Löslichkeitsbeeinflussung, so z. B. bei der Einwirkung von Salzen auf die Löslichkeit der Kolloide (6, 8), Gase (7) usw. Die auf diesen Gebieten maßgebende HORMEISTER-SPIRO'sche Reihe ist nichts anderes als eine Potentialreihe, die den relativen Haftintensitäten der Ionen gegenüber dem Wasser entspricht. Es hat sich ebenfalls gezeigt, daß für die Löslichkeitsbeeinflussung von Gasen (3, 7, 22) sowie auch von Kolloiden (1, 11, 14, 21, 28) durch Nichtleiter die Oberflächenaktivität des zugesetzten Nichtleiters von entscheidendem Einfluß ist.

Die Löslichkeitsbeeinflussung von Salzen (insbesondere von schwer löslichen Salzen) durch Nichtleiter, die seit langem bekannt ist (17), wurde zuerst von ROTHMUND einer systematischen Untersuchung unterzogen (18) und alsdann von J. TRAUBE vom Standpunkte seiner Anschauungen ins Auge gefaßt (25).

Wirkung von Nichtleitern auf die Löslichkeit von Salzen.

Unter Zugrundelegung der von SETSCHENOW (20) für die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Konzentration des Zusatzes aufgestellten Formel $l = l_0 \cdot e^{-Kn}$ oder $\frac{1}{n} \ln \cdot \frac{l_0}{l} = K$ (worin l_0 bzw. l die Löslichkeit in Wasser bzw. in der Salzlösung, n die molekulare Konzentration der letzteren und K eine Konstante bedeuten), hat ROTHMUND (18) für drei schwer lösliche Salze (Lithium-

carbonat, Silbersulfat, Kaliumbromat) die Löslichkeit bestimmt, einerseits in Wasser, andererseits bei Gegenwart verschiedenster Nichtleiter.

ROTHMUND sucht die Gesetze der Löslichkeitsbeeinflussung im Anschluß an die theoretischen Ansichten von NERNST (13) und JAHN (10) abzuleiten. Dagegen zeigte J. TRAUBE (25), daß nahe Beziehungen bestehen zwischen den von ROTHMUND angegebenen Werten der Löslichkeitsbeeinflussung und denjenigen der Oberflächenspannung der betreffenden Nichtleiter. Besonders beim Lithiumcarbonat zeigte sich, daß Nichtleiter, welche die Oberflächenspannung des Wassers erhöhen, wie namentlich Mannit und Dextrose, die Löslichkeit des Lithiumcarbonats vermindern und zwar in um so höherem Grade, je größer ihre Oberflächenaktivität ist, d. h. je mehr sie die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigen.

Diese Beziehungen sind deshalb so bemerkenswert, weil, wie ROTHMUND und WILSMORE thermodynamisch nachgewiesen haben (19), jede Löslichkeitsbeeinflussung eine gegenseitige sein muß, und für die Löslichkeitsbeeinflussung der Nichtleiter durch Elektrolyte gleichfalls die Oberflächenaktivität der Nichtleiter sowie der Einfluß der Salzionen auf die Oberflächenspannung des Wassers von entscheidender Bedeutung ist (2, 4, 7, 15).

Zum weiteren Studium der hier in Betracht kommenden Gesetzmäßigkeiten wurden zunächst die bisher noch nicht verwerteten ROTHMUND'schen Ergebnisse mit TRAUBE's Oberflächenspannungswerten verglichen; dann wurde durch Hinzuziehen von einigen stark oberflächenaktiven Nichtleitern das vorliegende Material erweitert, und schließlich die Wirkung der verschiedensten Nichtleiter usw. auf die Löslichkeit einer Reihe weiterer Salze eingehend untersucht.

In Tabelle 1 sind die Werte der Löslichkeitserniedrigung nach ROTHMUND angeführt (ausgelassen wurden diejenigen Werte, welche von ROTHMUND selbst als unsicher betrachtet wurden). In der ersten Spalte finden sich die in Dynen umgerechneten, von TRAUBE nach der Steighöhenmethode gemessenen Oberflächenspannungen für 0,25 n. wäßrige Lösungen der betreffenden Nichtleiter.

Man erkennt, daß die stark oberflächenaktiven Stoffe im allgemeinen auch stark löslichkeitserniedrigend wirken. Die Abweichungen beim Strontiumhydrat sind wohl auf chemische Reaktionen zurückzuführen. In homologen Reihen, wo eine ähnliche

Tabelle 1.

| | Obsp. in Dynen | Ag_2SO_4 | $KBrO_3$ | $KClO_4$ | $Sr(OH)_2 \cdot 8 H_2O$ |
|-------------------------|-------------------|------------|----------|----------|-------------------------|
| Glykokoll | 72,4 | (-96,3) | -9,4 | — | — |
| Harnstoff | 72,27 | (-25,3) | 0,0 | -4,7 | +3,6 |
| Traubenzucker | — | (-11,6) | 6,3 | — | — |
| Rohrzucker | — | (-1,5) | 20,7 | — | — |
| Mannit | 71,8 | — | 11,6 | — | — |
| Glycerin | 71,5 | 3,4 | 11,6 | 9,8 | — |
| Formaldehyd | 71,5 | 32,4 | 37,1 | — | — |
| Ammoniak | 71,22 | — | 14,3 | 0,1 | 12,3 |
| Glykol | 71,02 | 10,3 | 10,3 | 8,2 | — |
| Acetamid | 70,63 | 10,7 | 14,4 | 3,8 | — |
| Methylalkohol | 69,67 | 22,1 | 14,7 | 10,1 | 3,4 |
| Äthylalkohol | 65,95 | 31,9 | 24,9 | 10,8 | 22,8 |
| Aceton | 63,45 | 39,1 | 23,5 | 3,3 | 37,5 |
| Urethan | 62,10 | 36,7 | 18,7 | 10,5 | — |
| Pyridin | 61,01 | — | 28,3 | 9,0 | 36,7 |
| Methylacetat | 60,02 | 46,5 | 25,9 | 6,4 | — |
| Propylalkohol | 57,4 | 40,4 | 31,2 | 18,7 | 32,6 |
| D-äthylamin | 55,95 | — | 43,8 | 19,3 | 71,0 |
| Piperidin | 52,78 | — | 37,6 | — | — |
| Äthyläther | 52,58 | 52,2 | 38,1 | 19,8 | 51,3 |
| Tert. Amylalkohol . . | 42,67 | 54,2 | 44,3 | 28,5 | 54,1 |

Einwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem vermutet werden kann, besteht eine vollkommene Parallelität zwischen Löslichkeitsbeeinflussung und Oberflächenaktivität. Zu berücksichtigen ist ferner, daß die Werte von TRAUBE sich auf 0,25 n. Lösungen beziehen. Da die Konzentrationskurven für stark oberflächenaktive Stoffe eine parabolische Gestalt haben, so wäre es möglich, daß bei Wahl einer anderen Konzentration die Verhältnisse sich günstiger gestalten würden.

Versuche mit Lithiumcarbonat.

ROTHMUND hat die Einwirkung von tertiärem Amylalkohol auf die Löslichkeit von Lithiumcarbonat untersucht, dagegen nicht diejenige von Isoamylalkohol. Da nun der Isoamylalkohol wesentlich oberflächenaktiver ist, so war es von Interesse, den Einfluß dieses Alkohols sowie des noch oberflächenaktiveren Hexyl- bzw. Octylalkohols auf die Löslichkeit von Lithiumcarbonat in Wasser zu untersuchen. Schließlich wurde auch der Paraldehyd herangezogen.

Zur Einstellung des Lösungsgleichgewichts wurden bei allen Versuchen die zu untersuchenden Nichtleiterlösungen mit überschüssigem Salz in verschlossenen Flaschen bei konst. Temperatur

bis zur Sättigung geschüttelt. Die Probeentnahme erfolgte mittels einer besonderen Vorrichtung, welche ein schnelles Arbeiten gestattete, so daß die Lösung ohne Temperaturänderung aus den im Thermostaten befindlichen Flaschen abgesogen und filtriert werden konnte. Die Löslichkeiten wurden angegeben in Molen Substanz pro 1 Liter Lösung.

Die Konzentration der Lithiumcarbonatlösungen wurde durch Titration ermittelt. In destilliertem Wasser betrug die Löslichkeit 0,1691, bei Zusatz der Nichtleiter von verschiedener Konzentration wurden folgende Werte gefunden:

| Lithiumcarbonat in | 1/4 n. | 1/8 n. | 1/16 n. | 1/24 n. | 1/48 n. | 1/200 n. |
|--------------------------|--------|--------|---------|---------|---------|----------|
| Wasser | 0,1691 | — | — | — | — | — |
| Paraldehyd | 0,1467 | 0,1578 | 0,1629 | — | — | — |
| Isoamylalkohol | — | 0,1559 | 0,1621 | — | — | — |
| Hexylalkohol | — | — | — | 0,1640 | 0,1666 | — |
| Octylalkohol | — | — | — | — | — | 0,1688 |

Tabelle 2.

| | 1/n ln l ₀ /l | Oberflsp. | | 1/n ln l ₀ /l | Oberflsp. |
|-------------------------|--------------------------|-----------|--------------------------|--------------------------|-------------|
| Harnstoff | 4,5 | n/4 72,27 | Pyridin | 44,4 | n/4 61,01 |
| Thioharnstoff | 10,3 | 71,61 | Propylalkohol | 41,7 | 57,74 |
| Glycerin | 9,3 | 71,51 | Diäthylamin | 56,1 | 55,95 |
| Ammoniak | 14,0 | 71,22 | Piperidin | 50,5 | 52,78 |
| Glykol | 14,2 | 71,02 | Äthyläther | 52,4 | 52,58 |
| Acetamid | 20,8 | 70,63 | Paraldehyd | 58,2 | 50,08 |
| Methylalkohol | 19,3 | 69,20 | tert. Amylalkoh. | 63,0 | 42,67 |
| Acetonitril | 34,5 | 68,67 | Isoamylalkohol | 66,4 | 29,92 |
| Äthylalkohol | 33,6 | 65,95 | Hexylalkohol | 72,5 | n/24 33,23 |
| Aceton | 42,4 | 63,45 | Octylalkohol | 82,9 | n/200 41,37 |
| Urethan | 41,0 | 62,10 | | | |

In Tabelle 2 sind nun die oben angeführten Versuchsergebnisse mit denjenigen der ROTHMUND'schen Tabelle zusammengestellt. Die letzte Spalte gibt die Werte der Oberflächenspannungen. Für Hexyl- und Octylalkohol wurden sie neu bestimmt und zwar für eine 1/24 n-Hexylalkohol und eine 1/200 n-Octylalkohollösung (beide Lösungen nahezu gesättigt).

Die Tabellen zeigen, daß in der Tat die Löslichkeitsverminderung fast allgemein im umgekehrten Verhältnis zu der Oberflächenspannung wächst. Auch für die untersuchten höheren Alkohole und für Paraldehyd gilt diese Beziehung. Man erkennt, daß der Isoamylalkohol entsprechend seiner größeren Oberflächenaktivität gegenüber dem tertiären Amylalkohol auch eine größere Löslichkeitsverminderung hervorruft. Ebenso haben die durch Hexylalkohol

und Octylalkohol bewirkten Löslichkeitsverminderungen ihren großen Oberflächenaktivitäten entsprechende Werte. — Während bei Verwendung einer $1/24$ n-Lösung von Isoamylalkohol keine Löslichkeitsverminderung mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte, war es möglich, noch für eine $1/48$ n-Hexylalkohollösung und eine etwa $1/200$ n-Octylalkohollösung eine solche festzustellen.

Versuche mit Kaliumsulfat.

Das von KAHLBAUM bezogene Präparat wurde mehrfach umkristallisiert. Die Löslichkeitsbestimmungen (Tab. 3) wurden gravimetrisch ausgeführt, die Oberflächenspannung des Methyläthylketons wurde stalagmometrisch gemessen.

Tabelle 3.

| | Löslichkeit von Kaliumsulfat in Mol/Literlösung | | | | Oberflsp. in Dynen pro cm |
|---------------------|--|--------------|-----------|-----------|---------------------------------|
| Wasser | n/8 0,5562 | n/4 0,5562 | n/20,5562 | n/10,5562 | 71,56 |
| Rohrzucker | 0,5537 | 0,5555 | 0,5532 | 0,5430 | 72,10 |
| Mannit | 0,5518 | 0,5538 | 0,5496 | 0,5421 | 71,90 |
| Methylalkohol . . | 0,5415 | 0,5295 | 0,5000 | 0,4518 | 69,20 |
| Acetonitril | 0,5398 | 0,5259 | 0,4381 | 0,4332 | 68,67 |
| Äthylalkohol . . . | 0,5356 | 0,5187 | 0,4783 | 0,4023 | 65,95 |
| Aceton | 0,5313 | 0,5086 | 0,4574 | 0,3827 | 63,45 |
| Methylacetat . . . | 0,5408 | 0,5249 | 0,4938 | 0,4336 | 60,02 |
| Propylalkohol . . | 0,5311 | 0,5068 | 0,4577 | 0,3861 | 57,74 |
| Methyläthylketon | 0,5308 | 0,5030 | 0,4545 | 0,3744 | 56,77 |
| Diäthylamin . . . | 0,5293 | 0,5040 | 0,4623 | 0,3662 | 55,95 |
| Phenol | 0,5291 | 0,5030 | 0,4556 | — | 52,00 |
| Anilin | 0,5224 | n/5,5 0,5079 | — | — | 51,7 |
| Paraldehyd | 0,5229 | n/4 0,4931 | 0,4287 | — | 50,08 |
| Äthylacetat | 0,5365 | 0,5186 | 0,4828 | — | 49,71 |
| Buttersäure | 0,5410 | 0,5292 | 0,5055 | 0,4618 | 47,94 |
| tert. Amylalkohol | 0,5178 | 0,4797 | 0,4141 | 0,3153 | 42,67 |
| Valeriansäure . . | 0,5392 | 0,5236 | — | — | 34,95 |
| Isoamylalkohol . . | 0,5158 | n/5,4 0,5065 | — | — | 29,92 |
| Hexylalkohol . . . | n/48 0,5476 | n/24 0,5407 | — | — | 33,23 |

Die Oberflächenspannungen in der letzten Spalte beziehen sich auf 0,25 n-Lösungen. Demnach sind diese Werte streng vergleichbar nur mit dem sich gleichfalls auf 0,25 n-Lösung beziehenden Werten der Löslichkeit in der dritten Spalte der Tabelle. Man erkennt, daß im allgemeinen eine gewisse Parallelität vorhanden ist. Es ergeben sich aber unverkennbare Abweichungen in bezug auf die beiden untersuchten Ester und Fettsäuren. Was den Hexylalkohol anbetrifft, so bezieht sich ja der in der Tabelle angegebene Wert auf eine Lösung von wesentlich geringerer Konzentration. —

Jedenfalls dürfen wir annehmen, daß auch bei dem löslicheren Kaliumsulfat Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Löslichkeitsbeeinflussung bestehen, wengleich dieselben nicht so ein-

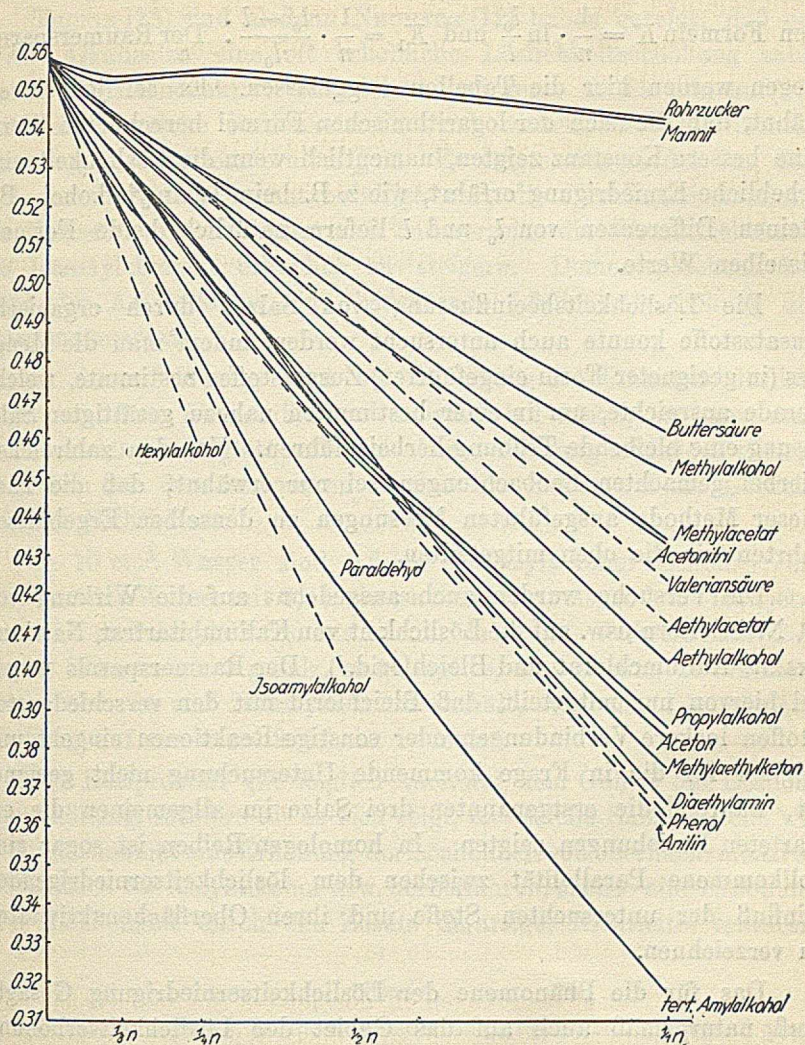


Fig. 1.

facher Natur sein dürften, wie auf Grund der Versuche mit Lithiumcarbonat vermutet werden konnte. — In Figur 1 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Abszissen sind die Konzentrationen der Zusatzstoffe, Ordinaten die Löslichkeiten nach Tabelle 3. Die punktierten Linien sind Extrapolationen für solche

Stoffe, welche wegen ihrer sehr kleinen Löslichkeit nur in geringen Konzentrationen untersucht werden können.

Die Berechnung der gefundenen Löslichkeitswerte erfolgte nach den Formeln $K = \frac{1}{n} \cdot \ln \frac{l_0}{l}$ und $K_1 = \frac{1}{n} \cdot \frac{l_0 - l}{l_0}$. Der Raumersparnis wegen werden hier die Tabellen weggelassen. Es sei jedoch erwähnt, daß die nach der logarithmischen Formel berechneten Werte eine bessere Konstanz zeigten, namentlich wenn die Löslichkeit eine erhebliche Erniedrigung erfährt, wie z. B. beim Isoamylalkohol. Bei kleinen Differenzen von l_0 und l liefern natürlich beide Formeln dieselben Werte.

Die Löslichkeitsbeeinflussung von Salzen durch organische Zusatzstoffe konnte auch untersucht werden, indem man die Menge des (in geeigneter Form eingeführten) Zusatzstoffes bestimmte, welche gerade ausreichte, um in einer bestimmten nahezu gesättigten Salzlösung eine bleibende Trübung herbeizuführen. Von den zahlreichen hierbei gemachten Beobachtungen sei nur erwähnt, daß die nach dieser Methode ausgeführten Messungen zu denselben Ergebnissen führten wie die oben mitgeteilten.

Die Versuche wurden auch ausgedehnt auf die Wirkung von 21 Nichtleitern usw. auf die Löslichkeit von Kaliumbitartrat, Natriumoxalat, Kaliumchlorat und Bleichlorid.¹⁾ Der Raumersparnis wegen sei hiervon nur mitgeteilt, daß Bleichlorid mit den verschiedensten Stoffen lockere Verbindungen oder sonstige Reaktionen eingeht und folglich für die in Frage kommende Untersuchung nicht geeignet ist, während die erstgenannten drei Salze im allgemeinen die erwarteten Beziehungen zeigten. In homologen Reihen ist sogar eine vollkommene Parallelität zwischen dem Löslichkeitserniedrigenden Einfluß der untersuchten Stoffe und ihren Oberflächenaktivitäten zu verzeichnen.

Das für die Phänomene der Löslichkeitserniedrigung Gesagte muß naturgemäß auch auf das Gebiet der Löslichkeitserhöhung übertragen werden. Während Salze, welche die Oberflächenspannung des Wassers erhöhen, die Löslichkeit oberflächenaktiver Nichtleiter erniedrigen, und selbst von letzteren aus ihren Lösungen verdrängt werden, müssen Salze, deren Ionen die Oberflächenspannung des

¹⁾ Die Wasserlöslichkeiten bei 25° betragen für Bleichlorid 0,0370, für Kaliumbitartrat 0,0372, für Natriumoxalat 0,2985 und für Kaliumchlorat 0,6550 (Mol/Literlösung).

Wassers erniedrigen, die Löslichkeit oberflächenaktiver Nichtleiter erhöhen und selbst durch letztere eine Löslichkeitserhöhung erfahren.

THORIN (23) und alsdann NEUBERG (12) haben gezeigt, daß gewisse Alkalisalze eine oft erhebliche Löslichkeitserhöhung zahlreicher oberflächenaktiver Nichtleiter bewirken. Es fiel nun auf (27), daß Salze, welche löslichkeitserhöhend wirken, die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigen. Es zeigte sich in der Tat, daß z. B. das Natriumcinnamat befähigt war, die Oberflächenspannung des Wassers zu erniedrigen und andererseits die Wasserlöslichkeit des Isoamylalkohols erheblich zu steigern. Dementsprechend bedingt der Amylalkohol eine bedeutende Löslichkeitserhöhung des Natriumcinnamats.

In 10 cm³ Wasser sind bei 25° 0,8 g Na-Cinnamat löslich. Fügt man dem Wasser 8,4 cm³ Amylalkohol hinzu, so kann man darin bis 3,0 g Salz glatt auflösen. Diese Wirkung ist jedoch gering, verglichen mit dem reziproken Einfluß des Salzes auf die Löslichkeit des Nichtleiters.

In 10 cm³ Wasser sind 0,3 cm³ Isoamylalkohol löslich. Versetzt man das Wasser mit 9,8 g zimtsauren Natriums, so kann man jetzt darin 1,3 cm³ Amylalkohol zur Lösung bringen. Versetzt man aber 10 cm³ Wasser mit 3 g Salz, so gelingt es, eine Lösung zu erhalten, welche über 80 cm³ Isoamylalkohol enthält, was eine Löslichkeitserhöhung auf das etwa 275fache bedeutet.

Die Reziprozität gilt folglich auch auf dem Gebiet der Löslichkeitserhöhung, insofern als es sich zeigt, daß solche Salze, welche wie Natriumcinnamat eine Erhöhung der Löslichkeit von oberflächenaktiven Nichtleitern wie Amylalkohol usw. herbeiführen, ebenso eine Erhöhung ihrer Löslichkeit durch den Zusatz derartiger Nichtleiter erfahren.

Literatur.

- 1) BATELLI u. STERN, *Biochem. Zeitschr.* 52 (1913), 226. — 2) BILTZ, *Z. phys. Chem.* 43 (1903), 41. — 3) CHRISTOFF, *Z. phys. Chem.* 79 (1912), 456. — 4) EULER, *Z. phys. Chem.* 31 (1899), 360 und 49 (1904), 303. — 5) FREUNDLICH, *Kapillarchemie* 1923, S. 67. — 6) FREUNDLICH u. SLOTTMAN, *Z. phys. Chem.* 129 (1927), 305. — 7) GEFFKEN, *Z. phys. Chem.* 49 (1904), 257; daselbst weitere Literatur. — 8) HOFMEISTER u. SPIRO, *Arch. exp. Pathologie und Pharmak.* 28, 210. — 9) HOLLUTA u. MAUTNER, *Z. phys. Chem.* 127 (1927), 455. — 10) JAHN, *Z. phys. Chem.* 41 (1902), 257. — 11) KLEIN, *Kolloid.-Ztschr.* 29 (1921), 5; daselbst weitere Literatur u. Diskussion derselben. — 12) NEUBERG, *Biochem. Zeitschr.* 76 (1916), 107. — 13) NERNST, *Z. phys. Chem.* 38 (1901), 487. — 14) ROAF,

Proc. Roy. Soc. B. 77 (1906), 86. — 15) ROTHMUND, Z. phys. Chem. 33 (1900), 401 und 40 (1902), 611. — 16) ROTHMUND, Z. phys. Chem. 69 (1909), 523. — 17) Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, Leipzig 1907, daselbst zahlreiche Literaturangaben. — 18) ROTHMUND, Z. Elektrochem. 14 (1908), 532. — ROTHMUND u. WILSMORE, Z. Elektrochem. 7 (1901), 675. — 20) SETSCHENOW, Z. phys. Chem. 4 (1889), 117. — 21) SPIRO, Beiträge zur chem. Phys. u. Path. 4 (1903), 1300. — 22) SKIRROW, Z. phys. Chem. 41 (1902), 139. — 23) THORIN, Z. phys. Chem. 89 (1915), 657. — 24) J. TRAUBE, Ber. 17 (1884), 2294. — 25) J. TRAUBE, Ber. 42 (1909), 2185. — 26) J. TRAUBE, u. a. Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. X (1908), 22; ALEXANDER, Colloid Chemistry I (1926), 640; Wissenschaftl. Forschungsberichte 6 (1926), 67. — 27) J. TRAUBE, J. SCHÖNING u. L. J. WEBER, Ber. 60 (1927), 1808; Literatur, exp. Material u. theoretische Betrachtungen daselbst sowie in der zur gleichen Zeit erschienenen Abh. v. FREUNDLICH u. SLOTTMAN, Biochem. Zeitschr. 188 (1927), 101. — 28) WARBURG u. WIESEL, Pflügers Archiv 144 (1912), 465.

Berlin-Charlottenburg, Kolloid-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. März 1929.

Über die Löslichkeit von Arsentrisulfid und Arsenpentasulfid.

VON ROBERT HÖLTJE.

Mit 3 Figuren im Text.

Die Sulfide des drei- und fünfwertigen Arsens besitzen nach H. ROSE¹⁾ eine merkliche Löslichkeit in Schwefelwasserstoffwasser. ROSE hält es deshalb für erforderlich, bei quantitativen Bestimmungen nach der Fällung der Arsensulfide den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu vertreiben. Auch C. R. FRESSENIUS²⁾ hält an dieser Vorschrift fest. Dagegen folgt aus den Versuchen von C. FRIEDHEIM und P. MICHAELIS³⁾, daß As_2S_3 in Schwefelwasserstoffwasser unlöslich ist, wenn viel Salzsäure zugegen ist. Die letztgenannten Verfasser glauben, daß die Beobachtungen von ROSE vielleicht für schwächer saure Lösungen zutreffend seien, wo sie durch die Bildung von sulfarseniger Säure erklärt werden könnten. Nach ihren eigenen Beobachtungen halten sie die Existenz dieser Säure für wahrscheinlich. Daß Sulfoxysäuren des fünfwertigen Arsens in verdünnter Lösung beständig sein können, hat MC CAY⁴⁾ bewiesen. Der Versuch, ROSE's Beobachtungen mit der Bildung derartiger Säuren zu erklären, scheint demnach naheliegend zu sein.

Nun ist schon lange bekannt, daß die Sulfide des drei- und fünfwertigen Arsens auch in reinem Wasser eine Löslichkeit besitzen, die größer ist, als nach ihrer Beständigkeit gegen konzentrierte Salzsäure erwartet werden sollte.⁵⁾ Diese Eigentümlichkeit ist auf weitgehende Hydrolyse beider Ionen des gelösten Sulfids zurückzuführen. Über den Betrag der Hydrolyse liegen nur qualitative Angaben vor. Da das Verhalten der beiden Arsensulfide gegen reines und H_2S -haltiges Wasser für die analytische Chemie Interesse besitzt und möglicherweise auch Schlüsse auf die Existenz der

¹⁾ H. ROSE, Handb. d. analyt. Chemie II, 6. Aufl. (1871), 390.

²⁾ C. R. FRESSENIUS, Anleitg. z. quant. chem. Analyse 6. Aufl. I. (1875), 371.

³⁾ C. FRIEDHEIM u. P. MICHAELIS, Z. analyt. Chem. 34 (1895), 371.

⁴⁾ MC CAY, Z. anorg. Chem. 29 (1902), 36; MC CAY u. W. FORSTER, Z. anorg. Chem. 41 (1904), 452.

⁵⁾ GMELIN-KRAUT, 7. Aufl., Bd. III, 2 (1908), 471.

freien Sulfosäuren zuläßt, schienen einige quantitative Versuche über den Einfluß von H_2S auf die Löslichkeit von As_2S_3 und As_2S_5 lohnend.

Für die Löslichkeit des As_2S_3 in sehr verdünntem H_2S -Wasser hat W. BILTZ¹⁾ auf ultramikroskopischem Wege den Wert $2,1 \cdot 10^{-6}$ Mol pro Liter gefunden. Trotz dieser geringen Löslichkeit wurde bei den folgenden Versuchen zu ihrer Messung die analytische Methode gewählt. Durch geeignete Arbeitsweise ließen sich die Fehler der analytischen Bestimmungen so weit herabsetzen, daß die erreichte Genauigkeit den hier zu stellenden Anforderungen genügte.

Das fein zerriebene Sulfid wurde in einer Flasche von zwei Liter Inhalt mit dem Lösungsmittel bei 0° behandelt. Die Flasche

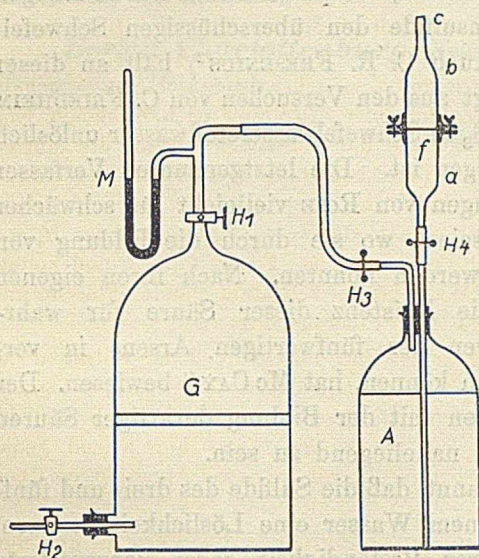


Fig. 1. Versuchsanordnung beim Filtrieren.

war mit einem Gummistopfen verschlossen, durch den ein Glasrohr bis auf den Boden, ein zweites bis eben in den Hals der Flasche führte. Auf die äußeren Enden der Glasrohre war starker Druckschlauch geschoben, der durch kräftige Quetschhähne verschlossen werden konnte. Die Flasche stand in einem Behälter mit schmelzendem Eis. Das Ganze wurde durch eine Schüttelmaschine tagsüber heftig bewegt, so daß gute Durchmischung des Flascheninhaltes und des Eiswassergemisches erfolgte. Über Nacht wurde die Flasche in einen Eisschrank gesetzt. Bei dieser Behandlung war die Lösung stets nach 1—2 Tagen gesättigt. Selbst wenn das Schütteln noch über 20 Tage fortgesetzt wurde, ging während dieser Zeit kein Arsen mehr in Lösung. Die gesättigte Lösung wurde vom festen Sulfid unter Anwendung von Druck abfiltriert. Die hierbei benutzte Anordnung ist in Fig. 1 schematisch dargestellt.

¹⁾ W. BILTZ, Z. phys. Chem. 58 (1907), 288.

Das Gefäß G war ein Gasometer aus starkwandigem Glas von vier Liter Inhalt. Es lief oben in ein Glasrohr mit Hahn (H_1) aus. Unten befand sich in der Seitenwand ein Tubus, in den ein zweiter Glashahn H_2 mit einem Gummistopfen fest eingesetzt war. Dieser Hahn konnte durch Druckschlauch mit der Wasserleitung verbunden werden. Die Wasseroberfläche im Gasometer war durch eine 2—3 cm dicke Schicht von Paraffinöl vor der Berührung mit dem Gasgemisch, das aus H_2 und H_2S bestand, geschützt. Die gereinigten Gase wurden nacheinander in den zunächst mit Wasser gefüllten Gasometer von oben her eingeleitet. Eine Teilung am Gasometer gestattete die Mischung in jedem gewünschten Verhältnis herzustellen. Nach der Füllung mit Gas wurde H_1 geschlossen. Ließ man nun durch H_2 Wasser einströmen, so wurde das Gas durch den Druck des Wassers zusammengepreßt. Dann wurde der Gasometer an den Druckschlauch der Flasche A , die die zu filtrierende Flüssigkeit enthielt, angeschlossen. Nach Öffnen von H_1 und von Quetschhahn H_3 drückte das Gas auf die Flüssigkeitsoberfläche in A und preßte die Flüssigkeit gegen das Filter f . Dieses befand sich in einem Ultrafiltrationsapparat nach THIESSSEN.¹⁾ Der Apparat besteht im wesentlichen aus zwei Glasstutzen a und b , zwischen denen sich eine Porzellan-siebplatte mit einem Membranfilter oder einem Ultrafilter nach ZSIGMONDY (von 4 cm Durchmesser) befindet. Metallringe mit Schrauben pressen die Stutzen gegeneinander. Gummiringe sorgen für Abdichtung und Schutz des Glases. Der kleine Apparat hält bis zu 5 Atm. Überdruck aus. Er war mit Druckschlauch an die Flasche angesetzt. Nach Öffnen des Quetschhahnes H_4 gelangte die Flüssigkeit in den Teil a , passierte das Filter, füllte b und konnte dann bei c aufgefangen werden. Während der Filtration standen Flasche und Filtergerät in Eis, aus dem nur das Rohr c herausragte.

Das Gasgemisch wurde stets so gewählt, daß während der Filtration der H_2S -Teildruck im komprimierten Gas dem H_2S -Druck der Lösung entsprach. An dem kleinen Quecksilbermanometer M , dessen geschlossener Schenkel mit Luft gefüllt war, konnte man den Druck des Gases hinreichend genau kontrollieren. Gewöhnlich wurde beim Filtrieren mit zwei Atmosphären Überdruck gearbeitet.

Die beschriebene Anordnung ermöglichte die Verwendung beliebiger dichter Filter. Man konnte auf diese Weise der Gefahr vorbeugen, daß kolloidal gelöstes Sulfid in das Filtrat gelangte. Versuche mit einer kolloidalen As_2S_3 -Lösung zeigten, daß die „Ultrafeinfilter schnell“ das kolloidal gelöste Sulfid quantitativ zurückhielten. Im Filtrat fand sich nur eine der „echten“ Löslichkeit des As_2S_3 entsprechende Menge Arsen. Der Arsengehalt des Filtrats änderte sich nicht, wenn bei diesen Versuchen an Stelle von „Ultrafeinfilter schnell“ das wesentlich feinere „Ultrafeinfilter mittel“ benutzt wurde. Der gefundene Arsengehalt war also bei Verwendung der Ultrafilter von der Porengröße des Filters unabhängig.

¹⁾ Zu beziehen von der Vereinigung Göttinger Werke.

Zur Bestimmung des gelösten Arsens bedurfte es einer Methode, nach der sich Mengen bis zu 2 mg Arsen auf möglichst einfache und schnelle Weise ermitteln ließen. Hierzu wurden die Erfahrungen von B. ORMONT¹⁾, ferner O. WINTERSTEINER und H. HANNEL²⁾, ferner G. NEWBERG³⁾ mit Erfolg herangezogen. Die Angaben dieser Autoren wurden durch eigene Versuche ergänzt, so daß schließlich folgende Arbeitsweise gewählt wurde:

Die mit NH_3 und H_2O_2 oxydierte Lösung wird auf 10–15 cm^3 eingengt und in einem 50 cm^3 -Erlenmeyerkolben gekocht, bis sie nicht mehr nach NH_3 riecht. Nun gibt man je nach der zu erwartenden Arsenmenge 3–5 cm^3 10%ige Schwefelsäure hinzu und engt auf 5 cm^3 ein. Das erreicht man in wenigen Minuten, wenn man das Erlenmeyerkölbchen über freier Flamme unter kräftigem Umschwenken erhitzt. Zur Reduktion der Arsensäure setzt man zu der konzentrierten Lösung 0,5–1 cm^3 einer 10%igen KJ-Lösung. Die Stärke der eintretenden Gelbfärbung liefert einen Anhaltspunkt für die vorhandene Arsenmenge. Man engt die Lösung über freier Flamme ein. Anfangs vertieft sich hierbei die Farbe in der Regel. Man setzt das Einengen fort, bis die Lösung hellgelb bis farblos geworden ist. Ihr Volum beträgt dann 2–3 cm^3 . Würde man jetzt noch stärker einengen, so würde das Jodid durch die konzentrierte Schwefelsäure oxydiert werden. Das ist zu vermeiden. Die konzentrierte hellgelbe Lösung wird sofort mit Wasser auf 10–15 cm^3 verdünnt und wieder auf 5–8 cm^3 eingengt. Hierbei verflüchtigen sich die letzten Reste freien Jods, und die Lösung wird völlig farblos. Man enge beim zweiten Mal nicht stärker ein, da sonst Jodausscheidung zu befürchten ist. Das erste und zweite Einengen dauert je 5 Minuten. Die von elementarem Jod befreite Lösung wird schnell auf Zimmertemperatur abgekühlt und die Hauptmenge der Säure mit NaOH neutralisiert. Dann gibt man Stärkelösung hinzu, prüft, ob die Lösung farblos bleibt, und neutralisiert den Rest der Säure durch Zusatz von festem NaHCO_3 im Überschuß. Nun fügt man aus einer Mikropipette oder -bürette⁴⁾ n/100-Jodlösung im Überschuß zu und titriert den Jodüberschuß mit n/100- As_2O_3 zurück. Man erkennt an der allmählichen Entfärbung der Jodstärke das Herannahen des Endpunktes besser, als wenn man direkt mit Jodlösung bis zur Blaufärbung titriert.

Es sei ausdrücklich bemerkt, daß diese Methode für die besondereren Verhältnisse bei den folgenden Versuchen ausgearbeitet wurde. Ihre Brauchbarkeit wurde nur für kleine Mengen Arsen bis zu 2 mg geprüft.

Nach der gegebenen Vorschrift wurden etwa 30 Bestimmungen mit bekannten Mengen Arsen ausgeführt, um die erreichbare Genauigkeit kennen zu lernen. Das Arsen wurde in Form von n/100- As_2O_3 -Lösung abgemessen. Das Ergebnis dieser Bestimmungen gibt Fig. 2 wieder. Auf der Ordinate sind die Abweichungen vom theoretischen Wert aufgetragen. Die Einzelwerte sind nacheinander in Richtung der Abszisse eingezeichnet, geordnet nach der angewandten Arsenmenge. Größere Fehler als $\pm 0,02$ mg As kamen bei den

¹⁾ B. ORMONT, Z. analyt. Chem. 67 (1926), 417.

²⁾ O. WINTERSTEINER u. H. HANNEL, Mikrochemie 4 (1926), 155.

³⁾ G. NEWBERG, Journ. Chem. Soc. 127 (1925), 1751.

⁴⁾ Einzelheiten über die Mikrojodometrie finden sich u. a. bei W. GEILMANN u. R. HÖLTJE, Z. anorg. u. allg. Chem. 167 (1927), 113.

Bestimmungen nicht vor, wenn die Arsenmenge kleiner als 1,5 mg war. Die durchschnittliche Abweichung vom richtigen Wert war wesentlich kleiner als der maximale Fehler.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen wurden zu einer Analyse 400 bis 500 cm³ Filtrat verwandt. Die Flüssigkeit wurde durch Eindampfen stark konzentriert und danach in der angegebenen Weise behandelt. Eine Reihe der in Fig. 2 enthaltenen Werte wurden unter Bedingungen, die den Verhältnissen bei den Löslichkeitsbestimmungen ganz entsprachen, gewonnen.

Die Bestimmung des H₂S im Filtrat geschah nur bei sehr kleinem H₂S-Gehalt jodometrisch, bei größerem Gehalt stets gravimetrisch durch Absorption des H₂S mit CuSO₄-Lösung und Überführung des ausgeschiedenen CuS in Cu₂S nach ROSE. Unmittelbar an das Ende des Filtrierapparates wurden mit Gummischlauch zwei hintereinander geschaltete Waschflaschen mit CuSO₄-Lösung angeschlossen, von denen die

erste gewogen war. Aus der Gewichtszunahme der ersten Waschflasche ergab sich die Menge der filtrierten Lösung, aus dem abgeschiedenen CuS die Menge des H₂S. Bei maßanalytischer Bestimmung des H₂S wurde das Filtrat in eine Pipette geleitet, der Pipetteninhalt zu überschüssiger NaHCO₃-haltiger n/100-Jodlösung gegeben und der Jodüberschuß mit n/100-As₂O₃ zurücktitriert.

As₂S₃ wurde durch Einleiten von H₂S in eine salzsaure Lösung von reinem As₂O₃ dargestellt. Der Niederschlag wurde mit H₂S-haltigem Wasser chlorfrei gewaschen, mit Alkohol nachgewaschen und bei 100° getrocknet. Gefunden: 38,9% S; ber. 39,1% S.

As₂S₅ wurde nach der im Handbuch von VANINO empfohlenen Vorschrift von NEHER dargestellt. Zu einer Lösung von reiner Arsensäure wurde unter ständigem Kühlen mit Eis langsam eiskalte Salzsäure gegeben und die Mischung schnell mit H₂S gesättigt. Der Niederschlag wurde zuerst mit H₂S-haltigem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet. Gefunden: 51,4% S; ber.: 51,7%. Das Präparat gab an CS₂ keine wägbaren Mengen S ab.

Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse, die durch Behandeln von As₂S₃ mit H₂S-Wasser erhalten wurden, sind in Tabelle 1 auf S. 400 zusammengestellt. Bei diesen Versuchen wurden ausschließlich Ultrafilter benutzt. Werte, die bei derselben Nummer unter a, b usw. aufgeführt sind, wurden aus ein und derselben Lösung, aber verschiedenen Anteilen des Filtrats erhalten. Zuweilen wurden die einzelnen Anteile a, b usw. unmittelbar nacheinander aufgefangen, zuweilen wurde zwischendurch die Filtration längere Zeit unterbrochen und die Probe erneut geschüttelt, um festzustellen, ob noch weiteres

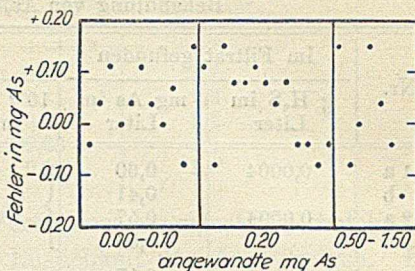


Fig. 2. Bestimmung kleiner Arsenmengen.

Sulfid in Lösung ging. Die H_2S -Konzentration wurde nur in einem der Anteile ermittelt, da kleine Unterschiede im H_2S -Gehalt keinen nennenswerten Einfluß auf das Ergebnis hatten. Aus Bestimmungen mit ähnlicher H_2S -Konzentration wurden Mittelwerte berechnet, die sich in Spalte 4—6 finden, in 4 und 6 umgerechnet auf 10^{-6} Mol/Liter.¹⁾

Tabelle 1.
Behandlung von As_2S_3 mit H_2S -Wasser.

| Nr. | Im Filtrat gefunden | | Mittelwerte | | |
|------|---------------------|----------------|-------------------------------|----------------|---------------------------|
| | g H_2S im Liter | mg As im Liter | 10^{-6} Mol H_2S im Liter | mg As im Liter | 10^{-6} Mol As im Liter |
| 1 a | 0,0004 | 0,60 | 12 | 0,54 | 7,2 |
| b | | 0,41 | | | |
| 2 a | 0,0004 | 0,57 | 12 | 0,54 | 7,2 |
| b | | 0,56 | | | |
| 3 | 0,0064 | 0,17 | 249 | 0,14 | 1,9 |
| 4 a | 0,0090 | 0,14 | | | |
| b | | 0,14 | | | |
| c | | 0,13 | | | |
| d | | 0,10 | | | |
| 5 a | 0,087 | 0,24 | 2 560 | 0,24 | 3,2 |
| b | | 0,23 | | | |
| c | | 0,25 | | | |
| 6 a | 0,75 | 0,24 | 22 000 | 0,28 | 3,7 |
| b | | 0,28 | | | |
| c | | 0,32 | | | |
| 7 a | 3,80 | 0,44 | 111 000 | 0,35 | 4,7 |
| b | | 0,27 | | | |
| c | | 0,38 | | | |
| 8 | 6,12 | 0,43 | 185 000 | 0,45 | 6,0 |
| 9 | 6,41 | 0,46 | | | |
| 10 | 6,43 | 0,45 | | | |
| 11 a | 6,50 | 0,44 | 191 000 | 0,42 | 5,6 |
| b | | 0,41 | | | |
| c | | 0,42 | | | |
| 12 | 8,96 | 0,50 | 263 000 | 0,50 | 6,7 |

Die in Tabelle 1 zusammengestellten Werte wurden nur durch Herbeiführung des Gleichgewichts von unten her erhalten. Es war wünschenswert, sie durch einige Versuche zu bestätigen, bei denen man von übersättigten Lösungen ausging. Zu diesem Zweck wurde H_2S im Überschuß zu wäßrigen Lösungen von As_2O_3 geleitet. Hierbei bildete sich As_2S_3 , das teilweise kolloidal gelöst blieb. Ohne Rücksicht hierauf wurde nach einigen Tagen durch „Ultrafeinfilter mittel“

¹⁾ Die Größenordnung 10^{-6} wurde gewählt, um später positive Logarithmen zu erhalten.

filtriert und im übrigen ganz wie früher verfahren. Die Ergebnisse dieser Versuche enthält Tabelle 2.

Tabelle 2.
Ultrafiltration von kolloidalen As_2S_3 -Lösungen.

| Nr. | Im Filtrat gefunden | | 10^{-6} Mol As im Liter |
|-----|----------------------|-------------------|------------------------------|
| | g H_2S im Liter | mg As im Liter | |
| 1 | 0,36 | 0,24 | 3,2 |
| 2 | 0,30 | 0,21 | 2,8 |
| 3 | 6,41 | 0,24 | 3,2 |
| 4 | 6,43 | 0,23 | 3,1 |
| 5 | 6,85 | 0,22 | 2,9 |

In Tabelle 3 sind einige Werte zusammengestellt, welche die Wirkung von Salzsäure auf die Löslichkeit des As_2S_3 zeigen. Bei diesen Versuchen wurde die Arbeitsweise so abgeändert, daß sie mehr den Verhältnissen bei der quantitativen Analyse entsprach.

Tabelle 3.
Fällung von As_2S_3 aus HCl-saurer Lösung.

| Nr. | Im Filtrat gefunden | | Mittelwerte | | Zeit des Stehens vor d. Filtrieren in Stunden |
|-----|----------------------|-------------------|-------------------|------------------------------|---|
| | g H_2S im Liter | mg As im Liter | mg As im Liter | 10^{-6} Mol As im Liter | |
| 1 | 0,3 | 0,11 | 0,15 | 2,0 | 1,5 |
| 2 | | 0,20 | | | 5,5 |
| 3 | | 0,13 | | | 32 |
| 4 | 6,1 | 0,12 | 0,16 | 2,1 | 1,5 |
| 5 | | 0,20 | | | 2,5 |
| 6 | | 0,15 | | | 32 |

Zu der Lösung von As_2O_3 wurde 1% HCl gegeben, mit H_2S -Gas gefällt und entweder sofort, oder nach längerem Stehen durch ein Schleicher-Schüll-Filter Nr. 589³ (Blauband) filtriert. Teils wurde vor dem Filtrieren die Hauptmenge des H_2S durch H_2 vertrieben, teils wurde die Lösung nach Sättigen mit H_2S verschlossen stehen gelassen. Durch Zusatz von HNO_3 beim Einengen des Filtrats wurde einer Verflüchtigung von $AsCl_3$ vorgebeugt. Einige Versuche hatten ergeben, daß hierzu wenige Tropfen HNO_3 genühten. Wie früher wurde auch hier bei 0° gearbeitet.

Bei Versuch 1 und 2 der Tabelle 1 wurde das Sulfid mit reinem Wasser behandelt und mit H_2S -freiem H_2 als Preßgas filtriert. Der gefundene H_2S kann hier nur von der Hydrolyse des gelösten Sulfids

herrühren. Seine Bildung läßt sich ohne Berücksichtigung von Ionenreaktionen durch die Bruttogleichung



wiedergeben. Aus Versuch 1 und 2 (Tab. 1) geht hervor, daß schon eine sehr geringe Konzentration des H_2S die Hydrolyse zum Stillstand bringt. Setzt man daher dem Lösungsmittel von vornherein kleine Mengen H_2S zu, so muß die Menge des gelösten Arsens stark zurückgehen (Versuch 3—4). Das ist auch der Fall, solange die H_2S -Konzentration klein bleibt. Wächst diese aber stark an, so nimmt die Löslichkeit des As_2S_3 wieder zu, wie aus Versuch 5—12 hervorgeht. Diese Erscheinung soll weiter unten im Zusammenhang mit ähnlichen Verhältnissen beim As_2S_5 behandelt werden.

Die von der anderen Seite des Gleichgewichts her erhaltenen Werte (Tabelle 2) stimmen für kleine H_2S -Konzentrationen mit den von unten her erhaltenen gut überein. Für konzentriertes H_2S -Wasser sind sie fast um die Hälfte kleiner. Eine Wiederholung dieser Versuche lieferte kein anderes Ergebnis. Eine ausreichende Erklärung für dieses Verhalten wurde bisher nicht gefunden.

Tabelle 4.

Behandlung von As_2S_5 mit H_2S -Wasser.

| Nr. | Im Filtrat gefunden | | Mittelwerte | | |
|-----|---------------------------------|----------------|---|----------------|---------------------------|
| | g H_2S im Liter | mg As im Liter | 10^{-6} Mol H_2S im Liter | mg As im Liter | 10^{-6} Mol As im Liter |
| a | | 0,63 | } | 0,66 | 8,8 |
| b | 0,001 | 0,69 | | | |
| c | | 0,65 | | | |
| 2 a | 0,020 | 0,17 | } | 0,13 | 1,7 |
| b | | 0,09 | | | |
| 3 a | 0,043 | 0,29 | } | 0,25 | 3,3 |
| b | | 0,24 | | | |
| c | | 0,22 | | | |
| 4 a | 0,31 | 0,40 | } | 0,37 | 4,9 |
| b | | 0,34 | | | |
| 5 a | 0,84 | 0,54 | } | 0,49 | 6,5 |
| b | | 0,44 | | | |
| 6 a | 2,79 | 1,00 | } | 1,05 | 14,0 |
| b | | 1,10 | | | |
| 7 a | 6,50 | 0,92 | } | 1,04 | 13,9 |
| b | | 1,14 | | | |
| c | | 1,06 | | | |
| 8 a | 6,75 | 0,97 | } | 0,93 | 12,4 |
| b | | 0,85 | | | |
| c | | 0,98 | | | |

Aus Tabelle 3 geht hervor, daß bei Gegenwart von HCl eine lösende Wirkung des H_2S nicht mehr feststellbar ist. Die Fällung des As_2S_3 ist nach 1—2stündigem Stehen „quantitativ“, einerlei ob die Lösung viel oder wenig H_2S enthält. Längeres Stehenlassen der Fällung bringt in analytischer Hinsicht also keine Vorteile.

Die Löslichkeit von As_2S_5 ist anscheinend bisher noch nicht gemessen worden. Tabelle 4 enthält die Werte, die durch Behandlung des Sulfids mit H_2S -Wasser und Filtration durch Ultrafilter erhalten wurden. Da eine rein wäßrige Lösung von Arsensäure mit H_2S kein As_2S_5 bildet, konnte hier die Einstellung des Gleichgewichts von oben her nur bei Gegenwart von Säure herbeigeführt werden. Zu diesem Zweck wurde eine verdünnte Lösung von Na_3AsS_4 mit so viel HCl versetzt, daß sie nach der Fällung 1% überschüssigen HCl enthielt. Danach wurde die Lösung entweder mit H_2S gesättigt, oder die Hauptmenge des gebildeten H_2S mit H_2 vertrieben. Die Lösung wurde durch ein „Blauband“-Filter von Schleicher & Schüll filtriert. Das Ergebnis dieser Versuche ist in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5.
Fällung von Na_3AsS_4 mit HCl.

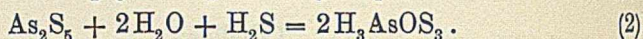
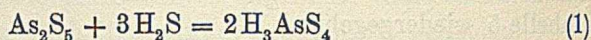
| Nr. | Im Filtrat gefunden | | Zeit des Stehens vor dem Filtrieren in Stunden |
|-----|----------------------|-------------------|--|
| | g H_2S im Liter | mg As im Liter | |
| 1 | 0,015 | 0,41 | 1,5 |
| 2 | 0,015 | 0,41 | 1,5 |
| 3 | 0,015 | 0,38 | 17 |
| 4 | 0,015 | 0,27 | 48 |
| 5 | 6,4 | 0,71 | 1,5 |
| 6 | 6,4 | 0,37 | 1,5 |
| 7 | 6,4 | 0,33 | 17 |
| 8 | 6,4 | 0,31 | 24 |
| 9 | 6,4 | 0,24 | 48 |

Aus den Versuchen geht hervor, daß beim As_2S_5 ganz ähnliche Verhältnisse herrschen wie beim As_2S_3 . Reines Wasser wirkt auf die Sulfide stärker lösend als verdünntes H_2S -Wasser. In konzentriertem H_2S -Wasser steigt die Löslichkeit wieder an. Diese Erscheinung tritt beim Pentasulfid noch stärker hervor als beim Trisulfid. Man kann, um die lösende Wirkung des H_2S noch weiter zu verfolgen, die H_2S -Konzentration nicht wesentlich über das angegebene Maß hinaus steigern, weil sich bei erneuter H_2S -Zufuhr

das Hydrat $\text{H}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in fester Form abscheidet. Der zugeführte H_2S wird dadurch wieder aus der Lösung entfernt.

Die Fällung von As_2S_5 aus einer Na_3AsS_4 -Lösung mit HCl (Tab. 5) wird offenbar vollständiger, wenn man die Lösung 1—2 Tage stehen läßt. Doch dürfte es zur „quantitativen“ Fällung für gewöhnlich genügen, über Nacht stehen zu lassen. Daß Entfernung des H_2S die Abscheidung des As_2S_5 begünstigt, läßt sich aus den Versuchen nicht entnehmen.

Wie beim Trisulfid wird auch beim Pentasulfid die lösende Wirkung des H_2S durch die Gegenwart von HCl aufgehoben. Führt man die Löslichkeit der Sulfide in H_2S auf die Bildung von freier Sulfosäure zurück, so läßt sich die Wirkung der HCl leicht mit einer Zersetzung der Sulfosäuren erklären. Denkt man sich die Säuren $\text{H}_3\text{AsO}_3\text{S}$, $\text{H}_3\text{AsO}_2\text{S}_2$, H_3AsOS_3 , H_3AsS_4 aus As_2S_5 und H_2S bzw. H_2O entstanden, so findet man, daß dabei nur die Bildung der beiden letztgenannten Säuren mit einem Verbrauch von H_2S verbunden ist:



Nun sind nach McCAY¹⁾ gerade diese beiden Säuren frei nicht beständig, während $\text{H}_3\text{AsO}_2\text{S}_2$ in „sehr verdünnter Lösung“ und $\text{H}_3\text{AsO}_3\text{S}$ in „verdünnter Lösung“ bestehen können. Da sich jedoch diese Angaben von McCAY auf ziemlich stark saure Lösungen beziehen, so schließen seine Versuche nicht aus, daß in sehr schwach sauren Lösungen auch die Säure H_3AsOS_3 existieren kann. Nimmt man versuchsweise an, daß die Reaktion (2) möglich und umkehrbar ist, so würde das Massenwirkungsgesetz annähernd die Beziehung liefern:²⁾

$$[\text{H}_3\text{AsOS}_3] = K \cdot [\text{H}_2\text{S}]^{0,5} \quad (3)$$

$$\log [\text{H}_3\text{AsOS}_3] = \log K + 0,5 \cdot \log [\text{H}_2\text{S}]. \quad (4)$$

Hiernach müßte man eine gerade Linie erhalten, wenn man $\log [\text{As}^{\text{v}}]$ ³⁾ gegen $\log [\text{H}_2\text{S}]$ aufträgt. Das ist in Fig. 3 unter Benutzung der Mittelwerte aus den Tabellen 1 und 4 geschehen. Man erkennt, daß sich die verschiedenen Werte einer Geraden zuordnen lassen. Dabei muß berücksichtigt werden, daß die relativen Fehler bei den Einzel-

¹⁾ McCAY, Z. analyt. Chem. 34 (1895), 728; McCAY u. W. FORSTER, Z. anorg. u. allg. Chem. 41 (1904), 460.

²⁾ Im folgenden ist zur Abkürzung des Textes mit $[\text{X}]$ die Konzentration von X, gemessen in Mol/Liter, bezeichnet.

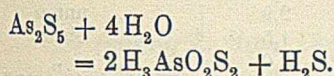
³⁾ $[\text{As}^{\text{III}}]$ bzw. $[\text{As}^{\text{v}}]$ bezeichnet die Konzentration an gelöstem Arsen.

bestimmungen infolge der geringen Löslichkeit der Sulfide groß waren. Eine rohe graphische Auswertung liefert für die erhaltene Gerade die Gleichung:

$$\log [As^V] = -4,60 + 0,34 \cdot \log [H_2S]. \quad (5)$$

Vergleicht man diese Gleichung mit der theoretisch abgeleiteten Gleichung (4), so sieht man, daß die gefundene Gerade nach der Theorie steiler verlaufen müßte.

Mit anderen Worten, die lösende Wirkung des H_2S ist nicht so groß, wie es nach (3) der Fall sein sollte. Es ist jedoch gar nicht zu erwarten, daß der durch Gleichung (2) wiedergegebene Vorgang der einzige ist, der bei Erhöhung von $[H_2S]$ stattfindet. Vielmehr wird er durch andere Vorgänge, besonders Hydrolysegleichgewichte, überlagert sein, bei denen mit einer Zunahme von $[H_2S]$ eine Abnahme von $[As^V]$ verbunden ist. Als Beispiel sei nur der Vorgang angeführt:



Beim Trisulfid dürften die Verhältnisse ähnlich wie beim Pentasulfid liegen. Die Zuordnung der Werte zu einer Geraden ist hier sogar noch besser als beim Pentasulfid. Als Gleichung für die gefundene Gerade ergibt sich angenähert:

$$\log [As^{III}] = -5,11 + 0,16 \cdot \log [H_2S].$$

Die lösende Wirkung des H_2S ist hier schwächer als beim Pentasulfid.

Die vorangehenden Überlegungen zeigen lediglich, daß das beobachtete Verhalten der Arsensulfide gegen H_2S -Wasser mit der Bildung freier Sulfosäuren in sehr verdünnter Lösung ausreichend erklärt werden kann. Sie enthalten aber nicht den Beweis, daß die gegebene Erklärung die einzig mögliche ist.

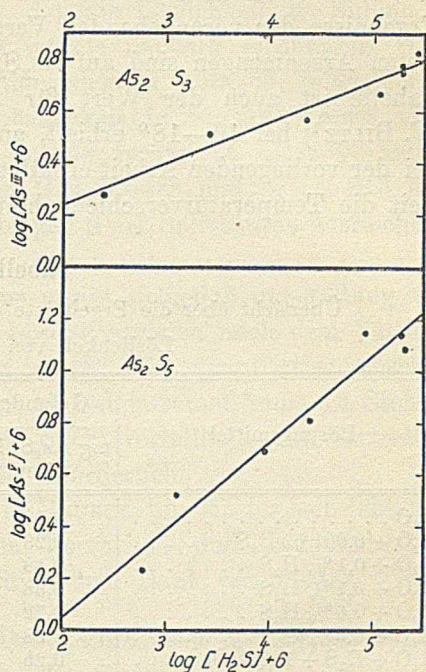


Fig. 3. Einfluß von H_2S auf die Löslichkeit der Arsensulfide.

Eine Berechnung von Löslichkeitsprodukten läßt sich mit Hilfe der gewonnenen Daten nicht vornehmen, weil die Konzentration der Ionen As^{III} und As^{IV} in schwach sauren Lösungen nicht bekannt ist. Qualitativ läßt sich sagen, daß diese Konzentration sehr klein sein wird und deshalb auch das Löslichkeitsprodukt einen äußerst geringen Wert besitzen muß.

Eine zusammenfassende Übersicht über die wesentlichsten Ergebnisse der vorangehenden Versuche enthält Tabelle 6. Die gelösten Arsenmengen sind auf As_2S_3 und As_2S_5 umgerechnet. In der Tabelle ist auch der Wert für die Löslichkeit des As_2S_3 , den W. BILTZ¹⁾ bei 16—18° erhielt, angeführt. Dieser Wert ist mit den bei der vorliegenden Arbeit erhaltenen Daten recht gut vereinbar, soweit die Temperaturverschiedenheit einen Vergleich zuläßt.

Tabelle 6.

Übersicht über die Ergebnisse der vorangehenden Versuche.
Löslichkeit von As_2S_3 bei 0°.

| Lösungsmittel | Gefundene Löslichkeit | | Einstellung des Gleichgewichts |
|-------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | mg As_2S_3 im Liter | 10^{-6} Mol As_2S_3 /Liter | |
| H_2O | 0,89 | 3,6 | von unten ²⁾ |
| $H_2O + 0,001\%$ H_2S | 0,23 | 0,9 | „ „ |
| $H_2O + 0,1\%$ H_2S | 0,48 | 2,0 | „ „ |
| $H_2O + 0,1\%$ H_2S | 0,38 | 1,5 | „ oben |
| $H_2O + 0,6\%$ H_2S | 0,72 | 2,9 | „ unten |
| $H_2O + 0,6\%$ H_2S | 0,38 | 1,5 | „ oben |
| $H_2O + H_2S + 1\%$ HCl | 0,25 | 1,0 | „ „ |
| Stark verdünntes H_2S -Wasser | 0,52 | 2,1 | W. BILTZ (16—18°) ¹⁾ |

Löslichkeit von As_2S_5 bei 0°.

| Lösungsmittel | Gefundene Löslichkeit | | Einstellung des Gleichgewichts |
|-------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | mg As_2S_5 im Liter | 10^{-6} Mol As_2S_5 /Liter | |
| H_2O | 1,36 | 4,4 | von unten |
| $H_2O + 0,002\%$ H_2S | 0,27 | 0,9 | „ „ |
| $H_2O + 0,1\%$ H_2S | 1,03 | 3,3 | „ „ |
| $H_2O + 0,7\%$ H_2S | 2,02 | 6,5 | „ „ |
| $H_2O + 0,001\%$ $H_2S + 1\%$ HCl | 0,56 | 1,8 | „ oben |
| $H_2O + 0,6\%$ $H_2S + 1\%$ HCl | 0,50 | 1,6 | „ „ |

¹⁾ W. BILTZ, Z. phys. Chem. 58 (1907), 291.

²⁾ „Von unten“ = Herbeiführung des Gleichgewichts von der ungesättigten Lösung her, „von oben“ = von der übersättigten Seite her.

Zusammenfassung.

Die Löslichkeit von As_2S_3 und As_2S_5 in Wasser und H_2S -Wasser bei 0° wird auf analytischem Wege ermittelt. Nach mehrtägigem Behandeln des Sulfids mit dem Lösungsmittel wird die Mischung unter Anwendung von Überdruck durch Ultrafilter filtriert, die auch kolloidal gelöstes Sulfid zurückhalten. Im Filtrat wird das gelöste Arsen nach einem besonders ausgearbeiteten jodometrischen Verfahren bestimmt. Es zeigt sich, daß die Löslichkeit der Sulfide in reinem Wasser wesentlich größer ist als in stark verdünntem H_2S -Wasser. In höherer Konzentration wirkt H_2S lösend, solange kein HCl zugegen ist. Die hohe Löslichkeit in reinem Wasser wird durch Hydrolyse der gelösten Sulfide verursacht. Das Verhalten der Sulfide gegen konzentriertes H_2S -Wasser und gegen HCl läßt sich mit der Bildung geringer Mengen freier Sulfo Säuren ausreichend erklären.

Für die quantitative Analyse ergibt sich, daß die Fällung von As_2S_3 mit H_2S aus HCl -saurer Lösung sogleich nach dem Sättigen der Lösung mit H_2S vollständig ist. Für die quantitative Abscheidung von As_2S_5 durch Ansäuern der Sulfoarseniatlösung ist Stehenlassen der gefällten Lösung über Nacht vorteilhaft. Ein Vertreiben des überschüssigen H_2S ist nicht erforderlich.

Herrn Geheimrat Prof. Dr. O. BRUNCK bin ich für sein lebhaftes Interesse an den vorstehenden Versuchen und freundliche Bewilligung von Institutsmitteln zu großem Dank verpflichtet.

Freiberg i. Sa., Chemisches Laboratorium der Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Mai 1929.

Die Abhängigkeit der Zahl der Kristallisationszentren von der Temperatur.

VON G. TAMMANN.

Die Eigentümlichkeit der Moleküle, bei ihrem Übergang in den Kristall anisotrop zu werden, wobei sich ihr skalares Kraftfeld in ein vektorielles, entsprechend dem zu besetzenden Gitter verwandelt, gibt den Schlüssel zum Verständnis des ausgeprägten Maximums der Zahl von Kristallisationszentren (Keimen) in Abhängigkeit von der Unterkühlung.

Die Geschwindigkeit des Überganges vom isotropen in den anisotropen Zustand wird wie alle Vorgänge im Molekül mit sinkender Temperatur abnehmen. Andererseits wächst mit der Unterkühlung die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Keimen. Infolgedessen kann sich unter gewissen Bedingungen ein Maximum der Zahl der Keime ausbilden.

Die Zunahme der Keimzahl mit der Unterkühlung.

Die Moleküle einer Flüssigkeit haben verschiedene lebendige Kräfte der Molekular- und der Atombewegung. In gewissen Bezirken häufen sich Moleküle kleinerer Energie, als dem Mittel der Energie der anderen Bezirke entspricht. Je größer die Energiedifferenz eines solchen Bezirks gegen den Mittelwert ist, desto geringer wird ihre Zahl. Von der Unterkühlung mag die Zahl der Bezirke gleicher Energiedifferenz unabhängig sein. Die Bezirke gleicher Energiedifferenz können verschiedene Molekülzahlen enthalten, doch soll im folgenden die Energiedifferenz als proportional der Molekülzahl im Bezirk betrachtet werden.

Durch die freiwerdende Schmelzwärme wird die Energie der Molekularbewegung in dem betreffenden Bezirk gesteigert. Wenn der Bezirk nur eine geringe Anzahl von Molekülen enthält, etwa 8, und 8 Moleküle zur Bildung eines Kristallisationszentrums notwendig sind, so genügt die freiwerdende Wärme bis fast zur Unterkühlung

$\Delta T_m = \frac{r}{c}$ hin, um die Temperatur des Bezirks über die des Schmelzpunktes zu heben. Hier bezeichnet r die Schmelzwärme und c die

spez. Wärme des Kristalls. Diese Unterkühlung beträgt für leicht schmelzbare Stoffe rund 100° . Bis zu dieser Unterkühlung können sich Keime in Bezirken abnorm kleiner Energien mit Molekülzahlen gleich der im Keim nicht bilden. Wenn aber die Molekülzahl in jenen Bezirken größer ist, als die im Keim, so können Keime in ihnen sich auch bei geringeren Unterkühlungen bilden, und zwar bei um so geringeren, je größer die Molekülzahl jener Bezirke ist, weil dann die überschüssigen Moleküle, welche nicht in den Keim gehen, die Kristallisationswärme aufnehmen.

Mit abnehmender Unterkühlung muß also die Energiedifferenz des Bezirkes, in dem sich ein Keim bilden kann, zunehmen. Da aber die Zahl der Bezirke um so geringer wird, je größer ihre Energiedifferenz und ihre Molekülzahl ist, so muß mit abnehmender Unterkühlung auch die Zahl der Keime abnehmen.

Nicht alle Bezirke gleicher Energiedifferenz ΔE gegen die mittlere aller Bezirke werden für die Bildung eines Keims gleich geeignet sein. Es wird hierzu noch auf die Anordnung der Moleküle im Bezirk nach ihren verschiedenen Energien ankommen. Die Zahl der geeigneten Bezirke mit gleichem ΔE -Werte kann also viel kleiner sein als die aller Bezirke dieses ΔE -Wertes. Auch die Zahl der Moleküle der geeigneten Bezirke wird schwanken, ihr Mittelwert sei N .

Die Zahl der Moleküle eines Keims sei n , gleich der Molekülzahl im Elementarkristall, 6, 8 oder ein Multiplum dieser Zahlen.

Bei Unterkühlungen, die größer als $\Delta T_m = \frac{r}{c}$ sind, kann $n = N$ sein, bei kleineren muß $n < N$ sein.

Die Wahrscheinlichkeit eines Moleküls mit einer Energie, die um mindestens ΔE kleiner ist als die mittlere Energie aller Moleküle, sei w . Dann sind die Wahrscheinlichkeiten, daß n oder N solcher Moleküle sich zusammenfinden:

$$w_n = (w)^n \quad \text{und} \quad w_N = (w)^N \quad \text{oder} \quad \frac{\log w_n}{\log w_N} = \frac{n}{N}.$$

Wenn die Keimzahlen ν in gleichen Zeiten und in gleichen Mengen proportional den Wahrscheinlichkeiten jener Molekülanhäufungen mit n und N Molekülen bei den Unterkühlungen ΔT und ΔT_m sind, so gelten:

$$w_n = b \cdot \nu_{\Delta T_m} \quad \text{und} \quad w_N = b \cdot \nu_{\Delta T}.$$

Da ferner für einen unveränderlichen ΔE -Wert N umgekehrt proportional der abnehmenden Unterkühlung ist, so gilt

$$\frac{n}{N} = \frac{\Delta T}{\Delta T_m}$$

und daher auch

$$\log \nu_{\Delta T} = \frac{\Delta T_m}{\Delta T} \log (b \cdot \nu_{\Delta T_m}) - \log b,$$

b hängt ab von der Natur der unterkühlten Flüssigkeit und wächst mit ihrer Masse und der Zeit der Unterkühlung, während $b \cdot \nu_{\Delta T_m} = w_n$, und daher unabhängig von der Masse ist.

Diese Gleichung gibt die Abhängigkeit der Keimzahl von der Unterkühlung bis in die Nähe des Maximums der Keimzahl des Piperin¹⁾ gut wieder. Zu ihrer eingehenderen Prüfung müßten bei jeder Unterkühlung, besonders für kleine Keimzahlen, die Zählungen mehrmals wiederholt werden, denn die relativen Streuungen der Keimzahlen sind bei kleinen Werten besonders groß. Bei jenen orientierenden Zählungen wurde die Wiederholung nicht ausgeführt.

In der folgenden Tabelle sind die Logarithmen der gefundenen und der berechneten Keimzahlen miteinander in verschiedenen Volumen von Piperin pro 10 Minuten verglichen.

$$T_m = 100^\circ.$$

| $\frac{\Delta T_m}{\Delta T}$ | 1,70 | 1,56 | 1,45 | 1,35 | 1,27 | 1,19 | 1,12 | |
|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------------------------------------|
| ν in 0,25 cm ³ . . . | — | — | 9 | 13 | 23 | 27 | 42 | |
| $\log \nu$ gef. | — | — | 0,95 | 1,11 | 1,36 | 1,43 | 1,62 | $\log b = - 3,96$ |
| $\log \nu$ ber. | — | — | 0,94 | 1,14 | 1,31 | 1,47 | 1,63 | $\log b \nu_{\Delta T_m} = - 2,10$ |
| ν in 0,50 cm ³ . . . | — | — | 11 | 16 | 25 | 31 | 54 | |
| $\log \nu$ gef. | — | — | 1,04 | 1,20 | 1,40 | 1,49 | 1,73 | $\log b = - 4,06$ |
| $\log \nu$ ber. | — | — | 1,02 | 1,22 | 1,39 | 1,56 | 1,71 | $\log b \nu_{T_m} = - 2,10.$ |
| ν in 1,2 cm ³ | 26 | 56 | 82 | 115 | — | — | — | |
| $\log \nu$ gef. | 1,41 | 1,78 | 1,91 | 2,06 | — | — | — | $\log b = - 4,98$ |
| $\log \nu$ ber. | 1,41 | 1,70 | 1,94 | 2,14 | — | — | — | $\log b \nu_{T_m} = - 2,10.$ |

Wenn mit wachsendem Druck der Schmelzpunkt ansteigt, so müßten bei zwei verschiedenen Drucken 1 und 1000 kg.cm⁻², aber gleichen Unterkühlungen, die Zahlen der Keime dieselben sein,

¹⁾ G. TAMMANN, Z. phys. Chem. 25 (1894), 451.

und wenn die Zeit des Überganges aus dem isotropen in den anisotropen Zustand Δz vom Druck ebenfalls unabhängig ist, so dürfte mit wachsendem Druck die Temperatur des Maximums der Keime sich nicht verschieben. Das trifft für Betol, Piperin und Papaverin auch angenähert zu.¹⁾

Die Abnahme der Keimzahl bei Unterkühlungen größer als T_m .

Der Übergang eines Moleküls aus dem isotropen in den anisotropen Zustand braucht eine gewisse mittlere Zeit Δz , welche mit sinkender Temperatur nach einer e -Funktion wächst. Die Anhäufungen von Molekülen abnorm kleiner Energie bestehen nur eine gewisse Zeit ΔZ , welche ebenfalls eine e -Funktion der Temperatur ist. Wenn $\Delta Z > \Delta z$ ist, wird die Zeitdauer des Anisotropwerdens die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Keimen nicht beeinflussen. Wenn aber $\Delta Z < \Delta z$, so verschwindet die zur Bildung eines Keims günstige Konstellation der Moleküle schon bevor es zu seiner Ausbildung kommt. Bei der Unterkühlung, bei der $\Delta Z = \Delta z$ wird, sinkt die Zahl der Keime nicht unvermittelt auf Null, sondern es wird sich ein mehr oder weniger scharf ausgeprägtes Maximum ihrer Zahl ausbilden, weil die wahren ΔZ - und Δz -Werte um ihre mittleren Beträge schwanken.

ΔZ und Δz nehmen beide als e -Funktionen mit wachsender Unterkühlung zu. Schneiden sich die beiden Kurven, so liegt bei der Unterkühlung ihres Schnittpunktes das Maximum der Zahl der Keime. Ist ΔZ immer größer als Δz , so hat die Zahl der Keime kein Maximum. In diesem Fall wächst die Zahl der Keime mit der Unterkühlung zuerst nach einer e -Funktion und dann von ΔT_m an langsamer mit der Unterkühlung an. Tritt auf der Keimzahl-Kurve ein Maximum auf, so wird bei dessen Temperatur $\Delta Z = \Delta z$. Das Maximum der Keimzahlen kann bei Unterkühlungen liegen, welche größer oder kleiner sind als ΔT_m .

Von der Natur der Stoffe hängt ΔZ wahrscheinlich nicht besonders stark ab, wohl aber Δz . Es ist zu erwarten, daß die Geschwindigkeit des Anisotropwerdens mit der Zahl der Atome im Molekül stark abnehmen wird, daß sie also in unterkühlten einatomigen Metallen am größten ist. Tritt ein Maximum der Zahl von Keimen auf, so kann der Stoff bei nicht zu großer linearer Kristallisationsgeschwindigkeit bei mehr oder weniger schneller Abkühlung so weit unterkühlt

¹⁾ M. HASSELBLATT, Z. anorg. u. allg. Chem. 119 (1921), 353.

werden, daß er als Glas erstarrt. Bei den Metallen ist dieser Zustand nicht erreichbar, weil ihre Atome zu schnell anisotrop werden.

Die Annahme des Anisotropwerdens der Moleküle bei der Kristallisation stützt sich auf folgende Erfahrungen:

1. Im Raumgitter entsprechen die Kraftfelder der Moleküle der Symmetrie des Raumgitters. In isotropen Zuständen sind sie entsprechend ganz anderen Gesetzen der elastischen Eigenschaften isotrop. Daher tritt bei der Kristallisation neben der Einordnung der Moleküle ins Raumgitter auch eine Änderung der Kraftfelder der Moleküle ein.

2. Die Kristallisationswärme kann in drei Glieder zerlegt werden.¹⁾ Die Wärmeentwicklung bei der Steigerung des inneren Druckes, die Differenz der potentiellen Energien der regellosen und der geordneten Molekülanordnung und die Wärmeentwicklung beim Übergang der Moleküle aus dem isotropen in den anisotropen Zustand. Die Berechnung des ersten Gliedes und die Schätzung des zweiten lehrt, daß das dritte etwa ein Drittel der Kristallisationswärme beträgt.

Auch beim absoluten Nullpunkt ist der Energieinhalt eines Stoffes als Glas größer als der desselben Stoffes in Form eines Kristalls.

Der anisotrope Zustand eines Moleküls ist aber nicht nur an seinen Verband im Raumgitter gebunden, sondern auch Moleküle, welche diesen Verband verlassen haben, können den anisotropen Zustand noch eine Zeitlang bewahren.

3. Die Keimzahl nimmt ab mit der Temperatursteigerung über den Schmelzpunkt vor ihrer Unterkühlung, und sie nimmt ab, je länger diese Temperatursteigerung andauerte. Für Piperonal²⁾ ist das durch Keimzählungen festgelegt worden. Hieraus folgt, daß beim Schmelzen nicht alle Moleküle sofort in denselben Zustand übergehen, sondern daß ein Teil derselben für die Keimbildung geeigneter bleibt, oder daß der Übergang aus dem anisotropen Zustand in den isotropen eine merkliche Zeit beanspruchen kann. Für den umgekehrten Vorgang darf daher ebenfalls eine Zeitabhängigkeit angenommen werden.

¹⁾ G. TAMMANN, Z. phys. Chem. 85 (1913), 273.

²⁾ OTHMER, Z. anorg. u. allg. Chem. 91 (1914), 209.

Keimzahl und Viskosität.

In folgender Tabelle sind zusammengestellt die Temperaturen der maximalen Zahl der Keime, die Schmelzpunkte und die Temperaturen, bei denen die Bewegung eines dünnen Drahts unter der Kraft von 0,09 g beim Erweichen des betreffenden Glases merklich wird.

| | Temperatur der max. Keimzahl | Schmelzpunkt | Temperatur des Beginns der Bewegung |
|----------------------------|------------------------------------|--------------|---|
| Piperin | 40 | 127 | 37 |
| Betol | 16 | 95 | -2 |
| Santonin | 40 u. 50 | 170 u. 120 | 46 |
| Narkotin | 140 | 175 | 65 |
| Allylthioharnstoff | -20 u. 0 | 74 u. 70 | -7 |
| Chlorurethan | 20 | 102 | 5 |
| Chinasäure | 50 | 161 | 37 |

Die Temperatur der maximalen Keimzahl liegt rund 90° unterhalb des Schmelzpunktes, also in der Nähe der Unterkühlung ΔT_m . Eine Ausnahme macht das Narkotin, bei dem Δz wohl besonders schnell mit der Unterkühlung wächst. Nur bei der Form des Allylthioharnstoffs, welche bei 74° schmilzt, liegt die Temperatur des Maximums der Keimzahl im Erweichungsintervall. Beim Piperin und Santonin liegt sie nur wenig über der Erweichungstemperatur des Glases, und bei den anderen Stoffen bei Temperaturen kleinerer Viskositäten.

Wohl nimmt mit stark anwachsender Viskosität die Zahl der Keime ab, aber ihre Maxima liegen bei sehr verschiedenen Werten der Viskosität, ein quantitativer Zusammenhang beider Eigenschaften besteht nicht. Nicht die stark wachsende Viskosität bedingt das Maximum der Keime, sondern die Geschwindigkeit des Übergangs aus dem isotropen in den anisotropen Zustand der Moleküle, welcher mit wachsender Viskosität zunimmt, ihr aber nicht proportional zu sein braucht.

Die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Korngröße.

Mit abnehmender Korngröße eines Kristalls sinkt sein Schmelzpunkt. Daher können sich bei Unterkühlungen, welche den Schmelzpunkt des Keims nicht erreichen, auch keine Keime halten. Der Schmelzpunkt des Keims kann um nicht mehr als 2° unter dem eines großen Kristalls liegen. Die Bestimmung des Schmelzpunktes von Kristallamellen verschiedener Dicke, von 15000 bis $800 \mu\mu$,

ergab für verschiedene Stoffe ein Sinken des Schmelzpunktes um 0,2 bis 0,9^o.¹⁾ Nimmt man die Kantenlänge eines Keims des betreffenden Stoffes zu 5 $\mu\mu$ an, so extrapoliert sich für ihn ein Schmelzpunkt, der um höchstens 2^o gegenüber dem großen Kristall erniedrigt ist. Das Unterkühlungsintervall, in dem keine Keime entstehen können, ist also sehr gering. Was auch durch direkte Versuche bestätigt wird. Beispielsweise wurden in 1 g flüssiger Laurinsäure sogar noch 0,4^o unterhalb des Schmelzpunktes Keime beobachtet, allerdings dauerte es mehrere Stunden, bis der erste Keim entstand.

Die Seltenheit der Keimbildung.

Die Zahl der Keime ist im Vergleich zur Zahl der Moleküle immer außerordentlich gering. An je mehr Bedingungen das Eintreten eines Ereignisses gebunden ist, desto seltener wird es eintreten. Folgende Schätzungen sollen zeigen, daß die Annahme von nur zwei Bedingungen hinreicht, um die Seltenheit der Bildung von Keimen zu verstehen.

Wenn zum Übergang in den anisotropen Zustand nur solche Moleküle befähigt sind, deren Energie unter einem gewissen Bruchteil x des Energie-Mittelwerts liegt, und die Wahrscheinlichkeit dieser Moleküle der MAXWELL-Verteilung der Molekülgeschwindigkeiten entspricht, so gilt

$$w_1 = \frac{2}{\sqrt{2}} [x \cdot e^{-x^2}]_0^x - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx.$$

Bei der Unterkühlung ΔT_m ist die Molekülzahl der Bezirke, in denen sich Keime bilden können, gleich der Molekülzahl im Keim, also gleich 8. Die Wahrscheinlichkeit w , daß 8 dieser Moleküle sich treffen, ist:

$$w = w_1^8.$$

Beträgt die mittlere Zeit der Bildung eines Keims, Δz , so ist ν die Zahl der Keime pro Sekunde im g-Mol:

$$\nu = 6 \cdot 10^{23} \frac{w^8}{\Delta z}.$$

In folgender Tabelle sind für einige Werte von x die Werte der beiden Glieder von w_1 die von w , w und ν angegeben.

¹⁾ TAMMANN u. MEISSNER, Z. anorg. u. allg. Chem. 110 (1920), 166.

| x | Glied 1 | Glied 2 | w_1 | w | $\nu (\Delta z = 1 \text{ sec})$ |
|------|---------|---------|---------------------|----------------------|----------------------------------|
| 0,07 | 0,0789 | 0,0788 | $1 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-32}$ | $6 \cdot 19^{-9}$ |
| 0,08 | 0,0902 | 0,0900 | $2 \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-30}$ | $16 \cdot 10^{-7}$ |
| 0,09 | 0,1014 | 0,1012 | $2 \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-30}$ | $16 \cdot 10^{-7}$ |
| 0,10 | 0,1128 | 0,1124 | $4 \cdot 10^{-4}$ | $6,6 \cdot 10^{-28}$ | $40 \cdot 10^{-5}$ |
| 0,20 | 0,2256 | 0,2227 | $2,9 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-21}$ | $30 \cdot 10^2$ |
| 0,30 | 0,3384 | 0,3286 | $9,8 \cdot 10^{-3}$ | $2,7 \cdot 10^{-17}$ | $162 \cdot 10^5$ |

Einer sehr großen Keimzahl von $16 \cdot 10^6$ pro Mol in einer Sek. bei ΔT_m (gleich 480000 in $0,1 \text{ cm}^3$ pro Minute) entspricht für $\Delta z = 1$ Sek. ein x -Wert von 0,3. Mit abnehmendem Δz nimmt x ab, für $\Delta z = 0,0001$ Sek. würde x aber immerhin noch 0,2 betragen. Wenn die mittlere Zeit der Bildung eines Keims $\Delta z = 1$ bis $0,0001$ Sek. beträgt, so reicht für die beobachtete Keimzahl die Annahme hin, daß die Keime sich aus Molekülkomplexen mit je 8 Molekülen bilden, deren Energien 3 bis 5 mal kleiner sind als die mittlere Energie solcher Komplexe.

Die Stufenregel.

Die Frage nach dem Auftreten von Kristallformen verschiedener Stabilität hat man bekanntlich dahin beantwortet, daß zuerst immer die instabilere und dann erst die stabilere Form auftritt.

Diese Behauptung ist eine ganz unbestimmte, denn man bleibt im Zweifel, ob diese Regel (bekannt als Stufenregel) dahin zu deuten ist, daß eine gewisse Zeitlang bei allen Unterkühlungen zuerst nur die Kristalle der instabilen und darauf erst solche der stabileren Form entstehen sollen, oder ob bei geringen Unterkühlungen die instabilen und erst bei größeren die stabileren entstehen sollen.

Da man nur von einer Wahrscheinlichkeit der Entstehung einer Kristallart sprechen darf, nicht von einem „entweder oder“, so wird man die gleichzeitige Entstehung von Keimen verschiedener Kristallarten, allerdings in verschiedener Anzahl, unter denselben Bedingungen zu erwarten haben.

Wenn es sich um die Bildung von Kristallarten derselben thermodynamischen Gruppe handelt, so nimmt die Schmelzwärme und mit ihr ΔT_m mit wachsender Stabilität um 10—20% zu. Dementsprechend wäre zu erwarten, daß bei gleichen Unterkühlungen und gleichen b -Werten die Zahl der Keime mit wachsender Stabilität abnimmt. Beispiele hierfür ließen sich anführen, doch ist eine eingehendere Prüfung dieser Beziehung erforderlich. Ihr Zutreffen würde lehren, daß die b -Werte verschiedener Formen angenähert gleich sind.

Etwas mehr ist über die Lage der maximalen Keimzahl für Kristallarten verschiedener Stabilität bekannt geworden. Wenn Δz mit wachsender Stabilität zunimmt, so sollte die Temperatur der maximalen Keimzahl für stabilere Formen tiefer liegen als für instabilere. In 8 Fällen trifft das 5 mal zu, aber in 3 Fällen findet sich auch die umgekehrte Lage des Maximums.¹⁾ Man darf also für die Abhängigkeit der Δz -Werte von der Stabilität eine bestimmte Regel nicht annehmen.

¹⁾ G. TAMMANN, Aggregatzustände, S. 234.

Göttingen, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Mai 1929.

Reines Aluminiumorthohydroxyd in gallertiger und feinpulveriger Form.

Von P. A. THIESEN und K. L. THATER.

Mit 2 Figuren im Text.

Aus den wasserreichen gallertigen Oxydhydraten des Aluminiums, die entstehen durch Fällung von Aluminiumsalzen mit Alkalien oder durch Hydrolyse unter gleichzeitiger Dialyse, sind die beigemengten basischen Salze sehr schwer, vielleicht überhaupt nicht, vollständig zu entfernen. Es sollte sich also empfehlen, das Auftreten solcher basischen Salze von vornherein zu vermeiden. Eine Möglichkeit dazu bietet die Zersetzung des Aluminiumäthyls durch Wasser. Dabei entsteht neben Oxydhydrat Äthyl, das leicht bereits bei niederen Temperaturen entfernt werden kann.

Es sollte nun versucht werden, durch Zersetzung des Aluminiumäthyls womöglich das wahrscheinlich wasserreichste der stöchiometrisch zusammengesetzten Oxydhydrate des Aluminiums, das Aluminiumorthohydroxyd $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ als reinen Körper zu fassen.

Um mit dem Auftreten und einer möglichst sicheren Identifizierung dieses Körpers wirklich rechnen zu dürfen, sind gewisse äußere Bedingungen der Zersetzung des Aluminiumäthyls von vornherein einzuhalten.

Einmal muß das Aluminiumäthyl wirklich rein sein und darf vor allem keine Hydrolysenprodukte durch Berührung mit Wasserdampf enthalten. Zweitens muß bei der Zersetzung des Aluminiumtriäthyls eine starke Erhitzung vermieden werden, die leicht zur Zersetzung eines zunächst entstehenden Hydroxyds führen könnte. Schließlich sollen die Partikeln des bei der Zersetzung auftretenden Produktes groß genug sein, um nicht so enge Poren einzuschließen, daß in ihnen capillare Kondensation von Wasserdampf eintreten könnte. Denn die Charakterisierung der herzustellenden Oxydhydrate sollte wenn möglich erfolgen durch Aufnahme von Dampfspannungs-Wassergehaltsisothermen (p - x -Diagramme), da dieses Verfahren bei wirklich mehrphasigen bzw. grobkörnigen, weitporigen Systemen sehr sichere Schlußfolgerungen erlaubt.

Diesen Bedingungen ließ sich im vorliegenden Falle durchweg genügen, z. T. unter Verwertung von Erfahrungen, die gesammelt waren bei der Darstellung definierter, stöchiometrisch zusammengesetzter Oxyhydrate des Eisens.¹⁾

Darstellung des Aluminiumtriäthyls.

Das Aluminiumtriäthyl wurde dargestellt durch Erhitzen von Quecksilberdiäthyl²⁾ mit Aluminiumfolie (0,05 mm stark) im Bombenrohr bei 140° während 8—10 Stunden.

Das entstandene Aluminiumtriäthyl wird in einer vollständig aus Glas bestehenden Apparatur zweimal destilliert. Die Ausbeute beträgt 50—60% der theoretisch möglichen. Da dieser Körper an der Luft sich zersetzt, geschieht das Umfüllen, Destillieren u. dgl. in einer Atmosphäre von trockener Kohlensäure unter Luftabschluß.³⁾ Im gut verschlossenem Gefäß unter CO₂ ist das Aluminiumtriäthyl einige Zeit unzersetzt haltbar.

Herstellung der Aluminiumoxyhydrate.

Das Aluminiumtriäthyl, eine hochsiedende farblose Flüssigkeit, zersetzt sich, in Wasser gebracht, sehr heftig unter Feuererscheinung. Die Zersetzung auf diese Weise vorzunehmen zur Erzielung wasserreicher definierter Oxyhydrate, empfiehlt sich nicht. Denn die durch die heftige Zersetzung bewirkte Erhitzung würde höchstwahrscheinlich die etwa auftretenden Hydroxyde teilweise zersetzen.

Demgemäß sollte das Aluminiumtriäthyl nur in großer Verdünnung mit dem Wasser in Reaktion treten. Dies ist auch deshalb zweckmäßig, weil Erfahrungen bei der Darstellung anderer Hydroxyde durch Hydrolyse metallorganischer Verbindungen lehrten, daß bei geringer Konzentration und nicht zu rascher Zersetzung der entstehende Niederschlag verhältnismäßig grobteilig auftritt.

Es wurden zur Erreichung dieses Zweckes zwei Verfahren angewandt, denen beiden gemeinsam ist, daß zur Verdünnung des Aluminiumtriäthyls nur Stoffe verwendet werden, die sich nach Darstellung der Oxyhydrate leicht entfernen lassen.

¹⁾ Noch nicht publizierte Ergebnisse einer Untersuchung von THIESSEN u. KÖPPEN; vgl. auch THIESSEN u. KANDELAKY: Chromi-äthylate, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 285, Einleitung, Anm. 3.

²⁾ Dem Hauptlaboratorium Ludwigshafen der I. G. Farbenindustrie, das uns durch Vermittlung von Herrn Prof. K. H. MEYER eine größere Menge des sehr giftigen Quecksilberdiäthyls herstellte, sind wir zu besonderem Dank verpflichtet.

³⁾ Einzelheiten vgl. bei K. L. THATER, Inaug.-Diss., Göttingen 1929.

Nach dem einen Verfahren wird das Aluminiumtriäthyl in reichlich absolutem Alkohol gelöst und die sehr verdünnte Lösung langsam in Wasser gegeben.

Das andere Verfahren beruht darauf, daß ein trockener Stickstoffstrom mit Dampf von Aluminiumtriäthyl beladen und in Wasser eingeleitet wird.

Nach beiden Verfahren läßt sich die Menge des Aluminiumtriäthyls, die in jedem Augenblick mit dem Wasser reagiert, leicht regulieren, und es läßt sich leicht vermeiden, daß bei der Reaktion lokale hohe Konzentrationen auftreten.

Zur Herstellung der alkoholischen Lösung benötigt man einen mit CaO und metallischem Ca scharf getrockneten Alkohol. In diesen wird in einer Atmosphäre aus Kohlensäure das doppelt destillierte Aluminiumtriäthyl langsam eingetropft. Unter Gasentwicklung und Erwärmung entsteht eine halb feste Substanz, die jedoch in überschüssigem absoluten Alkohol sich zu einer leicht opaleszenten Flüssigkeit löst. Vermutlich entsteht bei der Einwirkung von Aluminiumtriäthyl auf absoluten Alkohol unter Entwicklung von Äthan das Aluminiumtriäthylat, das in überschüssigem Alkohol gelöst bleibt.

Eine solche sehr verdünnte Lösung wird langsam in kaltes doppelt destilliertes Wasser (bei der zweiten Destillation im Goldkühler kondensiert) unter kräftigem Rühren eingetropft. Es entsteht zunächst ein opaleszentes Hydrosol von kolloider Tonerde. Dann scheidet sich ein feinflockiger, gallertiger Niederschlag ab, der durch Dekantieren leicht von der überstehenden, Alkohol enthaltenden Flüssigkeit abgetrennt und gewaschen werden kann.

Äußerlich wesentlich anders erscheint der Niederschlag bei der Zersetzung des mit Stickstoff verdünnten Dampfes von Aluminiumtriäthyl. Um überhaupt einen Stickstoffstrom mit einer ausreichenden Menge des Dampfes des hochsiedenden Aluminiumtriäthyls zu beladen, wird dieses in einem Gefäß aus Jenaer Glas, das elektrisch geheizt werden kann¹⁾, auf 120—130° erhitzt und der mit P₂O₅ scharf getrocknete und von Sauerstoff befreite Stickstoff hindurchgeleitet. Der so mit Aluminiumäthyl beladene Stickstoff wird durch ein möglichst kurzes Glasrohr von etwa 5—7 mm lichter Weite in ein Gefäß mit Wasser geleitet. Auf dem Wege kondensiert sich schon ein Teil des Aluminiumtriäthyls an den Wänden des

¹⁾ Einzelheiten vgl. bei K. L. THATER, Inaug.-Diss., Göttingen 1929.

Glasrohres, so daß der schließlich in das Wasser eintretende Gasstrom nur noch sehr wenig Aluminiumtriäthyl enthält.

Die Zersetzung ist äußerlich schon daran zu erkennen, daß das vorgelegte Wasser zu opalescieren beginnt. Nach einiger Zeit erscheint ein sehr feinpulveriger, körniger Niederschlag.

Nach gewisser Zeit muß man mitunter die Überleitung des Dampfes beenden, da das Aluminiumtriäthyl in dem Vorratsgefäß gelegentlich zu einer halbfesten Masse erstarrt. Diese Erscheinung tritt um so rascher ein, je höher das Aluminiumtriäthyl erhitzt wird.

Um eine zur Untersuchung genügende Menge des feinkörnigen Bodenkörpers zu gewinnen, wird der geschilderte Prozeß einige Male mit frischem Aluminiumtriäthyl wiederholt und die Niederschläge aus den einzelnen Vorlagen gesammelt.

Charakterisierung der Oxyhydrate.

Zur Charakterisierung der Bodenkörper wurden an ihnen die Dampfspannungs-Wassergehaltsisothermen ($p-x$ -Diagramme) aufgenommen. Dazu wurde den Niederschlägen portionsweise Wasserdampf entzogen und die Abnahme ihrer Gewichte festgestellt unter gleichzeitiger Feststellung des Ganges der Dampfspannung. Es wurde dazu eine Einrichtung benutzt, die von BROR GUSTAVER¹⁾ für Adsorptionsmessungen angegeben worden war und von BACHMANN und MEIER²⁾ mit Erfolg nach einigen Abänderungen zur Aufnahme von $p-x$ -Kurven angewandt wurde.³⁾ Dieses Verfahren bietet gegenüber den Methoden von VAN BEMMELLEN und von ZSIGMONDY, BACHMANN und STEVENSON⁴⁾ den Vorteil einer Aufnehmbarkeit der gesamten Kurven in sehr kurzer Zeit. Damit wird u. a. der Gefahr vorgebeugt, daß die empfindlichen Bodenkörper durch Altern sich verändern. Um aus dem $p-x$ -Diagramm einwandfreie Schlüsse ziehen zu können, ist allerdings die oben bereits erwähnte Bedingung zu erfüllen, daß die zu untersuchenden Niederschläge keine so engen Poren enthalten, daß Capillarkondensation eintritt. Ist diese Bedingung erfüllt, so muß sich in der $p-x$ -Kurve das Vorhandensein eines Hydrates beim Unterschreiten von dessen Dampfspannung bei

¹⁾ BROR GUSTAVER, Koll.-Beih. 15 (1922), 241.

²⁾ W. BACHMANN u. L. MEIER, Z. anorg. u. allgem. Chem. 168 (1927), 66.

³⁾ Auch zur Charakterisierung der kristallisierten Äthylate von Eisen und Chrom wurde dieses Prinzip mit Erfolg bereits angewandt, vgl. THIESSEN u. KOERNER, Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1928), 69; THIESSEN u. KANDELAKI, Chromi-äthylate, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 285.

⁴⁾ ZSIGMONDY, BACHMANN u. STEVENSON, Z. anorg. Chem. 75 (1912).

einer bestimmten, konstanten Temperatur in dem Auftreten einer Stufe äußern. Der bei der sprungweisen Änderung der Dampfspannung ermittelte Wassergehalt des untersuchten Körpers ergibt dann die Zusammensetzung des Hydrates.

Zunächst wurden die Bodenkörper untersucht, die sich ergaben bei der Hydrolyse der absolut alkoholischen Lösung des Aluminiumtriäthyls.

Im ersten Falle (Präparat 1) wurde der Niederschlag abfiltriert und kurz bei 40—45° im Wasserbadrockenschrank vorgetrocknet. Der gallertige Körper enthielt in diesem Moment 69,2% Wasser und wurde in diesem Zustande zur Aufnahme des p - x -Diagramms verwendet. Ein anderer ebenfalls durch Zersetzung der alkoholischen Lösung von Aluminiumtriäthyl gewonnener Niederschlag wurde zunächst etwa zwei Monate unter Wasser stehen gelassen. Die ursprünglich feinflockige, gallertige Substanz wurde dabei hornartig-körnig. Sie wurde nach dem Abfiltrieren filterfeucht zur Aufnahme des p - x -Diagramms verwendet.

Bei den Präparaten 1 und 2 zeigt die Kurve in dem Gebiet, in dem definierte Hydrate liegen sollten, keine deutliche diskontinuierliche Änderung. Vermutlich wurde die Zersetzung etwa vorhandener Hydrate überlagert durch die Entleerung ultramikroskopischer Poren.¹⁾

Ein entsprechend dem Präparat 2 hergestellter und vorbehandelter Niederschlag wurde nun nach dem Abfiltrieren auf dem Papierfilter in der Kälte an der Luft eintrocknen lassen.

Die lufttrockene Substanz (Präparat 3) enthielt 42,9% Wasser. Als mit diesem Präparat bei 17° die p - x -Kurve aufgenommen wurde, zeigte die Dampfspannung bei etwa 7 mm Wasserdampfspannung eine sehr deutliche Stufe (vgl. Fig. 1). Diese liegt bei einem Wassergehalt der Substanz, der einer Zusammensetzung von 3,05 Mol H_2O auf 1 Mol Al_2O_3 entspricht.

Schließlich wurde der Bodenkörper untersucht, der entstand bei der Hydrolyse des mit Stickstoff stark verdünnten Dampfes von Aluminiumtriäthyl. Diese feinpulverige Substanz (Präparat 4) war

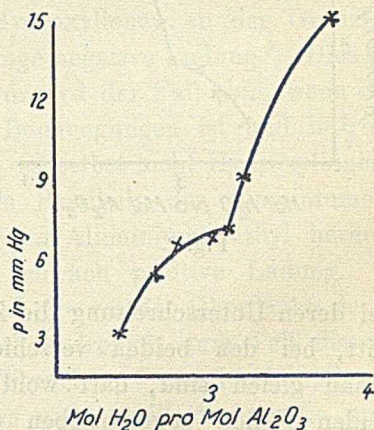


Fig. 1.

¹⁾ Vgl. die Anmerkung am Schluß der Arbeit.

gesammelt aus den Niederschlägen mehrerer Vorlagen (s. o.) und wurde mit Wasser kurz aufgeköcht, um womöglich die Teilchen zu vergrößern und dann abzentrifugiert. Das Präparat zeigte, in Wasser suspendiert, einen sehr deutlichen Schliereneffekt, ähnlich wie in feinteiligen Suspensionen von Kaolin; die Partikeln sind also anisodimensional, vermutlich kristalline Blättchen. Das starke Funkeln der Teilchen im Ultramikroskop spricht ebenfalls dafür. Die Substanz enthält nach dem Filtrieren und Lufttrocknen in der Kälte 45,6% Wasser. Das bei 17° mit dieser Substanz aufgenommene

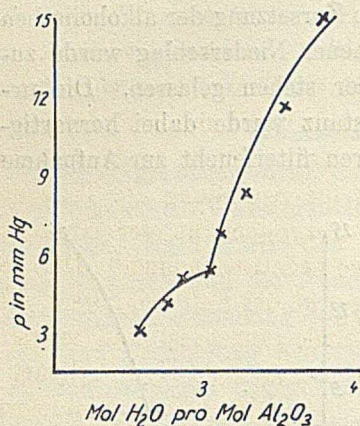


Fig. 2.

p-x-Diagramm zeigt eine Stufe im Gang der Dampfspannung bei etwa 5 mm (Fig. 2). Der Wassergehalt der Substanz am Knickpunkt der Kurve entspricht einer Zusammensetzung von 3 Mol H₂O auf 1 Mol Al₂O₃.

Man erhält also durch die vorsichtige Hydrolyse von Aluminiumtriäthyl das Aluminiumorthohydroxyd, das nach der Art der Herstellung sehr rein ist und insbesondere keine elektrolytartigen Beimengungen enthält.

Daß die Dampfspannungen, bei deren Unterschreitung die Zersetzung des Orthohydroxydes eintritt, bei den beiden verschieden dargestellten Präparaten nicht genau gleich sind, darf wohl den verschiedenen Korngrößen in beiden Fällen zugeschrieben werden, da im Gebiet sehr kleiner Partikeln die Dampfspannung von der Teilchengröße abhängt.

Es könnte noch fraglich sein, ob das Orthohydroxyd bei der Hydrolyse des Aluminiumtriäthyls sofort entsteht, oder ob es sich erst im Laufe eines Alterungsvorganges zu dieser Verbindung ordnet. Röntgenaufnahmen werden darüber hoffentlich Aufschluß geben.

Es liegt weiterhin nahe zu untersuchen, ob ein weiterer Abbau unter Erniedrigung der Dampfspannung, vielleicht bei höherer Temperatur als 17°, über andere definierte Hydrate geht. Im vorliegenden Falle konnte dies aus äußeren Gründen nicht durchgeführt werden. Sowie genügend Ausgangsmaterial vorliegt, soll die Untersuchung in dieser Richtung fortgesetzt werden.

Die nach der Art der Darstellung große Reinheit des vor-

liegenden Aluminiumorthohydroxydes erlaubt die Möglichkeit, Aufschluß zu gewinnen darüber, wie weit dieser Körper als Base angesehen werden kann. In einer wäßrigen Suspension dieser Verbindung die Hydroxylionenkonzentration unmittelbar festzustellen, verspricht indes kaum Aussicht auf Erfolg wegen der sehr geringen Löslichkeit des Orthohydroxydes. Die potentiometrische Messung ergab die p_H -Werte des Wassers. Dagegen kann man aus der Richtung der Wanderung der Teilchen im elektrischen Potentialgefälle einen Schluß auf die Basizität ziehen.

Partikeln, die in elektrolytfreiem Wasser zerteilt sind und nicht mit dem Zerteilungsmittel chemisch reagieren oder in Wasser dissoziieren, sind durchweg negativ geladen, wandern also zur Anode. Dies ist der Fall z. B. bei reinem Gold, Quarz, aber auch bei den Teilchen sehr reiner Eisenoxydhydrosol¹⁾, die durch Hydrolyse von Ferriäthylat dargestellt wurden. In diesen Fällen, in denen wesentlich nur die Ionen des Wassers für die Aufladung der Teilchen in Betracht kommen, werden die Hydroxylionen an der Grenzfläche adsorbiert und bewirken eine geringe negative Ladung.²⁾ Dies sollte also auch beim Aluminiumorthohydroxyd der Fall sein, wenn dieses selbst frei von elektrolytartigen Beimengungen ist und in reinem Wasser aufgeteilt wird, und wenn es selbst nicht Hydroxylionen abgibt. Tatsächlich zeigen aber die Partikeln des Aluminiumorthohydroxyds, das durch Hydrolyse von Aluminiumtriäthyl hergestellt wurde, in reinem Wasser eine schwach positive Ladung. Dies möchten wir dadurch erklären, daß die an der Oberfläche der Partikeln sitzenden Moleküle des Orthohydroxyds zum Teil dissoziiert sind (im Sinne der klassischen Theorie). Das Aluminiumion verbleibt im Verbände des Teilchens und erteilt diesem die positive Ladung, während das entsprechende Hydroxylion als kompensierendes Ion in die äußere Belegung der Doppelschicht übergeht. Wir dürfen demnach das in Wasser suspendierte reine Aluminiumorthohydroxyd als Base ansehen.

Zusammenfassung.

1. Durch Zersetzung von reinem Aluminiumtriäthyl in absolut alkoholischer Lösung oder in Dampfform mit Wasser werden reine Oxyhydrate des Aluminiums gewonnen.

¹⁾ THIESSEN u. KOERNER, Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 116.

²⁾ Die Ursache der bevorzugten Adsorbierbarkeit der Hydroxylionen liegt vielleicht in ihrem starken Dipolmoment.

2. Es werden Bedingungen mitgeteilt, unter denen das definierte reine Aluminiumorthohydroxyd $\text{Al}(\text{OH})_3$ in gelartiger oder feinpulveriger Form entsteht. Die Charakterisierung erfolgt durch Aufnahme der Dampfspannungs-Wassergehaltisotherme (p - x -Diagramm).

3. Das reine Aluminiumorthohydroxyd erweist sich in Wasser als Base.

Anmerkung zu vorstehender Arbeit bei der Korrektur.

DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen der Präparate 1, 2 und 4 ergaben deutliche Interferenzen. Das Röntgendiagramm des Präparates 4, das durch eine Stufe im p - x -Diagramm sich als Körper von der Zusammensetzung $\text{Al}(\text{OH})_3$ erweist ist identisch mit dem der etwa 4 Wochen alten Präparate 1 und 2, die in frischem Zustande keine Stufe im p - x -Diagramm zeigten. Das Interferenzmuster dieser Präparate entspricht nicht dem des Hydrargillits, sondern dem von J. BÖHM, Ber. 149, Tafel I, Fig. 7 mitgeteilten Diagramm. Dies gehört zu einem feinpulverigen Körper [J. BÖHM, Ber. 149 (1925), 208], der nach Fällung einer heißen Lösung von AlCl_3 mit NH_3 und sorgfältigem Auswaschen 6 Monate lang unter Wasser bei gewöhnlicher Temperatur alterte, und zunächst etwas Bauxit beigemischt enthielt. Seinem Wassergehalt nach erreichte der genannte Körper die Zusammensetzung $\text{Al}(\text{OH})_3$ nicht ganz, was vermutlich auf den beigemischten, von J. BÖHM vor der Aufnahme des Röntgendiagrammes entfernten Bauxit zurückzuführen ist.

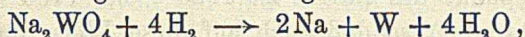
*Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität,
Mai 1929.*

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Mai 1929.

Die Reduktion von Alkaliwolframaten mit Wasserstoff.

Von J. A. M. VAN LIEMPT.

Von V. SPITZIN ist angegeben worden¹⁾, daß neutrales Na_2WO_4 sich beim Glühen in Wasserstoff während einer Stunde schon bei 900°C nach der folgenden Gleichung umsetzt:



wobei Na und H_2O sich verflüchtigen und W quantitativ zurückbleibt.

Da dieses Resultat nicht in Übereinstimmung war mit unserer langjährigen Praxis auf diesem Gebiet, haben wir dieselben Versuche wiederholt bei verschiedenen Temperaturen.

Dabei wurde über vollkommen trockenes, reines, neutrales Na_2WO_4 (je rund 4 g) bei verschiedenen Temperaturen während einer Stunde reiner Wasserstoff geleitet.²⁾ Bis 1000° wurde mit einem Pt-Schiffchen, bei 1100° mit einem Mo-Schiffchen gearbeitet. Die Temperaturmessung geschah mit einem Pt-PtRh-Thermoelemente, das bei jeder Messung so kurz wie möglich in der reduzierenden Atmosphäre verweilte und nachher auf Konstanz nachgeprüft wurde. Die Wasserstoffgeschwindigkeit war 10 l/min.; der Durchmesser des Porzellanrohres war 35 mm; der Ofen war ein Molybdänofen mit Mischgas. Nach der Erhitzung wurde zurückgewogen, der Inhalt der Schiffchen mit Wasser aufgelaugt und im Filtrat das Verhältnis Na_2O zu WO_3 bestimmt.

Die Ergebnisse findet man in folgender Tabelle. Bei quantitativer Reduktion des Na_2WO_4 zu W beträgt der prozentuelle Gewichtsverlust 37,4 %.

| Temperatur in $^\circ\text{C}$ | Prozentueller Gewichtsverlust in % | Analyse vom Filtrat |
|-----------------------------------|--|---|
| 700 | 2,34 | 1 Na_2O zu 0,915 WO_3 |
| 800 | 4,29 | 1 Na_2O zu 0,945 WO_3 |
| 900 | 7,30 | 1 Na_2O zu 0,92 WO_3 |
| 1000 | 24,4 | 1 Na_2O zu 0,929 WO_3 |
| 1100 | 36,4 | Spur Na_2O nebst Spur WO_3 |

¹⁾ V. SPITZIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 148 (1925), 69; Z. anal. Chem. 75 (1928), 440.

²⁾ V. SPITZIN arbeitet mit rund 0,5 g. Wir fanden aber, daß dies keinen Einfluß auf die Resultate hat.

Aus der Tabelle geht hervor, daß unterhalb 1100° C die Reduktion nur unvollkommen ist: erst bei 1100° C tritt völlige Reduktion ein. Der unzersetzte Teil zeigt stark alkalische Reaktion, was auch mit der Analyse in Übereinstimmung ist. Dies läßt sich leicht erklären, falls man der Reaktion die folgende Gleichung zugrunde legt:



welche auch an sich wahrscheinlicher ist als die von SPITZIN angegebene Reaktion, welche freies Natrium nebst Wasserdampf entstehen läßt.

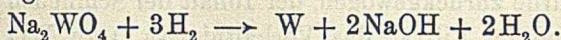
Der Siedepunkt des NaOH ist 1388°; bei 1100° beträgt der Dampfdruck 94 mm¹⁾, so daß auch auf diese Weise das Verschwinden des Natriums zu verstehen ist.

Die Schiffchen werden sehr stark angegriffen; dies ist nicht der Fall beim Schmelzen von reinem Na₂WO₄, wohl aber von NaOH. Ganz verschieden von Na₂WO₄ verläuft die Reduktion beim K₂WO₄. Das K₂WO₄ kann bis 1000° C (Schmelzpunkt 926° C) erhitzt werden, ohne jede Änderung. Bei 1050° fängt es an zu verdampfen, aber den verdampften Teil findet man unverändert an einer kälteren Stelle des Ofenrohres abgesetzt.

Herrn J. v. UDEN bin ich für seine Hilfe bei der Ausführung dieser Messungen zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

Na₂WO₄ wird bei höheren Temperaturen von H₂ reduziert nach der Gleichung:



Erst bei 1100° ist die Reduktion quantitativ. K₂WO₄ wird von H₂ nicht reduziert.

¹⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN 1923. II, 1347.

Eindhoven (Holland), Physikalisch-chemisches Laboratorium der Philips' Glühlampenfabriken A.-G., Mai 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Mai 1929.

Die Reduktion von Cuprochlorid.

VON SAILENDRA NATH SEN.¹⁾

GRÖGER²⁾ stellte reines Cuprooxyd dar, indem er eine Lösung von Cuprochlorid in eine starke Lösung von Kochsalz mit überschüssigem Natriumhydroxyd und saurem Kaliumtartrat eintropfen ließ. Der so erhaltene gelbe Niederschlag wurde mit Natriumchloridlösung und Wasser gewaschen und verwandelte sich dabei in ein gelbbraunes Pulver.

NEOGI³⁾ erhielt einen Kupferspiegel auf Glas durch Reduktion von Fehling'scher Lösung in Gegenwart eines großen Überschusses von Formaldehyd.

Es sind Versuche gemacht worden, metallisches Kupfer auf Glas abzuscheiden durch Reduktion von Cuprochlorid in Gegenwart von Kalium-Natriumtartrat unter Zusatz von Formaldehyd. Ein Überschuß von diesem befördert die Abscheidung des Kupfers auf dem Glase nicht, sondern erzeugt gelbe Niederschläge von Cuprooxyd, die beim Erhitzen auf dem Wasserbade bald gelbbraun und schließlich rot werden.

Versuche.

Cuprochlorid, das aus Cuprioxyd, Kupferdrehspänen und Chlorwasserstoffsäure hergestellt war, wurde sorgfältig mit destilliertem Wasser gewaschen und mit Ammoniumhydroxyd in eine gesättigte Lösung übergeführt. Ein sorgfältig gereinigtes und mit Ammoniakwasser ausgewaschenes Reagenzglas wurde zur Hälfte mit dieser ammoniakalischen Cuprochloridlösung gefüllt, mit 1 cm³ einer gesättigten Lösung von Kalium-Natriumtartrat versetzt, geschüttelt und mit Formaldehyd von 40% versetzt, worauf man gut durchmischte, bis eine vollkommen grüne Färbung erreicht war. Man muß dafür Sorge tragen, daß Formaldehyd nicht im Überschuß vorhanden ist, weil dann Fällung eintreten kann. Das Reagenzrohr wird nun in siedendes Wasser eingetaucht. Die Reduktion beginnt

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL-Berlin.

²⁾ GRÖGER, Z. anorg. Chem. 31 (1902), 326.

³⁾ NEOGI, Z. anorg. Chem. 59 (1908), 213.

nach einer halben Stunde und nach einigen weiteren Stunden hat sich kristallinisches Kupfer an den Wänden des Gefäßes abgeschieden. Das Reagenzrohr wird dann aus dem Bad herausgenommen und die blaue Lösung abgegossen. Verschiedene solche Rohre wurden mit destilliertem Wasser ausgewaschen und zerbrochen, worauf man eine Probe des abgeschiedenen Kupfers auf einem gewogenen Uhrglas sammelte. Man trocknete das Kupfer 2—3 Minuten auf einem Dampfbad und bewahrte es im Exsiccator auf. Dann wog man es und wiederholte die Operation, bis das Gewicht konstant war. Durch Behandlung mit Salpetersäure und Erhitzen führte man die Probe in schwarzes Kupferoxyd über. 0,2410 g der Probe ergaben 0,2921 g CuO.

Bengal (Indien), Rajshahi College, Chemisches Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Februar 1929.