

Zur Kenntnis hochschmelzender keramischer Massen.

Eine Untersuchung über die Systeme Kaolin-Tonerde-Feldspat und Kaolin-Zirkondioxyd-Feldspat.

Von ROBERT SCHWARZ und ERICH REIDT.

(Die optischen Untersuchungen von K. CIUDOBA-Bonn.)

Mit 7 Figuren im Text.

Die hochschmelzenden keramischen Werkstoffe kann man in drei Klassen einteilen: 1. Chemisch einheitliche Verbindungen mit hohem Schmelzpunkt wie MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC , BN . 2. Reine Tone oder Kaoline, deren natürlicher Erweichungspunkt durch Zusatz von Aluminiumoxyd (in Form von Korund, Bauxit oder gefällter Tonerde) in die Höhe gesetzt wird, (Typus der MARQUARDT'schen Masse). 3. Tonerdehaltige Tone oder Kaoline mit gleichzeitigem Gehalt an einem Flußmittel (Typus der Pythagorasmasse).

Rein physikalisch unterscheiden sich die drei Klassen dadurch, daß das Rohmaterial von Natur aus im ersten Fall unplastisch, in den beiden anderen Fällen plastisch ist, ferner in der Weise, daß das Werkstück nach einem Brande bei der Temperatur der technisch in Frage kommenden Öfen (etwa 1450°) in den beiden ersten Fällen porös, im Fall 3 dicht, d. h. gasundurchlässig ist.

Was die wissenschaftlichen Grundlagen der einzelnen Klassen anlangt, so ist das der Klasse 2 zugrunde liegende Zweistoffsystem $Al_2O_3-SiO_2$ am längsten und am besten bekannt. Zu nennen sind hier vor allem die Arbeiten von SHEPHERD und RANKIN¹⁾ und von BOWEN und GREIG.²⁾ Die Untersuchung der in Abteilung 1 gehörenden Oxyde hat in neuester Zeit O. RUFF³⁾ in Angriff genommen. Besonders hervorzuheben sind seine Erfolge betreffs Schaffung einer gewissen Plastizität und Erhöhung der Temperaturwechselbeständigkeit an den im reinen Zustand unplastischen und sehr temperaturempfindlichen Materialien.

¹⁾ SHEPHERD und RANKIN, Z. anorg. Chem. 68 (1910), 370.

²⁾ BOWEN und GREIG, Journ. Am. Ceram. Soc. 7 (1927), 238.

³⁾ O. RUFF und F. EBERT, Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 19, 215.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 182.

Eine systematische Bearbeitung des Typus 3 fehlt bisher. Die vorliegende Arbeit versucht, diese Lücke zu schließen, indem sie das den hochfeuerfesten, trotzdem aber verhältnismäßig niedrig dichtbrennenden Massen zugrunde liegende Dreistoffsystem Kaolin-Tonerde-Feldspat zum Gegenstand der Untersuchung nimmt.

Die Aufgabe schien deswegen besonders reizvoll, weil es auf den ersten Blick sonderbar erscheint, daß bei Werkstoffen von der Art der Pythagorasmasse¹⁾ trotz der Anwesenheit des vergleichsweise tiefschmelzenden Feldspats ein erst bei etwa 1800° liegender Erweichungspunkt auftritt, d. h. also ein über 600° betragendes Schmelzintervall vorhanden sein muß.

Von diesem Gesichtspunkt aus war es naturgemäß erforderlich nicht das System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$, um das es sich ja streng genommen handelt zu untersuchen, sondern vielmehr das System auf die technisch in Frage kommenden Grundstoffe Kaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Tonerde (Al_2O_3) und Feldspat ($\text{KNaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) zurückzuführen.

Zur Verwendung gelangten Zettlitzer Kaolin, reine kalzinierte Tonerde und norwegischer Feldspat. Die Zusammensetzung dieser Komponenten ergibt sich aus nachstehender Tabelle 1:

Tabelle 1.

	SiO_2	Al_2O_3 (+ Fe_2O_3)	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Analysiert von
Kaolin	46,1	39,7	0,95	0,07	—	—	H. MERCK ²⁾
Tonerde . . .	0,09	99,0	—	—	—	—	E. REIDT
Feldspat . . .	65,48	19,91	1,96	0,18	9,02	5,95	H. SCHINZINGER ³⁾

I. Aufstellung des Schmelzdiagramme.

Bei einem System wie dem vorliegenden kann selbstverständlich von Schmelzpunkten im wahren Sinne des Wortes nicht gesprochen werden. Ebenso wie bei keramischen Massen handelt es sich hier um Erweichungspunkte, deren Festlegung mehr oder weniger willkürlich ist, die aber bei Anwendung einer bestimmten Meßmethode unter sich verglichen werden können. Wir verwendeten hier die in der Keramik bewährte Methode der Kegelschmelzpunkte, indem wir aus den innigen Mischungen des Systems pyramidenförmige Kegel von 20 mm Höhe und 8 mm Basislänge herstellten und diese nach Art der Segerkegel so hoch erhitzen, bis die Pyramidenspitze beim

¹⁾ Erfinder und Hersteller dieser Masse ist die Porzellan-Manufaktur W. Haldenwanger-Spandau.

²⁾ R. SCHWARZ und H. MERCK, Z. anorg. u. allg. Chem. 156 (1926), 1.

³⁾ R. SCHWARZ und H. SCHINZINGER, Z. anorg. u. allg. Chem. 151 (1926), 214.

Umsinken die Grundfläche berührte. Dieser Punkt wurde thermometrisch gemessen, und zwar bis 1600° mit dem Thermoelement, von 1600 — 2000° mit einem Strahlungspyrometer.

Die Bestimmungen wurden im Kohlerohrfen nach TAMMANN ausgeführt. Zum Schutz gegen die reduzierende Ofenatmosphäre wurden bis 1750° Rohre aus Pythagorasmasse (der Fa. W. Haldenwanger-Spandau) verwendet, darüber hinaus mußten die Kegel auf einer Unterlage von reiner Tonerde im Kohlerohr selbst erhitzt werden. Vergleichende Messungen mit und ohne Schutzrohr zeigten, daß bis zu Temperaturen von 1700° kein Unterschied in den Messungen auftrat. Man kann daher annehmen, daß die Werte der ungeschützten Kegel auch bei höheren Temperaturen nicht wesentlich beeinträchtigt wurden.

Der Schmelzpunkt des Kalifeldspats liegt bei 1170° . Nach MOREY und BOWEN¹⁾ ist dies nicht der wahre Schmelzpunkt, sondern der Zersetzungspunkt, in dem der Feldspat in eine Schmelze und Leucit zerfällt, welch letzterer erst bei 1530° schmilzt. Das Intervall dieses inkongruenten Schmelzvorganges hat also die bemerkenswerte Breite von 360° .

Der Schmelzpunkt der Tonerde liegt nach KANOLT²⁾ bei 2050° während RUFF³⁾ ihn mit 2015° angibt.

Bekannt waren ferner die Schmelzpunkte der Mischungen Feldspat-Kaolin⁴⁾ und die Schmelzpunkte des Systems Kaolin-Tonerde, welche aus dem System SiO_2 - Al_2O_3 , von BOWEN und GREIG bearbeitet, entnommen wurden.

Unbekannt waren die Erweichungspunkte des Systems Feldspat-Tonerde. Sie wurden in folgenden Mischungsverhältnissen neu bestimmt.

Tabelle 2.

Feldspat in %	Tonerde in %	K. S. P. in $^{\circ}\text{C}$
100	0	1170
90	10	1280
80	20	1300
70	30	1400
60	40	1480
50	50	1620
40	60	1780
30	70	1900
20	80	1900
10	90	über 1950
0	100	2050

¹⁾ MOREY und BOWEN, Am. J. of Science, Vol. IV, Nr. 13 (1922).

²⁾ KANOLT, Z. anorg. Chem. 85 (1914), 15. ³⁾ RUFF, Z. anorg. Chem. 82 (1913), 373. ⁴⁾ SIMONIS, Sprechsaal 1907, Nr. 29—30.

Die Schmelzpunkte des System Kaolin-Tonerde-Feldspat sind in der nachfolgenden Tabelle 3 angegeben. Mit ihrer Hilfe ist das Diagramm (Fig. 1) entworfen.

Tabelle 3.

Nr.	Zusammensetzung in Gewichtsprozenten			Kegelschmelzpunkt in ° C	Nr.	Zusammensetzung in Gewichtsprozenten			Kegelschmelzpunkt in ° C
	Kaolin	Tonerde	Feldspat			Kaolin	Tonerde	Feldspat	
1	45	45	10	1840	35	19	63	18	1920
3	50	25	25	1810	37	4	48	48	1740
5	40	40	20	1850	38	10	80	10	1950
7	33	33	34	1780	39	27,5	27,5	45	1640
8	62	19	19	1810	40	25	25	50	1440
8a	72	14	14	1750	41	22,5	22,5	55	1410
8b	70	11	19	1730	46	15	15	70	1380
8c	74	16	10	1790	47	10	10	80	1310
9	53	10	37	1725	48	6	19	75	1460
10	49	6	45	1640	49	9	31	60	1530
13	30	10	10	1780	50	17	53	30	1820
16	42	16	42	1560	51	22	68	10	über 1920
17	36	28	36	1760	52	68	22	10	1810
18	39	30	31	1820	53	53	17	30	1770
27	30	40	30	1820	54	31	9	60	1460
28	27,5	36,5	36	1800	55	19	6	75	1360
29	16	42	42	1790	56	22	13	65	1400
30	24	51	25	1810	57	10,5	17,5	72	1440

2. Dilatometrische Messungen.

Bei keramischen Massen interessiert der Ausdehnungskoeffizient (A.-K.) als ein Kriterium für die Widerstandsfähigkeit gegen starke Temperaturschwankungen. Wir bestimmten daher bei einer größeren Zahl von Mischungen unseres Systems nach einem Brande bis auf 1450° die lineare Ausdehnung bis zu 1000°. Die Messungen wurden mit einem Dilatometer der Firma W. C. Heraeus-Hanau ausgeführt. Das Prinzip dieses Apparates beruht auf der möglichst gleichmäßigen Erhitzung von drei 100 mm langen Stäben in dem elektrischen Ofen.

Die Stäbe sind in dem Ofen in einem rechten Winkel angeordnet und zwar liegt in seinem Scheitelpunkt ein Quarzglasstab. Als Vergleichsstab dient ein 10%iger Platin-Iridiumstab, während der dritte Stab aus der zu untersuchenden Masse besteht.

Die Versuchsstäbe müssen eine Länge von genau 100 mm und 3 mm Durchmesser haben. Auf die Spitzen der aus dem Ofen heraustretenden Stäbe wird mittels einer Spiralfeder eine mit einem Planspiegel versehene Platte aufgesetzt. Auf diesen Planspiegel wird durch eine 8 Volt Nitalampe ein Lichtpunkt geworfen, der seinerseits wieder auf photographisches Papier reflektiert wird. Beim

Erhitzen dehnen sich die Stäbe aus, wodurch der Planspiegel gedreht und der Lichtpunkt auf dem Bromsilberpapier verschoben wird. Hierdurch zeichnet sich auf dem photographischen Papier eine Linie auf. (Fig. 2.)

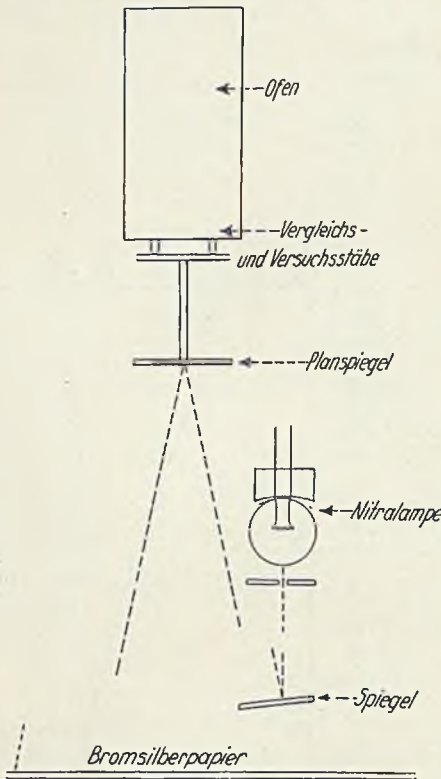


Fig. 2. Grundriß des Dilatometers.

nahme zu ersehen ist, bedeutet die horizontale Verschiebung die Ausdehnung des Vergleichsstabes aus 10% igem Platin-Iridium. Der

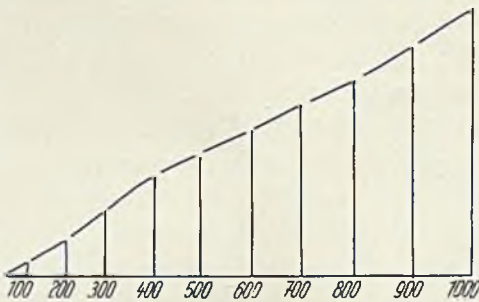


Fig. 3. A.-K. (20-1000°) = $6,13 \cdot 10^{-6}$

Die Vergrößerung des Apparates ist 93 fach.

Durch folgende Formel wird die lineare Ausdehnung berechnet.

Durch einen Temperaturregler wird die Erhitzung des Metallblocks so geleitet, daß dem Ofen nur in gewissen Zeitabständen Strom zugeführt wird. Hierdurch erreicht man ein langsames und gleichförmiges Ansteigen der Temperatur.

Die Aufnahmen wurden auf Bromsilberpapier mit Millimetereinteilung gemacht, sämtliche Messungen wurden bis 1000° ausgeführt. Durch kurzes Ausschalten der Nitralampe wurden die Aufnahmen von 100 zu 100° unterbrochen.

Wie aus der in Fig. 3 als Beispiel wiedergegebenen Aufnahme zu ersehen ist, bedeutet die horizontale Verschiebung die Ausdehnung des Vergleichsstabes aus 10% igem Platin-Iridium. Der Ausdehnung des Versuchsstabes entspricht die Abweichung von der horizontalen Linie, sie wird in Millimetern auf dem Papier abgelesen.

Der Ausdehnung des Quarzglasstabes wird durch eine Korrektur Rechnung getragen.

$$\alpha t = \frac{l t \cdot 10}{v} + \alpha q t$$

α_t = Ausdehnung eines Meterstabes bei der Temperatur „t“.

l_t = Höhe der Abweichung von der Horizontalen.

v = Vergrößerung (93fach).

$\alpha q t$ = Ausdehnung des Quarzglasstabes.

Gemessen wurden die A.-K. von den Punkten 1, 3, 5, 8, 8a, 8b, 8c, 13 und 39. Sie ergaben folgende Werte:

Tabelle 4.

Nr.		Temp. in ° C									
		100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
1	A.-K. · 10 ⁻⁶	2,5	3,75	4,86	5,42	5,54	5,58	5,63	5,64	5,78	6,01
3		3,6	4,25	5,02	5,70	5,75	5,40	5,60	5,65	5,92	6,13
5		2,9	4,25	4,57	5,58	5,74	5,77	5,63	5,64	5,80	6,03
7		3,1	4,40	5,13	5,84	6,05	6,00	6,00	6,05	6,34	6,67
8		2,0	3,30	4,14	5,25	5,20	5,00	5,29	5,25	5,51	5,76
8a		2,3	3,15	3,43	3,68	3,80	4,62	4,15	4,25	4,50	4,84
8b		2,5	3,15	3,78	4,22	4,24	4,54	4,90	4,57	4,85	5,05
8c		2,6	3,15	3,64	4,10	4,34	4,43	4,47	4,52	4,72	5,00
13		2,6	3,45	4,17	4,62	4,66	4,72	4,50	4,59	4,72	4,90
39		3,6	4,80	4,86	6,10	6,28	6,50	6,40	6,46	6,87	7,30

Mit zunehmenden Feldspatgehalt steigt der A.-K. Er erreicht bei Mischung 7 einen Wert von 6,67 und bei Mischung 39 mit 45% Feldspatgehalt einen Wert von 7,3 · 10⁻⁶.

Mischung 3 hat einen A.-K. von 6,13 · 10⁻⁶, während derjenige für Mischung 8 auf 5,76 · 10⁻⁶ fällt. Den niedrigsten A.-K. ergab der Punkt 8a mit 4,84 · 10⁻⁶. Mit zunehmenden Kaolingehalt erhält man also eine Verminderung des A.-K.

Ein Vergleich der Punkte 8 und 5, sowie 13 und 1, wo bei gleichem Feldspatgehalt die Tonerdemenge variiert, zeigt, daß der A.-K. mit steigendem Tonerdegehalt wächst. Ebenso wie in dem graphisch wiedergegebenen Beispiel verläuft auch sonst die Ausdehnung der Massen sehr gleichförmig. Aus dem Fehlen irgendwelcher Unstetigkeiten ergibt sich, daß Modifikationsänderungen in dem gemessenen Bereich nicht auftreten. Aus diesem Grunde sind die Versuchskörper sowohl gegen schnelle Erhitzung wie plötzliche Abkühlung recht unempfindlich.

3. Bestimmung der chemischen Resistenz.

Die Ermittlung von Zusammenhängen zwischen chemischer bzw. mineralogischer Zusammensetzung und Reaktionsfähigkeit gegenüber chemischen Agenzien bietet insofern Schwierigkeiten, als bei einer

Bestimmung der letzteren auch ein physikalisches Moment, nämlich der Einfluß der Oberflächengestaltung in Rechnung gesetzt werden muß. Genau genommen dürfte man nur solche Proben mit einander vergleichen, die bei verschiedener chemischer Zusammensetzung durchaus gleiche Beschaffenheit der Oberfläche besitzen. Zu Vergleichszwecken ist es also zum mindesten erforderlich, die Porosität als ein ungefähres Maß der Oberflächenentwicklung zu bestimmen und ihre Größe zu berücksichtigen.

Wir bestimmten an Plättchen gleicher Dimensionen (13·11·2 mm) die bei einer Temperatur von 1435° gebrannt waren — und zwar so, daß die Anheizzeit 45 Min. das Verbleiben bei der Höchsttemperatur 10 Min. betrug — zunächst die chemische Resistenz in der folgenden Weise:

Das gewogene Plättchen wurde 30 Min. in 10 g Kalium-Natriumkarbonatschmelze bei einer Temperatur von 950° belassen. Darauf wurde die Schmelze abgekühlt und in Wasser gelöst. Das Plättchen wurde darauf so lange mit 20 cm³ 2 n-Salzsäure behandelt bis keine Kohlensäureentwicklung mehr zu beobachten war, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Die chemische Resistenz wird ausgedrückt in Prozenten Gewichtsabnahme.

Zur Bestimmung der Porosität wurden die Plättchen gewogen, mit Wasser ausgekocht und dann 24 Stunden unter Wasser im Vakuumexsikkator belassen, darauf an der Oberfläche mit Filterpapier getrocknet und im Wägegläschen zurückgewogen. Die Differenz zwischen den beiden Wägungen gibt die Wasseraufnahme als ein Maß der Porosität, welche in Prozenten Wasser ausgedrückt wird.

In der nachfolgenden Tabelle 5 sind die so erhaltenen Werte für Resistenz und Porosität einiger Punkte des Systems gegenübergestellt.

Tabelle 5.

Mischung Nr.	Chemische Resistenz	Porosität
1	18,5	25,1
3	2,7	0,7
5	12,5	17,0
7	6,5	3,2
8	1,3	1,4
13	3,7	0,2
39	3,1	0,2

Die Punkte 1 und 5 haben entsprechend ihrer hohen Porosität eine geringe chemische Resistenz. Vergleichbar sind die übrigen

nahezu dichten Massen. Hier zeigt sich, daß die feldspatreichen Proben (13 und 39) wohl infolge besonders starker Versinterung recht widerstandsfähig sind, daß aber trotz geringerer Dichtigkeit die feldspatärmeren, d. h. in bezug auf die glasige Komponente ärmeren, dafür an Sillimanit reicheren Mischungen (vgl. hierzu das nächste Kapitel) resistenter sind, beachtenswerterweise am ausgeprägtesten dort, wo (Punkt 8) das Verhältnis von SiO_2 aus dem Kaolin zu Al_2O_3 (aus Kaolin und Tonerdekomponente) nahezu 1:1 beträgt, d. h. das Maximum der Sillimanitbildung rein stöchiometrisch zu fordern ist.

4. Optische Untersuchung

(ausgeführt von K. CHUDOBA-Bonn).

Aus Mischungen entsprechend den Punkten 3 und 7 des Diagramms wurden Plättchen hergestellt, die jeweils 10 Min. bei folgenden Temperaturen gebrannt wurden:

Mischung Nr. 3	Mischung Nr. 7.	
3 ₁ — 1170	7 ₁ — 1100	7 ₇ — 1280
3 ₂ — 1300	7 ₂ 1130	7 ₈ 1350
3 ₃ — 1400	7 ₃ 1160	7 ₉ 1400
3 ₄ — 1500	7 ₄ 1190	7 ₁₀ 1500
3 ₅ — 1600	7 1220	7 ₁₁ 1600
3 ₆ — 1800	7 1250	7 ₁₂ 1700

Von diesen Schmelzprodukten wurden Dünnschliffe hergestellt, welche in ihrer Bezeichnung die Zahlen 3₁₋₆ und 7₁₋₁₂ führen.

Im folgenden sind die mikroskopischen Beobachtungen an diesen Dünnschliffen zur Darstellung gebracht, wobei die Ausgangsschliffe 3₁ und 7₁ eine eingehende Beschreibung erfahren, während bei den übrigen größtenteils nur die beobachtbaren Veränderungen, Umwandlungen und Neubildungen angegeben werden.

Schmelzprobe Nr. 3.

Dünnschliff 3₁, 1170°. Von den verwendeten 3 Komponenten ist der Feldspat im Dünnschliff sofort erkennbar, während die beiden anderen, Kaolin und Tonerde, erst durch Beobachtung und Feststellung des Mengenverhältnisses in den Schmelzen 3 und 7 erkannt wurden. In den Dünnschliffen der Schmelzprobe 3 ist das Verhältnis Kaolin zu Tonerde 2:1, in 7 aber 1:1.

Bei mikroskopischen Beobachtungen im polarisierten Licht ist ein heterogenes Gemenge festzustellen, bei welchen in einer schwach gelblichbraun gefärbten Grundmasse des Kaolins die farblosen Feldspate und die einzelnen Anhäufungen der vorhandenen, noch un-

gelösten, braunschwarz erscheinenden Tonerdepartikelchen zu sehen sind (Fig. 4).

Der Feldspat ist bei der verwendeten Temperatur von 1170° noch vollkommen unverändert. Er zeigt nicht einmal Anschmelzungserscheinungen, ist vollkommen wasserklar und unter gekreuzten Nicols an der polysynthetischen Verzwilligung, die ihn zum Mikroklin zuteilen läßt, noch deutlich erkennbar. Trotz feiner Pulverisierung ist die Größe der Mikroklintäfelchen gegenüber den anderen Komponenten eine erhebliche, da die gute Spaltbarkeit des Feldspates mehr eine tafelige als eine körnige Zerkleinerung verursacht.

Wie aus der beigegebenen Fig. 7 ersichtlich, zeigen die Tonerdebutzen oft kranzförmig angeordnete Kriställchen. Diese treten vornehmlich an den Rändern der Tonerdeanhäufungen auf, wo diese mit dem Kaolin in Berührung sind. Da nach mehrfachen Beobachtungen der Kaolin oberhalb 500° in freie Tonerde, Kieselsäure und Wasser zerlegt wird, so scheint bei dem hier vorliegenden Schmelzprodukt die freie Kieselsäure mit der freien Tonerde in Wechselwirkung getreten zu sein und zwar unter Bildung von Sillimanit. Die optischen Eigenschaften, in der Längsrichtung der Nadelchen gerade Auslöschung, die Lichtbrechung u. a. sprechen für dieses Mineral. Die Doppelbrechung scheint etwas niedrig zu sein, doch kann bei der geringen Dicke der Kriställchen das beobachtbare Gelb der I. Ordnung die der Doppelbrechung entsprechende Interferenzfarbe darstellen.

Die bei schwacher Vergrößerung noch isotrop erscheinenden Stellen des Kaolins und der Tonerde machen noch bei 500facher Vergrößerung diesen Eindruck. Erst bei Verwendung des Kondensors in Verbindung mit dem empfindlichen Rot der I. Ordnung eines Gipsblättchens ist an manchen Stellen eine deutliche Doppelbrechung nadeliger, wirrfaserig angeordneter Kriställchen erkennbar. Man kann sie gleichfalls zu Sillimanit zählen; die noch isotrope Grundmasse als Quarzglas betrachten.

Beim Erhitzen auf 1170° erscheint also der Mikroklin noch vollkommen unverändert, während der Kaolin und die Tonerde randlich an Berührungsstellen die Einleitung einer Sillimanitbildung zeigen. Tonerde in Form von Korund konnte nicht beobachtet werden.

3_2 , 1300° . Die meisten Feldspate sind zu einem wasserklaren Glas geschmolzen. Einige größere Spaltplättchen zeigen sich nur randlich isotrop, während Teile des Kernes noch die Mikroklin-

gitterung erkennen lassen. Die ehemaligen scharfen Spaltrisse des Feldspats sind durch zahlreiche, unregelmäßig verlaufende Sprünge und Absonderungsrisse vermehrt. Einige Feldspäte zeigten im Innern eine kreisrunde, grünlich gefärbte Glasmasse, welche in ihrem Brechungsexponenten deutlich höher als der Brechungsexponent des Feldspatglases ist (Fig. 5). Bei starker Vergrößerung sind diese kreisrunden Einschlüsse nicht vollkommen homogen, sondern sie machen den Eindruck, als ob sie ungeschmolzene Reste des Mikroklin einschließen würden.

Die größere Anzahl der Tonerdeanhäufungen ist bei starker Vergrößerung als vollkommen von Sillimanit durchsetzt zu betrachten. Ganze Nester der wirrfaserig, selten büschelig angeordneten Sillimanitkriställchen liegen in einer isotropen, noch quarzglashaltigen Grundmasse, die nur ab und zu Spuren von Doppelbrechung zeigt, Reaktionen des Mikroklinglases mit den anderen Komponenten fehlen.

3_3 , 1400°. Auffallend ist hier vor allem die Braunverfärbung des Kaolins, also der Grundmasse, und der kreisrunden Einschlüsse im Feldspat. Außer Mikroklinglas sind jetzt kaum mehr isotrope Stellen zu beobachten, alles ist von Sillimanit durchsetzt, der auch in größeren Kriställchen vorliegt. Sehr häufig ist eine Intersertalstruktur des Sillimanits zu beobachten, wobei die einzelnen Nadelchen senkrecht zueinander angeordnet sind. Doppelbrechende Flimmerchen verraten noch ungeschmolzenen und unveränderten Mikroklin.

Das Feldspatglas ist noch in scharfer Abgrenzung gegenüber den anderen Komponenten zu sehen.

3_4 , 1500°. Noch immer ist ein deutliches Hervortreten der Sillimanitanhäufungen, welche die Stelle der ehemaligen Tonerdebutzen einnehmen, von der durchwegs doppelbrechend gewordenen Grundmasse des früheren Kaolins zu unterscheiden. Das Feldspatglas ist ebenfalls braun verfärbt, die Stellen früherer Mikrokline nur an den kreisrunden Einschlüssen noch erkennbar.

3_5 , 1700°. Der Beginn einer Homogenisierung des Schmelzproduktes ist zu beobachten. Der mikroskopische Zustand gleicht dem unter 3_6 beschriebenen, jedoch sind im vorliegenden Schliche die Verhältnisse noch nicht so gut zu übersehen wie im folgenden, da die gebildeten Kriställchen noch zu klein sind.

3_6 , 1800°. Eine fast homogene, graubraune Masse hat sich gebildet in welcher als helle, fast farblose Teile die ehemaligen Mikroklinstellen hervortreten. Sie sind durch die schon vielfach

erwähnten kreisrunden Einschlüsse charakterisiert und jetzt durch große Sillimanitnadelchen ersetzt. Diese Sillimanitkriställchen sind jeweils die größten des ganzen Schmelzproduktes, die in einsprenglingsartigen Anhäufungen in dem feineren, aber auch deutlich kristallisierten Sillimanitfilz der Grundmasse liegen. Daß es sich um Sillimanit handelt, der an Stelle des Mikroklinis nun vorliegt, zeigen wiederum die optischen Eigenschaften. Von einer glasigen Grundmasse ist nichts zu sehen und Vermutungen über die Anwesenheit von Mullit lassen sich auch nicht geben. Wie aus der Tabelle 6¹⁾ ersichtlich ist, sind die optischen Eigenschaften des Mullits und des Sillimanits einander so ähnlich, daß auf optischem Wege bei derart klein ausgebildeten Kriställchen, wie sie vorliegen, kaum eine nähere Identifizierung möglich ist. Die beobachtete Stärke der Lichtbrechung, die in allen Präparaten unverändert zu beobachtende Doppelbrechung, das Fehlen einer glasigen Grundmasse sprechen nur für die Anwesenheit von Sillimanit.

Tabelle 6.

	Mullit	Sillimanit
Kristallsystem	rhombisch	rhombisch
Spaltbarkeit	(100)	(100)
Optische Orientierung	$n\gamma // c$	$n\gamma // c$
	$n\alpha // a$	$n\alpha // a$
$n\gamma$	1,654	1,677
$n\alpha$	1,642	1,657
$n\gamma - n\alpha$	0,008	0,020
+ 2 V	45—50°	25°

Zwischen gekreuzten Nicols ist eine ausgesprochen gitterartige, ineinander innig verzahnte Anordnung der Sillimanitkristalle festzustellen. Glasige, isotrope Stellen fehlen vollkommen. Es hat den Anschein, daß aus allen drei verwendeten Komponenten als Endprodukt ein Sillimanitgewebe entstanden ist. Über die Natur der kreisrunden Ausscheidungen der Sillimanitaggregate kann die mikroskopische Beobachtung keinen Aufschluß geben.

Aus der Beobachtung der Dünnschliffe 3_{1-6} ergibt sich, daß zur gegenseitigen Wechselwirkung vor allem der Kaolin und die Tonerde befähigt sind, wenn das Mischungsverhältnis des Schmelzproduktes vorliegt, wie es eingangs aufgegeben wurde. Der Kaolin zerfällt in Tonerde und eine glasige Masse, welche mit der frei

¹⁾ Unter Mitbenutzung der Tabelle in D. BELIANKIN, Zur Mullitfrage, Compt. rend. Leningrad 1928, S. 279—284.

gewordenen Tonerde und der Tonerdekomponente eine weitgehende Sillimanitbildung auslöst. Der Feldspat schmilzt zu einer glasigen Grundmasse, welche erst bei Temperaturen über 1500° mit den übrigen Komponenten, Kaolin und Tonerde, gleichfalls zur Sillimanitbildung Verwendung findet.

Schmelzprobe Nr. 7.

7₁, 1100° . Die Beobachtungen an diesem Dünnschliff decken sich mit denen des Schliffes 3₂. Im vorliegenden zeigen schon die Komponenten nach einer Erhitzung von 1100° den Zustand der Schmelze 3 bei 1300° .

Die meisten Mikrokline sind eine wasserklare, durchsichtige Glasmasse geworden, in welcher die unter 3₂ beschriebenen kreisrunden Einschlüsse bereits zu finden sind. Siehe Fig. 6. (Das andere Mengenverhältnis der Komponenten bedingt ein nur etwas verändertes Bild.) Nur selten sind noch doppelbrechende Spaltstückchen des Feldspates zu sehen. Neben einer glasigen Komponente, die der Kaolinumwandlung zuzusprechen ist, beobachtet man wiederum, besonders um die Tonerdeanhäufungen Neubildungen von Sillimanit. Überwiegend ist aber eine isotrope Grundmasse, in welcher der Sillimanit nur einsprenglingsartig auftritt. Auffallend bleibt das gleiche Verhalten dieser Schmelze anderer Zusammensetzung mit der Schmelze Nr. 3 bei verschiedenen Temperaturen.

7₂, 1130° . Im wesentlichen gleich 7₁.

7₃, 1160° . Die Sillimanitbildung hat an Menge zugenommen. Die bei schwacher Vergrößerung dunkelbraunen Tonerdeanhäufungen lösen sich bei starker Vergrößerung als Gemenge von wirrfaserigen Sillimanitnadelchen auf. Das Feldspatglas ist isotrop, gegenüber den anderen Komponenten noch scharf abgegrenzt.

7₄, 1190° . Die kreisrunden Einschlüsse des Mikroklines sind größer geworden und nehmen oft den ganzen Kern des Feldspates ein, wobei sie von einem isotropen Kranz des Feldspatglases umgeben werden (Fig. 6). Auch diese Einschlüsse, die wohl als Entmischung aufzufassen sind, zeigen sich vollkommen isotrop. Die Umrisse des Feldspatglases werden zackig, unregelmäßig. Eine Aufzehrung dieser Komponente beginnt.

7₅, 1220° . Die isotrope Glasphase, sowohl die des Feldspates als auch die des Kaolins tritt weiter zurück und die Sillimanitbildung nimmt zu.

7₆, 1250°. Die Beobachtungen sind gleich denen des Dünnschliffes 7₅, nur ist eine merkliche Braunverfärbung des ganzen Schmelzproduktes sichtbar.

7₇, 1280°. Auffallend ist, daß hier noch besonders viele ungeschmolzene Mikroklin splitter vorzufinden sind, gleichzeitig neben Feldspatglas, das randlich die weitgehendsten Auflösungserscheinungen zeigt.

7₈, 1350°. Die Braunverfärbung ist jetzt eine durchgehende. Der Beginn einer allgemeinen Homogenisierung der Komponenten ist zu sehen. Die Sillimanitbildung ist reichlicher, auch sind die Kriställchen um geringeres größer.

7₉, 1400°. Die Homogenisierung hat weitere Fortschritte gemacht. Die isotrope Glasphase ist fast vollkommen zurückgetreten. Dunkelbraune, scheinbar undurchsichtige Stellen lassen sich bei Einschaltung des Kondensors und bei Verwendung stärkster Objektive als Sillimanitaggregate erkennen. Doch auch hier gibt es noch Reste ungeschmolzenen Feldspates.

7₁₀, 1500°. Dunkelbraune, wesentlich homogenisiertere Masse als die des Dünnschliffes 7₉. Die dunklen Flecken der ehemaligen Tonerdeanhäufungen sind schlierenartig in der Grundmasse verteilt. Vollkommenes Fehlen doppelbrechender Mikrokline. Nur spurenweise Auftreten von Glas. Größere Sillimanitnadelchen in kreisrunden Anhäufungen in einer wirrfaserigen, aus Sillimanitnadelchen bestehenden Grundmasse kennzeichnen die Struktur dieser Schmelze.

7₁₁, 1600°. Eine fast homogene, undurchsichtige braune Masse ist entstanden, die nur hellere durchscheinende Stellen in maschenförmiger Anordnung zeigt. Die früheren Tonerdeanhäufungen sind noch erkennbar, da sie gegenüber der Grundmasse nicht so kristallisiert sind. Es ist in dieser Beziehung gewissermaßen eine Umkehrung eingetreten. In den ersteren Schliffen waren die Tonerdestellen die Kristallisationszentren in einer glasigen Grundmasse, jetzt ist die Grundmasse vollkommen kristallisiert und die Tonerdeanhäufungen sind nur von Sillimanitkriställchen durchzogen. Isotrope Stellen sind im Dünnschliff nicht zu beobachten. War Mullit und Glas zur Bildung gekommen, so sind sie scheinbar bei der Abkühlung wiederum zu Sillimanit umkristallisiert. Für jeden Fall sind auch in dieser Schliffserie keine Anzeichen einer Mullitbildung vorhanden.

7₁₂, 1700°. Verhalten der Komponenten wie im Dünnschliff 7₁₁, nur ist die Grundmasse durch etwas größere Sillimanitkriställchen ausgezeichnet.

Fig. 4.

Schmelze Nr. 3. Dünnschliff 3₁.

1170°. Die farblosen Stellen, manchmal Spaltrisse zeigend, sind Feldspat. Die dunklen Partien entsprechen den Tonerdeanhäufungen, auch in Fig. 5 und 6, die grauen dem isotropen Glas, aus Kaolin gebildet.

Vergr. 50 : 1.

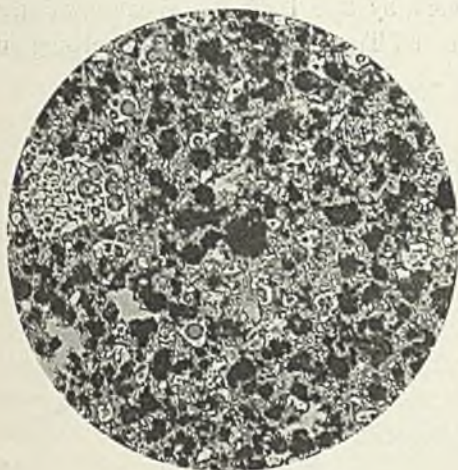
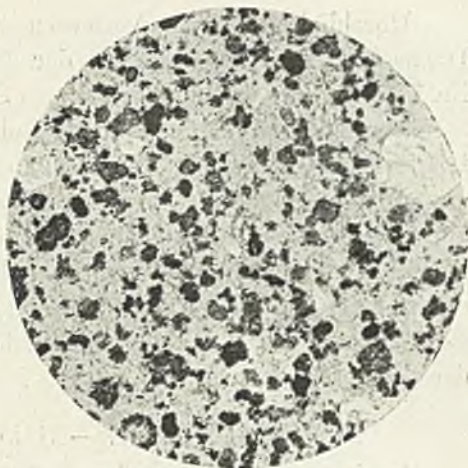


Fig. 6.

Schmelze Nr. 7. Dünnschliff 7₄.

1130°. Wie Fig. 5. Doch ist bei den meisten Feldspäten der Kern vollkommen von den kreisrunden Entmischungen erfüllt, so daß nur randlich Feldspatglas zu beobachten ist.

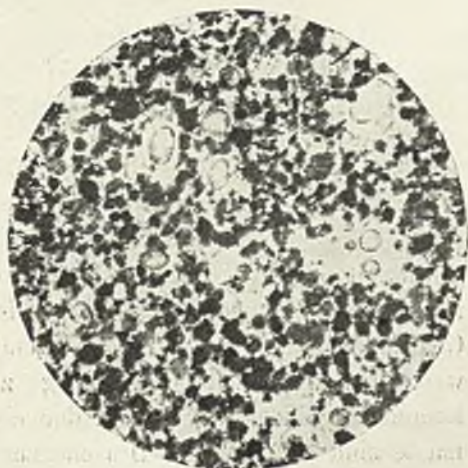
Vergr. 50 : 1.

Fig. 5.

Schmelze Nr. 3. Dünnschliff 3₂.

1300°. In diesem Dünnschliff sind die kreisrunden Entmischungen in dem farblosen Feldspatglas zur Veranschaulichung gebracht.

Vergr. 50 : 1.



Überblickt man das Verhalten der einzelnen Komponenten im Dünnschliff, so läuft auch bei der Zusammensetzung der Schmelze Nr. 7 die Umwandlung auf eine Sillimanitbildung hinaus. Die Struktur ist aber eine wesentlich andere als bei der Schmelze Nr. 3. Letztere hatte große Sillimanitanhäufungen in einer Sillimanitgrundmasse, die im wesentlichen nur aus den Komponenten Kaolin und Tonerde zur Bildung kamen, da sich der Feldspat erst bei hohen Temperaturen mit den übrigen Komponenten homogenisierte und zum Schluß selbst, sich abhebend, zum Sillimanit wurde. Bei der Schmelze Nr. 7 beteiligt sich schon frühzeitig der Feldspat an der Sillimanitbildung.

Das System Kaolin–Zirkondioxyd–Feldspat.

In dem soeben besprochenen System läuft die Wechselwirkung der zwei Komponenten Kaolin und Tonerde auf eine Umsetzung zu

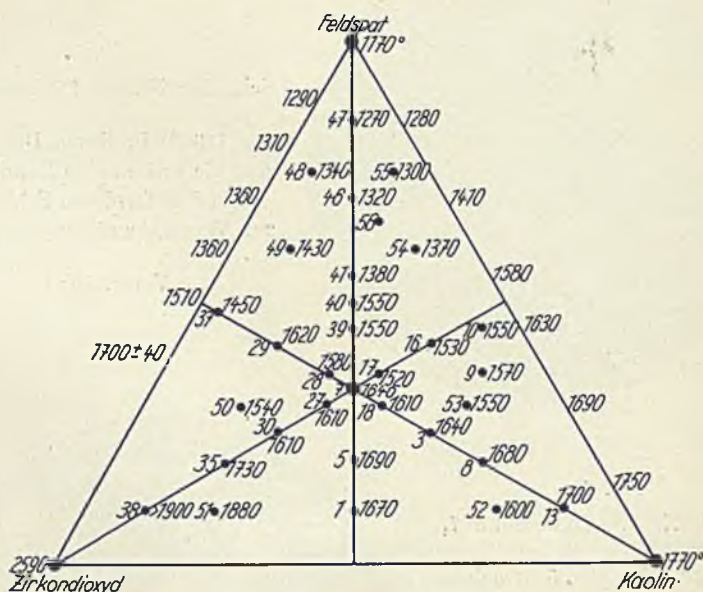


Fig. 7.

Sillimanit hinaus. Die Entstehung dieses Minerals ist es, welche im wesentlichen sowohl den chemischen wie den physikalischen Charakter der in das System gehörenden Mischungen bestimmt. Die wertvollen Eigenschaften analog zusammengesetzter technischer keramischer Massen wie etwa der eingangs erwähnten Pythagorasmasse sind der gleichen Ursache zuzuschreiben.

Im Zusammenhang mit dieser Erkenntnis erschien es von Interesse festzustellen, welchen Einfluß der Ersatz der Komponente Tonerde, die ja einen maßgebenden Faktor der Sillimanitbildung darstellt, durch ein sozusagen artfremdes hochschmelzendes Oxyd ausüben würde. Wir wählten das wegen seiner Eigenschaften als wertvoller Rohstoff zu bezeichnende Zirkondioxyd.

In Fig. 7 ist das auf Grund der Kegelmethode erhaltene Schmelzdiagramm graphisch wiedergegeben. Wie man sieht liegen mit Ausnahme der zirkonreichsten Punkte die Schmelzpunkte bedeutend tiefer als die des Systems I, eine Erscheinung die dadurch zu erklären ist, daß das ZrO_2 als vierte, schmelzpunkterniedrigende Komponente zum System $Al_2O_3-SiO_2-KNaO$ hinzugekommen ist und voraussichtlich im Feldspatglas zu Alkalizirkonaten, vielleicht auch zu Zirkonsilikat umgesetzt wird.

Der Ausdehnungskoeffizient wurde an den Punkten 5, 8 und 13 bestimmt. Es ergaben sich die in Tabelle 7 verzeichneten Werte, aus denen abzuleiten ist, daß sowohl mit steigendem Feldspat- wie auch Zirkondioxydgehalt der A.-K. herabgesetzt wird, mit dem letzteren also eine Verbesserung dieser Größe nicht zu erreichen ist.

Tabelle 7.

Nr.		Temp. in ° C.									
		100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
5	A.-K. · 10 ⁻⁶	2,5	3,7	4,5	5,17	5,42	5,42	5,40	5,40	5,67	6,04
8		3,0	3,45	3,98	5,17	4,99	5,07	4,99	4,92	5,27	5,54
13		2,0	2,65	3,44	3,48	4,34	4,25	4,34	4,37	4,66	4,84

An Mischungen gleicher Zusammensetzung wurde ferner chemische Resistenz und Porosität in der früher beschriebenen Weise festgestellt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 8.

Tabelle 8.

Mischung Nr.	Chemische Resistenz	Porosität
5	5,1	7,5
8	3,2	0,7
13	2,6	0,6

Als Resultat der Untersuchung des Systems Kaolin-Zirkondioxyd-Feldspat ist somit zu verzeichnen, daß das Zirkondioxyd

im Gegensatz zum Aluminiumoxyd auf das Teilsystem Kaolin-Feldspat schmelzpunkterniedrigend wirkt und daher in technischer Hinsicht für die Gestaltung hochschmelzender aber frühzeitig versinternder keramischer Massen wenig geeignet erscheint, zumal auch die sonstigen physikalischen und chemischen Eigenschaften durch diese Komponente keine Steigerungen erfahren.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für Überlassung von Apparaten für die Durchführung der Untersuchungen.

Frankfurt a. M., Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts, Mai 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Mai 1929.

Tabelle I	
Temp. (°C)	Verlust (%)
100	0,1
200	0,2
300	0,3
400	0,4
500	0,5
600	0,6
700	0,7
800	0,8
900	0,9
1000	1,0

Analytische Untersuchung wurde durch die
 chemische Abteilung des Kaiserlichen
 Instituts für Eisenforschung in Berlin durchgeführt.
 Die Ergebnisse sind in Tabelle I.

Tabelle II	
Temp. (°C)	Verlust (%)
100	0,1
200	0,2
300	0,3
400	0,4
500	0,5
600	0,6
700	0,7
800	0,8
900	0,9
1000	1,0

Die Ergebnisse sind in Tabelle II.
 Die Untersuchung wurde durch die
 chemische Abteilung des Kaiserlichen
 Instituts für Eisenforschung in Berlin durchgeführt.
 Die Ergebnisse sind in Tabelle II.

Versuche über die Stabilität der Hysterisis Fe-Ni-Legierungen.

Von G. GOSSELS†.

Mit 9 Figuren im Text.

Auf Grund der zahlreichen Forschungen über das System Fe-Ni teilte man diese bekanntlich in irreversible und reversible ein. Die ersten, deren Gebiet von 0—34,45% Ni reicht, verdanken ihren Namen dem Umstande, daß die innere Umwandlung derselben sich beim Erhitzen und Abkühlen bei verschiedenen Temperaturen vollzieht. Dadurch entsteht beim Untersuchen irgendeiner Eigenschaft, beim Hin- und Herbewegen der Temperatur, eine Hysterisischleife.

Bei einer Temperatur innerhalb der Schleife, z. B. t , befindet sich bei der Abkühlung der Stoff, wie die Eigenschaften anzeigen, in dem bei hohen Temperaturen stabilen Zustande II und bei der Erhitzung in dem bei tieferer Temperatur stabilen Zustande I. Bei der Temperatur t mußte also einer dieser beiden Zustände instabil sein (Fig. 1).

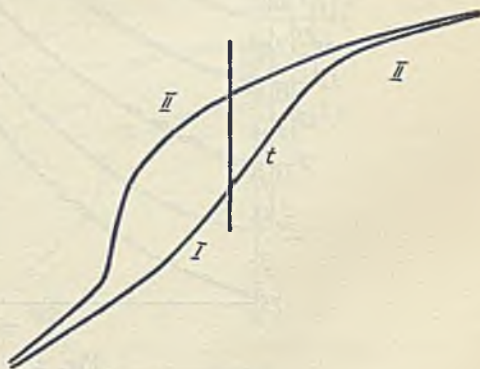


Fig. 1.

Entweder muß durch Fallen der gemessenen Werte des Zustandes II oder durch Steigen der des I in den anderen übergehen. Merkwürdigerweise ist dieser Vorgang noch niemals beobachtet worden und es entstand die Frage, ob bei genügender Geduld dieser beobachtet werden kann, oder ob etwa hier ein sonst in der Metallkunde nicht bekannter Fall, eine dauernde Beständigkeit eines instabilen Zustandes bei hohen Temperaturen vorläge.

Zur Untersuchung der Hysterisiserscheinungen wurden die elektrischen Widerstandsmessungen gewählt, weil diese am leichtesten exakt zu messen sind.

Die Messungen des elektrischen Widerstandes¹⁾ der betreffenden Legierungen wurden mittels der THOMSON'schen Brücke (Hartmann & Braun, Frankfurt a/M.) vorgenommen. Der Widerstand wurde

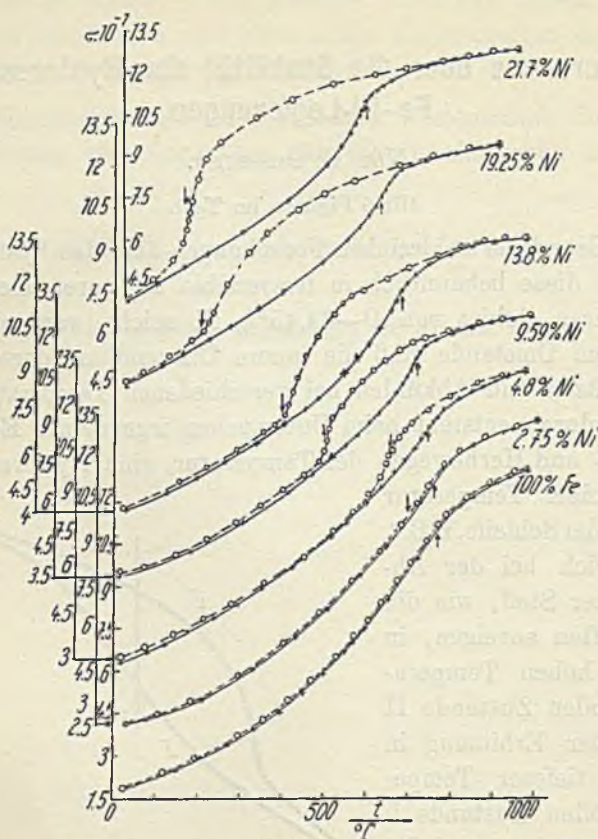


Fig. 2.

dann im Vakuum von 0,001 mm Druck sowohl beim Erhitzen wie beim Abkühlen in kleinen Abständen gemessen und als Funktion

¹⁾ Autoren, die den elektrischen Widerstand der Fe-Ni-Legierungen untersuchten: LE CHATELIER, *Compt. rend.* 110 (1890), 283—289; (1901), 413; HADFIELD, *Proc. Roy. Soc. London* 69 (1902), 480; GUILLEAUME, *Compt. rend.* (1911), 156—160; BEIN, *Wiss. Abh. Norm.-Eich.-Komm.* (1912), 1—55; BOUDOUARDS, *Mitt. Inst. Verb. Mat.-Prüf. New York Kongr.* 2 (1912), 1—4; BENEDIKS, *Rev. de Metallurgie* 8 (1911), 85; BURGESS u. ASTON, *Met. and chem. Eng.* 8 (1910), 23; RUER u. SCHÜTZ, *Metallurgie* 7 (1910), 415; SCHLEICHER u. GUERTLER, *Z. Elektrochem.* 20 (1914), 237; JENSEN, *Journ. Amer. Inst. Electr. Eng.* 39 (1920), 396; INGERSOLL, *Phys. Rev.* 16 (1920), 126; HANSON-HANSON, *Iron and Steel Inst.* 102 (1920), 39; RIBBEK, *Z. Phys.* 38 (1926), 772 u. 887.

der Temperatur aufgetragen. Die Zeitdauer eines einzelnen Versuches belief sich auf etwa 8—9 Stunden.

Die Herstellung kohlenstofffreier Fe-Ni-Legierungen¹⁾ in kleinen Mengen und ihre Weiterverarbeitung zu Drähten von 2 mm Durch-

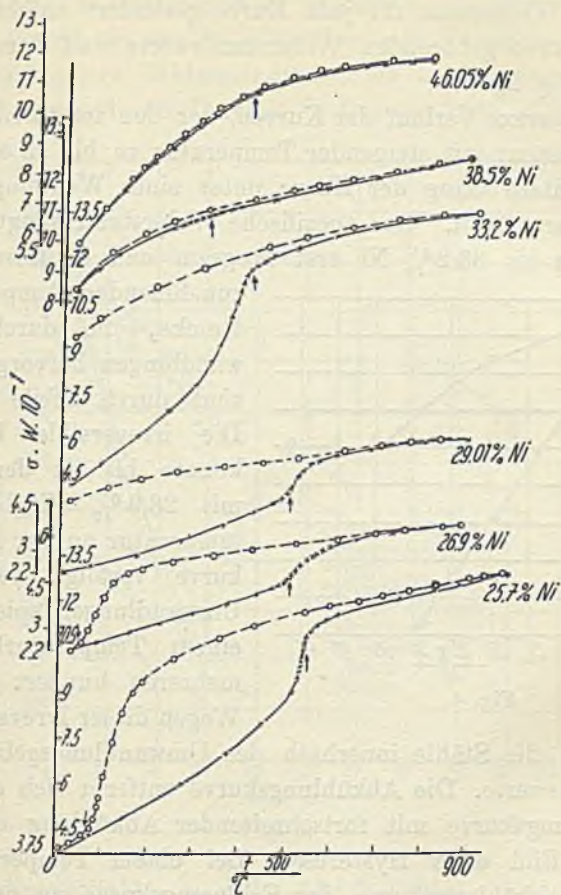


Fig. 3.

messer für die oben erwähnten Versuche bereitete eine ganze Reihe von Schwierigkeiten. Die Schmelze mußte zwecks Homogenisierung wiederholt geschmolzen werden. Ein Zusatz von $\frac{1}{20}$ des Nickelgehaltes an Mangan war zweckmäßig, denn dadurch wurden die Verunreinigungen verschlackt und der betreffende Regulus bekam eine glatte Oberfläche. Dieser wurde weiter zu Draht von 2 mm verarbeitet. Der so erhaltene Draht wurde an der Zuleitung der

¹⁾ Dieselben wurden in Zusammenarbeit mit F. GOEDERITZ hergestellt.

THOMSON'schen Brücke befestigt und in den Heraeusofen eingebaut. Die bei diesen Untersuchungen gewonnenen Resultate sind graphisch dargestellt. Die Kurven sind so übereinander angeordnet, daß sie eine gemeinsame Temperaturabszisse haben. Als Ordinate ist der spezifische Widerstand für jede Kurve gesondert aufgetragen. Die zu jeder Kurve gehörenden Widerstandswerte sind durch Pfeile angedeutet (Fig. 2).

Der konvexe Verlauf der Kurven, der den irreversiblen Stählen eigen ist, nimmt mit steigender Temperatur zu bis zu einem Punkt, wo der weitere Gang der Kurve unter einer Wendung annähernd linear weiterverläuft. Der spezifische Widerstand steigt bis zu den Legierungen bis 33,2% Ni erst langsam und dann schneller mit

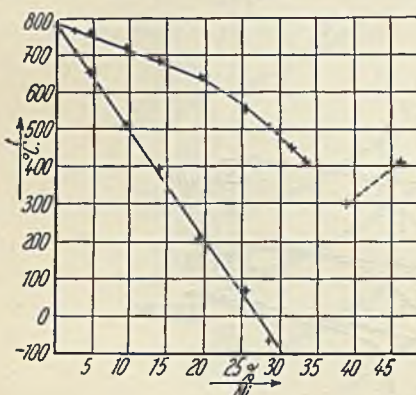


Fig. 4.

zunehmender Temperatur. Die Knicke, die durch die Umwandlungen hervorgerufen sind, sind durch Pfeile angedeutet. Die irreversible Umwandlung konnte bis zu der Legierung mit 26,9% Ni bei Zimmertemperatur an der Abkühlungskurve verfolgt werden. Die Umwandlungen spielen sich in einem Temperaturbereich von mehreren hundert Graden ab.

Wegen dieser Irreversibilität erhalten nun die Stähle innerhalb des Umwandlungsgebietes andere Widerstandswerte. Die Abkühlungskurve entfernt sich dadurch von der Erhitzungskurve mit fortschreitender Abkühlung und so entsteht das Bild einer Hysterese. Bei einem Temperaturintervall neigt die Abkühlungskurve der Erhitzungskurve zu und nach der Erreichung der Umwandlung bei einer bestimmten Temperatur verläuft sie parallel und dicht an der Erhitzungskurve.

Im Gegensatz zu den vorerwähnten Legierungen ist bei denjenigen mit 29 und 33,2% Ni die Hysteresisschleife bei gewöhnlicher Temperatur nicht geschlossen. Der bei hohen Temperaturen erhaltene Zustand II (vgl. S. 19) verharrt bei gewöhnlicher Temperatur und geht nicht in den Zustand I über. Es ist bereits bekannt, daß diese Kurven sich bei tiefer Temperatur schließen. So wurde auch in diesen Legierungen folgender Versuch angestellt:

Der Draht, versehen mit einem Glasrohr, wurde der Reihe nach in Kältemischungen gebracht, und zwar zuerst in Kochsalz mit Eis, Kohlensäureschnee mit Äther und zum Schluß in flüssige Luft. Der während der Abkühlung gemessene Widerstand änderte sich um seinen bei Zimmertemperatur zuletzt abgelesenen wenig. Bei -58° aber wurde ein starker Widerstandsabfall markiert. Trotzdem ist der ursprüngliche Widerstandswert bis -72° nicht wieder erreicht, wohl aber durch Tauchen in flüssige Luft. Der Umwand-

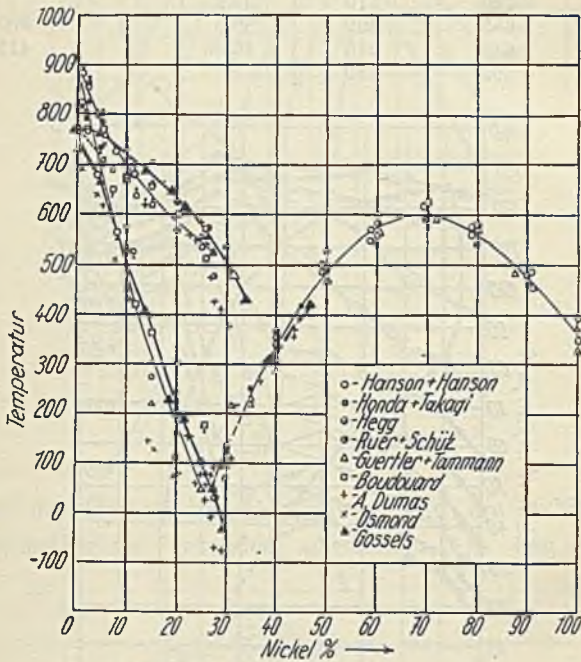


Fig. 5.

lungspunkt dieses Stahles ist bei -58° festgelegt. Die nächsthöhere Legierung mit 33,2% Ni verhielt sich genau so, wie die vorherige, was den Widerstand bei Zimmertemperatur anbelangt. Die Rückumwandlung konnte hier in flüssiger Luft nicht erreicht werden. Die Meßergebnisse der Eisennickellegierungen mit höherem Nickelgehalt sind graphisch in der Kurve Fig. 3 dargestellt.

Der spezifische Widerstand steigt allmählich und bewegt sich in einer schwach konkaven Linie. Die ausgesprochenen Knicke und die Hysteresis im Vergleich zu den vorherigen Stählen ist sehr minimal. Die Umwandlung findet sowohl beim Erhitzen wie Abkühlen reversibel bei ungefähr derselben Temperatur statt. Es ist

hier ohne weiteres zu ersehen, daß diese Legierungen ganz andere Eigenschaften besitzen als die vorher besprochenen.

Tabelle 1.

	Beim Erhitzen	Beim Abkühlen		Beim Erhitzen	Beim Abkühlen
100 % Fe	770°	768°	25,7	548°	75°
+ 2,75% Ni	763	705	26,9	515	50
4,8	755	655	29,01	500	58
9,59	720	510	33,2	415	—
13,8	685	400	38,5		300
19,25	640	215	46,05		415
21,7	605	180			

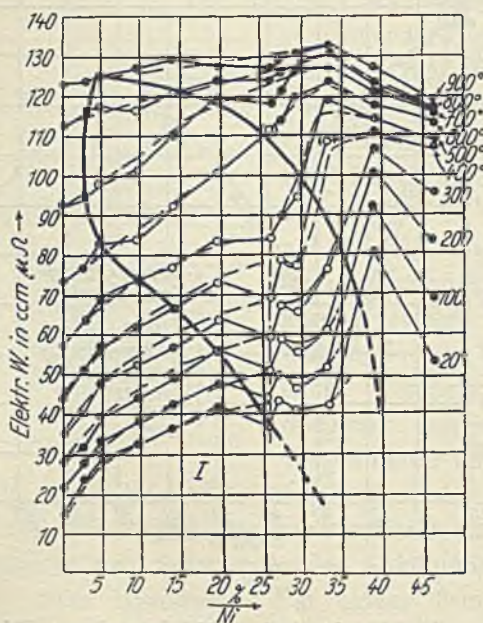


Fig. 6.

In der Tab. 1 sind die bei diesen Untersuchungen gefundenen Umwandlungspunkte wiedergegeben.

Die Knicke und Sprünge, die in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Nickelkonzentrationen ermittelt wurden, sind in der Fig. 4 gezeichnet. Man sieht, daß mit wachsendem Nickelgehalt die beiden Kurven sich mehr und mehr voneinander entfernen.

Diese Resultate sind des besseren Überblicks wegen mit den von anderen Autoren gefundenen in Fig. 5 eingetragen.

Schließlich stellt Fig. 6 und 7 den Zusammenhang zwischen dem elektrischen Widerstande pro Kubikzentimeter bei verschiedenen Temperaturen und der Nickelkonzentration dar.

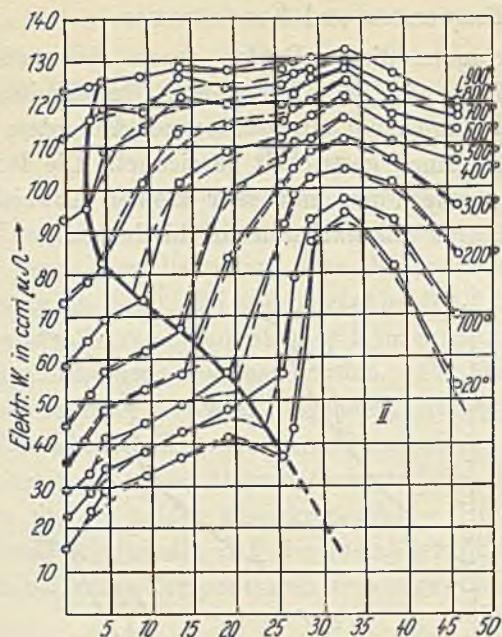


Fig. 7.

Infolge der Hysterisiserscheinungen sind die Erhitzungs- und Abkühlungsisothermen gesondert gezeichnet. In den ersten beob-

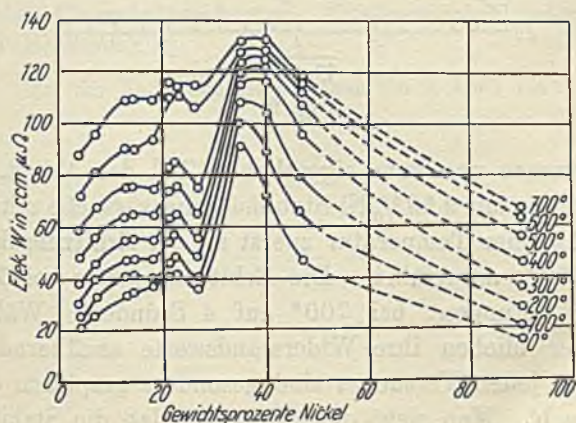


Fig. 8.

achtet man bei etwa 25% Ni ein kleines Minimum. Dieses stimmt ungefähr mit dem von INGERSOLL gefundenen überein (Fig. 8). Die-

ses Minimum wird mit steigender Temperatur flacher und von 500° ab verschwindet es. Die geschwärtzten Punkte deuten auf die Gleichheit der Widerstandswerte hin beim Erhitzen und Abkühlen bei derselben Temperatur und Konzentration.

Durch Verbinden dieser Punkte durch die stark gezeichnete Kurve ist der Zustand I und II begrenzt. Innerhalb dieser Kurve ist das hysteretische Gebiet eingeschlossen. Außerdem ist der ideale Verlauf der Isothermen gestrichelt gezeichnet. Die Isothermen von 800° ab zeigen eine Form mit sehr kleinen Abweichungen, was auf eine vollständige Mischkristallreihe hindeutet.

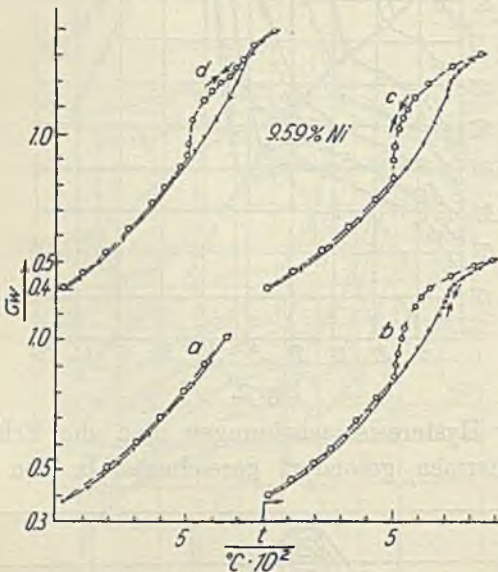


Fig. 9.

Wir kommen nun zum eigentlichen Ziel der Arbeit. Es sind an der Legierung mit $9,59\%$ Ni Stabilisierungsversuche mit möglichst konstant gehaltener Temperatur zuerst an der Erhitzungskurve, bei 650° bzw. 700° , ausgeführt. Die Erhitzungsdauer bei 650° belief sich auf $5\frac{1}{2}$ Stunden, bei 700° auf 4 Stunden. Während der Versuchsdauer blieben ihre Widerstandswerte annähernd konstant. Die Resultate jeden Versuches sind gesondert graphisch dargestellt (Versuch 9 a, b). Man sieht ohne weiteres, daß die Stabilisierungskurven denselben Verlauf haben, den die normalerweise aufgenommene Kurve (vgl. Fig. 2) bereits zeigt. Die weitere Untersuchung sollte feststellen, ob die Abkühlungskurve zwischen 700 und 500° ihre

höheren Widerstandswerte nach dem Dauerversuch beibehält, oder allmählich die Widerstandswerte der Erhitzungskurve nähert. Es wurde festgestellt, daß trotz $5\frac{1}{2}$ stündiger Erhitzung bei 640° sich der Widerstand nicht wesentlich änderte, ebensowenig bei 5 stündiger Dauer bei 560° (Fig. 9 c, d). Diese Versuche zeigen also, daß die Hysterese hartnäckig bestehen bleibt trotz der hohen Temperaturen, bei welchen sonst lebhaftere Reaktionen in den Stählen sich vollziehen.¹⁾

Zusammenfassung der Resultate.

1. Das Diagramm der Widerstands Isothermen von $0-900^\circ$ für $0-46\%$ Ni wurde vervollständigt. Das Widerstandsmaximum liegt bei der Legierung mit $33,2\%$ Ni und beträgt bei 900° 132×10^{-6} Ohm.

2. In dieses Diagramm konnte das Konzentrations-Temperatur-Gebiet der Hysterese eingezeichnet werden. Für die beiden außerhalb des hysteretischen Gebietes liegenden, stets stabilen Gebiete ließen sich übersichtliche Kurvenscharen konstruieren, die den Widerstandskonzentrations-Verlauf übersichtlich und im Anschluß an die Versuchsdaten für die beiden Mischkristallfelder I und II darstellen.

3. Es wurde festgestellt, daß die instabilen Zustände innerhalb der Hysterese bei hohen Temperaturen eine ungewöhnliche Beständigkeit haben.

¹⁾ Es war geplant, analoge Versuche an anderen Eisennickellegierungen anzustellen, als die Erkrankung des Verfassers einsetzte, die die Fortführung unmöglich machte.

Berlin-Charlottenburg, Metallkundliches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. April 1929.

Über einige komplexe Verbindungen des Platinchlorürs mit Aminoacetal.

Von L. TSCHUGAJEFF† und B. ORELKIN.¹⁾

Verfaßt von E. FRITZMANN.

Durch die klassischen Arbeiten von KLEVE und JÖRGENSEN ist bekannt, daß bei Einwirkung irgendeines Amins A auf ein Salz vom Typus des Platosemiamins $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{A}$, oder umgekehrt bei Einwirkung von Ammoniak auf ein Salz des Semiamins $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{A}$, ein und dieselbe Substanz entsteht.

Indessen hat aber JÖRGENSEN²⁾ unlängst eine einzige Ausnahme von dieser anscheinlich fest begründeten Regel konstatiert. Es ist ihm nämlich gelungen, zwei verschiedene Verbindungen zu erzielen, indem er 1. von Ammoniak (a) und dem Semiaminsalze $[\text{Pt} \cdot \text{Cl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{NH}]$ (KOEFOED's Salz) und 2. von Dimethylamin (d) und PEYRONE's Chlorid $[\text{Pt} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_2]$ ausging. Beide in dieser Weise dargestellten Salze ließen sich sehr schlecht einer Untersuchung unterwerfen.

Zu diesem Zwecke wurde im ersten Fall das KOEFOED'sche Salz (10 g) in wäßrigem Ammoniak auf siedendem Wasserbade gelöst, das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur im Zug bis zu einem Sirup verdampft, der allmählich zu einer farblosen, strahligen, kristallinischen Masse erstarrte; das entstandene Salz $\text{Pt}_2\text{d}_2\text{Cl}_2$ bezeichnen wir mit A. Im zweiten Falle wurden 10 g PEYRONE's Chlorid unter denselben Bedingungen in 40 cm³ Wasser mit 30 cm³ 30% ig. Dimethylaminlösung gelöst, das Filtrat im Zug bis zu einem Sirup verdampft, der nur über Schwefelsäure zu einer Masse erstarrte, welche aus ziemlich großen, schlecht gebildeten Täfelchen bestand. Dieses Salz $\text{Pt}_2\text{d}_2\text{Cl}_2$ bezeichnen wir mit B.

Da es nahe lag, daß diese beiden Salze, wenn nicht identisch sind, doch leicht ineinander übergehen können, unterwarf JÖRGENSEN dieselben keiner Reinigung, um so mehr, da das Ausgangsmaterial

¹⁾ L. TSCHUGAJEFF u. ORELKIN, Compt. rend. 155 (1912), 1021; Zentralbl. 1913 I, 95.

²⁾ JÖRGENSEN, Z. anorg. Chem. 48 (1906), 374.

rein war und die Salze auf einem recht einfachen Wege hergestellt wurden, und untersuchte deren Verhalten zu einigen Reagenzien, unter denen sich besonders KJ und K_2PtCl_4 hervorheben.

Eine 10%ige A-Salzlösung bildet mit 10%iger KJ-Lösung erst nach 12—24stündigem Stehen gelbe, mit bloßem Auge zu unterscheidende Blättchen, welche aus mikroskopisch feinen gezahnten Nadeln bestehen. Die B-Salzlösung bildet unter gleichen Bedingungen fast sogleich einen gelben pulverartigen Niederschlag, der aus mikroskopisch kleinen zugespitzten Nadeln besteht.

Eine frisch und kalt bereitete 10%ige A-Salzlösung bildet mit K_2PtCl_4 (mit HCl angesäuert) einen chamoisgelben Niederschlag von 4- und 6seitigen Nadeln, welche nicht dichroitisch sind, in Wasser wenig löslich, bei 97° Spuren verlieren; diese Substanz bezeichnen wir mit A'. Eine längere Zeit gestandene A-Salzlösung liefert unter gleichen Bedingungen lange, dünne, carmoisinrote Nadeln, die der weiter beschriebenen B'-Substanz entsprechen; läßt man dieselben in der Flüssigkeit stehen, so gehen diese Nadeln bald (höchstens in 48 Stunden) in die großen chamoisgelben Kristalle der A'-Substanz über.

Die 10%ige B-Salzlösung liefert mit K_2PtCl_4 nur carmoisinrote, lange, dünne Nadeln, welche dichroitisch, in Wasser leichter löslich sind, bei 97° etwa 2,61—2,71% Wasser (1 Mol = 2,67%) verlieren; diese Substanz bezeichnen wir mit B'; läßt man dieselbe in der Flüssigkeit stehen, so bleiben Nadeln viele Monate lang unverändert und gehen nicht in chamoisgelbe A'-Substanz über. Nimmt man aber die chamois- und carmoisinfarbenen Niederschläge aus A und kristallisiert dieselben um, so erzielt man carmoisinrote Nadeln, welche in der Mutterlauge nach einigen Tagen in chamoisgelbe übergehen; das in derselben Weise behandelte B'-Salz liefert carmoisinrote Nadeln, welche erst nach längerem Stehen (10—12 Tage) und sehr unvollständig in chamoisgelbe übergehen.

Um auch die Annahme der Existenz einer wasserhaltigen (B_1) und wasserfreien (A_1) Substanz auszuschließen, hat JÖRGENSEN die Löslichkeit dieser Substanzen bestimmt. Dieselbe ergab zwei Lösungskurven in Form von zwei sehr annähernd parallelen geraden Linien, was auf die Existenz von zwei verschiedenen Chloroplatiniten A' und B' hinweist.

Es schien uns von großem Interesse zu kontrollieren, ob diese eigenartige, sehr zarter Natur und nur einmal, in ziemlich unsicherer Weise festgestellte Isomerie auch unter anderen Aminoderivaten des Platins auftritt.

Dieses war das Hauptziel, das uns bewog, die Untersuchung der gemischten Aminoacetalderivate des Platins mit Ammoniak und anderen Aminen zu unternehmen. Hier geben wir nur vorläufige Resultate an.

Bei der Wahl der Untersuchungsobjekte gingen wir von der Annahme aus, daß das Auftreten der von JÖRGENSEN vermerkten Isomerie besonders durch die tiefe Verschiedenheit der beiden im gemischten Salze enthaltenen Amine begünstigt wird.

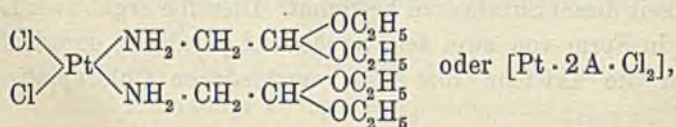
I.

Zu einer Lösung von 5 g K_2PtCl_4 auf 50 cm³ Wasser werden 3,85 g Aminoacetal (etwa 20% mehr als die berechnete Menge) hinzugefügt. Schon nach 5 Minuten entsteht eine Trübung und nach 12 Stunden Stehen ist die Flüssigkeit entfärbt; es entsteht ein gelber kristallinischer Niederschlag, mit bräunlichen Flecken besät, die von Spuren verharzten Aminoacetals herkommen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser und hernach mit etwas Alkohol und Äther zur Entfernung des zersetzten Aminoacetals gewaschen. Die in dieser Weise dargestellte Substanz wurde durch Umkristallisieren aus siedendheißem Alkohol gereinigt. Dieselbe stellt lange Nadeln von weingelber Farbe dar, Schmp. 133°, ziemlich leicht löslich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (leicht in Chloroform, Methyl- und Äthylalkohol, etwas in Äther und in wäßrigem Aminoacetal).

Die Analyse der Kristalle ergab folgendes:

0,1327 g Substanz gaben	0,0488 g Pt.	
0,1393 g „ „	6,56 cm ³ N bei 23° und 757,5 mm.	
$PtCl_2 \cdot 2C_6H_{15}O_2$ N:	Ber.	Gef.
	Pt 36,65%	36,67%
	N 5,26%	5,29%

Nach der Darstellungsmethode und dem Ergebnis der Analyse zu urteilen, kann die erzielte Verbindung nur ein Salz des Semiamins sein, welches folgender Formel entspricht:



wo A Aminoacetal bezeichnet.

Nach der Theorie A. WERNER's muß eine Substanz von solcher Struktur kein gutes Elektrolyt sein. Die Bestimmung der molaren elektrischen Leitfähigkeit in Methylalkohollösung hat diese Annahme

vollständig bestätigt: bei $\nu = 100$ ist $\mu = 0,78$ und bei $\nu = 1000$ ist $\mu = 2,35$. Das Chlor dieser Verbindung wird in methylalkoholischer Lösung sehr schwer durch Silbernitrat gefällt.

Die Molarbestimmung auf kryoskopischem Wege erwies, daß diese Substanz in Benzollösungen stark polymerisiert ist. Für eine Lösung von 2,3 g Substanz in 100 g Benzol wurde eine Depression $\Delta = 0,057^\circ$ beobachtet. Gef. $M = 2026$ statt ber. $M = 532$. Desgleichen wurde auch für Äthylenbromidlösungen gefunden: bei 0,9 g Substanz auf 100 g Äthylenbromid und $\Delta = 0,053^\circ$ wurde gef. $M = 2038$.

Der Versuch, die erwähnte Verbindung $[\text{Pt} \cdot 2\text{A} \cdot \text{Cl}_2]$ aus heißer Salzsäure umzukristallisieren, mißlang: es bildete sich eine amorphe, bräunliche Substanz, deren Analyse 49,74% und 50,14% Pt erwies, was dem Platingehalt des Diaminoacetaldehydplatinchlorids (52,97%) nahe kommt. Bei einem Versuch, diese Substanz zu reinigen, wurde eine spontane Zersetzung (Verharzung) beobachtet.

Mit dieser gelb gefärbten Substanz wird zugleich eine andere Verbindung gebildet, die farblos und sehr leicht löslich in Wasser ist und daher in der Reaktionsflüssigkeit gelöst bleibt und nicht ausfällt. Diese zweite Substanz ist auch in Alkohol, Äther, Chloroform löslich. Bei allmählichem Verdunsten der Lösungen scheidet sich dieselbe in Form von schönen pseudotetragonalen Kristallen aus, die den Schmp. $130,5^\circ$ zeigen.

Diese Verbindung kann auch durch Einwirkung von Aminoacetal auf die erste gelbe Substanz in wäßrigem Medium erzielt werden.

Die Analyse der Kristalle ergab:

	0,1138 g Substanz gaben	0,0278 g Pt.
$\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}$	Ber.	Gef.
	Pt 24,42%	24,45%

Die Art der Entstehung und das Ergebnis der Analyse dieser Substanz zeigt, daß dieser Verbindung die Formel $[\text{Pt} \cdot 4\text{A}]\text{Cl}_2$ zukommt, um so mehr, da das in derselben enthaltene Chlor vollständig durch Silbernitrat in methylalkoholischer Lösung gefällt wird.

Die Ausbeute der zweiten Substanz hängt von dem Überschuß der angewandten Aminoacetalmenge ab.

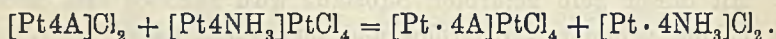
Wirkt man auf das zweite Chlorid mit 10%iger wäßriger Lösung von K_2PtCl_4 ein, so erzielt man das Salz von der Struktur $[\text{Pt}4\text{A}]\text{PtCl}_4$, welches aus zwei komplexen Ionen, analog dem grünen MAGNUS'schen Salze besteht und einen rosafarbenen Niederschlag darstellt, welcher

in Methylalkohol ziemlich schwer löslich ist. Durch Umkristallisieren desselben aus Methylalkohol erhält man seidene federartige Konglomerate mit dem Schmp. (127° in der zitierten französ. Notiz) 137° (nach dem Bericht von ORELKIN).

Die Analyse der Konglomerate ergab:

	0,0890 g	Substanz	gaben	0,0327 g		Pt.
	0,1689 g	„	„	0,0623 g		Pt.
$Pt_2 \cdot 4(C_6H_{16}O_2N) \cdot Cl_4$:		Ber.			Gef.	
				I.		II.
				Pt 36,65%	36,74%	36,89%

Das letztere Salz bildet feine, rosafarbene Nadeln, reagiert nicht, wie die meisten anderen Chloroplatinite, mit dem I-Chlorid REISER; aber von großem Interesse ist der Umstand, daß die umgekehrte Reaktion stattfindet: das grüne MAGNUS'sche Salz verändert die Farbe und wird rosa, wenn man mit einer wäßrigen Lösung von $[Pt4A]Cl_2$ auf dasselbe einwirkt, wobei folgende interessante Wechselwirkung stattfindet:



Die Bestimmung der molaren elektrischen Leitfähigkeit dieser Verbindung in methylalkoholischer Lösung ergab Resultate, welche mit der oben erwähnten Formel in vollem Einklang stehen: bei $\nu = 2000$ ist $\mu = 79,7$ (bei 25°).

II.

Um die beiden der Formel $(Pt2A \cdot 2NH_3)Cl_2$ entsprechenden Isomere zu erzielen, wurde bei gewöhnlicher Temperatur in folgender Weise verfahren: 1. eine Lösung aus 0,9 g des Chlorids $[Pt \cdot 2A \cdot Cl_2]$, 2 cm³ 25% wäßrigen Ammoniaks und 20 cm³ Wasser wurden zwei Wochen lang bis zur völligen Auflösung geschüttelt; 2. eine Lösung aus 1 g Chlorid PEYRONE, 1 g Aminoacetal und 30 cm³ Wasser wurden drei Wochen lang bis zur völligen Auflösung geschüttelt.

In beiden Fällen wurden die Lösungen über Schwefelsäure im Vakuum verdunstet, wobei glasartige Substanzen zurückblieben, die nach dem Waschen mit Äther sich in eine weiße, pulverartige Masse umwandelten und den Schmp. 127° zeigten. Diese harzartigen Substanzen waren nicht in kristallinischem Zustande zu erhalten.

Die vielfachen Analysen dieser beiden Substanzen ergaben einen Platingehalt von 32,9% bis 34,2%. Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit in wäßriger Lösung ergab in beiden Fällen $\mu = 172$ und 181 bei $\nu = 100$, und $\mu = 208$ bei $\nu = 1000$.

Um diese amorphen Verbindungen in irgendeiner Weise zu charakterisieren, wurden dieselben in die entsprechenden Chloroplatinite $[\text{Pt}2\text{A} \cdot 2\text{NH}_3]\text{PtCl}_4$ umgewandelt und deren Zusammensetzung durch die Analyse bestätigt.

Dieselbe ergab für beide Fälle:

I. 0,0813 g Substanz aus dem I-Chlorid gaben	0,0382 g Pt.
II. 0,1058 g „ „ „ II-Chlorid „	0,0496 g Pt.
$\text{Pt}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N})\text{Cl}_4$:	Ber. Gef.
	I. II.
	Pt 46,89% 46,99% 46,88%.

Aus allem Gesagten folgt, daß wir keinen Unterschied zwischen den beiden aus den oben erwähnten Lösungen dargestellten Chloroplatiniten finden konnten: beide scheiden sich in Form von mikroskopischen Nadeln von violetter Farbe aus, sind unlöslich weder in Wasser, noch in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, beide zeigen einen und denselben Schmp. 151° .

Hieraus folgt, daß die von JÖRGENSEN vermerkte Isomerie in diesem Falle wahrscheinlich nicht stattfindet.

Gleichzeitig mit diesen Untersuchungen wurden auch Versuche mit Dimethylamin und Aminoacetal angestellt.

Das KOEFOED'sche Salz $[\text{PtCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{NH}]$ wurde mit Aminoacetal einerseits und das Chlorid $[\text{Pt} \cdot 2\text{A} \cdot \text{Cl}_2]$ mit Dimethylamin andererseits bei gewöhnlicher Temperatur bis zur vollständigen Lösung geschüttelt, wozu in beiden Fällen ein Zeitraum von etwa drei Wochen nötig war. Danach wurden die Lösungen im Vakuum über Schwefelsäure verdunstet, wobei in beiden Fällen sirupartige Chloride erzielt wurden. Beide Chloride gaben mit K_2PtCl_4 oder K_2PdCl_4 keinen Niederschlag.

Das aus dem KOEFOED'schen Salz und Aminoacetal erzielte Produkt bildete mit Platinbromid einen orangeroten Niederschlag mit dem Schmp. 123° , dessen Analyse folgendes ergab:

0,0762 g Substanz gaben	0,0246 g Pt.
$[\text{Pt}4\text{A}]\text{PtBr}_4$:	Ber. Gef.
	Pt 31,40% 32,15%.

Das im zweiten Falle erzielte Produkt bildete mit Platinbromid einen zähen, harzartigen Niederschlag von schwarz-bräunlicher Farbe, der sich nicht reinigen ließ.

Die Bearbeitung des hinterbliebenen experimentellen Materials von L. TSCHUGAJEFF ist mit diesen zwei Abhandlungen vollständig beendet. Es bleibt mir nun noch übrig, einige kleine Abhandlungen

und Notizen ins Deutsche zu übertragen, da dieselben nirgends in der Literatur vermerkt und referiert worden sind.

Zum Schlusse seien noch einige ergänzende Bemerkungen zur Frage über die Kenntnis des OsO_4 beigefügt.

Ergänzungen und Notizen zur Frage über die Verbindungen und die Analyse des Osmium (VIII)-oxyds.

Von E. FRITZMANN.

I.

In einer kritischen Abhandlung¹⁾ bringt F. KRAUSS zum Ausdruck, daß L. TSCHUGAJEFF keine Verbindungen des Osmium (VIII)-oxyds in der Hand gehabt hat.

Ungeachtet dessen, daß die Notiz kein experimentelles Material enthält, das die Ansichten des Autors begründen könnte, sei bemerkt, daß KRAUSS die von L. TSCHUGAJEFF erzielten Verbindungen nicht dargestellt, daher keiner vergleichenden Untersuchung unterworfen hat und mit den Eigenschaften derselben nicht vertraut werden konnte.

Was die Bedenken und Einwendungen von KRAUSS in betreff einer möglichen Zersetzung und Reduktion anbelangt, so sprechen dagegen folgende Umstände.

Die klassischen Arbeiten von C. CLAUS²⁾ über Osmium und dessen Beobachtungen über das Verhältnis des OsO_4 zu Alkalien und Erdalkalien lehren uns, daß ein Überschuß derselben oder erhöhte Temperatur eine Desoxydation des OsO_4 hervorrufen und daß das Abdampfen von Lösungen der osmiumsauren Salze oder die Einwirkung von verdünnten Säuren die Reaktion $2\text{OsO}_3 = \text{OsO}_4 + \text{OsO}_2$ bedingt. In den Versuchen TSCHUGAJEFF's sind diese Umstände vermieden worden. Die Einwirkung von sehr verdünnter Schwefelsäure und Titration des ausgeschiedenen Jods mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zeigt, daß das OsO_4 als solches (98—100%) in diesen Verbindungen enthalten ist und dem $\text{OsO}_4 - 4\text{J}$ entspricht.

Die Substanzen sind unter dem Mikroskop hell (bei Cs) oder gelbbraun (außer bei Rb in c) und nur dem Anschein nach dunkel gefärbt, was auf spurenweise Reduktion hinweist, da die hellgelbe Nuance sehr empfindlich gegen Schwarz ist, ein Umstand, der in der organischen Chemie wohlbekannt ist (Verharzung).

¹⁾ F. KRAUSS, Z. anorg. u. allg. Chem. 176 (1928), 343.

²⁾ C. CLAUS, Pogg. Ann. 65 (1845), 200; J. pr. Chem. 34 (1845), 173; E. FRÉMY, Ann. Chim. Phys. (1844), 457.

Eine Zersetzung für die Verbindungen $2\text{OsO}_4 \cdot \text{MOH}$ ist völlig ausgeschlossen, da im festen Zustande (auf der Tonplatte) das Alkali zurückbleiben müßte und nur das OsO_4 sich verflüchtigen, daher eine Verschiebung des Verhältnisses OsO_4 zu MOH nur zugunsten der Alkalien oder Basen, nicht aber umgekehrt stattfinden könnte.

Die unbestimmten, von mir in Frage gestellten Verhältnisse beim RbOH (a, b, c) sind angeführt, um hervorzuheben, daß beim KOH und CsOH die Verhältnisse äußerst klar und leicht erzielbar sind.

Endlich sei noch unterstrichen, daß mit komplexen und organischen Basen stabile Verbindungen vom Typus $2\text{OsO}_4 \cdot 1 \text{ Base}$ dargestellt worden sind, wobei keine Zersetzung und Reduktion stattfinden konnte (gelbe Färbung, Bildungsreaktion, Ausscheiden von OsO_4 infolge von Feuchtigkeit, verdünnten Säuren usw.).

Die Frage, ob eine Neutralisation oder Addition stattfindet, kann zurzeit nicht endgültig entschieden werden.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß die Bedenken von KRAUSS unbegründet sind und daß er viele Umstände nicht in Betracht gezogen hat. Die von uns in der Abhandlung III¹⁾ aufgestellten Sätze und Schlüsse erachten wir daher als vollständig richtig und durch die erwähnten Bedenken nicht im mindesten berührt.

Zum Schluß heben wir nochmals hervor, daß nur experimentell festgestellte Fehler oder entgegengesetzte Ergebnisse irgendwelche noch bestehenden Zweifel lösen können.

Im Zusammenhang mit den in Abhandlung III¹⁾ berührten Fragen sind von mir verschiedene Molbestimmungen des OsO_4 in Wasser-, Bromoformlösung usw. angestellt worden, die in nächster Zeit veröffentlicht werden sollen.

II.

Eine zweite Notiz von F. KRAUSS²⁾, die auf Ungenauigkeiten beruht, scheint ein Mißverständnis zu sein. Zur Erläuterung und Aufklärung sei folgendes beigelegt.

Das entweichende OsO_4 wird nicht in Natriumsulfidlösung (davor wird gewarnt) aufgefangen³⁾, sondern in einigen Tropfen konz. NaOH , die nicht genügen, das gesamte OsO_4 zu binden und die übergehende Säure (H_2SO_4) zu neutralisieren.

¹⁾ E. FRITZMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 172 (1928), 213. S. 221, Anm. 2 ist statt Radium Barium zu lesen.

²⁾ F. KRAUSS u. SCHRADER, Z. anorg. u. allg. Chem. 176 (1928), 395.

³⁾ E. FRITZMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 169 (1928), 336.

Der Niederschlag wird nach dem Waschen mit Alkohol überhaupt nicht getrocknet, sondern naß über einer Flamme anfangs vorsichtig erhitzt, „bis aller Alkohol und Spuren von Wasser sich verflüchtigt haben“. Das langsame Durchsaugen der Luft (1 bis 2 Minuten) bezweckt nur das Entfernen von überschüssigem Alkohol, durch dessen Entflammen der Tiegel beim Erhitzen leicht springen könnte. Außerdem ist reichlich Formalin vorhanden, wodurch jegliche Oxydation des Sulfids vermieden wird.

Durch Asbest können keine Fehler entstehen, wie dieses viele Kontrollversuche gezeigt haben (S. 363, 364).

Die Genauigkeit des Verfahrens und das Ausbleiben von Verlusten (im Mittel nicht über $-0,05\%$) ist nicht nur durch die auf S. 363 angeführten Standardanalysen 2 und 3 festgestellt¹⁾, sondern vor Veröffentlichung des Verfahrens vom analytischen Ausschuß des Platininstituts geprüft und bestätigt worden.

Was endlich die „unpraktische“ Seite des Verfahrens betrifft, so genügt es nur zu bemerken, daß die Untersuchung in der erwähnten Abhandlung auf Anlaß der Staatsraffinerie für Platinmetalle unternommen worden ist: dieselbe bedurfte einer schnellen und sehr exakten Methode, trotz der vielen analytischen Verfahren in der Literatur, denn bei der Bearbeitung von großen Mengen Platinerz zieht jede geringe Ungenauigkeit des analytischen Verfahrens große Verluste und Mißverständnisse bei Berechnung der Ausbeuten und bei verschiedenen anderen Kalkulationen nach sich. Die damit betrauten Fachleute könnten das richtige Urteil darüber fällen.

¹⁾ Analyse 1 ist für Mittelproben eines inhomogenen Rohstoffes, 2 für ein Handelspräparat in Form von kleinen Körnern (unzerrieben) und nur 3 ist für eine homogene kristallinische Substanz angestellt worden, daher in abnehmendem Maße die Unterschiede zwischen den parallelen Bestimmungen.

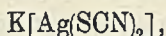
St. Petersburg (Leningrad), Anorganisch-chemisches Laboratorium der Universität und Platininstitut der Akademie der Wissenschaften, 4. Mai 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Mai 1929.

Die ersten Silberjodorhodanide.

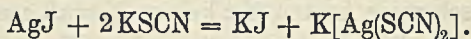
Von A. CH. VOURNASOS.

Die Halogenverbindungen des Silbers sowie die cyansauren und schwefelcyansauren Salze desselben sind bekanntlich innerhalb der wäßrigen konzentrierten Lösungen der schwefelcyansauren Alkalien löslich. So löst sich das schwefelcyansaure Silber in der Kälte in einer Lösung von 100%igem schwefelcyansauren Kalium. Nimmt man die beteiligten Substanzen in äquimolekularen Quantitäten, so entsteht der bekannte homogene Komplex



welcher in kristallisiertem Zustand gewonnen wird und sich in der geringsten Menge destillierten Wassers auflöst, wobei übrigens ein kleiner Überschuß genügt, um die Zersetzung des Komplexes und die abermalige Absonderung von amorphem schwefelcyansauren Silber zu bewirken.

Die eigentlichen Halogenverbindungen des Silbers verhalten sich ganz analog. Nehmen wir als Beispiel das Silberjodid, das sich in dem konzentrierten wäßrigen schwefelcyansauren Kalium auflöst, so haben wir ein Komplexsalz wie folgt:



Unter diesen Umständen scheint auf den ersten Blick eine heterogene Vereinigung zwischen Silber- und löslichen schwefelcyansauren Verbindungen unmöglich zu sein, und die Reaktion mit irgendeinem der Halogenide des Silbers führt immer zu einem silber-schwefelcyansauren Metall.

Reaktionen, die der oben erwähnten analog sind, habe ich schon bei entsprechenden Bleiverbindungen¹⁾ untersucht und nachgewiesen, daß die schwefelcyansauren Salze durch Anlagerung von Bleijodid kristallisierte Komplexformen bilden.

Aber es handelt sich dabei nicht um einen außergewöhnlichen Fall; wie ich weiter unten nachweisen werde, kann auch das Silberjodid gemischte schwefelcyansaure Typen bilden, nur müssen die

¹⁾ A. CH. VOURNASOS, Z. anorg. u. allg. Chem. 155 (1926), 242.

Reaktionen in einer passenden organischen Flüssigkeit vorgenommen werden. Vor allem ist zu bemerken, daß die Molekülverbindungen zwischen dem erwähnten Silbersalz und den Alkalirhodaniden bei Vorhandensein von Hydroxylgruppen enthaltenden Körpern, sei es auch in nicht ionogenem Zustande, unmöglich sind. Diese Körper beeinflussen auch die schon zusammengesetzten Jodorhodanidmetalle und bewirken, wie das Wasser selbst, die sofortige Zersetzung durch glatte hydrolytische Reaktion.

Aus dieser Tatsache ist zu erklären, warum das Jodsilber, das, wie ich nachweise, sich leicht mit vielen organischen Molekülen basischen Charakters verbindet, keine Verbindung mit Alkoholen, Oxydsäuren, Phenolen usw. eingeht. Die Reaktion der indirekten Bildung von gemischten silberorganischen Molekülen, die ich für die Komplexsynthese mit Stickstoffbasen erfunden habe, ist bei sämtlichen Hydroxylverbindungen wirkungslos.

Die organischen Flüssigkeiten, mit denen ich die befriedigendsten Resultate erzielte, sind die Ketone, und zwar das Dimethyl- und das Methyläthylketon. Ersteres, das ich gewöhnlich verwende, muß entwässert und frei von Empyreuma, Essigsäure und Aldehyd sein. Zu diesem Zweck wird das käufliche Aceton auf die bekannte Weise gereinigt, indem man es mit Natriumbisulfit zusammengibt, um eine kristallisierte Verbindung zu erzielen, die mit einer starken Sodaauslösung gemischt und destilliert wird. Die Entwässerung wird mittels fraktionierter Destillation über frisch ausgeschmolzenem Calciumchlorid vorgenommen.

Das chemisch reine Aceton übt keinen Einfluß aus auf die chemischen Substanzen, die an den vorliegenden Synthesen teilnehmen; wie ich schon festgestellt habe, bildet es ein ausgezeichnetes Lösungsmittel der schwefelcyansauren Alkalien, so daß man bei den Experimenten starke Lösungen derselben verwenden kann. Die erzeugten Komplexverbindungen sind außerdem mehr oder weniger in Aceton löslich, während sich die Halogenverbindungen des Silbers nicht im geringsten darin auflösen.

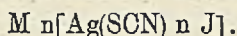
Bemerkenswert ist, daß letztere Verbindungen sich zu den Rhodansalzen nicht in gleicher Weise verhalten. Das Chlor-, Brom- und Cyansilber bilden mit den Acetonlösungen dieser Salze die entsprechenden komplexen schwefelcyansauren Verbindungen, d. h. wie bei den konzentrierten wäßrigen Lösungen der schwefelcyansauren Alkalien. Das Silberjodid dagegen, sowie einige der mit organischen Säuren verbundenen Salze des Silbers bilden mit den Rhodansalzen

gemischte Verbindungen durch Anlagerung der heterogenen Moleküle. Alle diese Körper besitzen ein komplexes Anion, das sich aus ungleichen Faktoren zusammensetzt, weshalb ich die derartig gestalteten Verbindungen Heteroplexe nenne.

Die Tatsache, daß sich das Silberjodid ausnahmsweise mit schwefelcyansauren Molekülen verbinden kann, ist der Fähigkeit der Nebervalenzen des Jods zuzuschreiben. Tatsächlich ist die eigenartige Funktion dieses Körpers in den meisten Fällen der Komplexsynthese deutlich zu erkennen.

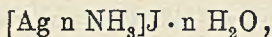
Bei sämtlichen hydrolytischen Spaltungen der erwähnten Heteroplexe sehen wir, daß sich das Silberjodid unverändert absondert, während aus den anderen Halogenen des Silbers, die sich ebenfalls in Acetonlösungen der schwefelcyansauren Alkalien auflösen, bei der Hydrolyse schwefelcyansaures Silber abgetrennt wird.

Die Bildung dieser heteroplexen Verbindungen unterliegt nicht einer allgemeinen Regel. Durch eine Reihe von Untersuchungen gelang es, die Koordinationszahl festzustellen, die nicht immer die gleiche ist. Wir können z. B. die Formel einer aus Silberjodid und irgendeinem schwefelcyansauren Metall (M) bestehenden Verbindung folgendermaßen darstellen:



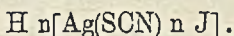
Hier ist die größte Koordinationszahl $n + 1$. Zu bemerken ist, daß in unserem Fall $n = 6$ oder $n > 6$ ist.

Falls es sich um Ammoniakverbindungen handelt, die auf Grund meiner Beobachtungen auf indirekte Weise aus den obigen Heteroplexen entstehen können, so haben wir Einlagerungsquoverbindungen vor uns, z. B.



wo die Koordinationszahl $n = 2$ oder auch > 2 ist.

Die wie oben angeordneten schwefelcyansauren Verbindungen müssen als aus entsprechenden heterogenen Polysäuren entstanden gedacht werden; so lautet die Formel für die komplexe Säure, aus der sich das Salz des erwähnten Metalls (M) ergibt, folgendermaßen:



Ich habe experimentell nachgewiesen, daß sich das Silberjodid in einer Acetonlösung von Schwefelcyansäure auflöst und sich mit ihr unter Bildung einer heterogenen Polysäure koordinativ verbindet. Die Lösung der Schwefelcyansäure wurde dadurch gewonnen, daß völlig trockenes schwefelcyansaures Kalium in wasserfreiem Aceton

im Verhältnis von 20% aufgelöst und dann Salzsäure, spez. Gew. 1,19, in genau äquimolekularem Verhältnis hinzugetan wurde. Sofort entsteht im Aceton unlösliches Kaliumchlorid in kristallisierter Form, von dem die Säure durch Filtrieren abgesondert wird. Die in der Lösung befindliche Silberjodorhodansäure weist alle Eigenschaften des Komplexzustandes auf und gibt durch Elektrolyse das Anion $[\text{Ag}(\text{SCN})_n \text{J}]$, das bei seiner Elimination zu dem Silberjodid und der Gruppe $(\text{SCN})_n$, welche sofort das gelbe Pseudoschwefelcyan $(\text{CN})_3\text{HS}_3$ gibt, abgespalten wird.

Die Acetonlösung solcher Silberjodorhodansäuren wurde im Vakuum über Schwefelsäure zum Zweck ihrer Isolierung in freiem Zustande abgedampft, aber als Rückstand dieser Verdunstung wurde eine Mischung aus AgJ und der aus den Zersetzungsprodukten des HSCN gebildeten Persulfocycansäure $\text{H}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3$ gewonnen. Solche Silberjodorhodanpolysäuren können daher nicht in freier Form gewonnen werden, obgleich deren konzentrierte Acetonlösungen sich lange Zeit unverändert erhalten. Durch Verdünnung solcher Lösungen kommt unter Absonderung von Silberjodid eine Dissoziation der Polysäure zustande.

Darstellung der Komplexe.

Die Bildung der Komplexe des Silberjodids mit den schwefelcyansauren Alkalien bietet keine Schwierigkeiten.

Das gebräuchliche Silberjodid gewinnt man stets frisch durch Fällung, Waschen mit verdünntem Ammoniak (5%) und dann mit Wasser, und schließlich durch sorgfältiges Trocknen. Das so entstehende Produkt wird vollständig fein gepulvert und in einen Exsiccator gelegt.

Die schwefelcyansauren Alkalien werden auch völlig trocken verwendet. Da sie nun von Natur aus hygroskopisch sind, werden sie längere Zeit zur Trocknung gehalten, dann fein zu Pulver gerieben und unter Ausschluß von direktem Licht von neuem in den Exsiccator gelegt.

Die an der Zubereitung der Verbindungen beteiligten Mengen der Komponenten werden möglichst bald gewogen und sofort in einen Glaskolben mit einer höchstens fünfmal so großen Quantität frisch entwässerten Ketons eingeführt. Die Mischung wird dann auf dem Wasserbad unter einem senkrechten Refrigerator erwärmt und das Kochen fortgesetzt, bis eine völlig klare Lösung des sich bildenden Produktes gewonnen wird. Die Flüssigkeit wird gleich nach der Abkühlung durch ein analytisches Filter filtriert und das Filtrations-

produkt zwecks Abdampfung an einem trockenen Ort bei einer Temperatur von ungefähr 20° aufbewahrt; oder weiterhin in einem Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure untergebracht. Das auf diese Weise entstandene Produkt wird noch einmal aus Aceton auskristallisiert und die gewonnene kristallisierte Verbindung wird in einen anderen Exsiccator mit frischer Schwefelsäure gebracht, wo sie bis zum Moment der Analyse verbleibt. Da die Silberjodorhodanide der Alkalien durch Überschuß an Wasser völlig hydrolysierbar sind, ist die Trennung des unauflöslichen Silberjodids von den Schwefelcyaniden mit Leichtigkeit und Genauigkeit zu bewerkstelligen. Die Bestimmung der Schwefelcyanide wird dann nach VOLHARD maßanalytisch mit Hilfe von $\frac{1}{10}$ n-Lösung von Silbernitrat vorgenommen. Sie kann aber auch nach DUMAS direkt an der trockenen Substanz durch Stickstoffbestimmung geschehen. Das abgeschiedene und gut gewaschene Silberjodid wird weiterhin geschmolzen und dann nach der Methode LAGUTT durch elektrischen Strom in Metall übergeführt; oder, in einer kleinen Menge Wasser suspendiert, mit Hilfe von Chlor in Silberchlorid verwandelt, das hierauf nach der üblichen analytischen Methode bestimmt werden kann.

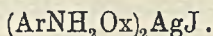
Eigenschaften der Heteroplexe.

Aus deren Acetonlösungen erhält man durch völlige Eindampfung Silberjodorhodanidsalze in Form von farblosen durchsichtigen Kriställchen. Die Kristallisierung derselben tritt schneller ein, wenn man der ursprünglichen Lösung vorsichtig und unter Umrühren etwas Benzol beifügt bis zum Erscheinen einer schwachen Trübung, die durch tropfenweises Hinzufügen von wasserfreiem Aceton wieder verschwindet. Die klare Mischung läßt man von selbst teilweise verdampfen, wodurch schon größere prismatische Kristalle gebildet werden, die durch Ausschütten der Mutterlauge abgeschieden, auf einer porösen Quarzglasplatte getrocknet und über Schwefelsäure aufbewahrt werden.

Aber auch durch Zusatz von genügend wasserfreiem Benzol oder dessen höherer Homologe in konzentrierten Acetonlösungen der Heteroplexe fällt man dieselbe in reinem kristallinischem Zustande; auf diese Weise kann die Absonderung derselben vollkommen erzielt werden. Bei den Acetonlösungen der Silberjodorhodanide, gleichviel von welchem Gehalt, verursachen nicht nur das Wasser, sondern auch der Äthyl-, Methyl-, Propyl- und Allylkohol, das Glycerin, die Ameisen-, Essig-, Propion- und höhere Säuren, das gewöhnliche

Phenol und einige andere mehrwertige Phenole die Zersetzung der heteroplexen Verbindungen, wobei das Silberjodid stets in der Form eines blaßgelben Niederschlages erscheint. Daß diese Zersetzung besonders durch die organischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthalten, hervorgerufen wird, ergibt sich auch daraus, daß die Acetonlösungen der Silberjodorhodanide durch Einwirkung von Aldehyden wie z. B. Acetaldehyd, Paraldehyd u. a. unverändert bleiben und mit diesen sich in jedem Verhältnis zu klaren Flüssigkeiten mischen, aus welchen man durch Verdampfung die heteroplexen Verbindungen rein erhält. Auch mischen sie sich mit den fetten Kohlenwasserstoffen, dem Benzin, den flüssigen Terpenen und Nitrilen zu vollkommen klaren Flüssigkeiten, aus denen durch Verdampfung wiederum die reinen heteroplexen Salze gewonnen werden.

Verschieden davon ist die Einwirkung der Amine und im allgemeinen der organischen Basen auf diese Verbindungen. Die fetten Mono-, Di- und Triamine, den Acetonlösungen zugesetzt, bewirken eine molekulare Substitution, verdrängen die Rhodanide und vereinigen sich mit dem Silberjodid, jedoch in einer anderen Koordinationsweise. Diese molekularen Aminoverbindungen sind wenig löslich in Aceton, aus welchem sie in Form eines farblosen Niederschlages ausfallen. Diese Reaktion, die ich schon im Jahre 1921 bearbeitet habe, wandte ich in verschiedenen Fällen von in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen Verbindungen und von leicht hydrolysierbaren Substanzen an und erhielt so viele molekulare Wismut-, Antimon-, Arsen-, Blei- und Silberverbindungen. Im Gegensatz dazu liefern die aromatischen Amine, den Acetonlösungen der Silberjodorhodanide zugesetzt, keinen Niederschlag einer Anlagerungsverbindung, und sind nicht immer fähig, die Rhodanidmoleküle zu verdrängen. Die mit anorganischen und organischen Säuren oder auch mit Phenolen erhaltenen, in Aceton löslichen Aminsalze liefern dagegen durch molekulare Substitution Heteroplexe, entsprechend der allgemeinen Formel:



Diese Körper sind zum größten Teil in Aceton schwer löslich und werden sofort in Form von Kristallnadeln abgesondert.

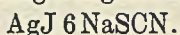
Ammoniakverbindungen.

Interessant ist die Einwirkung des Ammoniaks auf die gelösten Silberjodorhodanide. Auf Grund der obengenannten Reaktion der Alkylamine auf diese Körper versuchte ich auch das Verhalten des

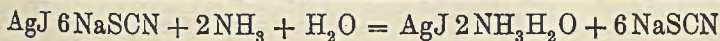
Ammoniaks zu untersuchen, der, in gasförmigem und sorgfältig getrocknetem Zustande in die Acetonlösungen der genannten Salze eingeführt, keinen Einfluß auf diese ausübt. Aber auch bei Vorhandensein etwaiger Feuchtigkeit bleiben starke Lösungen von Silberjodorhodanidsalzen unter der Einwirkung von gasförmigem Ammoniak infolge der Komplexform, in der sich die Silberionen befinden, unverändert. Der Zusatz von 10%igem wäßrigem Ammoniak in großer Menge bewirkt schließlich die Zersetzung des in Auflösung begriffenen Heteroplexes, wobei auch zum Teil das braune Silberoxyd auftritt, das sich wiederum auflöst, während auch ein unlösliches ammoniakhaltiges Silberjodid ausfällt. Der umgekehrte Prozeß, d. h. die Einführung der Acetonlösung der Heteroplexe in eine größere Quantität 10%igen wäßrigen Ammoniaks verursacht durch Ersetzung der Rhodanidmoleküle durch Ammoniakmoleküle die sofortige Bildung einer Ammoniakverbindung. Der Fall entspricht vollständig dem der Alkylamine; berücksichtigt man aber den durch die Erzeugung von Hydroxyden besonders charakteristischen Einfluß des wäßrigen Ammoniaks auf die meisten Metalle, so stellt die obige Bildung ammoniakmetallischer Verbindungen eine Originalreaktion dieser Komplexverbindungen dar. Den Mechanismus dieser Reaktion kann man sich folgendermaßen darstellen:

Eine Acetonlösung eines Silberrhodanid- oder Silberjodorhodanid- oder eines anderen analogen Silberkomplexes, in destilliertes Wasser geschüttet, gibt sofort durch Zersetzung des Komplexes ein in Wasser unlösliches Salz, z. B. Silberrhodanid, -jodid, -bromid usw. Wenn die Acetonverbindung statt in Wasser in 8—10%iges Ammoniak eingelassen wird, so weist das befreite Silbersalzmolekül, in statu nascendi sozusagen, kräftige Nebenvalenzen auf, so daß es in der Lage ist, Ammoniakmoleküle aufzunehmen und auf diese Weise schwer lösliche Ammoniakverbindungen, und zwar hydratisierte, zu bilden.

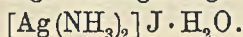
Betrachten wir uns z. B. das Natriumsilberjodorhodanid, das auf die unten geschilderte Weise zubereitet wird, etwas näher. Der Komplex zeigt folgende Anlagerungsformel:



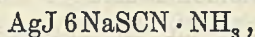
Im Moment seiner Einführung in das Ammoniak entsteht durch molekulare Substitution des Natriumrhodanids nach der Gleichung:



die betreffende wasserhaltige Einlagerungsverbindung:



Falls die Lösung des obigen Heteroplexes nicht in eine wäßrige Ammoniaklösung, sondern in eine Acetonlösung, d. h. in wasserfreies Aceton eingelassen wird, welches vorher bei einer Temperatur von 0° durch völlig trockenes Ammoniak gesättigt worden ist, so tritt keine Reaktion einer molekularen Umsetzung auf, sondern das Ammoniak lagert sich mit ein unter Erzeugung von in Aceton löslichen Produkten, so daß schließlich die ganze Flüssigkeit klar erscheint. Diese Produkte sind bei normaler Temperatur unbeständig, und ihre Isolierung durch automatische Verdampfung in festem Zustande ist schwierig. Auf jeden Fall handelt es sich um gemischte ammoniakalische Komplexe:



aus denen durch Zusatz von etwas Wasser wiederum die ammoniakalische Verbindung $\text{AgJ} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsteht. Die Bildung dieser Verbindungen nur unter der Anwesenheit von Wasser ist also nachgewiesen.

Dieselbe ammoniakalische Verbindung wird aus irgendeinem Silberjodalkali, in starkem Ammoniak zugesetzt, erzeugt. So ergibt z. B. die Acetonlösung von Natriumsilberjodid NaAgJ_2 , das ich durch Einführung von gleich vielen Molekülen Silberjodids und Natriumjodids in entwässertes Aceton und durch Erwärmen der Mischung bis zur klaren Lösung bereite, in Ammoniak eingeführt, ohne weiteres dieselbe Aquoverbindung:



Die übrigen Ätzalkalien, sowie die Hydroxyde der Erdalkalien wirken auf die Silberjodorhodanide zersetzend. So tritt z. B. durch Zusatz ihrer Acetonlösung in eine 15%ige Kali- oder Natronlauge eine vollständige Zersetzung des Komplexes ein, wobei unveränderliches Silberjodid ausgeschieden wird. Was die jeweiligen Einzelheiten der erforschten Gruppenglieder der Silberjodorhodanide betrifft, so kann ich folgende Beispiele anführen.

Natriumsilberjodorhodanid $\text{Na}_6[\text{AgJ}(\text{SCN})_6]$.

Zur Erzeugung dieser Verbindung nimmt man 2,35 g trockenes Silberjodidpulver, das man in einen Glaskolben mit 30 cm^3 wasserfreien Acetons einführt. Der Mischung werden dann 4,86 g vorher getrockneten Schwefelcyannatriums zugesetzt, und das Ganze wird auf einem Dampfbad erhitzt, bis man eine farblos durchsichtige Lösung erhält, die auf die oben geschilderte Weise filtriert und abgedampft wird.

Das Natriumsilberjodorhodanid bildet farblose längliche, prismatische Nadeln, die sich durch die Feuchtigkeit unter Befreiung ihrer Moleküle zersetzen. Dieses und die folgenden Salze werden nicht vom Licht angegriffen, selbst nicht nach langem Verweilen in diesem, und die reduzierenden Substanzen, wie z. B. Hydrochinon und Pyrogallol, den Acetonlösungen der Komplexe zugesetzt, verursachen an denselben keine Änderung.

Die Analyse bietet folgende Resultate:

Für $\text{Na}_3\text{AgJ}(\text{SCN})_6$

berechnet:	Ag 14,95%	AgJ 32,55%	Na 19,12%	SCN 48,31%
gefunden:	Ag 14,86	AgJ 32,46	Na 18,98	SCN 48,17

Kaliumsilberjodorhodanid $\text{K}_3[\text{AgJ}(\text{SCN})_6]$.

Man gewinnt es aus einer Mischung von 5,83 g trockenem und feingepulvertem Schwefelcyankalium, 2,35 g Silberjodid und 25 cm³ wasserfreiem Aceton auf dieselbe Weise wie oben.

Aus der ursprünglichen Acetonlösung, nach Versetzung mit 4% Benzol, erhält man durch langsame Abdampfung kurze gelbe Nadeln, die unter dem Mikroskop als spitzige Prismen des quadratischen Systems erscheinen.

In gesättigter Jodwasserstoffsäure lösen sich die Silberjodorhodanide zu einer klaren Flüssigkeit auf. Durch Einwirkung von starker Salzsäure (23° Bé) auf deren Acetonlösungen fallen die entstandenen Chloralkalien unlöslich aus und man erhält auf diese Weise eine Lösung der Komplexsäure $\text{H}_6[\text{AgJ}(\text{SCN})_6]$, die zwar ein Elektrolyt ist, sich aber nach dem schon angegebenen Prozeß bei der Konzentrierung zersetzt.

Die Analyse des Kaliumsilberjodorhodanids gab folgende Resultate:

Für $\text{K}_3\text{AgJ}(\text{SCN})_6$

berechnet:	AgJ 28,70%	K 28,68%	SCN 42,60%
gefunden:	AgJ 28,59	K 28,53	SCN 42,55

Ammoniumsilberjodorhodanid $(\text{NH}_4)_3[\text{AgJ}(\text{SCN})_6]$.

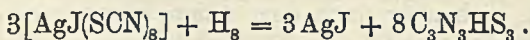
Man löst 2,35 g Silberjodid in der Wärme innerhalb einer Lösung von 6,08 g trockenem Schwefelcyanammonium in 30 cm³ Aceton. Die Flüssigkeit wird hierauf filtriert und dem entstandenen Filtrationsprodukt tropfenweise und unter Umrühren 1 cm³ wasserfreies Benzol zugesetzt. Die so erhaltene klare Mischung wird in einen Glaskristallisator eingeführt und in einem mit starker Schwefelsäure frisch gefüllten Exsiccator unter Vakuum niedergelegt. Nach 24—36 Stunden, je nach der Umgebungstemperatur werden glänzende

farblose Prismen ausgeschieden, die durch Dekantieren von etwa überschüssigem Benzol befreit und wieder in den Exsiccator gebracht werden, bis das Produkt ganz trocken und im Gewicht unveränderlich wird. Es wird dann sofort einer Analyse unterzogen. Aus dieser ergaben sich z. B. die folgenden Zahlen:

Für $(\text{NH}_4)_8\text{AgJ}(\text{SCN})_8$

berechnet: AgJ 27,82%	N 26,56%	SCN 55,06%
gefunden : AgJ 27,77	N 26,20	SCH 54,92

Das Ammoniumsilberjodrhodanid ist dem Wasser gegenüber genau so empfindlich wie die vorher genannten Verbindungen. Der trockene Schwefelwasserstoff, in die Acetonlösung desselben oder eines der anderen Silberheteroplexe eingeführt, zersetzt dieselben unter Bildung von Silbersulfid. Charakteristisch ist die Art der elektrolytischen Spaltung. Ich verwende z. B. eine 8%ige Acetonlösung der Ammoniumverbindung und einen elektrischen Strom von etwa 6 Ampere. Die Anode ist getrennt von der Kathode durch eine poröse Schranke, beide Elektroden bestehen aus einem blanken Platinstreifen. Bei Einleitung des elektrischen Stroms beginnt an der Kathode unter gleichzeitigem Freiwerden des Wasserstoffs das Ammoniak abgeschieden zu werden ($\text{NH}_3 + \text{H}$), und an der Anode wird das komplexe Anion $[\text{AgJ}(\text{SCH})_8]$ abgesondert. Die bei der Anode befindliche Flüssigkeit färbt sich anfangs durchsichtig gelb, dann scheidet sich infolge sekundärer Abspaltung des Anions ein amorphes hellgelbes Pulver ab, das aus Pseudoschwefelcyan besteht:

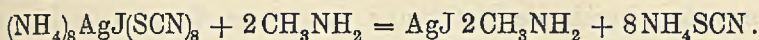


Das Anodenblech überzieht sich allmählich mit einer blaßgelben Schicht aus reinem Silberjodid. Nach der Elektrolyse wird das Platinblech mit Wasser abgespült und dann in eine Cyanalkaliumlösung eingetaucht, in der sich die gelbe Schicht völlig auflöst.

Methylaminsilberjodid $[\text{AgJ} \cdot 2\text{CH}_3\text{NH}_2]$.

Zu einer Acetonlösung von 10 g Ammoniumsilberjodrhodanid werden tropfenweise und unter Schütteln 3 cm³ einer frischen wäßrigen 30%igen Methylaminlösung zugesetzt. Die Temperatur der Mischung steigt, letztere bleibt anfangs klar und wird in Ruhe gelassen; nach einiger Zeit werden zahlreiche farblose Kristalle, die unter dem Mikroskop in Form von isolierten Nadeln erscheinen, ausgeschieden. Der kristallinische Niederschlag wird von der überstehenden Flüssigkeit abgesondert und durch wiederholtes Um-

kristallisieren aus warmem Aceton gereinigt. Die Reaktion der Bildung rührt von molekularer Substitution her:



Das so entstehende Methylaminsilberjodid spaltet sich durch Wasser in seine Bestandmoleküle; die verdünnte Acetonlösung des Produktes zeigte keine Ionisationstendenz.

Die Analyse gab folgende Resultate:

Für $\text{AgJ}2\text{CH}_3\text{NH}_2$

berechnet: $\text{AgJ} 79,08\%$ N $9,43\%$; gefunden: $\text{AgJ} 78,97\%$ N $9,31\%$.

Auf analoge Weise wurden die Äthylamin- und Propylaminverbindungen gewonnen. Zu bemerken ist, daß die Reaktion mit den verschiedenen Aminen der Fettreihe, die leicht Kristallverbindungen mit dem aus den Komplexen ausgeschiedenen Silberjodid geben, allgemein ist.

Silberjodidammoniak $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Von wasserfreien Ammoniakverbindungen des Silberjodids sind die mit $\frac{1}{2}$, 1, $1\frac{1}{2}$, 2 und 3 Molekülen NH_3 seit langem bekannt. Diese Verbindungen wurden durch unmittelbare Einwirkung des Ammoniaks auf das Silberjodid erzeugt und sind im allgemeinen unbeständig.

Die Einleitung von gasförmigem und völlig trockenem Ammoniak in eine 15—20%ige Acetonlösung von Ammoniumsilberjodrhodanid läßt diese Lösung klar, auch nach längerer Einwirkung. Die frisch bereitete Acetonlösung des Komplexes trenne ich in zwei ungleiche Anteile. Dem größeren, der aus $\frac{2}{3}$ des Ganzen besteht, setze ich tropfenweise destilliertes Wasser bis zum Erscheinen einer schwachen Trübung zu, und dann den Rest von $\frac{1}{3}$, wodurch die Flüssigkeit wieder klar wird. Falls es nötig ist, kann auch filtriert werden.

In eine solche wasserhaltige Acetonlösung wird dann trockenes NH_3 eingeführt, wodurch sofort die Substitutionsreaktion eintritt und perlgänzende Kristallschuppen der gebildeten Ammoniakverbindung abgeschieden werden. Das Produkt wird auf einem Filter gesammelt und möglichst schnell mit entwässertem Aceton bis zum Aufhören der Reaktion der Rhodanionen gewaschen; dann wird es in eine wagerechte Glasröhre gebracht und durch Zuführung eines langsamen Stromes völlig getrockneter Luft getrocknet. In einen Exsiccator über Schwefelsäure gebracht, verliert das Präparat allmählich sein chemisches Wasser und verwandelt sich zuletzt in ein weißes Pulver, das aus der wasserfreien Ammoniakverbindung mit 2 Molekülen NH_3 besteht.

Die gleiche Aquoverbindung erzielt man durch Eingießen der Acetonlösung eines Silberjodorhodanids in hochprozentiges wäßriges Ammoniak. Durch die Einführung der ersten Tropfen bildet sich eine weiße Fällung von seidenglänzenden Kriställchen, die sich vermehren, so lange man mit dem Zusetzen und Schütteln fortfährt. Die Reaktion entwickelt sich auch hier genau auf dieselbe Weise, wie schon oben bei den allgemeinen Eigenschaften der Komplexe geschildert wurde.

Das hydratisierte Silberjodidammoniak erscheint in durchsichtigen quadratischen oder auch achteckigen Tafeln.

Es wird von Wasser nicht angegriffen, während es sich darin besonders in der Wärme auflöst. Aus solchen gesättigten Lösungen werden bei der Abkühlung schöne, ziemlich große Schuppen des quadratischen Systems abgeschieden.

Die Elektrolyse der wäßrigen Lösungen weist den ionogenen Zustand auf, unter welchem hier das Jod gefunden wird.

Die Analyse des Produktes gab die folgenden Resultate:

Für $\text{AgJ}(\text{NH}_3)_2\text{H}_2\text{O}$

berechnet: Ag 37,60 %	H_2O 6,28 %	NH_3 11,87 % ,
gefunden: Ag 37,52	H_2O 6,33	NH_3 11,81

Athen.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Mai 1929.

Die Begrenzung des Erweichungsintervalles der Gläser und die abnorme Änderung der spezifischen Wärme und des Volumens im Erweichungsgebiet.

Von G. TAMMANN und A. KOHLHAAS.

Mit 9 Figuren im Text.

Über den Glaszustand.

Der Satz: Gläser sind unterkühlte Flüssigkeiten, weist nur auf die Stellung des glasartigen Aggregatzustandes zu den andern hin, er beschreibt aber nicht vollständig das Wesen dieses Zustandes. Nach der Aufklärung über die Bedingungen, deren Erfüllung notwendig ist, um eine Flüssigkeit in ein Glas zu verwandeln, die Temperaturabhängigkeit des spontanen Kristallisationsvermögens und die der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit, bestand die Ansicht, daß die physikalischen Eigenschaften beim Übergang vom hochviskosen in den spröden Glaszustand wie monotone Funktionen sich ändern. Diese Vermutung wurde in überraschender Weise durch die Erfahrungen über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme c_p von der Temperatur zurechtgestellt. Es stellte sich heraus, daß die spezifische Wärme im Erweichungsgebiet der Gläser schneller anwächst als unter- und oberhalb dieses Gebietes. Im Erweichungsintervall müssen sich also Vorgänge vollziehen, die sich im spröden und im hochviskosen Zustand entweder nicht vollziehen oder doch in viel geringerem Maße als im Erweichungsintervall. Um hierüber zu Vorstellungen zu gelangen, muß die Änderung möglichst vieler physikalischer Eigenschaften herangezogen werden.

Wenn sich auch nichts Spezielles über die Vorgänge im Erweichungsgebiet voraussagen läßt, so können doch hierüber einige allgemeine Sätze angegeben werden, die bei der Beschreibung der fraglichen Änderungen im Auge zu behalten sind:

1. Die diskontinuierlichen Änderungen des Volumens v und der Entropie η treten bei chemisch homogenen Stoffen nur bei einer Verteilung des Stoffes in zwei Phasen ein, Verdampfung oder Kristallisation. Sie sind also für den Übergang von Glas in Flüssigkeit und

den umgekehrten Übergang ausgeschlossen, was auch der Erfahrung entspricht.

2. Dagegen sind Maxima, Minima, Wendepunkte und knickartige Änderungen im Verlauf der Isothermen, Isobaren und isometrischen Linien des Volumens und der Entropie möglich.

Einem wirklichen Knick auf einer Isobare entspricht eine diskontinuierliche Änderung des entsprechenden ersten Differentialquotienten, auf der Volumenisobare die diskontinuierliche Änderung des Ausdehnungskoeffizienten, welche ebenfalls bisher nur bei einer Verteilung des Stoffes in zwei Phasen beobachtet wurde.

Die am meisten in die Augen fallenden Eigenschaftsänderungen bei der glasartigen Erstarrung sind die Viskosität und die dem flüssigen Zustand fremde Möglichkeit der Rißbildung im Glase.

Bei der lamellaren Strömung einer Flüssigkeit ist die Geschwindigkeit der sich gegeneinander verschiebenden Flüssigkeitsschichten verschieden. Gesetzt, diese Geschwindigkeit wächst linear mit dem Abstände von einer festen Wand, über welche die Flüssigkeit strömt, so ist die Reibung gleich der hemmenden Kraft pro Einheit der Fläche bei dem Geschwindigkeitsgefälle eins.

Solange eine lamellare Strömung realisierbar ist, kann auch ihre innere Reibung gemessen werden. Treten aber mit sinkender Temperatur im Stoff Sprünge auf, so ist eine lamellare Strömung nicht mehr realisierbar. Allerdings kann auch ein sprödes Glas durch einen Kanal gepreßt werden, aber der hierbei auftretende Vorgang ist ein ganz anderer als der bei der lamellaren Strömung. Das Glas muß zuerst durch Risse in kleinere Teile zerlegt werden, die sich dann durch den Kanal bewegen.

Die Möglichkeit der Rißbildung in einem Glase im Gegensatz zur Unmöglichkeit der Rißbildung in einer Flüssigkeit ist wohl der Hauptunterschied zwischen einem Glase und einer Flüssigkeit. Man kann also ein Glas als eine unterkühlte Flüssigkeit bezeichnen, in der die Möglichkeit einer Rißbildung vorhanden ist.

Die Bestimmung der Temperatur, unterhalb der eine Rißbildung bei bestimmter Beanspruchung eines Glases eintritt, würde die Feststellung einer konventionellen Grenze zwischen dem Glas- und Flüssigkeitszustand bedeuten, welche auch von praktischer Bedeutung ist.

Unsicherer ist die Bestimmung der Temperatur, welche das Erweichungsintervall nach oben hin begrenzt. Hier bietet sich als Indikator, der eine leichte Bestimmung dieser Grenze ermöglicht,

die Möglichkeit, die ersten, dünnsten Fäden aus der hochviskosen Masse zu ziehen. Auch diese Temperatur läßt sich angenähert, wenn auch nicht mit der Schärfe eines Schmelzpunktes bestimmen.

Zwischen diesen beiden Temperaturen liegt, wie gezeigt werden wird, das Intervall der abnormen Änderung der Eigenschaften; daher ist es von Bedeutung, jene beiden Temperaturen zu kennen und auch die Möglichkeit zu haben, sie eventuell zu bestimmen.

Von besonderer Bedeutung wird für die Auffassung des glasartigen Zustandes die Feststellung sein, daß zwischen den Gläsern, bestehend aus chemisch einheitlichen Stoffen oder Mischungen mehrerer Stoffe, ein wesentlicher Unterschied bezüglich der Eigenschaften im Erweichungsintervall nicht besteht.

Die Temperatur der erzwungenen Rißbildung in Gläsern.

Die Bestimmung dieser Temperatur ist von Bedeutung, weil bei ihr mit sinkender Temperatur zuerst die Sprödigkeit, die für den Glazustand charakteristischste Eigenschaft, auftritt. Infolgedessen ist ein Verfahren, welches diese Temperatur möglichst schnell und sicher auch für geringe Glasmengen zu bestimmen erlaubt, von Wichtigkeit. Das im folgenden beschriebene Verfahren ist für leicht schmelzende Gläser ausgearbeitet. Es wird sich aber auch auf schwer schmelzbare Gläser übertragen lassen.

Etwa 0,25 g des zu untersuchenden Stoffes werden in einem Probierglase geschmolzen, der Boden desselben mit einer etwa 0,5—1 mm dicken Schicht überzogen und darauf zuerst schnell dann langsam in einem Bade abgekühlt. Während der ersten Abkühlung wird mittels eines Glasfadens festgestellt, bei welcher Temperatur sich aus der hochviskosen Masse noch dünne und dünnste Fäden ziehen lassen. Bei weiterer Abkühlung, etwa um 20—30° tiefer, erscheinen dann bei Berührung der Schicht mit der Spitze eines Glasfadens die ersten Risse. Die Temperatur t_g , bei der sich ein oder zwei Risse bilden, die von der Berührungsstelle ausgehen, wurde als Temperatur des Beginnes der Rißbildung notiert. Bei weiterem Abkühlen verlängern sich die Risse und ihre Zahl vermehrt sich, bis schließlich die ganze Schicht von einem Netz feiner Haarrisse durchzogen ist. In der Tabelle 1 sind angegeben: die Temperaturen des Auftretens der ersten Risse und die etwas höher liegenden Temperaturen, bei denen während der Abkühlung ein Riß bei der Berührung des Glases mit der Spitze eines Glasfadens noch nicht auftritt, für einige chemisch homogene Stoffe, in Tabelle 2

für eine Reihe von Harzen und in Tabelle 3 für einige binäre Mischungen von Salicin mit Brucin, sowie von Salicin mit Piperin. Für die in den drei Tabellen angegebenen Stoffe läßt sich die Temperatur des Beginnes der Sprödigkeit nur bis auf $\pm 0,4^\circ$ bestimmen, weil sie sowohl von der Schichtdicke als auch von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängt. Aus diesem Grunde wird auch die Differenz der Temperaturen, bei denen noch keine Sprünge und bei denen solche auftreten, nicht kleiner als $0,8^\circ$.

Tabelle 1.
Temperaturen der erzwungenen Ribbildung.

Salicin	Brucin	Piperin	Robrzucker	Traubenzucker*)
44,0°—43,2°	79,0°—78,0°	3,6°—3,0°	32,0°—31,0°	16,3°—15,6°
44,1 —43,6	79,2 —78,1	4,1 —3,4	31,0 —30,0	16,8 —16,1
43,8 —43,2	78,8 —78,4	5,0 —4,1	31,2 —30,4	16,1 —15,5
44,6 —43,5	79,0 —78,0	4,2 —3,6	31,0 —30,1	16,3 —15,8
43,1 —42,8	78,4 —77,4	4,1 —3,2	30,7 —29,8	16,2 —15,5
44,2 —43,3	78,6 —77,8	3,7 —3,1	30,9 —30,1	16,0 —15,4
44,0°—43,3° $\pm 0,5 \pm 0,4$	78,8°—78,0° $\pm 0,3 \pm 0,3$	4,1°—3,4° $\pm 0,5 \pm 0,4$	31,1°—30,3° $\pm 0,3 \pm 0,4$	16,3°—15,7° $\pm 0,3 \pm 0,3$

*) mit 4,1% H₂O.

Tabelle 2.
Temperaturen der erzwungenen Ribbildung.

Kolophonium	Mastix	Damarharz	Saudarak
30,0°—29,3°	25,9°—25,2°	40,6°—39,4°	37,0°—36,0°
30,4 —29,7	26,0 —25,0	40,0 —39,0	37,5 —36,2
30,5 —29,9	25,7 —24,8	40,2 —38,9	36,8 —35,9
30,3 —29,5	25,4 —24,3	39,5 —38,6	37,3 —36,4
29,8 —29,2	26,0 —25,1	40,1 —39,7	36,9 —35,8
30,4 —29,6	25,8 —24,9	39,6 —39,0	37,1 —36,2
30,3°—29,5° $\pm 0,3 \pm 0,3$	25,8°—24,9° $\pm 0,3 \pm 0,2$	40,0°—39,1° $\pm 0,2 \pm 0,3$	37,1°—36,1° $\pm 0,5 \pm 0,5$

Tabelle 3.
Temperaturen der erzwungenen Ribbildung.

Molenbruch		Molenbruch	
Salicin + Piperin	21,8°—21,0°	Brucin + Salicin	55,0°—54,3°
0,25 0,75	$\pm 0,4 \pm 0,5$	0,17 0,83	$\pm 0,5 \pm 0,4$
Salicin + Piperin	32,0°—31,4°	Brucin + Salicin	64,2°—63,5°
0,50 0,50	$\pm 0,4 \pm 0,3$	0,33 0,67	$\pm 0,3 \pm 0,3$
Salicin + Piperin	40,2°—39,4°	Brucin + Salicin	74,6°—73,6°
0,75 0,25	$\pm 0,3 \pm 0,4$	0,65 0,35	$\pm 0,4 \pm 0,3$

Es kommt auch vor, daß die Glasschicht, für die man die Temperatur der Sprödigkeit bestimmen will, von ihrer Unterlage sich loslöst, ohne daß in ihr Risse entstehen. Diese Erscheinung tritt z. B. bei Selen- und Schellackschichten auf der Wand eines Probierglases ein.

Es läßt sich jedoch auch bei diesen Stoffen eine Bestimmung der Temperatur ausführen, die den Beginn der Erweichung charakterisiert. Die Bestimmung dieser Temperatur gründet sich auf das Durchbiegen senkrecht stehender Glasfäden, welches sich bei der Temperatur der beginnenden Erweichung bemerkbar macht.

Mit Hilfe eines Glasstäbchens wurden Glasfäden aus der hochviskosen Masse des zu untersuchenden Stoffes gezogen. Für eine bestimmte Länge (4 cm), einen bestimmten Durchmesser (0,7—0,8 mm) und eine bestimmte Belastung (5 g) des Glasfadens läßt sich diejenige Temperatur, bei der eine Durchbiegung um etwa 2 mm bei einer bestimmten Erhitzungsgeschwindigkeit (0,3°/min) stattfindet, bis auf $\pm 0,6^\circ$ bestimmen.

Um die Temperatur des Durchbiegens der Glasfäden mit dem Auftreten der ersten erzwungenen Risse vergleichen zu können, wurden auch Versuche an Salicin und Kolophonium ausgeführt. Für Salicin ergab sich die Temperatur des Durchbiegens zu $45,1^\circ \pm 0,6$, während die Temperatur t_g sich zu $43,3^\circ \pm 0,4$ ergab; für Kolophonium ergab sich die Temperatur des Durchbiegens zu $31,1^\circ \pm 0,6$ und t_g zu $29,5 \pm 0,3$. Die Temperatur des Durchbiegens liegt also im Mittel um $1,7^\circ$ über der Temperatur der erzwungenen Ribildung. Für Selen und Schellack, die sich im allgemeinen ohne Ribildung von der Glaswand lösen, und bei denen daher die Temperatur erzwungener Risse nicht nach dem beschriebenen Verfahren zu bestimmen ist, ergab sich als Mittel aus je 6 Bestimmungen die Temperatur des Durchbiegens dünner Fäden zu $30,7^\circ \pm 0,6$ für Selen und zu $30,5^\circ \pm 0,6$ für Schellack.

Die Temperatur der spontanen Ribildung in Gläsern.

Überzieht man eine Unterlage (Plättchen oder Stäbchen) mit einer flüssigen Schicht eines glasartig erstarrenden Stoffes, so werden bei der Abkühlung bis zu Temperaturen unterhalb der des Beginnes der Sprödigkeit Spannungen entstehen, wenn die Ausdehnungskoeffizienten des Glases und seiner Unterlage verschieden sind. Die Bedingung für das spontane Auftreten von Rissen ist gegeben durch

die Gleichung $\Delta T \cdot \Delta \alpha = p \cdot \frac{dl}{dp}$. Hier bezeichnet p die Reißfestigkeit in kg/cm^2 , $\frac{dl}{dp}$ die Längsdehnung eines Stabes aus dem zu untersuchenden Stoffe pro 1 kg Belastung. Die Gleichung sagt aus, daß die Dehnung bei der Reißfestigkeit eines belasteten Glasstabes gleich ist der Dehnung, welche während der Abkühlung bei der Temperatur spontan auftretender Risse in der auf der Unterlage festhaftenden Glasschicht entsteht. $\Delta \alpha$ bedeutet die Differenz der linearen Ausdehnungskoeffizienten von Glas und Unterlage, $-\Delta T$: die Temperaturdifferenz des Auftretens spontaner Risse minus die Temperatur, bei der erzwungene Risse auftreten können. Die oben angegebene Gleichung sagt aus, daß, wenn $\Delta \alpha > 0$ ist, spontane Risse in der Glasschicht entstehen müssen, und zwar bei um so tieferer Temperatur, je kleiner $\Delta \alpha$ ist, daß keine Risse entstehen werden, wenn $\Delta \alpha = 0$ ist, und daß Risse in der Unterlage entstehen, wenn $\Delta \alpha < 0$ ist, sobald die Reißfestigkeit der Unterlage überschritten wird. In der folgenden Tabelle 4 sind die Temperaturen, bei der spontane Risse in Schichten von 0,5 mm Dicke auf polierten Plättchen aus Glas, Messing oder Zink auftreten, wenn eine Glasschicht von 4 cm^2 diese Plättchen bedeckt. Außerdem sind noch die Temperaturen angegeben, bei denen ebenfalls spontane Risse in Glasschichten entstehen, welche Stäbchen von 0,6 cm Durchmesser auf eine Länge von 2 cm bedeckten. Die Temperaturen, bei denen Risse in diesen Glasschichten entstehen, sind höher als die in den Glasschichten auf planen Unterlagen. Die Glashaut auf den Stäbchen wird sowohl durch Zugspannungen, als auch durch Druckspannungen beansprucht und daher ist sie empfindlicher gegen die Abkühlung. In Tabelle 4 sind ferner die linearen Ausdehnungskoeffizienten der Unterlagen aus Glas, Messing und Zink angegeben; sie sind sämtlich kleiner als die der untersuchten Gläser. $\Delta \alpha$ für Zink hat den kleinsten Wert, und infolgedessen treten auch in Glasschichten auf dem Zink Risse bei tieferen Temperaturen auf als auf Messing und erst recht als auf Glas.

Tabelle 4.

Temperaturen der spontanen Rißbildung auf verschiedenen Unterlagen.

	Glas, $\alpha = 8 \cdot 10^{-6}$		Messing, $\alpha = 8 \cdot 10^{-6}$		Zink, $\alpha = 29 \cdot 10^{-6}$	
	Plättchen	Stäbchen	Plättchen	Stäbchen	Plättchen	Stäbchen
Salicin	$32,0^\circ \pm 0,7$	$36,4^\circ \pm 0,6$	$28,2^\circ \pm 0,7$	$30,9^\circ \pm 0,7$	$24,3^\circ \pm 0,6$	$27,0^\circ \pm 0,5$
Brucein	$66,3^\circ \pm 1,0$	$70,4^\circ \pm 0,9$	$60,2^\circ \pm 0,8$	$63,8^\circ \pm 1,1$	$51,9^\circ \pm 0,9$	$55,6^\circ \pm 0,8$
Rohrzucker	$19,0^\circ \pm 0,7$	$22,1^\circ \pm 0,8$	$16,0^\circ \pm 0,6$	$18,0^\circ \pm 0,9$	$10,6^\circ \pm 1,1$	$14,1^\circ \pm 0,7$

Zur Bestimmung der Erweichungstemperatur von Gläsern.

Während sich die Temperatur erzwungener Rißbildung eindeutig mit einem Fehler von $\pm 0,4^\circ$ bestimmen läßt, hängt die Bestimmung der Erweichungstemperatur der Gläser in hohem Grade von dem Verfahren ab, welches hierzu angewandt wird. Bei gleichem Verfahren ist auch hier eine Reproduzierbarkeit der Bestimmungen bis auf $\pm 0,5^\circ$ zu erreichen, aber bei verschiedenen Verfahren treten sehr erhebliche Temperaturdifferenzen ein. Man müßte sich also auf ein bestimmtes Verfahren einigen, nach dem die Erweichungstemperatur der Gläser zu bestimmen wäre. Für die Bestimmung der Erweichungstemperatur und Fließtemperatur von Silikatgläsern sind eine Reihe von Vorschlägen gemacht worden, die von einem praktischen Gesichtspunkt ausgehen. Für die Praxis ist die Kenntnis der Temperatur von Bedeutung, bei der sich Glaskörper unter dem Einfluß der Schwerkraft nicht deformieren, um bereits geformte Körper im Kühllofen vor einer Deformation zu schützen. Dementsprechend hat man Temperaturen bestimmt, bei denen ein Glaswürfel sich unter dem Einfluß der Schwerkraft zu deformieren beginnt [Deformationstemperatur; WEIDERT und BERNDT¹⁾] und bei weiterer Temperatursteigerung so breit ausfließt, daß die ursprünglichen Kanten nicht mehr erkennbar sind (Fließtemperatur). Auch hat man zwei plan geschliffene Glasplättchen aufeinandergelegt und die Temperatur ermittelt, bei der die sich berührenden Flächen aneinanderkleben [Kohäsionstemperatur; ZSCHIMMER²⁾]. Ferner ist die Temperatur bestimmt worden, bei der sich ein Glasfaden, an dem ein Gewicht von 10 g hängt, um 1 mm/min verlängert [Zähigkeitstemperatur; SCHALLER³⁾]. Ein ähnliches Verfahren ist von J. T. SITTLETON⁴⁾ angegeben worden. Für leicht schmelzbare Gläser (Harze) ist von W. NAGEL⁵⁾ die „Erweichungstemperatur“ nach folgendem Verfahren bestimmt worden. Das Pulver des zu untersuchenden Stoffes wird leicht gepreßt und darauf eine Schicht von Quecksilber gebracht. Beobachtet wird die Temperatur, bei welcher das Quecksilber unter den zu untersuchenden Stoff sinkt. Dieses Verfahren ergibt erheblich höhere Temperaturen als die Bestimmung der des

1) WEIDERT u. BERNDT, Z. techn. Phys. 1 (1920), 121.

2) ZSCHIMMER, Silikatzeitschr. 2 (1914), 129.

3) DRALLE, Die Glasfabrikation, von KEPPELER. Bd. 1 (1926), 58.

4) J. T. SITTLETON, Journ. Amer. Cer. Soc. 10, 4 (1927), 259.

5) W. NAGEL, Wissenschaftl. Veröffentl. aus dem Siemenskonzern 4 (1925), Berlin.

Beginnes des Fadenziehens mit eingeschmolzenem Glasstab, und zwar für Kolophonium um 30°, für Schellack um 25—30°, für Mastix um 20° und für Damarharz um 15°.

Folgende Verfahren suchen die Temperaturen zu ermitteln, bei welcher die wesentlichste Eigenschaft des flüssigen Zustandes hervorzutreten beginnt, nämlich die Beweglichkeit.

Zur Feststellung der Temperatur, bei der sich die ersten dünnen Fäden aus dem Glase ziehen lassen, wurden 0,5 g des zu untersuchenden Stoffes in einem Probierglase von 1,5 cm Durchmesser zusammenschmolzen, langsam in einem Bade abgekühlt und mit Hilfe eines dünnen, glatt zugespitzten Glasstabes, der an den zu untersuchenden Stoff gedrückt wurde, die Temperatur ermittelt, bei der sich die ersten dünnen Fäden aus ihm ziehen lassen. Diese Temperaturen sind in den Tabellen 5—7 unter der Rubrik „Glatt“ angegeben. Rauht man durch Schmirgeln die Spitze des Glasstabes auf, so liegen die mit einem solchen Glasstäbchen bestimmten Temperaturen des Beginnes des Fadenziehens im allgemeinen um etwa 5° tiefer als die mit dem der glatten Spitze bestimmten. Der hochviskose Stoff klebt an der rauhen Spitze besser an als an der glatten, und daher entstehen schon Fäden bei etwas tieferer Temperatur. Diese Bestimmungen sind in den Tabellen 5—7 unter der Rubrik „Rauh“ verzeichnet.

Tabelle 5.

Die Temperaturen des Beginnes des Fadenziehens und Hartwerdens.

	Glatt	Rauh	Eingeschmolzen	Hartwerden
Selen	71,2° ± 0,5	65,2° ± 0,6	58,5° ± 0,5	—
Salicin	76,2 ± 0,6	70,8 ± 0,4	66,5 ± 0,5	62,8° ± 0,6
Piperin	36,0 ± 0,5	31,5 ± 0,5	26,4 ± 0,4	21,2 ± 0,6
Brucein	112,7 ± 0,5	108,2 ± 0,6	104,2 ± 0,5	101,0 ± 0,5
Rohrzucker . .	63,8 ± 0,6	58,0 ± 0,5	53,4 ± 0,6	49,8 ± 0,5
Traubenzucker + 4,1% H ₂ O	47,5 ± 0,6	44,4 ± 0,4	40,2 ± 0,6	37,4 ± 0,5

Tabelle 6.

Die Temperaturen des Beginnes des Fadenziehens und Hartwerdens.

	Glatt	Rauh	Eingeschmolzen	Hartwerden
Kolophonium .	63,0° ± 0,4	57,0° ± 0,5	52,2° ± 0,6	50,0° ± 0,5
Schellack	68,5 ± 0,5	62,3 ± 0,5	56,5 ± 0,4	54,5 ± 0,6
Mastix	59,4 ± 0,6	55,4 ± 0,4	50,3 ± 0,5	48,3 ± 0,4
Sandarac	73,0 ± 0,6	68,6 ± 0,4	64,5 ± 0,5	59,4 ± 0,6
Damarharz . . .	77,2 ± 0,5	73,4 ± 0,6	69,7 ± 0,5	66,8 ± 0,5
Bakelite A/444	—	50,0 ± 2,0	—	—

Tabelle 7.

Die Temperaturen des Beginnes des Fadenziehens und Hartwerdens.

Molenbruch	Glatt	Rauh	Eingeschmolzen	Hartwerden
Salicin + Piperin 0,25 0,75	53,9° ± 0,4	50,2° ± 0,5	45,8° ± 0,6	43,3° ± 0,5
Salicin + Piperin 0,50 0,50	63,8 ± 0,5	60,2 ± 0,6	56,0 ± 0,5	54,1 ± 0,4
Salicin + Piperin 0,75 0,25	71,5 ± 0,6	67,3 ± 0,5	62,3 ± 0,6	59,9 ± 0,6
Brucin + Piperin 0,17 0,83	89,0 ± 0,5	84,9 ± 0,6	79,3 ± 0,6	76,5 ± 0,6
Brucin + Salicin 0,33 0,67	97,7 ± 0,5	93,4 ± 0,4	88,2 ± 0,4	86,0 ± 0,5
Brucin + Salicin 0,65 0,35	107,7 ± 0,6	103,5 ± 0,5	99,3 ± 0,5	96,2 ± 0,5

Schmilzt man einen Glasfaden von etwa 1,5 mm Dicke etwa 0,3—0,5 cm tief in den zu untersuchenden Stoff ein, hält mit der einen Hand das Probierrglas und zieht mit der andern den Glasfaden, so findet man die unter „Eingeschmolzen“ in den Tabellen 5—7 angegebenen Temperaturen (t_p), die im allgemeinen wiederum um etwa 5° tiefer liegen als die mit den rauhen Fäden bestimmten Temperaturen.

Man kann auch die Temperatur des „Hartwerdens“ auf folgende Weise bestimmen. Läßt man die Temperatur des in der Erstarrung begriffenen Glases langsam sinken und versucht mit einem Glasstäbchen einen Eindruck zu erzeugen, so kann man die Temperatur feststellen, bei der sich ein Eindruck nicht mehr erzeugen läßt. Die Spitze eines Glasstäbchens wurde mit 3,5 kg Last gegen die Oberfläche des zu untersuchenden Stoffes gedrückt. Die so bestimmten Temperaturen sind in den Tabellen 5—7 unter „Hartwerden“ aufgezeichnet.

Man ersieht, daß sich die beiden letzten Temperaturen der Tabellen um etwa 2—4° voneinander unterscheiden. Man kann also den Beginn der Beweglichkeit eines erweichenden Glases mit einem Fehler von $\pm 0,5^\circ$ nach den beschriebenen beiden letzten Verfahren bestimmen. Die Temperatur des Hartwerdens ist dem Temperaturinterall am nächsten, in dem sich die Eigenschaften bei der Erstarrung in abnormer Weise ändern, und zwar liegt sie, wie später gezeigt werden soll, um 10—15° oberhalb der oberen Grenze jenes Intervalles.

Abweichend von den in den Tabellen 6—7 aufgeführten Gläsern und den chemisch homogenen Gläsern, wie Piperin, Narkotin

und Salicin verhält sich der Bakelite A/444. Wohl kann man für ihn die Temperatur des Beginnes des Fadenziehens beim schnellen Ziehen der Fäden bestimmen, doch deformiert sich der Bakelite langsam schon beim Drücken zwischen den Fingern und in Wochen sogar bei einer Temperatur von 15° unter dem Einfluß der Schwerkraft, indem Stücke, die eine Flasche füllen, zu einer mehr oder weniger zusammenhängenden Masse auf den Boden der Flasche niedersinken. Er ähnelt in dieser Beziehung dem Pech.

Das abnorme Anwachsen der spezifischen Wärme im Erweichungsintervall.

Zur Entscheidung der Frage, ob das Anwachsen der spezifischen Wärme sich gerade im Erweichungsintervall vollzieht, also zwischen den Temperaturen der erzwungenen Risse (t_g) und des Fadenziehens (t_f), wurden folgende Versuche angestellt.

Es wurden Differentialerhitzungs- und Differentialabkühlungskurven aufgenommen. Hierzu wurden zwei gegeneinander geschaltete Thermoelemente verwandt, deren ungeschützte Lötstellen in zwei Probiergläser geführt wurden. In einem befand sich das Glas, im andern derselbe Stoff im Kristallzustande. Bei den Stoffen, welche, wie die untersuchten Harze, nicht zur Kristallisation gebracht werden können, wurden als Vergleichsstoffe kristallisiertes Salicin oder kristallisiertes Piperin genommen, da ihre Dichte und spezifische Wärme nahezu die der Harze waren. Betreffs der sonstigen Ausführungen ist auf frühere Angaben zu verweisen.¹⁾

Im Erweichungsintervall wächst nicht nur die spezifische Wärme an, sondern auch die Wärmeleitfähigkeit ändert sich; und zwar scheint sie im Erweichungsintervall stark abzunehmen. Das ergab sich aus den später mitzuteilenden dilatometrischen Messungen. Die Zeit des Temperatenausgleichs bei einem Temperaturunterschiede von je 1° zwischen dem Dilatometerinhalt und dem Bade ist im Erweichungsgebiet etwa 3—6 mal so groß als unterhalb und oberhalb dieses Gebietes. Die Tabelle 8 gibt diese Ausgleichszeiten Δz bei verschiedenen Temperaturen wieder.

Die Abnahme der Wärmeleitfähigkeit im Erweichungsgebiet begünstigt das Vorseilen der Temperatur im Kristall gegenüber der im erweichenden Glase. Auf einer gewöhnlichen Abkühlungskurve findet man bei der Abkühlung derselben Stoffmenge (4—10 g), die für die Differentialkurven verwandt wurde, keine Verzögerung im Erweichungsgebiet. Der Grund hierfür ist wohl darin zu suchen,

¹⁾ G. TAMMANN u. R. TAMPKKE, Z. anorg. u. allg. Chem. 162 (1927), 12.

Tabelle 8.

Ausgleichszeiten Δz in Minuten pro Grad Temperaturdifferenz.

Selen		Salicin		Brucin		Piperin		Kolophonium		
t	Δz	t	Δz	t	Δz	t	Δz	t	Δz	
22°	} 10	25°	} 7	50°	} 8	0°	} 10	22°	} 15	
26		35		70		3		27		
Erweichungs- intervall	30°	75	45°	35	79°	40	5°	40	30°	45
	31	60								
	33	45	48	25	83	30	9	30	35	30
	35	30								
	40	15	52	15	88	20	13	20	40	20
	50°	5-8	60°	4-8	95°	6-10	20°	10	50°	15

daß die Beschleunigung der Abkühlung durch Abnahme der spezifischen Wärme zum Teil kompensiert wird durch die Verzögerung des Wärmeabflusses infolge der Abnahme des Wärmeleitvermögens. Bei Abkühlung großer Mengen, wie bei der einer Spiegelglasscheibe, ist es jedoch möglich, mit an sie gepreßtem Thermolement eine Verzögerung der Abkühlungsgeschwindigkeit bei 570° nachzuweisen, wie das zuerst von K. QUASEBARTH¹⁾ ausgeführt wurde.

In Fig. 1 ist eine Differentialerhitzungskurve wiedergegeben, aus der man die Temperaturen t_1 des Beginnes und t_2 des Endes des abnormen Intervalles in der durch die gestrichelten Linien angedeuteten Weise interpolieren kann. Die Temperaturdifferenz Δt bezieht sich auf die des Kristalles und des Glases bei der Temperatur des Wendepunktes c . Bei Erhitzungs- und Abkühlungsgeschwindigkeiten von 1—2° pro Minute ist die Richtungsänderung

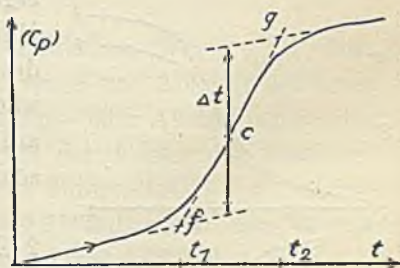


Fig. 1.

der Kurve bei g und f ziemlich schnell, so daß die Bestimmung der Temperaturen, die zu diesen Punkten gehören, mit einem Fehler von höchstens $\pm 0,4^\circ$ ausgeführt werden kann; bei Erhitzungsgeschwindigkeiten von 3° und mehr pro Minute vollziehen sich aber diese Richtungsänderungen nicht so schnell. Der Radius der Krümmungskreise bei g und f ist sehr viel größer als bei kleinerer Erhitzungsgeschwindigkeit, wodurch die Bestimmung der Temperaturen t_1 und t_2 viel ungenauer wird. Außerdem verschieben sich

¹⁾ K. QUASEBARTH, Sprechsaal 49 (1916), 18.

diese Temperaturen im allgemeinen schon bei Erhitzungsgeschwindigkeiten von $3^{\circ}/\text{min}$ um etwa $1,3^{\circ}$ nach höheren Temperaturen hin und ebenso wächst die Temperaturdifferenz Δt etwas an. Die Differentialerhitzungs- und -Abkühlungskurven, aus den in den folgenden Tabellen die Grenzen des Temperaturintervalles des Anwachsens der spezifischen Wärme, t_1 und t_2 , ermittelt wurden, sind immer mit einer Erhitzungs- oder Abkühlungsgeschwindigkeit von $1-2^{\circ}/\text{min}$ aufgenommen.

Resultate der Messungen.

Selen.

Daß die spezifische Wärme des glasigen Selen in seinem Erweichungsintervall stark anwächst, hätte man schon aus alten Bestimmungen von REGNAULT¹⁾ sowie von BETTENDORF und WÜLLNER²⁾ ableiten können, wenn man die Temperaturen des Erweichungsintervalles gekannt hätte. Dieses liegt zwischen 30° und 42° . Dementsprechend ergibt sich als mittlere spezifische Wärme von $18-30^{\circ}$ $0,075 \text{ cal/g}$ und von $18-38^{\circ}$ $0,095 \text{ cal/g}$, folglich von $30-38^{\circ}$ $0,125 \text{ cal/g}$.

Aus einem zweiten Bestimmungspaar für etwas höhere Temperaturen von $22-52^{\circ}$ $0,1104 \text{ cal/g}$ und von $22-62^{\circ}$ $0,1147 \text{ cal/g}$ ergibt sich für $52-62^{\circ}$ $0,1276 \text{ cal/g}$. Man sieht, daß die spezifische Wärme des glasigen Selen bei 30° stark anwächst und daß dieses Anwachsen nur auf das Intervall von $30-42^{\circ}$ beschränkt ist.

In Fig. 2 sind beispielsweise je 2 Erhitzungs- und Abkühlungskurven wiedergegeben für je 2 verschiedene Erhitzungs- und Abkühlungsgeschwindigkeiten. Die Kurve 1 mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit $1,7^{\circ}/\text{min}$ liegt ziemlich symmetrisch zu der Kurve 2 mit einer Abkühlungsgeschwindigkeit $1,5^{\circ}/\text{min}$. Die Kurven 3 und 4 sind mit einer Erhitzungs- bzw. Abkühlungsgeschwindigkeit von $3^{\circ}/\text{min}$ aufgenommen. Wie man sieht, werden die Temperaturdifferenzen zwischen Glas und Kristall

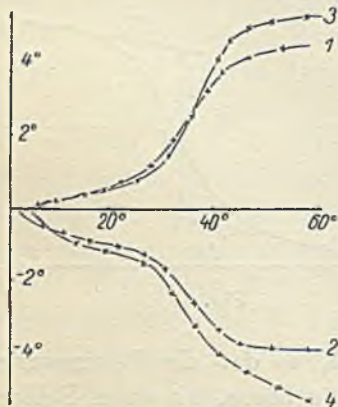


Fig. 2.

¹⁾ REGNAULT, Pogg. Ann. 98 (1856), 418.

²⁾ BETTENDORF u. WÜLLNER, Pogg. Ann. 133 (1868), 306.

größer mit zunehmender Geschwindigkeit der Temperaturänderung, was wohl im wesentlichen bedingt wird durch das abnorme Verhalten der Wärmeleitfähigkeit im Erweichungsintervall.

Tabelle 9.

Die Temperaturen der abnormen Änderung der spezifischen Wärme für glasiges Selen.

	t_1	t_2	Δt	v
E {	29,6°	41,4°	3,7°	2,0
	30,7	42,0	2,5	1,5
	30,4	42,6	2,8	1,7
	29,4	41,9	3,8	2,2
A {	30,0	42,3	3,4	2,0
	30,5	41,4	2,8	1,5
	29,8	41,2	2,6	1,8
	29,7	41,7	3,6	2,1
E {	30,0°	41,6°		
	$\pm 0,4$	$\pm 0,4$		
	31,2	42,8	4,2°	2,8
	31,8	43,0	4,5	3,0
A {	30,9	43,4	4,6	3,0
	31,5	43,3	4,3	3,0
	31,4°	42,9°		
	$\pm 0,6$	$\pm 0,6$		

In Tabelle 9 sind die charakteristischen Werte t_1 , t_2 und Δt angegeben, die aus den Erhitzungskurven E und Abkühlungskurven A ermittelt wurden. Bei einer Erhitzungs- oder Abkühlungsgeschwindigkeit v zwischen 1—2°/min beträgt der Fehler der Bestimmung der Grenztemperaturen des abnormen Intervalles $\pm 0,4^\circ$, bei einer Geschwindigkeit $v = 3^\circ/\text{min}$ jedoch $\pm 0,6^\circ$; außerdem liegen in diesem Falle die Temperaturen t_1 und t_2 um etwa $1,5^\circ$ höher.

Da beim Selen keine erzwungenen Risse erzeugt werden können, ist die Temperatur, bei der sich Fäden aus Selenglas zu biegen beginnen, zu $30,7^\circ \pm 0,6$ bestimmt worden.¹⁾ Die Temperatur des Anstiegs auf den Erhitzungskurven, t_1 , liegt also fast 1° unter der Temperatur, bei der das Biegen von Fäden eintritt, und die obere Temperatur t_2 liegt etwa 16° unterhalb der Temperatur, bei der sich die ersten dünnen Fäden aus dem Selenglas ziehen lassen, welche zu $58,5^\circ$ bestimmt wurde.²⁾

¹⁾ Vgl. S. 53.

²⁾ Vgl. Tabelle 5.

Chemisch homogene Stoffe.

Auch für die Stoffe der Tabelle 10 sind die Temperaturen des abnormen Intervalles angegeben. Sie stellen die Mittelwerte aus je 3 Erhitzungs- und Abkühlungskurven dar, bei deren Aufnahme als Vergleichsstoff kristallisiertes Salicin benutzt wurde.

Tabelle 10.

Chemisch homogene Stoffe.

	t_1	t_2	t_1	t_2 ¹⁾	Δt bei $v=2^\circ/\text{min}$	t_g	t_f
Salicin	44,4 ^o ±0,4	54,7 ^o ±0,5	45 ^o	53 ^o	1,8 ^o	43,3 ^o ±0,4	66,5 ^o ±0,5
Piperin	3,9 ^o ±0,4	14,5 ^o ±0,7	4 ^o	13 ^o	2,1 ^o	3,4 ^o ±0,4	26,4 ^o ±0,4
Brucin	79,1 ^o ±0,4	90,6 ^o ±0,8	84 ^o	96 ^o	1,4 ^o	78,0 ^o ±0,3	104,2 ^o ±0,5
Rohrzucker . .	31,0 ^o ±0,3	41,1 ^o ±0,5	65 ^o	73 ^o	1,4 ^o	30,3 ^o ±0,3	53,4 ^o ±0,6
Traubenzucker + 4,1 ^o / ₁₀₀ H ₂ O	16,3 ^o ±0,4	25,8 ^o ±0,5	6 ^o	14 ^o	3,6 ^o	15,7 ^o ±0,3	40,2 ^o ±0,6

Diese Temperaturen sind von den früheren¹⁾ Beobachtungen nur sehr wenig unterschieden mit Ausnahme der für Rohrzucker und Traubenzucker. Beim letzteren ist diese Abweichung auf einen größeren Wassergehalt des früher benutzten Präparates zurückzuführen. Das für die wiederholten Versuche benutzte Traubenzuckerpräparat enthielt 4,1^o/₁₀₀ H₂O. Beim Brucin beträgt die Abweichung gegen die frühere Bestimmung 5^o. Ferner sind in der Tabelle 10 die Temperaturen der erzwungenen Risse und die des Beginnes des Fadenziehens zusammengestellt. Wie man sieht, liegen die Temperaturen des abnormen Intervalles gerade zwischen diesen. Die Temperatur erzwungener Risse, t_g , liegt etwa 0,5—1^o unter der unteren Grenze, die Temperatur des beginnenden Fadenziehens, t_f , etwa 12—15^o über der oberen Grenze des abnormen Intervalles.

Harze.

Die folgenden Harze sind Mischungen verschiedener Stoffe. Die in Tabelle 11 angegebenen Temperaturen t_1 und t_2 sind Mittelwerte aus je drei Erhitzungs- und Abkühlungskurven. Als Vergleichsstoff diente kristallisiertes Piperin für Kolophonium, Mastix, Sandarak und Damarharz, kristallisiertes Salicin für Schellack und Bakelite A/444. Bei diesen Bestimmungen betragen die Fehler der Temperaturen t_1 und t_2 ±0,4^o bis ±0,6^o, beim Bakelite jedoch ±1,3^o.

¹⁾ Vgl. G. TAMMANN u. R. TAMPKE, Z. anorg. u. allg. Chem. 162 (1927), 14.

Auch hier liegen die Temperaturen t_1 und t_2 des abnormen Intervalles zwischen der Temperatur erzwungener Risse und der des Fadenziehens; und zwar beginnt das Intervall $0,9^\circ$ bis $1,3^\circ$ über der Temperatur erzwungener Risse und endet mit Ausnahme vom Bakelite $10-16^\circ$ unter der Temperatur des beginnenden Fadenziehens.

Die Temperaturdifferenz $t_2 - t_1$ ist bei verschiedenen Harzen verschieden. Sie beträgt beim Bakelite 20° , beim Damarharz 19° , beim Mastix 14° und bei den übrigen Harzen nur $10-12^\circ$.

Tabelle 11.

Harze.

	t_1	t_2	Δt bei $v = 2^\circ/\text{min}$	t_g	t_f
Kolophonium . . .	$30,4^\circ$ $\pm 0,6$	$41,1^\circ$ $\pm 0,6$	$2,8^\circ$	$29,5^\circ \pm 0,3$	$52,2^\circ \pm 0,4$
Schellack	$29,4^\circ$ $\pm 0,4$	$40,4^\circ$ $\pm 0,5$	$4,3^\circ$	$(30,5^\circ \pm 0,6)$	$56,5^\circ \pm 0,3$
Mastix	$26,3^\circ$ $\pm 0,5$	$39,6^\circ$ $\pm 0,7$	$3,8^\circ$	$24,9^\circ \pm 0,2$	$50,3^\circ \pm 0,5$
Sanderak	$37,0^\circ$ $\pm 0,4$	$49,8^\circ$ $\pm 0,3$	$3,0^\circ$	$36,1^\circ \pm 0,5$	$63,5^\circ \pm 0,5$
Damarharz	$40,0^\circ$ $\pm 0,4$	$58,8^\circ$ $\pm 0,6$	$3,4^\circ$	$39,1^\circ \pm 0,3$	$68,7^\circ \pm 0,5$
Bakelite A/444 . .	$0,2^\circ$ $\pm 1,3$	$20,7^\circ$ $\pm 1,2$	$2,4^\circ$	—	$50^\circ \pm 2^\circ$

Binäre Mischungen.

Die Lage des abnormen Temperaturintervalles in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ist bei Mischungen von Piperin und Salicin,

Tabelle 12.

Binäre Mischungen.

Molenbruch	t_1	t_2	Δt bei $v = 2^\circ/\text{min}$	t_g	t_f
Salicin + Piperin 0,25 0,75	$21,7^\circ$ $\pm 0,4$	$32,2^\circ$ $\pm 0,6$	$2,0^\circ$	$20,6^\circ \pm 0,3$	$45,8^\circ \pm 0,6$
Salicin + Piperin 0,50 0,50	$32,3^\circ$ $\pm 0,6$	$43,1^\circ$ $\pm 0,6$	$2,1^\circ$	$31,5^\circ \pm 0,4$	$56,0^\circ \pm 0,5$
Salicin + Piperin 0,75 0,25	$40,2^\circ$ $\pm 0,7$	$50,3^\circ$ $\pm 0,6$	$1,7^\circ$	$39,1^\circ \pm 0,4$	$62,9^\circ \pm 0,6$
Brucin + Salicin 0,17 0,83	$55,3^\circ$ $\pm 0,4$	$65,5^\circ$ $\pm 0,5$	$1,9^\circ$	$54,4^\circ \pm 0,3$	$79,3^\circ \pm 0,6$
Brucin + Salicin 0,33 0,67	$64,6^\circ$ $\pm 0,5$	$75,5^\circ$ $\pm 0,3$	$1,6^\circ$	$63,7^\circ \pm 0,3$	$88,2^\circ \pm 0,4$
Brucin + Salicin 0,65 0,35	$74,5^\circ$ $\pm 0,5$	$85,3^\circ$ $\pm 0,7$	$1,6^\circ$	$73,6^\circ \pm 0,4$	$99,3^\circ \pm 0,5$

sowie von Brucin und Salicin bestimmt worden. Als Vergleichsstoff diente kristallisiertes Salicin. Wie die Tabelle 12 zeigt, beginnt das abnorme Intervall $0,8-1,2^\circ$ über der Temperatur der erzwungenen Risse und endet $12-14^\circ$ unterhalb der Temperatur des beginnenden Fadenziehens.

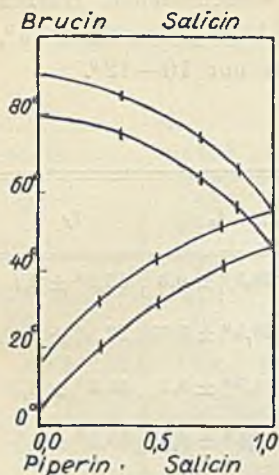


Fig. 3.

In Fig. 3 sind die Temperaturen t_1 und t_2 des abnormen Intervalles für beide Mischungsreihen in Abhängigkeit vom Molenbruch der Mischung aufgetragen. Die Differenz t_2-t_1 hängt von der Zusammensetzung sehr wenig ab, wohl aber die Temperaturen t_1 und t_2 , welche sich zwischen den Komponenten auf konkav zur Konzentrationsachse gekrümmten Kurven verschieben, wobei Zusätze der Komponente mit einem Erweichungsintervall bei höheren Temperaturen bis 0,5 Mol stärker einwirken als über 0,5 Mol.

Aus den Versuchen ergibt sich also, daß ein wesentlicher Unterschied zwischen den Gläsern chemisch homogener Stoffe, binärer Mischungen und Mischungen komplizierterer Zusammensetzung nicht besteht.

Das abnorme Anwachsen des spezifischen Volumens im Erweichungsintervall.

Für B_2O_3 -Glas hat M. O. SAMSOEN zwischen $240-250^\circ$ eine starke Zunahme des kubischen Ausdehnungskoeffizienten¹⁾ gefunden; er wächst von $45 \cdot 10^{-6}$ unter 240° auf $600 \cdot 10^{-6}$ über 250° an. Er selbst hat das abnorme Anwachsen der spezifischen Wärme²⁾ bei 218° bestimmt. Hiernach würden das Volumen und die spezifische Wärme nicht bei derselben Temperatur schnell anzuwachsen beginnen.

Es waren also folgende Fragen zu entscheiden:

1. Ob die abnorme Änderung des spezifischen Volumens eine allgemeine Eigenschaft der Gläser ist,
2. ob die Temperaturen des Anstiegs des Volumens und der spezifischen Wärme zusammenfallen und bei der Temperatur der beginnenden Sprödigkeit liegen,

¹⁾ M. O. SAMSOEN, Compt. rend. 181 (1925), 354.

²⁾ M. O. SAMSOEN, Compt. rend. 182 (1926), 967.

3. welche Gestalt die Volumenisolare im abnormen Gebiet hat. Hierzu wurden die Volumenisolaren des Selens, Salicins, Brucins, Piperins und Kolophoniums im abnormen Gebiet bestimmt.

Die Ausführung der Messungen.

Das benutzte Dilatometer hatte die Form der Fig. 4. Das Gefäß *b* hatte ein Volumen von etwa 15 cm^3 , die Kapillare *a* eine Länge von 70 cm und einen Durchmesser von etwa 1,1 mm. Das Ansatzrohr *c*, das zum Füllen mit glasigen Stoffen in Form von Glasperlen diente, hatte einen Durchmesser von 0,6 cm. Das durchlöcherichte Eisenblech *d* verhinderte das Verstopfen der Kapillare durch kleine Glasstücke. Zur Herstellung des Dilatometers wurde ein gleichmäßig zylindrisches Kapillarrohr ausgesucht, das auf der Teilmaschine geteilt wurde und deren Teilstriche, 1 mm, je $0,000361 \text{ cm}^3$ entsprachen. Die genaue Kalibrierung der Kapillare bei $t = 22,00^\circ$ ergab, daß ihre Kaliberfehler vernachlässigt werden konnten. Ein Teilstrich entsprach rund $0,000025$ des Gesamtvolumens.

Gewogene Mengen der Stoffe (10—35 g) wurden in das Dilatometer gebracht, und nach dem Auspumpen des Dilatometers wurde dasselbe mit der Sperrflüssigkeit — in der Regel Hg, nur beim Kolophonium H_2O , — gefüllt. Aus der Gewichtszunahme des Dilatometers wurde die Masse der Sperrflüssigkeit bei $t = 22,00^\circ$ bestimmt, woraus sich das Volumen des zu untersuchenden Stoffes und der Sperrflüssigkeit ergibt.



Fig. 4.

Das benutzte Thermometer wurde mit einem Thermometer der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt verglichen. Das Dilatometer und Thermometer wurden so weit in das Bad versenkt, daß die Menisken ihrer Flüssigkeitssäulen unterhalb der Oberfläche des Wasserbades lagen. Nach jeder Temperaturänderung wurde die Temperatur des Bades 20—60 Minuten lang bis auf $0,03^\circ$ unveränderlich erhalten. Es mußte solange gewartet werden, um einen vollständigen Wärmeausgleich zwischen Dilatometer und Bad zu erzielen. Während dieser Zeit wurden von 5 zu 5 Minuten Ablesungen gemacht und die Mittelwerte der letzten drei Ablesungen, bei denen sie sich um nicht mehr als 0,3 mm voneinander unterschieden, der Berechnung zugrunde gelegt. Die Bestimmungen wurden sowohl bei steigender als auch bei fallender Temperatur ausgeführt; die Volu-

mina beider Reihen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Der Ausdehnungskoeffizient des Dilatometers wurde für Füllungen mit Hg zu $28 \cdot 10^{-6}$ und unabhängig von der Temperatur im Untersuchungsintervall bestimmt.

Da das Volumen des Dilatometers sich durch Abschmelzen bei jedem Versuch änderte, so mußten die Dichten der zu untersuchenden Stoffe bestimmt werden. Sie wurden pyknometrisch für 10 bis 15 g bei $t = 22,00^\circ$ bestimmt und auf Wasser von 4° bezogen.

Tabelle 13.

Dichten bei $t = 22,00^\circ$.

Selen	$4,1403 \pm 0,0002$
Salicin	$1,3921 \pm 0,0001$
Bruicin	$1,3145 \pm 0,0001$
Piperin	$1,1918 \pm 0,0001$
Kolophonium	$1,0716 \pm 0,0005$

Einem Ablesefehler von 0,2 mm der Kapillare entspricht pro Volumeneinheit ein Fehler von $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$; eine Temperaturdifferenz von $0,03^\circ$ zwischen Dilatometerinhalt und Bad würde pro Volumeneinheit einen Fehler von $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$ verursachen. Die Fehler in der Abhängigkeit der Volumeneinheit können also nicht mehr als $3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$ betragen, während die absoluten Volumina wegen der Unsicherheit der Dichtebestimmung einen zehnmal größeren Fehler haben können.

Die Resultate der Messungen.

Man kann zwei Typen von Volumenisolaren unterscheiden. Die des ersten Typus bestehen aus zwei geraden Linien a und b der

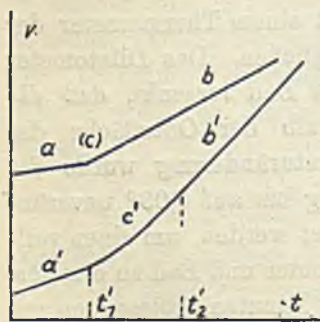


Fig. 5.

schnell an. Diese Form der Volumenisolare findet man beim Salicin, Piperin und Bruicin.

Fig. 5, die sich bei der Temperatur der beginnenden Sprödigkeit schneiden. Diese Volumenisolare findet man beim Selen und Kolophonium. Bei dem zweiten Typus der Volumenisolare ist zwischen die beiden fast geradlinigen Stücke a' und b' ein gekrümmtes Stück c' eingeschaltet. Der Radius des Krümmungskreises an der unteren Grenze von a' und c' hat den kleinsten Wert und wächst mit steigender Temperatur

der Volumenisolare findet man beim

Tabelle 14.

Selen.

$$22-29,7^{\circ}: v_t = 0,24151 + 0,0000425 (t - 22^{\circ})$$

$$30-50^{\circ} : v_t = 0,24203 + 0,0001106 (t - 31,3^{\circ})$$

t°	Spez. Vol.	$\frac{dv}{dt} \cdot 10^5$	$\Delta v \cdot 10^5$	t°	Spez. Vol.	$\frac{dv}{dt} \cdot 10^5$	$\Delta v \cdot 10^5$
22,00	0,24152			50,00	0,24410		
23,90	0,24160	4,2	+1	47,50	0,24382	11,2	+1
26,50	0,24171	4,2	+1	43,25	0,24335	11,1	0
28,30	0,24178	4,1	0	41,25	0,24313	11,0	0
29,00	0,24181	4,3	0	38,00	0,24277	11,1	0
29,40	0,24183	5,0	0	35,50	0,24250	11,2	+1
30,00	0,24189	7,5	0	33,25	0,24225	11,1	0
30,50	0,24195	11,0	+1	31,30	0,24203	11,4	0
31,30	0,24204	11,2	+1	30,70	0,24196	11,2	0
33,00	0,24223	11,2	+1	30,40	0,24189	11,6	+1
34,90	0,24243	10,6	0	29,70	0,24185	10,0	+1
37,30	0,24269	10,9	0	29,30	0,24183	5,0	+1
40,30	0,24302	11,0	0	28,70	0,24180	5,0	0
42,25	0,24324	11,3	-1	26,25	0,24169	4,5	0
45,60	0,24362	11,3	0	24,25	0,24160	4,5	0
50,00	0,24410	10,9	+1	22,00	0,24151	4,2	0

Tabelle 15.

Salicin.

$$22-44^{\circ}: v_t = 0,71833 + 0,0001056 (t - 22^{\circ})$$

$$54-64^{\circ}: v_t = 0,72359 + 0,0003654 (t - 54^{\circ})$$

t°	Spez. Vol.	$\frac{dv}{dt} \cdot 10^5$	$\Delta v \cdot 10^5$	t°	Spez. Vol.	$\frac{dv}{dt} \cdot 10^5$	$\Delta v \cdot 10^5$
22,00	0,71833		0	63,60	0,72710		0
24,10	0,71855	10,5	0	62,40	0,72665	37,5	-1
28,40	0,71900	10,5	-1	60,00	0,72578	37,7	0
30,80	0,71925	10,4	-1	57,80	0,72499	35,8	+1
33,90	0,71961	11,6	+2	56,00	0,72432	37,1	0
36,40	0,71988	10,8	+3	54,25	0,72369	36,0	+1
39,90	0,72028	11,4	+4	52,00	0,72288	34,5	+2
42,60	0,72055	10,4	+4	51,25	0,72263	33,3	+4
44,00	0,72071	11,8	+4	50,00	0,72222	32,8	+9
44,80	0,72090	23,7	0	49,00	0,72191	31,0	+9
47,00	0,72135	25,0	+16	48,00	0,72161	30,0	+21
49,00	0,72195	30,0	+38	47,00	0,72133	28,0	+36
51,10	0,72261	31,6	+14	46,20	0,72113	25,0	+24
53,70	0,72350	34,2	+8	45,40	0,72095	22,5	+18
55,70	0,72420	35,5	+2	44,50	0,72077	20,0	+7
58,40	0,72518	36,1	-1	44,00	0,72069	16,0	+3
61,00	0,72614	37,9	-1	42,00	0,72047	10,5	+3
62,00	0,72651	37,0	0	38,22	0,72006	10,6	+1
63,60	0,72710	36,8	0	32,00	0,71938	10,8	-1
				28,20	0,71898	10,5	0
				22,00	0,71831	10,9	-2

Tabelle 16.

Piperin.

$$-4 \text{ bis } +3,6^\circ : v_t = 0,82893 + 0,0002321 (t + 4^\circ)$$

$$+13 \text{ bis } +22^\circ : v_t = 0,83449 + 0,0004940 (t - 13^\circ)$$

t°	Spez. Vol.	$\frac{dv}{dt} \cdot 10^5$	$\Delta v \cdot 10^5$	t°	Spez. Vol.	$\frac{dv}{dt} \cdot 10^5$	$\Delta v \cdot 10^5$
-4,00	0,82894	23,2	+ 1	22,00	0,83893		- 1
0,00	0,82987	23,3	0	20,20	0,83804	49,4	- 1
1,20	0,83014	23,3	0	18,00	0,83695	49,5	- 1
2,32	0,83040	23,1	0	16,30	0,83611	49,4	- 1
3,00	0,83056	23,5	0	14,25	0,83508	50,1	- 2
3,60	0,83070	23,3	0	12,00	0,83400	48,0	+ 1
4,20	0,83088	30,0	+ 1	9,95	0,83305	44,8	+17
5,30	0,83125	33,6	+ 5	8,25	0,83234	41,7	+20
6,25	0,83160	36,8	+17	7,00	0,83185	38,4	+32
8,00	0,83227	38,3	+29	6,40	0,83163	36,5	+29
9,50	0,83289	41,3	+25	5,40	0,83128	35,0	+17
11,50	0,83378	44,5	+13	4,20	0,83089	32,5	+ 6
12,25	0,83413	46,7	+ 3	3,65	0,83072	30,7	0
13,00	0,83449	48,0	+ 1	3,00	0,83057	23,1	+ 1
14,60	0,83528	49,4	0	3,00	0,83007	22,9	0
16,25	0,83610	49,6	0	+0,82	0,83007	23,3	0
19,10	0,83751	49,5	0	-3,00	0,82918		+ 2
22,00	0,83894	49,3	+ 1				
			0				

Tabelle 17.

Brucin.

$$22-68^\circ : v_t = 0,76071 + 0,0001201 (t - 22^\circ)$$

$$68-78^\circ : v_t = 0,76639 + 0,0001441 (t - 69^\circ)$$

$$88-95,4^\circ : v_t = 0,77448 + 0,0004376 (t - 95,4^\circ)$$

t°	Spez. Vol.	$\frac{dv}{dt} \cdot 10^5$	$\Delta v \cdot 10^5$	t°	Spez. Vol.	$\frac{dv}{dt} \cdot 10^5$	$\Delta v \cdot 10^5$
22,00	0,76071	11,9	0	95,38	0,77447		0
30,00	0,76166	12,0	- 1	92,00	0,77299	43,8	0
50,00	0,76406	12,1	- 2	90,00	0,77212	43,5	0
60,50	0,76533	12,1	0	87,40	0,77099	43,5	+ 1
68,30	0,76630	12,4	+ 3	85,12	0,77000	43,4	+ 2
72,40	0,76684	13,2	- 1	83,98	0,76951	43,0	+ 3
73,10	0,76693	12,9	- 3	83,00	0,76910	41,9	+ 5
75,20	0,76722	13,8	- 3	82,20	0,76879	38,8	+ 9
76,50	0,76742	15,4	- 3	81,60	0,76860	31,6	+16
77,90	0,76765	16,4	0	81,00	0,76840	33,3	+29
79,20	0,76788	17,7	0	80,40	0,76822	30,0	+19
80,40	0,76822	28,3	+ 4	79,22	0,76788	28,8	+ 3
81,12	0,76843	29,2	+19	78,80	0,76780	17,8	+ 2
81,80	0,76865	32,3	+31	78,20	0,76771	16,3	+ 1
83,10	0,76914	37,7	+12	78,00	0,76771	15,8	0
84,40	0,76970	37,7	+ 4	77,00	0,76752	15,0	- 2
86,20	0,77047	39,2	+ 3	74,20	0,76710	14,1	- 1
88,10	0,77130	42,7	+ 2	71,00	0,76665	13,5	- 1
90,40	0,77230	43,6	+ 1	69,00	0,76638		
92,18	0,77308	43,4	0				
95,38	0,77448	43,7	0				
		43,6	+ 1				

Über den Tabellen 14—18 der Volumenisobaren sind die Gleichungen der beiden Geraden, durch welche sich die Isobaren darstellen lassen, angegeben, ferner die Quotienten dv/dt pro 1 g des Stoffes, aus denen man deutlich die Richtungsänderung im abnormen Gebiet ersehen kann, und schließlich unter Δv die Differenzen: beobachtetes Volumen minus berechnetes Volumen. Auch aus ihnen ist zu ersehen, daß im abnormen Intervall die Werte dv/dt schnell ansteigen.

Tabelle 18.

Kolophonium.

$$22-29^\circ: v_t = 0,93317 + 0,0003619 (t - 22^\circ)$$

$$30-46^\circ: v_t = 0,93628 + 0,0005711 (t - 30^\circ)$$

t°	Spez. Vol.	$\frac{dv}{dt} \cdot 10^5$	$\Delta v \cdot 10^5$	t°	Spez. Vol.	$\frac{dv}{dt} \cdot 10^5$	$\Delta v \cdot 10^5$
22,00	0,93318	36	+1	46,00	0,94542		0
24,00	0,93389	35	0	44,80	0,94473	58	0
26,25	0,93468	37	-2	43,20	0,94384	58	+2
28,00	0,93532	37	-2	41,30	0,94276	57	+2
29,00	0,93569	37	-1	39,40	0,94167	57	+2
30,10	0,93631	56	-1	37,25	0,94042	58	0
32,20	0,93750	57	-4	35,25	0,93929	57	+1
34,40	0,93880	59	+1	33,50	0,93829	57	+1
36,75	0,94014	57	+1	31,70	0,93724	57	-1
38,00	0,94088	59	+3	30,30	0,93642	59	-3
40,00	0,94202	57	+3	29,50	0,93596	56	+8
41,25	0,94273	57	+3	29,00	0,93569	54	-1
42,50	0,94344	57	+2	28,25	0,93542	36	-1
44,00	0,94429	57	+1	27,00	0,93496	37	-1
46,00	0,94544	58	+2	25,00	0,93424	36	-1
				22,00	0,93317	36	0

Vergleicht man die Temperaturen t_g , bei denen die ersten erzwungenen Risse im Glase auftreten, mit den aus den Differentialerwärmungskurven von Glas und Kristall ermittelten Temperaturen t_1 und t_2 und mit denen, bei welchen die erste Richtungsänderung beginnt, t_1' , und bei der sie normal wird, t_2' , so ersieht man aus

Tabelle 19.

	t_g	t_1	t_2	t_1'	t_2'
Selen	(30,7° ± 0,6)	30,0°	41,6°	29,8°	—
Salicin	43,3 ± 0,4	± 0,4	± 0,4	± 0,3	54° ± 1
Piperin	3,4 ± 0,4	± 0,4	± 0,5	± 0,3	13,5 ± 1
Brucin	78,0 ± 0,3	± 0,4	± 0,7	± 0,3	87 ± 1
Kolophonium . . .	29,5 ± 0,3	± 0,4	± 0,8	± 0,3	—
		± 0,6	± 0,6	± 0,4	

der Tabelle 19, daß diese Temperaturen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

Es ist damit der Beweis erbracht, daß bei der Temperatur der ersten Risse die Ausdehnung und die spezifische Wärme zu wachsen beginnen, und daß beim Salicin, Piperin und Brucin die Temperaturen, bei denen die normale spezifische Wärme der hochviskosen Flüssigkeit erreicht wird, mit derjenigen nahe übereinstimmt, bei der auch die normale Ausdehnung der hochviskosen Flüssigkeit erreicht wird. Beim Selen und Kolophonium sind die Änderungen der Ausdehnungskoeffizienten kleiner als bei den übrigen untersuchten Stoffen, und daher bildet sich auch bei ihnen der Bogen zwischen den beiden Geradenstücken nicht so deutlich aus. Bei noch größerer Genauigkeit der Volumenbestimmung wäre auch hier zu erwarten, daß die Ausdehnung erst 8—10° oberhalb der Temperatur des Knickes auf den Volumenisobaren normal würde.

Der Grund der abnormen Änderung des Volumens und der spezifischen Wärme.

Oberhalb und unterhalb der Temperatur des Auftretens der Sprödigkeit, t_g , ändert sich das spezifische Volumen nach verschiedenen Gesetzen. Der Übergang von dem einen zum andern Gesetz kann sich ziemlich scharf vollziehen wie beim Kolophonium und Selen oder in einem Intervall von 8—10°. Diese Erfahrung weist auf eine Änderung der molekularen Verhältnisse bei der Temperatur t_g hin. Wenn bei dieser Temperatur sich die Moleküle berühren, wodurch ein Fließen bei momentan wirkenden Kräften unmöglich wird, so gibt die Isobare unterhalb t_g die Änderung des Volumens der Moleküle an, oberhalb t_g die des Raumes zwischen den Molekülen, welche durch die Änderung des inneren Druckes oder des kinetischen Druckes der Moleküle bestimmt wird. Da die Berührung der Moleküle untereinander sich im allgemeinen in einem Temperaturintervall vollziehen wird, so ist es auch verständlich, daß auf der Volumenisobare sich ein mehr oder weniger ausgeprägtes Übergangsintervall von dem einen zum andern Gesetz findet.

Die spezifischen Wärmen des Kristalles und des Glases sind bei Temperaturen unterhalb t_g einander fast gleich, weil die wahre spezifische Wärme der Moleküle in beiden Zuständen fast dieselbe ist. Bei der Temperatur t_g beginnen im Glase die Moleküle auseinanderzurücken. Hierbei wird innere Arbeit geleistet, wodurch die spezifische Wärme zuerst schneller und dann langsamer anwächst. Die innere Arbeit muß also im Erweichungsintervall größer sein als bei Temperaturen hochviskoser und leicht flüssiger Zustände.

Über den Zusammenhang der Form der Volumenisobare
und derjenigen der c_p - T -Kurve.

Für die Änderung der spezifischen Wärme mit dem Druck gilt die Beziehung

$$\frac{d c_p}{d p} = - A \cdot T \cdot \frac{d^2 v}{d T^2}, \quad (1)$$

wo A das mechanische Wärmeäquivalent bedeutet. v und c_p ändern sich mit dem inneren Druck, der von der Temperatur abhängt. Wenn v und c_p in derselben Weise vom inneren Druck K wie vom äußeren Druck p abhängen und im Erweichungsintervall des Glases keine Spaltung von polymeren Molekülen oder andere molekulare Vorgänge vor sich gehen, so gilt auch die Gleichung

$$\frac{d c_p}{d K} = - A \cdot T \cdot \frac{d^2 v}{d T^2}. \quad (2)$$

Berücksichtigt man die allgemeingültige Beziehung $\frac{d K}{d T} = - f(T)$, so folgt aus (2) unmittelbar

$$\frac{d c_p}{d T} = A \cdot T \cdot f(T) \frac{d^2 v}{d T^2}. \quad (3)$$

Es muß also die erste Ableitung der spezifischen Wärme nach der Temperatur sich in sehr ähnlicher Weise ändern wie die zweite Ableitung des Volumens nach der Temperatur.

In den folgenden Diagrammen sind für zwei Typen der Volumenisobaren die entsprechenden Isobaren der spezifischen Wärme an-

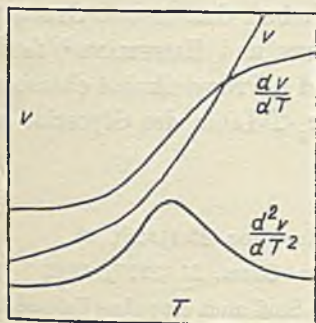


Fig. 6a.

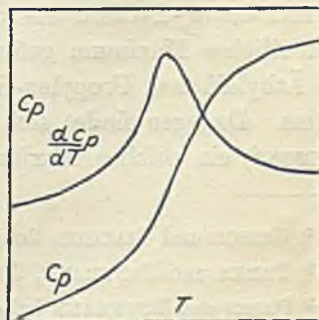


Fig. 6b.

gegeben. Man ersieht, daß dem Typus der Volumenisobare der Fig. 6a die Isobare der spezifischen Wärme der Fig. 6b entspricht, weil die Kurven für $\frac{d c_p}{d T}$ und $\frac{d^2 v}{d T^2}$ einander sehr ähnlich sein

müssen. Für den zweiten Typus der Volumenisobaren in Fig. 7a, welcher durch einen Wendepunkt ausgezeichnet ist, ergibt sich die Isobare der spezifischen Wärme der Fig. 7b, weil die Abhängigkeit von der Temperatur der Quotienten $\frac{d^2 v}{dT^2}$ und $\frac{dc_p}{dT}$ beider Kurven eine ähnliche sein muß. Man sieht ein, daß ein Maximum auf der c_p - T -Kurve nur dann auftreten kann, wenn auf der Volumenisobare sich ein Wendepunkt befindet. Auf den Volumenisobaren der untersuchten Stoffe finden sich keine Wendepunkte. Infolgedessen ist

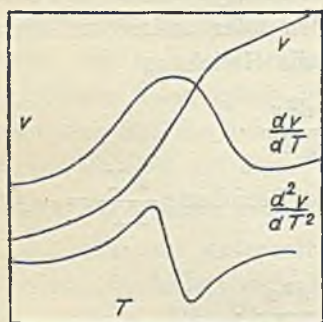


Fig. 7a.

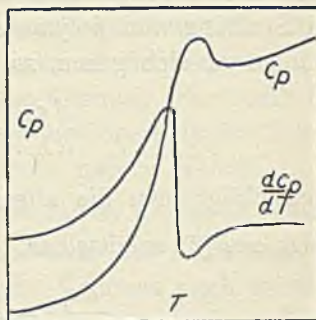


Fig. 7b.

auf den Kurven ihrer spezifischen Wärmen auch kein Maximum zu erwarten. Auf den Differentialerhitzungs- und Differentialabkühlungskurven traten ebenfalls keine den c_p - T -Kurven der Fig. 7b entsprechende Maxima auf.

Auf der c_p - T -Linie des Glycerins haben GIBSON und GIAUQUE¹⁾ ein deutliches Maximum gefunden. PARKS und HUFFMANN²⁾ fanden beim Äthylalkohol, Propylen-Glykol³⁾ und n-Propylalkohol ebensolche Maxima. Dagegen findet sich auf der c_p - T -Linie des Glycerins von F. SIMON⁴⁾ ein solches Maximum nicht.

¹⁾ GIBSON und GIAUQUE, Journ. Am. Chem. Soc. 45 (1923), 93.

²⁾ PARKS und HUFFMANN, Journ. of Phys. Chem. 31 (1927), 1846.

³⁾ PARKS und HUFFMANN haben für diesen Stoff auch eine ohne Volumenisobare bestimmt, doch fanden sie den Anstieg der Volumenisobare bei $T = 170^\circ$, während die spezifische Wärme c_p bei $T = 150^\circ$ nach ihnen abnorm zu wachsen anfängt. Dieses Resultat kann nur auf einen Versuchsfehler zurückgeführt werden, da, wie gezeigt, diese beiden Temperaturen bei den hier untersuchten Stoffen übereinstimmen.

⁴⁾ F. SIMON, Ann. d. Phys. [4] 6S (1922), 278.

Es ist gezeigt worden, daß sich das Erweichungsintervall durch zwei Temperaturen begrenzen läßt, die leicht bis auf $\pm 0,5^\circ$ bestimmt werden können: die Temperatur t_f , bei der sich die ersten dünnen Fäden aus dem erweichenden Glase ziehen lassen und die zweite, wichtigere Temperatur t_g , bei der die ersten erzwungenen Risse im Glase auftreten. Bei dieser Temperatur beginnt der Anstieg der spezifischen Wärme des Glases, die sich unterhalb dieser Temperatur von der des Kristalles nicht wesentlich unterscheidet. Bei dieser Temperatur beginnt auch eine stärkere Krümmung der Volumen-isobare.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Juni 1929.

Über die Oxydationsgeschwindigkeit von Bromwasserstoff mittels Chromsäure in Gegenwart von Chloriden und die katalytische Beeinflussung der Mn^{++} -Ionen im Salzmilieu.

Zweite Mitteilung.

VON M. BOBTELSKY und A. ROSENBERG.

Mit 3 Figuren im Text.

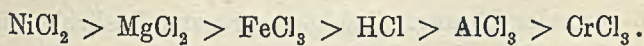
I. Einleitung.

Im ersten Teil unserer Arbeit¹⁾ haben wir uns mit der Brom-austreibung aus Bromiden mittels K_2CrO_4 in Gegenwart beträchtlicher Mengen von H_2SO_4 bei $20^\circ C$ befaßt. Es wurden eine ganze Reihe von Sulfaten auf ihren Einfluß auf die Oxydationsgeschwindigkeit von Br' untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, daß die einwertigen Sulfate verzögernd wirken, wobei mit zunehmender Konzentration die verzögernde Wirkung noch verstärkt wird, während die mehrwertigen Salze in umgekehrtem Sinne wirken, wobei mit zunehmender Konzentration ihre beschleunigende Wirkung noch verstärkt wird. Die Deutung dieser sowie anderer hier angeführter Erscheinungen soll in dieser Arbeit weiter unten gegeben werden. Es konnte auch festgestellt werden, daß die absolute Konzentration des mehrwertigen Salzes bei dieser Neutralsalzwirkung hauptsächlich maßgebend ist. Da wir vorhatten, auch die Verhältnisse der Br' -Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart größerer Cl' -Mengen zu untersuchen, so haben wir unter Beibehaltung der in der früheren Arbeit angeführten Bedingungen die Br' -Austreibung mittels CO_2 in Gegenwart von uns zur Verfügung stehenden Chloriden untersucht. Dies Problem der Brom-austreibung in Gegenwart von konzentrierten Lösungen von Chloriden, ohne daß die betreffenden Chloride irgendwie angegriffen werden, besitzt nicht nur ein großes Interesse vom rein chemischen, sondern auch vom analytisch-chemischen Standpunkt. Das Problem wurde daher auch mit Rücksicht auf die Untersuchungen des ersteren von uns über die Bromgewinnung am Toten Meer gemacht. Die Arbeitsbedingungen

¹⁾ M. BOBTELSKY u. A. ROSENBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. 177 (1928), 137.

Die abnehmende verzögernde Wirkung zwischen den 2- und 3-wertigen Chloriden ist aber nur ganz schwach ausgesprochen. Entsprechend klein sind auch die Unterschiede in der zunehmend beschleunigenden Wirkung dieser Sulfate. Die verzögernde Wirkung, die vom Anion ausgeht, wird durch die beschleunigende Wirkung, die durch das Kation bedingt ist, gebremst, und zwar wirkt das SO_4 weniger stark verzögernd als das Cl -Ion. Die Konstanten der Alkalichloride niedrigerer Konzentrationen sind daher alle niedriger als die der Sulfate. Bei den mehrwertigen Sulfaten, z. B. in 2-normaler Lösung angewandt, haben wir schon eine schwache Beschleunigung, während die entsprechend konzentrierten Chloride noch verzögernd wirken. Durch das früher erwähnte Verhalten von Kat- und Anion erklärt sich wohl die Erscheinung, daß die untere beeinflussende Grenze bei den Alkalichloriden viel tiefer liegt als bei den übrigen untersuchten Chloriden. Ersetzt man das Alkalichlorid durch Salzsäure, so nimmt sie im Konzentrationsgebiet bis zu 2-normal eine Mittelstellung zwischen den Alkali- und den übrigen Chloriden ein. H-Ionen haben also keine spezifisch katalytische Funktion bei der Br-Austreibung.

Gehen wir vom Gebiet 2-normaler zum Gebiet 4-normaler (wahre Endkonzentration überall etwa die Hälfte der angeführten) Lösung über, so wird das Bild viel komplizierter. Die Alkalichloride und das Cu bleiben auch in diesem Gebiet Verzögerer, obgleich ihre verzögernde Wirkung nur noch ganz schwach zum Vorschein kommt. Die übrigen Neutralsalze sowie die Salzsäure geben im Gebiet von 4-normaler Lösung (wahre Endkonzentration etwa 2 n.) stark in die Höhe springende Konstanten. Es ergibt sich folgende Reihe abnehmender beschleunigender Wirkung:

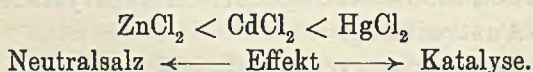


Vergleicht man die Reaktionskonstanten für MgCl_2 und NiCl_2 einerseits und AlCl_3 , CrCl_3 sowie FeCl_3 andererseits, so sieht man deutlich, daß die Wertigkeit des Kations mit dem beschleunigenden Effekt in keinem direkten Zusammenhang steht.

Auch die Salzsäure zeigt einen starken Sprung. Das Beispiel der Salzsäure, die doch mit der vorhandenen H_2SO_4 sich nicht umsetzen kann, zeigt deutlich, daß ein Verdacht irgendeiner chemischen Umsetzung oder eines Ionenaustausches für die gesamte in Rede stehende Erscheinung nicht in Frage kommen kann.

Auch die Angreifbarkeit des Cl', die bei manchen Chloriden in höherer Konzentration feststellbar ist, kann hier, wie wir später sehen werden, nicht das Maßgebende sein und steht mit der beschleunigenden Wirkung der Chloride in höherer Konzentration in keinem Zusammenhang.

Einen Übergang einer Neutralsalzwirkung in eine katalytische haben wir bei den Chloriden des Zn, Cd und Hg. Das $ZnCl_2$ wirkt im ganzen Gebiet stark verzögernd. Auch in den höchsten mit diesem Salz zu erzielenden Konzentrationen hat man keinen Umschlagspunkt, und der Effekt einer normalen $ZnCl_2$ -Lösung ist dem Effekt einer 10-normalen Lösung gleich. Der negative Salzeffekt hat in einer n/1-Lösung schon seinen Höhepunkt erreicht. In viel stärkerem Maße hat man diese Erscheinung beim $CdCl_2$. Auch beim letzteren liegen die Konstanten für das Chlorid niedriger als für das Sulfat. Ob hier eine negative Katalyse oder stark negative Neutralsalzwirkung vorliegt, mag dahingestellt bleiben. Beim $HgCl_2$ haben wir wohl mit einer negativen Katalyse zu tun. Wir haben also:



Vergleicht man die Konstanten 4-normaler Lösungen der Sulfate sowie Chloride (wahre Konzentration etwa 2 n.), so läßt sich merkwürdigerweise feststellen, daß manche Salze in 4-normaler Lösung als Chloride stärker beschleunigen als Sulfate; das trifft z. B. für Fe^{+++} und ganz besonders für Ni^{++} und Mg^{++} zu. Gerade die früher erwähnten Salze, als Sulfate angewandt, lassen die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Konzentration nur langsam in die Höhe steigen. So z. B. hat man beim $Fe_2(SO_4)_3$ einen starken Aufstieg, erst in 6-normaler Lösung. Infolge begrenzter Löslichkeit ist dieser Aufstieg bei den 2-wertigen Sulfaten schwer zu fassen. Das SO_4 -Ion reagiert weniger empfindlich auf Konzentrationsänderung als das Cl-Ion.¹⁾

3. Die Cl'-Angreifbarkeit durch Chromsäure bei 20°.

Manche Chloride in größerer Konzentration, in Lösung angewandt, setzen bei der Br'-Oxydation mittels Chromsäure auch etwas Chlor in Freiheit. Bleibt man bei der früher angeführten Chromsäure-Schwefelsäurekonzentration und führt blinde Versuche

¹⁾ M. BOBTESKY und D. KAPLAN, Z. anorg u. allg. Chem. 177 (1928), 335.

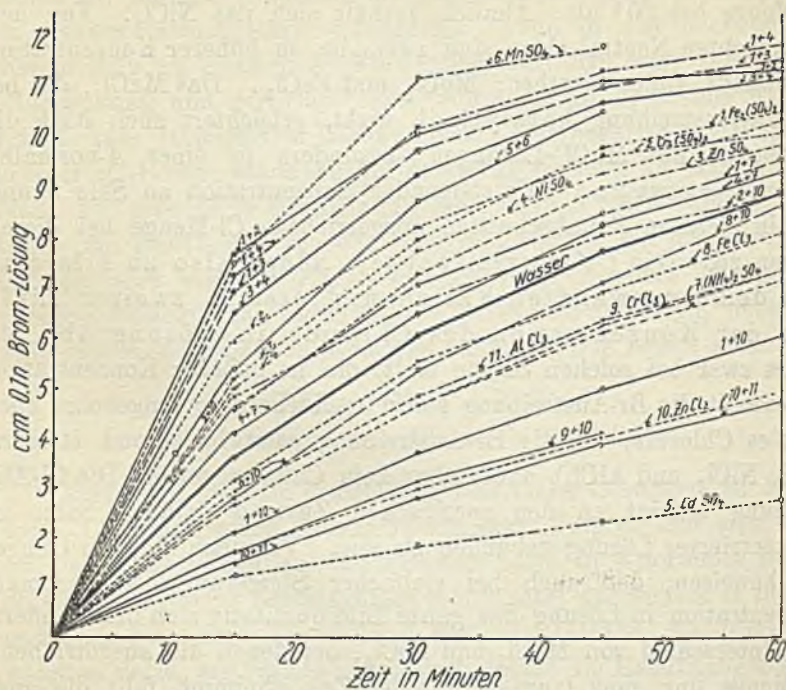
ohne KBr mit verschiedenen Chloriden aus, so läßt sich die Cl-Angreifbarkeit zeitlich verfolgen. Die Bemerkungen zu Tabelle 1 enthalten einige der erhaltenen Ergebnisse. Wie man sieht, geben die Alkalichloride sowie HCl in 4-normalen Lösungen (etwa 2 n.) angewandt bei 20° keine Spur Chlor ab. Das gleiche Verhalten zeigt das $ZnCl_2$ selbst in 10-normaler Lösung (= etwa 5 n.) und das $CuCl_2$ in 4 n.-Lösung. Auch das $AlCl_3$ und $CrCl_3$ geben keine meßbare Cl-Menge bei 20° ab. Ähnlich verhält sich das $NiCl_2$. Von den untersuchten Neutralsalzen sind zwei, die, in höherer Konzentration angewandt, Chlor abgeben: $MgCl_2$ und $FeCl_3$. Das $MnCl_2$, das bei der Br-Austreibung katalytisch wirkt, erleichtert auch stark die Cl-Abgabe aus $MnCl_3$ -Lösungen, besonders in einer 4-normalen Lösung (= etwa 2 n.). Mit steigender Konzentration an Salz nimmt die in gleichen Zeitabschnitten ausgetriebene Cl-Menge bei diesen Salzen zu. Die Cl'-Angreifbarkeit hängt also zu allererst von dem angewandten Kation und erst in zweiter Linie von der Konzentration des Chlorids in Lösung ab. Sie findet zwar bei solchen Salzen statt, die in höherer Konzentration angewandt die Br-Austreibung stark beschleunigen; umgekehrt aber gibt es Chloride, die die Br-Austreibung ganz bedeutend steigern (z. B. $NiCl_2$ und $AlCl_3$), dabei aber kein Chlor abgeben. Die Cl-Abspaltung scheint an den spezifischen Zustand gewisser Salze in konzentrierter Lösung gebunden zu sein. Versuche sind im Gange, die beweisen, daß auch bei vielfacher Steigerung der Chromatkonzentration in Lösung das ganze Bild qualitativ sich nicht ändert. Im Unterschied von $MgCl_2$ und $FeCl_3$, bei denen die ausgetriebene Cl-Menge nur ganz langsam mit der Zeit abnimmt, fällt die ausgetriebene Cl-Menge in konzentrierten $MgCl_2$ -Lösungen bald auf 0 (vgl. Tabelle 3).

4. Einfluß gemischter Salze auf die Br'-Oxydation.

Bei den Versuchen mit Gemischen zweier Salze haben wir als Basis folgende Salze verwendet: das $Fe_2(SO_4)_3$, in den Versuchen, bei welchen ein gesteigerter Effekt mit einem mehrwertigen Kation hervorgerufen werden soll¹⁾, und $(NH_4)_2SO_4$ in den Versuchen, bei denen eine verzögernde Wirkung erzielt werden soll. Als Verzögerer, hauptsächlich bei Versuchen mit Chloriden, haben wir $ZnCl_2$ verwendet (vgl. Tabellen 1 und 2). In der Fig. 1 sowie in den Tabellen 3 und 4 sind der zeitliche Verlauf der Br-Austreibung,

¹⁾ M. BOETELSKY und A. ROSENBERG, Z. anorg. u. allg. Ch. 177 (1928), 141.

sowie die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten zusammengetragen. Der Versuch mit Wasser (an Stelle von Salzlösung) zum Vergleich ist in Fig. 1 dick eingetragen. Der zeitliche Verlauf der Br-Austreibung in Gegenwart von einzelnen Salzen ist punktiert gezeichnet und mit Nummern und Salzbenennung markiert. Die gemischten Versuche tragen die Nummern der einzelnen Salze, die im Gemisch enthalten sind. Zwecks Herstellung eines Gemisches be-



1. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 2. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, 3. ZnSO_4 , 4. NiSO_4 , 5. CdSO_4 , 6. MnSO_4 ,
7. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 8. FeCl_3 , 9. CrCl_3 , 10. ZnCl_2 , 11. AlCl_3 .

Fig. 1. Brom-Austreibung in Gegenwart von Gemischen neutraler Salze.

stimmter Konzentration haben wir je $7,5 \text{ cm}^3$ von jedem der beiden Salze verwendet. Die Konzentration der beiden Salze in diesem Gemisch ist also nur die Hälfte der in der Tabelle angeführten gleich (wahre Endkonzentration etwa $\frac{1}{4} \text{ n}$). Der zeitliche Verlauf der Br-Austreibung in Gegenwart von einzelnen Sulfaten ist in der früheren Arbeit enthalten und ist zwecks Raumersparnis nur in Fig. 1 zum Vergleich eingetragen. Wie die Versuche 1—4 (Tabelle 3) zeigen, sind die Ergebnisse der Versuche mit gemischten beschleunigenden Sulfaten annähernd additiver Natur. Die erhaltenen mittleren Konstanten der Gemische liegen aber überall niedriger

Tabelle 3
Gemischte Versuche mit 2 Sulfaten.

Nr.	Zusammensetzung	Zeit in Min. (t)	cm ³ Br (x)	x %	K · 10 ⁻⁶	Mittelwert K · 10 ⁻⁶	Mittelwert f. die ein- zeln. Salze K · 10 ⁻⁶	Summe beider	Summe	
									2	2
1	7,5 cm ³ Fe ₂ (SO ₄) ₃ 4 n. 7,5 „ Cr ₂ (SO ₄) ₃ 2 n.	15'	7,6	63,3	1471,1	1323,1	799,0 825,7	1624,7		
		30	10,0	83,3	1376,1					
		45	11,0	91,7	1311,2					
		60	11,3	94,2	1134					
2	7,5 cm ³ Fe ₂ (SO ₄) ₃ 4 n. 7,5 „ NiSO ₄ 4 n.	15	7,2	60	1334,9	1467,7	799,0 752,7	1551,7		
		30	10,1	84,2	1418,9					
		45	11,2	93,3	1439,0					
		60	11,8	98,3	1677,9					
3	7,5 cm ³ Fe ₂ (SO ₄) ₃ 4 n. 7,5 „ ZnSO ₄ 4 n.	15'	6,9	57,5	1240,8	1259,3	799,0 663,4	1462,4		
		30	9,7	80,8	1260,1					
		45	10,9	90,8	1256,9					
		60	11,5	95,8	1279,4					
4	7,5 cm ³ ZnSO ₄ 4 n. 7,5 „ NiSO ₄ 4 n.	15'	6,5	54,2	1124,5	1112,2	663,4 752,7	1416,1		
		30	9,2	76,6	1128,0					
		45	10,5	87,5	1119,9					
		60	11,1	92,5	1076,6					
5	7,5 cm ³ (NH ₄) ₂ SO ₄ 6 n. 7,5 „ NiSO ₄ 4 n.	15'	4,1	34,2	593,3	568,4	752,7 342,2	1094,9	547,5	
		30	6,5	54,2	562,2					
		45	8,2	68,3	569,2					
		60	9,2	76,7	549,1					

Tabelle 4.
Gemischte Versuche mit ZnCl₂ als Verzögerer.

Nr.	Zusammensetzung	Zeit in Min. (t)	cm ³ Br (x)	x %	K · 10 ⁻⁶	Mittelwert K · 10 ⁻⁶	Mittelwert der einz. Salze K · 10 ⁻⁶	Summe		Differenz
								2	2	
1	7,5 cm ³ ZnCl ₂ 10 n. 7,5 „ CrCl ₃ 4 n.	15'	1,7	14,2	207,3	201,4	190,1 351,4	161,3		
		30	3,05	25,4	202,1					
		45	4,10	34,2	194,9					
		60	4,8	40	179,8					
2	7,5 cm ³ ZnCl ₂ 10 n. 7,5 „ AlCl ₃ 4 n.	15'	1,5	12,5	180,8	181,5	190,1 361,1	171,0		
		30	2,8	23,3	182,6					
		45	3,9	32,5	182,8					
		60	4,8	40	179,8					
3	7,5 cm ³ ZnCl ₂ 10 n. 7,5 „ FeCl ₃ 4 n.	15'	2,8	23,3	365,1	418,2	190,1 408,6			
		30	5,3	44,2	413,0					
		45	7,05	58,8	430,1					
		60	8,55	71,3	464,5					
4	7,5 cm ³ ZnCl ₂ 10 n. 7,5 „ Cr ₂ (SO ₄) ₃ 4 n.	5'	2,3	19,2	372,2	642,4	190,1 1201,0	695,5		
		15	4,8	40	719,2					
		30	6,65	55,4	533,5					
		45	8,05	67,1	548,6					
		60	8,75	73	488,6					
5	7,5 cm ³ ZnCl ₂ 10 n. 7,5 „ Fe ₂ (SO ₄) ₃ 4 n.	15'	2,1	17,5	262,2	254,2	190,1 799	494,5		
		30	3,7	30,8	256,0					
		45	4,95	41,3	250,7					
		60	6,0	50	248,0					

als die Summe, die sich aus den einzelnen Salzen berechnen läßt. Im Versuch 5, wo ein Verzögerer verwendet wird, ist das Ergebnis etwa gleich dem Mittelwert, der sich aus beiden Salzen berechnen läßt.

Noch komplizierter liegen die Verhältnisse bei den Versuchen mit ZnCl_2 .

Die gemischten Chloride ergeben überall eine ganz starke Erniedrigung der resultierenden Reaktionskonstante. Bei den gemischten Versuchen von ZnCl_2 mit Sulfaten (Tabelle 4 Versuche 4 und 5) ist die Herunterdrückung der Sulfatkonstante ebenfalls ganz gewaltig. Durch die Gegenwart größerer Cl-Ionenmengen scheint die Beschleunigung mehrwertiger Kationen niedriger Konzentration ganz stark beeinträchtigt zu werden. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß wir beim Zusammenmischen von zwei Neutralsalzen niedriger Konzentration Effekte erzielen, die in keinem Fall höhere Konstanten ergeben, als sich aus der Summe der Einzeleffekte berechnen läßt. Wirkt das eine Salz verzögernd, so ist die resultierende Konstante bei manchen Versuchen gleich dem Mittelwert beider (wenn zwei Sulfate verwendet werden), bei anderen Versuchen (mit zwei Chloriden) mit zwei Verzögerern kommt die Wirkung des kleineren Verzögerers gar nicht zum Vorschein.

5. Die Mn^{++} -Katalyse in Gegenwart von Salzen.

Als ein ausgesprochener Katalysator bei der Br-Austreibung mit Chromsäure fungiert das Mn^{++} . Die Figg. 2 und 3 geben den zeitlichen Verlauf der Br-Austreibung in Gegenwart von einzelnen Salzen wieder. Fig. 2 sowie Tabelle 5 enthalten die Ergebnisse mit Sulfaten, Fig. 3 sowie Tabelle 5 diejenigen mit Chloriden. Wie man sofort sieht, liegt ein wesentlicher Unterschied in den Ergebnissen beider Versuchsreihen. Während das MnSO_4 in seiner Wirkung, je nach dem angewandten Neutralsalzsulfat, geschwächt oder gestärkt wird, zeigt das MnCl_2 in Gegenwart aller Chloride eine bedeutend gestärkte Wirkung. Die Chloride befinden sich dabei in Lösung in einer Konzentration, wo sie die Br'-Oxydationsgeschwindigkeit ausnahmslos schwächen (im Vergleich mit Wasser). Während das MnCl_2 allein alles Br erst nach etwa 30 Minuten befreit, setzen jetzt die Gemische nach 5—10 Minuten alles Brom in Freiheit. Die Reihenfolge, in der die einzelnen Salze die katalytische Wirkung des MnCl_2 verstärken, hat mit der Reihenfolge ihrer verzögernden Wirkung (vgl. Fig. 3) nichts zu tun. Ihre Reihen-

folge ist genau die der beschleunigenden Wirkung dieser Salze, aber im Gebiet höherer Konzentration. Die Cl-Ionen

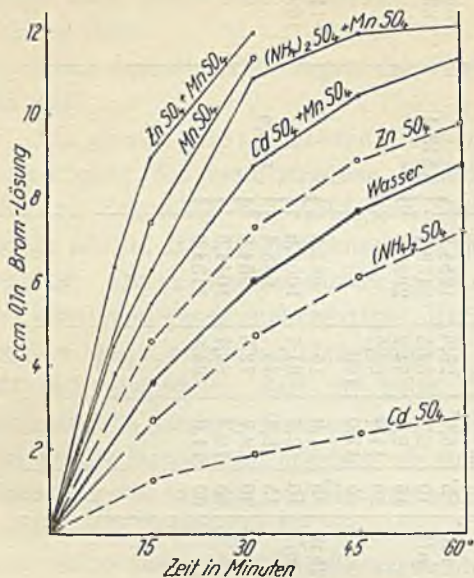


Fig. 2.

scheinen also auf die Mn-Ionenkatalyse stärkend zu wirken. Der Grad der gestärkten Wirkung wird durch das Kation reguliert. Die H-Ionen verhalten sich bei der $MnCl_2$ -Katalyse genau wie Neutralionen. Daß hier noch andere Momente maßgebend sind, sieht man am Beispiel mit $ZnCl_2$, das doch eine viel höhere Cl-Konzentration in Lösung enthält als die übrigen angewandten Chloride, dabei aber in der früher erwähnten Reihenfolge keine Sonderstellung einnimmt.

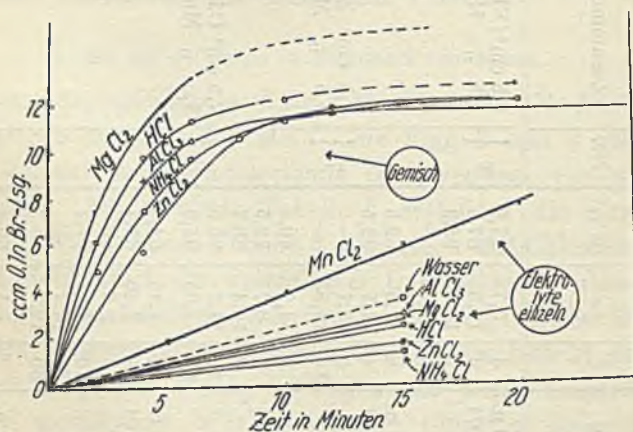


Fig. 3. Die Katalysierung der Brom-Austreibung mittels $MnCl_2$ in Gegenwart von neutralen Elektrolyten. (Einfluß von Chloriden.)

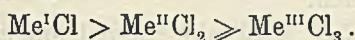
6. Folgerungen analytischer Natur.

Wie wir in der früheren Arbeit gesehen haben, macht die Br-Austreibung bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Sulfaten keine Schwierigkeiten. Durch entsprechende mehrwertige Sulfate oder

$MnSO_4$ kann die Br-Austreibung bei 20° rasch quantitativ verlaufen.¹⁾ Schwieriger liegen die Verhältnisse in Gegenwart größerer Mengen von Chloriden. Hier muß auf die Cl'-Angreifbarkeit in Gegenwart verschiedener Chloride Rücksicht genommen werden. Außerdem wirken alle Chloride mittlerer Konzentration (Endkonzentration etwa $n/1$) auf die Br-Austreibung verzögernd. Da das Brom gewöhnlich als Begleiter des $MgCl_2$ auftritt, so muß bei der Br'-Oxydation die Cl'-Angreifbarkeit irgendwie verhindert werden. Versuche, die Cl'-Oxydation fördernde Wirkung des Mg^{++} durch andere Salze zu schwächen, scheinen nicht zum Ziel zu führen. Durch starkes Verdünnen der $MgCl_2$ -Lösung und Zugabe von $MnCl_2$ kann das Brom wohl am günstigsten ausgetrieben werden, wenn nicht das Mg^{++} früher entfernt wird. Ausführlicher soll das analytische Problem noch an anderer Stelle behandelt werden.

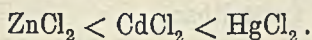
Zusammenfassung.

1. Während die Brom-Austreibung in Gegenwart von Sulfaten in allen Konzentrationen des betreffenden Salzes, je nach dem angewandten Sulfat, entweder beschleunigt oder verzögert wird, wirken alle Chloride niederer Konzentration ausschließlich verzögernd. Überall hat man ein Maximum der Verzögerung im Gebiet von etwa $n/1$ -Endkonzentration. Es ergibt sich folgende Reihe abnehmender Verzögerung:



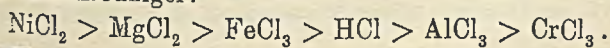
Eine spezifische Kationenwirkung ist nicht feststellbar. HCl verhält sich genau wie ein neutrales Chlorid. Das H-Ion liegt in seiner Wirkung zwischen den ein- und mehrwertigen Kationen.

2. In hochkonzentrierten Lösungen wirken die Alkalichloride nur ganz schwach verzögernd und sind in ihrer Wirkung dem $CuCl_2$ gleich. Das $ZnCl_2$ wirkt stark verzögernd und ist unempfindlich gegen Konzentrationsänderung. Das $CdCl_2$ und $HgCl_2$ wirken als starke Verzögerer. Man hat folgende steigende Reihe der verzögernden Wirkung:



Neutralsalz \leftarrow Effekt \rightarrow Katalyse.

Die übrigen untersuchten Chloride wirken (in etwa $2n$ -Endkonzentration) als starke Beschleuniger. Es ergibt sich folgende Reihe der Beschleuniger:



¹⁾ l. c.

Das SO_4 -Ion ist allgemein schwächer empfindlich auf Konzentrationsänderung als das Cl-Ion. Der beschleunigende Effekt steht mit der Wertigkeit des Kations in keinem direkten Zusammenhang.

3. Über die Angreifbarkeit des Cl' bei 20° konnte festgestellt werden, daß von allen Chloriden nur das MgCl_2 , FeCl_3 und MnCl_2 in konzentrierteren Lösungen Chlor abgeben. ZnCl_2 gibt selbst in hochkonzentrierter Lösung keine Spur Chlor ab. Die chlorabspaltenden Chloride gehören zwar zu den starken Neutralsalzbeschleunigern bei der Br-Austreibung, ein Zusammenhang aber zwischen der Beschleunigung der Br'-Oxydation und der Angreifbarkeit der Chloride besteht scheinbar nicht. Gesteigerter Chromatzusatz ändert das Bild der Cl'-Angreifbarkeit nicht.

4. Beim Zusammenmischen von 2 Neutralsalzen erzielt man einen Effekt, der ausnahmslos kleiner ist als die Summe der Einzelleffekte. Wirkt eines der Salze verzögernd, so ist die Resultierende bei Versuchen mit Sulfaten gleich dem Mittelwert, bei zwei verzögernden Chloriden kommt nur die Wirkung des größeren Verzögerers zum Vorschein.

5. Bei der Brom-Austreibung spielt das Mn^{++} die Rolle eines ausgesprochenen Katalysators. Cl-Ionen wirken auf die Mn-Ionenkatalyse verstärkend. Der Grad der verstärkten Wirkung hängt aber vom Charakter des Neutralsalzes ab. H-Ionen verhalten sich genau wie Neutralionen.

Merkwürdigerweise wird die beschleunigende Wirkung des MnCl_2 , das als Katalysator beim Oxydationsprozeß fungiert, durch die Gegenwart aller verzögernden Neutralsalzchloride bedeutend gestärkt. Die Reihenfolge, in der die einzelnen Salze die katalytische Wirkung des MnCl_2 verstärken, hat mit der Reihenfolge ihrer verzögernden Wirkung nichts zu tun. Sie ist genau die der beschleunigenden Wirkung dieser Salze, in hochkonzentrierten Lösungen angewandt.

Eine ähnliche Verstärkung der MnSO_4 -Wirkung in Gegenwart von Sulfaten ist nicht feststellbar.

Jerusalem, Institut für anorganische Chemie der Hebräischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Mai 1929.

Einige Bemerkungen zur Theorie chemischer Reaktionen in konzentrierten Elektrolytlösungen.

(Zur Br'-Oxydation mittels Chromsäure in konzentrierten Salzlösungen.)

Von M. BOBTELSKY.

Bei der Br'-Oxydation mittels Chromsäure in Gegenwart von Neutralsalzen niederer Konzentrationen¹⁾ haben wir mit zwei Momenten zu rechnen, und zwar mit einem störenden, vom Anion herrührend, und einem die Reaktion begünstigenden Moment des Kations. In einem Konzentrationsgebiet von etwa $n/1$ -Lösung und darunter wirken beide Momente noch mehr unabhängig voneinander. Die Wassermoleküle des Milieus werden von beiden beeinflußt und gerichtet, sie spielen eine große Rolle. In diesem durch das Neutralsalz deformierten Wassermilieu werden sich wahrscheinlich Stellen bilden, die stärker mit ihrer Ladung nach außen wirken können. Diese Stellen dürften die Treffpunkte der reagierenden Moleküle des gemessenen Prozesses sein. Ein Neutralsalzmilieu, in dem die Neutralionen gewissermaßen noch unabhängig voneinander fungieren und sich eine vorherrschende Rolle des einen Ions infolge schwacher elektrischer Beeinflussung des andern Partners (z. B. Alkali-Ion) herausbildet, wird Prozesse von ganz bestimmtem elektrischen Charakter in ihrem Ablauf verhindern können. Die Erscheinung, daß die Neutralsalzchloride, bei manchen Prozessen in niederer Konzentration angewandt, die Reaktionsgeschwindigkeit eines Prozesses (z. B. $\text{CrO}_4'' + \text{Br}'$) hemmen, in hohen Konzentrationen jedoch beschleunigen²⁾, bei anderen Prozessen dagegen in allen Konzentrationsgebieten nur nach einer Richtung wirken²⁾, besagt nicht etwa, daß wir es in beiden Fällen mit prinzipiell verschiedenen Erscheinungen zu tun haben. In beiden Fällen haben wir in hohem Konzentrationsgebiet, zumindestens bei mehrwertigen Kationen, eine starke Zunahme der Beeinflussung zu verzeichnen.

¹⁾ M. BOBTELSKY u. A. ROSENBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. 177 (1928), 137; 182 (1929), 74.

²⁾ M. BOBTELSKY u. D. KAPLAN, Z. anorg. u. allg. Chem. 177 (1928), 323.

Bei den Alkalisalzen scheint die Wirkung ausnahmslos in allen Konzentrationen eindeutig zu verlaufen.

Wie gestaltet sich nun das Bild, wenn zu diesem neutralen System ein Ion hinzukommt, welches auf die zu beeinflussende Reaktion katalytisch wirkt? — Die Gegenwart von oftmals geringen Mengen solcher Ionen, die für den betreffenden zu beeinflussenden Prozeß spezifisch sind (Katalysatoren oder Induktoren), kann den Charakter der gemessenen Reaktion derart verändern, daß das störende Milieu, das durch die Neutralsalze sich herausgebildet hat, plötzlich in ein förderndes umgewandelt wird. So kann ein die Reaktionsgeschwindigkeit eines gemessenen Prozesses stark herabdrückendes neutrales Milieu in Gegenwart eines spezifischen Katalysators in ein stark beschleunigendes Milieu umgewandelt werden. Nehmen wir zwei von uns untersuchte Fälle als Beispiele: das KCl wirkt auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion $\text{MnO}_4' + \text{C}_2\text{O}_4''$ beschleunigend¹⁾, dieselbe KCl-Lösung wirkt auf die Reaktion $\text{CrO}_4'' + \text{Br}'$ (beide in schwefelsaurer Lösung angewandt) hemmend. Geben wir zur Neutralsalzlösung Mn-Ionen hinzu, die auf beide der früher erwähnten Prozesse (ohne Salzzusatz) katalytisch beschleunigend wirken, so wird ein und dasselbe neutrale Milieu ganz verschieden den katalytischen Effekt beeinflussen, der in Gegenwart von Mn-Ionen erhalten wird. Im ersten Fall wird der Effekt stark gehemmt, im zweiten dagegen sehr in seiner Wirkung gesteigert. Das katalytische Spiel von Ladung und Entladung, das durch Mn'' bedingt ist und an dem beide Reaktionspartner einer jeden Reaktion teilnehmen, führt zu elektrischen Systemen, die nach verschiedener Richtung beeinflußt werden können. Der Katalysator ladet gewissermaßen das gemessene System um, und jetzt kommt es darauf an, ob sich dieses ungeladene System in das Neutralmilieu einfügen kann. Dem früheren Bild entsprechend haben wir feststellen können, daß bei der $\text{CrO}_4''/\text{Br}'$ -Reaktion die Mn-Katalyse in Sulfatlösungen nicht verstärkt wird, weil die SO_4 -Ionen das Milieu viel zu schwach verändern und der Kationenwirkung mehr Freiheit überlassen wird.

Unter Umständen verhindert das neutrale Milieu die früher erwähnte Umstellung des Systems durch den Katalysator oder Induktor teilweise oder ganz, und die Wir-

¹⁾ M. BOBTELSKY u. D. KAPLAN, Z. anorg. u. allg. Chem. 177 (1928), 119.

kung des Katalysators wird geschwächt oder kommt überhaupt nicht zum Vorschein.

Der Einfluß des neutralen Kations auf das neutrale Anion und umgekehrt wird aber pro Äquivalent um so größer werden, je mehr schon von dem betreffenden Elektrolyten in Lösung vorhanden ist. Die Zunahme der Beeinflussung steigt nicht proportional, sondern mehr progressiv mit zunehmender Konzentration an Neutralsalz in Lösung. Bei gleichem Kation ist die Konzentrationsempfindlichkeit z. B. beim Sulfat viel kleiner als beim Chlorid, und bei Alkalimetallen viel kleiner als bei den mehrwertigen Kationen. In hochkonzentriertem Salzmilieu ist die gegenseitige Beeinflussung von Kat- und Anion bedeutend. In unserem Fall ist die Wertigkeit des Kations für die Reaktionsgeschwindigkeit kaum von Bedeutung. Die Beeinflussung der sich nahe rückenden, entgegengesetzt geladenen Ionen ist eine spezifische und aus dem Verhalten im niedrigeren Konzentrationsgebiet nicht ohne weiteres herauslesbar. So z. B. verhalten sich die Sulfate des Zn^{2+} , Cu^{2+} und Mg^{2+} in etwa $2n$ -Lösung (Endkonzentration!) annähernd gleich, während die Chloride ganz gewaltig voneinander verschieden auf die Br' -Oxydationsgeschwindigkeit wirken.

Man ist gewöhnt, Neutralsalzeffekte von katalytischen Effekten streng zu trennen. Beide Erscheinungen stehen aber in gegenseitiger Beziehung zueinander, und gar oft ist man nicht in der Lage zu sagen, ob der betreffende Effekt ein „katalytischer“ oder „spezifisch neutraler“ ist. Das trifft z. B. bei den früheren Versuchen mit $ZnCl_2$, $CdCl_2$ und $HgCl_2$ in niederen Konzentrationsgebieten zu. Das Bild der katalytischen Effekte wird noch dadurch kompliziert, daß nicht der gesamte Elektrolyt katalytisch wirken muß. Der für den betreffenden Prozeß im Überschuß vorhandene Katalysator kann eben die Funktionen eines Neutralsalzes übernehmen. Das könnte z. B. beim $ZnCl_2$ der Fall sein.

In unserem Fall lassen sich die mehr neutralen von den mehr katalytischen Effekten dadurch unterscheiden, daß die ersteren alle einen Umschlag im Gebiet von etwa $n/2$ — $n/1$ (Endkonzentration!) aufweisen. Die Valenz-katalytischen Effekte (z. B. Mn^{2+}) können durch Neutralsalze unter Umständen in ihrer Wirkung bedeutend gestärkt werden.

Derselbe Umschlag, den man bei der Br' -Oxydation in Gegenwart von Neutralsalzen (in etwa $n/1$ -Lösung) feststellen kann, liegt auch in demselben Konzentrationsgebiet bei den Versuchen

mit Salzsäure vor. Die Konzentration der vorhandenen Schwefelsäure ist zwar für den früher erwähnten Prozeß wesentlich, die Reaktion ist aber, wie man sieht, nicht so empfindlich gegen H-Ionen, wie z. B. die $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Reaktion. Der letzte Prozeß ist zwar noch ziemlich gegen H-Ionen empfindlich, verläuft aber bei gleicher H-Ionenkonzentration mit HCl , HNO_3 und H_2SO_4 verschieden schnell. Der H-Ioneneffekt ist eben noch ein gemischter neutral-katalytischer Effekt.

Ebenso wie wir Übergänge:

Neutralsalz \leftarrow Effekt \rightarrow Katalyse

bei Salzen haben, wird sich auch ein gradueller Übergang:

Neutralsäure \leftarrow Effekt \rightarrow H-Ionenkatalyse

feststellen lassen.

Untersucht man die Beeinflussung der H-Ionen auf die Oxydationsgeschwindigkeit der Halogenide durch Chromsäure¹⁾, so läßt sich ein abgestufter Effekt feststellen. Die $\text{CrO}_4''/\text{Cl}'$ -Reaktion reagiert auf H-Ionen äußerst träge, etwas stärker ist die Beeinflussung der H-Ionen auf die $\text{CrO}_4''/\text{Br}'$ -Reaktion, ganz bedeutend, schon mehr katalytisch, reagiert der CrO_4''/J' -Prozeß auf H-Ionen. Die Empfindlichkeit einer Reaktion auf H-Ionen scheint also bei analogen Prozessen von Chlor zum Jod zuzunehmen, und zwar ist der Übergang von Brom zu Jod ein mehr sprunghafter.

¹⁾ Ausführliche Mitteilung wird demnächst erscheinen.

Jerusalem, Institut für anorganische Chemie der Hebräischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Mai 1929.

Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen. VIII.

VON RUDOLF SCHENCK, TH. DINGMANN,
P. H. KIRSCHT M. S. C. und H. WESSELKOCK.

Mit 7 Figuren im Text.

9. System Eisen-Sauerstoff.

(Metastabile Wüstite im Oxoferritgebiet.)

In der Abhandlung VI¹⁾ dieser Veröffentlichungsreihe beschäftigten wir uns mit den Widersprüchen in den Beobachtungen über die Aufnahmefähigkeit des metallischen Eisens für Sauerstoff, welche auch den Gegenstand einer Betrachtung der Herren C. BENEDICKS²⁾ und H. LÖFQUIST bildete.

Wir hatten bei dem Versuche frühere Untersuchungsergebnisse zu deuten, ebenso wie die Herren A. MATSUBARA³⁾ und E. D. EASTMAN⁴⁾ in herkömmlicher Weise aus der Gestalt der Kurvenenden des reduktiven Abbaus von Eisenoxyd auf einen beträchtlichen Gehalt der Metallphase, welche mit dem Wüstit im Gleichgewicht steht, an Sauerstoff schließen zu müssen geglaubt. Die Größenordnung dieser Sättigungskonzentration ergab sich mit der Temperatur zunehmend zwischen 2 und 3⁰/₀. In der erwähnten Abhandlung VI haben wir durch vorläufige Versuche die neue Tatsache festgestellt, daß bei der Einwirkung kleiner Kohlendioxydmengen auf sorgfältig reduziertes und von Wasserstoff befreites Eisenmetall in indifferentem Gerät sehr ansehnliche Sauerstoffmengen aufgenommen wurden, ehe die Wüstit-Oxoferritgrenze erreicht wird. Die Kurven, welche die Abhängigkeit der Kohlenmonoxyd-Kohlendioxyd-Gleichgewichtszusammensetzung der Atmosphäre von dem

¹⁾ R. SCHENCK und TH. DINGMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 171 (1928), 239—257.

²⁾ C. BENEDICKS und H. LÖFQUIST, Z. Ver. Dtsch. Ing. 71 (1927), 1576; Z. anorg. u. allg. Chem. 171 (1928), 231—238.

³⁾ A. MATSUBARA, Z. anorg. u. allg. Chem. 124 (1922), 42.

⁴⁾ E. D. EASTMAN, Journ. Am. Chem. Soc. 46 (1924), 892.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 132.

Sauerstoffgehalt des Bodenkörpers darstellen, entsprechen in ihrem Verlauf den Endstücken der Reduktionskurven weitgehend und die Sauerstoffkonzentration, bei welcher die Sättigungshorizontale erreicht wird, ist von der gleichen Größenordnung wie sie aus den Abbaukurven erschlossen wurde.

Nach dieser Feststellung der Umkehrbarkeit war der Schluß, daß es sich bei dem Oxoferrit in der Tat um homogene feste Lösungen von Sauerstoff bzw. von Oxyden in metallischem Eisen handele, sehr naheliegend. Auffallend blieb freilich der große Betrag der Sauerstofflöslichkeit, welcher mit den Ergebnissen der metallographischen Versuche durch Aufnahme der Abkühlungskurven gar nicht in Einklang zu bringen war.

Den erwähnten vorläufigen Versuchen haben wir in der inzwischen abgelaufenen Zeit weitere folgen lassen, bei denen nicht nur dem Gerätematerial Aufmerksamkeit geschenkt, sondern auch die Einwirkungsdauer des Gases auf das Metall innerhalb weiter Grenzen und ebenso die Reaktionstemperatur variiert wurde. Diese zeitraubenden Versuche haben die Sachlage vollständig geklärt und ermöglichen die Beseitigung der bestehenden Widersprüche.

Die neuen Versuche haben die Tatsache bestätigt, daß der Bodenkörper mehrere Prozente Sauerstoff enthalten kann, obgleich der Kohlendioxydgehalt der Gasphase niedriger als der an der Wüstit-Oxoferritgrenze herrschende Wert liegt.

Der Bericht über unsere Versuchsergebnisse wird aber zeigen, daß die nach ungefähr 2 Tagen erreichten Gleichgewichtseinstellungen, aus denen wir unsere Oxydationskurven aufbauten, bei der Fortsetzung des Erhitzens über 8 oder 10 Tage Verschiebungen in Richtung der Wüstit-Oxoferritgrenze unter Vergrößerung der Kohlendioxydkonzentration erfahren. Bei der Einwirkung kleiner Kohlendioxydmengen auf gut reduziertes Eisen wird das Gas zunächst mit beträchtlicher Geschwindigkeit reduziert, wobei die Wüstit-Oxoferritgrenze stark überschritten und ein relativ hoher Kohlenoxydgehalt beobachtet wird; dieser erreicht ein Maximum, um dann langsam wieder abzunehmen und sich der Wüstit-Oxoferritgrenze zu nähern. Den Verlauf der Kohlendioxydprozente, welche nach Erreichung eines Minimums wieder zunehmen, gibt Fig. 1 schematisch wieder. Die Grenze läßt sich bei 800° nach einer Woche schon bei einem kleineren Sauerstoffgehalt des Bodenkörpers von 0,4 oder 0,5% fast wieder erreichen, so daß wir die Annahme sauerstoffreicher homogener fester Lösungen von 2 oder mehr Prozent nicht aufrecht er-

halten können und die Deutung der Versuchsergebnisse in anderer Richtung suchen müssen.

Die nach 2 Tagen eingestellten Gleichgewichtslagen sind zwar, namentlich bei Temperaturen unter 800° , auffallend beständig, aber, wie die Versuche lehren, nicht absolut stabil. Die Natur der metastabilen Zustände, welche sich sowohl bei der allmählichen Reduktion des Wüstits als bei der behutsamen Oxydation des Metalles ausbilden können, läßt sich aus den Oxydabbaudiagrammen heraus verstehen.

Wir wollen unserer Betrachtung ein schematisches Abbaudiagramm, wie es Fig. 2 zeigt, zugrunde legen. Aus unseren früheren Arbeiten wissen wir, daß das Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4 bei der Einwirkung reduzierender Gase zu einer festen Lösung von Fe_3O_4 in dem Oxydul FeO reduziert wird, deren Fe_3O_4 -Gehalt mit

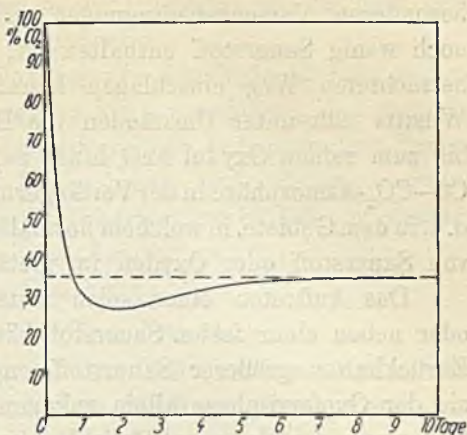


Fig. 1. Schematische Darstellung des seitlichen Verlaufes der CO_2 Konzentrationen bei der Einwirkung kleiner CO_2 -Mengen auf reines Eisen (etwa 800°)

bei der Einwirkung reduzierender Gase zu einer festen Lösung von Fe_3O_4 in dem Oxydul FeO reduziert wird, deren Fe_3O_4 -Gehalt mit

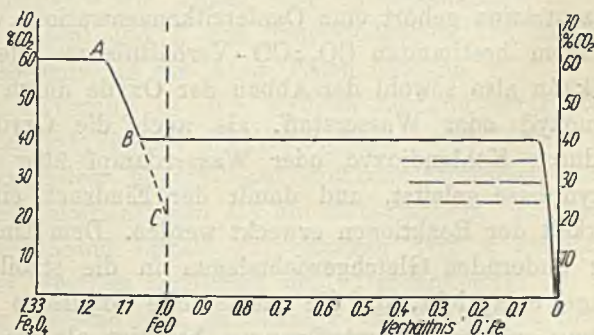


Fig. 2. Schematische Darstellung der $CO-CO_2$ Gleichgewichtsverhältnisse während des reduktiven Abbaues von Eisenoxyd durch Kohlenmonoxyd.

fortschreitender Reduktion abnimmt — wir nannten sie Wüstit — und daß die Bildung der metallischen Phase schon eintritt, bevor der Fe_3O_4 -Gehalt des Wüstits auf Null herabgesunken und reines Oxydul FeO gebildet ist. Der im stabilen Gleichgewicht mit der metallischen Oxoferritphase stehende Wüstit enthält also noch gelöstes Oxyduloxyd, die Wüstit-Oxoferrithorizontale setzt bereits vor

der Erreichung des Verhältnisses $O:Fe = 1:1$, bei 800° z. B. mit $1,035:1$ ein.

Es ist nun ohne weiteres vorstellbar, daß die Reduktion unter besonderen Versuchsbedingungen, z. B. wenn im Bodenkörper nur noch wenig Sauerstoff enthalten ist, einen anderen als den bisher betrachteten Weg einschlagen kann. Der behutsame Abbau des Wüstits läßt unter Umständen die Bildung Fe_3O_4 -ärmerer Wüstite bis zum reinen Oxydul FeO hinab zu, deren Gleichgewichte mit der $CO-CO_2$ -Atmosphäre in der Verlängerung der Linie AB nach C zu liegen, d. h. in dem Gebiete, in welchem normalerweise Oxoferrit, feste Lösungen von Sauerstoff oder Oxyden im metallischen Eisen, beständig sind.

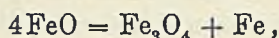
Das Auftreten einer solch metastabilen Oxydphase an Stelle oder neben einer festen Sauerstoff-Eisenlösung bedingt natürlich ein Zurückhalten größerer Sauerstoffmengen im Reduktionsprodukt als sie der Oxoferritphase allein zukommen würden, und eine Zuhochbewertung der Sauerstofflöslichkeit im Metall.

Oxydiert man umgekehrt das Metall durch Kohlendioxyd oder Wasserdampf, so kann entweder Oxoferrit entstehen oder auch, da die Sauerstofftensionen der metastabilen Fe_3O_4 -armen Wüstite denen der Oxoferrite parallel gehen, diese metastabile Wüstitphase, vom reinen Oxydul anfangend und ihren Fe_3O_4 -Gehalt allmählich steigernd bis zur stabilen Wüstit-Oxoferritgrenze. Zu jeder metastabilen Wüstitkonzentration gehört eine Oxoferritkonzentration, welche mit ihr und einem bestimmten $CO_2:CO$ -Verhältnis im Gleichgewicht steht. Es kann also sowohl der Abbau der Oxyde durch Reduktion mit Kohlenoxyd oder Wasserstoff, als auch die Oxydation des Metalles durch Kohlendioxyd oder Wasserdampf über die metastabile Oxydphase geleitet, und damit der Eindruck einer vollen Umkehrbarkeit der Reaktionen erweckt werden. Dem Einlaufen der sich stetig ändernden Gleichgewichtslagen in die stabile Wüstit-Oxoferritlage entspricht, da die metastabile oxydische Phase zu ihrer Bildung größere Sauerstoffmengen benötigt als die Oxoferritphase, ein Sauerstoffgehalt der Bodenkörper, welcher den des gesättigten Oxoferrites um ein Mehrfaches übersteigen kann.

Das Kriterium für die Metastabilität der durch Kohlendioxyd oder Wasserdampf anoxydierten Produkte ist ihre zeitliche Veränderlichkeit unter einer $CO-CO_2$ - bzw. H_2-H_2O -Atmosphäre, mit der die Bodenphasen im Gleichgewichte standen. Homogene Oxoferrite, d. h. stabile feste Lösungen von Sauerstoff oder Oxyden in Eisen, ändern bei Konstantbleiben der Temperatur ihre einmal er-

reichte Gleichgewichtseinstellung gegenüber der Atmosphäre nicht. Eine Änderung kann nur erfolgen bei Anwesenheit einer metastabilen Oxydphase. Sie macht sich bemerkbar durch das Ansteigen des CO_2 - bzw. des H_2O -Gehaltes in der Gasphase, welche über dem Bodenkörper ruhend mit ihm erhitzt wird.

Bei der Betrachtung der Vorgänge in den Bodenkörpern wollen wir die mitreagierende Gasmenge so klein annehmen, daß der von ihr während der Umlagerung der festen Stoffe aufgenommene Sauerstoff gegenüber dem in den Bodenphasen vorhandenen vernachlässigt werden kann. Der Stabilisierungsvorgang besteht im wesentlichen in einer anderen Verteilung des Sauerstoffs, in einer Umsetzung des Oxyduls nach der Gleichung



wobei das entstehende Oxydoxydul zum Teil von dem Oxydul, zum Teil von dem vorhandenen und dem frisch gebildeten Metall aufgenommen wird. Bezeichnen wir die bei der Einstellung des metastabilen Gleichgewichts in den Bodenphasen auf 1 g Atom Eisen vorhandene Sauerstoffmenge (in Grammatomen) mit n , so gibt uns die folgende Gleichung die Verteilung des Sauerstoffs auf die beiden festen Phasen, den metastabilen Wüstit und den Oxoferrit an:

$$n = x \cdot \nu + (1 - x) \cdot \zeta.$$

Dabei bedeutet ν die Anzahl der Sauerstoffatome im Wüstit (auf ein Atom Eisen) und ζ den Sauerstoffgehalt des homogenen Oxoferrites ebenfalls auf ein Atom Eisen bezogen.

Beim Übergang in den stabilen Zustand vergrößern sich mit dem Kohlendioxydgehalt der Atmosphäre ν und ζ , denn die stabilen Phasen enthalten höhere Sauerstoffkonzentrationen und besitzen höhere Sauerstofftensionen als die metastabilen. Es wächst $1 - x$, der Oxoferritanteil nimmt zu, dagegen wird x kleiner, d. h. die Menge des Wüstites verringert sich. Der Endpunkt der Umlagerung wird stets derselbe sein, unabhängig von der Größe von n , wenn

$$n > \zeta_{\text{stab.}}$$

ist; das ist die stabile Wüstit-Oxoferritgrenze, ein Dreiphasengleichgewicht mit zwei Bodenphasen. Ist

$$n \leq \zeta_{\text{stab.}},$$

so resultiert bei langem Erhitzen nur ein Oxoferrit-Gasgleichgewicht, ein Zweiphasengleichgewicht mit einer einzigen Bodenphase. Die stabilen Dreiphasengleichgewichte sind durch ihr bekanntes $\text{CO}_2 : \text{CO}$ -Verhältnis charakterisiert, die Zweiphasengleichgewichte durch

kleinere Verhältniswerte. Will man, was eine unserer Absichten war, die Aufnahmefähigkeit des homogenen Oxoferrites für Sauerstoff kennen lernen, d. h. $\zeta_{\text{stab.}}$ bestimmen, so muß man mit kleinen Sauerstoffmengen beladene Eisenpräparate mit einer geringen Menge einer Kohlendioxyd-Kohlenmonoxydmischung lange Zeit (bei 800° etwa eine Woche lang) erhitzen und feststellen, bei welchem n -Werte die stabile Grenze eben noch erreicht wird. Experimentell ist dieser n -Wert, welcher dem ζ des gesättigten Oxoferrites entspricht, unschwer in enge Grenzen einzuschließen.

Es war nun das Ziel dieser Arbeit, sowohl die bei der Oxydation von Eisen mit kleinen Kohlendioxydmengen erreichbaren Minima in Abhängigkeit von dem Sauerstoffgehalt des Bodenkörpers als auch die der verschiedenen Temperaturen entsprechenden Sauerstoffsättigungen der homogenen Oxoferritphase kennen zu lernen.

Die Versuche.

Über die Versuchsmethodik ist bereits in unserer Abhandlung VI berichtet worden. Auch bei den neuen Versuchen haben wir der Reduktion des Metalles und der Entfernung des Wasserstoffs aus ihm durch mehrtägiges Erhitzen im Hochvakuum besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Das Gerätematerial wurde ebenfalls wieder so gewählt, daß eine Begünstigung der oxydischen (Wüstit)-Phase durch die Bildung von Mischkristallen oder chemischen Verbindungen mit der Schiffchenmasse ausgeschlossen war. Bei Temperaturen bis 800° benutzten wir die bewährten Aloskaschiffchen, in vielen Fällen auch, so weit die Beobachtungstemperaturen es zuließen, silberne Behälter für das reagierende Eisen, für die höheren, dicht unterhalb und oberhalb des Silberschmelzpunktes gelegenen, Schiffchen aus Palladiummetall oder aus Palladium-Silberlegierungen mit 5 und 10% Silbergehalt, deren Schmelzpunkt oberhalb 1300° liegt. Sie waren uns von der Firma W. C. Heraeus in Hanau in sehr freundlicher Weise zur Verfügung gestellt worden. Wir sind ihr dafür zu Danke verpflichtet. Das Palladium und seine Mischkristallegierungen mit Silber haben sich bei den hohen Temperaturen als gut brauchbar erwiesen. Es war ein Angriff der aus ihnen gefertigten Geräte durch den Inhalt kaum zu konstatieren; dieser ist so gering, daß er auf das Ergebnis der Versuche einen Einfluß nicht ausüben kann. Der kleine Übelstand wird sich ebenfalls noch beheben lassen, wenn man das Innere der Schiffchen mit einer Schicht von Berylliumoxyd

auskleidet, welches nach unseren Erfahrungen, über welche R. SCHENCK und H. WILLEKE demnächst berichten werden; die Eisengleichgewichte in keiner Weise beeinflusst. Die Ergebnisse der mit Aloskaschiffchen durchgeführten Versuchsreihen entsprechen den mit Metallgeräten erhaltenen in allen Stücken.

Als reagierendes Gas für die Eisenoxydation benutzten wir wieder reines Kohlendioxydgas unter verminderten¹⁾ Drucken, in einigen Fällen auch Kohlendioxyd-Kohlenmonoxyd-Mischungen. Durch besondere Versuche wurde geprüft, ob die Zusammensetzung dem theoretischen Verhältnis 50% CO₂, 50% CO entsprach.

Die Versuche selbst lassen sich in zwei Gruppen einteilen: erstens solche mit einer Dauer von etwa 50 Stunden zur Bestimmung der oben definierten Minima und zweitens die 100—300 Stunden lang durchgeführten zur Ermittlung der stabilen Endlage.

Bei 800° und bei noch höheren Temperaturen unterscheiden sich ihre Ergebnisse wesentlich voneinander, bei 700° ist der Unterschied nur gering, ein Zeichen für die geringe dort herrschende Reaktionsgeschwindigkeit. Hätten wir das Verhalten der Reaktionen nicht auch bei höheren Temperaturen studiert, würden wir die Metastabilität der Fe₃O₄-ärmeren Wüstite gar nicht haben wahrnehmen können. Bei 1000° wird man bei 0,75% Sauerstoffgehalt des Bodenkörpers schon im Laufe des ersten Tages an die stabile Grenze herangeführt.

Die Beobachtungsdaten sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Das stabile Wüstit-Oxoferrit-Gleichgewicht entspricht bei 700° einer Atmosphärenzusammensetzung von 40,3% CO₂ und 59,7% CO. Die Beobachtungsdaten der Tabelle 1 sind in dem Schaubild Fig. 3 zusammengestellt. In das Bild sind auch die Daten der Abhandlung VI, S. 247, I und II mit aufgenommen.

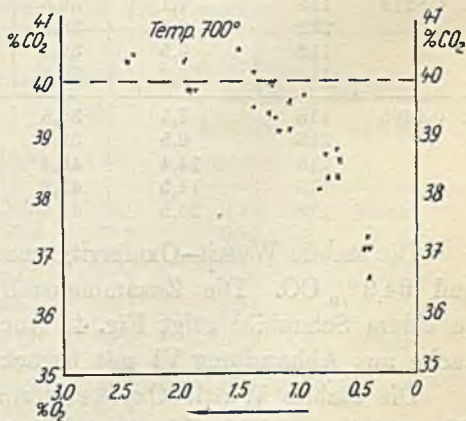


Fig. 3. Oxydation von reinem Eisen bei 700°.
× kürzere Versuchsdauer, metastabile Einstellungen.²⁾

¹⁾ Die Verwendung von Gas unter niederem Druck gestattet es eine Kohlung des Eisens zu vermeiden.

²⁾ Über die Bedeutung der gestrichelten Horizontalen in den Fig. 2, 4 und 5 siehe das Nähere Seite 107 und 108.

Tabelle 1.

Temperatur 700°. Beobachter: TH. DINGMANN.

Einwage Eisen in g	Ein- wirkungs- dauer des Gases in Std.	Gasgabe CO ₂ , cm ³ (0°, 760 mm)	Analyse		O ₂ -Gehalt des Boden- körpers in %	Schiffchen- material
			CO ₂ %	CO%		
1. 2,3667	48	20,1	37,1	62,9	0,40	Aloska
	54	15,2	38,3	61,7	0,67	
	67	16,5	39,7	60,3	0,95	
	73	16,7	39,9	60,1	1,24	
	143	15,1	40,5	59,5	1,50	
2. 1,0954	117	10,2	37,1	62,9	0,44	Silber
	213	9,7	38,1	61,9	0,83	
	118	9,4	39,1	60,9	1,18	
	116	9,6	39,2	60,8	1,55	
	119	10,0	39,8	60,2	1,93	
3. 1,8741	50	16,7	37,3	62,7	0,42	Aloska
	54	15,4	38,7	61,3	0,77	
	94	14,3	39,6	60,4	1,08	
	96	12,4	40,1	59,9	1,37	
	97	27,2	40,3	59,7	1,96	
4. 0,7934	117	11,4	38,6	61,4	0,65	Palladium
	213	11,8	39,4	60,6	1,25	
	118	12,0	39,8	60,2	1,88	
	118	10,8	40,3	59,7	2,44	
	119	12,6	40,2	59,8	3,07	
5. 0,8219	118	7,1	36,6	63,4	0,41	Silber
	212	6,5	38,3	61,7	0,75	
	118	6,5	39,1	60,9	1,08	
	116	6,2	39,5	60,5	1,38	
6. 0,4995	118	7,5	38,8	61,2	0,67	Silber
	213	6,5	39,3	60,7	1,2	
	118	14,4	40,4	59,6	2,4	
	116	14,5	41,2	58,8	3,55	
	119	25,5	40,4	59,6	5,8	

Die stabile Wüstit-Oxoferritgrenze für 800° liegt bei 35,1% CO₂ und 64,9% CO. Die Zusammenstellung der beobachteten Werte zu einem Schaubild zeigt Fig. 4. Auch hier sind die früheren Versuche aus Abhandlung VI mit berücksichtigt worden.

Die stabile Wüstit-Oxoferritgrenze für 1000° liegt bei 28,5% CO₂ und 71,5% CO. Die beobachteten Werte sind zum Schaubild Fig. 5 zusammengestellt.

Die Fig. 4 und 5 lassen erkennen, daß die Sauerstofflöslichkeit in der Oxoferritphase den Betrag von 0,5% bei 800° und bei 1000° nicht überschreitet, denn es gelingt mit 0,54% Sauerstoff im Bodenkörper die stabile Grenze sehr nahe zu erreichen. Bei 0,27%

gelangt man ebenso wie mit 0,33% im Dauerversuch von 192 bzw. 285 Stunden (bei 800°) um fast ein Kohlensäureprozent von der stabilen Lage entfernt zum Stillstand der Reaktion.

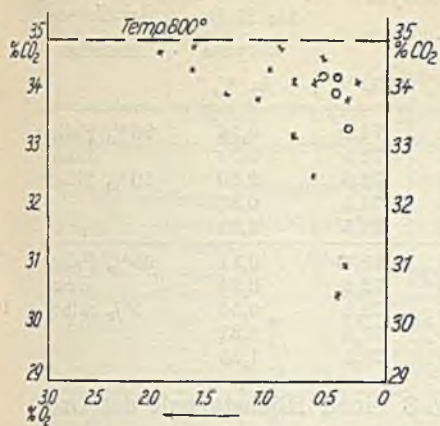


Fig. 4. Oxydation von reinem Eisen mit Kohlendioxyd bei 800°.

- × Kürzere Versuchsdauer, metastabile Einstellungen.
- Dauerversuche, stabile Einstellung.

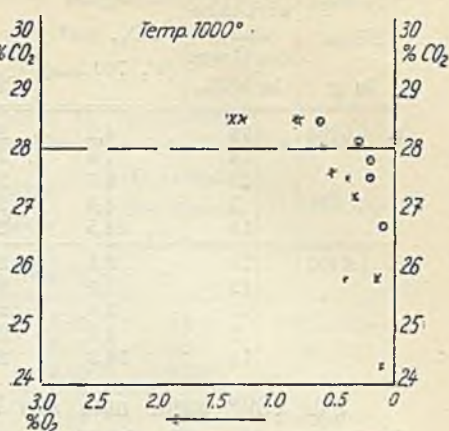


Fig. 5. Oxydation von reinem Eisen mit Kohlendioxyd bei 1000°

- × Kürzere Versuchsdauer, metastabile Einstellungen.
- Dauerversuche, stabile Einstellung.

Tabelle 2.

Temperatur 800°. Beobachter TH. DINGMANN.

Einwage Eisen in g	Ein- wirkungs- dauer des Gases in Stdn.	Gasgabe CO ₂ , cm ³ (0°, 760 mm)	Analyse Endlage		O ₂ -Gehalt des Boden- körpers in %	Schiffchen- material
			CO ₂ %	CO%		
1. 2,1067	49	17,1	30,5	69,5	0,42	Aloska
	74	17,2	33,2	66,8	0,80	
	92	14,4	33,8	66,2	1,10	
	24	25,5	34,3	65,7	1,67	
	26	13,1	34,6	65,4	1,94	
2. 2,3092	50	12,5	31,0	69,0	0,35	Silber
	51	12,6	32,5	67,5	0,62	
	57	15,7	34,3	65,7	1,00	
	71	19,8	33,9	66,1	1,37	
	140	13,8	34,7	65,3	1,64	
3. 1,758	192	9,7	34,1	65,9	0,27	Aloska
	216	9,9	34,5	65,5	0,54	
	96	10,1	34,1	65,9	0,78	
4. 1,774	285	11,8	33,8	66,2	0,33	Aloska
	216	11,8	34,1	65,9	0,62	
	96	12,1	34,7	65,3	0,90	

Tabelle 3.

Temperatur 1000°. Beobachter: TH. DINGMANN.

Einwage Eisen in g	Ein- wirkungs- dauer des Gases in Std.n.	Gasgabe CO ₂ , cm ³ (0°, 760 mm)	Analyse Endlage		O ₂ -Gehalt des Boden- körpers in %	Schiffchen- material
			CO ₂ %	CO %		
1. 1,6731	78	4,2	25,8	74,2	0,14	90% Palla- dium 10% Silber
	18	7,6	27,5	72,5	0,39	
	23	6,7	28,0	72,0	0,60	
	7	8,6	28,5	71,5	0,85	
	19	12,5	28,5	71,5	1,28	
2. 1,6101	78	3,1	24,3	75,7	0,11	95% Palla- dium 5% Silber
	18	7,1	27,2	72,8	0,34	
	23	5,8	27,6	72,4	0,53	
	7	9,7	28,5	71,5	0,81	
	19	16,3	28,5	71,5	1,36	

Für 700° kann man aus Fig. 3 einen Höchstgehalt des Oxoferrites von ungefähr 0,8% O₂ entnehmen. Es ist aber nicht sicher, ob die Versuche wirklich bis zur endgültigen Ruhelage der Umsetzungen geführt haben. Die Reaktionsgeschwindigkeit scheint bei dieser Temperatur bereits sehr klein, die Beständigkeit des metastabilen Wüstites schon ansehnlich zu sein, so daß der Bestimmung der Größe, welche wir zu kennen wünschen, hier Schwierigkeiten im Wege stehen.

Es erschien uns notwendig, die Löslichkeiten bei 800° und 1000° noch schärfer zu erfassen; das Ziel versuchten wir durch

Tabelle 4.

Temperatur 800°. Beobachter: TH. DINGMANN.

Einwage Eisen in g	Ein- wirkungs- dauer des Gases in Std.n.	Gasgabe CO + CO ₂ cm ³ *) (0°, 760 mm)	Analyse Endlage		O ₂ -Gehalt des Boden- körpers in %	Schiffchen- material
			CO ₂ %	CO %		
1. 1,1506	192	a) 18,50	22,50	77,50	0,17	Aloska
	192	b) 15,1	34,20	65,80	0,42	
	192	c) 24,1	34,20	65,80	0,52	
2. 1,1988	192	a) 11,9	13,96	86,04	0,17	Aloska
	192	b) 10,8	33,30	66,70	0,35	
	192	c) 22,8	33,90	66,10	0,44	

*) Bei diesen Versuchen wurden Mischungen von Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd verwendet, deren Zusammensetzung bei a) 36,6% CO₂, 63,4% CO
b) 59,3% CO₂, 40,7% CO
und „ c) 40,4% CO₂, 59,6% CO
betrug.

Dauerversuche unter Beschränkung auf Sauerstoffbelastungen der Bodenkörper zwischen 0,1 und 0,5% zu erreichen. Die Ergebnisse dieser Reihen sind in den beiden Tabellen 4 und 5 zusammengestellt. Außerdem sind sie in Figg. 4 und 5 eingetragen und besonders bezeichnet.

Tabelle 5.

Temperatur 1000°. Beobachter: H. WESSELKOCK.

Einwage Eisen in g	Ein- wirkungs- dauer des Gases in Stdn.	Gasgabe CO + CO ₂ cm ³ *) (0°, 760 mm)	Analyse Endlage		O ₂ -Gehalt des Boden- körpers in %	Schiffchen- material
			CO ₂ %	CO %		
1. 1,5020	49	a) 5,25	26,69	73,31	0,10	Palladium- Silberleg.
	44,5	b) 5,70	27,45	72,55	0,20	
	—	c) 4,86	27,90	72,10	0,29	
2. 1,4265	49	a) 9,37	27,76	72,24	0,20	Palladium
	44,5	b) 6,25	28,11	71,89	0,30	
	—	c) 5,40	28,10	71,90	0,40	
	—	d) 12,38	28,45	71,55	0,64	

*) Die Zusammensetzung von

a) 56,3 %	CO ₂	43,7 %	CO
b) 45,32 %	CO ₂	54,68 %	CO
c) 49,30 %	CO ₂	50,70 %	CO
d) 49,80 %	CO ₂	50,20 %	CO

Die Betrachtungen der Figg. 4 und 5 zeigen, daß bei 800° die Aufnahmefähigkeit des Eisens für Sauerstoff in homogener fester Lösung in der nächsten Nähe von 0,4% bei 1000° ebenfalls in der Nähe von 0,4% liegt. Die früher angenommene höhere Löslichkeit ist eine nur scheinbare, die ihre Erklärung in dem Auftreten metastabiler, Fe₃O₄-ärmerer Wüstite findet.

Aus den Dauerversuchen, bei denen wir Kohlendioxyd auf Eisenmetall einwirken ließen, läßt sich noch eine weitere Tatsache herleiten. In Abhandlung III¹⁾ haben wir auf S. 139 eine Tabelle wiedergegeben, in welcher wir die Kohlenmonoxyd-Kohlendioxyd-verhältnisse, welche den stabilen Wüstit-Oxoferritgleichgewichten entsprechen sollten, zusammengestellt haben. Die Werte sind als Mittelwerte aus einer großen Zahl von Beobachtungen längs der unteren Horizontale gewonnen worden. Wenn man sie mit den neuen bei den Aufbauversuchen nach langer Einwirkungsdauer und kräftiger Sauerstoffaufnahme erhaltenen vergleicht, sieht man sofort (Figg. 3,

¹⁾ R. SCHENCK u. TH. DINGMANN, Z. anorg. u. allgem. Chem. 166 (1927), 139.

4 und 5 zeigen das übereinstimmend), daß diese Mittelwerte, deren Lage wir in den Abbildungen durch eine gestrichelte Horizontale angegeben haben, um 0,2—0,5 Kohlendioxydprocente unter den Grenzwerten der Aufbauversuche liegen.

Wenn man sich die Ergebnisse der Abbauversuche in vergrößertem Maßstabe graphisch aufzeichnet, sieht man deutlich ein schwaches Absinken mit abnehmendem Sauerstoffgehalt der Bodenkörper. Die in den Zeichnungen mit kleinen CO_2 - CO -Ordinaten erkennbaren Horizontalen sind nicht streng wagerecht, sie verlaufen vielmehr mit einer kleinen Neigung; die Anfangswerte, bei denen noch ein größerer Sauerstoffgehalt vorhanden war, aber entsprechen völlig den bei den Aufbauversuchen auftretenden Höchstwerten. Durch beide läßt sich eine streng horizontale Linie ziehen, welche die wahre Wüstit-Oxoferrithorizontale darstellt.

Sonach verläuft die Abbauisotherme teilweise, wenn auch in der Nähe der stabilen Grenze, im metastabilen Wüstitgebiet. Je mehr der Bodenkörper an Sauerstoff verarmt, um so mehr Fe_3O_4 -ärmerer Wüstit wird neben der Metallphase gebildet.

Aus diesem Grunde wollen wir an den von uns früher mitgeteilten Gleichgewichtswerten für die stabile Wüstit-Oxoferritgrenze die aus unseren neuen Versuchen folgende Korrektur anbringen. Die wahrscheinlichsten Werte sind in der folgenden Tabelle 6 enthalten.

Tabelle 6.

CO_2 - CO -Verhältnisse längs der stabilen Wüstit-Oxoferritgrenze.
 $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$.

Temp. in °	$\text{CO}\%$	$\text{CO}_2\%$
600	52,6	47,4
650	56,9	43,1
700	59,8	40,2
800	65,2	34,8
900	68,9	31,1
1000	71,6	28,4
1100	73,6	26,4

Das Eisen-Sauerstoffdiagramm.

Die neuen Feststellungen über den maximalen Sauerstoffgehalt der Oxoferritphase machen weiter eine Korrektur des Eisen-Sauerstoffteildiagrammes, welches wir auf Grund unserer Abbauversuche in Abhandlung III¹⁾ auf S. 144 gegeben haben, erforderlich.

Das stabile Wüstitgebiet bleibt unverändert, dagegen erfährt

¹⁾ R. SCHENCK u. TH. DINGMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 166 (1927), 144.

das Oxoferritgebiet eine erhebliche Einschränkung. Wir wiederholen noch einmal die Phasengrenzzusammensetzungen der stabilen Gleichgewichtslagen, soweit sie die Bodenphasen angehen.

Tabelle 7.

Zusammensetzung an den Phasengrenzen (stabil).

Temperatur	Wüstit				Oxoferrit	
	Fe ^o %	a. 0%	Fe ^o %	b. 0%	Fe ^o %	0%
600°	75,76	24,24	76,59	23,11	—	—
650	75,71	24,29	76,83	23,17	—	—
700	75,65	24,35	76,94	23,06	—	—
800	75,65	24,35	77,05	22,95	99,6	0,4
900	75,49	24,51	77,16	22,84	—	—
1000	75,38	24,62	77,21	22,79	99,6	0,4
1100	75,22	24,78	77,33	22,67	—	—

Der maximale Sauerstoffgehalt der Oxoferritphase scheint von der Temperatur nur wenig abhängig zu sein, so daß wir die Grenze,

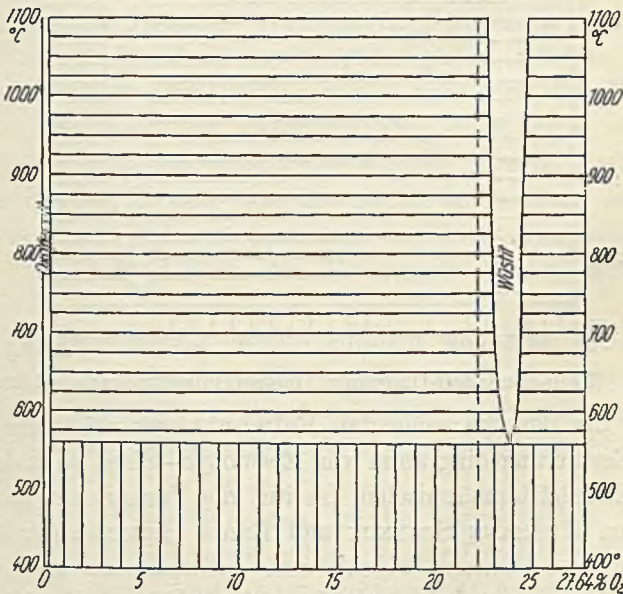


Fig. 6a. Eisen-Sauerstoff-Diagramm, stabile Zustände.

ohne einen wesentlichen Fehler zu begehen, als senkrechte Gerade zeichnen können. Das aus chemischen Gleichgewichtsbeobachtungen aufstellbare Teildiagramm in der korrigierten Form sehen wir in Fig. 6a.

Wir möchten nicht unterlassen, zu betonen, daß dieses Diagramm dem stabilen Systeme entspricht und darauf hinzuweisen,

daß unter gewissen Bedingungen auch metastabile Wüstite in die Erscheinung treten und sich an Gleichgewichtseinstellungen beteiligen können. Ihr Gebiet würde zwischen der dem Eisenoxydul entsprechenden Geraden und der linken Grenze des stabilen Wüstitfeldes liegen; dieses metastabile Feld scheint sich auch unter die Entmischungstemperatur des stabilen Wüstites (560°) hinab beobachten zu lassen und dort von der Verlängerung der rechten Linie des stabilen Wüstitfeldes nach unten begrenzt zu werden. Schematisch zeigt die Möglichkeiten Fig. 6 b.

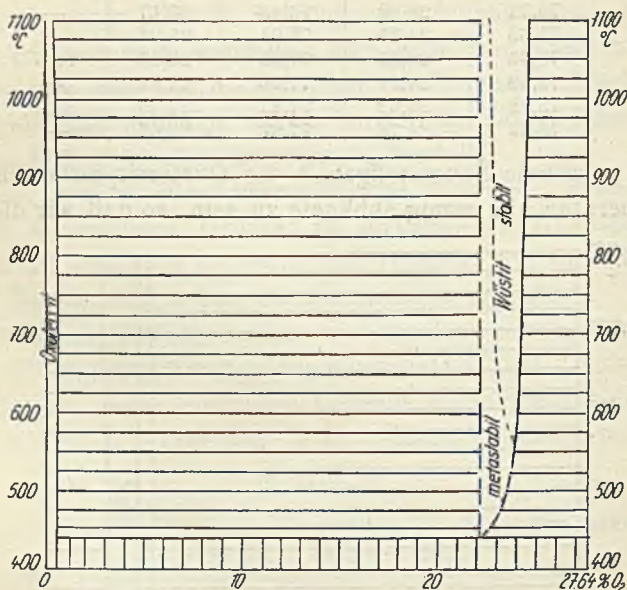


Fig. 6 b. Eisen-Sauerstoff-Diagramm, metastabile Zustände (schematisch).

Über die dort herrschenden Entmischungsverhältnisse und das Schmelz-Erstarrungsdiagramm von Eisenoxyd-Eisen wird demnächst eine im Eisenhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule Aachen von HERMANN SCHENCK und ERICH HENGLER durchgeführte Untersuchung berichten, welche eine willkommene und wertvolle Ergänzung unserer Arbeit darstellt und auch über die Abgrenzung der festen Phasen gegen das Schmelzgebiet Auskunft gibt. Damit wird dann die Frage des Eisen-Sauerstoffdiagrammes als vollständig gelöst angesehen werden können.

Von chemischem Interesse ist die Frage nach der Möglichkeit, das Eisenoxydul im reinen Zustande darzustellen. Die Versuche, diese präparative Aufgabe zu lösen, sind zahlreich. Die Literatur

darüber findet sich in einer Arbeit von P. OBERHOFFER und H. GROEBLER¹⁾. Die beiden Autoren haben sich an dem Gegenstand selbst versucht und es ist ihnen gelungen, durch Abbau von Eisenoxyd in kleinen Mengen ein aus 99,3% Oxydul und 0,7% Oxydoxydul bestehendes Präparat darzustellen, welches in einer Zusammensetzung dem mit Oxoferrit im Gleichgewicht stehenden Wüstit ziemlich nahe kommt. Gewöhnlich gelingt es nur ein 95%iges Präparat zu gewinnen.

Die Ergebnisse unserer Untersuchung führen erneut auf diese Frage. Wir wissen jetzt, daß das Oxydul das Schlußglied der metastabilen Wüstitreihe ist und mit Gasgemischen, welche kohlenoxydreicher als das mit Oxoferrit und stabilem Wüstit im Gleichgewicht befindliche sind, erreicht werden könnte. Bei der relativen Beständigkeit des Stoffes wäre es nicht ausgeschlossen, daß man ihn bei geschicktem Arbeiten, wie so manchen zersetzlichen Stoff der organischen Chemie, fassen könnte. Da das Oxydul in seiner Sauerstofftension aber einer bestimmten Konzentration verdünnteren Oxoferrites entspricht, so ist die Wahrscheinlichkeit der Entstehung des letzteren Produktes ebenso groß wie die des Oxyduls und so wird man stets Mischungen erhalten. Man wird sich daher mit den nicht ganz reinen Präparaten nach wie vor zufrieden geben müssen. Durch kleine Mengen von Magnesiumoxyd oder von Manganoxydul gelingt es übrigens, wie wir in einer anderen demnächst erscheinenden Arbeit zeigen werden, die Beständigkeit des Eisenoxyduls noch erheblich zu steigern.

Die verhältnismäßig leichte Bildung kleinerer Mengen metastabiler Wüstite neben metallischem Eisen bzw. Oxoferrit und ihre ansehnliche Beständigkeit ist von erheblichem chemischen Interesse. Die Bildung der metastabilen Oxydphasen beherrscht das chemische Bild.

Sie ist von Bedeutung auch für die Angreifbarkeit des Eisens. Es ist sicher nicht ganz gleichgültig, ob eine Oxydation des Metalles erst oberhalb eines bestimmten größeren Gehaltes reduzierender Gase an Wasserdampf oder Kohlendioxyd einsetzt, oder ob auch bei ärmeren Gemischen von Wasserdampf: Wasserstoff oder Kohlendioxyd: Kohlenmonoxyd eine beträchtliche Abgabe von Sauerstoff an das Metall erfolgen kann. Vielleicht haben wir noch an anderer Stelle Gelegenheit, uns über die Bedeutung der Oxydation des Eisens

¹⁾ P. OBERHOFFER u. H. GROEBLER, Stahl und Eisen 47 (1927), Heft 47, 1984–88. Auch Dissertation Aachen 1927.

zu metastabilen Wüstiten für die Frage der Korrosion auszusprechen. Einstweilen möge dieser kurze Hinweis genügen.

Einfluß kleiner Kupfer- und Nickelmengen auf die Stabilisierung des Eisens.

Beim Studium der Einflüsse von Zusätzen anderer Stoffe auf die Lage der Eisengleichgewichte haben wir die interessante Feststellung gemacht, daß die Einstellung der stabilen Gleichgewichtslage bei der Oxydation durch kleine Kohlendioxydmengen sehr viel schneller als beim reinen Eisen erfolgt, wenn man dieses Metall mit kleinen Kupfer- oder Nickelmengen legiert, so, daß Mischkristallegierungen bzw. feste Lösungen der Zusatzmetalle in dem Eisen entstehen.

Diese legierten Präparate wurden in der Weise dargestellt, daß man zu Lösungen von reinem Ferrinitrat kleine Gaben von Lösungen reinen Kupfer- oder Nickelnitrat in der gewünschten Menge hinzusetzte, das Lösungsgemisch zur Trockne dampfte, den Rückstand zum Oxyd verglühte und das gemischte Oxyd genau wie sonst das reine durch Wasserstoff zum Metall reduzierte. Das legierte Eisen wurde vor der Zugabe des Kohlendioxydes genau so peinlich nachreduziert und dann von etwa aufgenommenem Wasserstoff im Hochvakuum befreit wie sonst das unlegierte.

Zur Verwendung gelangten Legierungen mit 0,5, 1,0 und 4% Kupferzusatz sowie solche mit 4% Nickelzusatz. Die Versuche mit den niedrig gekupferten Legierungen haben wir bei oder in der Nähe unserer Normaltemperatur 800°, die mit den höher legierten unter Rücksichtnahme auf das Eisen-Kupferzustandsdiagramm bei 850° durchgeführt, einige auch bei 700°, trotzdem dort eine Entmischung der 4%igen Kupferlegierung eintreten müßte.

Schon die ersten mit verhältnismäßig kleinen Sauerstoffmengen beladenen Präparate zeigten beim 48-Stundenversuch die Erreichung der stabilen Grenze. Dabei ist zu bemerken, daß durch den Legierungszusatz eine geringe Verschiebung der Wüstit-Oxoferritgrenze nach höheren Kohlendioxydkonzentrationen im Betrage von etwa einem CO₂-Prozent herbeigeführt wird. Das Metall wird also ein klein wenig edler als das unlegierte Eisen.

Den Aufbauversuchen haben wir in einigen Fällen Abbauversuche mit Kohlenmonoxyd folgen lassen und dabei festgestellt, daß auch bei ihnen der stabile Zustand am Ende jeder Gleichgewichtseinstellung zu konstatieren war. Das Auftreten metastabiler

Phasen wurde nicht beobachtet, es scheint durch den Legierungszusatz verhindert oder wenigstens weitgehend beschränkt zu werden.

Die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Beobachtungsergebnisse sprechen für sich.

Tabelle 8a.

Temperatur in °	Ein- wage g	Ein- wirkung des Gases in Stdn.	Gas- zugabe CO ₂ cm ³ (0°, 760 mm)	Analyse Endzustand		O-Gehalt d. Boden- körpers in %	Schiff- chen- material		
				CO ₂ %	CO %				
Bodenkörper: 99,5% Fe + 0,5% Cu. Beobachter: H. WESSELKOCK.									
800	3,0263	48	56,37	35,14	64,86	0,86	Aloska		
		72	30,52	35,67	64,33	1,31			
		95	20,80	35,79	64,21	1,62			
		Reduk- tion		CO cm ³ (0°, 760 mm)					
		72	24,20	35,74	64,26	1,41			
		43	20,93	34,93	65,07	1,27			
	49	24,90	35,22	64,78	1,00				
	95	25,70	35,53	64,47	0,75				
	Bodenkörper: 99,0% Fe + 1,0% Cu. Beobachter: H. WESSELKOCK.								
	800	3,2254	Oxy- dation		CO ₂ cm ³ (0°, 760 ccm)				
			48	66,20	35,26	64,74	0,95	Aloska	
			72	28,80	35,72	64,28	1,37		
95			20,50	35,97	64,03	1,66			
Reduk- tion			CO, cm ³ (0°, 760 mm)						
72			25,00	35,72	64,28	1,46			
43		24,10	35,62	64,38	1,27				
49		19,80	35,57	64,43	1,02				
95		23,40	35,75	64,25	0,72				

Tabelle 8b.

Temperatur in °	Ein- wage g	Ein- wirkung des Gases in Stdn.	Gas- zugabe CO cm ³ (0°, 760 mm)	Analyse Endzustand		O-Gehalt d. Boden- körpers in %	Schiff- chen- material
				CO ₂ %	CO %		
Bodenkörper: 99,5% Fe + 0,5% Cu. Beobachter: P. H. KIRSCHT.							
700	2,2454	79	14,03	40,95	59,05	0,26	Aloska
		72	12,62	41,47	58,53	0,50	
		57	13,09	41,29	58,71	0,74	
		78	25,42	40,07	59,53	1,21	
700	5,0960	69	4,42	40,03	59,97	0,04	Aloska
		44	5,75	41,62	58,38	0,08	
		54	10,07	41,45	58,55	0,17	
		48	12,89	41,58	58,42	0,26	

Tabelle 8b (Fortsetzung).

Temperatur in °	Ein- wage g	Ein- wirkung des Gases in Std.	Gaszugabe CO cm ³ (0°, 760 mm)	Analyse		O-Gehalt d. Boden- körpers in %	Schiff- chen material
				Endzustand			
				CO ₂ %	CO %		
Bodenkörper: 99,0% Fe + 1,0% Cu. Beobachter: P. H. KIRSCHT.							
700	2,1981	79	13,13	41,03	58,97	0,25	Aloska
		72	12,39	40,85	59,15	0,48	
		57	11,96	41,27	58,73	0,71	
		78	24,56	40,93	59,07	1,17	
700	7,4397	69	5,00	40,58	59,42	0,03	Aloska
		44	5,27	39,59	60,41	0,06	
		54	8,92	40,92	59,08	0,11	
		48	13,48	40,93	59,07	0,19	

Tabelle 9a.

Temperatur in °	Ein- wage g	Ein- wirkung d. Gases in Std.	Gas- zugabe CO ₂ , cm ³ (0°, 760 mm)	Analyse		O-Gehalt d. Boden- körpers in %	Schiff- chen- material
				Endzustand			
				CO ₂ %	CO %		
Bodenkörper: 96% Fe + 4% Cu. Beobachter: H. WESSELKOCK.							
850	1,9830	51	18,24	34,24	65,76	0,45	Aloska
		97	18,44	34,41	65,59	0,87	
		73	17,47	34,62	65,38	1,27	
		67	18,71	34,40	65,60	1,70	
		77	19,58	34,49	65,51	2,14	
		Reduktion		CO, cm ³ (0°, 760 mm)			
		65	52,90	34,26	65,74	1,51	
		81	63,28	34,24	65,76	0,76	
		71	22,44	34,44	65,56	0,50	
		67	11,02	34,46	65,54	0,35	
		99	8,99	34,04	65,96	0,24	
		74	8,51	33,87	66,13	0,13	
		72	8,93	32,76	67,24	0,013	

Bodenkörper: 96% Fe + 4% Ni. Beobachter: H. WESSELKOCK.

Temperatur in °	Ein- wage g	Oxyda- tion	CO ₂ , cm ³ (0°, 760 mm)	Analyse		O-Gehalt d. Boden- körpers in %	Schiff- chen- material
				Endzustand			
				CO ₂ %	CO %		
850	2,1134	51	16,79	34,30	65,70	0,39	Aloska
		97	15,55	34,89	65,11	0,73	
		73	17,56	34,91	65,09	1,10	
		67	18,26	34,94	62,06	1,49	
		77	23,06	34,68	65,32	1,98	
		Reduktion		CO, cm ³ (0°, 760 mm)			
		65	55,16	34,72	65,28	1,35	
		81	48,41	34,68	65,32	0,69	
		71	19,46	34,70	65,30	0,56	
		67	9,01	34,54	65,46	0,44	
		99	9,18	34,16	65,84	0,33	
		74	11,16	34,51	65,49	0,19	
		72	9,69	33,40	66,60	0,075	

Selbst bei Beladung mit ganz geringen Sauerstoffmengen erhält man Gleichgewichtseinstellungen, die den nach Zuführung größerer Sauerstoffmengen sehr nahe kommen; das Aufbaubild, welches man mit dem schwachlegierten Eisen erhält, ist ein völlig anderes als das bei unlegiertem Metall beobachtete.

Tabelle 9b.

Temperatur in °	Ein- wage g	Ein- wirkung d. Gases in Stdn.	Gas- zugabe CO ₂ , cm ³ (0°, 760 mm)	Analyse Endlage		O-Gehalt d. Boden- körpers in %	Schiff- chen- material
				CO ₂ %	CO %		
Bodenkörper: 96% Fe + 4% Cu. Beobachter: P. H. KIRSCHT.							
700	2,4097	53	12,88	40,50	59,50	0,23	Aloska
		119	13,19	40,44	59,56	0,46	
		71	12,0	40,19	59,81	0,67	
		76	23,95	39,30	60,70	1,09	
		48	25,73	40,49	59,51	1,54	
700	4,8119	98	9,60	40,79	59,21	0,09	Aloska
		414	10,77	39,96	60,04	0,22	
		96	14,90	40,76	59,24	0,35	
Bodenkörper: 96% Fe + 4% Ni. Beobachter: P. H. KIRSCHT.							
700	1,5184	53	17,46	41,45	58,55	0,48	Aloska
		119	9,7	41,44	58,56	0,74	
		71	12,66	—	—	—	
		76	25,02	—	—	—	
		48	22,10	40,84	59,26	2,15	
700	3,2739	98	7,33	40,97	59,03	0,09	Aloska
		414	10,77	41,87	58,13	0,23	
		96	9,95	41,22	58,78	0,36	

Die bei der Nickellegierung erreichten Endlagen liegen etwas höher als die bei dem gekupferten Material erhaltenen; der Nickelzusatz veredelt das Eisen um eine Kleinigkeit mehr als das Kupfer. Im übrigen stellt sich auch hier die Endlage schon nach der geringsten Sauerstoffaufnahme ein.

Schließlich seien noch einige Vergleichsversuche zwischen unlegiertem und schwach gekupferten Material mitgeteilt; bei ihnen wurden die Bodenkörperproben in zwei Röhren, welche im gleichen Ofen gleichzeitig erhitzt wurden, in völlig gleicher Weise behandelt.

Als Endergebnis läßt sich den mit legiertem Eisen angestellten Oxydationsversuchen entnehmen, daß

1. die Einstellung der stabilen Wüstit-Metallgrenze wesentlich schneller und
2. bei geringerem Sauerstoffgehalt der Bodenkörper erfolgt bei nicht legiertem Eisen und daß

3. diese stabile Grenze etwas nach der Seite erhöhten CO_2 -Gehaltes verschoben wird, daß das legierte Eisen etwas edler als das reine ist.

Die Löslichkeit des Sauerstoffs in dem legiertem Metall ist schätzungsweise weniger als halb so groß wie in dem nicht legierten, vielleicht auch noch kleiner; diese Tatsache haben wir uns so zu

Tabelle 10.

Einwage	Einwirkungsdauer in Stdn.	Gaszugabe CO_2 , cm^3 (0° , 760 mm)	Analyse Endlage		O-Gehalt d. Bodenkörpers in %	Schiffchenmaterial
			CO_2 %	CO %		
Temperatur 815° . Beobachter: P. H. KIRSCHT.						
2,2986	98	7,66	20,32	73,68	0,18	Aloska
Eisen rein	245	9,29	34,45	65,55	0,37	
	169	10,11	34,28	65,72	0,57	
	96	10,43	34,20	65,79	0,80	
5,0960	98	8,23	18,94	81,06	0,09	Aloska
Eisen legiert mit 0,5% Cu	245	9,75	35,42	64,58	0,18	
	169	10,41	35,41	64,59	0,30	
	96	10,55	35,12	64,88	0,39	

erklären, daß in fester Lösung aufgenommenes Kupfer und Nickel das gelöste Oxyd (wahrscheinlich Fe_3O_4) aus dem Eisen verdrängen.

Parallel der geringen Fähigkeit der genannten Legierungen zur homogenen Lösung von Sauerstoff bzw. Eisenoxyden geht ihre geringe Neigung zur Bildung metastabiler Wüstitphasen.

Diese Tatsache ist sehr wertvoll; die Wiederholung von Versuchsreihen, deren Deutung einige Schwierigkeiten macht, mit schwach gekupferten Material, wird die Feststellung ermöglichen, ob die bei reinem Eisen beobachteten Gleichgewichtslagen wirklich stabile waren oder ob etwa bei ihrer Einstellung metastabiler Wüstit eine Rolle gespielt hat. Die geringe Geschwindigkeit, mit der gewisse metastabile Systeme in stabile übergehen, bedingt in einigen Fällen Unsicherheiten. In der schwachen Kupferung des Eisens scheint nun ein Hilfsmittel gefunden zu sein, welches in zweifelhaften Fällen eine Entscheidung ermöglicht. Wir werden es in erster Linie für das Studium der Oxo-austenitfrage verwenden.

Nach unseren Beobachtungen wird das legierte Metall durch CO_2 -CO oder H_2O - H_2 -Mischungen, deren Gehalt an der sauerstoffreichen Komponente unterhalb des für die stabile Wüstit-Metallgrenze charakteristischen Gleichgewichtswertes liegt, weniger angegriffen als das unlegierte. Es hat diese Tatsache Bedeutung; die

Technik kennt die geringe Korrodierbarkeit von Eisen- und Stahlsorten mit einem kleinen Kupfergehalt und macht Gebrauch von ihnen. Sicher wird diese wertvolle Eigenschaft durch die geringe Neigung zur Bildung metastabiler Oxydphasen bedingt, welche wir soeben kennen gelernt haben.

Zum Schlusse danken wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Bereitstellung der Mittel, welche die Durchführung dieser Untersuchung ermöglichten.

Münster i. W., Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität, den 10. Mai 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Mai 1929.

Adsorption durch metallische Hydroxyde. VI.

Adsorption von Säureionen in Beziehung zu ihrem Koagulationsvermögen und zu ihrer Stärke.

VON KSHITISH CHANDRA SEN.¹⁾

Mit 3 Figuren im Text.

In früheren Mitteilungen²⁾ sind die Ergebnisse von Adsorptionsversuchen mit verschiedenen Säuren an den Hydroxyden von Eisen, Aluminium und Chrom beschrieben worden. Es soll hier die Beziehung zwischen der Adsorption von Säureionen und ihrem Koagulationsvermögen einerseits, sowie ihrer Stärke andererseits kurz besprochen werden.

Beziehung zwischen Adsorption und Koagulationsvermögen.

VON FREUNDLICH³⁾, FREUNDLICH und SCHUCHT⁴⁾, ISHIZAKA⁵⁾ und GANN⁶⁾ sind Arbeiten veröffentlicht worden, in denen FREUNDLICH's Theorie geprüft wurde, wonach bei der Koagulation eines Sols äquivalente Mengen von Ionen durch dieselbe Kolloidmenge bei der Fällung adsorbiert werden, und daß die Adsorption eines Ions um so größer ist, je größer sein Koagulationsvermögen. In einer Besprechung der Ergebnisse haben WEISER und MIDDLETON⁷⁾ gezeigt, daß für den ersten Punkt die Versuche nicht bindend sind, weil die gefällten Teilchen eine weitere Menge des Ions adsorbieren können, welche für verschiedene Ionen spezifisch und nicht äquivalent ist. Aus einer Prüfung der wichtigeren Arbeiten lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen.

Wenn man annimmt, daß die Koagulation eines Kolloids hauptsächlich abhängig ist von der Neutralisation der Ladung der einzelnen Teilchen und daß die Elektrolyte die Stabilität nur insofern beeinflussen, wie ihre elektrische Ladung in Frage kommt, so bleibt

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

²⁾ K. C. SEN, Journ. phys. Chem. 31 (1927), 419, 525, 686, 922, 1840.

³⁾ FREUNDLICH, Koll.-Ztschr. 1 (1907), 321.

⁴⁾ FREUNDLICH und SCHUCHT, Z. phys. Chem. 85 (1913), 641.

⁵⁾ ISHIZAKA, Z. phys. Chem. 83 (1913), 97.

⁶⁾ GANN, Kolloidchem. Beihefte 8 (1916), 63.

⁷⁾ WEISER und MIDDLETON, Journ. phys. Chem. 24 (1920), 30.

die Annahme von FREUNDLICH theoretisch einwandfrei, wenn gleich sie aus Versuchsergebnissen von zweifelhaftem Wert¹⁾ abgeleitet ist. Für die Koagulation derselben Menge eines Kolloids ist dieselbe Menge von Ionen verschiedener Wertigkeit in elektrochemischen Äquivalenten erforderlich, um die Ladung der suspendierten Teilchen zu neutralisieren. Dies ist jedoch nur dann der Fall, wenn das gegenüber dem fällenden Ion entgegengesetzt geladene Ion keine Einwirkung auf das Kolloid hat. Da die Kolloidlösung ihre Stabilität einigen adsorbierten Ionen verdankt, so ist die fällende Konzentration eines Elektrolyten diejenige, bei welcher die Adsorption des koagulierenden Ions die gemeinschaftliche Adsorption des stabilisierenden Ions und des anderen mit dem fällenden Ion zugesetzten Ions neutralisiert. Experimentell ist der einfache Fall, wo keine Wirkung des dem Fällungion entgegengesetzt geladenen Ions eintritt, schwierig zu finden. Wenn man jedoch diesen Faktor bei einer Reihe von Salzen als konstant annimmt, so ergibt sich, daß äquivalente Mengen des koagulierenden Ions bei der Adsorption die Ladung derselben Menge des Kolloids neutralisieren werden. Demnach kann die Annahme von FREUNDLICH bestätigt werden, wenn sich die Beträge der elektrischen Adsorption der Ionen experimentell bestimmen lassen. In Wirklichkeit ist dies schwierig, weil die neutralisierten Teilchen bei ihrer Zusammenballung weitere Mengen der Ionen adsorbieren können. Im Hinblick auf diese zuletzt erwähnte Adsorption, deren Beträge für jedes Ion äquivalent oder nicht äquivalent sein können und wesentlich von der spezifischen Adsorptionsfähigkeit des fraglichen Ions abhängen, kann die tatsächlich experimentell bestimmte Menge des adsorbierten Stoffes bei der Koagulation eines Kolloids in Gegenwart eines überschüssigen Salzes entweder für alle koagulierenden Ionen äquivalent oder nicht äquivalent sein. Bei der direkten Bestimmung der Adsorption sind daher zwei Faktoren von Wichtigkeit. Der erste ist der Einfluß des Ions, welches die entgegengesetzte Ladung des fällenden Ions trägt, eine Tatsache, die von FREUNDLICH und SCHUCHT (l. c.) bemerkt wurde, wie sich aus dem folgenden ergibt. „Die Tatsache, daß die Kurven für Kupferniträt und Kupfersulfat nicht übereinstimmen, braucht nicht auf Versuchsfehler zurückgeführt zu werden. Die Adsorption des Kations wird ohne Zweifel beeinflußt durch die Natur des Anions, wie die Untersuchungen von MICHAELIS und LACHS²⁾, sowie von

¹⁾ K. C. SEN, Koll.-Ztschr. 39 (1926), 140.

²⁾ MICHAELIS und LACHS, Z. Elektrochem. 17 (1911), 1, 917.

FREUNDLICH und ELISSAFOFF¹⁾ gezeigt haben. Augenscheinlich wird das Salz zuerst als Ganzes adsorbiert und dann findet ein Austausch zwischen dem leichter adsorbierbaren Ion und dem bereits am Kolloid befindlichen Ion statt.“ Der zweite wichtige Faktor ist der Einfluß der ungeladenen Teilchen auf die weitere Adsorption des Ions. Dies ist nicht von FREUNDLICH beachtet worden und seine Schlüsse sind demnach natürlich nicht zutreffend.

Man erkennt aus dieser Übersicht über die wichtigen Versuchsergebnisse der Literatur, daß die einzige Annahme, welche man machen kann, darin besteht, daß äquivalente Mengen von Ionen zur Neutralisation der Ladung derselben Menge des Kolloids adsorbiert werden, vorausgesetzt, daß die den koagulierenden Ionen entgegengesetzt geladenen Ionen keinen merklichen Einfluß ausüben. Dies ist jedoch ein idealer Fall, der in Wirklichkeit wahrscheinlich nicht eintritt. Wenn jedoch im Augenblick angenommen wird, daß die beobachteten Unterschiede in den Adsorptionswerten der Ionen durch ein koagulierte Kolloid verursacht sind durch die spezifische Adsorbierbarkeit der verschiedenen Ionen durch die neutralisierten Teilchen, so ist es möglich, die Reihenfolge der Adsorption nach der vorliegenden Reihe von Arbeiten zu vergleichen mit der Reihenfolge, die im allgemeinen aus Koagulationsversuchen abgeleitet wird. Es ist bereits bekannt, daß es kaum möglich ist, bestimmte Schlüsse über die Beziehung zwischen den Fällungswerten und den Adsorptionswerten aus den Resultaten von WEISER und MIDDLETON zu ziehen. Wenn man die in Tabelle 13 des Teiles II²⁾ für Ferrihydroxyd angeführten Resultate betrachtet, so erhält man die folgende Adsorptionsreihe, beginnend mit dem höchsten Wert.

Citrat, Malat, Oxalat, Racemat, Sulfat, Succinat, Hippurat, Benzoat. Die Hippursäure wurde titriert durch Normalalkali in Gegenwart von neutralem Formaldehyd. In Fig. 1 sind die Adsorptionsthermen dargestellt. Man sieht, daß bei Essig-, Propion-, Butter-, Benzoe- und Hippursäure die Konzentrationen, bei denen der Vergleich ausgeführt wurde, auf den „flachen“ Teil der Kurve fallen. Mit Berstein- und Schwefelsäure werden die Kurven allmählich abgeflacht. Aber bei Oxal-, Äpfel- und Traubensäure sind die Kurven noch sehr steil. Dies ist jedoch am ausgesprochensten bei Citronensäure, die den stärksten Adsorptionswert zeigt. Wenn

1) FREUNDLICH und ELISSAFOFF, Zeitschr. phys. Chem. 79 (1912), 410.

2) K. C. SEN, Journ. phys. Chem. 31 (1927), 529.

man nun die Ergebnisse der Tabellen 1 und 13 von Teil II dieser Reihe vereinigt, so erhält man die folgende Reihe der Adsorptionswerte verschiedener Säureionen, ausgedrückt in Äquivalenten:

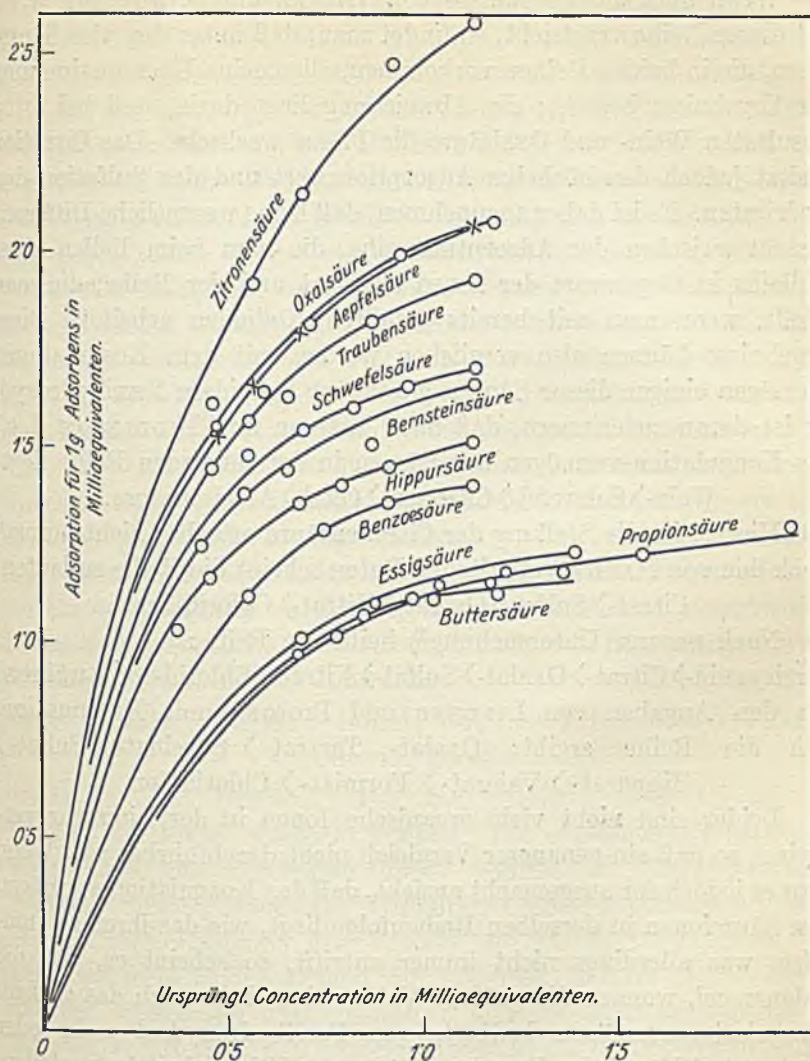


Fig. 1. Adsorption von Säuren durch Ferrihydroxyd.

Citrat-→ Malat-→ Oxalat-→ Racemat-→ Sulfat-→ Succinat-→ Hippurat-→
 Benzoat-→ Malonat-→ m-Oxybenzoat-→ m-Toluylat-→ Trichloracetat-→
 Monochloracetat-→ Dibromsuccinat-, Lactat-→ Formiat-→ Acetat-→
 Capronat-→ Valerat-, Butyrat-, Propionat-Ion.

Die Stellung der Chlorwasserstoffsäure könnte nicht genau bestimmt werden. Sie ist aber wahrscheinlich zwischen Bernstein- und Hippursäure.

Wenn man die Ergebnisse von WEISER und MIDDLETON (l. c.) mit dieser Reihe vergleicht, so findet man, daß unter den vier Säureionen, die in beiden Reihen vorkommen, allgemeine Übereinstimmung der Ergebnisse besteht; die Abweichung liegt darin, daß bei ihren Resultaten Wein- und Oxalsäure die Plätze wechseln. Das Citration besitzt jedoch den höchsten Adsorptionswert und das Sulfation den niedrigsten. Es ist daher anzunehmen, daß keine wesentliche Differenz besteht zwischen der Adsorptionsreihe, die man beim Fällen eines Kolloids in Gegenwart der Ionen ausführt und der Reihe, die man erhält, wenn man mit bereits gefällten Kolloiden arbeitet. Diese Ergebnisse können also verglichen werden mit dem Koagulationsvermögen einiger dieser Säuren gegenüber kolloidem Ferrihydroxyd. Es ist daran zu erinnern, daß nach WEISER und MIDDLETON (l. c.) das Koagulationsvermögen der Säuren in der folgenden Reihe liegt:

Wein- > Schwefel- > Citronen- > Oxal- > Ameisensäure.

Hierbei ist die Stellung der Citronensäure offenbar nicht normal. Nach den von HARDY¹⁾ erhaltenen Daten scheint die Reihe zu lauten:

Citrat- > Sulfat- > Oxalat- > Nitrat- > Chlorid-Ion.

Nach unserer Untersuchung²⁾ heißt die Reihe:

Ferricyanid- > Citrat- > Oxalat- > Sulfat- > Nitrat- > Chlorid-Ion, während aus den Angaben von LINDNER und PICTON³⁾ mit Kaliumsalzen sich die Reihe ergibt: Oxalat-, Tartrat- > Succinat- > Sulfat- > Hippurat- > Valerat- > Formiat- > Chlorid-Ion.

Leider sind nicht viele organische Ionen in der Literatur verfügbar, so daß ein genauerer Vergleich nicht durchführbar ist. Wenn man es jedoch für ausgemacht ansieht, daß das Koagulationsvermögen von Säureionen in derselben Reihenfolge liegt, wie das ihrer Kaliumsalze, was allerdings nicht immer zutrifft, so scheint es, daß die Valenzregel, wonach die größere Valenz eines Ions auch das größere Koagulationsvermögen bedingt, von Ferrihydroxydsol mehr oder weniger befolgt wird. Deswegen ist es von Wichtigkeit festzustellen, daß die Adsorptionsreihe verschiedener organischer Säuren beim gefällten Ferrioxyd derselben Regel folgt. Diese außerordentlich wichtige Beziehung findet sich bei nicht weniger als 28 Säuren ohne

¹⁾ HARDY, Proc. Roy. Soc. 66 (1900), 95, 110.

²⁾ SEN, GANGULY und DHAR, Journ. phys. Chem. 28 (1924), 313—332.

³⁾ LINDER und PICTON, Journ. Chem. Soc. 87 (1905), 1928.

eine einzige Ausnahme, wenn man die Adsorption in Äquivalenten ausdrückt. Es ist zurzeit nicht leicht zu sagen, welchen Einfluß die Valenz auf eine ungeladene gefällte Substanz ausübt, wenn man nicht annimmt, daß das gefällte Ferrihydroxyd in Gegenwart von Wasser schwach positiv geladen ist, eine Annahme, die durch elektroosmotische Versuche gerechtfertigt zu werden scheint. Es ist möglich, daß die ursprüngliche positive Ladung zurückzuführen ist auf die vorzugsweise Adsorption von H⁺-Ionen durch die Lösung. Dies wird aber sogleich mehr als ausgeglichen werden, durch die Adsorption von negativen Ionen. So berichtet BRIGGS¹⁾, daß frischgefällte Tonerde gegen reines Wasser elektropositiv ist; sie ist auch positiv in verdünnter Salzsäure, aber schwach negativ in Citronensäure, wo die äquivalente selektive Adsorption des Citrations größer sein muß, als die des Wasserstoffions. Entschließt man sich zu dieser Ansicht, so ist es offenbar, daß die Valenzwirkung zu erklären ist und die Beziehung zwischen dem Koagulationsvermögen und der Adsorptionsreihe ist definitiv festgestellt. Wenn man jedoch die Stellung der einzelnen Ionen in der Koagulations- und Adsorptionsreihe betrachtet, so findet man keine so enge Beziehung. Die größte Schwierigkeit liegt darin, eine zuverlässige Reihe des Koagulationsvermögens der verschiedenen Ionen zu finden, da die Ergebnisse verschiedener Forscher beträchtliche Abweichungen zeigen. Die mittlere wahrscheinliche Reihe dürfte wohl sein:

Citrat > Oxalat, Tartrat > Sulfat, Succinat > Hippurat > Valerat >
Chlorid, Formiat,

wo Oxalat und Tartrat, Sulfat und Succinat, sowie Chlorid und Formiat die Plätze wechseln können. Die experimentell bestimmte Reihenfolge der Adsorption dieser Säuren ist: Citrat > Oxalat > Tartrat > Sulfat > Succinat > Hippurat, Chlorid > Formiat > Valerat. Hier können Hippurat und Chlorid die Plätze vertauschen. Ein Blick auf diese beiden Reihen läßt erkennen, daß im ganzen die Ergebnisse weitgehend übereinstimmen und deswegen scheint die Annahme gerechtfertigt, daß größeres Koagulationsvermögen und größere Adsorption Hand in Hand gehen, wenn alle Werte in Äquivalenten ausgedrückt werden.

Die mit Aluminiumhydroxyd erhaltenen Ergebnisse sind denen mit Eisenhydroxyd sehr ähnlich. Die Adsorptionsisothermen sind in Fig. 2 dargestellt. Vergleicht man die Werte aus Tab. 15 von

¹⁾ BRIGGS, Journ. phys. Chem. 21 (1917), 233.

Teil III dieser Reihe¹⁾, so erhält man die folgende Adsorptionsreihe, beginnend mit dem höchsten Wert:

Citrat > Racemat > Oxalat > Sulfat > Malat > Succinat,
Hippurat > Benzoat.

Im Hinblick auf die Wertigkeit scheint es, daß die Ionen höherer Valenz auch hier stärker adsorbiert werden als die geringerer Valenz. Es ist aber nicht dieselbe Reihenfolge vorhanden, wie beim Ferrihydroxyd und die Spezifität der Adsorption macht sich so bemerkbar.

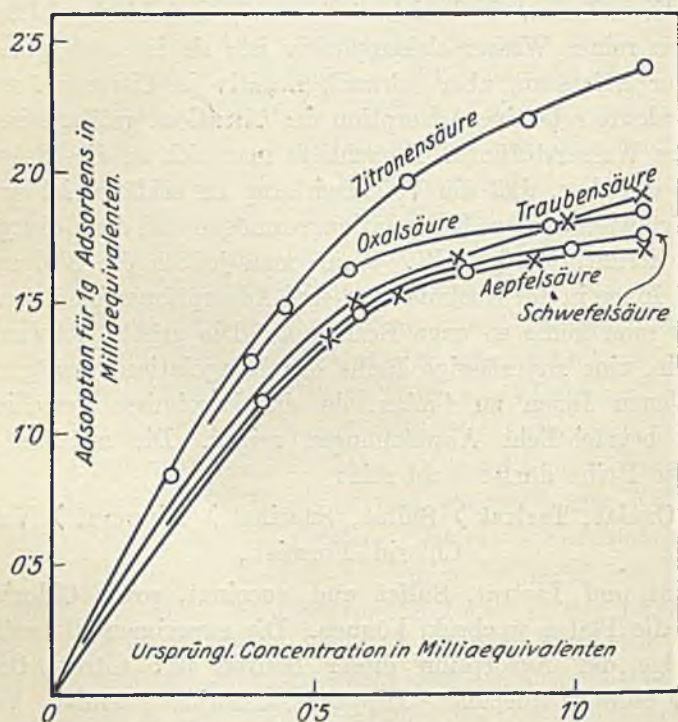


Fig. 2. Adsorption von Säuren durch Aluminiumhydroxyd.

Wenn man jedoch die mit Chromhydroxyd erhaltenen Ergebnisse²⁾ betrachtet, so zeigen sich Unterschiede. Die Adsorptionsisothermen sind in Fig. 3 dargestellt.

Die Reihenfolge der Adsorption, beginnend mit der höchsten, ist:
Oxalat > Sulfat > Citrat > Malat > Racemat > Succinat > Hippurat >
Benzoat.

¹⁾ K. C. SEN, Journ. phys. Chem. 31 (1927), 691.

²⁾ K. C. Sen, Journ. phys. Chem. 31 (1927), 929.

Hier steht das Citrat-Ion sowohl hinter dem Oxalat- wie dem Sulfat-Ion. Alle divalenten Ionen werden jedoch stärker adsorbiert als die monovalenten und demnach wird mit Ausnahme des Citrat-Ions die Valenzregel befolgt. Auch bei der Koagulation von Chromhydroxydsol trifft die Valenzregel sehr genau zu. WEISER¹⁾ erhielt für dies Kolloid die folgende Reihe:

Ferricyanid > Chromat, Dichromat > Sulfat > Jodat > Oxalat > Bromat > Chlorid > Bromid > Chlorat > Jodid.

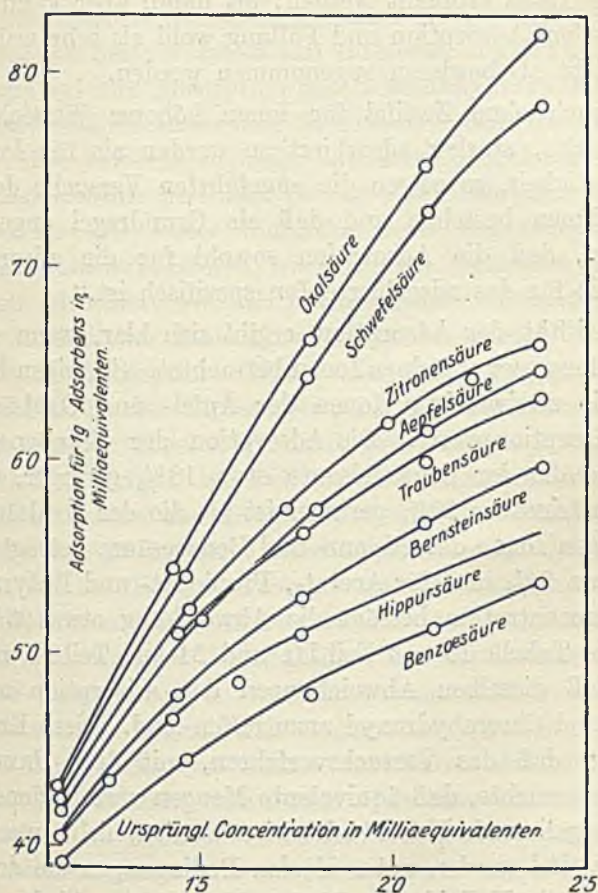


Fig. 3. Adsorption von Säuren durch Chromhydroxyd.

Die einzige Ausnahme in dieser Reihe ist das Jodat, das sich wie ein mehrwertiges Ion verhält. Nach all diesen Ergebnissen scheint es demnach, daß Ionen mit hohem Fällungsvermögen von

¹⁾ WEISER, Journ. phys. Chem. 26 (1922), 401.

Oxyhydraten stärker adsorbiert werden. Bis zu welchem Grade diese einfache Regel zutrifft, kann zurzeit nicht angegeben werden. Daß Abweichungen bestehen, ist bekannt, und die Bemerkungen von BANCROFT¹⁾ über diesen Punkt sind wichtig. Bei der Besprechung der Arbeiten von WEISER und MIDDLETON sagt BANCROFT: „Die Schwierigkeit hierbei ist, daß kein unabhängiger Beweis dafür vorhanden ist, daß die Reihenfolge bei der Fällung wirklich dieselbe ist, wie bei der Adsorption der Ionen. Diese Bestätigung wird ohne Zweifel eines Tages erbracht werden; bis dahin aber kann die Beziehung zwischen Adsorption und Fällung wohl als sehr wahrscheinlich, aber nicht als bewiesen angenommen werden.“

Wenn auch ohne Zweifel für Ionen höherer Wertigkeit eine Neigung besteht, stärker adsorbiert zu werden als für Ionen von geringer Wertigkeit, so zeigen die angeführten Versuche doch, daß viele Ausnahmen bestehen und daß als Grundregel angenommen werden kann, daß die Adsorption sowohl für die adsorbierende Substanz, wie für das adsorbierte Ion spezifisch ist.“

Die Spezifität der Adsorption ergibt sich klar, wenn man die adsorbierte Menge der einzelnen Ionen betrachtet. So zeigen bei Ferrihydroxyd die zweiwertigen Ionen der Äpfel- und Oxalsäure fast dieselben Adsorptionswerte. Die Adsorption der Traubensäure ist fast 7% und die der Schwefelsäure etwa 18% geringer, während die der Bernsteinsäure 20% geringer ist als die der Oxalsäure. Bei den einwertigen Ionen der Hippur- und Benzoesäure beträgt die Abweichung etwa 9% und für Acetat-, Propionat- und Butyrat-Ionen derselben Konzentration beträgt die Abweichung etwa 23%. Ein Blick auf die Tabelle 15 aus Teil III und 24 aus Teil IV zeigt unmittelbar, daß dieselben Abweichungen der Adsorption auch bei Aluminium- und Chromhydroxyd anzutreffen sind. Diese Ergebnisse zeigen daher, daß das Versuchsverfahren, mit dem FREUNDLICH zu beweisen versuchte, daß äquivalente Mengen verschiedener Ionen durch das koagulierende Kolloid adsorbiert werden, nicht entscheidend ist. Ohne Zweifel werden unter idealen Bedingungen die durch das sich koagulierende Kolloid adsorbierten Mengen verschiedener Ionen äquivalent sein. In Wirklichkeit aber wird man dies nicht beobachten können, weil andere sekundäre Einflüsse auftreten.

Aus diesen Ergebnissen kann man daher den Schluß ziehen, daß Ionen von höherer Valenz gewöhnlich in größerem

¹⁾ BANCROFT, Applied colloid chemistry (1921), 218—219.

Umfang durch Oxyhydrate adsorbiert werden, als Ionen geringerer Valenz.

Die Reihenfolge ist angenähert dieselbe wie die des Koagulationsvermögens dieser Ionen und demnach besteht eine Beziehung zwischen Adsorption und Koagulation.

Einfluß der Stärke der Säure auf ihre Adsorption.

Nachdem auf den vorhergehenden Seiten gezeigt worden ist, daß eine unmittelbare Beziehung zwischen der Wertigkeit des Ions und der Adsorption besteht, ist es von Interesse, den Einfluß der Stärke einer Säure auf ihre Adsorption durch Metallhydroxyde festzustellen. Die Ionisationskonstanten sind in Tabelle 1 von Teil II zusammengestellt. Man bemerkt sogleich, daß keine Beziehung zwischen der Ionisationskonstante und dem Betrage der Adsorption besteht, denn Schwefelsäure mit hoher Ionisation wird viel weniger adsorbiert als schwach ionisierte Säuren, wie Citronen-, Oxalsäure usw., während sie stärker adsorbiert wird als Bernsteinsäure. Demnach ist es klar, daß der Einfluß der Ionisationskonstante verdeckt wird durch die Spezifität der Adsorption. Wenn man daher Vergleiche anstellt in derselben Familie der Säuren, etwa bei den Fettsäuren, so bemerkt man die folgende Eigentümlichkeit [vgl. Tabelle 1 von Teil II¹⁾]. Die stärksten Säuren, nämlich Trichloressigsäure, Monochloressigsäure, Ameisensäure und Essigsäure werden am stärksten adsorbiert und folgen der Reihe der Ionisationskonstanten. Die Reihe kehrt sich aber um bei Capron-, Propion- und Buttersäure, wo die Stärke der Adsorption und die Stärke der Säuren einander umgekehrt proportional sind, während Valeriansäure mit der höchsten Ionisationskonstante dieser Gruppe zwischen Capron- und Buttersäure fällt. Diese Tatsachen zeigen, daß augenscheinlich keine Beziehungen zwischen der Stärke der Säuren und ihrem Adsorptionsvermögen bestehen. Dies erkennt man ferner bei Benzoe- und Oxybenzoesäure, wo die letzte zwar die stärkere Säure ist, aber weniger adsorbiert wird. Etwas Ähnliches tritt ein bei Bernstein- und Dibrombernsteinsäure, wo die erste stärker adsorbiert wird als die letzte. Daß die Stärke der Säuren nicht der einzige Faktor bei der Bestimmung der Adsorptionsgröße ist, ergibt sich klar bei einer Betrachtung der Konstitution der Säuren. Zu erinnern ist an den Fall der Fettsäuren, wo die Adsorption in unbestimmter Weise mit der Zunahme der

¹⁾ K. C. SEN, Journ. phys. Chem. 31 (1927), 526.

CH₂-Gruppen sich ändert. Praktisch ist es daher nicht möglich, die Ionisationskonstanten der Säuren zu den adsorbierten Mengen in Beziehung zu bringen. Es ist auch zu bemerken, daß Traubensäure und l-Weinsäure in gleichem Umfange adsorbiert werden, während die inaktive Mesoweinsäure stärker als jene zwei adsorbiert wird. Die Änderung scheint auf die verschiedene Struktur der Säuren zurückzuführen zu sein; sichere Angaben lassen sich aber nicht machen, bevor die Versuche mit größeren Konzentrationen der Säuren wiederholt sind. Wir sind damit beschäftigt, die Adsorption verschiedener Formen optisch aktiver Säuren zu prüfen, um den Einfluß der Struktur auf die Adsorption festzustellen.

Von Interesse ist noch die Tatsache, daß im allgemeinen Säuren mit starker Neigung zur Komplexbildung mit dem Adsorbens auch am stärksten adsorbiert werden. So werden Citronensäure, Weinsäure und Oxalsäure, die mit Ferrihydroxyd viele Komplexe bilden, auch im größten Umfang adsorbiert. Eigenartig ist auch, daß Säuren mit negativen Ionen hoher Valenz gewöhnlich große Neigung zur Komplexbildung besitzen. In einer früheren Arbeit¹⁾ ist bereits darauf hingewiesen worden, daß Adsorptionsvermögen und Komplexbildung gewöhnlich Hand in Hand gehen und abhängig sind von der chemischen Affinität zwischen Adsorbens und Adsorbat.

Wir kommen demnach zu dem Schluß, daß die Adsorption im wesentlichen spezifisch ist und von verschiedenen Faktoren abhängt. Ionisationskonstante, Natur des sauren Radikals und Struktur der Säure haben alle Einfluß auf die Adsorption. Aber diese Wirkungen sind mehr oder weniger verdeckt durch den Valenzeinfluß des negativen Ions und die Möglichkeit der Komplexbildung, wenn man die Adsorption durch Metallhydroxyde in Betracht zieht.

¹⁾ K. C. SEN, Journ. phys. Chem. 28 (1924), 473.

Allahabad (Indien), Allahabad University, Chemical Laboratory.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Januar 1929.

Die Adsorption von Metallhydroxyden. VII.

Natur der Adsorptionsisothermen und Mechanismus der Adsorption von Säuren und Basen durch Hydroxyde.

Von KSHITISH CHANDRA SEN.¹⁾

Mit 2 Figuren im Text.

Durch die Untersuchungen von MECKLENBURG ist bereits gezeigt worden, daß die Exponentialkonstante n nur unter begrenzten Bedingungen für dasselbe Präparat konstant bleibt.²⁾ Wenn FREUNDLICH'S Annahme über die Äquivalenz der Adsorption verschiedener Ionen durch ein Kolloid bei der Koagulation richtig ist, so ist es augenscheinlich, daß für dieses Kolloid sowohl die Größe n wie auch die Größe K konstant sein sollte. Wo. OSTWALD hat jedoch gezeigt, daß dieses experimentell nicht zutrifft. In der folgenden Tabelle sind die Änderungen der Konstanten zusammengestellt.³⁾

Tabelle 1.

Kolloid	Koagulationsmittel	Verhältnis der äußersten Werte von	
		n	K
Arsensulfid	organ. Salze	1:7	1:2,5
Arsensulfid	„ „	1:1	1:2,5
Quecksilbersulfid	„ „	1:3,8	1:7,4
Aluminiumhydroxyd	anorgan. Salze	1:2,3	1:6,2

Im Hinblick auf diese Tatsache schien es wünschenswert, die Konstante n der Gleichung $(x/m)^n = Kc$ aus den Werten der vorliegenden Untersuchungen zu berechnen. Da die Adsorption spezifisch ist, so erwartete man, für verschiedene Säuren auch verschiedene Werte zu finden. (Tab. 2.)

Man sieht aber, daß der Unterschied in den Werten für n bei verschiedenen Säuren, wenn auch merkbar, so doch nicht sehr hoch

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

²⁾ K. C. SEN, Journ. phys. Chem. 31 (1927), 426; Z. anorg. u. allg. Chem. 174 (1928), 89.

³⁾ Vgl. BURTON, Phys. properties of colloidal solutions (1921), S. 184. Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 182.

ist. Dagegen zeigen die Werte der für Ferrihydroxyd berechneten Konstanten K , die in der letzten Spalte verzeichnet sind, sehr merkwürdige Abweichungen.

Tabelle 2.

Säure	Ferrihydroxyd n	Aluminiumhydroxyd n	Chromhydroxyd n	Konst. K für Ferrihydroxyd
Propionsäure	6,9	—	—	4,17
Buttersäure	6,76	—	—	3,8
Hippursäure	6,28	—	7,78	17,99
Benzoesäure	7,3	—	7,04	15,14
Bernsteinsäure	6,4	—	6,27	14,32
Schwefelsäure	7,85	6,28	3,86	91,2
Traubensäure	8,0	5,03	8,35	284,4
Oxalsäure	7,07	6,04	5,10	275,4
Äpfelsäure	7,56	8,2	6,92	380,2
Citronensäure	4,6	6,4	7,52	229,1

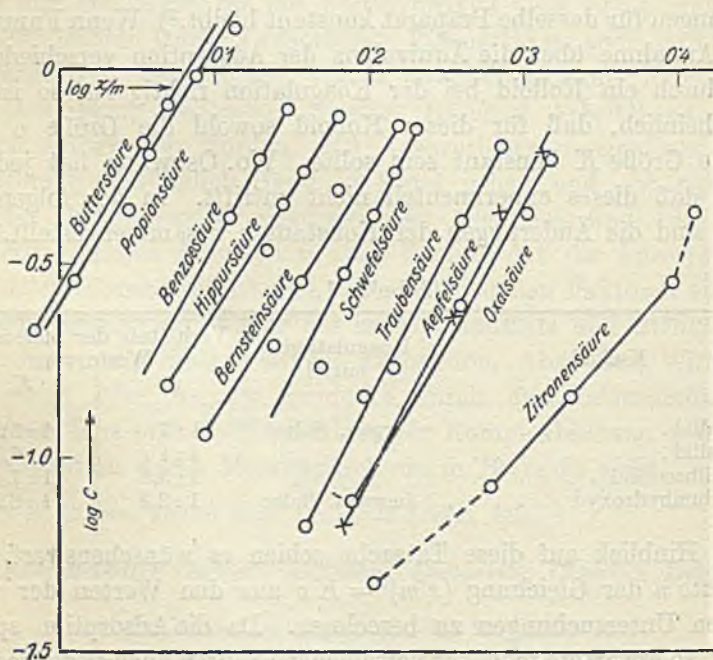


Fig. 1. Adsorption von Säuren durch Ferrihydroxyd.

Die Exponentialformel der einfachen Art, die in dieser Arbeit verwendet wurde, gibt die Versuchsdaten nicht genau wieder. Dies zeigt sich an den in Tabelle 3, Teil I, und 12 von Teil IV zusammengestellten Werten, wo man praktisch ein Maximum der Adsorptionzahlen erhält.¹⁾ Die logarithmischen Kurven in den

¹⁾ K. C. SEN, Journ. phys. Chem. 31 (1927), 422, 926.

Fig. 1 und 2 zeigen, daß in der Mehrzahl der Fälle die Ergebnisse ganz zufriedenstellend sind, wenn man bedenkt, daß große Schwierigkeiten bei Versuchen mit Hydroxyden und Säuren vorliegen, weil die Möglichkeit zur Bildung bestimmter chemischer Verbindungen gegeben ist. Die Abweichung von der geraden Linie ist nur bei Citronensäure und Ferrihydroxyd, sowie bei Schwefel- und Oxalsäure mit Chromhydroxyd merklich. Die Adsorptionswerte in diesen Fällen sind auch sehr hoch. Die Kurven für Aluminium-

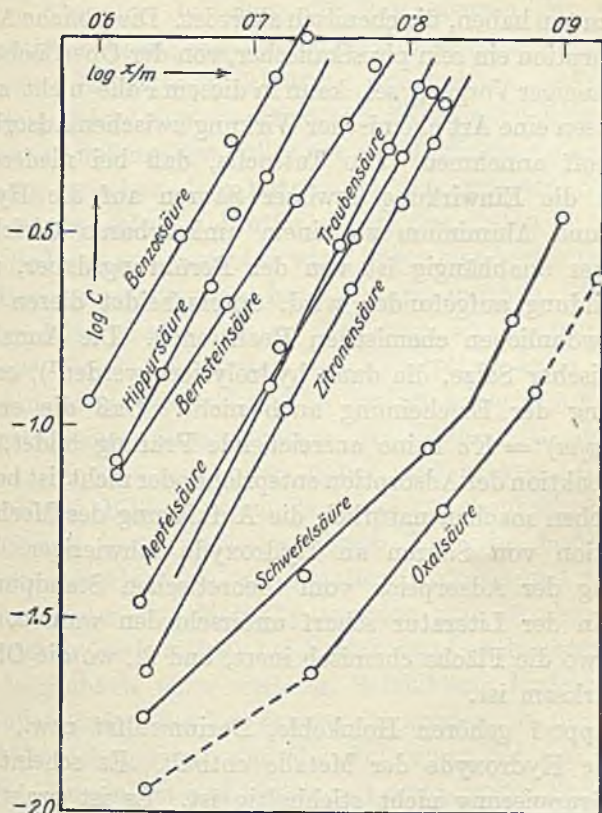


Fig. 2. Adsorption von Säuren durch Chromhydroxyd.

hydroxyd sind nicht dargestellt, da die Werte denen bei Eisenhydroxyd ähnlich sind.

Obgleich beim Chromhydroxyd kein Gleichgewicht erreicht wird, so findet man doch bei verschiedenen Säuren eine Gleichung vom FREUNDLICH'schen Typus. FISCHER¹⁾ hat gezeigt, daß diese

¹⁾ FISCHER, Trans. Farad. Soc. 17 (1922), 305.

Gleichung einen sehr weiten Anwendungsbereich besitzt und bei Werten verschiedener Versuchsreihen zutrifft, die wahrscheinlich nicht auf die Erscheinung der Adsorption zurückgeführt werden können.

Mechanismus der Adsorption von Säuren und Basen durch Hydroxyde.

Aus den obigen Betrachtungen ergibt sich, daß bei dem Studium der Adsorption von Säuren und Alkalien an die Hydroxyde von Eisen, Aluminium und Chrom als Adsorbentien wir es mit einer Oberfläche zu tun haben, die chemisch aktiv ist. Die übliche Annahme, daß die Adsorption ein rein physikalischer, von der Oberfläche des Adsorbens abhängiger Vorgang sei, kann in diesem Falle nicht zutreffen, und wir müssen eine Art chemischer Wirkung zwischen Adsorbens und gelöstem Stoff annehmen. Die Tatsache, daß bei niederen Konzentrationen die Einwirkung gewisser Säuren auf die Hydroxyde von Eisen und Aluminium zu einem umkehrbaren Gleichgewicht führt, welches unabhängig ist von der Berührungsdauer, und daß keine Salzbildung aufgefunden wird, unterscheidet diesen Vorgang von den gewöhnlichen chemischen Reaktionen. Die Annahme der Bildung basischer Salze, die dann hydrolysiert werden¹⁾, erleichtert die Erklärung der Erscheinung auch nicht. Daß die empirische Gleichung $(x/m)^n = Kc$ keine ausreichende Prüfung bildet, ob eine besondere Reaktion der Adsorption entspricht oder nicht, ist bekannt.²⁾ Diese Tatsachen machen natürlich die Aufklärung des Mechanismus der Adsorption von Säuren an Hydroxyde schwieriger. Bei der Untersuchung der Adsorption vom theoretischen Standpunkt sind zwei Fälle in der Literatur scharf unterschieden worden, nämlich 1. der Fall, wo die Fläche chemisch inert, und 2., wo die Oberfläche chemisch wirksam ist.

Zu Gruppe 1 gehören Holzkohle, Bariumsulfat usw., während Gruppe 2 die Hydroxyde der Metalle enthält. Es scheint jedoch, daß diese Gruppierung nicht stichhaltig ist. Es ist praktisch unmöglich zu sagen, ob eine Oberfläche wirklich chemisch unwirksam ist oder nicht, weil die Wahrscheinlichkeit besteht, daß fast alle Oberflächen mehr oder weniger chemisch wirksam sind. So werden z. B. fast alle sogenannten inerten Oberflächen in Gegenwart von Wasser elektrisch geladen, eine Tatsache, die durch elektroosmotische Versuche nachweisbar ist. Wenn die Adsorptionstheorie³⁾ von

¹⁾ Vgl. REYCHLER, Journ. chim. phys. 7, 362.

²⁾ FISCHER, l. c.

³⁾ BRIGGS, Journ. phys. Chem. 21 (1917), 198.

FREUNDLICH richtig ist, so bedeutet sie, daß ein Ion eines Elektrolyten oder des Wassers vorzugsweise von der Oberfläche adsorbiert wird, und dies heißt natürlich, daß eine Art chemischer Umwandlung stattgefunden hat. Wenngleich die physikalische Natur von Stoffen wie etwa Kohle ohne Zweifel den Grad der Adsorption beeinflusst, so kann doch angenommen werden, daß in der Mehrzahl der Fälle eine Vergrößerung der Oberfläche des Adsorbens Potentialkräfte auftreten läßt. Wenn daher die Annahme, die Adsorption sei ein chemischer Vorgang, bei dem die Restvalenzen der Oberflächenatome aktiv werden, als Arbeitshypothese¹⁾ angenommen wird, so kann eine brauchbare Erklärung der meisten Adsorptionsuntersuchungen gegeben werden. Eine naheliegende Folgerung aus dieser Hypothese ist, daß in allen Fällen, wo die Möglichkeit einer chemischen Vereinigung zwischen dem festen und dem gelösten Stoff vorliegt, Adsorption des gelösten Stoffes durch den festen Stoff unter geeigneten Bedingungen eintreten wird, bevor eine bestimmte chemische Umwandlung stattgefunden hat. Da es möglich ist, in solchen Fällen die Adsorption genau zu definieren, so ist anzunehmen, daß der Beweis für das Auftreten der Adsorption darin besteht, daß die Konzentration des gelösten Stoffes im Adsorbens eine Funktion der ursprünglichen Konzentration der Lösung ist, wenigstens in gewissen Grenzen mit oder ohne umkehrbares Gleichgewicht, aber ohne die Bildung einer bestimmten chemischen Verbindung. Die Folgerung kann deswegen durch Versuche bestätigt werden bei solchen Adsorbentien, wie Metallhydroxyden und verschiedenen Säuren und Basen, bei Metallhydroxyden und verschiedenen sauren oder basischen Farbstoffen; bei Salzen wie Lanthanacetat und Jod, wo die Möglichkeit einer weiteren Salzbildung besteht. Viele von diesen Fällen sind in der Tat untersucht worden. In der vorliegenden Arbeit habe ich gezeigt, daß die Folgerung bei den Hydroxyden von Eisen, Aluminium und Chrom mit einer großen Zahl von Säuren bestätigt wird. Andere Fälle sind in der Literatur angegeben. MECKLENBURG²⁾ untersuchte die Adsorption von Phosphorsäure durch Zinnhydroxyd und folgerte, daß es sich um eine Adsorption handelt. WEDEKIND und WILKE³⁾ fanden, daß die Phosphorsäuremenge, welche durch Waschen entfernt werden kann, wenn man Zirkoniumhydroxydgel verschiedene Zeiten mit Phosphorsäure ver-

¹⁾ K. C. SEN, Koll.-Ztschr. 36 (1925), 193.

²⁾ MECKLENBURG, Z. anorg. Chem. 74 (1912), 215.

³⁾ WEDEKIND und WILKE, Koll.-Ztschr. 34 (1924), 83, 283.

schiedener Konzentrationen in Berührung läßt, darauf hinweist, daß zuerst Adsorption eintritt, auf welche dann Salzbildung folgt. Die Adsorption von arseniger Säure durch Zirkonhydroxydgel verläuft normal und umkehrbar, wobei das Gleichgewicht in einigen Stunden erreicht wird. Die aus der Lösung entfernte Menge arseniger Säure wächst mehrere Tage und nur ein Teil davon kann dem Gel durch Waschen entzogen werden. Es ist gesagt worden, daß Zirkoniumhydroxyd und die adsorbierte arsenige Säure langsam eine chemische Verbindung eingehen, und man betrachtete zuerst die Adsorption als chemische Reaktion. Ein ähnlicher Schluß ist gezogen worden von FRANKERT und WILKINSON¹⁾ bei der Adsorption von Chlorwasserstoffsäure durch kolloides Kupferferrocyanid. WAGNER²⁾ hat gezeigt, daß bei der Hydrolyse von Salzen des Aluminiums, Eisens usw. in gewissem Umfange freie Säure adsorbiert wird. BILTZ³⁾ konnte feststellen, daß die Aufnahme von Jod durch basisches Lanthanacetat durch eine Adsorptionsgleichung mit dem Exponentialfaktor 2 dargestellt werden kann. Bei der Verteilung von Alizarin zwischen Chromhydroxyd und Wasser⁴⁾ ist der Faktor 3. Die Verteilung von Kaliumchlorid zwischen Stannihydroxyd⁵⁾ und Wasser, sowie zwischen Kieselsäure⁶⁾ und Wasser ist gleichfalls untersucht worden. In den beiden letzten Fällen wurde das Kaliumion selektiv adsorbiert und die entstehende Lösung war deutlich sauer. Die Vermehrung des Säuregrades von Silicagel ist neuerdings von GLIXELLI⁷⁾ mit verschiedenen Salzlösungen untersucht worden. Die Adsorption von Basen durch saure Stoffe ist seit langer Zeit, wenn auch unter verschiedenen Namen, bekannt; denn KÖNIG⁸⁾ stellte 1882 fest, daß Humus Ammoniak aus Ammoniumsulfatlösung aufnimmt. ODEN⁹⁾ hat neuerdings bewiesen, daß Humus sauren Charakter besitzt und lösliche Salze, wie Ammoniumhumat, bildet, so daß in diesem Falle die chemische Theorie der Adsorption anwendbar ist. Bei der Adsorption von Phosphaten durch Böden und bei der Untersuchung der Bodenacidität ist diese Theorie

¹⁾ FRANKERT und WILKINSON, Journ. phys. Chem. 28 (1924), 651—658.

²⁾ WAGNER, Monatsh. 34 (1913), 95.

³⁾ BILTZ, Ber. 37 (1904), 719.

⁴⁾ BILTZ, Ber. 38 (1905), 4143.

⁵⁾ VAN BEMMELEN, Z. anorg. Chem. 23 (1900), 113.

⁶⁾ SCHMIDT, Z. phys. Chem. 15 (1894), 56.

⁷⁾ GLIXELLI, Compt. rend. 176 (1923), 1714.

⁸⁾ KÖNIG, Landw. Jahrb. 21 (1882), 1.

⁹⁾ ODEN, Trans. Faraday Soc. 17 (1922), 288.

praktisch angewendet worden, unter dem Namen der selektiven Adsorption von CAMERON¹⁾, PARKER²⁾, HARRIS³⁾, WIEGNER⁴⁾, sowie RUSSELL und PRESCOTT.⁵⁾ Neuerdings haben CHATTERJEE und DHAR⁶⁾ einen besonderen Fall dieser Art untersucht, nämlich die Adsorption basischer Stoffe durch Mangandioxydhydrat. Es ist bekannt, daß die Existenz vieler Manganite angenommen wird und daher besteht die Möglichkeit einer chemischen Reaktion zwischen einer Base und Mangandioxyd. Man hat gefunden, daß beim Schütteln von trockenem Mangandioxyd mit einer Salzlösung diese sauer wird, indem eine beträchtliche Menge der Basis herausgeht. Für Silbernitrat und Kupfersulfat konnten die Ergebnisse zufriedenstellend durch eine logarithmische Gleichung wiedergegeben werden. Die Meinung, daß der Adsorption eine bestimmte chemische Umwandlung vorausgeht, wird also durch die Versuche gestützt, und demnach scheint die Ansicht, welche die Adsorption selbst für eine Art lockere chemische Vereinigung betrachtet, richtig zu sein, denn ihre unmittelbare Deutung, daß eine saure Substanz eine andere basische Substanz aus Lösungen aufnehmen kann und umgekehrt, scheint gut begründet zu sein und läßt sich näher prüfen. Auch in den Fällen, wo ein basischer Stoff eine andere Basis adsorbiert, wird sich irgendein chemischer Unterschied finden lassen. Es ist bekannt, daß viele Hydroxyde, wie etwa Ferrihydroxyd, Aluminiumhydroxyd, Chromhydroxyd, Kupfer- und Zinkhydroxyd, Alkali adsorbieren. Es sind aber auch Natriumzinkat, -aluminat und -chromat bekannt, und die Bildung von Natriumcuprit und -cuprat⁷⁾ und Natriumferrit und -ferrat⁸⁾ ist angegeben worden. Also besteht auch in diesen Fällen die Neigung zur Bildung bestimmter Salze. Wenn die gefällten Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn mit einem Überschuß von Natrium- oder Kaliumhydroxyd geschüttelt werden, so lösen sie sich unter Bildung von Thiosalzen. Benutzt man aber sehr verdünntes Alkali, so findet keine Lösung statt, sondern man erhält Kolloidlösungen mit sehr starkem Sulfidgehalt. Die Erklärung dieser Erscheinung ist dieselbe, wie bei den Hydroxyden und Säuren.

¹⁾ CAMERON, Journ. phys. Chem. 14 (1910), 320, 393.

²⁾ PARKER, Journ. Ind. Eng. Chem. 6 (1914), 831.

³⁾ HARRIS, Journ. phys. Chem. 18 (1914), 355; 21 (1917), 454.

⁴⁾ WIEGNER, Journ. f. Landw. 60 (1912), 111, 197.

⁵⁾ RUSSELL und PRESCOTT, Journ. Agric. Sci. 8 (1916), 65.

⁶⁾ CHATTERJEE und DHAR, Koll.-Ztschr. 33 (1923), 18.

⁷⁾ CREIGHTON, Journ. Amer. chem. Soc. 45 (1923), 1237.

⁸⁾ GRUBE und GMELIN, Z. Elektrochem. 26 (1920), 459.

Wenn das Natriumhydroxyd verdünnt ist, so findet eine beträchtliche Adsorption von Hydroxylionen statt, welche die Sulfide zu negativ geladenen Solen stabilisieren. Dieser Vorgang liegt zwischen wirklicher Salzbildung und Adsorption. Von Wichtigkeit ist in diesen Fällen, daß ein chemischer Kontrast zwischen Adsorbens und adsorbiertem Stoff besteht. Läßt man demnach solche Fälle wie Holzkohle beiseite, wo die Adsorption mehr durch physikalische Faktoren bedingt ist, so ist es wahrscheinlich, daß wir bei Metallhydroxyden als Adsorbentien mit einer Erscheinung zu tun haben, die im wesentlichen mit der chemischen Verbindung übereinstimmt.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Reihe von Untersuchungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Das Adsorptionsvermögen der Hydroxyde von Eisen, Aluminium und Chrom für verschiedene Säuren, Basen und Salze ist untersucht worden, wobei sich ergab, daß Chromhydroxyd das stärkste Adsorptionsvermögen besitzt.

2. Bei Eisen- und Aluminiumhydroxyd mit arseniger Säure ist das Adsorptionsgleichgewicht umkehrbar, während dies bei Chromhydroxyd nicht der Fall ist. In allen Fällen lassen sich die Ergebnisse durch eine logarithmische Gleichung darstellen.

3. Es hat sich gezeigt, daß die Größe der Adsorption, bezogen auf 1 g des Adsorbens, in gewissen Fällen abhängig ist von der benutzten Menge des Adsorbens, vom Volumen der Lösung, von der Menge des gelösten Stoffes und von der physikalischen Natur des Hydroxyds. Beim Chromhydroxyd ist die Adsorption auch von der Zeitdauer abhängig.

4. Bei wechselnder Menge des Adsorbens und einer bestimmten Menge des gelösten Stoffes wechselt die Größe der Adsorption exponentiell mit der Menge des Adsorbens.

5. Durch Erhitzung wird das Adsorptionsvermögen eines Adsorbens vermindert.

6. Bei verschiedenen Proben von Ferri- und Chromhydroxyd mit arseniger Säure bleiben die Konstanten der Adsorptionsisothermen nicht dieselben.

7. Es ist gezeigt worden, daß bei Adsorption von arseniger Säure und Natriumarsenit durch Aluminiumhydroxyd die Adsorptionswerte dieselben bleiben, wenn man sie in Jodäquivalenten

ausdrückt. Beim Chromhydroxyd ist die adsorbierte Menge Natriumarsenit geringer als die der arsenigen Säure.

8. Bei der Adsorption verschiedener Säuren durch Ferri- und Aluminiumhydroxyd fand sich, daß die Adsorption um so größer ist, je größer die Valenz des negativen Ions der Säuren. Bei derartigen Säuren ist auch die Komplexbildung beträchtlich.

9. Von Chromhydroxyd wird Citronensäure weniger adsorbiert als Oxal- oder Schwefelsäure; im übrigen gilt auch hier dieselbe Valenzregel.

10. Zeichnet man die Zahlen nach der gewöhnlichen logarithmischen Gleichung auf, so findet man in vielen Fällen befriedigende Übereinstimmung, aber die einfachen Gleichungen geben nicht in allen Fällen die Versuchsdaten vollständig wieder. Dies zeigt sich an den Ergebnissen der Adsorption von arseniger Säure durch Eisen- und Chromhydroxyd, wo die adsorbierten Mengen ein Maximum erreichen.

11. Die Ergebnisse von WEISER und seinen Mitarbeitern über den Einfluß von Neutralteilchen, die eine weitere Menge von Ionen bei der Zusammenballung adsorbieren, wurden mit einer großen Zahl von Säuren bestätigt. Es ist auch gezeigt worden, daß die Beträge der Adsorption nicht äquivalent sind und mit der Natur des adsorbierten Stoffes sich ändern.

12. Die von Hydroxyden adsorbierten Säuremengen werden durch mehrere Faktoren beeinflußt. Die Stärke der Säuren, die Natur des Säureions, die Struktur der Säure usw. ändern die adsorbierten Mengen deutlich, aber alle diese Wirkungen werden in hohem Maße durch den Valenzeffekt des negativen Ions der Säuren überdeckt, so daß die Möglichkeit einer Komplexbildung mit Metallhydroxyden berücksichtigt werden muß.

13. Bei der Koagulation von Kolloiden durch Elektrolyte sind zwei Stufen zu unterscheiden, bei denen Adsorption stattfinden kann. Die erste ist die Neutralisation der Kolloidladung, und die zweite ist die weitere Adsorption von Ionen durch die neutralisierten Teilchen. Zur Neutralisation der elektrischen Ladung einer gegebenen Menge des Kolloids müssen äquivalente Mengen von Ionen adsorbiert werden, vorausgesetzt, daß die zugesetzten Ionen nicht durch die Kolloidteilchen adsorbiert werden. Dies ist jedoch nur ein theoretisch einfacher Fall, der unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen nicht eintritt. FREUNDLICH's Schluß, daß äquivalente Mengen der Ionen bei der Koagulation adsorbiert werden, ist nur

auf diesen einfachen Fall anwendbar. Die Adsorption durch die neutralisierten Teilchen jedoch ist spezifisch, und daher kann die Gesamtadsorption bei der Koagulation eines Kolloids mit verschiedenen Elektrolyten ausgesprochene Unterschiede zeigen.

14. Die Konstanten der Adsorptionsisothermen sind für alle drei Oxyde berechnet worden. Es wurde gefunden, daß die Konstanten selbst bei demselben Hydroxyd nicht dieselben sind, und auch die Reihenfolge für dieselben Säuren ist bei den drei Hydroxyden verschieden.

15. Der Mechanismus der Adsorption von Säuren und Basen durch Metallhydroxyde ist untersucht worden. Es hat sich gezeigt, daß die adsorbierende Oberfläche in diesen Fällen chemisch aktiv ist, und die Adsorptionerscheinungen lassen sich am besten erklären durch die Annahme einer Art chemischen Verbindung zwischen Adsorbens und gelöstem Stoff. Es ist auch gezeigt worden, daß die Adsorption dann am ausgesprochensten eintritt, wenn ein chemischer Kontrast zwischen Adsorbens und Adsorbat besteht, und im allgemeinen zeigt sich in diesen Fällen eine Neigung zur Salzbildung.

Die vorliegende Reihe von Arbeiten ist demnach zu betrachten als experimentelle Bestätigung der Theorie, daß der Ursprung der wirkenden Kräfte bei der Adsorption und der chemischen Verbindung derselbe ist.

Allahabad (Indien), Allahabad University, Department of Chemistry.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Januar 1929.

Die Darstellung und Eigenschaften des Nitrylchlorids.

VON H. J. SCHUMACHER UND G. SPRENGER.

Mit einer Figur im Text.

Historischer Überblick.

In der älteren Literatur finden sich zahlreiche Angaben über Darstellungsmethoden des NO_2Cl .

Nach HASENBACH (1) soll sich das Nitrylchlorid bei 150° aus Stickstoffdioxyd und Chlor bilden, nach BAMBERGER (2) und EXNER (3) erst bei Rotglut.

LUNGE und PELET (4) geben an, daß es sich primär bei der Reaktion von HCl mit HNO_3 bildet. Nach R. MÜLLER (5) entsteht es bereits bei -22° bei der Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf flüssiges NO_2 bzw. N_2O_4 .

Nach ODET und VIGNON (6) kann man das NO_2Cl bei 60° aus Bleinitrat und Phosphoroxychlorid, bei 95° aus trockenem Silbernitrit und Chlor darstellen. BAMBERGER und EXNER erhalten es beim schwachen Erwärmen von AgNO_3 und POCl_3 .

BAMBERGER und WILLIAMSON (7) stellen es aus Chlorsulfonsäure und Salpeter, H. SCHIFF (8) durch Auftropfen von konz. Salpetersäure auf Phosphorpentachlorid dar. NAGNET (9) schließlich, erhält es durch Erhitzen gleicher Äquivalente von KNO_3 und PCl_5 und J. HEINTZE (10) bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Kaliumchlorochromat.

F. MEISSNER (11), GEUTHER (12), WILLIAMS (13), ARMSTRONG (14) und GUTBIER und LOHMANN (15) konnten jedoch zeigen, daß sämtliche Methoden nicht zur Bildung von Nitrylchlorid führen. Die Produkte, die man nach diesen Methoden erhält, sind Gemische von NO_2 und Cl_2 , bzw. NO_2 , Cl_2 und NOCl . Die Eigenschaften der als Nitrylchlorid angegebenen Substanzen stimmen auch nicht mit denen des reinen NO_2Cl überein, das wir nach einer von den angegebenen verschiedenen Methode herstellen konnten. Die angeblichen Eigenschaften stimmen vielmehr recht gut mit denen solcher Gemische

überein. So soll z. B. das Nitrylchlorid ein braunes Gas sein, das sich bei 15° kondensiert und bei -31° erstarrt. Sein Spektrum schließlich soll mit dem des NOCl identisch sein.

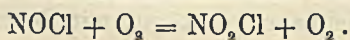
Die Darstellung des NO_2Cl .

Da alle angegebenen Methoden zur Darstellung des NO_2Cl versagt hatten, war es naheliegend, zu versuchen, ob es sich nicht durch Oxydation von Nitrosylchlorid mit Ozon erhalten ließe. Tatsächlich kann man auf diese Weise das Nitrylchlorid leicht darstellen. Im folgenden wollen wir über unsere Versuche berichten.

Das verwendete NOCl haben wir durch Einwirkung von überschüssigem, trockenem NO auf trockenes Chlor dargestellt [siehe TRAUTZ (16)] und durch mehrmaliges Ausfrieren, Abpumpen und Wiederverdampfen vom überschüssigen und gelösten NO befreit.

Das Ozon wurde nach der Methode von RIESENFELD und SCHWAB (17) dargestellt und konzentriert.

Die Versuche zur Darstellung des Nitrylchlorids wurden dann in der Weise ausgeführt, daß zu gasförmigem NOCl von bekanntem Druck langsam konzentriertes Ozon zugeführt wurde. Das verwendete Reaktionsgefäß war mit einem als Nullinstrument dienenden BODENSTEIN'schen Quarzspiralmanometer verbunden, so daß wir den Reaktionsverlauf durch Druckmessungen verfolgen konnten. Die verwendete Apparatur besaß keine gefetteten Hähne, da diese Anlaß zu Nebenreaktionen und Explosionen geben. An Stelle der Hähne wurden Platin- oder Messingventile benutzt. (Näheres über die Apparatur findet sich in einer Arbeit über den thermischen Zerfall des NO_2Cl , die demnächst in der Z. phys. Chem., Abt. B, erscheint.) Es zeigte sich nun, daß beim Zugeben von Ozon die vom NOCl herrührende Gelbfärbung des Gasgemisches abnahm und vollständig verschwunden war, wenn bei Anwendung von 100%igem Ozon der Druck auf das Doppelte gestiegen war. Kühlt man dann mit flüssiger Luft und pumpt die nicht kondensierbaren Gase ab, so erhält man als Kondensat eine farblose, feste Masse, die nach dem Auftauen und Verdampfen denselben Druck liefert, wie das zur Reaktion verwendete NOCl . Dies besagt, daß bei der Reaktion zwischen NOCl und O_3 unter Ozonverbrauch ein neuer Stoff gebildet wird, und daß für jede verbrauchte Ozonmolekel eine Sauerstoffmolekel entsteht, denn kein anderes der in Frage kommenden Gase läßt sich bei der Temperatur der flüssigen Luft abpumpen. Dies deutet auf folgenden Reaktionsmechanismus hin:



Wir haben diesen Reaktionsverlauf sichergestellt, indem wir das Reaktionsprodukt untersuchten. Wir konnten feststellen, daß dieses unter Druckzunahme bei Temperaturen über 100° merklich zerfällt, und daß bei 170° C die Zerfallsgeschwindigkeit bereits unmeßbar groß ist. Ist Druckkonstanz eingetreten, so ist der Enddruck verglichen mit dem auf gleiche Temperatur bezogenen Druck des Ausgangsgases um 50% höher. Wir haben den Zerfall bei den verschiedensten Drucken gemessen und stets, wie die Tabelle 1 zeigt, die gleiche prozentuale Druckerhöhung gefunden.

Tabelle 1.

p NO_2Cl_1 100° C	p $\text{NO}_2 + \text{Cl}_2$; 170° C	
	gef.	theor.
236,5	400,9	403,2
110,0	188,1	187,8
26,2	44,3	44,7

Hieraus folgt, daß der Zerfall quantitativ von statten geht, daß wir es also mit keiner Gleichgewichtsreaktion zu tun haben.

Die entstehenden Reaktionsprodukte sind Stickdioxid und Chlor. Hiermit ist erwiesen, daß dem bei der Reaktion zwischen Nitrosylchlorid und Ozon entstehenden Körper die Formel NO_2Cl zukommt. Die Ergebnisse zeigen, daß die angegebene Methode quantitativ zur Bildung von Nitrylchlorid führt. Besondere Reinigungsprozesse erübrigen sich.

Die Eigenschaften des NO_2Cl .

NO_2Cl ist ein farbloses Gas von der Dampfdichte 2,81 bei 100° C, d. h., das NO_2Cl ist bei dieser Temperatur nicht assoziiert. Wir haben die Dichte in der Weise bestimmt, daß wir bei 100° C einen bestimmten Druck (etwa 200 mm Hg) an NO_2Cl in das Gefäß einließen, dann erhitzen bis alles NO_2Cl zerfallen war und aus diesem Druck nach dem Gasgesetz den dem NO_2Cl entsprechenden Druck berechneten. Man kommt dann zu dem angegebenen Resultat. Es zerfällt bei Temperaturen über 120° C mit meßbarer Geschwindigkeit, und zwar nach einer Reaktion der 1. Ordnung. Die Reaktion ist eine homogene Gasreaktion. [Siehe SCHUMACHER, SPRENGER (18, 19)]. Das Gas kondensiert sich bei Atmosphärendruck bei -15° C zu einer schweren farblosen Flüssigkeit.

Das spez. Gewicht der Flüssigkeit beträgt bei 0° C 1,37, bei 16° C 1,33. Wir haben es in der Weise ermittelt, daß wir in eine Kugel mit kapillarem Ansatz NO_2Cl kondensierten und dies Pykno-

meter dann von der Apparatur abschmelzen. Wir haben den Stand des Flüssigkeitsmeniskus in der Kapillaren bei 0°C und 16°C bezeichnet und das Gewicht des NO_2Cl durch Auswägen des gefüllten und leeren Gefäßes bestimmt. Die entsprechenden Volumina wurden durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt. Es ergaben sich folgende Werte:

Pyknometer gefüllt . . .	14,7495 g	Volumen 0°C	0,750 cm^3
„ leer	13,7255 g	„ 16°C	0,772 cm^3
<hr/>			
Gewicht an NO_2Cl	1,0240 g		
	spez. Gewicht $0^{\circ} = 1,365$ g		
	„ „ $16^{\circ} = 1,326$ g		

Die Flüssigkeit erstarrt bei -145°C zu einer weißen, kristallinen Masse.

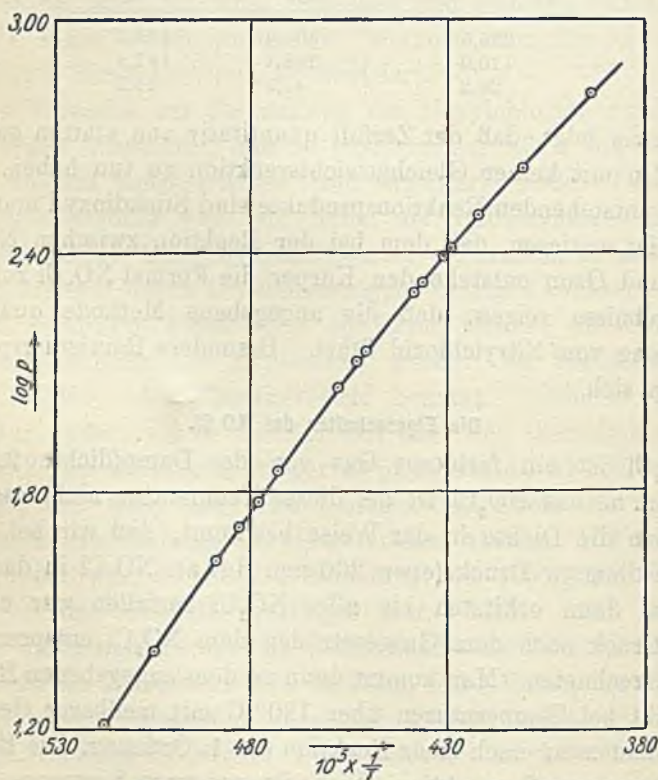


Fig. 1. Dampfdruckkurve des NO_2Cl .

Messung des Dampfdruckes.

Wir haben die Dampfdrucke der Flüssigkeit zwischen -80° und -15°C gemessen. Als Manometer diente ein **BODENSTEIN**-sches Quarzmanometer. Im übrigen entsprach die Ausführung der

Messungen ganz der Anordnung, wie sie beim Bromphosgen (20) angegeben ist. Die folgende Tabelle 2 gibt die Dampfdrucke für die entsprechenden Temperaturen wieder.

Tabelle 9.

$T_{\text{abs.}}$	p (mm Hg)	$T_{\text{abs.}}$	p (mm Hg)	$T_{\text{abs.}}$	p (mm Hg)
193,6	16,1	211,2	70,4	229,0	213,3
198,5	24,8	218,5	115,7	232,2	247,3
204,7	42,6	220,8	131,9	237,0	319,8
207,2	51,4	221,6	140,7	243,5	418,0
209,1	59,0	228,3	209,0	253,6	648,7

In der Kurve ist $\log p$ gegen $1/T$ aufgetragen. Es berechnet sich hieraus eine mittlere Verdampfungswärme von $\lambda = 6140$ cal. Die Dampfdruckkurve zeigt eine deutliche Krümmung, die bei hohen Drucken besonders ausgeprägt ist. Die Krümmung der Dampfdruckkurve beruht nicht auf Zerfall; denn wir haben mit steigender und fallender Temperatur gemessen und stets dieselben Werte erhalten. Man kann sie vielleicht durch den Unterschied der spez. Wärmen von $\text{NO}_2\text{Cl}_{\text{gas}}$ und $\text{NO}_2\text{Cl}_{\text{flüssig}}$ erklären, oder, was wegen der Größe der Krümmung plausibler ist, auf Assoziation in der Flüssigkeit oder des Gases bei dieser relativ tiefen Temperatur zurückführen.

Schluß.

Vergleicht man die hier angegebenen Eigenschaften mit denen, wie sie eingangs erwähnt wurden, so sieht man sofort, daß keiner der früheren Autoren reines NO_2Cl in Händen gehabt hat. Aus dem Zerfall des NO_2Cl bei höheren Temperaturen folgt, daß die Darstellungsmethoden, die auf einer Vereinigung von NO_2 und Cl bei Rotglut beruhen, unmöglich sind.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine neue Methode zur Darstellung des Nitrylchlorids NO_2Cl angegeben und dieses erstmalig rein dargestellt.

2. Es werden seine Eigenschaften beschrieben.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die uns bei den Untersuchungen unterstützte, danken wir hierfür. Herrn Prof. Dr. M. BODENSTEIN, der uns die Institutsmittel zur Verfügung stellte, danken wir ebenfalls.

Literaturangaben.

- 1) HASENBACH, Journ. prakt. Chem. 2 (1871), 4. — 2) BAMBERGER, Ber. 27 (1894), 668. — 3) EXNER, Ber. Wien. Akad. 65 II (1872), 120. — 4) LUNGE u. PELET, Z. angew. Chem. 8 (1895), 4. — 5) R. MÜLLER, Lieb. Ann. 122 (1862), 1. — 6) ODET u. VIGNON, Compt. rend. 69 (1869), 1142; 70 (1870), 96. — 7) WILLIAMSON, Pt. Roy. Soc. 7 (1854), 11; Lieb. Ann. 92 (1854), 242. — 8) H. SCHIFF, Lieb. Ann. 102 (1857), 115. — 9) NAGNET, Bull. Soc. chim. (1860), 158. — 10) J. HEINTZE, Journ. prakt. Chem. (2) 4 (1871), 59. — 11) F. MEISSNER, Jenaische Z. 10 (1876), 26, Suppl. 2. — 12) GEUTHER, Lieb. Ann. 245 (1886), 96. — 13) WILLIAMS, Chem. N. 53 (1886) 106; Journ. Chem. Soc. 49 (1886), 222. — 14) ARMSTRONG, Chem. Ztg. 18 (1894), 104. — 15) GUTBIER u. LOHMANN, Journ. prakt. Chem. (2) 71 (1905), 182. — 16) TRAUTZ, Z. f. anorg. Chem. 88 (1914), 285; 102 (1918), 149. — 17) RIESENFELD u. SCHWAB, Ber. 55 (1922), 2088. — 18) H. J. SCHUMACHER u. G. SPRENGER, Z. Elektrochem., Sonderheft der Bunsengesellschaft. — 19) H. J. SCHUMACHER u. G. SPRENGER, Z. phys. Chem., erscheint demnächst. — 20) H. J. SCHUMACHER u. SAM LENHER, Ber. 61 (1928), 1671.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität, Mai 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juni 1929.

Versuche zur Aktivierung von Schwefel.

VON ROBERT SCHWARZ UND PETER W. SCHENK.

Mit 2 Figuren im Text.

In einer besonders reaktionsfähigen, meist „aktive Form“ genannten allotropen Modifikation kennt man bisher die Elemente Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Chlor. Bei diesen vier Grundstoffen handelt es sich übereinstimmend um im Normalzustand gasförmige zweiatomige Moleküle, die durch Energiezufuhr in Form von Wärme, Elektrizität, α -Strahlen oder ultraviolettem Licht zunächst in Atome zerlegt werden und dann entweder als solche erhalten bleiben oder aber zu energiereichen instabilen Molekülen, wie O_3 oder H_3 zusammentreten.

Es erhebt sich die Frage, ob auch komplizierter gebaute Elementarmoleküle — außer durch die bekannte thermische Dissoziation — zu Energie-Aufnahme in irgendeiner Form veranlaßt werden können, die sich in einer Spaltung in die Atome äußert und möglicherweise sogar die Bildung einer instabilen, energiereichen Modifikation veranlaßt. Wir haben diese Möglichkeit beim Schwefel geprüft, weil eine Bearbeitung der Frage bei diesem Element Interesse besitzt. Es besteht nämlich eine Anzahl von Arbeiten älteren Datums¹⁾, die das Verhalten von Schwefelverbindungen im elektrischen Felde zum Gegenstand haben und zum Teil einander widersprechende Resultate verzeichnen. Eine erneute Bearbeitung derartiger Versuche ist im Gang. Heute soll zunächst über die grundsätzliche Frage berichtet werden, ob es gelingt, den dampfförmigen Schwefel zu aktivieren. Von den hierfür in Frage kommenden Mitteln, elektrische Entladungen, ultraviolettes Licht, hohe Temperaturen oder α -Teilchen erschienen aus experimentellen Gründen und wegen der oben geschilderten Gesichtspunkte elektrische Entladungen in Form der sogenannten stillen Entladungen im Siemens-Ozonisator am geeignetsten.

¹⁾ A. BOILLOT, Compt. rend. 76 (1873), 628; M. BERTHELOT, Compt. rend. 82 (1876), 1361; 87 (1878), 667.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 182.

Experimenteller Teil.

Wir gingen von dem Gedanken aus, dampfförmigen Schwefel mit Hilfe eines indifferenten Gases (Argon) durch ein Feld stiller elektrischer Entladungen zu führen und ihn unmittelbar nach dem Verlassen dieses Feldes mit einem geeigneten Gase in Reaktion treten zu lassen und das Reaktionsprodukt quantitativ zu messen. Im Falle einer Aktivierung war gegenüber den unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführten Blindversuchen ohne Hochspannung eine erhöhte Ausbeute infolge gesteigerter Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten.

Der Hauptteil der Apparatur mußte daher aus einer Röhre nach Art eines Siemens-Ozonisators bestehen. Es wurden zunächst Versuche angestellt, um ein für die Apparatur geeignetes Material zu finden, daß bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes des Schwefels gegen Potentialdifferenzen von etwa 10000 Volt/cm und mehr hinreichend resistent wäre. Nach einer größeren Anzahl von Versuchen mit Porzellan, Pythagorasmasse, Quarzglas, Glas, wurde im Jenenser Supremaxglas ein Material gefunden, das bei geeigneter Form der Elektrodenbelegungen den gestellten Bedingungen einigermaßen entsprach. Da in diesem Material anscheinend gelegentlich geringe Schwankungen in der Zusammensetzung vorkommen, ereignete es sich des öfteren, daß eine neuangefertigte Röhre von vornherein unbrauchbar war, da sie bei einer Temperatur von 450° beim Anlegen der Hochspannung glatt durchgeschlagen wurde. Andere Röhren wiederum hielten oft lange Versuchsreihen einwandfrei aus.

Zunächst wurde in solchen Röhren in einer vereinfachten Apparatur ein Gemisch des Schwefeldampfes mit dem reagierenden Gase der Einwirkung der Entladungen ausgesetzt, um festzustellen, ob überhaupt eine Einwirkung der Entladungen stattfindet. Es wurde die Reaktion mit Kohlenoxyd untersucht, auf deren Einzelheiten bei Besprechung der Versuchsergebnisse noch eingegangen werden wird.

Große Schwierigkeiten bereitete anfangs die quantitative Bestimmung des Kohlenoxysulfides bei den angewandten großen Mengen verdünnter Gase und den hohen Strömungsgeschwindigkeiten, die die übliche Bestimmung in wäßriger Kalilauge oder die volumetrische Bestimmung unmöglich machten. Kondensation mit Aceton-Kohlensäure oder flüssiger Luft erschien ebenfalls ungeeignet.

Auch die Verbrennung zu Schwefeldioxyd, verbunden mit jodometrischer Bestimmung war nicht durchführbar. Schließlich fanden wir in 30%iger äthylalkoholischer Kalilauge ein geeignetes Absorptionsmittel, das in einem Zehnkugelrohr selbst bei sehr großen Strömungsgeschwindigkeiten das Kohlenoxysulfid glatt und quantitativ absorbiert. Es entsteht Kaliumäthylthiocarbonat, das beim Stehenlassen mit Wasser zu saurem Kaliumsulfid und Kohlendioxyd hydrolysiert.

Das saure Kaliumsulfid wird mit Perhydrol zu Kaliumsulfat oxydiert und die Schwefelsäure nach dem Ansäuern mit Salzsäure als Bariumsulfat gefällt und gewogen.

Hauptversuche.

Nachdem auf diesem Wege eine Einwirkung von elektrischen Entladungen auf ein Gemisch von Kohlenoxyd und Schwefeldampf konstatiert worden war (auf Einzelheiten der Versuchsanordnung und der Versuchsergebnisse kann verzichtet werden), wurden Versuche der Art gemacht, daß nur der Schwefel der Einwirkung der Entladungen ausgesetzt war. Es wurde dazu die weiter unten beschriebene Apparatur benutzt. Das reagierende Gas, Kohlenoxyd bzw. Wasserstoff, wurde in einem Glasballon von $1\frac{1}{2}$ Liter Inhalt, der in einem Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten wurde, abgemessen und mittels eines Niveaugefäßes durch die Apparatur getrieben, wobei durch ein RIESENFELD'sches Strömungsmanometer die Strömungsgeschwindigkeit konstant gehalten wurde. Sobald die gemessene Menge ausgeströmt war, wurden die Reste der Reaktionsprodukte durch einen Argonstrom während 15 Min. in die Vorlage gespült, deren Inhalt dann in der beschriebenen Weise der Analyse unterworfen wurde. Wenn auch bei dieser Methode Blind- und Hochspannungsversuche abwechselnd einander folgten, so war doch infolge der langen Versuchsdauer und der Notwendigkeit, die Strömungsgeschwindigkeiten der Gase jedesmal neu einzustellen, die Konstanz der Versuchsbedingungen nicht in dem Maße gewährleistet, wie es uns zur Behebung jeglichen Zweifels an der Realität der beobachteten Effekte wünschenswert erschien. Aus diesem Grunde wurde zu einem kontinuierlich laufenden Serienversuch übergegangen, dessen exakte Durchführung sich durch Einführung einer Zweikugelpipette, die bei der Beschreibung der endgültigen Apparatur besprochen werden wird, ermöglichen ließ.

Nachdem wir in den Einzelversuchen mit den Supremaxrohren, die im wesentlichen wie die nunmehr zu beschreibende Quarzapparatur konstruiert waren, festgestellt hatten, daß ein Aktivierungseffekt in der Tat auftritt, gingen wir zur Durchführung genauerer Messungen an Hand längerer Versuchsserien zu einer Apparatur aus durchsichtigem, blasenfreiem Quarzglas über. Wir taten dies vor allem auch in der Hoffnung, mit diesem Material Versuche bei 600° und darüber ausführen zu können. Diese Erwartung erfüllte sich leider nicht. Auch bei Quarzglas sinkt schon bei Temperaturen über 470° die Durchschlagsfestigkeit derart, daß beim Anlegen einer Spannung von etwa 10000 Volt/cm Leitungsströme auftreten, die selbst bei hoher Strömungsgeschwindigkeit der Gase Temperaturerhöhungen bis etwa 5° hervorbringen können. Diese Leitungsströme geben sich jedoch sofort an einem langsamen Ansteigen eines in den Primärkreis des Hochspannungstransformators eingeschalteten empfindlichen Amperemeters zu erkennen. In einem solchen Falle muß die Hochspannung so weit herabgesetzt werden, bis dieser Effekt wieder verschwindet.

Beschreibung der Apparatur.

Die endgültige Apparatur, schematisch in Fig. 1 wiedergegeben, besteht aus einem Rohr R , an das unten das Kölbchen S mit einem Schliff angesetzt werden kann. Letzteres besitzt ferner ein Gasleitungsrohr. Es befindet sich in dem Tiegelofen O_1 . Die Elektroden der Ozonisorröhre werden gebildet einmal durch einen äußeren Belag aus Kupferfolie mit einer Unterlage aus reinstem Glimmer und einer Schutzhülle aus dem gleichen Material, das andere Mal durch eine Graphitfüllung des Innenrohres. Die Hochspannung wurde durch einen Transformator mit 12000 Volt Sekundärspannung und 150 VA Nennleistung geliefert. Eine POGGENDORFF'sche Potentiometerschaltung gestattete, die Primärspannung zu variieren, so daß die Sekundärspannung, die an einem in den Primärkreis gelegten, für den Sekundärkreis geeichten Voltmeter abgelesen wurde, beliebig gewählt werden konnte. Ein in den Primärkreis gelegtes Amperemeter erlaubte die Stromstärken im Sekundärkreis zu kontrollieren. Das Ozonisorrohr besitzt am oberen Ende einen seitlichen Ansatz mit Schliff, an den eine Quarzglaskugel zur Aufnahme des überdestillierenden Schwefels anschließt; eine in diese Kugel eingeschliffene Glasröhre führt die Gase über ein Wattenfilter W zu den Vorlagen.

Das mit dem Schwefel umzusetzende Gas tritt durch die Röhre *A* etwa 5 mm oberhalb des Hochspannungsfeldes in den Reaktionsraum. Um vollkommen einwandfrei Differenzen zwischen Blind- und Hochspannungsversuchen messen zu können war es erforderlich, in gegebenen Zeiten definierte Mengen des Gases mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit eintreten zu lassen. Zu diesem Zweck konstruierten wir die Zweikugelpipette *P*, die in einem Thermostaten eingebaut wurde. Sie besteht aus zwei möglichst genau gleich großen Glaskolben, die unten durch ein etwa 1 cm weites Rohr verbunden sind. Die beiden oberen Rohre von derselben Weite

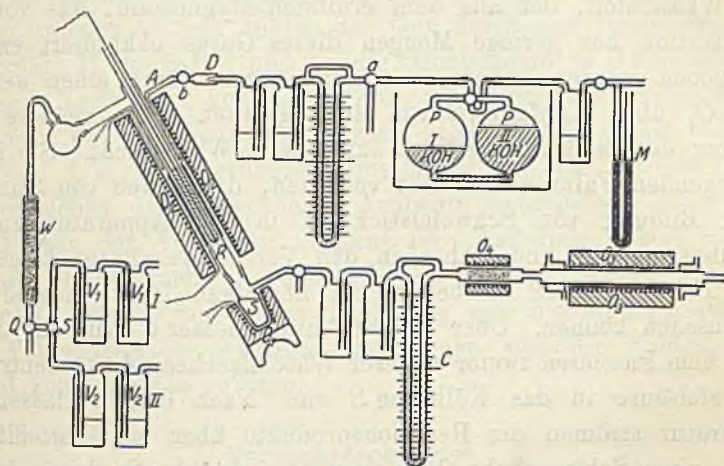


Fig. 1.

führen zu einem Vierweghahn, dessen Küken zwei Bohrungen derart besitzt, daß durch sie je zwei benachbarte Ansatzrohre verbunden werden können. Die Zweikugelpipette wurde in unserem Fall mit verdünnter Kalilauge so weit gefüllt, daß diese gerade eine der beiden Kugeln anfüllen konnte. Während nun z. B. die linke Kugel mit Gas gefüllt wird, wird die rechte durch die unter Druck übertretende Kalilauge entleert. Ist dies geschehen, wird der Vierweghahn um 90° gedreht und dasselbe Spiel wiederholt sich in umgekehrter Richtung. Auf diese Weise wurde es ermöglicht, ohne Pause Serienversuche von beliebiger Dauer mit definierten Gasmen gen durchzuführen zu können. Der die Ausströmung regulierende konstante Druck wurde im Falle des Kohlenoxyds durch einen Gasometer mit 1,5 m über dem Gasraum stehender Niveauflasche, im Falle des Wasserstoffs durch eine Bombe mit automatischem Reduzierventil erreicht und an einem Quecksilbermanometer *M* ein-

gestellt und kontrolliert. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde durch ein Strömungsmanometer gemessen. Zur Dämpfung der durch die eingeschalteten Waschflaschen bedingten oszillatorischen Schwankungen dieses Instrumentes wurde eine Düse *D* zwischen Waschflasche und Reaktionsraum angebracht.

Das Argon, welches den Zweck hat, den Schwefeldampf durch das elektrische Feld zu treiben, entströmt einer Bombe durch ein Rossignolventil, wird über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und durch Überleiten über Magnesium, das im Ofen O_3 auf 650° erhitzt ist, von Sauerstoff und Stickstoff befreit. Zur Entfernung von Wasserstoff, der aus dem erhitzten Magnesium, das von der Fabrikation her geringe Mengen dieses Gases okkludiert enthält, abgegeben werden könnte, wird das Argon durch einen weiteren Ofen O_4 über Kupferoxyd von 400° geleitet. Eine restlose Entfernung des Stickstoffs gelingt auf diesem Wege nicht. Sie ist im vorliegenden Falle auch nicht vonnöten, da Spuren von Stickstoff unter Bildung von Schwefelstickstoff in der Apparatur zurückgehalten werden und daher in den Versuchsergebnissen keinesfalls eine Erhöhung der Ausbeuten an flüchtigen Reaktionsprodukten vortäuschen können. Über den Strömungsmesser *C* tritt das Argon nach dem Passieren zweier weiterer Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure in das Kölbchen *S* ein. Nach dem Verlassen der Apparatur strömen die Reaktionsprodukte über ein Wattefilter *W* durch einen Schwanzhahn *Q* in einen Dreiweghahn *S*, durch den sie einmal in die Vorlage I, das andere Mal in die Vorlage II geleitet werden können. Die Vorlagen bestehen im Falle des Kohlenoxysulfides aus je einem Zehnkugelrohr mit 100 ccm der beschriebenen 30%igen äthylalkoholischen Kalilauge, im Falle des Schwefelwasserstoffs aus je zwei Waschflaschen mit einer gemessenen Menge $n/1$ -Natronlauge mit Hydroperoxyd.

Gang eines Versuches.

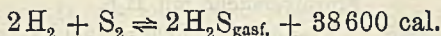
Nachdem die Öfen auf die erforderlichen Temperaturen einreguliert sind, wird zunächst bei geöffnetem Schwanzhahn *Q* die Argonbombe geöffnet und die Geschwindigkeit des Argons am Strömungsmesser *C* kontrolliert und mittels des Rossignolventils einreguliert. Danach wird die Zweikugelpipette gefüllt, so daß eine Kugel, z. B. Kugel I ganz mit Flüssigkeit, Kugel II ganz mit Gas gefüllt ist. Hierauf wird im Falle des Wasserstoffs bei geschlossenem Hahn *a* und Hahn *b* der Druck desselben am Quecksilbermanometer *M*

mittels des Reduzierventils eingestellt. Hierauf werden die Hähne *a* und *b* nach der Apparatur zu geöffnet und die Strömungsgeschwindigkeit am Hahn *a* ausgeglichen und der Druck auf der Bombenseite vermittels des Reduzierventiles konstant gehalten. Jetzt läßt man bei geöffnetem Schwanzhahn *Q* die Zweikugelpipette sich erst einmal durch die Apparatur entleeren. Hierauf wird der Beginn des Versuches in dem Moment mit der Stoppuhr markiert, in dem man den Hahn der Zweikugelpipette umschaltet. 15 Sek. später wird der Schwanzhahn *Q* geschlossen, so daß das Gas nunmehr durch eine der beiden Vorlagen geht. Hat sich die Pipette entleert, wird der Vierweghahn umgeschaltet, die Dauer eines Versuches abgelesen, wieder 15 Sek. später das Gas durch den Dreiweghahn *S* auf Vorlage II geschaltet und an die Ozonisorröhre Hochspannung angelegt. Nach einer konstanten Zeit, wird noch vor Schluß dieses Versuches die Hochspannung wieder abgeschaltet, damit bei Beendigung, d. h. beim erneuten Umschalten auf die Vorlage I des Blindversuches das in erhöhter Ausbeute entstandene Reaktionsprodukt aus der Apparatur entfernt ist. Auf diese Weise werden also alle Blindversuche in Vorlage I, alle Hochspannungsversuche in Vorlage II geleitet und damit gleichzeitig zwei ineinander geschachtelte Versuchsreihen gewonnen, bei denen sich die Fehler weitgehend kompensieren müssen.

Versuchsergebnisse.

I. Synthese von H_2S .

Die Vereinigung von gasförmigem Schwefel und Wasserstoff vollzieht sich nach den Messungen von PREUNER und SCHUPP¹⁾ nach



Mit Hilfe des Wertes der Wärmetönung und der Gleichgewichtskonstanten wurde von den genannten Autoren der Dissoziationsgrad berechnet. Er beträgt z. B.

für 427° 0,0026

627° 0,023.

Für unsere Versuchstemperaturen von 470—480° ergibt sich demnach ein Dissoziationsgrad von 0,01. Unter den bei unseren Versuchen herrschenden Bedingungen wird jedoch eine Einstellung des Gleichgewichts nicht erreicht.

¹⁾ PREUNER u. SCHUPP, Z. phys. Chem. 68 (1909), 129.

Die Bildung des Schwefelwasserstoffes verläuft nämlich nach BODENSTEIN¹⁾ in Teilvorgängen nach folgendem Schema:

1. $S_8 = 4S_2$ (sehr langsam),
2. $S_2 = 2S$ (unendlich rasch),
3. $H_2 + S = H_2S$ (langsam).

Ob die durch die Aktivierung des Schwefels bedingte Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit nun lediglich eine Beschleunigung des ersten Teilvorganges infolge einer Energieaufnahme des S_8 -Moleküls bedingt, oder ob durch die Wirkung der Entladung ein spontaner Zerfall nach $S_8 = 8S$ stattfindet, läßt sich mit Sicherheit vorerst nicht entscheiden. Eines glauben wir jedoch mit ziemlicher Sicherheit behaupten zu können, nämlich daß unter den Bedingungen unserer Versuche ein Analogon der Ozonbildung in Form eines Zusammentretens von Schwefelatomen zu S_3 -Molekülen nicht stattfindet, da die Lebensdauer des aktiven Schwefels eine außerordentlich geringe ist. Sicher scheint zunächst nur die Tatsache der Aktivierung, wie aus dem Zahlenmaterial der Tabellen 1 und 2 hervorgeht.

Zu diesen Zahlen ist noch folgendes zu bemerken: T bedeutet die unmittelbar neben der Wand des Reaktionsraumes vermittels eines Thermoelements und eines Millivoltmeters gemessene Temperatur des Hauptofens, T_s ist die Temperatur des Tiegelofens an der Heizwand, in dem der Schwefel zum Sieden erhitzt wird. Die Temperatur des Schwefels selbst entspricht natürlich seinem Siedepunkt von $444,5^\circ$. Bei der Reinigung der Gase wurde vor allem

Tabelle 1.

Einzelversuche mit H_2S . $T = 480^\circ$ $T_s = 550^\circ$ Feld = 16,0 kV/cm.Strömung Ar = 134 cm³/min," H₂ = 60 "

Apparatur Supremax.

Blind	Hochspannung
0,334 g	0,345 g
0,331	0,353
0,330	0,369
0,335	0,371
0,335	0,357
Mittel 0,333 g	0,359 g S

¹⁾ M. BODENSTEIN, Z. phys. Chem. 29 (1899), 315.

das mit der beschriebenen äthylalkoholischen Kalilauge gefüllte Zehnkugelrohr geleitet wurden, wobei sich Kohlenoxysulfid schnell und quantitativ zu Kaliumäthylthiocarbonat, Schwefelkohlenstoff zu Kaliumxanthogenat umsetzte. Nach erfolgter Hydrolyse und Oxydation mit Perhydrol wurde dann der Schwefel, wie beschrieben, als Bariumsulfat gefällt und gravimetrisch bestimmt.

Die Reaktion hängt, wie alle Reaktionen in gasförmiger Phase außerordentlich stark von katalytischen Einflüssen ab und vollzieht sich in der Hauptsache wohl ausschließlich an den Wandungen des Rohres. Da dessen Temperatur nur wenig oberhalb des Siedepunktes des Schwefels liegt, und gegen die Enden zu naturgemäß auch etwas kälter ist, bedecken sich die Wände zeitweilig etwas mehr oder weniger mit kondensiertem Schwefel, der andere katalytische Einflüsse ausübt, als die blanke Wand. Infolgedessen treten, wie die Tabelle 3 zeigt, bei den länger dauernden Einzelversuchen große Schwankungen auf, die die Versuchsergebnisse fälschen konnten. Völlige Klarheit gewannen wir auch hier erst durch Anwendung der Methode der Serienversuche. Aus der Zusammenstellung der Versuchsdaten in den Tabellen 3 und 4 ergibt sich folgendes:

Bei einer Reaktionstemperatur von 450° und einer Strömungsgeschwindigkeit des Kohlenoxyds von $40 \text{ cm}^3/\text{min}$, des Argons von $134 \text{ cm}^3/\text{min}$ werden im Blindversuche durchschnittlich $0,308 \text{ g}$ Schwefel umgesetzt, oder da der Reaktionsraum 250 cm^2 gesamte Oberfläche besaß, $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ g S/cm}^2$ katalysierender Glasoberfläche.

Tabelle 3.

Einzelversuche mit COS.

 $T = 450^{\circ}$ $T_2 = 620^{\circ}$ Feld = $8,0 \text{ kV/cm}$.Strömung Ar = $134 \text{ cm}^3/\text{min}$," CO = 40 "

Apparatur Supremax.

Blind	Hochspannung
0,295 g	0,424 g
0,317	0,361
0,307	0,398
0,309	0,377
0,317	0,411
Mittel 0,308 g	0,394 g S

Tabelle 4.

$T = 470^\circ$ Strömungsgeschw. CO = 62 cm³/min Quarzapparatur,
 $T_s = 550^\circ$ „ „ Ar = 113 „ „ Feldsp. 18,0 kV/cm.

Art	Zahl	Versuchszeit	BaSO ₄	S (in g)	Steigerung
B	4	15' 50"	6,007	0,825	4,9%
H	4		6,295	0,865	

Im Hochspannungsfeld bei einer Feldspannung von 8000 Volt/cm erhöht sich dieser Wert auf durchschnittlich 0,394 g S, was einer Steigerung der Ausbeute um rund 28% entspricht. Bei den Serienversuchen, die mit niedrigerer Argonströmungsgeschwindigkeit durchgeführt wurden, ist der Effekt kleiner, hier beträgt die Differenz nur etwa 5%. Es geht also aus diesen Versuchen mit aller Deutlichkeit hervor, daß das Schwefelmolekül in der Tat durch Energieaufnahme reaktionsfähiger geworden ist. Das Absinken der Ausbeuten bei geringerer Strömungsgeschwindigkeit des Argons deutet darauf hin, daß das aktivierte Schwefelmolekül eine sehr geringe Lebensdauer besitzt.

Versuche über das Wesen des aktivierten Schwefels.

Es erhebt sich die Frage, ob es sich bei der Aktivierung um eine Spaltung der Schwefelmoleküle oder nur um eine reine „Anregung“ handelt oder ob etwa ein Analogon des Ozons in Form eines triatomaren instabilen Schwefelmoleküls auftritt. Die Kurzlebigkeit des beobachteten aktiven Schwefels spricht gegen die Annahme, daß eine neue allotrope Form von einigermaßen großer Beständigkeit gebildet wird. Geht man nämlich mit den Belegungen des Ozonisators bis etwa 2 cm unterhalb des Eintrittsrohres des reagierenden Gases, so klingt der Effekt bis auf 1% und darunter ab. Findet die Bildung einer neuen allotropen Form nicht statt, so bleibt noch die Möglichkeit einer Anregung oder einer Spaltung. Zur Klärung dieser Frage bauten wir die in Fig. 2 schematisch

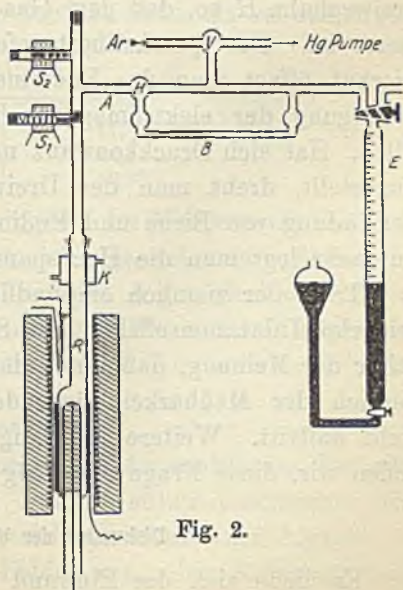


Fig. 2.

dargestellte Apparatur, eine Kombination der VICTOR MEYER'schen mit der NERNST- und v. WARTENBERG'schen Mikromethode zur Dampfdichtebestimmung.

Die Apparatur besteht aus einem 60 cm langen und 6 cm weiten Nichromröhrenofen, in den die Röhre R in der dargestellten Form eingebaut ist. Diese trägt oben einen Schliff, der durch den Kühler K gekühlt wird. An diesen schließt sich die der v. WARTENBERG'schen Einrichtung nachgebaute Fallvorrichtung mit elektromagnetischer Auslösung durch das Solenoid S_1 an. Oberhalb dieser sitzt das Magazin, von dem aus mehreren Einwagen nacheinander mittels des Eisenkerns des Solenoids S_2 auf die Fallvorrichtung gebracht werden können. Rechts schließt das Rohr A mit dem Dreiweghahn H und der Capillare B an, in der sich ein mit konzentrierter Schwefelsäure geschmierter Quecksilbertropfen befindet. Durch den Dreiweghahn V kann die ganze Apparatur evakuiert und mit Argon gefüllt werden. C stellt ein mit Quecksilber gefülltes Eudiometer dar. Der Gang des Versuches ist der gleiche, wie bei einer normalen Dampfdichtebestimmung nach VICTOR MEYER. Man läßt also eine Kleinkonstante durch das Thermoelement T gemessene Temperatur des Ofens sich einstellen. Nach dem Evakuieren füllt man die Apparatur mit Argon und stellt den Dreiweghahn H so, daß dem Gas der Weg nach der Capillare versperrt ist. Der Quecksilbertropfen befindet sich dabei ganz links. Hierauf öffnet man das Eudiometer und läßt den Schwefel durch Betätigung der elektromagnetischen Fallvorrichtung in die Birne fallen. Hat sich Druckkonstanz nach dem Verdampfen des Schwefels eingestellt, dreht man den Dreiweghahn H so, daß nunmehr die Verbindung von Birne und Eudiometer durch die Capillare erfolgt. Nunmehr legt man die Hochspannung an die Birne.

Trotz der ziemlich empfindlichen Anordnung ließen sich jedoch keinerlei Dilatationseffekte mit Sicherheit konstatieren. Wir sind daher der Meinung, daß unter den gewählten Bedingungen eine im Bereich der Meßbarkeit liegende Spaltung der Schwefelmoleküle nicht auftritt. Weitere im Gang befindliche Versuche werden, so hoffen wir, diese Frage endgültig entscheiden.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Es ließe sich der Einwand erheben, daß nicht der Schwefel, sondern der Wasserstoff aktiviert worden sei, wenn dieser zum Teil gegen den Argonstrom in das Feld hineindiffundiert wäre. Berück-

sichtigt man jedoch die außerordentlich hohe Strömungsgeschwindigkeit des Argons und die Tatsache, daß bei erhöhter Strömungsgeschwindigkeit des Argons die Werte größer statt kleiner werden, so ist die einzig plausible Erklärung der beobachteten Effekte die Annahme der Aktivierung der Schwefelmoleküle. Gegen den Eintritt einer Diffusion spricht außerdem auch noch die Tatsache, daß wir in Blindversuchen, bei denen in gleicher Versuchsanordnung Wasserstoff bei Raumtemperatur — also bei einer der Entstehung des aktiven Wasserstoffs günstigeren Temperatur — in den Reaktionsraum eintrat und über einen Belag aus Schwefel geführt wurde, keine Bildung von Schwefelwasserstoff nachweisen konnten. Außerdem könnte man noch den Einwand erheben, das Argon sei angeregt worden und dieses angeregte Argon habe sekundär den Wasserstoff außerhalb des Feldes aktiviert, der hierauf mit dem Schwefeldampf reagiert habe. Dem stehen aber zweierlei Hindernisse entgegen. Erstens ist die Beständigkeit angeregten Argons außerordentlich gering. Bereits bei Drucken in der Größenordnung von 1 mm Quecksilbersäule liegt die Lebensdauer bei etwa 10^{-2} Sek., sie geht bei Atmosphärendruck auf etwa 10^{-5} Sek. herunter, so daß eine Existenz angeregten Argons außerhalb des elektrischen Feldes ausgeschlossen erscheint. Zweitens ist die Anregungsspannung des Wasserstoffs wie Tab. 5¹⁾ angibt, wesentlich höher als die des Argons.

Tabelle 5

Ar \rightarrow Ar ⁺	11,57 Volt
H ₂ \rightarrow H ₂ ⁺	16,1
S \rightarrow S ⁺	10,31

Daher ist eine sekundäre Anregung des Wasserstoffs durch das Argon ausgeschlossen. Wohl aber ist eine sekundäre Aktivierung des Schwefels auf dem Umwege über das Argon denkbar. Ob die Aktivierung direkt oder indirekt erfolgt, läßt sich aus experimentellen Gründen vorläufig nicht entscheiden.

Zusammenfassung.

Es wurde mit Hilfe einer geeigneten Apparatur das Verhalten des Schwefeldampfes unter dem Einfluß stiller elektrischer Entladungen untersucht und eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit desselben nach dem Verlassen des Feldes gegenüber Kohlenoxyd und Wasserstoff konstatiert.

¹⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, I. Erg.-Bd. S. 377 flg.

Als Erklärung für diesen Effekt wird die Annahme einer Aktivierung des Schwefels gemacht.

Es wird mittels dilatometrischer Messungen im elektrischen Feld festgestellt, daß unter den gewählten Bedingungen keine meßbare Spaltung der Schwefelmoleküle auftritt.

Infolge der Kurzlebigkeit des aktivierten Schwefels ist die Bildung eines Analogons des Ozons in Form eines triatomaren Schwefelmoleküls unwahrscheinlich. Der beobachtete Effekt ist also offenbar nur auf eine Anregung des Schwefelmoleküls zurückzuführen.

Der Gesellschaft für LINDE's Eismaschinen AG. in Höllriegelskreuth danken wir für die kostenlose Überlassung größerer Mengen Argons.

Frankfurt a. M., Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juni 1929.

Über Oxydation von Komplexverbindungen des Platins.

Abhandlung II.

Oxydation durch Persulfat und freien Sauerstoff.

VON L. TSCHUGAJEFF † und J. TSCHERNJAJEFF.

Verfaßt von E. FRITZMANN.

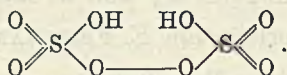
In der vorigen Abhandlung¹⁾ hat einer von uns gezeigt, daß durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf die Verbindungen des zweiwertigen Platins dieselben in den meisten Fällen in den vierwertigen Zustand übergehen, indem an jedes Platinatom zwei Hydroxylgruppen gebunden werden, falls kein freies Chlor entstehen kann. Die genannte Reaktion verläuft recht regelmäßig, wobei in gleichem Grade auch die isomeren Verbindungen des cis- und trans-Typus oxydiert werden, ohne daß eine wesentliche Veränderung in der Konfiguration des Moleküls stattfindet.

Die Einwirkung von Ozon ist dagegen, wie konstatiert worden, viel energischer und zugleich auch viel komplizierter und ist außerdem von der Reaktion des Mediums wesentlich abhängig. In salzsauerm Medium, das die Entstehung von freiem Chlor bedingt, dringt letzteres in die innere Koordinationssphäre ein, wodurch die Wertigkeit des Zentralatoms bis auf vier erhöht wird. Aber in alkalischem Medium verläuft die Reaktion ganz anders, wobei die Konfiguration des Moleküls eine große Rolle spielt: im Falle der cis-Chloride werden beide Chloratome leicht durch andere Gruppen, wie NH_3 , OH , CN und dergleichen substituiert; im Falle der Transstellung der beiden Chloratome wird das eine leicht substituiert, während das andere unverändert bleibt und unter dem Einflusse von angehäuften Gruppen anderer Natur äußerst stabil und jeglicher Substitution unfähig wird. Außerdem wird die Reaktion noch durch das Auftreten von Nebenprodukten kompliziert.

¹⁾ Die erste Abhandlung vgl. L. TSCHUGAJEFF und W. CHLOPIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 151 (1926), 253. Diese Arbeit ist eng mit der eben zitierten verbunden und im Winter 1915/1916 ausgeführt. Vgl. J. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48 (1916), 1058, Protokollnotiz.

Im Zusammenhang mit diesen Tatsachen war es von großem Interesse, auch die Oxydationserscheinungen in betreff derselben Verbindungen bei Einwirkung von anderen bisher wenig untersuchten Oxydationsmitteln zu erforschen. Zum Objekte unserer Untersuchung wählten wir den Mechanismus der Oxydation von Verbindungen des zweiwertigen Platins durch Persulfate und außerdem durch freien Sauerstoff.

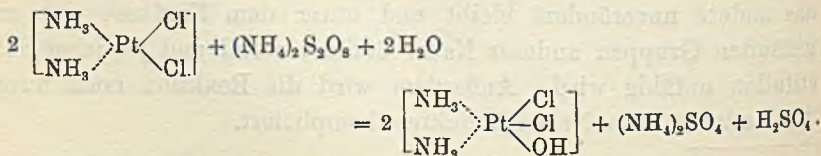
Die Konstitution der Sulfopersäure $H_2S_2O_8$ entspricht derjenigen der Phosphorpersäure. Gegenwärtig wird derselben die folgende Konfiguration zugeschrieben:



Danach enthält das Molekül dieser Säure die Gruppe $-O-O-$, welche für H_2O_2 charakteristisch ist; folglich muß die Sulfopersäure ein ausgezeichnetes Oxydationsmittel sein, welches dem Wasserstoffperoxyd in Wirkung und Eigenschaften nahekommt. Der Versuch bestätigte unsere Annahme.

Bei der Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf eine Reihe Komplexsalze des zweiwertigen Platins werden ganz ähnliche Erscheinungen beobachtet: einerseits wird die Wertigkeit des Platinatoms erhöht, andererseits findet Addition von Hydroxylgruppen an das Platinatom statt, nur mit dem Unterschiede, daß die Zahl derselben nicht zwei, sondern eins beträgt. Das Ergebnis einer solchen Addition von einer Hydroxylgruppe oder eines Halogenatoms ist die Entstehung von Verbindungen des dreiwertigen Platins, einer Gruppe von Substanzen, die bisher wenig bekannt und fast gar nicht untersucht worden ist.

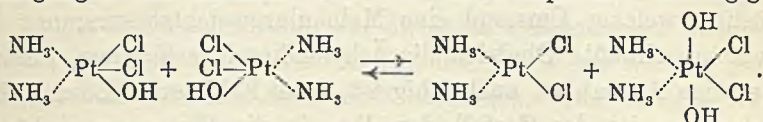
Das PEYRONE'sche Chlorid (cis-Typus) addiert unter der Einwirkung von Ammoniumpersulfat in neutralem Medium eine Hydroxylgruppe, wobei das Chlorid in eine Hydroxoverbindung des Dichlordiamminplatins übergeht:



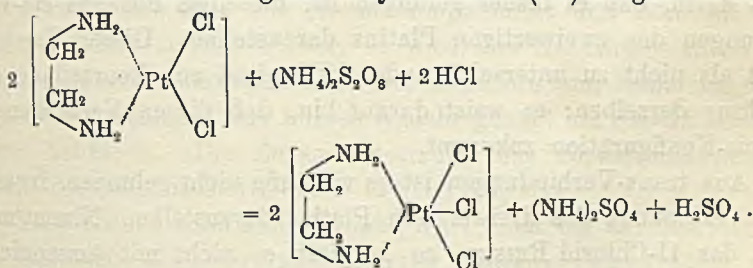
Die entstandene Hydroxoverbindung des dreiwertigen Platins erleidet eine Umgruppierung der Hydroxylgruppe beim Erhitzen bis zum Sieden und bildet unter den gegebenen Bedingungen (neutrales

Medium) stabilere Verbindungen des zwei- und vierwertigen Platins, nämlich PEYRONE's Chlorid und ein Dihydroxoderivat. In einem schwachsauren Medium ist die Hydroxoverbindung viel stabiler als das Dihydroxoderivat: dieselbe wird durch eine analoge Umgruppierung der Hydroxylgruppen gebildet, wenn das Dihydroxoderivat mit durch einige Tropfen Schwefelsäure angesäuertem Wasser erhitzt wird (bis zum Sieden), wobei eine partielle Hydrolyse unter Bildung von PEYRONE's Chlorid zu beobachten ist.

Hier haben wir also einen interessanten Fall eines Gleichgewichts von einem umkehrbaren Prozesse, dessen Richtung von den Bedingungen des Mediums und von der Temperatur abhängig ist.

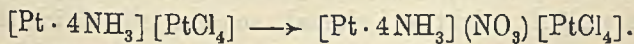


Analog der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd und Ozon in Gegenwart von Salzsäure oder von Chloriden auf die Verbindungen des zweiwertigen Platins findet auch hier eine Oxydation derselben unter dem Einflusse von Ammoniumpersulfat und unter den Bedingungen einer möglichen Bildung von freiem Chlor statt, wie wir dieses für die Verbindung des Äthylendiamins (En) festgestellt haben:



Ähnliche Erscheinungen werden auch bei der Oxydation des MAGNUS'schen Salzes durch Ammoniumpersulfat beobachtet, nur mit dem Unterschiede, daß entsprechend dem komplizierten Molekül desselben auch die Addition der Elemente oder Gruppen eine viel kompliziertere ist.

Eine analoge Oxydation finden wir auch bei der Einwirkung von Salpetersäure in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd, nur mit dem Unterschiede, daß hier keine Hydroxylgruppen Anteil haben, sondern statt dessen die Nitrogruppe, ähnlich dem Chlor im vorigen Falle, addiert wird, deren Bindung und Stellung nicht festgestellt worden ist:



In allen bisher erwähnten Fällen, wie auch im Falle des Wasserstoffperoxyds, findet nur eine Addition von verschiedenen Gruppen an das Zentralatom statt, ohne daß besondere Veränderungen in der Struktur der Ausgangskomplexverbindungen stattfinden; die dabei entstandenen Verbindungen gehen sehr leicht in die ursprünglichen des zweiwertigen Platins über. Dieser Umstand ist von großer Wichtigkeit, da derselbe in gewissem Sinne fast die einzige Möglichkeit bietet, über die Struktur dieser Verbindungen sich ein Bild zu machen.

Alle in dieser Weise von uns dargestellten Verbindungen des dreiwertigen Platins sind in Wasser und anderen Lösungsmitteln unlöslich, welcher Umstand eine Molekulargewichtsbestimmung derselben ausschließt. Obgleich die Äthylendiaminverbindung, vorläufig als einzige Ausnahme, auch fähig ist, beim Erhitzen in Lösung überzugehen, so ist der Zerfall derselben in die Komponenten höchstwahrscheinlich, obgleich keine sichtbaren Spuren einer Zersetzung vorhanden sind. Außerdem besitzen alle diese Verbindungen eine Reihe gleicher Eigenschaften, so daß dieselben eine einheitliche Familie bilden.

Eine bemerkenswerte Eigentümlichkeit dieser Verbindungen besteht darin, daß es bisher gelungen ist, dieselben nur aus cis-Verbindungen des zweiwertigen Platins darzustellen. Dieser Umstand dient als nicht zu unterschätzendes Hilfsmittel zur Beurteilung der Struktur derselben: er weist darauf hin, daß diesen Verbindungen die cis-Konfiguration zukommt.

Aus trans-Verbindungen ist es vorläufig nicht gelungen, irgendeine Verbindung des dreiwertigen Platins darzustellen. Nimmt man z. B. das II-Chlorid REISET, so reagiert es nicht mit Ammoniumsulfat, weder in saurem, noch in neutralem Medium; fügt man aber dem Reaktionsgemisch etwas Ammoniak hinzu, so entsteht sogleich ein unlösliches Sulfat des vierwertigen Platins.

Endlich ist noch besonders die charakteristische Eigentümlichkeit hervorzuheben, daß die Verbindungen des dreiwertigen Platins aus schwer löslichen Verbindungen, wie die Salze MAGNUS', PEYRONE's usw. erzielt werden. Die Unlöslichkeit der Ausgangs- und Endprodukte bedingt die günstigen Verhältnisse, unter denen sich die Verbindungen des dreiwertigen Platins bilden. Einerseits reguliert die unbedeutende Löslichkeit der Ausgangssubstanzen den Reaktionsverlauf in dem Sinne, daß die Substanz in dem Maße als die Reaktion verläuft, nicht auf einmal, sondern allmählich in Lösung

übergeht oder allmählich in Reaktion mit den Reagenten tritt. Andererseits ruft die sehr geringe Löslichkeit der entstandenen Produkte eine schnelle Entfernung derselben aus dem Einwirkungsgebiete der reagierenden Substanzen hervor. Vielleicht gelingt es daher nur dank dieser Umstände oder Bedingungen, das erste Oxydationsstadium mit der Bildung von Verbindungen des dreiwertigen Platins zu fixieren. Im entgegengesetzten Falle würde das zweite Oxydationsstadium mit der Bildung von Verbindungen des vierwertigen Platins, welche viel stabiler und existenzfähiger als die vorhergehenden sind, eintreten.

Außer dem Gesagten ist noch zu vermerken, daß auch Versuche angestellt worden sind, auf direktem synthetischen Wege die Derivate des dreiwertigen Platins darzustellen, indem wir von Platintrichlorid und flüssigem Ammoniak ausgingen. Die wenigen Daten, die wir dabei erzielt haben, sprechen dafür, daß wir auch hier Verbindungen des dreiwertigen Platins vor uns haben.

Experimenteller Teil.

I. Oxydation des Peyrone'schen Salzes.

A. Oxydation in Abwesenheit von K_2PtCl_4 . Nimmt man je 2 g PEYRONE's Salz und Ammoniumpersulfat und schüttelt dieselben mit 15—20 cm³ Wasser, so wird das Reaktionsgemisch sogleich schwarz. Zur Vollendung der Reaktion und Erzielung eines reinen Niederschlages aus kurzen Nadeln genügt ein 10—15 Minuten langes Schütteln. Die Zusammensetzung des Niederschlages entspricht der empirischen Formel $[2NH_3PtCl_2OH]$.

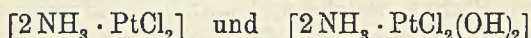
Eine ebenso schwarze Färbung tritt auch bei der Einwirkung von Schwefel-, Salpeter- und anderen Säuren, welche fähig sind Übersäuren zu bilden, auf das PEYRONE'sche Chlorid ein, falls man den Säuren etwas Wasserstoffperoxyd hinzufügt. Ähnlich wirkt HF, nicht aber HCl und HBr.

Die schwarz gefärbte Verbindung entsteht auch, wenn man die Verbindung $[2NH_3 \cdot PtCl_2(OH)_2]$ (vgl. Abhandlung I, durch Einwirkung von H_2O_2 auf PEYRONE's Chlorid) einer schwachen Reduktion mittels Zink in Gegenwart von einigen Tropfen Essigsäure unterwirft: nach 5 Minuten langer Einwirkung entsteht eine sichtbare Schwarzfärbung infolge der Bildung der erwähnten Verbindung des dreiwertigen Platins.

Was die für diese Verbindung charakteristischen Eigenschaften betrifft, so sei hier folgendes vermerkt: in betreff kalten Wassers

ist dieselbe vollständig stabil, aber in siedendem Wasser bildet dieselbe die anfängliche Substanz $[2\text{NH}_3\text{PtCl}_2]$, die als Niederschlag sich ausscheidet, und die Dihydroxoverbindung $[2\text{NH}_3 \cdot \text{PtCl}_2(\text{OH})_2]$, die in Lösung bleibt; filtriert man aber das Salz PEYRONE's ab und dampft das Filtrat weiter ein, so entsteht ein schwarzer Niederschlag derselben Verbindung; letztere ist wahrscheinlich auch in heißem Wasser in Gegenwart der Dihydroxoverbindung stabil.

Erhitzt man ein Gemisch aus



in mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuertem Wasser bis zum Sieden und bringt das Gemisch bis zur völligen Lösung, so fällt beim Erkalten das PEYRONE'sche Salz und die schwarze Verbindung des dreiwertigen Platins aus.

Schwache Säuren wirken in der Kälte überhaupt nicht ein, außer Salzsäure und deren Derivate, die im Wasser unter Bildung von Chlorionen dissoziieren und die Verbindung zersetzen, was deutlich aus der für die Zersetzungsprodukte charakteristischen gelben Färbung zu ersehen ist. Alkalien und Ammoniak rufen eine momentane Zersetzung hervor, wobei Ammoniak selbst in gasförmigem Zustande auf das trockene Salz einwirkt. Organische Verbindungen wie z. B. Alkohol, Äther usw. wirken nicht ein.

Aus diesen Daten ist zu ersehen, daß die neue Verbindung unter gewissen Bedingungen verhältnismäßig stabil und bei Innehaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln in reinem Zustande dargestellt werden kann.

Um die Möglichkeit einer Umgruppierung der Hydroxylelemente unter Bildung von Wasser oder irgendwelchen anderen Zweifeln vorzubeugen, wurde unmittelbar die Bestimmung des Oxydationskoeffizienten von Platin ausgeführt.

Die Bestimmung des Oxydationskoeffizienten von Platin besteht darin, daß man das Platin mit einer bestimmten Menge Zink und Salzsäure (Schwefelsäure taugt nicht) reduziert; der sich dabei ausscheidende Wasserstoff wird gesammelt und gemessen; der Unterschied zwischen der theoretisch berechneten (auf die gewählte Zinkmenge) und experimentell gefundenen Menge Wasserstoff stellt die Menge des zur Reduktion des Platins verbrauchten Wasserstoffes dar, nach der dann der Oxydationskoeffizient berechnet wird.

Die Reduktion des Platins in einer Komplexverbindung wird in einem WÜRTZ'schen Kolben von etwa 100 cm³ Inhalt ausgeführt,

dessen Seitenrohr mit dem TRAVERS'schen Apparate, welcher mit 50% Kaliumhydroxydlösung gefüllt ist, verbunden wird. Die Öffnung des Kolbens wird mit einem Gummistopfen geschlossen, durch den ein Γ -förmiges Rohr geht, dessen oberer Schenkel kurz und dessen zwei andere lang sind: der untere lange Schenkel ist unten am Ende eng zugespitzt und reicht bis zum Boden des Kolbens; der lange Seitenschenkel ist mit einem mit Natriumbicarbonat beschickten Reagenzrohr verbunden, und in dem oberen kurzen ist ein kleiner Tropftrichter angebracht.

Zur Bestimmung wird auf den Boden des Kolbens die gewogene Substanz (0,3—0,4 g) und eine gewogene Menge analytisch reinen Zinks (etwa 0,7 g) gebracht und der Apparat verschlossen; danach wird das Reagenzrohr mit Natriumbicarbonat mit Hilfe von zwei Brennern erhitzt: es entsteht ein starker Strom von CO_2 , welcher die Luft aus dem Kolben verdrängt. Nach Verlauf von etwa 15 Minuten ist die gesamte Luft entfernt, was aus der vollständigen Absorption der Kohlendioxydbläschen durch Lauge zu ersehen ist; dann werden aus dem Tropftrichter 9—10 cm^3 Wasser in den Kolben gegeben, von dem Reagenzrohr (mit NaHCO_3) wird der eine Brenner entfernt¹⁾ und unter den Kolben gebracht, wobei die Flamme beider Brenner so reguliert wird, daß in den TRAVERS'schen Apparat ein schwacher Strom CO_2 gelangt und die Flüssigkeit im Kolben kaum (schwach) siedet. Nachdem man die Brenner abreguliert hat, wird in den Tropftrichter verdünnte Salzsäure (1 Vol. HCl : 2 Vol. H_2O) gegeben und dann tropfenweise in den Kolben dem Reaktionsgemisch zugesetzt, aber in der Weise, daß jeder neue Tropfen erst dann in das Gemisch gelangt, wenn die Wasserstoffausscheidung vom vorhergehenden Tropfen beendet ist.

Je nach der Stabilität der Substanz dauert die Reduktion etwa 30 Minuten bis 1 Stunde. Nachdem die Reduktion beendet und alles Zink aufgelöst ist, wird der Kolben durch den Trichter mit Wasser fast bis zum Seitenrohr gefüllt und dann während 5—10 Minuten ein stärkerer Strom CO_2 durchgeleitet.

Der über Lauge gesammelte Wasserstoff wird eine Stunde lang daselbst stehen gelassen und von Zeit zu Zeit geschüttelt, dann in das Azotometer von LUNGE übergeführt, dessen Kugel mit einem Stückchen Kaliumhydroxyd versetzt ist, darauf nochmals eine Stunde

¹⁾ Der zweite Brenner darf nicht entfernt werden, da sonst die Lauge aus dem Apparate in den Kolben gezogen wird. Auch ist nicht zu vergessen, die Burette mit dem Hahn zu schließen.

stehen gelassen; zuletzt wird das Kaliumhydroxyd mittels Wasser ausgewaschen und der Wasserstoff abgelesen.

Bevor man an die Bestimmung geht, ist es zweckmäßig, den Apparat zu kontrollieren, indem man die Bestimmung des H_2 mit reinem Zink ohne Substanz anstellt. Im gegebenen Falle ergaben 0,21964 g Zink $82 \text{ cm}^3 H_2$ bei 17° und 741 mm, was 0,2194 g Zink entspricht; der Fehler beträgt also $0,11\%$.

Die Analyse des schwarzgefärbten Stoffes ergab folgendes, wobei jedesmal Substanzen neuer Darstellung gewählt wurden:

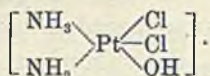
1. 0,1818 g Substanz gaben 0,1110 g Pt.
2. 0,15541 g „ „ 0,09603 g „
3. 0,17469 g „ „ 0,15642 g AgCl.
4. 0,30355 g „ „ 0,27714 g „
5. 0,19923 g „ „ $16 \text{ cm}^3 N_2$ bei 17° und 730 mm.
6. 0,35922 g „ „ und 0,78822 g Zn gaben $249,9 \text{ cm}^3 H_2$ bei $17,5^\circ$ und 752 mm, was 0,11022 g Zn entspricht, das zur Reduktion des Pt diente.

Pt · 2NH ₃ · Cl ₂ OH:	Ber.	I	II
Pt	61,54%	61,33%	61,79%
Cl	22,38%	22,15%	22,58%
N	8,87%	9,08%	—

Oxydationskoeffizient 2,98 statt 3,00.

Verhältnis Pt:Cl:N = 3,2:6,3:6,3 = 1:2:2.

Auf Grund der Bildungsweise und der analytischen Resultate kann man der schwarzen Verbindung die Konfiguration wie folgt zuschreiben:



B. Oxydation in Gegenwart von K_2PtCl_4 . Nimmt man je 2 g PEYRONE'sches Chlorid, Ammoniumpersulfat und K_2PtCl_4 und schüttelt das Gemisch mit Wasser, so entsteht ein Niederschlag, welcher aus sehr langen Nadeln von rötlich brauner Farbe, in durchgehendem Lichte von hellblauer Farbe besteht. Die Natur und Struktur dieser Substanz ist nur teilweise definiert worden.

Mit Silbernitrat bildet dieselbe einen fleischfarbenen Niederschlag von Ag_2PtCl_4 , mit dem I-Chlorid REISER das grüne Magnesiumsalz. Hieraus folgt, daß die neue Verbindung das Ion $[PtCl_4]^-$ enthält.

Unter Einwirkung von Ammoniak, Salzsäure, heißem Wasser zerfällt dieselbe unter Bildung von PEYRONE's Chlorid und vom Ion $[PtCl_4]^-$ oder einer Verbindung desselben, welche leicht dissoziiert. Kaltes Wasser, Alkohol, Äther wirken nicht ein. Manchmal gelingt es, dieselbe aus Wasser umzukristallisieren, meistens aber tritt eine Zersetzung ein.

Die Analyse der Verbindung ergab:

1.	0,11987 g	Substanz gaben	0,06991 g	Pt.
2.	0,17501 g	„	0,11003 g	„
3.	0,22869 g	„	0,22441 g	AgCl.
4.	0,21649 g	„	0,2227 g	„

Gefunden

Pt	1.	63,06%	2.	62,87%	3.	62,91%
Cl		24,33%		25,45%		—
N		8,05%		7,99%		—

Oxydationskoeffizient 2,64.

Verhältnis Pt : Cl : N = 3,2 : 7,0 : 5,75 = 3 : 7 : 6.

Folglich enthält diese Verbindung ein Ion $[\text{PtCl}_4]^-$ und zwei Ionen mit je einem Atom Pt^{III} .

2. Oxydation des Äthylendiaminplatechlorids.

Erhitzt man 1 g Äthylendiaminplatechlorid mit 1 g Ammoniumpersulfat in Gegenwart von Wasser und einigen Tropfen Salzsäure, so entsteht ein Niederschlag aus großen Tafeln von roter Farbe. Bei vorsichtiger Kristallisation aus Wasser (Ansäuern mit HCl ist nicht wesentlich) bildet es sehr oft feine Nadeln. Die Reaktion verläuft auch bei gewöhnlicher Temperatur ohne jegliches Erhitzen, wenn man dem Reaktionsgemische etwas K_2PtCl_4 zufügt, welches letzteres katalytisch einwirkt, indem es das Persulfat aktiviert.

Die dargestellte Substanz ist viel stabiler als die schwarze Verbindung $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{Cl}_2\text{OH}]$, da dieselbe sich leicht aus Wasser kristallisieren läßt. Säuren wirken selbst beim Erhitzen nicht ein; ebenso rufen Salze — auch diejenigen, welche freie Chlorionen bilden — keine Zersetzung hervor. Beim Erhitzen der Lösung färbt Ammoniak dieselbe rosa; die Zugabe von K_2PtCl_4 zur rosafarbenen Lösung ruft einen violettfarbenen Niederschlag hervor.

Die Analyse dieser Substanz ergab folgendes:

1.	0,14809 g	Substanz gaben	0,07997 g	Pt.
2.	0,14532 g	„	0,07849 g	„
3.	0,15452 g	„	0,08295 g	„
4.	0,15963 g	„	0,18927 g	AgCl.
5.	0,14167 g	„	0,1684 g	„

$\text{Pt}_2\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_3$: Ber.

Gef.

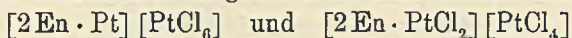
Pt	53,98%	1.	54,00%	2.	54,01%	3.	53,68%
Cl	29,42%		29,26%		29,91%		—

Verhältnis Pt : Cl = 2,76 : 8,3 = 1 : 3.

Aus oben erwähntem folgt, daß die rote Substanz die Zusammensetzung $[\text{En} \cdot \text{PtCl}_3]$ besitzt.

Um vollständig überzeugt zu sein, daß wir hier eine individuelle Verbindung und kein molekulares Gemisch von Verbindungen des

zwei- und vierwertigen Platins vor uns haben, unternahmen wir den Versuch, die beiden hier möglichen Koordinationsisomeren



darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde das erste Isomere durch fünfständiges Erhitzen eines Gemisches von $[2\text{En} \cdot \text{Pt}] [\text{PtCl}_4]$ und Äthylendiamin auf dem Wasserbade mit Rückflußkühler und durch darauffolgendes Behandeln der erzielten Substanz $[2\text{En} \cdot \text{Pt}] \text{Cl}_2$ mit K_2PtCl_4 dargestellt. Dieses Isomere ist fleischrosa gefärbt und hat mit der roten Verbindung des dreiwertigen Platins nichts Gemeinsames.

Der Versuch, das zweite Isomere durch Einwirkung von Chlor auf die Verbindung $[2\text{En} \cdot \text{Pt}] \text{Cl}_2$ mit der intermediären Bildung von $[2\text{En} \cdot \text{PtCl}_2] \text{Cl}_2$ nach Eintritt des Chlors in die innere Koordinationssphäre und darauffolgendes Behandeln mit K_2PtCl_4 darzustellen, ergab vorläufig negative Resultate.

3. Oxydation des Magnussalzes.

Schüttelt man ein Gemisch von je 2 g grünem Magnussalz und Ammoniumpersulfat mit 10—15 cm³ Wasser, so entsteht nach etwa 15 Minuten ein Niederschlag aus feinen Nadeln von goldgelber, rosa nuancierter Farbe. In reinem Zustande ist diese Substanz schwer zu erzielen, da dieselbe beim Auswaschen des Ammoniumpersulfats mittels Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zerfällt; daher ist es zweckmäßiger, mit Eiswasser zu waschen. Die Zeretzungsprodukte sind nicht näher untersucht worden.

Die Eigenschaften der neuen Substanz sind ziemlich charakteristisch. In trockenem Zustande ist dieselbe recht stabil, während Zimmerwasser dieselbe zersetzt; Alkohol reduziert bei gewöhnlicher Temperatur die frisch dargestellte Verbindung bis auf grünes Magnussalz, wobei der Alkohol selbst in Aldehyd oxydiert wird. Letzte Eigenschaft weist auf die Anwesenheit von labil gebundenen Hydroxylgruppen im Molekül der Substanz. Alle Versuche, diesen Stoff in irgendwelche Wechselwirkungen eingehen zu lassen, schlugen fehl, da bei Anwendung der verschiedensten Reagenzien stets Magnussalz gebildet wurde.

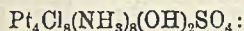
Die einzige Wechselwirkung, welche uns gelang zu verwirklichen, ist die Reaktion mit Pyridin. Trockenes Pyridin gibt mit dem trockenen Salze einen Stoff von heller blutroter Farbe. Da dieser Stoff nicht in kristallinischem, sondern nur in amorphem Zustande darstellbar ist und beim Erhitzen mit Wasser unter Bildung des grünen Magnussalzes zerfällt, so war es unmöglich, denselben in reinem Zustande zu erzielen und einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen.

Die Pyridinverbindung ist wahrscheinlich kaltem Wasser gegenüber (beim Waschen) stabil: vielleicht üben hierbei die Spuren von Pyridin denselben Einfluß, wie die Spuren von Ammoniumpersulfat beim Waschen der anfänglichen rosagoldgelben Substanz mit Wasser von Zimmertemperatur; d. h. sobald die Spuren anfangen zu verschwinden, tritt Zersetzung ein.

Die Analyse der rosagoldgelben Substanz von verschiedener Darstellung ergab folgendes:

1.	0,17238 g	Substanz	gaben	0,09708 g	Pt.
2.	0,13570 g	„	„	0,07756 g	„
3.	0,15222 g	„	„	0,0873 g	„
4.	0,18813 g	„	„	0,10931 g	„
5.	0,28873 g	„	„	0,24192 g	AgCl.
6.	0,28873 g	„	„	0,06305 g	BaSO ₄
7.	0,36113 g	„	„	0,07756 g	„
8.	0,32397 g	„	„	0,05674 g	„
9.	0,25937 g	„	„	17,9 cm ³ N ₂	bei 16° und 758 mm.

Die Analysen (2) und (3) sind aus einer Portion; (1), (2), (3) aus Substanzen mit sichtbarer Zersetzung; (4) mit Spuren von Zersetzung.

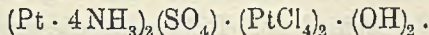


	Ber.		Gef.			
Pt	28,61 %	1. 56,32 %	2. 57,16 %	3. 57,35 %	4. 58,09 %	5. 58,70 %
Cl	21,34 %	20,73 %	—	—	—	—
SO ₄	7,21 %	9,00 %	8,56 %	—	—	7,18 %
N	8,34 %	8,13 %	—	—	—	—

Die Resultate von (5), (6), (7) weisen auf ungenügendes Abwaschen von Persulfat, und daher sind die Resultate von (1), (2), (3), (4) niedriger; deswegen sind dieselben bei der weiteren Berechnung nicht in Betracht gezogen:

Verhältnis Pt : Cl : SO₄ : N = 2,9 : 5,8 : 0,74 : 5,8 = 4 : 8 : 1 : 8.
Oxydationskoeffizient: 2,71 und 2,56.

Folglich entspricht die Substanz der Formel



4. Oxydation des Magnussalzes durch Salpetersäure in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd.

Ähnlich dem vorigen Falle verläuft auch die Oxydation des Magnussalzes durch Salpetersäure unter Zugabe von Wasserstoffperoxyd.

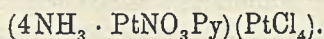
Die Oxydation wurde folgendermaßen ausgeführt: zu 15 cm³ verdünnter Salpetersäure (1 Vol. HNO₃ 1,40 : 2 Vol. H₂O) wurden 25 Tropfen H₂O₂ (30%) zugegeben¹⁾, die Lösung bis auf 0° gekühlt und dann

¹⁾ Eine größere Menge H₂O₂ ist zu vermeiden, da sonst ein Aufschäumen eintritt, das beim Waschen hinderlich ist. Außerdem reagiert eine schwächere Säure überhaupt nicht, während eine stärkere das Gros-Salz ergibt.

2 g Magnussalz hinzugefügt und bei Zimmertemperatur 15 Minuten lang geschüttelt: es entsteht eine Substanz von Violettsafarbe. Das Ende der Reaktion wird deutlich durch Ausscheidung von Sauerstoffbläschen gekennzeichnet, da von diesem Augenblicke an das Wasserstoffsperoxyd anfängt, sich katalytisch zu zersetzen, statt zur Oxydation verbraucht zu werden. Das Reaktionsgemisch wird auf ein möglichst breites Filter gebracht, mit gekühlter, in demselben Maße verdünnter Salpetersäure, hernach mit Alkohol gewaschen, da Wasser eine Hydrolyse hervorruft.

Die Analyse dieser Substanz muß sofort vorgenommen werden, sobald sie trocken wird, denn beim weiteren Aufbewahren im trockenen Zustande fangen die Elemente der Salpetersäure an, sich in Form von Stickstoffoxyden auszuschcheiden, wobei die Farbe der Substanz verblaßt und eine Nuance annimmt, welche derjenigen der vorigen durch Oxydation des Magnussalzes mittels Persulfat dargestellten Verbindung sehr ähnelt.

Diese neue Substanz ist der vorherigen in ihren Eigenschaften ähnlich; dieselbe ist verschiedenen Reagenzien gegenüber ebenso labil wie diejenige mit Schwefelsäure, da aber die Hydroxylgruppen hier fehlen, so besitzt diese keine Oxydationseigenschaften, die der Sulfatverbindung eigen sind: selbst beim Erhitzen wird Alkohol nicht zu Aldehyd umgewandelt. Bei Einwirkung von NH_3 , HCl usw. entsteht wieder das grüne Magnussalz. Beim Verwittern geht die Substanz nicht in Magnussalz über, denn das hierbei entstehende Produkt besitzt keine grüne Färbung. Pyridin wirkt ein und bildet ein rotes Produkt von der wahrscheinlichen Zusammensetzung



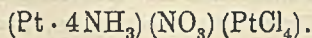
Die Analyse verschiedener Präparate dieser Substanz ergab folgendes:

0,12521 g Substanz gaben	0,07550 g Pt.
0,13688 g „ „	0,08152 g „
0,21057 g „ „	0,18964 g AgCl .
0,20871 g „ „	18,6 $\text{cm}^3 \text{N}_2$ bei 16° und 757 mm.

$\text{Pt}_2\text{Cl}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{NO}_3$: Ber.	Gef.	
Pt 58,95%	1. 60,30%	2. 59,30%
C. 21,42%	22,29%	—
N 10,58%	10,50%	—

$$\text{Verhältnis Pt : Cl : N} = 3,0 : 6,2 : 7,5 = 2 : 4 : 5.$$

Folglich entspricht die Substanz der Formel:



5. Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Platintrichlorid.

Im Zusammenhange mit den erwähnten experimentellen Daten, welche auf die Möglichkeit einer Darstellung von verhältnismäßig stabilen Verbindungen des dreiwertigen Platins hinweisen, unternahmen wir die Untersuchung der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf PtCl_3 parallel denjenigen Versuchen, welche zur Entdeckung einer neuen Klasse, der Pentamminverbindungen, führten, deren Vertreter, nämlich die Verbindung $[\text{Pt} \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}]$, das Pentamminchlorid, laut der Resolution des IV. MENDELEJEW'schen Kongresses zu Moskau (1925), den Namen „*Tschugajeff's Salz*“ trägt.

Die Ausgangssubstanz PtCl_3 wurde nach WÖHLER's Methode durch Erhitzen von PtCl_2 im Chlorstrom bei 395° (im elektrischen Ofen) dargestellt. Die erzielte Verbindung PtCl_3 wurde der Einwirkung von flüssigem Ammoniak in zugeschmolzenem Rohre bei gewöhnlicher Temperatur unterworfen. Anfangs entstand eine bräunliche Lösung, aber weiterhin löste sich kein PtCl_3 mehr auf. Nach Öffnung des Rohres wurde der Niederschlag und die Lösung einzeln mit flüssigem Ammoniak behandelt, aber augenscheinlich erfolglos. Erst nach einer Woche Stehenlassens hatte die Lösung und der Niederschlag eine weiße Färbung angenommen; als nur noch Spuren der schwarzbraunen Färbung zurückgeblieben waren, wurde das Rohr geöffnet und das Ammoniak durch Absaugen durch Schwefelsäure entfernt.

Der entstandene Niederschlag ist in Wasser und Alkalien leicht löslich. Die wäßrige Lösung der neuen Verbindung scheidet nach Zugabe von Säure amorphe Niederschläge aus. Nach Zugabe von Jod wird die Lösung rötlich braun und durch Essigsäure wird dann ein schwerer dunkelgefärbter Niederschlag gefällt; in demselben kann das Platin und der Stickstoff, nicht aber das Jod bestimmt werden, da letzteres beim Erhitzen der Verbindung mit Soda sich verflüchtigt, infolge der leichten Zersetzlichkeit derselben. Mit K_2PtCl_4 bildet die Lösung einen grünlichen Niederschlag.

Ogleich die Produkte nicht in völlig reinem Zustande dargestellt worden sind, da dieselben aus Wasser schlecht kristallisieren, so führen wir doch einige Analysenresultate der letzten zwei Verbindungen an. Es ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, diese Verbindungen durch fraktionierte Fällung aus alkalischen Lösungen in reinem Zustande darzustellen und endgültig deren Natur festzustellen.

Die Analyse der Jodverbindung:

0,15938 g Substanz gaben 0,0546 g Pt.
0,18504 g „ „ 14 cm³ N₂ bei 16° und 741 mm.

Gefunden Pt 34,15% N 8,71%.

Das Verhältnis Pt : N = 175 : 622 = 2 : 7.

Die Analyse der Chlorplatinatverbindung:

0,1903 g Substanz gaben 0,1218 g Pt.
0,23593 g „ „ 0,23281 g AgCl.

Gefunden Pt 64,01% Cl 29,65%.

Das Verhältnis Pt : Cl = 33 : 83 = 3 : 8 oder 2 : 5.

*Leningrad, Anorg.-chem. Laboratorium der Universität und Platin-
institut der Akademie der Wissenschaften*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Mai 1929.

Die Raumerfüllung von Metallalkylen.

Von W. HERZ.

Nach R. LORENZ¹⁾ wird die Raumerfüllung der Stoffe beim absoluten Nullpunkt (im Sinne der übereinstimmenden Zustände) ψ_0 zu 0,4668 gefunden, und in einer späteren Untersuchung haben LORENZ und ich²⁾ gezeigt, daß die Theorie von CLAUSIUS-MOSOTTI zu nicht allzu abweichenden Zahlen für die Raumerfüllung führt; die von uns aus dem Brechungsquotienten n_0 nach der Formel

$$\psi_0 = \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}$$

berechneten Werte liegen im Mittel bei etwa 0,33.

In den letzten Jahren sind die Brechungsquotienten der Metallalkylverbindungen Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen³⁾, und es erschien von Interesse, bei diesen Verbindungen, die anders als die von LORENZ und mir früher geprüften Stoffe gebaut sind, die Raumerfüllungszahlen gleichfalls nach unserer Formel für ψ_0 zu ermitteln. Da die Brechungsquotienten beim absoluten Nullpunkte natürlich nicht bestimmt sind, müssen sie berechnet werden, wozu die Gleichung der Molrefraktion

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$$

benutzt werden kann. Aus den bekannten Angaben von R (z. B. bezogen auf die D -Linie) in den erwähnten Abhandlungen über die

¹⁾ R. LORENZ, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, Leipzig 1922, S. 102.

²⁾ R. LORENZ und W. HERZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 127 (1923), 205.

³⁾ GRÜTTNER und KRAUSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50 (1917), 1802, 1808, Lieb. Ann. 415 (1918), 338; KRAUSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50 (1917), 1813, 59 (1926), 935; KRAUSE und FROMM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59 (1926), 931; TABERN, ARNDORFF und DENNIS, Journ. Am. Chem. Soc. 47 (1925), 2039.

Brechungsquotienten¹⁾, den Molgewichten M der Metallalkyle und ihren Nullpunktsdichten d_0 ergibt sich

$$n_0 = \sqrt{\frac{M + 2 d_0 R}{M - d_0 R}}$$

Zur Feststellung von d_0 dient die Gleichung von LORENZ²⁾

$$d_0 = d \left(0,77 + 0,64 \frac{T}{T_s} \right),$$

worin d die Dichte der Flüssigkeit bei der Temperatur T und T_s den Siedepunkt (beide in absoluter Zählung) unter normalem Druck bedeuten. In den meisten Fällen ist der normale Siedepunkt der Metallalkyle nicht gemessen, sondern nur ein Siedepunkt unter vermindertem Druck und zwar bei 13 mm Quecksilber oder ganz nahe dabei. Aus diesem letzteren ϑ folgt die normale Siedetemperatur³⁾ T_s nach

$$\frac{\vartheta}{T_s} = 0,77.$$

Die nachfolgende Tabelle dürfte ohne weiteres verständlich sein.

	T	d	T_s	d_0	M	R	n_0	ψ_0
Di-n-propylzink	293,4	1,1049	417,1	1,348	151,5	39,26	1,618	0,350
Di-i-butylzink	289,7	1,0085	426,2	1,220	179,5	48,78	1,577	0,331
Di-i-amylzink	292,2	0,9958	487,3	1,145	207,6	58,20	1,555	0,321
Dimethylcadmium	291,1	1,9846	378,7	2,500	142,5	24,04	1,786	0,422
Diäthylcadmium	291,3	1,6564	437,9	1,988	170,5	33,68	1,715	0,393
Di-n-propylcadmium	290,8	1,4201	463,9	1,662	198,5	43,12	1,642	0,361
Di-n-butylcadmium	292,7	1,3056	489,2	1,501	226,5	52,35	1,611	0,347
Di-i-butylcadmium	291,2	1,2693	472,3	1,472	226,5	52,46	1,597	0,341
Di-i-amylcadmium	292,2	1,2210	512,6	1,380	254,6	61,71	1,584	0,335
Dimethylquecksilber	290,0	3,0855	365,2	3,949	230,7	23,72	1,747	0,406
Diäthylquecksilber	290,1	2,4685	428,8	2,962	258,7	33,26	1,687	0,381
Tetraäthylgermanium	303,2	0,9818	435,7	1,198	188,8	50,48	1,554	0,320
Tetra-n-propylgermanium	290,7	0,9538	498,2	1,087	244,8	68,04	1,516	0,302
Tetra-i-amylgermanium	290,2	0,9151	567,1	1,007	357,0	106,25	1,511	0,300

¹⁾ Vgl. Physikalisch-chemische Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL, Ergänzungsband 1927, S. 530—533.

²⁾ R. LORENZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 94 (1916), 240.

³⁾ JORISSEN, Chem. Weekbl. 14 (1917), 665, Z. anorg. u. allg. Chem. 104 (1918), 157; J. J. VAN LAAR, Chem. Weekbl. 14 (1917), 809; P. WALDEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 112 (1920), 225.

	T	d	T_s	d_0	M	R	n_0	ψ_0
Tetraäthylzinn	292,9	1,1988	456,1	1,415	234,9	54,91	1,576	0,331
Tetra-n-propylzinn	293,4	1,1065	505,4	1,261	290,9	74,00	1,554	0,320
Tetra-i-butylzinn	296,2	1,0540	540,5	1,180	347,0	92,56	1,545	0,316
Tetramethylblei	293,2	1,9952	383,2	2,514	267,3	40,18	1,680	0,378
Tetraäthylblei	293,2	1,6528	461,3	1,950	323,4	59,44	1,636	0,358
Tetra-n-propylblei	293,2	1,4419	518,4	1,629	379,4	78,60	1,590	0,338

Die ψ_0 -Werte zeigen, daß auch bei den Metallalkylen die aus dem optischen Verhalten berechneten Raumerfüllungszahlen mit den bei anderen Körperklassen von R. LORENZ und mir gefundenen Zahlen übereinstimmen. Innerhalb jeder Reihe der Alkylverbindungen eines Metalls werden die Raumerfüllungszahlen mit wachsendem Molgewicht der organischen Gruppen kleiner; dagegen ist bei den entsprechenden Alkylverbindungen verschiedener homologer Metalle mit steigendem Atomgewicht eine Vergrößerung der Raumerfüllungszahlen verbunden; dabei bildet allerdings das Quecksilber eine Ausnahme, indem seine Raumerfüllungszahlen unter denen des Cadmiums liegen.

Daß das Sinken der Raumerfüllungszahlen mit wachsendem Molgewicht der organischen Gruppen nicht allein auf die Verbindungen mit gleichen Radikalen beschränkt ist, sondern ebenso auch bei gemischten Verbindungen auftritt, lehren die folgenden Beispiele:

	T	d	T_s	d_0	M	R	n	ψ_0
Tetraäthylblei	293,2	1,6528	461,3	1,950	323,4	59,44	1,636	0,358
Triäthyl-n-propylblei . . .	293,2	1,5886	478,2	1,843	337,4	64,19	1,619	0,351
Diäthyl-di-n-propylblei . .	293,2	1,5331	491,2	1,763	351,4	69,04	1,609	0,346
Äthyl-tri-n-propylblei . .	293,2	1,4858	506,8	1,694	365,4	73,77	1,600	0,342
Triäthylmethylblei	293,2	1,7130	444,4	2,038	309,3	54,70	1,640	0,360
Triäthyl-n-propylblei . . .	293,2	1,5886	478,2	1,843	337,4	64,19	1,619	0,351
Triäthyl-n-butylblei	293,2	1,5292	495,1	1,758	351,4	68,97	1,607	0,345
Ditriäthylzinn	291,0	1,3795	564,6	1,517	411,6	93,24	1,601	0,343
Bisdiäthyl-n-propylzinn . .	288,5	1,3358	570,1	1,456	439,7	102,55	1,594	0,339
Bisdiäthyl-i-butylzinn . .	293,0	1,2919	587,3	1,408	467,7	111,08	1,583	0,334

Isomere Verbindungen, bei denen verschiedene Radikale zur gleichen Gesamtformel vereinigt sind, zeigen meist geringe Unterschiede in den Raumerfüllungszahlen, wofür das folgende Paar noch

als Beispiel dienen kann (vgl. auch Di-n-butylcadmium und Di-i-butylcadmium).

	T	d	T_s	d_0	M	R	n_0	ψ_0
Tetra-n-propylblei . . .	293,2	1,4419	518,4	1,629	379,4	78,60	1,590	0,338
Tetra-i-propylblei . . .	293,2	1,4504	509,4	1,658	379,4	79,87	1,613	0,348

*Breslau, Universität, Physikalisch-chemische Abteilung, den
7. Juni 1929.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juni 1929.

Zur Frage über die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme.

VON VALENTIN KIREJEW.

Mit einer Figur im Text.

Um die Temperaturabhängigkeit der molekularen Verdampfungswärme L zu bestimmen, ist die Untersuchung der Abhängigkeit der Größe des Koeffizienten L/RT (welchen wir im weiteren durch K bezeichnen werden) von der reduzierten Temperatur $\tau = \frac{T}{T_k}$ eine sehr bequeme Methode. In dieser Abhandlung wollen wir durch diese Methode eine einfachste Beziehung bekommen.

Vor einigen Jahren zeigte W. HERZ¹⁾, daß die Größe l/T , wo l die spezifische Verdampfungswärme bei Temperatur T ist, für eine große Zahl von Stoffen eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur bei großen Temperaturintervallen hat. So ist diese Gesetzmäßigkeit auch für den Koeffizienten anwendbar.

Die Größen K von verschiedenen normalen Stoffen sind nach HERZ in übereinstimmenden Zuständen miteinander proportional. Wenn wir aus den Daten von W. HERZ²⁾ die Größe $dK/d\tau$ berechnen werden, welche wir nach der betrachteten Gesetzmäßigkeit für einen gegebenen Stoff als konstant annehmen können, so bekommen wir die Tatsache, daß auch $dK/d\tau$ für verschiedene Stoffe den Größen des Koeffizienten K dieser Stoffe in einem übereinstimmenden Zustande $\tau = n$ angenähert proportional ist, so daß

$$\frac{dK}{d\tau} = -c K_n, \quad (1)$$

wobei für $n = 2/3$ ist $c = 2,30$.

In geometrischer Interpretation zeigt die Gleichung (1), daß wir in dem Diagramme $K = f(\tau)$ für die Größe K für verschiedene Stoffe eine Familie von Geraden bekommen werden, die alle im Punkte $\tau = 1,10$, $K = 0$ durchkreuzen.

¹⁾ W. HERZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 124 (1922), 56.

²⁾ W. HERZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 157 (1926), 382.

Die Gleichung dieser Familie von Geraden kann in allgemeiner Form durch

$$K = a(1,10 - \tau) \quad (2)$$

dargestellt werden, wo die individuelle Konstante der gegebenen Stoffe a leicht durch die Gleichung

$$a = \frac{K_s}{1,10 - \tau_s} \quad (3)$$

durch die Größen K_s und τ_s im Siedepunkt bestimmt werden kann.

Diese Gleichung kann zum Zwecke der Temperaturabhängigkeit des Koeffizienten K und schließlich auch der Verdampfungswärme L in Grenzen der Anwendbarkeit der linearen Gesetzmäßigkeit von HERZ und unserer Annahme (1) benutzt werden. Für praktische Rechnungen können wir ihr eine andere Form

$$L = bT - cT^2 \quad (2')$$

geben, wo

$$b = 1,10 Ra \text{ und } c = \frac{Ra}{T_k} \quad (3')$$

Die Gleichung (2) ist sehr einfach und hat keine Parameter, außer den T_s , T_k und L_s , wobei der letztere für die normalen Stoffe durch die Formel von KISTIAKOWSKY

$$K_s = \ln(82,07 T_s) \quad (4)$$

bestimmt werden kann.

Was den Parameter T_k betrifft, so kann er auch ausgeschlossen sein, wenn die Größen der Verdampfungswärmen bei irgendwelchen zwei Temperaturen der geradlinigen Anteile bekannt sind. Jedoch ist es in diesem Falle einfacher, eine gewöhnliche Gleichung der Geraden durch zwei Punkte (K_n , T_n) und (K_m , T_m) in folgender Form

$$K = \frac{K_n - K_m}{T_n - T_m}(T - T_n) + K_n \quad (5)$$

unmittelbar aus der Gesetzmäßigkeit von HERZ aufzustellen.

Die allgemeine Form der betrachteten Verhältnisse wird für verschiedene Stoffe durch die komplizierte Fig. 1 dargestellt, wo die Kurven von Pentan, Hexan, Benzol und Oktan nach den Daten von HERZ¹⁾, von LAAR²⁾ und WINTER³⁾ gegeben werden. Die Kurven der anderen gewöhnlichen normalen Stoffe sind nicht in der Zeichnung dargestellt, weil sie alle in einem engen gestrichelten Zwischen-

¹⁾ W. HERZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 159 (1928), 134; 169 (1928), 173.

²⁾ J. J. VAN LAAR, „Die Zustandsgleichung usw.“ Leipzig 1924, S. 259.

³⁾ R. M. WINTER, Journ. Physik. Chemistry 32 (1928), 32.

raum liegen. Aus der Figur können wir ersehen, daß die Verlängerungen der Geradlinigkeit aller dieser Kurven wirklich im Punkte $\tau = 1,10$ die Temperaturachse durchkreuzen.

Die punktierten Kurven von assoziierten Stoffen sind nach den Daten von OSBORNE und von DUSEN¹⁾ für Ammoniak, von SCHULE²⁾ für Wasser und von HERZ³⁾ für Alkohol dargestellt. Im allgemeinen zeigen diese Kurven auch keine großen Abweichungen vom all-

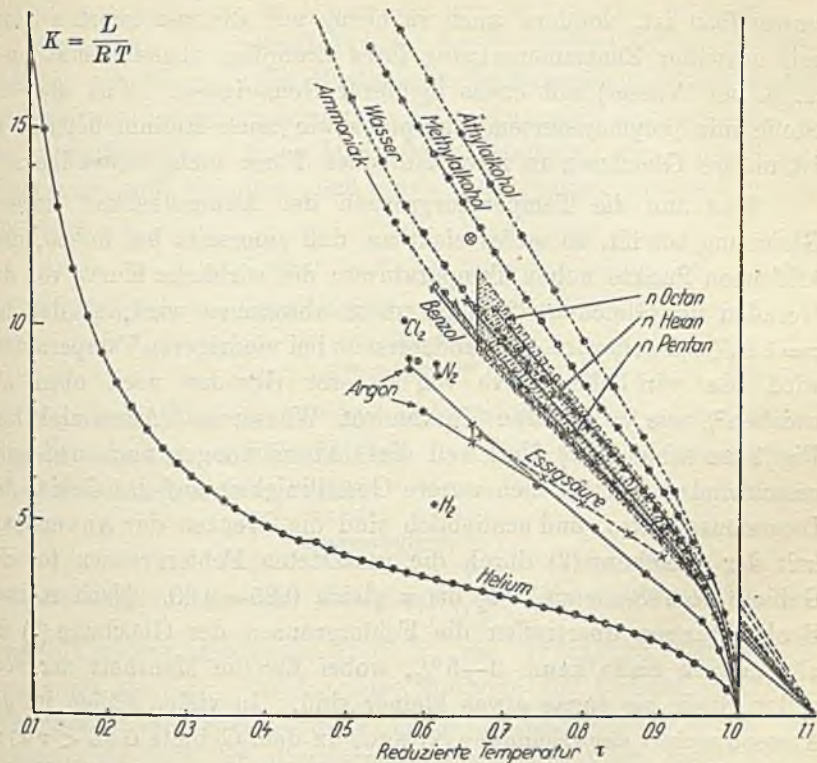


Fig. 1.

gemeinen Bilde, eine Konvexität der Kurve von Wasser bei $0,75 < \tau < 0,85$ ausschließend.

Eine viel größere Abweichung zeigt die Kurve von Helium, die nach den von VAN LAAR⁴⁾ berechneten Daten für L dargestellt ist. Eine

¹⁾ N. S. OSBORNE u. M. S. VAN DUSEN, „Latent Heat of Vaporisation of Ammonia“, Scientific Papers of Bureau of Standards USA No. 315 (1917).

²⁾ Nach den Tabellen in BRAND's „Thermodynamik“ 2. Teil (russische Auflage, Moskau 1923).

³⁾ W. HERZ, l. c.

⁴⁾ J. J. VAN LAAR, Proc. Kon. Akademie van Wetenschapen te Amsterdam 29 (1926), 1305.

ganz besondere Stelle besitzt auch die Kurve von Essigsäure, die als gewöhnlicher Vertreter der Stoffe mit polymerisiertem Dampfe¹⁾ betrachtet werden kann. Die Lage und Richtung derselben zeigt klare Verschiedenheit, obgleich die gesamte Geradlinigkeit im allgemeinen erhalten wird.

Aus der Betrachtung aller dieser Beziehungen können wir schließen, daß die Gleichung (2) nicht nur für die normalen Stoffe anwendbar ist, sondern auch in bezug auf die assoziierten Stoffe mit normaler Zusammensetzung ihres Dampfes, obgleich manchmal (z. B. bei Wasser) mit etwas kleinerer Genauigkeit. Was aber die Stoffe mit polymerisiertem Dampfe sowie auch Helium betrifft, so ist unsere Gleichung in ihrer einfachen Form nicht anwendbar.

Was nun die Temperaturgrenzen der Anwendbarkeit unserer Gleichung betrifft, so ist es sichtbar, daß einerseits bei hohen, dem kritischen Punkte nahen Temperaturen, die wirkliche Kurve von der Geraden der Gleichung (2) nach unten abweichen wird, so daß bei $\tau = 1,0$ $K = 0$ sein wird, und andererseits bei niedrigeren Temperaturen wird die wirkliche Kurve von unserer Geraden nach oben abweichen²⁾, wie es auf den Kurven von Wasser und Ammoniak laut Fig. 1 zu sehen ist.³⁾ Und weil diese Abweichungen nach und nach verschwinden, bezieht sich unsere Geradlinigkeit auf das Gebiet des Inversionspunktes, und schließlich sind die Grenzen der Anwendbarkeit der Gleichung (2) durch die gestatteten Fehlergrenzen für die Gebiete vom Siedepunkt τ_s bis τ gleich 0,85—0,90. Nach meinen Beobachtungen übertreffen die Fehlergrenzen der Gleichung (2) im allgemeinen Falle kaum 3—5%, wobei für die Mehrheit der normalen Stoffe sie sogar etwas kleiner sind. In vielen Fällen ist die Anwendbarkeit der Gleichung (2) auch in dem Gebiete $0,56 < \tau < \tau_s$ nicht sehr verkleinert, z. B. für Benzol sind bei $\tau = 0,56$ die Abweichungen ungefähr 5—6%.

¹⁾ Zu dieser Gruppe zähle ich die Essig-, Ameisen- und Propionsäure und auch einige Nitrile, obwohl die letzteren die normalen Werte der TROUTON'schen Koeffizienten besitzen. (Vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. 157 (1926), 138.

²⁾ Die Gleichung (2) führt zu einem Maximum von L bei $\tau = 0,55$, was sichtbar im allgemeinen Falle unrichtig ist.

³⁾ Eben solche Kurven für normale Stoffe bei niedriger Temperatur zeigt auch die Zusammenstellung der Fig. 1 der Daten von ROTH, NAESER und MÜLLER; sowie auch die Daten von FAUST und LITTMANN, die die Größen der Verdampfungswärme von mehreren verschiedenen Stoffen bei Temperaturen in Gebieten von 20° C bestimmt haben (vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL'sche Physik-Chem. Tabellen, 1. Ergänzungsband S. 805).

Was die Größe der molekularen inneren Verdampfungswärme λ betrifft, so können wir für den Koeffizienten $B = \frac{\lambda}{RT}$ für gewöhnliche normale Stoffe eine Gleichung

$$B = \frac{B_s}{1,07 - \tau_s} (1,07 - \tau) \quad (6)$$

aufstellen, die analog der Gleichung (2) ist. Diese Gleichung kann auch den entsprechenden Umgestaltungen unterworfen werden.

Aus anderen Anwendbarkeiten der betrachteten Beziehungen schließen wir hier auf die Möglichkeit der Benutzung derselben bei der Untersuchung der molekularen Wärmekapazität der koexistierenden dampfflüssigen Phasen längs der Sättigungskurve c'_f und c'_a . Wenn man sich erinnert, daß nach den thermodynamischen Bedingungen

$$c'_a - c'_f = \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} \quad (7)$$

ist, so bekommen wir nach Gleichung (2)

$$c'_a - c'_f = \frac{aRT}{T_k} = aR\tau, \quad (8)$$

wo die Größe a durch die Gleichung (3) bestimmt werden kann. Ich will hier über die Genauigkeit und das Anwendbarkeitsgebiet dieser Gleichung nicht sprechen.

Zusammenfassung.

Die Untersuchung der Funktion $\frac{L}{RT} = K = f(\tau)$, wo L die molekulare Verdampfungswärme und τ die reduzierte Temperatur sind, kann als eine sehr bequeme Methode zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme dienen, die ein anschauliches Bild der allgemeinen Gesetzmäßigkeiten dieser Funktion zeigt.

So wird es für die Temperaturgebiete $\tau_s < \tau < 0,90$ möglich sein, eine angenäherte Gesamtformel für verschiedene Stoffe in linearer Form

$$K = \frac{K_s}{1,10 - \tau_s} (1,10 - \tau) \quad (2)$$

abzuleiten, welche andere individuelle Konstanten als die Größen L_s und τ_s im Siedepunkte nicht enthalten.

Moskau, Woronzowo Pole, Karpow-Institut für Chemie, den 30. Dezember 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Februar 1929.

Die Darstellung und die Eigenschaften eines Bromoxydes.

VON BERNARD LEWIS und H. J. SCHUMACHER.

Einleitung.

Zur Deutung von Versuchen über die Kinetik der Reaktion zwischen Brom und Ozon bei Temperaturen oberhalb 20° mußten wir die Bildung von Zwischenprodukten annehmen. Bei Versuchen, die bei tieferer Temperatur ausgeführt wurden, wurde sogar die Bildung eines Beschlages festgestellt(1, 2). Da die Versuche mit reinstem, trockenem Brom und annähernd 100%igem Ozon ausgeführt wurden, mußten die Zwischenprodukte bzw. der weiße Beschlag als ein Bromoxyd angesehen werden. Wir haben nun die Bildung des Bromoxydes, seine Existenzbedingungen und Eigenschaften näher untersucht.

Die Darstellung des festen Bromoxydes.

Apparatur: Als Reaktionsgefäß dienten Gefäße, Kugeln oder Zylinder, aus Glas und Quarz, die einen kapillaren Ansatz hatten, der zu einem BODENSTEIN'schen Quarzmanometer und durch ein T-Stück zu einem Platinventil führte. Von diesem Ventil aus führte ein System von Leitungen und Ventilen zu Vorratsgefäßen mit Brom und Ozon und zu einem System von Absorbern und Pumpen. Infolge des Arbeitens mit Brom und Ozon durften keine gefetteten Hähne verwendet werden, da sonst leicht Explosionen auftreten, auch Reaktionen statthaben, die die Bildung eines festen Bromoxydes verhindern. An Stelle der Hähne wurden Membranventile verwendet, die sich stets beim Arbeiten mit Halogenen, Stickoxyden und Ozon bewährt haben.

Die verwendeten Gase: Das Ozon wurde nach der Methode von RIESENFELD und SCHWAB(3) dargestellt und konzentriert. Die hierzu verwendete Apparatur ist in einer früheren Arbeit beschrieben(4) [vgl. auch (2)]. Das Brom war reinstes Brom, zur Analyse von KAHLBAUM, das im Vakuum über P_2O_5 in das Vorratsgefäß destilliert wurde.

Die Versuche: Zur Darstellung des Bromoxydes verfährt man am besten so, daß man bei -5 bis $+10^{\circ}$ C zu 3—15 mm Brom die 10—15fache Menge Ozon zugibt. Die Drucke lassen sich am Quarzmanometer ablesen. Nach kurzer Zeit setzt sich dann an den Wänden ein weißer Beschlag ab, und zwar geht die Beschlagbildung von einer Anzahl von Zentren aus, von denen sie sich über die ganze Wand verbreitet. Die Beschlagbildung ist bei -5° etwa nach 1—2 Std. und bei $+10^{\circ}$ C in 5—10 Min. beendet. Bedingung für das Eintreten der festen Oxydbildung ist größte Reinheit der Gefäßwand und der Gase. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so setzt sich kein oder nur wenig Beschlag ab, doch tritt ein schneller Ozonzerfall ein, der bisweilen in Explosionen ausartet.

Die angegebenen Temperaturen und die Mengen an Brom und Ozon müssen ziemlich genau eingehalten werden. Die Oxydbildung geht nämlich bei zu tiefen Temperaturen nur sehr langsam vonstatten, bei höheren Temperaturen dagegen, etwa bei 20° C, treten heftige Explosionen auf, desgleichen treten Explosionen auf, wenn man zu viel Brom oder Ozon verwendet. Die fünffache Menge an Ozon muß man nehmen, weil während der Zeit, in der die Oxydbildung statthat, infolge von Reaktionen der hierbei auftretenden Zwischenprodukte mit Ozon ungefähr die 2—3fache Menge an Ozon zerfällt und das Oxyd zu seiner Bildung ebenfalls für 1 Brom annähernd 2 Ozon gebraucht. Schließlich ist das Oxyd nur bei Gegenwart von Ozon beständig, so daß also bei den angegebenen Temperaturen stets Ozon im Überschuß vorhanden sein muß. Ist kein Ozon mehr oder sind nur noch wenige Millimeter hiervon im Gasraum vorhanden, so verschwindet der Beschlag innerhalb von 2 bis 3 Minuten vollständig. Gleichzeitig tritt die entsprechende Druckerhöhung, die dem Zerfall des Oxydes in Brom und Sauerstoff entspricht, auf. Das Oxyd zerfällt nicht in Brom und Ozon, sondern in Brom und Sauerstoff; denn es tritt beim Erwärmen keine auf dem Ozonzerfall beruhende Druckvermehrung auf.

Bei Anwesenheit von Ozon zerfällt das Oxyd langsam mit einer Geschwindigkeit, die seiner Masse proportional ist. Da sich bei Gegenwart von überschüssigem Ozon das Oxyd schnell zurückbildet, so bleibt die Menge des Oxydes konstant, der Zerfall macht sich nur durch den Verbrauch von Ozon bemerkbar. Es tritt Druckerhöhung durch Sauerstoffbildung auf.

Will man das Oxyd längere Zeit halten, so muß man es stark

kühlen. Unterhalb von -80°C ist es tagelang, auch bei Abwesenheit von Ozon, haltbar.

Das Oxyd tritt in zwei Modifikationen auf, deren Umwandlungspunkt bei $-35 \pm 3^{\circ}\text{C}$ liegt. Durch mehrstündiges Abkühlen auf -40°C erhält man das Oxyd in feinen, weißen Nadeln, die erheblich beständiger sind als die andere Modifikation, deren Kristalle schneeflockenartigen Bau zeigen. Hat man ein Gemisch beider Modifikationen, so verschwindet bei Abwesenheit von Ozon die eine Modifikation schnell, während die andere feinkristalline noch bei null Grad mit meßbarer Geschwindigkeit zerfällt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit der beiden Modifikationen ist gering. Der sensibilisierte Ozonzerfall verläuft bei Anwesenheit der einen oder anderen Modifikation als Wandbeslag mit der gleichen Geschwindigkeit.

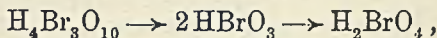
Die prozentige Zusammensetzung des Oxydes haben wir in der Weise bestimmt, indem wir das Oxyd auf etwa -100°C abkühlten, dann überschüssiges Ozon und Sauerstoff mit der Diffusionspumpe abpumpten, und sodann das Oxyd durch Erwärmen zerstörten und den Enddruck bestimmten. Da der Bromdruck bekannt war, ließ sich hieraus ohne weiteres das Verhältnis Brom : Sauerstoff bestimmen.

Wir haben dann noch das Oxyd in Wasser gelöst und die Eigenschaften der Lösung bestimmt. Wir haben das so gemacht, daß wir zunächst das Oxyd sich in einem zylindrischen Gefäß mit kapillarem Ansatz bilden ließen, dann ausfroren, Ozon und Sauerstoff abpumpten, hierauf das Gefäß von der Apparatur abschmolzen und unter Wasser öffneten. Es zeigte sich, daß sich das Oxyd leicht in Wasser unter Bildung einer farblosen Lösung auflöste. Die Lösung enthielt kein freies Brom, ein Zeichen dafür, daß die Oxydbildung quantitativ vonstatten geht, und die Auflösung in Wasser ohne Zerfall verläuft. Desgleichen waren keine Bromionen vorhanden. Die Titration mit Baryt zeigte, daß mehr Wasserstoffionen vorhanden waren als dem Brom entspricht. Aus stark saurer KJ-Lösung schied die wäßrige Lösung Jod aus und zwar besonders gut beim Erwärmen. Die Jodabscheidung schien autokatalytisch anzulaufen. Der Oxydationswert der Lösung wurde durch Titration des ausgeschiedenen Jods bestimmt. Die folgende Tabelle gibt die Resultate wieder. Es bedeutet Br_2 die Anzahl Millimeter Brom, mit denen der Versuch ausgeführt wurde, $\text{Br}_2 : \text{O}_2$ (Gasanalyse) den aus der Gasanalyse für dies Verhältnis gefundenen Wert; $\text{H} : \text{Br}$ das durch Titration mit Baryt gefundene Verhältnis von Wasserstoffionen zu Brom;

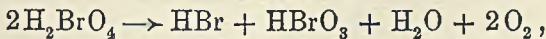
$\text{Br}_2 : \text{O}_2$ (Oxydationswert) den durch Titration des aus saurer KJ-Lösung ausgeschiedenen Jods bestimmten Oxydationswert im Verhältnis zum Brom.

Gasanalyse			Oxydationswert	
Br_2	$\text{Br}_2 : \text{O}_2$	$\text{Br} : \text{H}$	$\text{Br}_2 : \text{O}_2$	
6,1	1 : 2,83	—	—	
5,6	1 : 2,70	—	—	
9,4	1 : 2,70	—	—	
7,9	1 : 2,69	—	—	
7,8	1 : 2,70	—	—	
6,7	1 : 2,69	1 : 1,40	1 : 2,69	
7,8	1 : 2,67	1 : 1,35	1 : 2,43	
8,6	1 : 2,71	1 : 1,39	1 : 2,55	
		1 : 1,21		1 : 2,25
		1 : 1,32		
Mittel:	1 : 2,70	1 : 1,34	1 : 2,48	
Formel:	$(\text{Br}_3\text{O}_8)_n$		$\text{H}_4\text{Br}_3\text{O}_8$	
Berechnet:	1 : 2,67	1 : 1,33	1 : 2,33	

Dem Oxyd kommt hiernach die Formel $(\text{Br}_3\text{O}_8)_n$ zu, während sich bei der Auflösung in Wasser nach den gefundenen Werten eine Säure von der Zusammensetzung $\text{H}_4\text{Br}_3\text{O}_8$ zu bilden scheint. Nach der Zusammensetzung des Oxydes sollte man jedoch eine Säure von der Formel $\text{H}_4\text{Br}_3\text{O}_{10}$ erwarten. Es ist nun sicher, daß derartige komplizierte Säuren nicht beständig sind. Nimmt man folgenden Zerfall an:



so erhält man also neben der ziemlich beständigen Bromsäure eine Säure, die in Analogie zu ähnlich gebauten Säuren, z. B. H_2MnO_4 sicher in saurer Lösung weiter zerfällt. Geht dieser Zerfall unter Entwicklung von Sauerstoff vonstatten, etwa folgendermaßen



so erhält man Resultate, die mit dem gefundenen Oxydationswert in Einklang stehen.

Zum Schluß möchten wir noch erwähnen, daß man zur Deutung der kinetischen Versuche bei höheren Temperaturen und gewisser Erscheinungen, die bei Explosionen von Ozon-Brom-Gemischen auftreten, die Annahme der Bildung gewisser, gasförmiger Zwischenprodukte — dies können aber nur Bromoxyde sein — machen muß, die mit Ozon weiter reagieren. Die Isolierung bzw. die nähere Identifizierung dieser gasförmigen Bromoxyde ist uns nicht gelungen.

Zusammenfassung.

1. Es wird erstmalig ein Bromoxyd präparativ aus Brom und Ozon dargestellt.

2. Dem Bromoxyd kommt die Formel $(\text{Br}_3\text{O}_8)_n$ zu.

3. Es werden die Existenzbedingungen des Bromoxydes, seine Eigenschaften und die der wäßrigen Lösung beschrieben.

4. Es wird auf die Existenz eines weiteren, gasförmigen Bromoxydes hingewiesen, daß aber in Gegenwart von Ozon nicht beständig ist.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die den einen von uns bei den Untersuchungen unterstützte, danken wir hierfür. Herrn Prof. Dr. M. BODENSTEIN, der uns die Institutsmittel zur Verfügung stellte, danken wir ebenfalls.

Literatur.

- 1) B. LEWIS u. H. J. SCHUMACHER, Z. phys. Chem. Abt. A, 138 (1928), 462. — 2) B. LEWIS u. H. J. SCHUMACHER, Z. Elektrochem., Sonderheft der Bunsen-tagung; Z. Phys. Chem., Abt. A, erscheint demnächst. — 3) E. H. RIESENFELD u. G. M. SCHWAB, Ber. 55 (1922), 2088. — 4) H. J. SCHUMACHER u. G. SPRENGER, Z. Phys. Chem. 136 (1928) 77.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juni 1929.

Die Herstellung dichroitischer Gold-Gelatinefilms.

VON P. A. THIESEN.

Nach Versuchen von AMBRONN und ZSIGMONDY¹⁾ werden anisodimensionale Goldteilchen, wenn sie in Gelatine eingebettet sind, durch deren Dehnung gleichsinnig orientiert und zeigen Dichroismus.

Es war bisher nicht leicht, Gold-Gelatinefilms herzustellen, an denen der Dichroismus überzeugend demonstriert werden kann. Die Schwierigkeit lag an der Herstellung von Goldhydrosolen mit Teilchen, die von der Würfelform erheblich abweichen.

Ein Weg zur Erzeugung anisodimensionaler Goldteilchen ultramikroskopischer Dimensionen wurde gefunden bei der Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der spontanen Keimbildung bei der Entstehung von Goldhydrosolen.²⁾ Es zeigte sich dort, daß u. a. Natriumcitrat im goldchloridhaltigen Reduktionsgemisch vorhandene Goldkeime nur wenig heranwachsen ließ, dabei aber selbst die Entstehung vieler neuer Keime veranlaßte. Angewandt wurde folgendes Reduktionsgemisch:

100 cm ³ Wasser (im Goldkühler kondensiert)	} 10 cm ³ Natriumcitrat, enthaltend 3 Milliäquivalente Natrium-Citrat.
1 cm ³ Goldchlorid-Chlorwasserstoffsäure (3 g Au in 1000 cm ³)	
0,5 cm ³ Natriumcarbonatlösung 0,18 n	
5 cm ³ Phosphorgoldhydrosol (Au _P) ³⁾	

Im Verlauf von 7 Tagen entstand beim Stehen im Dunkeln bei Zimmertemperatur ein rotviolettes, sehr schwach getrübbtes Hydrosol, dessen Teilchen so fein waren, daß sie im Immersions-Ultramikroskop eben sichtbar waren. Ihre Farbe war durchweg braun. Bei der geringen Größe hätte man indes grüne Teilchen erwarten sollen, falls diese massiv erfüllt waren und von der Würfelform nicht erheblich abwichen.

Auffallend waren die violetten und purpurnen Farbtöne bei derart feinteiligen Hydrosolen. Eine Beimengung eines kolloiden

¹⁾ AMBRONN u. ZSIGMONDY, Ber. d. kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig, 51 Math.-phys. Kl. naturw. Teil, S. 13—15 (1899).

²⁾ THIESEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 180, 57—64 (1929).

³⁾ Vgl. ZSIGMONDY u. THIESEN, Das kolloide Gold, Kap. 6.

Goldoxydes kam nicht in Betracht (negative Ammoniakprobe), jedoch lag teilweise Aggregation sehr feiner Keime zu relativ kleinen Sekundärteilchen im Bereich der Möglichkeit und hätte den beobachteten Farbton der Hydrosol und auch die braune Farbe der kleinen Teilchen erklären können.

Diese Erscheinungen könnten aber auch auf die Bildung nicht kubischer, anisodimensionaler Partikeln von Blättchen- oder Stäbchenform zurückgeführt werden.

Um zu entscheiden, ob derartige Teilchen in den letztgenannten Hydrosolen vorlagen, wurden diese zur Färbung eines Gelatinehäutchens verwendet.

Zur Herstellung des Gelatinehäutchens wurden in rund 100 cm³ des Hydrosols etwa je 0,2 g Gelatine gelöst. Das gelatinehaltige Präparat wurde dann bis zur Trockene eingedampft und die zurückbleibende trockene Goldgelatine mit reinem Wasser bedeckt. Darin quoll das Präparat und gab seine Salze an das Wasser ab. Dieses wurde öfter gewechselt, um die Goldgelatine möglichst weitgehend von den beigemengten Elektrolyten zu befreien. Schließlich wurde das gequollene Präparat auf dem Wasserbade geschmolzen und auf eine leicht eingefettete Glasplatte ausgegossen. Nach dem Festwerden wurde es vor Staub geschützt an der freien Atmosphäre vorsichtig eintrocknen lassen, bis es etwa die Konsistenz von Kautschuk hatte. Das Gelatinehäutchen wurde nun abgelöst und sehr langsam und vorsichtig um mehr als das Doppelte der Anfangslänge gedehnt. Zur Dehnung wurde das Präparat zwischen zwei Metallbacken gespannt, die durch Schrauben mit geringer Gewindesteigung allmählich voneinander entfernt wurden. Der Film verblieb in gedehntem Zustande in diesem Apparat und wurde so getrocknet.

Die derart vorbehandelte Gelatine zeigte im polarisierten Lichte einen sehr eindeutigen und überraschend klaren Dichroismus von Rot nach Blau. Der Versuch ist leicht reproduzierbar und liefert in der Mehrzahl der Fälle auffallend schöne Präparate.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juni 1929.

Entropie und spezifische Wärme bei festen anorganischen Verbindungen.

Von W. HERZ.

Dem Gesetz von DULONG-PETIT bei den Elementen entspricht das NEUMANN-KOPP'sche Gesetz bei festen Verbindungen. Nachdem ich vor kurzem darauf hingewiesen habe, daß bei Elementen das Produkt aus der Entropie S bei 25° mal der dritten Wurzel aus der spezifischen Wärme s bei Zimmertemperatur nahezu konstant (Mittelwert 5) ist¹⁾, lag es nahe, zu untersuchen, wie die Größe $S \cdot \sqrt[3]{s}$ bei festen Verbindungen ausfällt. Die dazu nötigen spezifischen Wärmen habe ich den physikalisch-chemischen Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL und die Entropien meinen früheren Abhandlungen²⁾ entnommen.

	s	S	$S \cdot \sqrt[3]{s}$		s	S	$S \cdot \sqrt[3]{s}$
LiCl	0,2821	14,53	9,53	LiF	0,373	12,67	9,12
NaCl	0,2078	18,11	10,73	NaF	0,2614	16,25	10,39
KCl	0,1661	19,69	10,82	KF	0,2000	17,83	10,43
RbCl	0,1015	22,02	10,27	RbF	0,1155	20,16	9,82
CsCl	0,0747	23,33	9,83	CsF	0,0797	21,47	9,22
LiBr	0,1438	16,95	8,88	AgCl	0,0875	22,71	10,08
NaBr	0,1178	20,53	10,06	AgBr	0,0739	25,13	10,55
KBr	0,1033	22,11	10,37	AgJ	0,0555	26,51	10,11
RbBr	0,0744	24,44	10,28	HgCl	0,0529	24,56	9,22
CsBr	0,0583	25,75	9,98	HgJ	0,0358	28,36	9,35
LiJ	0,09843	18,33	8,46	CuJ	0,0634	24,94	9,94
NaJ	0,0822	21,91	9,53	TlCl	0,0528	24,62	9,24
KJ	0,0742	23,49	9,87	TlBr	0,052	27,04	10,09
RbJ	0,0582	25,82	10,01	AuJ	0,0478	28,31	10,27
CsJ	0,0478	27,13	9,80				

Alle binären Chloride zeigen für $S \cdot \sqrt[3]{s}$ nahezu den gleichen Wert, der etwa doppelt so groß ist wie die entsprechende Zahl, die ich früher für die Elemente gefunden hatte.

¹⁾ W. HERZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 284.

²⁾ W. HERZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 175 (1928), 245; 177 (1928), 116; 179 (1929), 277.

	s	S	$S \cdot \sqrt[3]{s}$		s	S	$S \cdot \sqrt[3]{s}$
MgCl ₂	0,1946	27,97	16,21	PbF ₂	0,07216	30,64	12,76
CaCl ₂	0,1642	29,46	16,13	PbCl ₂	0,06565	34,36	13,86
SrCl ₂	0,1199	31,79	15,68	PbBr ₂	0,05207	39,20	14,64
BaCl ₂	0,0896	33,13	14,82	PbJ ₂	0,0427	41,96	14,67
CaF ₂	0,2154	25,74	15,43	CuCl ₂	0,1383	30,84	15,95
HgCl ₂	0,0650	34,26	13,78	SnCl ₂	0,1016	32,70	15,26
HgJ ₂	0,0412	41,86	14,46	ZnCl ₂	0,1362	30,92	15,91

Auch bei diesen dreiteiligen Salzen sind die Werte von $S \cdot \sqrt[3]{s}$ ziemlich konstant, und zwar betragen sie etwa das Dreifache wie bei den Elementen.

	s	S	$S \cdot \sqrt[3]{s}$
AlF ₃	0,2294	32,40	19,83
AlCl ₃	0,188	37,98	21,76
AsCl ₃	0,1760	41,02	22,98

Von vierteiligen Haloiden sind mir nur die angeführten drei Fälle bekannt, bei denen $S \cdot \sqrt[3]{s}$ wiederum um einen Durchschnittswert herumgruppiert ist, der das Vierfache des Elementenwertes ist.

Ganz entsprechend verhalten sich die Sulfide, Selenide, Arsenide und Silicide. Ich gebe zuerst eine Zusammenstellung der zweiteiligen Sulfide und Silicide.

	s	S	$S \cdot \sqrt[3]{s}$		s	S	$S \cdot \sqrt[3]{s}$
CdS	0,0908	22,53	10,13	PbS	0,0508	24,36	9,01
CuS	0,1243	20,84	10,40	SnS	0,0836	22,70	9,93
FeS	0,1357	20,45	10,51	ZnS	0,1146	20,92	10,16
HgS	0,0515	24,26	9,03	FeSi	0,148	20,04	10,60
MnS	0,1392	20,40	10,57	NiSi	0,137	20,19	10,41
NiS	0,1248	20,60	10,30				

Die Produkte zeigen keine wesentlichen Abweichungen und — ebenso wie die binären Chloride — den doppelten Elementenwert.

Nun folgen dreiteilige Verbindungen:

	s	S	$S \cdot \sqrt[3]{s}$		s	S	$S \cdot \sqrt[3]{s}$
Ag ₂ S	0,0737	35,42	14,85	SnS ₂	0,1193	32,10	15,80
Cu ₂ S	0,120	32,28	15,97	FeAs ₂	0,0864	34,89	15,42
Ag ₂ Se	0,06847	38,11	15,59	Mg ₂ Si	0,232	26,13	16,06
Cu ₂ Se	0,1047	34,97	16,48	Ni ₂ Si	0,120	31,39	15,48
FeS ₂	0,1219	29,85	14,80				

Alle dreiteiligen Verbindungen weisen ziemlich genau den dreifachen Wert der Elemente für den Quotienten $S \cdot \sqrt[3]{s}$ auf.

Schließlich können zwei fünfteilige Verbindungen mit dem fünf-fachen Elementenwert angegeben werden:

	s	S	$S \cdot \sqrt[3]{s}$
Bi_2S_8	0,0600	58,16	22,74
Sb_2S_8	0,0850	54,94	24,16

Bei allen festen Verbindungen von gleicher Atomanzahl ist das Produkt aus der Entropie bei Zimmertemperatur (soweit sich der Rahmen dieser Entropieberechnung erstreckt) und der Kubikwurzel aus der spezifischen Wärme bei Zimmertemperatur nahezu konstant und etwa gleich dem Produkt aus der Anzahl der Atome in der Molekel und dem konstanten Wert von $S \cdot \sqrt[3]{s}$ für die festen Elemente.

Breslau, Universität, Physikalisch-chemische Abteilung, den 6. März 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juni 1929.

Aufruf für Bewerber um ein Stipendium aus der „van't Hoff-Stiftung“, zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie.

In Zusammenhang mit den Vorschriften der „VAN'T HOFF-Stiftung“, gegründet am 28. Juni 1913, wird folgendes zur Kenntnis der Interessenten gebracht:

Die Stiftung, welche in Amsterdam ihren Sitz hat, und deren Verwaltung bei der Königlichen Akademie der Wissenschaften liegt, hat den Zweck, jedes Jahr vor dem 1. März aus den Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Reflektanten haben sich vor dem, dem oben erwähnten Datum vorangehenden 1. November anzumelden bei der Kommission, welche mit der Festsetzung der Beträge beauftragt ist.

Diese Kommission ist zurzeit folgendermaßen zusammengesetzt:

A. F. HOLLEMAN, Vorsitzender; F. M. JAEGER; A. SMITS; J. P. WIBAUT, Schriftführer. Die Kommission hat die Befugnis, noch andere Mitglieder zur Mitbeurteilung der Anfragen zu ernennen, jedesmal für höchstens ein Jahr.

Die Namen derjenigen, welchen eine Unterstützung gewährt worden ist, werden öffentlich bekannt gemacht. Die Betreffenden werden gebeten, einige Exemplare ihrer diesbezüglichen Arbeiten der Kommission zuzustellen. Sie sind übrigens völlig frei in der Wahl, der Form oder des Organs, worin sie die Resultate ihrer Forschungen zu veröffentlichen wünschen, wenn nur dabei mitgeteilt wird, daß diese Untersuchungen mit Unterstützung der „VAN'T HOFF-Stiftung“ ausgeführt worden sind.

Die für das Jahr 1930 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr 1200 holl. Gulden. Bewerbungen sind eingeschrieben per Post mit detaillierter Angabe des Zweckes, zu welchem die Gelder (deren Betrag ausdrücklich anzugeben ist) benutzt werden sollen und der Gründe, weshalb die Betreffenden eine Unterstützung beantragen, zu richten an: Het Bestuur der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het „VAN'T HOFF-fonds“, Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam. Die Bewerbungen müssen vor dem 1. November 1929 eingelaufen und in lateinischen Buchstaben geschrieben sein.

Die Kommission der „van't Hoff-Stiftung“

A. F. HOLLEMAN, Vorsitzender.

J. P. WIBAUT, Schriftführer.