



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

UC-NRLF



B 3 959 102

CHEMISTRY
LIBRARY

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

CHEMISTRY
LIBRARY

1971



✓



Zeitschrift
für
Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. ABEGG-Breslau, J. M. VAN BEMMELN-Leiden, M. BERTHELOT-Paris,
B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen,
W. CROOKES-London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Berlin, W. GIBBS-
Newport, F. HABER-Karlsruhe, W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-
Berlin, S. M. JØRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Genf, K. KRAUT-
Hannover, F. W. KÜSTER-Charlottenburg, G. LUNGE-Zürich, J. W.
MALLET-Virginia, H. MOISSAN†-Paris, L. MOND-London, W. NERNST-
Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass., H. E. ROSCOE-London,
A. ROSENHEIM-Berlin, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-Lüttich,
T. E. THORPE-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**

in Göttingen

in Zürich.



Hamburg und Leipzig.

Verlag von **Leopold Voss.**

*Ausgegeben am 12. März 1907. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften.
von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—.
Einzelpreis dieses Heften M. 4.50.*

Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigefügt)

C. Engler u. H. Sieveking, Zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen und deren Sedimente. Mit 2 Figuren im Text. (26. Januar 1907.)	84
Boris N. Menshutkin, Über die Molekularverbindungen des Brom- und Jodmagnesiums mit Aldehyden, Ketonen und Acetalen. Mit 3 Figuren im Text. (23. Januar 1907.)	
Henry Bassett jr., Beiträge zum Studium der Calciumphosphate. (3. Februar 1907.)	
Henry Bassett jr., Beiträge zum Studium der Calciumphosphate. (3. Februar 1907.)	
W. Herz und Arthur Guttman, Über Wismutoxydulverbindungen I. (17. Februar 1907.)	
Otto Hauser, Notiz über die Darstellung der Oxysulfide des Zirkoniums und Thoriums. (19. Dezember 1906.)	
D. L. Randall, Die Titration von Mercurosalzen mit Kaliumpermanganat. (2. Februar 1907.)	
Otto Holmberg, Über die Darstellung von reinem Neodymoxyd und über zwei neue Methoden zur Trennung seltener Erden. (18. Januar 1907.)	
Jaroslav Milbauer, Über das Tetramethylumplatincyannür. Mit 1 Figur im Text. (21. Januar 1907.)	1

Dieses Heft ist ausgegeben am 12. März 1907.

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 5. März 1907):

- W. Herz und A. Guttman, Über Wismutoxydulverbindungen. I. (17. Februar 1907.)
- F. Rinne u. H. E. Bocke, Die Modifikationen des Schwefeleisens. (18. Februar 1907.)
- E. Isaak u. G. Tammann, Über die Legierungen des Eisens mit Zinn u Gold. XLIV. (19. Februar 1907.)
- Hugo Hermann, Über das Absetzen von Tonemulsionen. (27. Februar 1907.)
- Wilhelm Prandtl und Fritz Lustig, Über Vanadinselenverbindungen. (1. März 1907.)
- Th. W. Richards und E. Müller, Revision des Atomgewichts von Kalium. (2. März 1907.)
- J. K. Phelps und L. Hubbard, Die Verwendung von Bernsteinsäure als Normalsubstanz in der Alkalimetrie und Azidimetrie. (2. März 1907.)
- M. Le Blanc, Über die titrimetrische Bestimmung verdünnter karbonhaltiger Alkalilaugen nach der Winklerschen Methode. (5. März 1907.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. ABEGG-Breslau, J. M. VAN BEMMELN-Leiden, B. BRAUNER-Prag,
F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. CROOKES-London,
A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-Newport, F. HABER-
Karlsruhe, W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M.
JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Genf, K. KRAUT-Hannover,
F. W. KÜSTER-Charlottenburg, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia,
L. MOND-London, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Berlin, H. E.
ROSCOE-London, A. ROSENHEIM-Berlin, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-
Lüttich, T. E. THORPE-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Zürich.

Dreiundfünfzigster Band.

Mit 102 Figuren im Text und 8 Tafeln.



Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.
1907.

127
127
CHEMISTRY
LIBRARY



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 12. März 1907.

	Seite
C. ENGLER und H. SIEVEKING, Zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen und deren Sedimente. Mit 2 Figuren im Text. (26. Januar 1907.)	1
BORIS N. MENSCHUTKIN, Über die Molekularverbindungen des Brom- und Jodmagnesiums mit Aldehyden, Ketonen und Acetalen. Mit 3 Figuren im Text. (23. Januar 1907.)	26
HENRY BASSETT jr., Beiträge zum Studium der Calciumphosphate. (3. Februar 1907.)	34
HENRY BASSETT jr., Beiträge zum Studium der Calciumphosphate. (3. Februar 1907.)	49
W. HERZ und ARTHUR GUTTMANN, Über Wismutoxydulverbindungen I. (17. Februar 1907.)	63
OTTO HAUSER, Notiz über die Darstellung der Oxysulfide des Zirkoniums und Thoriums. (19. Dezember 1906.)	74
D. L. RANDALL, Die Titration von Mercurosalzen mit Kaliumpermanganat. (2. Februar 1907.)	78
OTTO HOLMBERG, Über die Darstellung von reinem Neodymoxyd und über zwei neue Methoden zur Trennung seltener Erden. (18. Januar 1907.)	83
JAROSLAV MILBAUER, Über das Tetramethylplatinocyanür. Mit 1 Figur im Text. (21. Januar 1907.)	135

Heft 2.

Ausgegeben am 4. April 1907.

A. STOFFEL, Untersuchungen über binäre und ternäre Legierungen von Zinn, Blei, Wismut und Cadmium. Mit 29 Figuren im Text. (26. Januar 1907.)	137
EUGEN SPITALSKY, Zur Katalyse durch Chromsäure und ihre Salze. Mit 1 Figur im Text. (28. Januar 1907.)	184
G. J. PETRENKO, Über die Legierungen des Silbers mit Blei und Zinn. XLI. Mit 3 Figuren im Text und 2 Tafeln. (29. Januar 1907.)	200
G. J. PETRENKO, Über die Legierungen des Silbers mit den Metallen der Eisengruppe (Fe, Ni und Co). XLII. Mit 1 Figur im Text. (29. Januar 1907.)	212
E. RUDOLFI, Die Silicide des Kupfers. Mit 2 Figuren im Text und 2 Tafeln. (29. Januar 1907.)	216
J. KOPPEL und R. BLUMENTHAL, Gleichgewichte im System $K_2O-CrO_3-H_2O$. Mit 15 Figuren im Text. (29. Januar 1907.)	228
J. OLIE jr., Über das grüne Chromchloriddekahydrat. Mit 3 Figuren im Text. (6. Februar 1907.)	268

Heft 3.

Ausgegeben am 17. April 1907.

	Seite
E. ISAAC und G. TAMMANN, Über die Legierungen des Eisens mit Zinn und Gold. XLIV. Mit 2 Figuren im Text und 2 Tafeln. (19. Februar 1907.)	281
R. MARC, Über das Verhalten des Selens gegen Licht und Temperatur. IV. und V. Mitteilung. Mit 5 Figuren im Text und 2 Tafeln. (2. Februar 1907.)	298
ERNST JÄNECKE, Über eine neue Darstellungsform der VAN'T HOFF'schen Untersuchung über ozeanische Salzablagerungen (III, Schluss). Mit 7 Figuren im Text. (5. Februar 1907.)	319
M. DUKELSKI, Über Löslichkeiten von $HgCl_2$ in Lösungsmittelgemengen. Mit 14 Figuren im Text. (10. Februar 1907.)	327
F. RINNE und H. E. BOEKE, Die Modifikationsänderung des Schwefeleisens. Mit 1 Figur im Text. (18. Februar 1907.)	338
M. LE BLANC, Über die titrimetrische Bestimmung verdünnter carbonathaltiger Alkalilaugen nach der Winkler'schen Methode. (5. März 1907.)	344
J. M. M. DORNAAR, Die elektrolytische Bestimmung des Antimons. (6. März 1907.)	349
J. K. PHELPS und J. L. HUBBARD, Die Anwendung von Bernsteinsäure als Urtiler der Alkalimetrie und Acidimetrie. (2. März 1907.)	361

Heft 4.

Ausgegeben am 4. Mai 1907.

BARTA J. KARSTEN, Über das gegenseitige Verhalten der Halogene speziell der Systeme Chlor-Brom und Chlor-Jod. Mit 7 Figuren im Text. (22. Dezember 1906.)	365
WILHELM PRANDTL und FRITZ LUSTIG, Über Vanadinselenverbindungen. (2. März 1907.)	393
HUGO HERMANN, Über das Absetzen von Tonemulsionen. Mit 5 Figuren im Text. (27. Februar 1907.)	413
J. D'ANS, Zur Kenntnis der sauren Sulfate II. (16. März 1907.)	419
THEODORE WILLIAM RICHARDS und EDWARD MUELLER, Revision des Atomgewichtes von Kalium. (2. März 1907.)	423
G. TAMMANN, Über den Isomorphismus der Elemente. Mit 1 Figur im Text. (25. März 1907.)	446

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 53.

Am 20. Februar 1907 starb

Henri Moissan

im Alter von 54 Jahren.



Zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen und deren Sedimente.

Von

C. ENGLER und H. SIEVEKING.

Mit 2 Figuren im Text.

Die folgenden Mitteilungen enthalten die Ergebnisse von Untersuchungen¹, welche wir über die Radioaktivität einer großen Zahl von Heilquellen Südwestdeutschlands, auch Osterreichs und Italiens, sowie über Zusammensetzung und Aktivität des Schlammes der Thermalquellen von Baden-Baden im Laufe der letzten zwei Jahre durchgeführt haben. Da die Versuche nach gleicher Methode und mit ein und demselben Apparat durchgeführt worden sind, ermöglichen sie einen zutreffenden Vergleich und führen vor Augen, wie überaus verschiedenartig die Radioaktivität der verschiedenen Mineralquellen ist.

Leider herrscht in bezug auf die Methode der Bestimmung der Radioaktivität in Wasser noch nicht die wünschenswerte Übereinstimmung und die Resultate verschiedener Beobachter sind deshalb auch nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar. Man leitet entweder Luft durch das radioaktive Wasser und bestimmt den Grad der Leitfähigkeit der ersteren nach ihrem Durchgang mittels des Elektroskopes, Methoden, deren sich J. J. THOMSON, POCHEITINO und SELLA, ALLEN, HIMSTEDT, MACHE u. a. bedienen, oder aber man kocht nach dem Vorgange von ADAMS, BUMSTEAD und WHEELER, HENRICH u. a. das emanationshaltige Gas aus dem Wasser aus und mißt dessen Leitfähigkeit.

Da wir nach den bisherigen Methoden zumeist nur wenig befriedigende Resultate erhielten, die Apparate auch schwer an Ort und Stelle zu schaffen und in Betrieb zu setzen waren, wandten wir ein neues Verfahren an, wobei ein bestimmtes Quantum Wasser

¹ Siehe auch *Z. f. Elektrochem.* 1905, 714.

mit einem durch die Gröfse einer Versuchskanne normierten Luftvolumen durchgeschüttelt und darauf die Leitfähigkeit der Luft durch Einsenken des Entladungskörpers eines Elektroskopes bestimmt wird.¹ — Die Angaben über die Wirkung des Wassers an sich auf die Leitfähigkeit durchgepresster Luft seitens verschiedener Beobachter sind aber so widersprechend, dafs uns Zweifel darüber aufstiegen, ob nicht schon durch kräftiges Schütteln von Luft mit reinem Wasser die erstere leitend werde, weshalb wir die weiter unten beschriebenen Versuche durchführten.

ELSTER und GETTEL gebührt das Verdienst, auf Grund mühevoller Forschungen die überaus grofse Verbreitung radioaktiver Stoffe auf der Erde, insbesondere auch die Anwesenheit von Radiumemanation in der Atmosphäre, im Erdboden, in Kellern usw. nachgewiesen zu haben. Dafs die Luft beim Durchpressen durch Wasser unter bestimmten Voraussetzungen stark leitend wird, entdeckten zu gleicher Zeit und unabhängig voneinander — Juni 1902 — J. J. THOMSON² in Cambridge und POCETTINO und SELLA³ in Rom. Während aber der erstere auf Grund seiner Versuche an eine Ionisierung der Luft durch mechanische Wirkung glaubte, schlossen POCETTINO und SELLA aus den Eigenschaften der leitend gewordenen Luft auf die Anwesenheit von Radiumemanation und konstatierten damit die Radioaktivität des Leitungswassers der Stadt Rom. Im folgenden Jahre — Mai 1903 — berichtet J. J. THOMSON⁴, dafs das Wasserleitungswasser von Cambridge ein radioaktives Gas enthalte, welches von Schwefelsäure, Ätzkali und beim Durchgang durch glühende Metallröhren nicht zerstört, durch Abkühlung mittels flüssiger Luft verdichtet wird und dessen Identität mit Radiumemanation gleich darauf im THOMSONSchen Institut von ADAMS⁵ nachgewiesen wurde. Er gewann das Gas durch Auskochen des Wassers und erklärte seine Anwesenheit durch vorherige Berührung des Wassers mit radiumhaltigem Gestein. In dem Wasser zahlreicher

¹ Bald nach Mitteilung unseres neuen Verfahrens auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft (Juni 1905), aber unabhängig von uns, veröffentlichte H. W. SCHMIDT, *Phys. Zeitschr.* 6, 561, seine Methode der Bestimmung der Radioaktivität, bei welcher ebenfalls das Schüttelprinzip zur Anwendung kam.

² *Philos. Mag.* 4 (1902), 352, Sept.-Heft, eingesandt Juni.

³ *Rend. R. Accad. Lincei* [5] 11 (1902), 527. Sitzg. 15. Juni.

⁴ *Proceed. Cambr. Phil. Soc.* 12 (1903), 172, vorgel. 4. Mai; *Chem. Centrbl.* 1903 II, 1360.

⁵ *Philos. Mag.* 6 (1903), 563, Nov.-Heft; einges. Juli.

Quellen, darunter auch artesische Brunnen, hat dann THOMSON¹ dasselbe radioaktive Gas nachgewiesen, und auf Grund seiner Anregung fanden es BUMSTEAD und WHEELER² in einem tiefen Brunnen-schacht bei New-Milford (Conn.) und einem Wasser-Reservoir bei New-Haven. ALLEN³ entdeckte fast gleichzeitig den Gehalt des Thermalwassers von Bath an Radiumemanation und wies als Erster auf den möglichen Zusammenhang der Radioaktivität der Mineralquellen mit ihrer heilkräftigen Wirkung hin.

Unabhängig von den vorstehenden Untersuchungen beobachtete HIMSTEDT⁴ die starke Leitfähigkeit von durch Wasser geprefster Luft. Da es ihm aber nicht gelang, das radioaktive Agens (Emanation) nachzuweisen, erklärte er — ohne die Emanation völlig auszuschließen — die Erscheinungen als eine Folge der Dissoziation und Ionisation der Luft durch das Wasser, ähnlich wie bei Säuern und Salzen, wofür mehrere seiner Beobachtungen sprechen (destilliertes Wasser und Regenwasser machten durchgeprefste Luft ebenfalls aktiv. Bei tagelangem Durchleiten von Luft durch dasselbe Wasser blieb dessen Wirkung auf die Leitfähigkeit der Luft erhalten u. a.). Er dehnt diese Auffassung auch auf die schon obenerwähnten Wahrnehmungen von ELSTER und GERTEL aus. — Bei Fortsetzung seiner Untersuchung⁵ gelangt er aber ebenfalls zu der Überzeugung, daß es sich bei den Mineralwässern doch um die Wirkung einer Emanation, die derjenigen des Radiums sehr ähnlich oder damit identisch sei, handle und weist die Aktivität des Wassers zahlreicher Quellen aus verschiedenen Gesteinsschichten nach, als aktivstes das der Murquelle von Baden-Baden. Offene, stehende und fließende Wasser, auch das Meerwasser, erweisen sich durchweg als nur wenig oder gar nicht aktiv.

Weitere Untersuchungen von Mineralquellen und deren Gasen wurden nun in rascher Folge von H. MACHE, STRUTT, CURIE und LABORDE, SCHENK, NASINI, VINCENTI und LEVI, v. D. BORNE, HENRICH, H. W. SCHMIDT u. a.⁶ durchgeführt, von denen hinsichtlich der

¹ l. c. S. 174, auch „Nature“ 68 (1903), 90, Mai-Heft.

² *Am. Journ. Sc. Sill.* [4] 16 (1903), 328, Okt.-Heft; *Chem. Centrbl.* 1903 II, 1047.

³ „Nature“ 68 (1903), 343, Aug.-Heft. Bestätigt durch STRUTT (*Proceed. R. Soc.* 73, 191).

⁴ *Ann. Phys.* 12 (1903), 107, Juli-Heft. Ber. d. Nat. Ges. Freiburg 1903, S. 101.

⁵ *Ann. Phys.* 13 (1904), 573, Febr.-Heft; einges. 15. Nov. 1903. Ber. d. Nat. Ges. Freiburg 1904, S. 181.

⁶ Siehe *Jahrb. d. Rad. activ.* 2 (1905), 103.

Bestimmungsmethode, insbesondere diejenigen von MACHE¹ besonderes Interesse beanspruchen.

Da es nach den vorerwähnten Angaben verschiedener Beobachter, wie schon bemerkt, zu befürchten war, daß bei dem starken Schütteln von Luft mit Wasser in unserem Apparate die Luft leitend werde, sei es auf mechanischem Wege durch Bildung sogenannter Wasserfallelektrizität, oder sei es durch ionisierende Wirkung des Wassers auf die Luftgase im Sinne HIMSTEDTS, oder endlich durch hin- und herfliegende feinste Tröpfchen, und daß dadurch die Zuverlässigkeit unserer Resultate beeinträchtigt werden könnte, wurden die folgenden Versuche durchgeführt. Reines destilliertes Wasser wurde in Gefäßen verschiedenen Materials (Messing, Weißbleich, Glas) mit Luft kräftigst durchgeschüttelt und darauf durch Einsenken des Elektroskopes die Leitfähigkeit der Luft gemessen. Stets konnte man gleich nach dem Schütteln bei positiver Ladung einen erheblich rascheren Spannungsabfall — und zwar merkbar stärker als bei negativer Ladung — konstatieren, der aber nach 1—2 Minuten wieder verschwunden war. Ganz ähnlich verhalten sich auch Terpentinöl, Bittermandelöl, Brennpetroleum und Chloroform, während allerdings ein recht erheblicher vom Vorzeichen der Ladung im wesentlichen unabhängiger Spannungsabfall von längerem Bestande zu beobachten war, wenn man die Luft gleichzeitig mit Wasser und einer autoxydablen Flüssigkeit wie Terpentinöl oder Bittermandelöl schüttelte, ein Effekt, der auch eintritt, wenn man Wasser allein mit einer Luft schüttelte, die sich vorher durch Stehen über jenen Ölen mit deren Dämpfen gesättigt hatte. Beim Überführen derart leitend gewordener Luft verwindet die Leitfähigkeit nur zum Teil, so daß dieser Abfall durch einen konvektiven Elektrizitätstransport zufolge hin- und herwandernder Flüssigkeitspartikelchen nur schwer erklärt werden kann. Mit Rücksicht auf Reibungseffekte war es natürlich notwendig, mit elektrischen Ladungen beider Art Vorzeichen zu arbeiten.

Um auch dem Einwand zu begegnen, daß beispielsweise bei kohlenensäurehaltigen Mineralwassern eine Verstärkung der Leitfähigkeit der Luft durch die Wirkung der platzenden Gasbläschen herbeigeführt und dadurch die Genauigkeit der Resultate beeinträchtigt werden könnte, wurde durch Versuche mit nicht aktivem Wasser, in welchem man auf verschiedene Weise Gase entwickelte,

¹ *Monatsh. f. Chem.* 25, 352; 26, 599. Sitzgsb. d. K. K. Akad. Wien; math. nat. Klasse, Bd. 104 u. 113.

festgestellt, daß auch dabei zwar raschere Entladung des Elektroskopes, aber ebenfalls von nur kurzer, für unsere Aktivitätsbestimmungen nicht ins Gewicht fallender Dauer erhalten wird.

Endlich wurde auch noch konstatiert, daß durch die Anwesenheit anderer Gase als Luft beim Schütteln eines emanationshaltigen Wassers in der Versuchskanne keine Änderung hinsichtlich der Leitfähigkeit des Gases bedingt wird, wenigstens nicht in einem solchen Grade, daß die Resultate nach unserer Methode bei beispielsweise kohlenensäurehaltigem Wasser dadurch beeinträchtigt würden. Die Aktivitätswerte des stark emanationshaltigen Büttquellenwassers aus Baden-Baden waren innerhalb der Versuchsfehler stets dieselben, gleichgültig, ob das Schüttelgefäß Luft oder Kohlendioxyd oder Stickstoff enthielt. Über diese und die vorstehenden im hiesigen chem. Laboratorium ausgeführten Versuche wird demnächst eingehender berichtet werden.

Bestimmung der Radioaktivität des Wassers nach der Schüttel- methode.¹

In beistehender Fig. 1 ist der von uns benutzte Apparat² abgebildet: *A* ist eine Kanne aus Messingblech, außen am besten vernickelt, von 22 cm Durchmesser und 25 cm Höhe des zylindrischen Teils. Der konische Deckel ist 3 cm hoch und trägt den 6 cm weiten, 1.6 cm hohen Hals, auf dem der Deckel *d* sitzt. Letzterer ist massiv gehalten und dient zugleich als Fuß des aufgesetzten Elektroskops EXNERScher Konstruktion in der von ELSTER und GEITEL für vorliegende Zwecke abgeänderten Form. Der vertikale Stiel mit den Aluminiumblättchen hängt oben in einem isolierenden Bernsteinstopfen und verlängert sich nach unten in den Leitungsdraht, an den man bei *a* durch Bajonettverbindung den Zerstreungskörper *c* anhängen kann. Hahn *h* hat den Zweck, für den Fall, daß infolge Kohlensäuregehaltes beim Schütteln Überdruck in der Kanne entsteht, ein entsprechendes Quantum Wasser abzulassen. Der Gesamtinhalt der Kanne beträgt 10 l.

Für Durchführung einer Messung wird zunächst der Normal-

¹ Die hier folgenden Mitteilungen sind größtenteils einer Festschrift des Einen von uns, *Verhandln. d. Nat. wiss. Ver. Karlsruhe* 19 (1905/06), 67 entnommen.

² Siehe auch Vortrag v. 2. Juni 1905, *Z. f. Elektrochem.* 11, 716. Der komplette Apparat, jetzt „Fontaktoskop“ genannt, wird von der Firma Günther und Tegetmeyer in Braunschweig geliefert.

verlust bestimmt. Dazu gibt man bei abgenommenem Elektroskop 1 l destillierten oder eines anderen inaktiven Wassers in Flasche A, verschließt mit einem großen Kautschukstopfen und schüttelt mäsig $\frac{1}{2}$ Minute lang, stellt die Flasche ruhig hin, setzt nach Ablauf des Wassers das Elektroskop auf und lädt das letztere durch

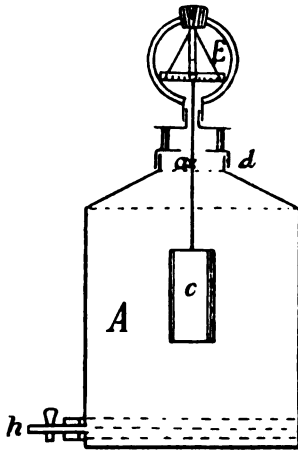


Fig. 1.

Streichen der Leitstange mit einem Celluloidstäbchen (+) oder einem Haarpinsel (-) auf 200—300 Volt. Bei der Kapazität unseres Apparates von 13.6 cm beträgt der Potentialabfall in gewöhnlicher Luft unter sonst normalen Verhältnissen 15 bis 30 Volt in der Stunde (Normalverlust).

Das zu untersuchende Wasser wird, sofern es nicht schon kalt ist, durch Abkühlung auf Zimmertemperatur gebracht und in genau abgemessener Menge in die Flasche gegeben. Bei mittelaktivem Wasser nimmt man 1 l, bei ganz schwach aktivem 2, bei stark aktivem Wasser $\frac{1}{2}$ oder nur $\frac{1}{4}$ l; jedenfalls gehe man für genaue Messungen

über einen Potentialabfall von 4000 Volt womöglich nicht hinaus. Nun wird wieder mit Stopfen verschlossen, $\frac{1}{2}$ Minute geschüttelt und genau so verfahren, wie bei Bestimmung des Normalverlustes. Von dem jetzt erhaltenen und auf 1 Stunde und 1 l Wasser umgerechneten Potentialabfall wird der Normalverlust in Abzug gebracht, der Restbetrag der im Wasser verbliebenen Emanation unter Zugrundelegung des Absorptionskoeffizienten, für gewöhnliche Temperatur 0.23, dagegen hinzuaddiert.

Wiederholt man nach kurzer Zeit die Messung, so findet man eine Zunahme der Leitfähigkeit, was durch die aus der Emanation gebildete „induzierte Aktivität“, welche stärker zerstreutend wirkt, veranlaßt ist. — Die Korrektur der durch induzierte Aktivität hervorgerufenen Aktivitätszunahme wird in folgender Weise durchgeführt. Man leere nach beendigter Ablesung die Kanne, entferne sämtliche Luft durch Vollgießen der Kanne mit inaktivem Brunnen- oder Flußwasser, lasse das letztere wieder ablaufen und bestimme eine Viertelstunde nach der letzten Bestimmung mit dem Versuchswasser neuerdings den Potentialabfall. Da die frisch induzierte Aktivität

des Radiums in $\frac{1}{4}$ Stunde auf ca. 90% des Anfangswertes sinkt (ELSTER und GEITEL), so hat man den gefundenen Aktivitätswert mit $\frac{10}{9} = 1.1$ zu multiplizieren, um denjenigen Wert zu erhalten, den man für die induzierte Aktivität abziehen hat.

Nach dem Vorschlage H. MACHES rechnet man den gefundenen Potentialabfall auf elektrostatische Einheiten (E. S. E. = i) um, multipliziert diese aber, um keine zu kleinen Zahlen zu erhalten, mit 1000 (MACHE-Einheit = $i \times 10^3$).

Auch die Natur der Strahlung läßt sich mittels des beschriebenen Apparates ziemlich genau bestimmen. Man hat nur die Geschwindigkeit der Abklingung der induzierten Aktivität durch eine Reihe aufeinanderfolgender Beobachtungen festzustellen, um sie in einer Kurve graphisch darzustellen.

Genauer wird aber diese Feststellung, wenn man aus einer größeren Menge des Versuchswassers die Emanation mittels Luft auf dem Zirkulationswege in ein Blechgefäß von etwa 200 l hineintreibt, einen Bleidraht von ca. $\frac{1}{2}$ m Länge einsenkt, auf — 2000 Volt oder mehr lädt und nun für die auf dem Drahte niedergeschlagene induzierte Aktivität die Abklingungskurve bestimmt. Nach dieser Methode wurde für das Wasser der Büttquelle in Baden-Baden die Natur des in dem Wasser gelösten radioaktiven Gases als diejenige der Radiumemanation festgestellt.

Wenn ermittelt werden soll, ob in einem Wasser neben Emanation auch noch Radium als solches in irgendeiner Salzform gelöst ist, so wird dasselbe gründlich ausgekocht, wieder abgekühlt und in dem Apparat in gewöhnlicher Weise geprüft. Zeigt es jetzt oder nach einiger Zeit noch Aktivität, so rührt sie von gelöstem Radiumsalz her. In vielen Fällen lassen sich in aktivem Wasser ganz geringe Mengen davon nachweisen.

Die Bestimmung der Radioaktivität fester Stoffe kann mittels des von ELSTER und GEITEL angegebenen Apparates erfolgen, doch läßt sich dazu auch mit Vorteil das etwas abgeänderte, obenbeschriebene „Fontaktoskop“ verwenden. Statt des fest mit der Kanne verbundenen Bodens zeigt die nebenstehende Fig. 2 eine Messingplatte mit aufgesetztem Rand, über welchen ein weiter Blechzylinder gestülpt wird. Der obere Teil des Apparates hat dieselben Ausmessungen wie die Kanne für die Messung der Aktivität des Wassers. Die zu untersuchende feste Substanz wird auf einem Teller oder einer Schale ausgebreitet (Normalmenge 125 g) und nun der Potentialabfall in gewöhnlicher Weise mittels des Elektroskopes

beobachtet. Nach dieser Methode wurde eine Reihe von Quellsedimenten auf Radioaktivität geprüft.

In der folgenden Zusammenstellung sind die Resultate der Bestimmungen der Radioaktivität, welche im Verlaufe der letzten zwei Jahre von uns (ENGLER [E], SIEVEKING [S]) oder Assistent W. FROMMEL (F), ausgeführt worden sind, enthalten.

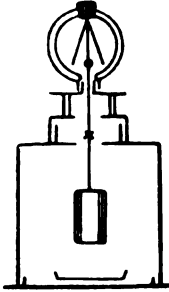


Fig. 2.

Als Apparat diente das vorstehend beschriebene „Fontaktoskop“ mit Elektroskop Nr. 1512, bei einer Kapazität des Apparates von 13.6 cm. Die Bestimmung erfolgte durchweg an der Quelle selbst oder in unmittelbarer Nähe derselben, so daß von der Entnahme des Wassers bis zur Messung im Apparat fast immer nur einige Minuten verstrichen. Die verwendeten Wassermengen betragen gewöhnlich 1 l, bei stark aktivem Wasser $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{4}$ l.

Im übrigen wurden bei Durchführung der Versuche die obengegebenen Vorschriften genau eingehalten.

Die Angaben enthalten den für 1 l direkt beobachteten oder auf 1 l umgerechneten Potentialabfall in Volt pro 1 Stunde abzüglich des Normalverlustes, indessen ohne Korrektur für die noch im Versuchswasser der Kanne befindliche Emanation, sowie auch ohne Berücksichtigung der bei kohlenensäurehaltigen Wassern vor dem Ablesen verdrängten Wassermengen. Dagegen ist die induzierte Aktivität in früher beschriebener Weise in Abzug gebracht, wenn nicht — wie in sehr vielen Fällen — die mit diesen korrigierten Werten fast völlig übereinstimmende jeweilige erste Ablesung ohne Korrektur zugrunde gelegt wurde. Präzise und sichere Vergleichswerte bieten in der folgenden Zusammenstellung jedoch nur die unter der Berücksichtigung der Kapazität des Apparates und der übrigen Korrekturen berechneten Angaben in elektrostatischen Einheiten¹ nach MACHE, d. h. des Wertes E. S. E. multipliziert mit 1000 oder $i \times 10^3$ (MACHE-Einheiten), welche besonders auch bei Anwendung verschiedener Apparate und Bestimmungsmethoden allein eine einigermaßen sichere Grundlage für den Vergleich des Grades der Radioaktivität verschiedener Quellen darbieten. Angaben nur in Volt, wie dies öfter geschieht, sind wertlos.

¹ Ein mindestens ebenso zutreffendes, dabei gemeinverständlicheres Maß für die Radioaktivität des Wassers wäre die Angabe des Sättigungsstromes in Ampère, oder besser in Billiontel-Ampère (10^{-12}) = „Billiampère“. Die

A. Thermalquellen.

Datum der Bestimmung	Bezeichnung der Quelle	Temp. in °C	Potent.-Abfall in Volt minus Norm.-Verlust pro 1 u. Stunde	MACHE-Einheiten $\times 10^3$	Beobachter
Baden-Baden.					
1905	Büttquelle	23.5	9890	125.0	E. u. S.
"	Murquelle	59	2020	24.0	"
"	Freibadquelle	60.5	782	9.9	"
"	Friedrichsquelle	67.8	528	6.7	"
"	Ursprungsquelle	62	466	6.0	"
"	Kühlquelle	52.9	456	5.8	"
"	Klosterquelle	62.2	456	5.8	"
"	Fettquelle	63.5	355	4.5	"
"	Kirchenquelle	56.3	264	3.3	"
"	Türkenquelle	—	600	7.5	"
Juni/Jul.06	Salzgrabenquelle	—	300-403	3.8-4.9	"
Badenweiler.					
1906					
5. Juni	Hauptbadquelle (Stollen) . . .	27.5	606	7.6	E.
26. Nov.	Desgleichen	—	600	7.5	S.
"	Siegelsche Quelle	22.5	800	10.1	"
"	Gemeindequelle	22.5	800	10.1	"
Bad Gastein.*					
1905	Grabenbäckerquelle	36.3	11920	149.0	E. u. S.
26/27.Juni	Elisabethstollen, südl. Quelle .	46.0	11200	140.2	"
"	" Hauptquelle	46.8	9800	122.4	"
"	" nördl. Quelle	42.5	1600	20.9	"
"	Chorinskyquelle, Hauptquelle } .	41.9	9750	121.9	"
"	" nördl. Quelle } .				
"	Rudolfstollen	46.9	5500	68.8	"
"	Franz-Joseph-Stollen, Haupt- quelle	39.0	4350	54.6	"
"	Franz-Joseph-Stollen, vordere Quelle				
"	Chirurgenquelle				

* Diese Temperaturangaben nach H. MACHE, *Monatsh. f. Chem.* 26 (1905), 357.

MACHE-Einheiten wären dann nur durch 3 zu dividieren und die Büttquelle ergäbe beispielsweise 42 Billiampère (statt 125×10^{-3} E. S. E.). Wir möchten dieses Maß auch dem von A. SCHMIDT neuerdings benutzten (*Phys. Zeitschr.* 8. 107) vorziehen.

Datum der Bestimmung	Bezeichnung der Quelle	Temp. in °C	Potent.-Abfall in Volt minus Norm.-Verlust pro 1 u. Stunde	MACHE-Einheiten $\times 10^3$ korr.	Beobachter
Karlsbad.*					
1905	Eisenquelle	8.4	3800	47.5	E. u. S.
23. Juni	Schloßbrunnen	30.2	700	8.8	„
„	Felsenquelle	54.8	420	5.3	„
„	Kaiserbrunnen	46.2	340	4.3	„
„	Sprudel	72.5	33	0.4	„

* Auch die Temperaturen dieser Quellen nach MACHE (l. c.) mit Ausnahme des Sprudel (nach RASPE „Heilquellen-Analysen“).

Wildbad.					
1905	Bohrloch Nr. 1, Kabine 22 . .	36.8	200	2.5	E. u. S
14. März	„ Nr. 4, Großes Herrenbad	36.1	190	2.4	„
„	Bohrloch Nr. 6, Großes Frauenbad	37.6	250	3.2	„
„	Bohrloch Nr. 7, Großes Frauenbad	37.9	150	1.8	„
„	Bohrloch Nr. 8, Fürstenbad I .	33.7	170	2.1	„
„	„ Nr. 13, Männerbad IV	37.1	230	2.9	„
„	„ Nr. 14, „ III	35.8	200	2.5	„
„	„ Nr. 16, Frauenbad III	36.0	260	3.3	„
„	„ Nr. 17, „ II	37.4	200	2.5	„
„	„ Nr. 23, Fürstenbad IV	36.2	220	2.7	„
„	„ Nr. 29, Kabine 31 (18?)	36.8	130	1.6	„
„	Kaltes Quellwasser von Wildbad		18	0.2	„

Italienische Thermalquellen.					
1905	Abano bei Padua				
28. Sept.	Sorgente Montirone centrale .	87	401	5.0	E.
„	Sorgente Montirone, kühls-te Quelle*	45.5	208	2.5	„
	Battaglia bei Padua				
	Surgone Grotta	74	473	5.7	„
„	Pozzo artesiano*	72	386	4.6	„
„	Wasser aus Fango-See** . . (warm)		212	2.5	„

* Entnahme konnte, weil in großem Bassin, nur unter vorherigem Verlust von Emanation erfolgen.

** In diese Seen münden die Quellen, welche mit warmem Wasser den Fango führen. Letzterer setzt sich in den See-Bassins ab und wird von Zeit zu Zeit herausgeschaufelt.

Datum der Bestimmung	Bezeichnung der Quelle	Temp. in °C	Potent.-Abfall in Volt minus Norm.-Verlust pro l u. Stunde	MACHE-Einheiten $\times 10^3$ korrig.	Beobachter
1905	Aqui in Piemont				
9. Sept.	Obere Schwefel-Therme . . .	72	62	0.7	E.
"	Untere " (Bassin)	—	98	1.2	"
	Castellamare (Stabilimento confluente)				
22. Sept.	Acidola (stark kohlen-säurehaltig)	13.3	1876	22.6	"
"	Rossa	13.8	485	5.8	"
"	Ferrato del Pozzilio	14.3	481	5.8	"
"	Magnesiaca	14.7	333	4.0	"
"	Muraglione	17.7	225	3.1	"
"	San Vincenzo	15.1	140	1.7	"
"	Sorgente Media	14.7	134	1.6	"
	Neapel (Stadt)				
24. Sept.	Quelle in der Nähe des Hotel Hassler (kohlen-säurehaltig)	—	218	2.7	"
"	Manzi (kalte Quelle)	—	77	1.0	"
"	Wasserleitung (aus den Apenninen)	—	16	0.2	"
	Bagnoli bei Neapel				
24. Sept.	Manganello	—	217	2.6	"
"	Domenico Tricarico	50-52	155	1.9	"
	Agnano bei Neapel				
"	Purgativo	90	160	1.9	"
"	Apollowasser	—	122	1.5	"
"	Sprudel (mit Schlamm)	75	39	0.5	"
	Pozzuoli (Municipio)				
"	Aqua media	kalt	149	1.8	"
"	Sorgente	38	115	1.4	"
"	Subvenito Momini dei Girolamini	?	96	1.2	"
"	Aqua di Santa Lucia	?	93	1.1	"
Insel Ischia.					
18. Sept. 05	Porto d'Ischia (Stabilimento comunale)	65	391	4.7	E.
"	Olmitello	kalt	87	1.1	"
"	Cerriglio (St. Sebastiano b. Forio)	—	77	0.9	"
"	Citara (Südküste bei Phare Imperatore)	—	56	0.7	"

Datum der Bestimmung	Bezeichnung der Quelle	Temp. in °C	Pot.-Abfall in Volt minus Normalverl. pro Liter u. Stunde	MACHE-Einh. $\times 10^3$ korrig.	Beobachter
Casamicciola					
17. Sept. 05	Manzi II	72	187	2.2	E.
"	Manzi I	85	113	1.4	"
"	Therme „Piesco“ v. Lucibello I	60	172	2.1	"
"	" " " " III	—	151	1.8	"
"	" " " " II	—	126	1.5	"
"	Therme Belliazzi	60	95	1.2	"
"	Sorgente Pisciarelo (kalt) . .	—	167	2.0	"
Lacco Ameno, Therme Regina Isabella					
19. Sept. 05	Altrömische Quelle (Haupt-Felsenquelle)	—	3726	44.9	"
"	Therme Regina Isabella (neue Quelle)	—	3061	36.9	"
27. April 06	Altrömische Quelle (kleines rundes Sammelbassin) ¹ . .	57	30888	372.2	"

* Schon am 26. hatte ich eine Bestimmung der Aktivität dieser Quelle ausgeführt. Da ich aber ohne Ahnung von der ungewöhnlich starken Aktivität ein zu großes Quantum Wasser angewandt hatte, konnte wegen raschen Zusammenfallens der Elektroskopblättchen nur sehr ungenau abgelesen werden (gefunden 25 853 Voltabfall = 311.5 MACHE-Einheiten). Deshalb wurde am folgenden Tag der Versuch mit $\frac{1}{4}$ Liter wiederholt (siehe oben). Es muß in der Folge kontrolliert werden, ob die Quelle diese hohe Aktivität dauernd besitzt oder ob sie wechselt, vielleicht auch ob die enorm hohe Aktivität mit der gleichzeitigen großen Vesuerruption zusammenhängt. Die gefundene Aktivität beträgt mehr als das Doppelte der bis jetzt bekannten stärksten aktiven radioaktiven Heilquellen.

B. Kalte Quellen.

Datum der Bestimmung	Bezeichnung der Quelle	Pot.-Abfall in Volt minus Normalverl. pro Liter u. Stunde	MACHE-Einh. $\times 10^3$ korrig.	Beobachter
Schwarzwaldbäder.				
Bad Griesbach				
29. Juli 05	Badquelle*	2000	26.0	E. u. S.
"	Karlsquelle	1800	22.7	"
"	Antoniusquelle	1540	19.4	"

* Infolge schwieriger Wasserentnahme ist der Befund eher zu klein, als zu groß.

Datum der Bestimmung	Bezeichnung der Quelle	Pot.-Abfall in Volt minus Normalverl. pro Liter u. Stunde	Mach-Einheiten $\times 10^3$ Korr.	Beobachter
29. Juli 1905	Josephsquelle	1300	16.4	E. u. S.
"	Undinenquelle	1000	13.0	"
"	Christian Dollsquelle	1000	13.0	"
"	Melusiäenquelle	700	8.8	"
"	Antonsquelle (beim „Adler“)	700	8.8	"
"	Quelle bei der „Linde“	300	3.9	"
"	Schrempp	250	3.3	"
	Bad Peterstal			
30./31. Juli 05	Sophienquelle	329	4.3	F.
"	Petersquelle	309	4.0	"
"	Robertsquelle	206	2.7	"
"	Salzquelle		inaktiv	"
	Dorf Peterstal			
"	Karl Boschert	597	7.8	"
"	Schlüsselbad, Sophienquelle	453	5.9	"
"	" Adolfsquelle	412	5.4	"
"	Stahlbad (Schmiederer)	155	2.0	"
	Bad Freyersbach			
"	Gasquelle	567	7.4	"
"	Salzquelle	412	5.4	"
"	Alfredsquelle	276	3.6	"
"	Friedrichsquelle	247	3.2	"
"	Lithiumquelle	134	1.7	"
"	Süßquelle	134	1.7	"
	Bad Antogast			
"	Antoniusquelle	1236	16.0	"
"	Petersquelle	602	7.8	"
"	Schwefelquelle	457	5.8	"
"	Stahlquelle	577	7.5	"
	Bad Ripoldsau			
28. Juli 05	Wenzelsquelle	170	2.1	"
"	Josephsquelle	140	1.8	"
"	Leopoldsquelle (schwefelhaltig)	100	1.3	"
"	Badquelle	90	1.1	"
	Sirnitz-Wasserleitung nach Badenweiler			
5. Juli 06	Sammelschacht „Hirschmatt“ (6 Quellen)	1007	12.1	E.
"	Sammelschacht „Gefällmättle“ (6 Quellen)	898	10.8	"
"	Langmatt (Einzelquelle)	702	8.5	"

Datum der Bestimmung	Bezeichnung der Quelle	Pot.-Abfall in Volt minus Normalverl. pro Liter u. Stunde	MACHE-Einheiten $\times 10^6$ korr.	Beobachter
5. Juni 06	Sammelschacht sämtlicher 14 Quellen*	631	7.6	E.
"	Sirnitz-Leitungswasser in Badenweiler**	258	3.4	"

* Etwa 2 Kilometer unterhalb des Ursprunges der Quellen.

** 8 Kilometer vom Ursprung entfernt.

Italien.

	Fiuggi bei Anticoli (Campagna), kohlen säurehaltig			
15. Sept. 05	Direkt aus der Quelle . . .	1629	19.6	E.
29. April 06	Direkt aus der Quelle . . .	1639	19.8	"
15. Sept. 05	Im Kurgebäude	1412	17.0	"
29. April 06	Drei-Röhrenbrunnen im Hof .	1188	14.3	"

Die vorstehenden Angaben über die Temperatur der untersuchten Thermalquellen sind teils der Spezialliteratur über die bezüglichen Bäder entnommen, teils beruhen sie auf Angaben der Quellenbesitzer. Es kann deshalb eine Verantwortung für die Genauigkeit der betreffenden Zahlen nicht übernommen werden.

Aus den obigen Resultaten läßt sich der Schluss ziehen, daß unter den verschiedenen Gesundbrunnen, soweit bis jetzt bekannt, die Thermalquellen die höchsten Radioaktivitätswerte aufweisen, daß aber unter diesen die weniger warmen radioaktiver sind als die sehr heißen. In ein und demselben Thermalgebiet sind deshalb auch gewöhnlich die kühlestn Quellen die aktivsten.

An der Spitze sämtlicher von uns bis jetzt untersuchten radioaktiven Mineralquellen steht das Wasser der schon zu altrömischer Zeit benützten Therme „Regina Isabella“ zu Lacco Ameno auf der Insel Ischia mit 372 MACHE-Einheiten; es folgt Gastein mit 149 (Grabenbäckerquelle: nach MACHE 155), Baden-Baden mit 126 (Höchstwert der Büttquelle), Karlsbad mit 47.5 (kalte Eisenquelle. Thermalquellen Höchstwert 8.8),¹ Castellamare mit

¹ Nach freundlicher brieflicher Mitteilung des Herrn Prof. F. HENRICH, welcher neuerdings die Wiesbadener Thermalquellen mittelst des Fontakto-

22.6 (Acidola) usw. Aber auch notorisch kalte Quellen zeigen oft sehr starke Aktivität. So die vorher erwähnte Eisenquelle bei Karlsbad 47.5, die Badquelle von Bad Griesbach im Schwarzwald 26, Fiuggi in der Campagna bei Anticoli rund 20, Antogast (Schwarzwald) 16, die Sirnitzquellen (Schwarzwald) 12 usw.

Das Gestein, welchem die stärkstaktive Therme von Lacco Ameno entquillt, gehört dem trachytischen Tuff des unruhigen altvulkanischen Gebietes der Insel Ischia an. Einem ähnlichen Gestein entspringt die starkaktive kalte Quelle von Fiuggi, während die Gasteiner aus Gneis, die Baden-Badener Thermen aus Granit, bzw. deren Verwitterungsmassen austreten. Aus granitischem Gestein scheinen die meisten radioaktiven Quellen zu entspringen.

Zu der obengegebenen Zusammenstellung des Grades der Radioaktivität von Heil- und anderen Quellen ist weiter zu bemerken, daß zwar die aufgeführten Werte, da bei deren Feststellung ein und derselbe Apparat und ein und dieselbe Untersuchungsmethode zur Anwendung kamen, einen zuverlässigen Vergleich der Stärke der Aktivität der verschiedenen Quellen zulassen, daß jedoch auch diese Vergleichswerte nur einen relativen Wert besitzen können für die jeweiligen äußeren Bedingungen, unter denen die einzelnen Quellen sich bei der Probeentnahme befanden. Nach unseren Erfahrungen, die mit denjenigen übereinstimmen, welche H. MACHE an den Marienbader Quellen gemacht hat, zeigen viele Mineralquellen einen wechselnden Aktivitätsgrad. Abgesehen von tieferliegenden Ursachen, die wir vielleicht noch nicht kennen, dürften in erster Reihe die sogenannten Tagewasser oder Niederschlagswasser von Regen, Schneeschmelze usw. einen großen Einfluß auf die Stärke der Aktivität ausüben, wenn sie, was in vielen Fällen an der Wasserzunahme bei starkem Regen offensichtlich ist, in den oberen Boden- oder porösen Gesteinsschichten sich den Mineralquellen zugesellen. So ergab beispielsweise früher die Büttquelle bei andauerndem Regen relativ niedrige (82 M. E.), später bei Wasserklemme sehr hohe (über 120 M. E.) Werte. Ob diese Beeinflussung durch die neuerdings durchgeführte Neufassung der Quelle beseitigt ist, kann erst nach längerer Kontrolle der Aktivität dieses Wassers, welche

skopes untersucht und mir die vorläufige Mitteilung seiner Resultate erlaubt hat, zeigt auch die dortige starke Schützenhofquelle (50° C), wechselnde Aktivität; beobachtet zuletzt 7.8 MACHE-Einheiten. Kochbrunnen (68°) 1.2, Quelle des „Pariser Hof“ 3.4, die Quelle „Schwarzer Bock“ 3.8, die Spiegelquelle (66° C) 0.8, die Quelle Dr. KURZ 11.9 M.-E.

wir eingeleitet haben, festgestellt werden. Schon vor der Neufassung der Büttquelle hatten wir zu Zeiten annähernd dieselbe hohe Aktivität konstatiert.¹ Auch der Gehalt der Murquelle und einer Anzahl anderer von uns untersuchten Quellen ist schwankend, und ob überhaupt die Radioaktivität irgendeiner Quelle völlig konstant bleibt, wissen wir keineswegs. Soviel aber kann aus den bis jetzt durchgeführten Untersuchungen geschlossen werden, daß stark aktive Quellen stets stark aktiv bleiben und nie ins Gegenteil umschlagen, sondern nur innerhalb gewisser Grenzen schwanken. Und ebenso bleiben auch die schwachaktiven im allgemeinen als solche erhalten. Bezüglich der aufgeführten Quellen von Wildbad vermute ich, daß sie vielleicht, da die Bestimmung ihrer Radioaktivität nach langem starkem Regen erfolgte, bei erneuter Prüfung erheblich höhere Aktivitätswerte ergeben werden, und auch bei anderen dürfte dies der Fall sein. Natürlich wird aber auch das umgekehrte vorkommen. Hier können nur während längerer Zeit durchgeführte Kontrollbestimmungen entscheiden. Einrichtungen solcher Kontrollen, die an Ort und Stelle von Ärzten oder Apothekern mittels der jetzt vervollkommenen Apparate leicht durchgeführt werden könnten, sind dringend anzuraten.

Daß salzreiche Thermen, aber auch andere salzreiche Mineralquellen, im allgemeinen keine hohe Radioaktivität zeigen, ist begreiflich, wenn man sich erinnert, daß die die Aktivität bedingende Emanation sich wie ein Gas verhält und sonach in salzhaltigem Wasser sich nur in geringerer Menge löst als in salzarmem oder salzfreiem. Ebenso sind im allgemeinen in ein und demselben Thermalgebiet, wie schon oben bemerkt, die weniger warmen Quellen (Grabenbäckerquelle in Gastein, Büttquelle in Baden-Baden, Schützenhofquelle in Wiesbaden, Acidola in Castellamare) radioaktiver als die heißeren.

Die Ansicht, wonach der hohe Gehalt mancher Thermalwasser damit zusammenhängen soll, daß diese aus tieferen Schichten, gewissermaßen dem Erdinnern, entstammen und aus diesen an Radium reicheren Massen reichlicher Emanation aufnehmen, läßt sich auf Grund unserer Wahrnehmungen hoher Radioaktivitätswerte bei ganz kalten Mineralquellen nicht aufrecht erhalten. Man hat jedenfalls auch mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die Aufnahme in weiter nach obenliegenden Verwitterungsschichten erfolgt und daß diese

¹ *Zeitschr. f. Elektrochemie* 1905, 177.

Aufnahme durch die aufschliessende Wirkung des warmen Wassers der Thermen begünstigt wird.

Lehrreich ist vielleicht auch noch die Wahrnehmung einer starken Abnahme der Radioaktivität beim Durchleiten des Wassers durch lange Rohrleitungen. In dem durch eine Leitung von ungefähr 10 km Länge, von Wildbad-Gastein nach Hof-Gastein, gegangenen Thermalwasser konnten wir fast gar keine Radioaktivität mehr finden, und in der 8 km langen Leitung von der Sirnitz im Schwarzwald nach Badenweiler sinkt die Aktivität von 11—12 auf rund 3 **MAOHR**-Einheiten herunter. Theoretisch sollte allerdings durch Leitung in einer völlig geschlossenen Röhre von der Emanation ebensowenig etwas verloren gehen, als von dem Kohlensäuregehalt eines Säuerlings. Bei schlechten und defekten Leitungen jedoch, welche Zu- und Austritt von Gasen gestatten, insbesondere aber bei Leitungen, wie z. B. derjenigen von der Sirnitz nach Badenweiler, in welche behufs Aufnahme und Vereinigung verschiedener Quelleitungen Sammelschachte eingeschaltet sind, müssen große Verluste an Emanation erfolgen, weil diese aus dem bewegten Wasser rasch an die Luft abgegeben wird. Bei Trinkkuren wird man deshalb auch vermeiden, das Wasser hoch herunter in das Glas plätschern zu lassen, denn unbemerkt entweicht dabei die Emanation und schwindet die Radioaktivität.

Untersuchung der Quellsedimente der Thermen von Baden-Baden.

Der Schlamm der Thermen hat, wie wir wissen, schon in alter Zeit, ähnlich wie heute der Fango der Thermalquellen von Battaglia bei Padua, vielfach zu Heilzwecken gedient. In neuerer Zeit hat die Entdeckung von **ELSTER** und **GEITEL**¹, dass in solchen Sedimenten radioaktive Stoffe sehr oft in weit größerer Konzentration wie in den meisten Erden und Mineralien vorkommen, erneut die Aufmerksamkeit auf diese Materialien gelenkt, deren beste Proben, wie z. B. diejenigen einiger Quellen von Baden-Baden, einen etwa hundertmal so großen Gehalt an radioaktiver Substanz zeigen, wie der Fango.

Der Schlamm setzt sich teils schon in den Quellenbecken selbst, vornehmlich aber in den Leitungen ab, die das Wasser der Quellen zu den Bädern führen. Merkwürdigerweise sind sowohl die von

¹ **J. ELSTER** und **H. GEITEL**, *Phys. Zeitschr.* 5 (1904), 321, 7, 445. Siehe auch **BLANC**, *ibid.* 6, 703, **ANHOFF**, *Zeitschr. f. öff. Chemie* 15.

den verschiedenen Quellen desselben Thermalgebietes abgesetzten Sedimente als auch die von ein und derselben Quelle an verschiedenen Stellen der Leitung niederfallenden Schlamm von sehr verschiedener Beschaffenheit. Je weiter man sich vom Quellenaustritt entfernt, um so kalkreicher wird der Schlamm; in den letzten Sammelbehältern fällt fast reines Calciumcarbonat aus. Man kann annehmen, daß die Bildung des Schlammes von zwei Faktoren abhängt, dem Zutritt des Sauerstoffs der Luft einerseits und dem Verluste des in Form von Bicarbonaten halb gebundenen Kohlensäure andererseits. Dies erklärt die z. B. bei der Ursprung- und Klosterquelle auffällige Erscheinung, daß am Quellenaustritt ein dunkler, mangansuperoxydreicher, am Ende der Leitung ein heller, kalkreicher Schlamm ausfällt. Bei allen Quellen ist der zuerst ausfallende Schlamm am stärksten radioaktiv, was sich leicht dadurch erklärt, daß gelöste radioaktive Stoffe, wie man sehr oft beobachten kann, durch den ersten erzeugten Niederschlag zum größten Teil mitgerissen werden.

Die Verschiedenheit der Zusammensetzung der Sedimente der einzelnen Quellen zeigt folgende Tabelle, die die Resultate der auf meine Veranlassung durch die Herren Assistent ED. HOFFMANN (I, II, III), SCHOHL (IV) und Assistent FROMMEL (V) ausgeführten Analysen enthält.

100 g Schlamm enthalten:	I Friedrichs- quellen	II Ursprung- quelle	III Kloster- quelle	IV Kirchen- quelle	V Freibad- quelle
BaSO ₄	0.660	0.400	2.404	0.011	4.769
CaSO ₄	0.952	0.942	4.464	1.348	4.314
Ca ₃ (AsO ₄) ₂	0.412	0.805	0.332	0.613	0.106
MnCO ₃	1.138	—	—	—	2.119
CaCO ₃	13.222	39.160	12.750	9.566	21.215
CaSiO ₃	18.890	1.763	4.474	4.312	3.602
Al ₂ (SiO ₅) ₃	27.490	25.915	18.078	18.074	17.016
MgSiO ₃	8.176	11.639	2.002	12.891	5.886
SiO ₂	5.276	1.850	29.740	16.903	19.232
MnO ₂	—	3.440	5.360	3.962	2.760
Fe ₂ O ₃	18.540	8.312	9.350	25.410	13.421
TiO ₂	0.730	0.696	0.279	0.536	0.440
H ₂ O	6.570	4.100	11.780	5.311	4.565
	102.056	99.022	101.016	98.937	99.445
Spuren	Kupfer	Kupfer	Kupfer	—	Kupfer
„	—	Wolfram	—	—	Wolfram
„	—	Phosphors.	—	—	—

Als bemerkenswert, indessen durch die jetzt nachgewiesene Mitwirkung der Emanation von Radiothor erklärlich, muß noch hervorgehoben werden, daß eine Übereinstimmung der Stärke der Radioaktivität des Schlammes mit der Menge des darin nachweisbaren Radiums nicht vorhanden ist, wie sich bei näherer Betrachtung der Radioaktivität des Schlammes der Baden-Badener Thermalquellen ergibt. Die Radioaktivität von 125 Gramm trockenen Schlammes, gemessen im ELSTER-GEITELschen Apparat für trockene Stoffe, ergab die folgenden Resultate:

	Verlust in Volt pro Stunde:
Schlamm der Büttquelle	schwach aktiv
„ „ Murquelle	200
„ „ Freibadquelle	2500
„ „ Friedrichsquellen	1000—1500
„ „ Ursprungquelle	3000
„ „ Kühlquelle	1000
„ „ Klosterquelle	4000—5000
„ „ Fettquelle	100
„ „ Kirchenquelle	600—800

Schon an dieser Stelle sei auf den relativ hohen Gehalt verschiedener Schlamme an Bariumsulfat, dessen Anwesenheit mit dem Radium höchstwahrscheinlich in naher Beziehung steht, aufmerksam gemacht. Gerade das an Bariumsulfat reichste Sediment (Freibadquelle) erwies sich in der Folge als dasjenige, aus dem sich ein relativ reiches, deutlich selbstleuchtendes Radiumpräparat herstellen liefs. — Mit besonderer Sorgfalt wurden alle Schlammarten auf die Anwesenheit von Thor geprüft, es gelang jedoch auch unter Anwendung der schärfsten Methoden nicht, auch nur eine Spur dieses Elementes aufzufinden.

Von Interesse ist der hohe Gehalt an Mangan, welches teils als Mangansuperoxyd in den dunkeln Schlammern, teils als Mangancarbonat in den hellen Sedimenten vorhanden ist. Es liegt hier eine interessante Analogie mit den Sedimenten und Neubildungen (Reisacherit) der stark radioaktiven Gasteiner Thermalquellen vor. Auch die Anwesenheit relativ bedeutender Mengen Titan, sowie Spuren von Kupfer in sämtlichen Quellsedimenten und von Wolfram in einigen derselben verdient gegenüber früheren Befunden Beachtung.

Es war aber nicht allein der starke Gehalt an radioaktiver

Substanz an sich, der den Schlamm zu einem so interessanten Objekt für wissenschaftliche Untersuchungen machte.

ELSTER und GEITEL hatten nach der von ihnen ausgearbeiteten Methode den Schlamm auf seine Abklingung geprüft, aber keine Kurve gefunden, die mit einer der bekannten radioaktiven Elemente übereinstimmte. Es lag also ein neues bis dahin unbekanntes radioaktives Element vor oder, und dieser Ansicht neigten die beiden Forscher zu, man hatte mit der Anwesenheit mehrerer zu rechnen, deren Kurven sich übereinander gelagert hatten. Unsere Prüfung¹ des Ursprungschlammes führte zu einem ganz ähnlichen Verlauf der Kurve.

Klarheit konnte hier also nur eine chemische Zerlegung schaffen, die von ELSTER und GEITEL unternommen wurde.² Aus 200 g Schlamm der Ursprungquelle konnte ein Bariumsulfat-Niederschlag isoliert werden, aus dem sich nach Wiederauflösung einerseits mit Ammoniak ein Niederschlag gewinnen liefs, welcher Thoremanation ausgab, während im ebenfalls aktiven Filtrat Radium vermutet wurde, ohne dafs es jedoch gelang, dasselbe durch die Abklingungskurve zu identifizieren.

Von grofser Wichtigkeit war die Gewinnung eines Präparates, das Thoremanation abgab, dabei aber viel stärker aktiv war, als bis dahin bekanntes Thor. Dieses hielt man bislang für einen einheitlich aktiven Körper von einer bestimmten Stärke der Radioaktivität. Indessen war diese Anschauung schon ins Wanken geraten, als es einigen Forschern gelungen war, aus verschiedenen Mineralien Thor zu gewinnen, das gar keine aktiven Eigenschaften zeigte. Es lag nahe zu denken, dafs die aktiven Eigenschaften des gewöhnlichen Thors durch eine geringe Beimengung von einer an sich viel stärker aktiven Substanz verursacht seien. Dann hätte es aber auch möglich sein müssen, diese Substanz in konzentrierterer Form zu gewinnen, was aber bisher nicht gelnngen war. Man sieht leicht, von welcher Bedeutung für diese Frage die Resultate der Forschungen von ELSTER und GEITEL waren.

Diese selbst waren in der Bewertung ihrer Ergebnisse sehr vorsichtig. Das stärkste ihrer Thorpräparate hatten sie aus einer Lösung erhalten, die vermutlich auch Radium enthielt. Sie erachteten es deshalb nicht für ganz ausgeschlossen, dafs Radium oder

¹ *Zeitschr. f. Elektrochemie* 11 (1905), 720.

² J. ELSTER und H. GEITEL, *Phys. Zeitschr.* 6 (1905), 67.

eine andere stark aktive Substanz (Emanium, Aktinium) für die abnorme Aktivität ihrer Thoremanation gebenden Präparate verantwortlich zu machen sei und sie glaubten deshalb, die Frage mit den geringen Mengen Material, die ihnen zur Verfügung standen, nicht entscheiden zu können.

Da uns anlässlich der Reinigung der Quellen einige Kilogramm stark aktiven Schlammes zur Verfügung standen, wurde derselbe neuerdings aufs genaueste auf aktive Stoffe untersucht, wobei uns Herr F. A. WEBER bestens unterstützte. Auch hatten wir uns dabei von vornherein des überaus wertvollen persönlichen Rates der Herren Professoren ELSTER und GEITEL zu erfreuen, wofür ihnen, ebenso wie Herrn Professor GIESEL, auch an dieser Stelle der verbindlichste Dank ausgesprochen sei.

Zunächst gelang es, die Versuchsergebnisse von ELSTER und GEITEL durch Wiederholung zu bestätigen.

Für die Verarbeitung einer größeren Menge Schlamm, 2 kg der Ursprungquelle, kam jedoch später eine andere Methode zur Anwendung. Das Material wurde unter Zusatz von Schwefelsäure mit Salzsäure ausgekocht. Wie erwartet fand sich das Radium mit dem durch die Schwefelsäure unlöslich gemachten Barium im Rückstand. Hier konnte es durch die physikalische Analyse nachgewiesen werden. Nach Aufschließen des Rückstandes durch Kochen mit Alkalikarbonat-Lösung liefs es sich zusammen mit dem vorhandenen Barium isolieren und auch durch fraktionierte Krystallisation von der größten Menge desselben trennen. Ein derart durch oft wiederholtes Umkrystallisieren der ersten Ausscheidungen erhaltenes Präparat ergab die den CURIESchen Zahlen entsprechende Abklingungskurve¹ des Radiums, zeigte ein ganz schwaches Selbstleuchten und brachte den Platincyanbariumschirm zum Fluoreszieren.

Das andere aktive Element war beim Kochen mit Salzsäure in Lösung gegangen, wie sich dies zeigte, als sie mit Ammoniak gefällt wurde. Der erhaltene Niederschlag, hauptsächlich aus Oxyden des Eisens und Mangans bestehend, war stark aktiv; die physikalische Analyse wies auf einen Gehalt an Thor hin. Ein Versuch, dasselbe mit Oxalsäure zu fällen, misflang, wie zu erwarten war, da ja, wie die chemischen Analysen unzweifelhaft festgestellt hatten, Thor nicht in chemisch nachweisbaren Mengen im Schlamm enthalten ist.

¹ l. c. 5, 721.

Um die aktive Substanz von der großen Menge des Eisens und Mangans zu trennen, wurde ein gegenüber den bisherigen abgeändertes Verfahren eingehalten. Der gesamte Niederschlag wurde in konzentrierter Oxalsäure gelöst. In dieser Lösung wurde durch Zusatz von Schwefelsäure und nachher von etwas Bariumsalz eine Fällung von Bariumsulfat künstlich hervorgerufen. Es zeigte sich, daß, wie erwartet, der größte Teil der aktiven Substanz mitgerissen worden war. Das Bariumsulfat zeigt diese Eigenschaft manchmal auch in salzsaurer Lösung. Man hatte dann jedoch nie mit Sicherheit auf ein Resultat rechnen können. In den allermeisten Fällen wurde nichts mitgerissen, während dies, wie spätere Versuche zeigten, in stark oxalsaurer Lösung immer der Fall war.

Die Bariumsulfatfällung wurde aufgeschlossen und aus der Lösung mit Ammoniak eine geringe Menge Substanz gefällt. Dieselbe war so stark aktiv, daß eine physikalische Analyse ausgeführt werden konnte, die nach der Geschwindigkeit der Abklingung mit Sicherheit auf das Vorhandensein von Thoremanation wies¹, während wir andererseits festgestellt hatten, daß das Thor selbst in Spuren nicht nachzuweisen war. Bei dem so erhaltenen Präparat war jetzt eine Beeinflussung der Aktivität durch einen Radiumgehalt ausgeschlossen, da die Lösung, aus der es gewonnen war, kein Radium enthalten hatte, das ja, wie erwähnt, von vornherein im Rückstand geblieben sein mußte.

Nach derselben Methode wurden auch 2.5 kg Schlamm der Klosterquelle verarbeitet und die Anwesenheit von Radium nachgewiesen. Die Thoremanation gebende Substanz war darin in zu geringer Menge enthalten, um durch die physikalische Analyse mit Sicherheit erkannt zu werden.

Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei dem Schlamm der Kirchenquelle, in welchem Herr SCHOHL Thoremanation gebende Substanz nach der obenbeschriebenen Methode konzentrieren und identifizieren konnte, während sich der wahrscheinlich sehr geringe Radiumgehalt dem Nachweis entzog. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit dem fast völligen Fehlen des Bariumsulfates in dem Schlamm dieser Quelle (siehe S. 18).

Es ist uns dann, wie schon früher berichtet², gelungen, aus 1 kg Schlamm der Freibadquelle ein stark selbstleuch-

¹ Siehe auch schon l. c., 719.

² ENGLER u. FROMMEL, *Zeitschr. f. Elektrochemie* 11 (1905), 719.

tendes Präparat von Radium-Bariumbromid zu gewinnen. Ebenso haben neuerdings ELSTER und GEITEL bei Verarbeitung der Sedimente der Mineralquellen von Neuheim und von Kreuznach solche selbstleuchtende Präparate erhalten.¹

Während der Dauer dieser Untersuchungen war aus dem Laboratorium von SIR. W. RAMSAY eine Arbeit von O. HAHN² erschienen, die sich ebenfalls mit einem Körper beschäftigte, der Thoremation aussendete, aber viel stärker aktiv als gewöhnliches Thor war.

In Ceylon hatte man ein neues Mineral gefunden, das, da es 75 Prozent Thor enthielt, den Namen Thorianit bekam. Es zeichnete sich durch ungewöhnlich starke Aktivität aus. RAMSAY kaufte die ganze verfügbare Menge von 2.5 Zentner.

In einer Fabrik wurde das Material auf radiumhaltiges Barium verarbeitet. Hieraus sollte O. HAHN durch fraktionierte Kristallisation der Bromide ein Radiumpräparat gewinnen. Unregelmäßigkeiten bei der Anreicherung der Aktivität führten zu der Entdeckung, daß neben dem Radium noch eine andere aktive Substanz zugegen war, die Thoremation aussendete, nach der Reinigung schließlichs aber mehrere hunderttausendmal so aktiv war als gewöhnliches Thor. HAHN gab ihr den Namen Radiothor, weil es wahrscheinlich war, daß sie den radioaktiven Bestandteil des Thors darstelle.

Unsere Untersuchungen lassen jedoch keinen Zweifel mehr daran, daß im Thermalschlamm der Badener Quellen ebenfalls Radiothor enthalten ist und daß somit den Herren ELSTER und GEITEL der Ruhm gebührt, die Existenz dieses neuen Elementes, welches die Thorcurve zeigte, indessen kein Thor sein konnte, an der Abklingungskurve im Sediment der Ursprungsquelle als möglich oder wahrscheinlich zuerst beobachtet zu haben. Der definitive Nachweis des Vorhandenseins von Radiothor und ebenso die Isolierung des Radiums und dessen Identifizierung durch die Abklingungskurve im Badener Thermalschlamm ist durch die vorstehend genauer beschriebenen³, schon im Juni 1905 von uns in der Hauptsache mitgeteilten Versuche erbracht worden. Neuerdings haben ELSTER und GEITEL⁴ das Radiothor auch im Schlamm der Badequelle von Kreuznach mit Sicherheit nachgewiesen.

¹ *Phys. Zeitschr.* 7. (1906), 447.

² O. HAHN, *Proc. Roy. Soc.* 76 (1905), 115—117.

³ *Zeitschr. f. Elektrochemie* 11, 719.

⁴ *Phys. Zeitschr.* 7 (1906), 445.

Wie schon oben bemerkt, konnte Thor in keiner der untersuchten Schlammarten nachgewiesen werden, ebensowenig gelang aber auch der Nachweis von Uran, trotzdem dabei aufs sorgfältigste nach dem neuerdings auch von ZERBAN¹ empfohlenen LAUBESCHEN Verfahren² gearbeitet wurde. Will man deshalb der aus guten Gründen stark betonten Auffassung zustimmen, daß auf primärer Lagerstätte sich das Radium stets in Gesellschaft von Uran befindet — und ebensowohl auch die aktiven Thorsubstanzen stets in Gesellschaft gewöhnlichen Thors —, so ist daran zu denken, daß der Quellschlamm ein sekundäres Produkt ist, das sich aus den in tieferen Gesteinsschichten ausgelaugten, an der Luft zum Teil wieder ausgeschiedenen Stoffen zusammensetzt. Dabei ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß durch beispielsweise kohlensäurehaltiges Wasser nur das Radium und nicht das Uran, nur der aktive Thorbegleiter und nicht das Thor in Form von Bicarbonat gelöst wird, sich also schon in der Tiefe ein natürlicher Scheidungsprozess vollzieht, infolgedessen Uran und Thor dort zurückbleiben.

Die Stärke der Radioaktivität der Quellschlamme steht in keiner direkten Beziehung zu deren Mangangehalt, wie wir anfänglich vermuteten, da beispielsweise die nur wenig aktiven Schlamme der Büttquelle und der Kühlquelle das meiste (17.64 bzw. 41.73 %) Mangansuperoxyd enthalten. Da diese beiden Quellen die kühlest sind und die Büttquelle bei ganz schwach aktivem Schlamm die höchste Radioaktivität des Wassers aufweist, so böte sich eine Erklärung hierfür in der Annahme, daß die zuerst jedenfalls gelöst anzunehmenden radioaktiven Stoffe sich bei Zutritt des Luftsauerstoffs besonders rasch in der Hitze mit dem Mangan ausscheiden, vielleicht in Form von Manganiten des Bariums und Radiums. In der Tat findet sich fast die gesamte Aktivität einer barium- und radiumhaltigen Flüssigkeit, wenn man Manganoxyd aus derselben ausfällt, im Niederschlag vor.

In welchen Tiefen die Aufnahme der radioaktiven Stoffe in den Badener Quellen erfolgt, bleibt eine offene Frage. Nach ihrer übereinstimmenden Zusammensetzung haben sie einen gemeinsamen Ursprung. Große Differenzen zeigt dagegen der Gehalt ihres Schlammes an Radium und Radiothor, was auf den Gedanken führt, daß diese aktiven Stoffe erst unterwegs nach Teilung des Hauptquellenstranges in einzelne Quellarme aufgenommen werden, wenn

¹ *Berl. Ber.* 36, 39II; 38, 557.

² *Zeitschr. angew. Chem.* 1889, 575.

das Wasser sich unter verschiedenen Bedingungen der Beschaffenheit des durchlaufenden Gesteins und der Temperatur befindet. Die verschiedene Temperatur der Quellen hängt wohl mit ihrem mehr oder weniger raschen und weiten Lauf in den oberen kühleren Gesteinsschichten zusammen. Da aber in den tieferen Schichten die Temperaturen der verschiedenen Quellarme gleich oder annähernd gleich sein müssen, dürfte die Differenzierung hinsichtlich Aufnahme an radioaktiven Stoffen auch erst in höheren Lagen erfolgen, zumal da auch in großen Tiefen die Quellarme noch vereinigt oder doch so nahe beisammen sind, daß die durchlaufenen Gesteinsschichten als gleich betrachtet werden müssen. Das Gestein, aus dem die Thermen austreten, gehört dem unteren Rotliegenden an und besteht aus Verwitterungsprodukten des Granits: Tonschiefer mit einzelnen Tonbänken und Arkosesandstein. Sollten die Quellen nicht gerade aus diesen verwitterten aufgeschlossenen Massen die aktiven Stoffe aufnehmen und damit die so großen Verschiedenheiten ihres Gehaltes an Radium und Radiothor leicht erklärt werden können? Auf denselben Gedanken wird man wiederholt auch an anderen Orten mit aktiven Quellen angesichts der geologischen und tektonischen Verhältnisse geführt und er bedarf weiterer Prüfung.

Ganz ohne Zusammenhang sind die Radioaktivitäten von Schlamm und Wasser, wie z. B. dem weitaus stärkstaktiven Wasser der Büttquelle ein sehr schwach aktiver Schlamm entspricht, während andererseits die Klosterquelle starkaktiven Schlamm und schwachaktives Wasser aufweist.¹ Hier spielt die Temperatur offenbar eine hervorragende Rolle, da im gleichen Thermalgebiet das Wasser der heißesten Quellen fast immer weniger radioaktiv ist als das der kühleren (s. S. 14).

Als bemerkenswert mag noch erwähnt werden, daß sich sehr häufig in Verbindung mit starkaktiven Quellen Reste von Römerbädern, wie beispielsweise in Baden-Baden in der Nähe der Büttquelle, in Badenweiler und auch bei der stärkstaktiven Quelle von Lacco Ameno auf Ischia, vorfinden.

¹ Auch die Sedimente der so stark aktiven Quelle von Lacco Ameno (Ischia) sind nur ganz schwach aktiv.

Karlsruhe, Technische Hochschule.

Über die Molekularverbindungen des Brom- und Jodmagnesiums mit Aldehyden, Ketonen und Acetalen.¹

Von

BORIS N. MENSCHUTKIN.

Mit 3 Figuren im Text.

1. Verbindungen mit Benzaldehyd.

Um die Eigenschaften der Molekularverbindungen mit den Aldehyden zu untersuchen, habe ich den Benzaldehyd, welcher bekanntlich leicht mit den Salzen Verbindungen gibt, gewählt. Dieser bildet, bei der Einwirkung auf die Diätherate des Brom- und Jodmagnesiums, die weiter beschriebenen Verbindungen $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ und $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$.

I. $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ bildet kleine Platten, die sich aus den heißen Lösungen beim Abkühlen ausscheiden. An der Luft zerfließt diese Verbindung, aber nicht so schnell, wie andere derartige Verbindungen; der Schmelzpunkt liegt bei 159° . Ihre Löslichkeit im Benzaldehyd, von 0° bis zum Schmelzpunkt bestimmt (41 Punkte), ist durch Tabelle 1 und Fig. 1 gegeben; die Eigenschaften des Benzaldehyds, wie schon in anderen ähnlichen Fällen hervorgehoben ist, machen die Bestimmungen vielleicht nicht ganz genau.

Tabelle 1.

Löslichkeit von $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ im Benzaldehyd.

Gehalt an $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ in			Gehalt an $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ in		
Temp. in $^\circ$	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.	Temp. in $^\circ$	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.
0	0.7	0.15	140	17.8	4.35
30	1.3	0.28	145	37.5	11.1
60	1.9	0.41	146	65.0	28.12
80	2.5	0.53	148	84.5	53.42
100	3.4	0.73	153	93.2	74.0
120	6.0	1.32	159	100	100
130	9.5	2.16			

¹ Der russischen chemischen Gesellschaft den 11. Mai 1906 vorgetragen.

II. Der eben beschriebenen Verbindung analoge Eigenschaften hat die Verbindung $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ mit dem Schmelzpunkte 139° . Die Löslichkeit im Benzaldehyd ist durch Tabelle 2 (40 beobachtete Punkte) und Fig. 1 veranschaulicht.

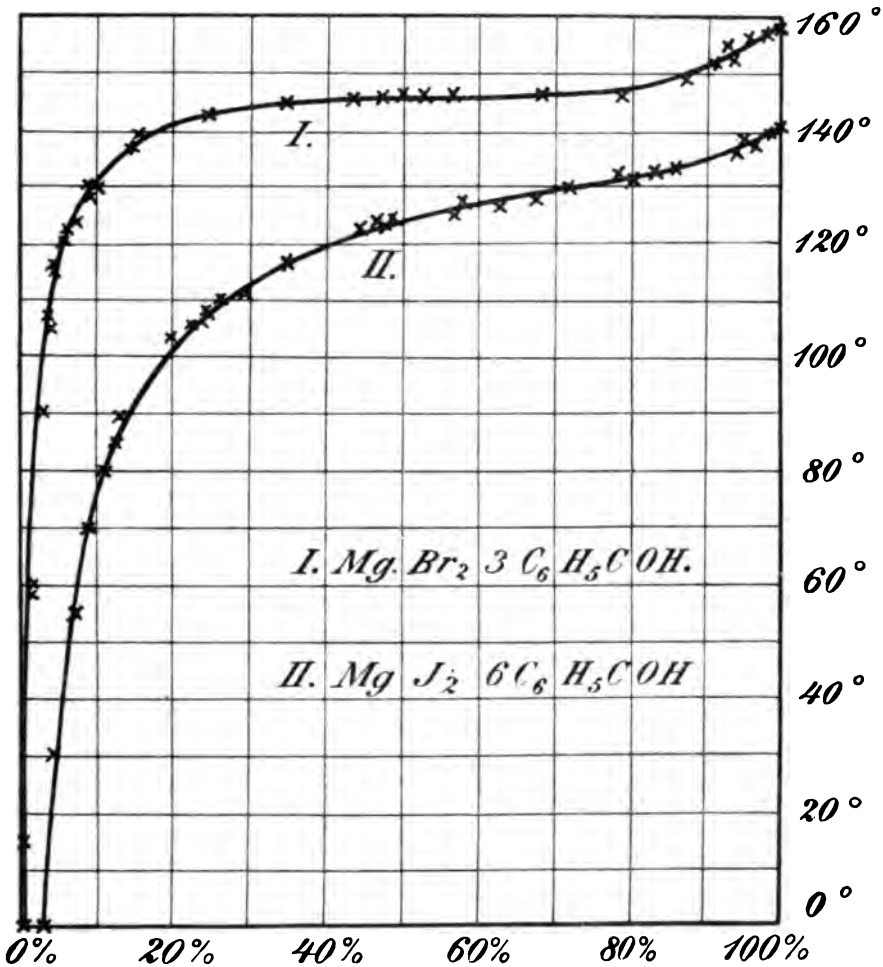


Fig. 1. Löslichkeit von $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ und $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ im Benzaldehyd. Auf den Ordinaten sind die Temperaturen, auf den Abszissen die Zusammensetzung in Gewichtsprozenten $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ bzw. $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ eingetragen.

Wie man sieht, gibt Benzaldehyd mit Brom- und Jodmagnesium verschiedene Verbindungen mit 3 bzw. 6 Molekeln Aldehyd; dabei, wie aus der Löslichkeitskurve zu ersehen ist, existiert die Verbindung

Tabelle 2.

Löslichkeit von $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ im Benzaldehyd.

Gehalt an $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ in			Gehalt an $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ in		
Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.	Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.
0	3.2	0.4	120	40.0	7.2
20	3.8	0.45	125	53.0	11.4
40	5.3	0.64	130	74.5	25.3
60	7.7	0.95	133	86.0	41.6
80	11.0	1.4	136	94.2	65.2
100	18.5	2.54	139	100	100
110	26.5	4.05			

$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ überhaupt nicht. Solcher Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Verbindungen des Brom- und Jodmagnesiums mit einem und demselben organischen Körper werden wir noch öfters begegnen.

Die Löslichkeitskurven (Fig. 1) sind in beiden untersuchten Systemen analog, und zwar verläuft der Teil, welcher kleinen Konzentrationen entspricht, fast parallel der Temperaturachse, dagegen bei größeren Konzentrationen fast parallel der Zusammensetzungsachse. Soviel mir bekannt ist, sind bis jetzt noch keine Löslichkeitskurven der Salze in Aldehyden gegeben.

Mit den aliphatischen Aldehyden gibt Magnesiumbromid auch Verbindungen, so habe ich solche mit Acetaldehyd $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COH}$ erhalten; sie schmilzt nicht ohne Zersetzung.

2. Verbindungen des Brom- und Jodmagnesiums mit Aceton.

Die Molekularverbindungen des Brom- und Jodmagnesiums mit Aceton, in derselben Weise wie die im vorigen Abschnitte beschriebenen Benzaldehydverbindungen gewonnen, sind gut krystallisierende, aber äußerst hygroskopische Körper; besonders ist bei der Magnesiumjodidverbindung $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COCH}_3$ die Krystallisationsfähigkeit ausgesprochen. Hier haben die Verbindungen auch eine verschiedene Zusammensetzung: $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (Schmelzpunkt 92°) und $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (Schmelzpunkt 106.5°). Die Löslichkeiten dieser Verbindungen sind in den folgenden Tabellen 3 und 4 (auf Grund 54, bzw. 30 beobachteten Punkten zusammengestellt) enthalten (siehe Seite 30).

Beide Löslichkeitskurven (Fig. 2) sind den im vorigen Abschnitte ermittelten analog; diejenige des $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COCH}_3$ zeigt, daß keine Verbindungen mit größerer Zahl Moleküle Acetons existieren. Da-

gegen konnte ich das Vorhandensein einer Verbindung mit weniger als 6 Molekülen Aceton für das Magnesiumjodid nachweisen; unter-

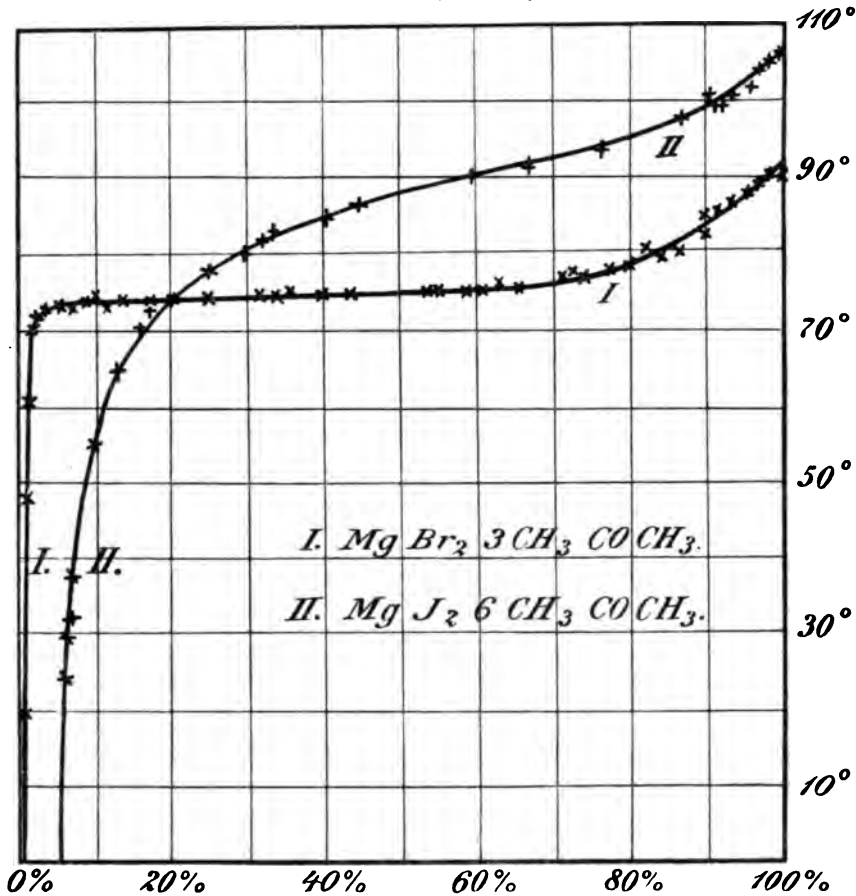


Fig. 2. Löslichkeitskurven der Verbindungen $MgBr_2 \cdot 3CH_3COCH_3$ und $MgJ_2 \cdot 6CH_3COCH_3$ im Aceton. Die Zusammensetzung (Abszissen) ist in Gewichtsprozenten $MgBr_2 \cdot 3CH_3COCH_3$ bzw. $MgJ_2 \cdot 6CH_3COCH_3$ ausgedrückt.

sucht man Systeme mit weniger als 6 Molekülen Aceton, so bekommt man eine zweite Löslichkeitskurve, welche die erste im Schmelzpunkte der Verbindung $MgJ_2 \cdot 6CH_3COCH_3$ schneidet. Die Zusammensetzung der krystallinischen Phase dieser zweiten Kurve konnte ich bis jetzt nicht feststellen.

Eine Beobachtung muß ich hier noch erwähnen. Wie gesagt, sind die Acetonate äußerst hygroskopisch, was Unrichtigkeiten in den Löslichkeitsbestimmungen möglicherweise verursachen kann; kommt in ein Gefäß, wo $MgBr_2 \cdot 3CH_3COCH_3$ unter seiner Lösung

Tabelle 3.

Löslichkeit von $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COCH}_3$ in Aceton.

Gehalt an $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COCH}_3$ in			Gehalt an $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COCH}_3$ in		
Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.	Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.
0	0.2	0.03	75	50.0	13.85
30	0.8	0.11	76	71.6	28.9
60	1.45	0.25	80	83.3	44.5
70	2.0	0.32	84	89.8	58.7
72	3.7	0.62	88	95.2	76.8
73	5.5	0.9	92	100	100
74	14.0	2.6			

Tabelle 4.

Löslichkeit von $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COCH}_3$ in Aceton.

Gehalt an $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COCH}_3$ in			Gehalt an $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COCH}_3$ in		
Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.	Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.
0	4.9	0.48	85	40.0	5.8
30	6.7	0.66	90	59.2	11.8
50	8.3	0.85	95	80.0	27.0
60	10.2	1.04	100	92.5	53.2
70	15.2	1.63	105	98.5	85.7
80	28.6	3.6	106.5	100	100

aufbewahrt wird, etwas Feuchtigkeit hinein, so bilden sich zwei flüssige Schichten, von denen die untere klein, die obere gewöhnlich groß ist. In einem Falle gaben die Analysen den Gehalt in der oberen Schicht von 3.88% $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COCH}_3$, in der unteren — 60.26%. Wie ich in weiteren Abhandlungen zeigen werde, steht diese Beobachtung nicht vereinzelt da und werden wir noch in einigen Fällen diesem Einflusse des Wassers begegnen.

3. Verbindung des Magnesiumbromids mit Chloralhydrat.

Bei der Einwirkung geschmolzenen Chloralhydrats auf das Diätherat bildet sich eine Verbindung, die wahrscheinlich der Formel $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ entspricht. Wie aus den Arbeiten von W. RAMSAY und S. YOUNG, DE FORCEAND, C. WOLF und anderen bekannt ist, dissoziiert Chloralhydrat schon beim Schmelzen, indem sich Chloral und Wasser bilden, und liegt dessen Schmelzpunkt um so niedriger, ein je größerer Teil dissoziiert ist. Nun werden alle Molekularverbindungen Magnesiumbromids mit organischen Körpern durch Wasser zersetzt, indem sich das Hydrat $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bildet; dasselbe tritt auch hier ein, und ein Teil des Magnesiumbromids

geht in dieses Hydrat über. Da aber der Gehalt an Brom in der Verbindung $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ 23.5%, im Hydrat $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dagegen 54.68% beträgt, so kann man nach den Analysensalzen der festen Phase über den Gang der Dissoziation des Chloralhydrats urteilen.

Bei der niedrigsten Temperatur (54°, Schmelzpunkt des angewendeten Chloralhydrats) bereitetes Produkt hat 24.7% Br; das bei 62° bereitete —36.7%; bei 68° —40.27% Br; schliesslich bei 75—76°, falls die Menge des Chloralhydrats im Verhältnisse zum Magnesiumbromid nicht zu klein ist, erscheint eine zweite flüssige Schicht, die beim Abkühlen Nadelchen ausscheidet, die 54.4% Br enthalten und fast reines Hydrat darstellen. Durch diese Versuche werden also die Angaben anderer Forscher über den Gang der Dissoziation des Chloralhydrats vollkommen bestätigt; überhaupt scheint die Möglichkeit vorhanden, sich der Ätherate des Magnesiumbromids zum Studium der Dissoziationserscheinungen in einigen Fällen bedienen zu können. Hierüber hoffe ich später näheres zu veröffentlichen.

4. Über die Löslichkeit des Magnesiumbromids und -jodids in einigen Acetalen.

Bis vor kurzem waren keine Verbindungen mit Acetalen bekannt; erst im Jahre 1905 beschrieb E. BLAISE¹ zwei solche: $\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{ZnJ}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Analoge Verbindungen habe ich für Calciumchlorid und Magnesiumsalze dargestellt. Da die Calciumchloridverbindungen nicht schmelzen und in den sie bildenden Acetalen äusserst wenig löslich sind, werde ich hier nach Erwähnung, dass sie die Zusammensetzung $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ (mit Methylal) und $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (mit Äthylal) haben, zu den analogen Magnesiumverbindungen übergehen.

I. Methylal wirkt nicht sehr heftig auf das Diätherat $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ein, und wegen der naheliegenden Siedepunkte des Äthyläthers (35°) und Methylals (44°) lässt sich der erste nur schwierig entfernen; erst nach öfters wiederholtem Umkrystallisieren aus Methylal konnte ich die Verbindung $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ in ziemlich reinem Zustande erhalten. Sie schmilzt (nicht scharf) bei etwa 112° und hat folgende Löslichkeit im Methylal (die Tabelle 5 ist nach 29 Beobachtungspunkten zusammengestellt):

¹ *Compt. rend.* 139, 1211; 140, 661.

Tabelle 5.

Löslichkeit von $MgBr_2 \cdot 2CH_2(OCH_3)_2$ im Methylal.

Gehalt an $MgBr_2 \cdot 2CH_2(OCH_3)_2$ in			Gehalt an $MgBr_2 \cdot 2CH_2(OCH_3)_2$ in		
Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.	Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.
20	0.3	0.06	106	1.1	0.28
40	0.45	0.09	106	86.2	58.4
60	0.6	0.12	108	90.8	69.1
80	0.75	0.15	110	95.4	82.0
100	0.9	0.19	112	100	100

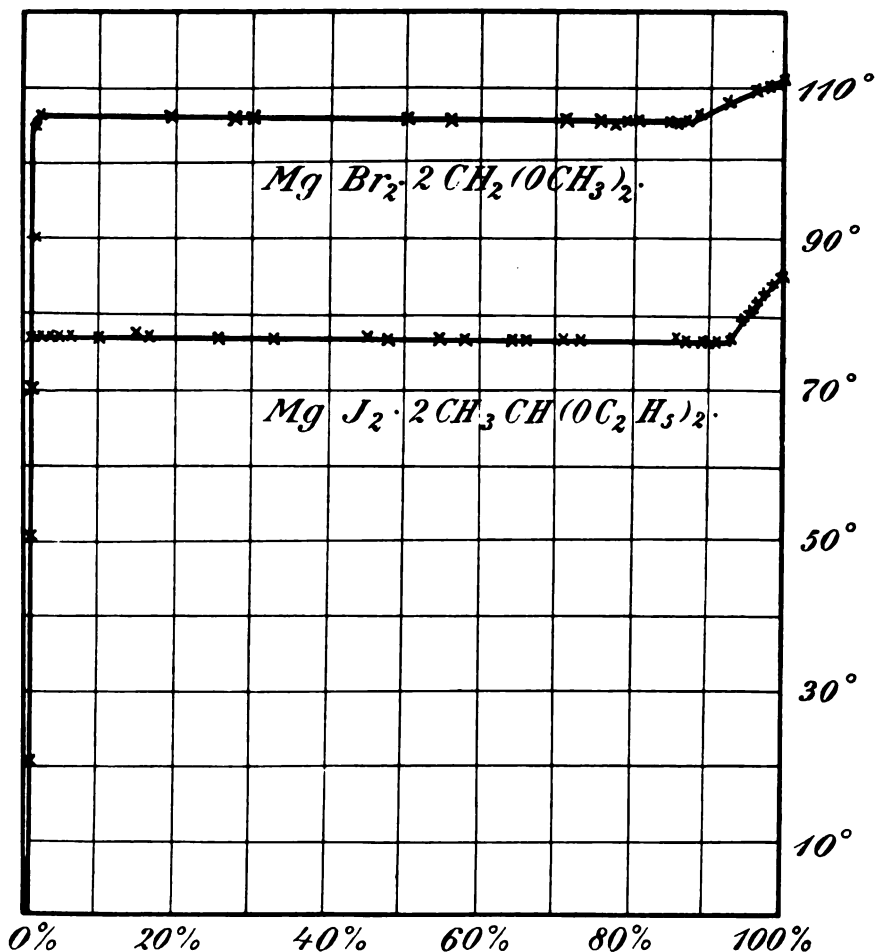


Fig. 3. Löslichkeiten der Verbindung $MgBr_2 \cdot 2CH_2(OCH_3)_2$ im Methylal und der Verbindung $MgJ_2 \cdot 2CH_3CH(OC_2H_5)_2$ im Acetal. Die Zusammensetzung ist in Gewichtsprozenten der bezüglichen Verbindungen gegeben.

Zuerst steigt die Löslichkeit (Fig. 3) mit der Temperatur sehr wenig, bis bei 106° die Verbindung $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ unter ihrer Lösung zu schmelzen anfängt und sich also zwei flüssige Schichten bilden. Dieses wird in allen Fällen, wo das System zwischen 1.1 und 86.2% $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ enthält, beobachtet; beim größeren Gehalt an der krystallinischen Phase bildet sich wieder nur eine flüssige Schicht und steigt die Löslichkeitskurve allmählich bis zum Schmelzpunkte. Die beiden flüssigen Schichten wurden nicht näher untersucht.

II. Acetal gibt mit Magnesiumjodid eine ähnliche Verbindung $\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (Schmelzpunkt 86°); Tabelle 6 enthält einige Löslichkeitsbestimmungen dieser Verbindung in Acetal. Fig. 3 enthält alle beobachteten Punkte (36).

Tabelle 6.

Löslichkeit von $\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ in Acetal.

Gehalt an $\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ in			Gehalt an $\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ in		
Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.	Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.
20	0.15	0.03	79	93.7	77.3
60	0.45	0.09	81	95.5	82.8
77	0.6	0.12	83	97.3	89.0
77	92.0	72.5	86	100	100

Die Löslichkeitskurve ist vollständig der vorstehenden analog; der erste Knick liegt bei 77°; das Gebiet der zwei flüssigen Phasen ist hier ziemlich groß, vom Gehalte von 0.6 bis zum Gehalte von 92.0% $\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

Die hier beobachteten Löslichkeitsverhältnisse sind die nämlichen, wie bei den Diätheraten:¹ da die Acetale als Äther der Aldehyde aufzufassen sind, scheint der Schluss berechtigt zu sein, daß die Verbindungen des Magnesiumbromids und -jodids mit Äthern in diesen sich unter Bildung zweier flüssiger Schichten lösen. Bei einigen Systemen, wie beim $\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, läßt sich eine kritische Temperatur beobachten; bei anderen (wie bei den Verbindungen mit Acetalen) ist das nicht der Fall.

¹ *Z. anorg. Chem.* 49 (1906), 34.

St. Petersburg-Sosnowka, Polytechn. Institut. Laborat. der organischen Chemie, 3. Januar 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Januar 1907.

Beiträge zum Studium der Calciumphosphate.

Von

HENRY BASSETT jr.¹

I. Die Hydrate der Calcium-Hydroorthophosphate.

Trotz der Tatsache, daß eine große Menge Untersuchungen über die Verbindungen des Calciums mit der Phosphorsäure ausgeführt worden sind, besteht noch eine gewisse Unsicherheit, nicht nur über die Stabilität der verschiedenen Verbindungen, sondern auch über die Anzahl der bestehenden Hydrate. Dies beruht auf verschiedenen Ursachen, von denen einige auch jetzt noch nicht vollkommen klargelegt sind.

Eine gute Übersicht über diesen Gegenstand bis zum Jahre 1905 findet sich in ABEGGS „Handbuch der anorganischen Chemie“. Eine Schrift von ARTHUR RINDELL mit dem Titel „Untersuchungen über die Löslichkeit einiger Kalkphosphate“, welche 1899 in Helsingfors erschien, muß von denen, die sich für diesen Gegenstand interessieren, gleichfalls beachtet werden. RINDELL führte eine große Anzahl von Versuchen über die Löslichkeit und Zersetzbarkeit der verschiedenen Calciumorthophosphate durch Wasser aus und zeigte die Ursachen der mangelnden Übereinstimmung in den Resultaten älterer Forscher.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuche fanden ihren Ursprung in der Untersuchung, über welche in der nächsten Mitteilung berichtet wird, und in deren Verlaufe es notwendig wurde, das wasserfreie Monocalciumphosphat herzustellen.

Dicalciumphosphat.

RINDELL kam durch seine Untersuchungen zu dem Schluß, daß von den zahlreichen in der Literatur erwähnten Hydraten des Di-

¹ Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

calciumphosphats das einzige mit Sicherheit existierende das Dihydrat wäre. Er glaubte jedoch, einige Anhaltspunkte für die Existenz des Hydrats $2\text{CaHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gefunden zu haben.

Wird Dicalciumphosphat unter geeigneten Bedingungen bei gewöhnlicher Temperatur gefällt, so erhält man es in Form der monoklinen Krystalle des Dihydrats. Bei 100° wird es in der wasserfreien Form ausgefällt. Es schien möglich, durch Fällungen bei mittlerer Temperatur Aufklärung über die Existenz oder Nichtexistenz der Verbindung $2\text{CaHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zu erhalten, und gleichfalls hierdurch das Temperaturgebiet festzustellen, innerhalb dessen die wasserfreie Form und das Dihydrat des Dicalciumphosphats stabil wäre. In dieser Absicht wurden einige Versuche ausgeführt. Eine Lösung von Knochenasche in Chlorwasserstoffsäure wurde in der von BARILLE¹ vorgeschriebenen Weise mit Ammoniak gefällt. Das Ammoniak tropfte sehr langsam in die Phosphatlösung, die während der Fällung auf konstanter Temperatur erhalten wurde, welche bei den verschiedenen Versuchen zwischen 0° und 80° schwankte. Der Niederschlag war in allen Fällen anfangs amorph, wurde dann aber bald krystallinisch, er wurde abfiltriert, gewaschen und so schnell wie möglich getrocknet. Die bei den verschiedenen Präparaten durch Erhitzen ermittelten Gewichtsverluste sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Temp. der Fällung in $^\circ$	Gewichtsverlust beim Erhitzen in $\%$	$\text{CaHPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ x =
Cr 95 ²	7.5	0.076
80	10.36	0.92
76	10.54	0.33
74	10.12	0.29
72	11.53	0.42
68	12.53	0.51
62	13.30	0.58
58	12.03	0.47
55	18.54	1.11
51	19.52	1.21
40	25.07	1.86
35	25.43	1.91
Cr 17	26.19	2.00
0	26.75	2.08

¹ *Rép. de Pharm.* 1897, 529.

² Hergestellt durch Zusatz einer Calciumchloridlösung zu einer Lösung von $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$.

Bei der mikroskopischen Prüfung dieser Präparate zeigte sich ganz deutlich, daß diejenigen, welche von 68° bis abwärts nach 51° gefällt waren, aus Gemischen von wasserfreiem Calciumhydrophosphat und seinem Dihydrat bestanden, deren Aussehen unter dem Mikroskop ganz verschieden ist. Es scheint demnach der Schluß zulässig zu sein, daß die anderen Präparate, für welche der Wert von x größer als 0 und kleiner als 2 war, auch aus diesen beiden Substanzen bestanden. Wenn die Werte von x der obigen Tabelle als Abszissen und die Temperatur der Fällung als Ordinaten gezeichnet werden, erhält man eine ziemlich glatte Kurve. Dies könnte zunächst zu der Vermutung führen, daß man mit einem wahren Gleichgewichtsgemisch der beiden festen Phasen zu tun hat. Die Erklärung dieser Regelmäßigkeit ist jedoch wahrscheinlich die folgende:

Wird zu der Phosphatlösung Ammoniak hinzugefügt, so geht die Azidität der ersteren allmählich zurück, so daß eventuell Dicalciumphosphat ausgefällt wird. Bei allen hier angeführten Versuchen wurde dieser Punkt (bei Temperaturen oberhalb 30°) in einem Gebiet erreicht, wo Dicalciumhydrophosphat in Gegenwart der Lösung die stabile Phase ist. Da Ammoniak auch weiterhin zugefügt wird und Phosphat sich abscheidet, nimmt die Azidität der Lösung allmählich ab, bis schließlich die Trennungslinie zwischen dem Gebiet des Dicalciumhydrophosphats und dem seines Dihydrats geschnitten wird und das letztere ausfällt.

Der Punkt, an dem das Dihydrat des Dicalciumhydrophosphats sich abzuscheiden beginnt, hängt nicht nur von der Azidität, sondern auch von der Temperatur ab, und da diese bei den angeführten Versuchen die einzige Veränderliche war, so ist es klar, daß die relativen Mengen von Dicalciumhydrophosphat und seinem Dihydrat im Niederschlag allmählich sich ändern müßten, wie auch in der Tat der Fall war.

Diese Erklärung bestätigte sich durch eine stufenweise Fällung.

50 ccm der Ammoniaklösung¹ wurden zu 100 ccm der Phosphatlösung, die während der Fällung auf 55° gehalten wurde, hinzugefügt. Der Niederschlag, welcher sich nach Zusatz von 40 ccm Ammoniak (diese Menge bedingte ungefähr die Hälfte der Gesamtfällung) gebildet hatte, wurde getrennt gesammelt von dem Niederschlag, der durch die letzten 10 ccm Ammoniak hervorgerufen wurde.

¹ Vergl. BARILLÉ l. c.

Die erste Fraktion gab beim Erhitzen einen Gewichtsverlust von nur 13.83% und bestand nach mikroskopischer Prüfung hauptsächlich aus CaHPO_4 mit nur wenigen Krystallen des Dihydrats, während die zweite Fraktion ganz aus dem letzteren bestand und beim Erhitzen einen Gewichtsverlust von 26.00% ergab.

Diese Fällungsversuche geben demnach keine Andeutung über ein Hydrat $2\text{CaHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, obgleich sie natürlich nicht beweisen, daß ein solches Hydrat unter anderen Umständen nicht herstellbar ist. Demnach wurde es erforderlich, RINDELLS Beweis¹ näher zu prüfen.

RINDELL führte einige Tensimeterversuche bei 25° und 30° aus, bei denen er die Differenz der Wasserdampfdrucke von teilweise bis zu den Stufen $\text{CaHPO}_4 \cdot 1.64\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaHPO}_4 \cdot 1.40\text{H}_2\text{O}$ entwässertem Dihydrat bestimmte. Er fand, daß der Druck von $\text{CaHPO}_4 \cdot 1.64\text{H}_2\text{O}$ der grössere war, doch nahm, wie RINDELL selbst zeigte, der Unterschied allmählich ab, und aus den von ihm angeführten Zahlen ist zu schliessen, daß er eventuell ganz verschwunden wäre.

Ein weiterer Versuch nach der Methode von LESCOEUR gab Resultate, welche gleichfalls nicht einwandfrei sind. Die Werte der so erhaltenen Dampfdrucke zeigen große Schwankungen und es scheint nicht ratsam, aus ihnen oder aus den Tensimeterversuchen den Schluss zu ziehen, daß ein Hydrat $2\text{CaHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ existiert. Ich habe keine Messungen nach dem Verfahren von LESCOEUR ausgeführt. Die Tensimeterversuche, welche weiterhin beschrieben werden, zeigen jedoch nach meiner Ansicht, daß ein solches Hydrat nicht existiert und erklären so RINDELLS Ergebnisse.

Da das nach BARILLÉS Verfahren hergestellte Phosphat aus Knochenasche nicht absolut rein war, sondern eine Spur Eisen enthielt, schien es ratsam, für die Tensimeterversuche etwas absolut reines Dicalciumhydrophosphatdihydrat herzustellen. Die benutzte Darstellungsmethode lieferte Präparate, welche ein ziemlich interessantes Verhalten bei der Entwässerung zeigten, so daß sie hier in den Einzelheiten mitgeteilt werden soll.

10 g Calciumcarbonat, welches bis auf eine Spur Eisen ganz rein war, wurden in der gerade hinreichenden Menge verdünnter Salzsäure aufgelöst und die Lösung mit Ammoniak versetzt, bis sie gerade alkalisch war, worauf eine Spur von Ferrihydroxyd abfiltriert und die Lösung dann wieder mit verdünnter Säure an-

¹ l. c. S. 24.

gesäuert wurde. Nach dem Verdünnen der Lösung auf 200 ccm wurde eine Lösung von 13.2 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und 11.5 g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ in 250 ccm Wasser langsam tropfenweise hinzugefügt, wobei fortwährend gerührt wurde. Die Temperatur der Fällung betrug ungefähr 16° . Der Niederschlag wurde abfiltriert, gut mit kaltem Wasser und dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen.

Das so erhaltene Produkt war sehr voluminös, hatte jedoch unter dem Mikroskop das Aussehen wie die anderen Präparate von Dicalciumhydrophosphatdihydrat; nur erschienen die Krystalle etwas kleiner und zerbrechlicher. Bei der Analyse ergaben sich folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
	in %:	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in %:
CaO	32.71	32.60
P_2O_5	41.20	41.24
H_2O	26.12	26.16
	-----	-----
	100.03 %	100.00 %

Das Verhalten dieses Präparates bei der Entwässerung war ganz unerwartet, da es, vergleichsweise gesprochen, das Wasser mit großer Leichtigkeit verlor. So gaben nach 7 Stunden in einem Wasserschrank bei ungefähr 95° 1.0550 g 0.2126 g oder 20.15% ab, während für die Umwandlung in Dicalciumhydrophosphat ein Verlust von 20.93% erforderlich gewesen wäre. Dieses Resultat war nicht zufällig, sondern es wurde immer mit diesem Präparat erhalten. Die leichte Abgabe des Krystallwassers in diesem Falle scheint einfach mit der großen Feinheit der Krystalle zusammenzuhängen; wenn man diese mit der gewöhnlichen Form vergleicht, so scheint die krystallinische Form identisch zu sein.

Aber sogar bei den auf diesem Wege erhaltenen Präparaten konnte das Krystallwasser nicht immer so leicht ausgetrieben werden. Die Leichtigkeit der Entwässerung scheint unter anderem auch von der Geschwindigkeit der Fällung und anderen Umständen abzuhängen, die nicht ohne weiteres festzustellen sind.

Die Erfahrung der meisten Forscher und auch meine eigene hat, abgesehen von einigen in der beschriebenen Weise erhaltenen Präparaten, gewöhnlich gezeigt, daß Dicalciumhydrophosphatdihydrat sein Wasser nur mit großer Langsamkeit verliert. Die angeführten

Beobachtungen zeigen jedoch, daß STOKLASAS Angabe,¹ er habe wasserfreies Dicalciumhydrophosphat durch 36stündiges Erhitzen des Dihydrats auf 110° erhalten, wahrscheinlich richtig ist, und nicht, wie RINDELL annimmt, durch irgend einen Fehler bedingt wird. Die Geschwindigkeit der Entwässerung im vorliegenden Falle scheint jedoch größer zu sein, als bisher irgendwie beobachtet worden ist.

Auch in anderer Beziehung verhielt sich diese Probe von $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ etwas eigentümlich. Es fand sich, daß beim Beginn der Entwässerung die Geschwindigkeit des Wasserverlustes klein war, worauf eine Maximalgeschwindigkeit der Entwässerung erreicht wurde, welche sich dann wieder beim Ende der Entwässerung verkleinerte. Die folgenden Versuche illustrieren dies Verhalten.

		Verlust in 1 Std.
Gew. d. angewandten $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ =	0.4544 g }	
„ nach 4.5 Std. bei 97° . . .	0.4290 g }	0.0056 g
„ „ Stehen im Wagekasten über		
Nacht	0.4263 g }	
„ „ weiteren 2.5 Std. bei 97°	0.3740 g }	0.0209 g
„ „ „ 3.5 „ „ 97°	0.3706 g }	0.0010 g
„ „ 22stünd. Stehen im Wage-		
kasten	0.3690 g	
„ „ 40stünd. Stehen im Wage-		
kasten	0.3672 g	

Wenn einmal eine bestimmte Menge des Hydratwassers durch Erhitzen ausgetrieben ist, so geht der Wasserverlust in geringem Umfange sogar bei gewöhnlicher Temperatur weiter. Das nicht entwässerte Dihydrat erlitt dagegen nur in sehr geringem Grade und sehr langsam Gewichtsverluste.

Die angeführten Eigentümlichkeiten werden nicht in merklichem Umfange von den gewöhnlichen Präparaten des Dicalciumhydrophosphatdihydrats gezeigt, die sich nur langsam entwässern. Das Verhalten scheint zu zeigen, daß der Wasserdampfdruck des Dihydrats bei gewöhnlicher Temperatur größer ist, als der Wasserdampfdruck der Luft. Wenn jedoch das Dihydrat nicht mit dem wasserfreien Salz in Berührung ist, so findet keine Verwitterung statt. Die Tatsache, daß die Entwässerungsgeschwindigkeit sich nach einiger Zeit ver-

¹ *Landwirtschaftl. Versuchstationen* 38 (1891), 197.

mindert, kann wahrscheinlich durch den schützenden Einfluss einer Deckschicht von wasserfreiem Salz auf den unverändertem Dihydrat erklärt werden. Bei den gewöhnlichen dichten Präparaten scheint diese Schutzwirkung schon bei Beginn der Entwässerung wirksam zu sein. Diese Ansichten ermöglichen eine zufriedenstellende Erklärung der anormalen Ergebnisse bei den Tensimeterversuchen.

Tensimeterversuche.

Bei diesen Versuchen wurde im Manometer Olivenöl angewendet. Die Temperatur des Thermostaten betrug 25°. Das Dicalciumhydrophosphatdihydrat wurde durch Erhitzen auf 100°, wie bei RINDELLS Versuchen, entwässert.

Versuch I. $\text{CaHPO}_4 \cdot 1.818 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaHPO}_4 \cdot 1.413 \text{H}_2\text{O}$.
Beginn am Abend des 27. Oktober.

Zeit	Diff. im Manometer in mm	Der größere Druck wurde ausgeübt von
28. Okt. 3 ^h Nachm.	13.0	$\text{CaHPO}_4 \cdot 1.413 \text{H}_2\text{O}$
29. „ 9 ^h 35' Vorm.	4.0	$\text{CaHPO}_4 \cdot 1.818 \text{H}_2\text{O}$
29. „ 6 ^h 15' Nachm.	5.2	„
3. Nov. 10 ^h Vorm.	4.5	„
8. „ 9 ^h 45' Vorm.	2.7	„
16. „ 3 ^h Nachm.	6.0	„
17. „ 10 ^h Vorm.	9.0	„
19. „ 6 ^h Nachm.	12.0	„
20. „ 6 ^h Nachm.	12.0	„
21. „ 6 ^h Nachm.	12.0	„
23. „ 11 ^h Vorm.	12.0	„

Zu bemerken ist, dass beim Beginn das am meisten entwässerte Salz den größeren Dampfdruck besaß. Dies war ohne Zweifel darauf zurückzuführen, dass die Geschwindigkeit der Wasserabgabe für dies Salz in diesem Entwässerungsstadium ein Maximum war. Zwischen dem 29. Oktober und dem 14. November zeigte sich nur eine kleine zwischen 3 und 5 mm schwankende Druckdifferenz, welche jedoch schliesslich langsam zunahm, bis eine konstante Differenz von 12 mm zugunsten des weniger entwässerten Salzes sich einstellte. Als jedoch beim Abkühlen der kleinen Kugeln mit dem Phosphat in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther dieser Unterschied noch blieb, war dies ein Beweis dafür, dass er nur durch die un-

gleichmäßige Verteilung der zurückbleibenden Luft im Apparat bedingt war. Der Druck des Wasserdampfes an beiden Seiten war in der Tat gleich.

Da das Ergebnis dieses Versuches völlig von dem des RINDELL'schen abwich, schien es der Mühe wert zu sein, auch noch einen Versuch zu machen mit einer der Dicalciumphosphatproben, die das Krystallwasser nur langsam verlieren.

Es wurden daher die folgenden Versuche ausgeführt, bei denen das nach der Methode von BARILLE hergestellte Dicalciumhydrophosphatdihydrat nach dem Entwässern bis zu $\text{CaHPO}_4 \cdot 1.928\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaH}_2\text{PO}_4 \cdot 1.775\text{H}_2\text{O}$ angewendet wurde.

Versuch II. Der Versuch begann am Abend des 22. Oktober.

Zeit	Diff. im Manometer in mm	Der gröfsere Druck wurde ausgeübt von
23. Okt. 9 ^h 15' Vorm.	4	$\text{CaHPO}_4 \cdot 1.928\text{H}_2\text{O}$
23. „ 5 ^h 30' Nachm.	7.5	„
24. „ 6 ^h 45' „	20.0	„
25. „ 7 ^h „	32.0	„
26. „ 6 ^h „	44.0	„
27. „ 5 ^h 30' „	57.0	„
28. „ 3 ^h „	63.5	„
29. „ 6 ^h 15' „	61.0	„
30. „ 6 ^h 15' „	46.0	„
31. „ 6 ^h 15' „	27.3	„
1. Nov. 7 ^h 30' „	6.0	„
2. „ 5 ^h 10' „	1.7	„
3. „ 1 ^h „	2.0	$\text{CaHPO}_4 \cdot 1.775\text{H}_2\text{O}$
5. „ 10 ^h Vorm.	2.5	„
6. „ 6 ^h 30' Nachm.	3.0	„
22. „ 6 ^h 15' „	3.0	„

Die Änderungen der Druckdifferenz bei diesem Versuch schienen mit den von RINDELL beobachteten vergleichbar zu sein, obwohl in seinem Falle die Druckunterschiede scheinbar sogleich abgenommen haben und zwar ziemlich viel langsamer.

Die schliesslich bestehenbleibende kleine Differenz zugunsten von $\text{CaHPO}_4 \cdot 1.775\text{H}_2\text{O}$ in diesem Versuch erwies sich bei Ausführung der Luftkorrektur in der üblichen Weise als bedingt durch die unregelmäßige Verteilung der im Apparate zurückgebliebenen Luft. Die Ursache der anfänglichen Druckdifferenzen ist wahrschein-

lich in der wechselnden Dicke der Dicalciumhydrophosphatschicht zu suchen, welche die unveränderten Teile des Dihydrats bedeckt. Da diese Schicht beim $\text{CaHPO}_4 \cdot 1.928\text{H}_2\text{O}$ dünner ist, als beim $\text{CaHPO}_4 \cdot 1.775\text{H}_2\text{O}$, so kann das erstere leichter Wasser abgeben und zeigt deswegen beim Beginn den Überdruck.

Es ist jedoch zu erwähnen, daß die Unterschiede bei diesen Versuchen, nachdem sie ungefähr bei dem Werte der Luftkorrektur für eine beträchtliche Zeit konstant geblieben waren, langsam wieder zu steigen begannen. Bei Versuch I hatte dieser Unterschied am 20. Dezember auf 20 mm zugenommen, während bei Versuch II die Differenz 8 mm betrug. Bei einem anderen Versuche mit $\text{CaHPO}_4 \cdot 1.413\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaHPO}_4 \cdot 1.818\text{H}_2\text{O}$ war eine anfängliche Druckdifferenz von nicht weniger als 166 mm vorhanden, wobei der größere Druck vom $\text{CaHPO}_4 \cdot 1.413\text{H}_2\text{O}$ ausgeübt wurde. Dieser Druck fiel im Laufe einer Woche auf 12 mm und blieb bei diesem Wert 6 Wochen lang. Man sieht also, daß die Änderungen des Dampfdruckes sehr langsam und ziemlich unregelmäßig erfolgen; aber obwohl eine besondere Vorsicht bei der Auslegung der Ergebnisse solcher Versuche walten muß, so scheint doch der Schluss zulässig, daß sie keinen Beweis zugunsten der Existenz zweier verschiedener Hydrate und noch weniger zugunsten eines Hydrats $\text{CaHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ geben, da das gleiche Verhalten in Fällen beobachtet wurde, wo dies Hydrat möglicherweise vorhanden sein konnte (mit $\text{CaHPO}_4 \cdot 1.818\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaHPO}_4 \cdot 1.413\text{H}_2\text{O}$) und in Fällen, wo ein solches Hydrat kaum anzunehmen war (bei den Versuchen mit $\text{CaHPO}_4 \cdot 1.928\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaHPO}_4 \cdot 1.775\text{H}_2\text{O}$).

Schließlich muß noch die vermutete Existenz des Hydrats $2\text{CaHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ als Mineral unter dem Namen von Metabrushit erwähnt werden, welcher ihm von JULIEN zuerteilt wurde, der das Mineral 1865 entdeckte und analysierte.¹ Dieser Beweis, welcher zuerst sehr zugunsten eines solchen Hydrats zu sprechen scheint, läßt jedoch bei näherer Prüfung durchaus keine sicheren Schlüsse zu. Abgesehen von der Schwierigkeit, ein Mineral, das in Höhlen von Guano und den darunter liegenden Korallenfelsen vorkommt, in geeigneter Reinheit für die Analyse zu beschaffen, führt die außerordentliche Seltenheit des Minerals zu dem Zweifel, ob es eine bestimmte chemische Verbindung mit der angegebenen Formel ist.

¹ JULIEN, *Am. Journ. Science* 40 (1865), 371. — DANA, *Syst. of Min.*, 6. Aufl. 1899, S. 829.

Beim Nachforschen in dem „Natural History Museum“, South Kensington, wurde ich von Herrn LAZARUS FLETCHER, F.R.S., benachrichtigt, daß das Museum keine Probe von Metabrushit besitze. Eine Probe war Herrn FLETCHER vor einiger Zeit zu sehr hohem Preise angeboten worden, welcher nach seiner Ansicht nicht dem Interesse und der ungenügenden Definiertheit der Spezies entsprach. Demnach scheinen nur ein oder zwei Proben dieses Minerals vorhanden zu sein.

Monocalciumphosphat.

Diese wichtige Verbindung war bis jetzt in krystallisiertem Zustand nur in Form ihres Monohydrats $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bekannt, obwohl durch mehrstündiges Erhitzen auf 100° das Krystallwasser abweicht und das amorphe wasserfreie Salz schliesslich erhalten wird; das letztere ist nunmehr in krystallisierter Form dargestellt worden. Andere Hydrate hat man nicht beobachtet.

Es erschien wahrscheinlich, daß man durch Krystallisation einer Lösung von Monocalciumphosphat bei verschiedenen Temperaturen eventuell eine Temperatur erreichen würde, oberhalb welcher das wasserfreie Salz auskrystallisierte. Diese Versuche wurden ausgeführt. Zur Verwendung kam eine Lösung, welche ich durch Auflösen von reinem gefälltem Calciumcarbonat in einer Lösung von Orthophosphorsäure von bekanntem Gehalt erhielt, die hergestellt war durch Oxydation von Phosphor mit Salpetersäure. Die so bereiteten Lösungen wurden in einer Platinschale in einem Bade von konstanter Temperatur verdampft. Die auskrystallisierenden Stoffe kamen zur Analyse.

Es fand sich, daß bis zu ziemlich hohen Temperaturen nur das gewöhnliche Monohydrat $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auskrystallisierte. Sogar bei 160° wurden Krystalle von diesem Hydrat erhalten, doch zeigte sich, daß durch Vermehrung der Azidität der Lösung das Phosphat sich sehr schön bei dieser Temperatur in wasserfreier Form abschied. 160° scheint in der Tat die beste Temperatur für die Darstellung der wasserfreien Verbindung zu sein, denn obwohl vielleicht durch Anwendung eines gröfseren Überschusses von Phosphorsäure das Monocalciumphosphat auch bei niedrigerer Temperatur wasserfrei zum Krystallisieren zu bringen wäre, macht doch die grofse Menge der Phosphorsäure die Lösung so zähflüssig, daß die Krystallisation sehr behindert wird.

Die Darstellung der Krystalle von wasserfreiem $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ wird am besten in der folgenden Weise ausgeführt:

8.65 g reines, gefälltes Calciumcarbonat werden in eine starke Lösung von Phosphorsäure, die aus 25 g gelbem Phosphor hergestellt ist, eingetragen; (die Phosphorsäure darf nur so verdünnt sein, daß sich das Calciumcarbonat vollständig auflöst). . . Die Lösung wird in einer Porzellanschale, in einem Luftbad bei 160° abgedampft, wobei man darauf achtet, daß die Temperatur möglichst konstant bleibt. Nach beträchtlicher Zeit beginnt das wasserfreie Phosphat auszukristallisieren und nach 6¹/₂ Stunden haben sich praktisch so viel Krystalle gebildet, wie überhaupt möglich sind. Die Krystalle werden dann in dem Luftbad auf einem kleinen konischen Büchnertrichter ohne Filtrierpapier und anderes Filtriermaterial abgesaugt, wobei man die Temperatur möglichst wenig sinken läßt.¹

Die kleinen Löcher des Trichters genügen vollkommen, die Krystalle festzuhalten. Nach sorgfältigem Absaugen der Krystalle wird der Trichter aus dem Luftbad genommen und abgekühlt, bis man ihn in den Gummistopfen des Filtrierkolbens einsetzen kann. Hierauf wäscht man die Krystalle gut mit Aceton,² um anhängende Phosphorsäure zu entfernen und dann mit Äther, um das Aceton zu entfernen. Beim Beginn des Auswaschens mit Aceton muß die Pumpe ganz geöffnet werden, so dass die anhängenden geringen Mengen von Mutterlauge mit dem Aceton so schnell wie möglich entfernt werden; andernfalls besteht die Gefahr, daß durch das Aceton Verbindungen ausgefällt werden, welche die Krystalle verunreinigen.

Die Ausbeute bei einem Versuch mit den angegebenen Mengen betrug 8.35 g.

Die Analyse der Krystalle ergab die folgenden Zahlen:³

	Gefunden in %:	Berechnet für CaH ₄ (PO ₄) ₂ in %:
CaO	24.08	23.93
P ₂ O ₅	60.60	60.68
Verlust beim Erhitzen	16.43	H ₂ O 15.39
	100.91 %	100.00 %

¹ Es scheint wenig oder gar keine Tendenz vorhanden zu sein, daß CaH₄(PO₄)₂.H₂O oder andere Krystalle sich aus der Mutterlauge ausscheiden, sogar wenn die Temperatur beträchtlich sinkt, so daß in der Tat keine Gefahr vorhanden ist, daß die Krystalle des wasserfreien Salzes während des Filtrierens mit anderen Verbindungen verunreinigt werden.

² SCHUCHT, *Die chem. Ind.* 28 (1905), 505.

³ Der Kalk wurde nach doppelter Fällung als Oxalat aus essigsaurer Lösung bestimmt. Die Phosphorsäure wurde nach der Molybdänmethode be-

Das wasserfreie Monocalciumphosphat krystallisiert in langen glänzenden Prismen, die sich im Aussehen sehr deutlich von den rhombischen Platten des Monohydrats unterscheiden, welche Perlglanz besitzen. Das wasserfreie Salz nimmt an gewöhnlicher feuchter Luft ziemlich schnell Wasser auf und verwandelt sich dabei in das Monohydrat. Die Gewichtszunahme einiger Krystalle betrug hierbei 7.47 % nach 24 Stunden und 7.36 % nach 5 Monaten. Die berechnete Gewichtszunahme für die Bildung des Monohydrats ist 7.69 %.

Es ist bereits erwähnt worden, daß auch bei 160° das Monocalciumphosphat als Monohydrat krystallisiert, wenn nicht die Lösung einen großen Überschufs von Phosphorsäure enthält. Es wurden einige Versuche ausgeführt, um festzustellen, welcher Wert für das Verhältnis $\frac{P_2O_5}{CaO}$ notwendig war, um das wasserfreie Salz zur Abscheidung zu bringen.

Bei jedem Versuch wurden 10 ccm einer konzentrierten Phosphorsäurelösung von bekanntem Gehalt verwendet und die Lösung nach Zusatz einer bekannten Menge von reinem Calciumcarbonat bei 160° zur Krystallisation gebracht. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mikroskopisch geprüft, wobei in manchen Fällen ihr Aussehen zur Identifizierung ausreichte; in zweifelhaften Fällen

Verhältnis $\frac{P_2O_5}{CaO}$ in Lsg.	Aussehen der Krystalle	Analyse
2.4	Vollständig Rhomben von $CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O$	—
3.0	Scheinbar hauptsächlich zerbrochene Krystalle von $CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O$	56.60 % P_2O_5 (56.35 % berechnet für $CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O$)
4.0	Hauptsächl. lange Prismen von $CaH_4(PO_4)_2$ mit wenig Rhomben von $CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O$	59.52 % P_2O_5 (60.68 % berechnet für $CaH_4(PO_4)_2$)
4.6	Vollständig $CaH_4(PO_4)_2$	(Analyse s. oben)
6.0	Vollständig $CaH_4(PO_4)_2$ krystallisiert bei diesem Säureüberschufs sehr langs.	—

stimmt. Der hohe Verlust beim Erhitzen scheint auf Verlust von Phosphorsäure zurückzuführen zu sein.

wurde eine Phosphorsäurebestimmung ausgeführt. Die Resultate dieser Krystallisationsversuche sind in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt.

Es darf kein zu großes Gewicht auf diese Krystallisationsversuche gelegt werden, denn die Orthophosphorsäure enthielt etwas Pyrophosphorsäure, von welcher sie nicht ganz leicht frei zu machen ist, und während der Krystallisation bei 160° vermehrt sich die Menge der Pyrosäure und es bildet sich wahrscheinlich auch etwas Metasäure; die für das Verhältnis aufgestellten Werte in der obigen Tabelle beziehen sich auf die gesamte P_2O_5 .

Die Versuche zeigen jedoch, daß man am besten für die Darstellung von $CaH_4(PO_4)_2$ bei 160° eine Lösung verwendet, in der das Molekularverhältnis $\frac{P_2O_5}{CaO} = 4.6$ ist. Ist das Verhältnis kleiner als 3.0, so bestehen die Krystalle, welche sich ausscheiden, ganz aus dem Monohydrat, während bei den dazwischen liegenden Werten Gemische des Monohydrats und der wasserfreien Form erhalten werden. Die Ursache hierfür ist ganz klar. Wenn eine Lösung, in der z. B. das Verhältnis gleich 4.0 ist, bei 160° isotherm eingedampft wird, so wird der Sättigungspunkt, bei dem zuerst Krystallabscheidung beginnt, zunächst in einem Gebiete erreicht, wo $CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O$ die stabile feste Phase in Berührung mit der Lösung ist, und es bilden sich Krystalle dieser Verbindung. Schreitet die Verdampfung hier noch weiter fort, so wird die Lösung immer saurer, bis schliesslich die Grenzlinie überschritten wird, die das Gebiet des $CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O$ von dem Gebiet des $CaH_4(PO_4)_2$ trennt und die Krystalle des letzteren scheiden sich ab. Das zuerst ausgeschiedene Monohydrat müßte sich natürlich gleichzeitig in das wasserfreie Salz umwandeln. Diese Verwandlung scheint jedoch nur langsam vor sich zu gehen, so daß die beiden Verbindungen lange Zeit nebeneinander bestehen können und eventuell nebeneinander abgesaugt werden.

Abgesehen von diesen Krystallisationsversuchen wurde auch ein solcher bei 0° ausgeführt, um festzustellen, ob das Monocalciumphosphat bei dieser Temperatur irgendwelche Neigung zeigt, ein Hydrat mit mehr als einem Molekel Wasser zu bilden. Eine starke Lösung von Calciumcarbonat und Phosphorsäure, die nur gerade soviel freie Säure enthielt, um die Fällung des Dicalciumphosphats bei gewöhnlicher Temperatur zu verhindern, wurde über Schwefelsäure in einem Vakuumexsikkator in einem kalten Lager-

raum verdampft, dessen Temperatur sehr nahe konstant auf 0° gehalten wurde. Die ausgeschiedenen Krystalle bestanden jedoch nur aus Monohydrat.

Folgerungen.

Aus den angeführten Versuchen lassen sich einige Folgerungen ziehen:

Das einzige bestimmte Hydrat des Dicalciumphosphats, welches oberhalb 0° existiert, ist das Dihydrat.

Die Fällungsversuche erlauben uns einige Vorstellungen über die Lage der Grenzlinien der Gebiete von CaHPO_4 und $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in dem Raummodell des Dreikomponentensystemes $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ zu machen. Diese Linie verläuft offenbar in der Weise, daß, je höher die Temperatur, um so geringer die Konzentrationen des P_2O_5 und wahrscheinlich auch des CaO , welche durch ihre Punkte dargestellt werden.

Aus Versuchen, die in der nächsten Mitteilung beschrieben werden, scheint es, daß der fünffache Punkt, bei dem die Phasen: $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; CaHPO_4 ; feste Lösung; ¹ flüssige Lösung; Dampf nebeneinander existieren, bei ungefähr 80° liegt. Die Fällungsversuche geben zusammen mit der Isotherme bei 25° von CAMERON und BELL, Andeutungen dafür, daß der Punkt, bei dem die Phasen $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaHPO_4 , flüssige Lösung und Dampf nebeneinander auftreten, ungefähr bei 30° liegt.

Natürlich muß im Auge behalten werden, daß die Fällungsversuche zunächst nicht mit der Absicht unternommen wurden, die Lage dieser Grenzlinie festzustellen und daß auch beträchtliche Mengen von Ammoniumsalzen vorhanden waren, die die Sachlage komplizieren. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß die so erhaltenen Andeutungen sich von der Wahrheit nicht weit entfernen.

Über das Monocalciumphosphat sagen die Versuche aus, daß das Existenzgebiet seines Monohydrates sehr groß ist. Es ist das einzige Hydrat, welches bei allen Temperaturen oberhalb 0° aufgefunden werden kann und es ist noch in Gegenwart von Lösung bis zu $150-170^{\circ}$ stabil, je nach dem Phosphorsäuregehalt der Lösung, mit der es in Berührung ist. Durch Krystallisation einer Lösung mit hinreichend P_2O_5 kann bei 160° das wasserfreie Mono-

¹ Vergl. die Arbeiten von CAMERON und SEIDELL, *Journ. Amer. Soc.* 27 (1905), 1503 und CAMERON u. BELL, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 27 (1905), 1512.

calciumphosphat erhalten werden. Die Lösungen, aus denen das wasserfreie Salz bei dieser Temperatur sich abscheidet, enthalten etwa 35 g CaO und 400 g P_2O_5 im Liter.¹

Genauere Versuche werden jetzt ausgeführt, um die Lage der Linien festzustellen, die die Gebiete von $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ und $CaHPO_4$, sowie von $CaH_4(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ und $CaH_4(PO_4)_2$ trennen, und um die verschiedenen fünffachen Punkte genau festzulegen, bei denen eine oder mehrere der angeführten Verbindungen als feste Phasen vorhanden sein können.

¹ Diese Zahlen können annähernd gefunden werden, wenn man die Mengen der bei dem Krystallisationsversuch angewendeten Phosphorsäure und des Calciumcarbonats und das Volumen der Lösung, bei Beginn der Krystallisation kennt.

William Gossage Chemical Laboratory, University of Liverpool.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Februar 1907.

Beiträge zum Studium der Calciumphosphate.

Von

HENRY BASSETT jr.¹

II. Die Einwirkung von Ammoniakgas auf Calcium-Hydroorthophosphate.

Es wäre zu erwarten gewesen, daß Ammoniakgas ohne Einwirkung auf saure Calciumphosphate sein würde, weil sie einerseits sehr schwache Säuren und andererseits feste Stoffe sind. Da es sich jedoch zeigte, daß von ihnen unter bestimmten Bedingungen Ammoniak aufgenommen wird, so wurde die Reaktion näher untersucht, wobei sich einige unerwartete Resultate ergaben.

Die folgende Versuchsmethode kam zur Anwendung.

Ein Porzellanschiffchen mit einer gewogenen Menge der zu prüfenden Substanz wurde in ein Glasrohr gebracht, dessen eines Ende mit der Ammoniakquelle in Verbindung stand, während am anderen Ende ein gewöhnliches Nitrometer mit verdünnter Salzsäure angeschlossen war. Das Rohr mit dem Schiffchen ging durch ein Luftbad und konnte erforderlichen Falles erhitzt werden. Das Ammoniak wurde hergestellt durch schwaches Erwärmen einer Lösung des Gases in Calciumchloridlösung; es wurde getrocknet durch zwei Glasröhren mit festem Ätznatron und einer Röhre mit Natriumdraht. Das Nitrometer diente nur zur Absorption des Ammoniaks und zur Feststellung, ob die Luft des Apparates ausgetrieben wäre. Der Ammoniakstrom wurde 1—2 Stunden, nachdem alle Luft entfernt war, durchgeleitet, worauf das Schiffchen herausgenommen, wenn notwendig, gewogen wurde, und 20—30 Minuten stehen blieb, damit mechanisch eingeschlossenes Ammoniak entweichen konnte.

¹ Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

Absorbiertes Ammoniak wurde dann durch Destillation mit Natronlauge von bekanntem Gehalt bestimmt, wobei das Phosphat vor dem Zusatz der Natronlauge mit einigen Tropfen Salzsäure in Lösung gebracht wurde.

Einwirkung von Ammoniak auf $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Diese Verbindung war hergestellt nach dem sehr praktischen Verfahren von BARILLE,¹ welches allerdings das Produkt nicht vollkommen rein liefert, da es eine Spur von Ferriphosphat enthält. Nach Behandlung bei gewöhnlicher Temperatur in der angegebenen Weise blieb das Phosphat vollkommen unverändert im Aussehen und Gewicht und hatte nur eine sehr geringe Menge Gas absorbiert (0.03 % vom Gewicht des Phosphats).

Bei dem nächsten Versuch wurde sogleich, als die Luft aus dem Apparat entfernt war, die Temperatur schnell auf 100° erhöht und blieb hier $1\text{—}1\frac{1}{2}$ Stunden. Noch bevor 100° erreicht waren, setzte sich Wasser an den kälteren Teilen der Röhre, welche das Schiffchen enthielt, reichlich ab und bei der Analyse des erhaltenen Produktes zeigte sich, daß eine beträchtliche Menge von Ammoniak absorbiert war. Bei verschiedenen Versuchen wechselte die absorbierte Menge von $3.2\text{—}5.54\%$, z. B. $1.0544\text{ g CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ absorbierten 0.0543 g Ammoniak oder 5.15% .

Für diese Absorption des Ammoniaks gab es verschiedene Erklärungen, die der Übersicht wegen hier angeführt werden sollen. Es war möglich, daß eine der folgenden Reaktionen stattfand:

- I. $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 = \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- II. $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 = \text{CaNH}_4\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- III. $3\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$;
- IV. $4\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$.

Wenn die Reaktion I eingetreten war, so würde das bedeuten, daß das Krystallwasser durch Ammoniak ersetzt wäre. Beim Erhitzen des $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in einem trockenen Luftstrom auf 100° wird Wasser nur sehr langsam abgegeben, während beim Erhitzen in Ammoniak das Wasser unter gleichzeitiger Absorption von Am-

¹ *Rép. de Pharm.* 1897, 529.

² Die Temperatur war natürlich nicht ganz konstant, sondern schwankte von $98\text{—}102^{\circ}$.

moniak schnell entfernt wird. Dies Verhalten gab einige Anhaltspunkte für die Möglichkeit des Ersatzes von Krystallwasser durch Ammoniak, eine Möglichkeit, die jedoch durch folgende Tatsachen vollkommen ausgeschlossen wird.

a) Während der Reaktion tritt ein sehr großer Gewichtsverlust ein, anstatt eines kaum merklichen Verlustes, den der Ersatz der 2 Wassermolekel durch 2 Ammoniakmolekel bewirkt haben würde. Z. B. 0.9734 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ergaben nach dem Erhitzen in Ammoniak während 1 Stunde 0.8458 g und hatten 0.0520 g Ammoniak absorbiert.

b) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welches zuerst durch Erhitzen auf 100° in einem Strome von trockener Luft zum Teil entwässert und dann bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniak behandelt war, absorbierte nichts, wie es zu erwarten gewesen wäre, wenn das Ammoniak Neigung zum Ersatz des Wassers hätte.

c) Wasserfreies CaHPO_4 absorbiert Ammoniak weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° .

Das CaHPO_4 war durch Fällen einer fast kochenden Calciumchloridlösung mit einer Lösung von Na_2HPO_4 und NaH_2PO_4 hergestellt worden.

Das so bereitete wasserfreie CaHPO_4 blieb scheinbar ganz unverändert und absorbierte nur sehr geringe Spuren Ammoniak (etwa 0.04 %) sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch bei 100° im trockenen Gasstrom. Dies Verhalten des wasserfreien Dicalciumhydrophosphats ist wichtig und gibt den Schlüssel zur wahrscheinlichen Erklärung des Mechanismus der Ammoniakabsorption.

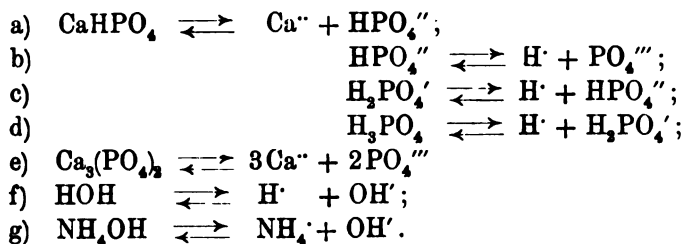
Wenn ein wasserhaltiges Salz, wie $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ von gewöhnlicher Temperatur an erhitzt wird, so erreicht man schliesslich eine Temperatur, bei der das Salz in wasserfreies Salz und Lösung zerfällt.

Eine ähnliche Reaktion mag eintreten, wenn Dicalciumhydrophosphatdihydrat erhitzt wird. Die Sachlage ist jedoch nicht so einfach in diesem Falle, denn in der gebildeten Lösung würde unter Entstehen einer geringen Menge von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Hydrolyse eintreten, d. h. das $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zeigt Neigung, in ein Gemisch von CaHPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ¹ und Lösung zu zerfallen. Die Dampfphase würde gleich-

¹ Nach der Untersuchung von CAMERON und BELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 27 (1905), 1512, erscheint es wahrscheinlich, daß nicht Tricalciumphosphat als feste Phase, sondern eine diesem in der Zusammensetzung nachstehende feste

falls vorhanden sein, so daß der Punkt, wo $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in dieser Weise zerfällt, einen der fünffachen Punkte des Drei-Komponentensystems $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ darstellt.

Wenn das $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sich in dieser Weise beim Erhitzen in einem Strom von Ammoniakgas zersetzt, so können sich folgende Ionengleichgewichte einstellen:



Das CaHPO_4 wird eine Lösung geben, in der die Ionen von Ca , $\text{H}_2\text{PO}_4^{\cdot}$, $\text{HPO}_4^{''}$, $\text{PO}_4^{'''}$, H und OH im Gleichgewicht sind nach den Gleichungen a, b, c, d, e und f.

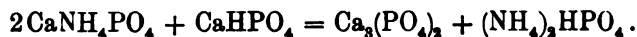
Das Ammoniak gibt jedoch Veranlassung zum Entstehen einer großen Menge von OH^{\cdot} -Ionen, welche bei der Verbindung mit den Wasserstoffionen die Gleichgewichte b, c und d stören und die Bildung von mehr $\text{PO}_4^{'''}$ -Ionen veranlassen. Hierdurch scheidet sich mehr $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ab und diese Abscheidung geht so lange fort, bis praktisch alles Dicalciumphosphat in $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ verwandelt ist. Denn, da die Reaktion in jedem einzelnen Krystall von $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ stattfindet, so kann sie ziemlich vollständig verlaufen. Da jedoch das Wasser durch Verdampfen bald entfernt wird, so wird das Endresultat sein, daß die Krystalle von $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in ein inniges Gemisch von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ und Ammoniumphosphat nach der Gleichung III verwandelt werden.

Es wurden weitere Versuche ausgeführt, um zu zeigen, daß die angegebene Erklärung richtig ist, und um die Möglichkeiten II und IV auszuschließen.

Wenn die stattfindende Reaktion vollständig wäre, so würde die absorbierte Ammoniakmenge leicht zwischen den Möglichkeiten II, III und IV unterscheiden lassen. Da jedoch die absorbierte Menge bei verschiedenen Versuchen wegen der wechselnden Menge von CaHPO_4 , die unangegriffen blieb, variierte, so war es ratsam, andere Mittel zur Entscheidung zwischen diesen drei Möglichkeiten heranzuziehen.

Lösung gebildet wird. Dies berührt die folgenden theoretischen Betrachtungen jedoch nur wenig.

Die benutzte Methode war Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser und der Analyse der entstandenen Lösung. Diese enthielt in allen Fällen nur eine Spur Calcium, während Ammoniak und Phosphorsäure in dem Verhältnis für $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und etwas $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ vorhanden waren. Dieses war natürlich an und für sich nicht hinreichend, zu zeigen, daß das $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ bereits fertig als solches im Reaktionsprodukt vorhanden war, denn es konnte sich auch aus einer Verbindung CaNH_4PO_4 bei der Reaktion mit unverändertem CaHPO_4 während der Behandlung mit Wasser gebildet haben.



Daß dies nicht der Fall war, ergab sich jedoch aus einem Versuch, bei dem das Reaktionsprodukt vor der Behandlung mit Wasser in einem langsamen Luftstrom auf 100° erhitzt wurde, bis eine beträchtliche Ammoniakmenge ausgetrieben war. In der Lösung, welche man durch Behandlung dieses Produktes mit Wasser erhielt, waren Ammoniak und P_2O_5 in einem Verhältnis vorhanden, das einem Gemisch von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ — das letztere in großem Überschuss — entsprach. Hieraus ergab sich, daß der Ammoniakverlust beim Erhitzen im Luftbade tatsächlich vom $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ¹ stammte und nicht von einer Verbindung CaNH_4PO_4 , denn in dem letzteren Falle müßte das undissoziiert verbleibende CaNH_4PO_4 mit CaHPO_4 unter Bildung von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ reagiert haben.

In allen Fällen wurde überdies das Waschen mit Wasser sehr schnell ausgeführt, so daß jede Änderung durch derartige sekundärere Reaktionen auf ein Minimum beschränkt war.

Die Einzelheiten dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; sie zeigen, daß, während die Reaktion fast völlig nach der Gleichung III stattfindet, eine geringe Menge von $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ gleichzeitig gebildet wird.

(S. Tabelle, S. 54.)

Die Zahlen der letzten Spalten wurden erhalten durch Abziehen der für die Bildung von $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ mit dem CaO erforderlichen Phosphorsäure von deren Gesamtmenge und Berechnung des für die Verbindung mit dem Rest notwendigen Ammoniaks.

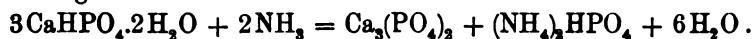
¹ Ein besonderer Versuch zeigte, daß $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sich so verhält. — Siehe weiter unten.

Angewandte Menge CaHPO ₄ ·2H ₂ O (Art der Behandlung)	Im wässrig. Auszug			Abgegebenes NH ₃ beim Er- hitzen in Luft	NH ₃ berechnet
	CaO in g	P ₂ O ₅ in g	NH ₃ ¹ in g		
4.0480 g erhitzt auf 100° in NH ₃ 2 Stdn.	0.0016	0.4111	0.1835	—	0.1949 g (für (NH ₄) ₂ HPO ₄)
4.0025 g erhitzt auf 100° in NH ₃ 2 Std.	0.0016	0.4802	0.2162	—	0.2280 g (für (NH ₄) ₂ HPO ₄)
4.6218 g erhitzt auf 100° in NH ₃ 2 1/2 Std., dann 40 Min. auf 100° in einem trocknen Luftstrom	0.0029	0.5057	0.1759	0.0804 g	0.1194 g (für NH ₄ H ₂ PO ₄) 0.2387 g (für (NH ₄) ₂ HPO ₄)

Die folgenden Überlegungen zeigen die Unwahrscheinlichkeit, daß die Reaktion zwischen Ammoniak und dem CaHPO₄·2H₂O nach Gleichung IV stattgefunden hat. Diese Reaktion würde, wenn sie vollständig verlief, die Absorption von 4.94 % Ammoniak erfordern. Nun war bei einigen der angeführten Versuche die absorbierte Ammoniakmenge weit größer und belief sich in einem Falle (nicht in obiger Tabelle angeführt) sogar auf 5.54 %. Dies kann nur erklärt werden durch die Annahme, daß eine Verbindung wie Ca(NH₄)₃H(PO₄)₂ oder Ca(NH₄)₄(PO₄)₂ gebildet wird, welche nicht durch Wasser zersetzbar ist, so daß alles Ammoniak mit Phosphorsäure als (NH₄)₂HPO₄ verbunden bleibt. Es würde dann etwas Ammoniak im Überschufs vorhanden sein, während in allen angeführten Versuchen immer etwas weniger Ammoniak vorhanden war als für (NH₄)₂HPO₄ erforderlich ist.

Die Möglichkeit IV ist auch noch unwahrscheinlicher geworden durch die Untersuchung der Einwirkung von Ammoniak auf CaH₄(PO₄)₂ und CaH₄(PO₄)₂·H₂O, da sich zeigte, daß die Verbindung Ca(NH₄)₂H₂(PO₄)₂ durch Wasser zersetzt wird und demnach nicht bei einer Reaktion gebildet werden kann, die in wässriger Lösung erfolgt, wie bei der betrachteten Reaktion fast sicher der Fall ist.

Es scheint demnach ziemlich sicher zu sein, daß CaHPO₄·2H₂O beim Erhitzen im Ammoniak zu reagieren beginnt, sobald einer der fünffachen Punkte des Systems CaO—P₂O₅—H₂O erreicht ist, und daß die Reaktion in der bei diesem Punkt gebildeten Lösung stattfindet. Diese Reaktion kann dargestellt werden durch die Gleichung:



¹ Der unlösliche Rückstand enthielt nie mehr als eine Spur NH₃ nach Behandlung mit Wasser.

Das bei der Einwirkung von Ammoniak auf das $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 100° erhaltene Produkt ist immer zusammengesintert, ein Beweis, daß eine Lösung wahrscheinlich gebildet war. Da die Wasserentwicklung beim Erhitzen von $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Ammoniakgas besonders stark bei 80° zu sein scheint, so ist es möglich, daß dies ungefähr die Temperatur des fünffachen Punktes ist. In diesem Falle müsste $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Ammoniak unterhalb dieser Temperatur nicht reagieren.

Einige Versuche, bei denen bekannte Gewichte von $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Temperaturen in einem Wasserbad im Ammoniakstrom erhitzt wurden, wobei die absorbierte Menge später bestimmt wurde, gaben die folgenden Zahlen:

- $1\frac{3}{4}$ Std. Erhitzen bei 50° im Ammoniakstrom gab eine Absorption von 0.17% NH_3 ,
- $1\frac{3}{4}$ Std. Erhitzen bei 75° im Ammoniakstrom gab eine Absorption von 0.33% NH_3 ,
- $1\frac{3}{4}$ Std. Erhitzen bei 90° im Ammoniakstrom gab eine Absorption von 1.41% NH_3 .

Die geringen, bei 50 und 75° absorbierten Ammoniakmengen waren wahrscheinlich mechanisch eingeschlossen und in diesem Falle zeigt der Versuch, daß die Reaktion mit dem Ammoniak nicht vor 80 oder 90° beginnt, wie vorausgesehen war.

Einwirkung von Ammoniak auf $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$.

Die Darstellung dieser Verbindung in kristallisierter Form ist in der früheren Mitteilung¹ beschrieben worden. Es zeigte sich, daß sie im Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur eine geringe Menge davon absorbierte. Z. B. nahmen 0.5168 g 0.0014 g Ammoniak oder 0.27% in $1\frac{1}{4}$ Stunden auf. Man hat jedoch guten Grund zu glauben, daß bei hinreichender Zeitdauer (und wahrscheinlich bei Anwesenheit von wenig Feuchtigkeit) die Absorption bei gewöhnlicher Temperatur weiter fortschreiten würde, bis für jenes Molekül $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ 2 Moleküle Ammoniak absorbiert sind.

Erhöhung der Temperatur förderte die Geschwindigkeit der Absorption des Ammoniaks sehr bedeutend, so daß bei 100° 0.5822 g $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ in 1 Stunde 0.0578 g Ammoniak, d. h. 9.93% absorbierten. Die größte Absorption, die erreicht wurde, betrug

¹ Vergl. S. 34 ff.

12.07 % (bei 100° in 3 Stunden), während Absorption von 2 Mol. Ammoniak auf jedes Molekül $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ 14.53 % erfordern würde.

Bei der Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser wurde eine praktisch calciumfreie Lösung erhalten, die ein Gemisch von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ enthielt. Dies ist nach zwei Weisen zu erklären; entweder durch die Annahme, daß eine Verbindung $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2$ durch Einwirkung des Ammoniaks gebildet wird, welche dann in CaHPO_4 und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ während der Behandlung mit Wasser zerfällt, oder durch die Annahme, daß das $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ instabil ist und zu einem Zerfall in CaHPO_4 und H_3PO_4 — besonders bei Erhöhung der Temperatur — neigt, sowie in Gegenwart von Ammoniak, welches sich mit der Phosphorsäure verbinden und diese dann in Form von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ heraus-schaffen kann.

Unter beiden Annahmen würde das in der Lösung gefundene $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ wahrscheinlich durch Einwirkung von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ auf unverändertes $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ bei der Behandlung mit Wasser gebildet sein.

Deswegen war es erforderlich, einen Weg zu finden, um zwischen diesen zwei möglichen Erklärungen zu entscheiden, was beim ersten Blick nicht leicht zu sein schien. Die angewandte Methode beruht auf der Tatsache, daß bei gewöhnlicher Temperatur CaHPO_4 in Form seines Dihydrats gefällt wird, während das bei 100° gefällte CaHPO_4 ¹ wasserfrei ist. Die Analyse des unlöslichen Rückstandes bei der Behandlung des Produktes der Reaktion von Ammoniak auf das Phosphat mit Wasser liefs in der Tat eine sichere Entscheidung der Frage zu. Die Versuchsdaten sind in der folgenden Tabelle mitgeteilt, welche die Zusammensetzung der Lösung und des unlöslichen Rückstandes enthält, der erhalten wurde, als bei einem Versuch 1.0230 g $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ mit Ammoniak bei 100° 3 Stunden behandelt und das Produkt darauf mit Wasser ausgewaschen wurde. Der unlösliche Rückstand war natürlich vor der Analyse sorgfältig getrocknet (durch Waschen mit Aceton und Äther). Die Mengen CaO und P_2O_5 im Rückstand wurden durch Abziehen der gelösten Mengen von dem gesamten bei dem Versuch angewandten $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ erhalten.

¹ Wasserfreies CaHPO_4 wird bei der Einwirkung von Wasser nur mit solch geringer Geschwindigkeit hydratisiert, daß die Möglichkeit einer Bildung des Dihydrats aus dem wasserfreien Salz während der Behandlung mit Wasser nicht zu berücksichtigen ist.



	CaO in g	P ₂ O ₅ in g	NH ₃ in g	Verlust beim Erhitzen
In Lösung	0.0040	0.3202	0.1185	—
Im Rückstand	0.2408	0.3006	0.0050	27.7 %

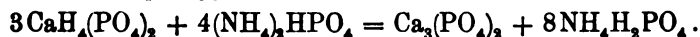
Aus diesen Zahlen lassen sich die folgenden berechnen:

Gesamtmenge in Lösung		Gesamtmenge im Rückstand		Verlust beim Erhitzen
CaH ₄ (PO ₄) ₂	0.0180 g	CaHPO ₄ .2H ₂ O	0.6241 g	0.1633 g
(NH ₄) ₂ HPO ₄	0.3459 g	Ca ₃ (PO ₄) ₂ .5H ₂ O	0.0896	0.0202
NH ₄ H ₂ PO ₄	0.1989 g	(NH ₄) ₂ HPO ₄	0.0210	0.0098
			0.7347 g	0.1933 g

Die geringe Menge von Ammoniak im Rückstand ist wahrscheinlich als unzersetztes Ca(NH₄)₂H₂(PO₄)₂ vorhanden. In der obigen Berechnung ist es jedoch als (NH₄)₂HPO₄ angenommen worden. Wenn das CaHPO₄ und Ca₃(PO₄)₂ während der Behandlung mit Wasser gebildet würde, müßte das erste als krystallinisches CaHPO₄.2H₂O vorhanden sein, während das letztere in amorpher Form mit etwa 5 Molekülen Wasser auftreten müßte, denn die Zusammensetzung des bei gewöhnlicher Temperatur durch Fällung erhaltenen Tricalciumphosphats stimmt allgemein auf die Formel Ca₃(PO₄)₂.5H₂O.

Sind diese Annahmen richtig, so müßte der Gewichtsverlust des Rückstandes beim Erhitzen, wie die obige Tabelle zeigt, 26.31 % sein, was mit dem tatsächlich gefundenen Wert sehr nahe übereinstimmt.

Wie bereits erwähnt, entsteht das Tricalciumphosphat im Rückstand wahrscheinlich bei der Einwirkung von (NH₄)₂HPO₄ auf unverändertes CaH₄(PO₄)₂ nach der Gleichung:



Demnach müßte man aus der Tricalciumphosphatmenge im Rückstand die Menge NH₄H₂PO₄ in der Lösung berechnen können. Führt man diese Rechnung aus, so zeigt sich, daß die Lösung 0.2060 g NH₄H₂PO₄ enthalten sollte, während 0.1989 g tatsächlich gefunden wurden.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich deutlich, daß durch Einwirkung von Ammoniak auf CaH₄(PO₄)₂ eine Verbindung Ca(NH₄)₂H₂(PO₄)₂ gebildet wird, die durch die Einwirkung von Wasser unter Bildung von CaHPO₄ und (NH₄)₂HPO₄ zersetzt wird.

Da es einigermassen merkwürdig erschien, daß Temperaturerhöhung in so ausgesprochener Weise die Verbindung von Ammoniak mit $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ fördern sollte, ist das Verhalten von NaH_2PO_4 unter ähnlichen Verhältnissen untersucht worden, wobei sich vollständige Analogie ergab. Bei gewöhnlicher Temperatur absorbierte das NaH_2PO_4 nur 0.48 % NH_3 in $1\frac{1}{2}$ Stunden, während in derselben Zeit bei 100° 7.0 % absorbiert wurden. (Für die Bildung von $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$ sind 14.16 % erforderlich.)

Einwirkung von Ammoniak auf $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Nachdem die Einwirkung von Ammoniakgas auf das wasserfreie $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ untersucht worden war, wurde nunmehr möglich, die Reaktionen aufzuklären, welche eintreten, wenn das $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ der gleichen Behandlung unterworfen wird. Das Monohydrat war in gewöhnlicher Weise durch Verdampfen einer Lösung von Calciumcarbonat in Phosphorsäure im Vakuum erhalten worden. Das Krystallpulver wurde an der Saugpumpe von der Mutterlauge getrennt und zuerst mit Aceton zur Entfernung aller Phosphorsäure,¹ dann mit Äther zur Entfernung des Acetons gewaschen.

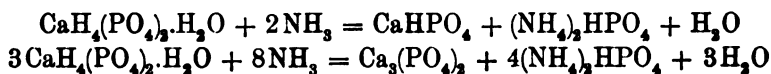
Bei gewöhnlicher Temperatur absorbierte $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Ammoniakgas nur langsam; die Geschwindigkeit der Absorption hing von dem Grade der Trockenheit des Phosphats ab. So wurde bei einem Versuch, wo das Schiffschen mit dem Phosphat über Nacht in einem Vakuumexsikkator gestanden hatte, 2.38 % Ammoniak in $1\frac{1}{4}$ Stunden absorbiert. Bei einem anderen Versuche, wo das Phosphat sorgfältig durch $1\frac{1}{4}$ stündiges Erhitzen auf 50° im trockenen Luftstrom getrocknet wurde, kamen in $1\frac{1}{2}$ Stunden nur 0.71 % NH_3 zur Absorption. Diese langsame Absorption von Ammoniak ist ohne Zweifel auf die Bildung von $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2$ zurückzuführen; aber wenn diese Verbindung gebildet wird, muß das Krystallwasser von $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ abgegeben werden. Dies freigemachte Wasser ist die Ursache für die Bildung von etwas Lösung, denn das Monocalciumphosphat ist sehr löslich. In dieser Lösung schreitet die Reaktion mit Ammoniak fort, und da mehr Hydratwasser freigemacht wird, kann die Reaktion plötzlich fast vollständig bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden, wie tatsächlich in einigen Fällen beobachtet wurde. (In diesen Fällen zeigte sich eine beträchtliche Wärmeentwicklung.)

¹ Schucart, *Die Chem. Ind.* 28 (1905), 505.

Sobald nun etwas Lösung gebildet ist, hört die Bildung von $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2$ auf und das früher Gebildete wird zersetzt, denn wie oben gezeigt ist, kann es in Gegenwart von Wasser nicht bestehen.

In der Lösung werden sich die verschiedenen erwähnten Ionen-gleichgewichte, welche bei der Besprechung von $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erörtert wurden, ausbilden, obwohl die Mengen der verschiedenen Ionen verschieden sein werden. Da die Wasserstoffionen durch die vom Ammoniak erzeugten Hydroxylionen entfernt werden, so müssen die Mengen von $\text{HPO}_4^{''}$ - und $\text{PO}_4^{'''}$ -Ionen zunehmen, und wenn das Löslichkeitsprodukt von CaHPO_4 oder $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ erreicht ist, wird diese Verbindung sich aus der Lösung abscheiden. Das Löslichkeitsprodukt von CaHPO_4 wird zuerst erreicht werden, so daß dieses ausgefällt wird. Dies CaHPO_4 kann jedoch weiter mit Ammoniak in der bereits besprochenen Weise unter Bildung von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ reagieren. Bis zu welchem Grade diese weitere Reaktion fortschreitet, ist jedoch durch den Umstand beschränkt, daß das Krystallwasser, welches das zur Bildung der Lösung, in welcher die Reaktion stattfindet, erforderliche Wasser liefert, die ganze Zeit hindurch durch Verdampfung entfernt wird. Bei dieser Auffassung des Reaktionsverlaufes ist das Ergebnis, daß ein Gemisch von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, CaHPO_4 und $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ erhalten wird. Wegen der großen Löslichkeit von $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ wird von diesem Produkt nichts oder nur sehr wenig der Umwandlung entgehen.

Die erwähnten Verbindungen würden nach den Gleichungen:



gebildet werden.

Die bereits benutzten Methoden für den Nachweis der Gegenwart von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ wurden auch im vorliegenden Falle verwendet. Die durch Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Wasser erhaltene Lösung enthielt nur ganz geringe Spuren von Calcium, während NH_3 und P_2O_5 in dem genauen Verhältnis, wie für $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ erforderlich, vorhanden waren. Wenn jedoch ein Teil des Ammoniaks durch Erhitzen auf 100° in einem trockenen Luftstrome vor der Behandlung mit Wasser entfernt war, so enthielten die Lösungen sowohl $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ als auch $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Die Gesamtabsorption von Ammoniak bei den beschriebenen Versuchen beträgt 15.3, 14.47 und 13.21 % . Völlige Umwandlung

Angewandte Menge von $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Behandlung)	Im wässrig. Auszug			Beim Erhitz. in Luft abge- gebenes NH_3	NH_3 berechnet
	CaO in g	P_2O_5 in g	NH_3 in g		
1.9620 g ¹ 2 Std. auf 100° in NH_3 erhitzt	0.0014	0.6303	0.2995	—	0.3000 g (für $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)
2.2150 g zuerst 3 Std. auf 100° in NH_3 dann 1½ Std. auf 100° in trockener Luft erhitzt	0.0080	0.6316	0.1685	0.1435 g	0.1460 g (für $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 0.2920 g (für $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)
2.2289 g zuerst 2 Std. auf 100° in NH_3 dann 2 Std. auf 100° in trockener Luft erhitzt	0.0095	0.6010	0.1772	0.1165	0.1380 g (für $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 0.2760 g (für $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)

des $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in ein Gemisch von CaHPO_4 und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ würde eine Absorption von 13.49 % Ammoniak erfordern, während 17.99 % Ammoniak absorbiert werden müßten bei vollständiger Umwandlung in $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Ebenso wie bei der Einwirkung von Ammoniak auf $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ die Analyse des unlöslichen Rückstandes, welcher bei der Einwirkung von Wasser auf das Reaktionsprodukt erhalten wurde, endgültig bewies, daß das Di- und Tricalciumphosphat, aus dem er zusammengesetzt war, während der Behandlung mit Wasser entstand, so bewies im vorliegenden Falle die Analyse des Rückstandes gerade das entgegengesetzte.

Betrachtet man den ersten der Versuche aus der letzten Tabelle, so erlauben die angeführten Daten zu berechnen, daß der Rückstand 0.5892 g CaHPO_4 , 0.3515 g $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ und 0.0079 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ enthielt. Setzt man voraus, daß die Phosphate während der Behandlung mit Wasser gebildet sind, und in Form von $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ auftreten, so würde das gesamte Gewicht des Rückstandes 1.2062 g betragen und der Verlust beim Erhitzen müßte sich auf 24.90 % belaufen. Das tatsächliche Gewicht des Rückstandes war jedoch nur 0.9724 g und der Verlust beim Erhitzen betrug nur 10.66 %. Da der Gewichtsverlust nur 4.48 % wäre, wenn wasserfreie Phosphate vorhanden gewesen wären, so ist es klar, daß sie zum Teil hydratisiert waren. Der hinzu-

¹ Der unlösliche Rückstand bei diesem Versuch enthielt 0.0019 g Ammoniak.

kommende Gewichtsverlust von 6 % beim Erhitzen ist wahrscheinlich hauptsächlich bedingt durch das mit dem amorphen Tricalciumphosphat verbundene Wasser, da dies Produkt selbst, wenn es bei 100° gefällt wird, eine beträchtliche Menge von Hydratwasser festhält.

Bisher hat man angenommen, daß unter den Bedingungen der angeführten Versuche, d. h. bei 100° und in Ammoniakgas von Atmosphärendruck $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ das stabile Ammoniumphosphat ist. Einige Versuche wurden ausgeführt, welche diese Vermutung völlig bestätigten.

a) Eine gewogene Menge von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ wurde 2 Stunden in einem Strom von Ammoniak auf 100° erhitzt und dann analysiert, wobei sie sich nicht verändert hatte, ein Beweis, daß unter diesen Umständen $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ nicht in $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ verwandelt wird.

b) Eine weitere Quantität von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ war nach 2stündigem Erhitzen im trockenen Luftstrom fast vollständig in $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ übergegangen.

c) Etwas Triammoniumphosphat wurde hergestellt und analysiert. Ein Teil davon wurde dann 1 Stunde lang im Ammoniakstrom auf 100° erhitzt. Im Schiffchen verblieb ein Produkt, dessen Analyse zu der Formel $(\text{NH}_4)_3\text{HPO}_4$ führte.

d) Da die angeführten Versuche deutlich zeigen, daß der Ammoniakdruck der Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ bei 100° geringer ist als 1 Atmosphäre, sollte man vermuten, daß sich $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ mit Ammoniak unter ähnlichen Bedingungen zu $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ vereinigen würde. Es fand sich jedoch, daß $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ beim Erhitzen auf 100° im Ammoniak nur sehr wenig von diesem Gas absorbiert. Dies deutet vielleicht darauf hin, daß der Ammoniakdruck der Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ nur sehr wenig kleiner ist, als 1 Atmosphäre. NaH_2PO_4 absorbiert Ammoniak ziemlich schnell beim Erhitzen auf 100° in diesem Gasstrom.

Zusammenfassung.

1. CaHPO_4 reagiert nicht mit Ammoniak, weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100°.

2. $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reagiert nicht mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, leicht aber bei 100°. Die Reaktion kann durch die Gleichung

$$3\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$$

dargestellt werden, und findet in Wirklichkeit in Lösung statt.

3. $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ absorbiert Ammoniak sehr langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schnell jedoch bei 100° unter Bildung der Verbindung $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2$ die sogleich durch Wasser in CaHPO_4 und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ zersetzt wird.

4. $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ reagiert mit Ammoniak unter Bildung von CaHPO_4 und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, da die Reaktion tatsächlich in Lösung stattfindet, so daß die Bildung von $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2$ unmöglich ist. Das primär gebildete CaHPO_4 reagiert zum großen Teile weiter unter Bildung von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

5. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ist das in Ammoniakgas von Atmosphärendruck bei 100° stabile Ammoniumphosphat.

William Gossage Chemical Laboratory, University of Liverpool.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Februar 1907.

Über Wismutoxydulverbindungen I.

Von

W. HERZ und ARTHUR GUTTMANN.

Die Existenz des Wismutoxyduls ist bis vor kurzem bestritten gewesen. Erst durch die Bestimmung verschiedener physikalischer Konstanten konnte TANATAR¹ den Nachweis führen, daß durch Erhitzen von basischem Wismutoxalat ein chemisches Individuum von der Formel BiO entsteht. Dagegen sind die ausführlichen Untersuchungen von R. SCHNEIDER,² die bis ins Jahr 1853 zurückreichen, ganz neuerdings durch VANINO und TREUBERT³ einerseits und durch LOTTERMOSER⁴ andererseits einer eingehenden Kritik unterzogen worden, nach der die Bildung von BiO durch Reduktion von Verbindungen des dreiwertigen Wismuts, wie sie SCHNEIDER angibt, nicht erfolgt. Obgleich SCHNEIDER⁵ gegen diese Kritik Protest erhoben und eine neue seinen früheren Angaben ähnliche Methode zur Darstellung von BiO beschrieben hat, ist dennoch die Frage nach der Möglichkeit, die typisch dreiwertigen Wismutverbindungen in zweiwertige zu reduzieren, als so wenig geklärt zu betrachten, daß eine Neubearbeitung dieses Gebietes wünschenswert erscheint, zumal jetzt durch Vergleichung des oben erwähnten TANATARSchen Oxyduls mit dem SCHNEIDERSchen Präparat eine Entscheidung über die Einheitlichkeit des letzteren ermöglicht ist. Diese Neubearbeitung ist deswegen noch besonders interessant, weil auch andere Wismutoxydulverbindungen (Sulfür, Selenür, Haloidsalze) beschrieben sind, deren Existenz aber nach den vorliegenden Angaben als zweifelhaft bezeichnet werden muß.

¹ *Z. anorg. Chem.* 27, 497.

² *Pogg. Ann.* 88, 45.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 1113. 2267; 32, 1072.

⁴ *Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge* (von AHRENS), Bd. VI, Heft 5 u. 6.

⁵ *J. prakt. Chem.* [2] 58, 562; 60, 524.

Über das Wismutoxydul.

Darstellung des Wismutoxyduls nach Tanatar.

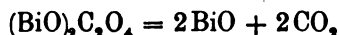
Um das Wismutoxydul kennen zu lernen, haben wir nach den Angaben von TANATAR gearbeitet, wobei wir wesentlich alle Beobachtungen von TANATAR bestätigen konnten und ergänzend nur einzelne Kleinigkeiten hinzufügen möchten.

Zur Darstellung von basischem Wismutoxalat wurde eine auf dem Wasserbade erhitzte Oxalsäurelösung allmählich mit 5—6% weniger als der berechneten Menge von KAHLBAUMSchem Wismutoxyd versetzt und bis zur Breidicke eingedampft. Die gelbliche Masse wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 140° getrocknet. Der so erhaltene Körper hat die Zusammensetzung $(\text{BiO})_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Analyse: 0.1468 g Substanz ergaben 0.1400 g Bi_2S_3 .

Gefunden 77.5% Bi, berechnet 77.65% Bi.

Bei der Zersetzung



verfuhren wir folgendermassen. Eine einseitig zugeschmolzene trockene Bombenröhre wurde zur Hälfte mit Oxalat gefüllt und dann mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden, durch welche ein luftverdünnter Raum hergestellt werden konnte. Bei 15 mm Druck wurde die Zersetzung bei etwa 180° merklich und ging bei 245—250° zu Ende; es wurde bei vermindertem Druck erkalten gelassen. Bei einem anderen Versuche wurde das einseitig zugeschmolzene Bombenrohr, welches auch wieder bis zur Hälfte mit Oxalat gefüllt war, auf dem offenen Ende durch Gummistopfen, Glasrohr und Gummischlauch mit einer pneumatischen Wanne verbunden. Die Zersetzung wurde bei 245—250° vorgenommen. Als keine Gasblasen mehr durch die Wanne entwichen, wurde die Röhre durch einen Quetschhahn verschlossen und erkalten gelassen. In beiden Fällen lag die Röhre in einem beiderseitig mit Öffnungen versehenen Trockenschrank, worin die Temperatur reguliert werden konnte. Eine Oxydation wird durch diese Vorrichtungen, die wir für vorteilhafter als die von TANATAR beschriebenen halten, und die bei der Reaktion entstehende Kohlensäure, welche die Luft aus den Apparaten entfernt, verhindert.

Die so dargestellten Zersetzungsrückstände erscheinen ein wenig hygroskopisch und enthalten immer etwas Wasser; wir bestimmten

dasselbe, indem wir die Substanz auf einem Porzellanschiffchen erhitzen und das entweichende Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumrohre auffangen. Der gefundene Wassergehalt schwankt bei verschiedenen Proben zwischen 2.05 und 4.7 % und ist wesentlich geringer, als einem möglichen Hydroxydul $\text{Bi}(\text{OH})_2$ entsprechen würde.

Ganz wasserfrei erhält man die Substanz, wenn man das erste Präparat längere Zeit im Kohlensäurestrom auf 120° erhitzt. Die mit dem so getrockneten Pulver angestellten Analysen ergaben:

0.3608 g Substanz gaben 0.4074 g $\text{Bi}_2\text{S}_3 = 91.75\%$ Bi

0.3347 g Substanz gaben 0.3783 g $\text{Bi}_2\text{S}_3 = 91.85\%$ Bi.

Für die Verbindung BiO beträgt der berechnete Prozentgehalt 92.85 Bi. Unsere Präparate enthalten also eine geringe Menge von Verunreinigungen, ebenso wie wohl auch die von TANATAR hergestellten. Das Oxydul besitzt alle von TANATAR beschriebenen Eigenschaften. Die nur über Schwefelsäure getrocknete Substanz hat das spez. Gew. 7.24—7.28 (bei Zimmertemperatur), in Übereinstimmung mit TANATAR, der bei 19° 7.15—7.20 gefunden hatte. Das ganz entwässerte Oxydul zeigte das etwas höhere spez. Gew. 7.55 bis 7.60.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes ist für die Entscheidung, daß hier ein Individuum BiO vorliegt, von Bedeutung. Würde, woran man vielleicht denken könnte, ein Gemenge von Wismutoxyd und Wismut entstanden sein, welches der Analyse entsprechend 1 Bi auf 1 Bi_2O_3 enthalten müßte, so würde sein spezifisches Gewicht aus dem des Metalles⁶ und dem des Oxydes⁷ berechnet werden können. Diese Berechnung liefert die Zahl 8.85. Da das gefundene spezifische Gewicht um ca. 15 % niedriger liegt, ist — trotz der etwa 1 % betragenden Verunreinigung — die Annahme eines Gemenges ausgeschlossen. Zu dem gleichen Ergebnis wurde TANATAR noch weiter durch das thermochemische Verhalten geführt, indem er die Bildungswärme von 3 Mol. Suboxyd aus Oxyd und Metall zu 11.814 cal auffand.

Von Wichtigkeit für die Auffassung, daß hier ein Individuum

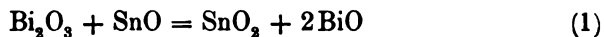
⁶ Die Angaben über das spez. Gew. von Wismut schwanken zwischen 9.65 und 9.86. In unserem Falle haben wir der Berechnung den Wert 9.75 zugrunde gelegt.

⁷ Die Angaben über das spez. Gew. des Wismutoxyds liegen zwischen 8.17 und 9. Wir haben als Mittel 8.5 zu unserer Berechnung verwendet.

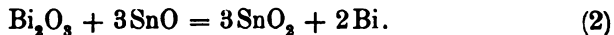
BiO vorliegt, ist schliesslich noch die von TANATAR bereits angegebene und von uns bestätigte Angabe, dass man das Oxydul in ein Gemenge von Metall und Oxyd überführen kann. Erhitzt man nämlich das Oxydul zu hoch, so entsteht ein graues Pulver, das zwar auch einheitlich aussieht und nach der Analyse 1 Bi auf 1 O enthält, sich aber dadurch als ein Gemenge zu erkennen gibt, dass seine Dichte und sein thermisches Verhalten aus den Eigenschaften seiner Komponenten (1 Bi auf 1 Bi₂O₃) berechnet werden können. TANATAR gibt an, dass diese Umsetzung über dem Schmelzpunkt des Wismuts erfolgt; wir fanden, dass sie bei vermindertem Druck schon bei etwas niedrigerer Temperatur vor sich gehen kann.

Darstellung des Wismutoxyduls nach Schneider.

SCHNEIDER hat in seiner ersten ausführlichen Mitteilung über das Wismutoxydul aus dem Jahre 1853² und dann später in seinen Arbeiten 1898 und 1899⁵ zur Darstellung des Oxyduls vornehmlich Methoden beschrieben, die in der Einwirkung von Zinnoxidul auf Wismutoxyd in alkalischer Lösung bestehen.⁶ Die nach SCHNEIDER sich abspielende Reaktion kann durch die Gleichung



veranschaulicht werden. Es ist zweifellos, dass ausserdem noch der folgende Reaktionsvorgang verlaufen kann:



Der Unterschied zwischen beiden Gleichungen liegt in dem Verhältnis der reagierenden Wismut- und Zinnmengen. Im ersten Falle kommen auf 1 Bi₂O₃.1SnO, im letzteren auf 1 Bi₂O₃.3SnO. Es ist zu erwarten, dass ein zur Bildung von Oxydul führender Reaktionsverlauf nur dann eintreten kann, wenn stets dafür gesorgt ist, dass Wismutoxyd im Überschuss vorhanden ist. Deswegen empfiehlt SCHNEIDER, dass man stets die der ersten Gleichung entsprechenden Gewichtsmengen von Bi₂O₃ und SnO (resp. ihren Verbindungen) verwenden und die Zinnlösung zur Wismutlösung (und nicht umgekehrt!)

² Die Existenz des Oxyduls ist schon lange vor SCHNEIDER² von BERZELIUS angegeben worden. Weitere Literatur über diesen Gegenstand ist bei VANINO und TREUBERT³ zu finden. Ausser der Reduktion von Wismutoxyd ist zur Darstellung von BiO noch die direkte Oxydation des Metalles, die Reduktion von Kaliumwismutsulfat durch Wasserstoff und die Elektrolyse empfohlen worden. Alle diese Methoden sind aber gegen die oben besprochenen an Bedeutung zurückgetreten.

setzen mufs. SCHNEIDER hebt weiterhin mit Recht hervor, dafs man den Zusatz der Zinnlösung langsam und unter dauerndem Schütteln vornehmen mufs, da sonst an einer Stelle des Reaktionsgemisches das Zinn im Überschufs sich ansammeln und nach der zweiten Gleichung reagieren kann.

Die erste SCHNEIDERSche Methode beruht darauf, dafs eine durch Weinsäure klar gehaltene alkalische Lösung von Wismutsalz mit einer verdünnten alkalischen Lösung von Zinnchlorür [Mengenverhältnis von 1 Bi auf $\frac{1}{2}$ Sn nach Gleichung (1)] versetzt wird. Es entsteht eine dunkelbraune Lösung, aus der durch Natriumcarbonat zinnsaures Wismutoxydul ausfallen soll, dem durch fortgesetzte Behandlung mit Kalilauge — stets bei Luftabschlufs — die Zinnsäure entzogen werden kann. Das zurückbleibende Pulver soll Wismutoxydul BiO sein. SCHNEIDER sucht den Beweis für die Existenz dieses Körpers durch die Analyse zu geben, welche die für die Formel BiO stimmende Wismutmenge liefert.⁹ Dem gegenüber ist sicherlich mit Recht von VANINO und TREUBERT³ hervorgehoben worden, dafs ein äquivalentes Gemenge von Bi₂O₃ und Bi dieselbe prozentuale Wismutmenge ergeben würde. Nach VANINO und TREUBERT soll sich bei Einwirkung von Wismutoxyd und Stannosalz im angewendeten Verhältnis von 1 Bi zu $\frac{1}{2}$ Sn die folgende Umsetzung vollziehen:



Mit anderen Worten, es soll ein Gemenge von Bi und Bi₂O₃ entstehen, das dieselbe Wismutmenge wie das Oxydul enthält. Die Analyse kann also die Existenz des Oxyduls nicht beweisen. Die Richtigkeit der VANINO-TREUBERTSchen Ansicht in diesem Falle suchte LOTTERMOSE⁴ durch den folgenden Versuch zu bestätigen: Arbeitet man genau nach den Angaben von SCHNEIDER, so erfährt die nach Ausfällung des Reduktionsproduktes über ihm befindliche klare Lösung durch weiteren Zusatz von Zinnchlorür nochmalige Reduktion. LOTTERMOSE schliesst daraus, dafs kein BiO entstanden ist; denn wenn die Bildung von festem BiO nach Gleichung (1) erfolgt wäre, so hätte keine weitere Reduktion in der Lösung eintreten dürfen. Dieser Schlufs ist aber nur dann bindend, wenn BiO in Weinsäure + Alkali unlöslich ist. Dies ist aber nach einem von uns mit TANATARSchem und nach der folgenden Methode dargestellten Oxydul nicht der Fall, sondern das Oxydul löst sich leicht in Wein-

⁹ Siehe auch SCHIFF, *Lieb. Ann.* 119, 331.

säure + Alkali auf. Danach ist es ebensogut möglich, daß die weitere Reduktion in der Lösung auf der Umsetzung des gelösten Oxyduls beruht, das sich natürlich so lange nachlösen wird, bis die gesamte Wismutmenge nach Gleichung (2) zu Wismut reduziert ist.

Wir arbeiteten zur Nachprüfung der SCHNEIDERSchen Darstellungsart nach der von ihm 1899⁵ als am geeignetsten empfohlenen Methode, nämlich der Reduktion von suspendiertem Wismuthydroxyd durch Zinnsalz in alkalischer Lösung. Diese Methode wurde von uns nur mit ganz geringen Abänderungen zur Ausführung gebracht.

Von KAHLBAUM bezogenes Wismutoxyd wurde in der eben nötigen Menge verdünnter Salpetersäure gelöst und allmählich in Kalilauge (1 KOH auf 16 H₂O) gegossen, so daß die Flüssigkeit nach beendeter Fällung alkalisch reagierte. Der weiße Niederschlag von Wismuthydroxyd wurde mit Wasser dekantiert und dann mit 2%iger Kalilauge (aus ausgekochtem Wasser, wie es überhaupt bei diesem Versuch immer zur Verwendung kam) in einen geräumigen Rundkolben überführt. Dieser wurde durch einen — mit einem kleinen Luftloch versehenen — Korken verschlossen, durch den ein Tropftrichter führte. In den Tropftrichter füllten wir eine Lösung von Zinnchlorür in Kalilauge (diese Lösung war bei einigen unserer Versuche trüb, bei anderen wurde sie durch einen kleinen Zusatz von Weinsäure klar gehalten) und ließen diese Lösung langsam zu der dauernd bewegten Wismuthydroxydsuspension im Kolben tropfen. Die verwendeten Mengen standen im Verhältnis der Gleichung (1), also z. B. 17.4 g SnCl₂ + 2 H₂O und 30 g Bi₂O₃. Nach dem völligen Zusatz der Zinnsalzlösung wurde der Rundkolben mit ausgekochtem Wasser angefüllt, gut verschlossen und umgeschüttelt. Darauf ließen wir den entstandenen schwarzen Niederschlag absitzen, hebten den größten Teil des Wassers ab und wuschen mit verdünnter Kalilauge durch Abhebern so lange aus, bis kein Zinn mehr in der zum Waschen benutzten Lauge durch Schwefelwasserstoff nachweisbar war. Dieser Vorgang nimmt eventuell mehrere Wochen in Anspruch. Darauf wurde durch vielfaches Waschen mit luftfreiem Wasser, das immer wieder abgehoben wurde, die Kalilauge aus dem Niederschlage entfernt. Das letzte Wasser wurde durch Waschen mit Alkohol beseitigt. Schliesslich wurde wieder durch Abhebern mit wasserfreiem Alkohol und zuletzt mit Äther ausgewaschen. Der Äther wurde mittels einer Saugpumpe verdunstet. Dieses ganze umständliche Verfahren wurde ausgeführt, um das erhaltene

Präparat, so lange es feucht ist, vor der Einwirkung der Luft zu schützen. Zur vollständigen Trocknung wurde das Pulver im Kohlen-säurestrome auf 120° erwärmt.

Die Farbe dieses Körpers ist wie die des TANATARSchen Oxyduls schwarz; doch besitzt das durch Reduktion hergestellte Präparat einen ganz leichten Stich ins Graue. Die Analyse stimmt genau auf den für BiO berechneten Wert (92.85 % Bi):

0.3099 g Substanz ergaben 0.3535 g Bi_2S_3 , d. h. 92.7 % Bi.

Von großer Wichtigkeit erscheint uns auch hier das spezifische Gewicht, das nach unseren Bestimmungen 7.88—7.9 (bei Zimmertemperatur) beträgt. Diese Zahlen sind für ein Gemenge von 1 Bi und 1 Bi_2O_3 , wie es nach der Analyse nur vorliegen könnte, unmöglich (s. S. 65). Dafs das hier gefundene spezifische Gewicht eine Kleinigkeit höher ist als bei dem TANTARSchen Oxydul (7.6), liegt an der völligen Reinheit des von uns nach SCHNEIDER gewonnenen Präparates.

Wir glauben, dafs diese Dichtebestimmung und die beobachtete Übereinstimmung in den Eigenschaften des TANATARSchen Oxyduls und des von uns nach der beschriebenen SCHNEIDERSchen Methode hergestellten Präparates beweisen, dafs auch nach der letzteren eine chemische Verbindung von der Formel BiO entsteht, zumal wir noch vorhin (S. 65—66) zeigen konnten, dafs ein durch zu hohes Erhitzen von TANATARSchem Oxydul gewonnenes Gemenge von 1 Bi auf 1 Bi_2O_3 ganz andere Eigenschaften besitzt. Um aber auch den letzten Zweifel völlig auszuschliessen, haben wir nochmals durch direkte Mischung von Wismut und Wismutoxyd ein dem Oxydul in den Verhältnissen von Bi und O entsprechendes Gemisch hergestellt und untersucht.

Darstellung eines Gemenges von 1 Bi auf 1 Bi_2O_3 .

(Kolloidales Wismut.)

Da nach LOTTERMOSER⁴ das durch Reduktion von Wismutverbindungen mittels Zinnchlorür gebildete Wismut [Gleichung (2)] in kolloidaler Form vorliegt, haben wir zur Gewinnung des Gemenges — um dieses möglichst so zu erhalten, wie es bei der Reduktion entstanden sein könnte — zunächst Wismut in möglichst fein verteilter Form hergestellt, wobei wir mit Erfolg nach den Angaben von LOTTERMOSER¹⁰ gearbeitet haben.

¹⁰ Journ. prakt. Chem. [2] 59, 489.

Salpetersaures Wismut wurde unter Zusatz von verdünnter Salpetersäure in Wasser gelöst und mit so viel Ammoniumcitratlösung versetzt, bis der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder auflöste. (Die Ammoniumcitratlösung stellten wir aus Citronensäure und Ammoniak durch Eindampfen bis zur Sirupdicke her. Auf 9.7 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nahmen wir 10 g Citronensäure.) Die klare Lösung wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht. Gleichzeitig wurde Zinnchlorür in einer Ammoniumcitratlösung (10 g Citronensäure auf 6.75 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) gelöst und Ammoniak hinzugefügt. Den angegebenen Gewichtsverhältnissen entsprechen $1\text{Bi}_2\text{O}_3$ und 3SnO [Gleichung (2)]. Beim Stehen wird die ganze Flüssigkeit braun bis schwarz. Nach einiger Zeit setzt sich der Niederschlag ab, der darauf in ganz derselben umständlichen Weise gewaschen und gereinigt wurde, wie es bei der Darstellung des Oxyduls nach SCHNEIDER von uns beschrieben worden ist. Das Pulver wurde im Vakuumexsikkator getrocknet.

Das so erhaltene fein verteilte Wismut — ob das Hydrosol oder Gel vorliegt, möchten wir nicht entscheiden⁴ — ist braunschwarz und zeigt beim Reiben im Achatmörser metallischen Strich.

0.2496 g Substanz gaben 0.3059 g Bi_2S_3 , d. h. 99.7 % Bi.

Es liegt also so gut wie reines Wismut vor. Sein spezifisches Gewicht liegt zwischen 9.83 und 10.04, d. h. das fein verteilte Wismut hat etwa dieselbe Dichte wie das kompakte metallische.¹¹

Aus dem so gewonnenen Wismut und gepulvertem KAHLBAUMSchem Wismutoxyd wurde ein Gemenge hergestellt, das auf 1 Bi $1\text{Bi}_2\text{O}_3$ enthielt. Dieses Gemenge sieht ganz anders aus, wie das von uns nach SCHNEIDER und TANATAR gewonnene Oxydul. Im Gegensatz zur schwarzen Farbe des Oxyduls ist das Gemenge trotz feinsten Zerteilung schiefergrau. Großen Wert legen wir wieder auf die Dichtebestimmung; wie auf S. 65 und 69 ausgeführt, muß ein Gemenge von Wismut und Wismutoxyd in äquivalenten Verhältnissen ein spez. Gew. von 8.91¹² haben, während das Oxydul das spez. Gew. 7.9 besitzt. Das spez. Gew. des Gemenges beträgt in der Tat 8.9.

¹¹ Wir möchten bei dieser Gelegenheit daran erinnern, daß KHOLODNY, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 35, 585, gezeigt hat, daß Silber in kolloidaler Lösung das gleiche spez. Gew. wie das metallische besitzt.

¹² Wir haben hier das etwas höhere spez. Gew. des von uns dargestellten Wismuts benutzt; daher ist diese Zahl eine Kleinigkeit höher als die auf S. 65 berechnete.

Aus alledem geht nach unserer Meinung der Beweis hervor, daß der von uns durch Reduktion von Wismuthydroxyd durch Stannosalz gewonnene Körper ein Individuum von der Formel BiO darstellt. Damit ist nicht gesagt, daß auch bei der ersten SCHNEIDERSCHEN Methode (S. 67) Oxydul gebildet wird; doch halten wir den Beweis der gegenteiligen Ansicht für nicht erbracht. Wir haben eine Prüfung dieser Methode unterlassen, weil es uns genügt, eine sichere Methode festgestellt zu haben, bei der Wismuthydroxyd durch Stannosalz zu Oxydul reduziert wird.

Über das Wismutsulfür.

Das Wismutsulfür ist zuerst von WERTHER¹³ und LAGERJHELM¹⁴ angegeben worden, die durch Schmelzen von Wismut oder Wismutsulfid mit Schwefel zu der Verbindung BiS gelangt sein wollen. Später ist dieser Schmelzvorgang von PELABON¹⁵ genauer studiert worden. Aus der Betrachtung der Schmelzkurve schloß PELABON auf die Existenz von BiS und gab weiter an, daß sich das Sulfür mit Wismut im geschmolzenen Zustande zu homogenen Flüssigkeiten vereinigt, deren Erstarrungspunkte zwischen denen des Wismuts und des Sulfürs (685°) liegen. Die PELABONSCHEN Arbeit wurde dann überholt durch eine experimentelle und phasentheoretische Untersuchung von ATEN,¹⁶ der eine Neubestimmung der Schmelzlinie von Wismut und Schwefel vornahm. ATEN fand keine Andeutung für den Schmelzpunkt einer Verbindung BiS oder einen Übergangspunkt in die Verbindung Bi_2S_3 . Auch ein eutektischer Punkt von annähernd der Zusammensetzung BiS war nicht vorhanden. Danach scheinen Schmelzversuche nur eine geringe Aussicht auf die Darstellung der Verbindung BiS zu liefern, zumal, wie schon SCHNEIDER¹⁷ angab, die von WERTHER hergestellten Schmelzen stets freies Wismut und Wismutsulfid enthielten.

In ganz anderer Weise hat SCHNEIDER^{5, 18} die Darstellung des Sulfids beschrieben. Er lehrt, daß durch Erhitzen von Wismutoxydul in luftfreiem Schwefelwasserstoff das Sulfür entstehen soll. Außerdem erwähnt er noch ein Hydrat $\text{BiS}\cdot\text{H}_2\text{O}$, das er durch Be-

¹³ *Journ. prakt. Chem.* 27, 65.

¹⁴ *Schweig. Journ.* 17, 416.

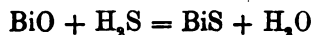
¹⁵ *Compt. rend.* 132, 78; 137, 648. 920.

¹⁶ *Z. anorg. Chem.* 47, 386.

¹⁷ *Pogg. Ann.* 91, 404. Siehe auch *Pogg. Ann.* 96, 497.

¹⁸ *Pogg. Ann.* 97, 480.

handlung einer Lösung von Wismuttartrat, Zinnchlorür und Kalilauge mit Schwefelwasserstoff erhalten haben will. Diese letztere Methode ist von VANINO und TREUBERT³ angezweifelt worden, die glauben, daß das vermeintliche Sulfür ein Gemenge von $1\text{Bi} + 1\text{Bi}_2\text{S}_3$ darstellt. Wir haben für den Versuch, das Sulfür zu erhalten, die SCHNEIDERSche Methode



benutzt.

Wismutoxydul, das entweder nach der TANATARSchen oder der SCHNEIDERSchen Methode dargestellt worden war, wurde in einem Bombenrohr, das durch einen beiderseits durchlochenden Trockenschrank gelegt war, mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der Schwefelwasserstoff wurde aus Schwefeleisen und Salzsäure gewonnen, mit Wasser gewaschen, mit Phosphorpenoxyd getrocknet und mittels eines Glasröhrchens in das eine Ende des Bombenrohres geleitet. Das andere Ende war durch einen durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den ein Glasröhrchen in ein Gefäß mit konzentrierter Schwefelsäure führte. Diese diente dazu, möglichst die Luft abzuschließen und das durch die Reaktion gebildete Wasser und den Schwefelwasserstoff zu absorbieren. Der Schwefelwasserstoff wird so lange durch das Bombenrohr geleitet, bis die Luft verdrängt ist. Dann beginnt man zu erhitzen, bis das schwarze Wismutoxydul sich grau färbt, was je nach der Feuchtigkeit und Reinheit des Präparates etwas verschieden erfolgt; manchmal beginnt die Graufärbung schon bei 120° ; in anderen Fällen mußten wir stärker erwärmen. Erhitzt man wesentlich höher als bis zur beginnenden Graufärbung, so tritt Zersetzung ein. Wenn die Masse durchgehend grau geworden ist, läßt man im Schwefelwasserstoffstromen erkalten.

Der so erhaltene Körper entspricht der Formel BiS . 0.1872 g Substanz gaben 0.1993 g Bi_2S_3 , d. h. 86.5% Bi, während der theoretische Wert 86.7 beträgt. Beim Erhitzen entsteht Geruch nach schwefeliger Säure; mit Salzsäure wird Schwefelwasserstoff entwickelt. Das Präparat ist schiefergrau und unterscheidet sich in seinem Aussehen deutlich von einem äquivalenten Gemenge von Wismutsulfid und Wismut, das stets schwarzbraun ist. Im Achatmörser gerieben, erscheint Metallglanz. Das spezifische Gewicht beträgt bei Zimmertemperatur 7.6—7.8.

In diesem Falle kann man die Dichte nicht als ein Moment heranziehen, durch das man die chemische Verbindung BiS von

einem Gemenge $1 \text{ Bi}_2\text{S}_3 + 1 \text{ Bi}$ unterscheiden kann, denn der für das Gemenge berechnete Wert des spezifischen Gewichtes entspricht etwa den obigen Zahlen. Wir glauben aber auch eines besonderen Beweises, daß der von uns hergestellte Körper das Sulfür vorstellt, nicht zu benötigen, da wir keinen Grund sehen, nach dem bei der Zersetzung des als einheitlich charakterisierten Oxyduls durch Schwefelwasserstoff ein Gemenge von gerade äquivalenten Verhältnissen Metall und Sulfid entstehen soll.

Wir hoffen, in nicht zu langer Zeit über weitere Wismutoxydulverbindungen berichten zu können.

Breslau, Chem. Institut der Universität, den 15. Februar 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Februar 1907.

Notiz über die Darstellung der Oxysulfide des Zirkoniums und Thoriums.

Von

OTTO HAUSER.

Die Schwefelverbindung des Zirkoniums ist bisher nur sehr schlecht bekannt. BERZELIUS¹ und nach ihm PAYKULL² haben versucht, sie aus dem Metall durch Erhitzen im Schwefeldampf herzustellen und haben auch das auf diesem Wege erhaltene Produkt als Zirkoniumdisulfid ZrS_2 beschrieben. Seitdem ist aber mit Sicherheit nachgewiesen, daß das sogenannte Zirkonmetall (wie es nach den Reduktionsmethoden mit Na, Al, Mg usw. erhalten wird) keineswegs einheitlich ist³, vielmehr ein untrennbares Gemenge von Metall, Oxyd, Nitrid und eventuell auch Legierungen mit dem reduzierenden Metall darstellt. Umgeschmolzen hat dieses Material bisher noch nicht werden können und das aus ihm hergestellte Sulfid ist natürlich gleichfalls im höchsten Grade unrein. Versuche Zirkondioxyd bei Rotglut mittels Schwefelkohlenstoff⁴ in das Sulfid überzuführen blieben gleichfalls negativ: es war nicht einmal mit Sicherheit zu konstatieren, ob überhaupt eine Einwirkung stattfindet. Also weder das normale Sulfid, noch ein Oxysulfid des Zirkons ist bekannt.

Besser definiert als das elementare Zirkonium ist das Thoriummetall⁵ und man darf wohl das aus ihnen durch direkte Vereinigung

¹ BERZELIUS, *Pogg. Ann.* 4, 123.

² PAYKULL, *Bull. soc. chim.* [2] 20.

³ PHIPSON, *Journ. prakt. Chem.* 47, 171. — BAILEY, *Chem. News* 60, 6. — DENNIS und SPENCER, *Am. Soc.* 18, 123.

⁴ FREMY, *Compt. rend.* 36, 178.

⁵ NILSON, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 15, 2537.

mit Schwefel hergestellte Disulfid, ThS_2 , mit Formel¹, als solches anerkennen. Die Versuche, eine bequemere Darstellungsmethode zu finden, haben wie beim Zirkonium gleichfalls versagt. Nach CHYDENIUS² sollte Thoriumoxyd durch Glühen in einem Gemenge von Wasserstoff- und Schwefelkohlenstoffgas je nach der angewandten Temperatur in Thoriumdisulfid bzw. Thoriumoxysulfid übergeführt werden. KRÜSS und VOLCK³ haben jedoch erwiesen, daß bei keiner Temperatur eine einheitliche Substanz entsteht, sondern daß die Reaktionsprodukte als kohlenstoffhaltige Gemenge von Thoriumdisulfid und Kohlenstoffoxysulfid und eventuell auch unveränderter Thorerde in wechselndem Verhältnis anzusehen sind. Für das Thorium kann also die Existenz des Disulfides als sichergestellt gelten, während eine einwandfreie Darstellungsmethode für ein Oxysulfid bisher nicht bekannt war.

Da aus den normalen Sulfiden dieser Metalle sich voraussichtlich mehrere andere, sonst nur schwer zugängliche, Verbindungen in reinem Zustande werden herstellen lassen, habe ich versucht, unter Umgehung der Metalle, eine bequeme Darstellungsmethode für sie zu finden und zunächst eine Methode angewandt, die bei anderen Erden sehr glatt zum Ziele führt: die Reduktion der Sulfate mittels Schwefelwasserstoff. Auffallenderweise bilden sich aber in unserem Falle nicht die normalen Sulfide, sondern Zirkoniumoxysulfid ZrOS und Thoriumoxysulfid ThOS als vollkommen einheitliche und wohldefinierte Substanzen.

Die Darstellung dieser beiden Oxysulfide gelingt nur dann gut, wenn die Sulfate in vollkommen trockenem Zustand angewandt werden. Zu diesem Zwecke werden sie im trockenen Luftstrom auf $380\text{--}400^\circ$ erhitzt. Dann wurden Proben der beiden Substanzen in Porzellanschiffchen genau abgewogen und in ein Verbrennungsrohr gebracht. Nachdem die Luft im Apparat durch absolut trockenem Schwefelwasserstoff vollständig verdrängt war, wurde allmählich auf mäßige Rotglut erhitzt, während gleichzeitig ein lebhafter Strom des Gases das Rohr passierte. Die anfänglich schneeweissen Substanzen färben sich nun rasch gelblich-braun; nach ca. 2stündigem Erhitzen läßt man erkalten und weitere 2 Stunden im Schwefelwasserstoffstrom stehen. Nimmt man die gebildeten Oxysulfide zu

¹ BERZELIUS, *Pogg. Ann.* 16, 385. — NILSON, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 15, 2587.

² CHYDENIUS, *Pogg. Ann.* 119, 43.

³ KRÜSS u. VOLCK, *Z. anorg. Chem.* 5, 75. — KRÜSS, *Z. anorg. Chem.* 6, 49.

rasch nach dem Erkalten aus dem Rohr, so entzündeten sie sich leicht spontan an der Luft.

I.	0.4499 g $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$	ergaben	0.293 g ThOS	statt berech.	0.2970 g
II.	1.2240 g $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$	„	0.8071 g ThOS	„	0.8088 g
III.	0.4080 g $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$	„	0.2673 g ThOS	„	0.2696 g

In Substanz I und III wurden Thoriumoxyd und Schwefel quantitativ bestimmt.

I.	0.1499 g Substanz	gaben	0.1426 g ThO_2
III.	0.2100 g	„	0.1980 g ThO_2
I.	0.1417 g	„	0.1105 g BaSO_4
III.	0.2100 g	„	0.1665 g BaSO_4

Für die Formel ThOS berechnet sich: Th 82.95; S 11.33
Gefunden: Th 83.64, 82.90; S 10.76, 11.29

Die Differenzen gegen den theoretischen Wert in Substanz I erklären sich durch die leichte Veränderlichkeit der Substanz an der Luft. Das spezifische Gewicht ist 6.44, während das spezifische Gewicht des Oxydes nach NILSON und PETERSON 9.801 ist. (Präparat II.)

Das Zirkoniumoxysulfid ist ein hellgelbes Pulver vom spez. Gew. 4.87 gegenüber dem des Oxydes 5.45; seine Eigenschaften sind dieselben wie des Thoriumoxysulfides, nur entzündet es sich noch leichter als dieses spontan an der Luft.

Es wurden gleichfalls drei Präparate davon hergestellt.

I.	0.6591 g $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$	ergaben	0.3211 g ZrOS	statt ber.	0.3225 g
II.	0.8394 g $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$	„	0.2151 g ZrOS	„	0.2150 g
III.	1.0985 g $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$	„	0.5370 g ZrOS	„	0.5375 g

Die Analyse ergab für I und II statt berechnet:

Zr	65.31	65.20	65.21
S	22.80	23.00	23.01

I.	0.1260 g Substanz	gaben	0.1087 ZrO_2	und	0.2092 BaSO_4
II.	0.4653 g	„	0.4101 ZrO_2	„	0.7794 BaSO_4

Diese glatte Bildungsweise der beiden Oxysulfide ist von Interesse, wenn man die beiden Elemente Thor und Zirkonium mit dem typischen Element ihrer Gruppe, dem Kohlenstoff, vergleicht; sie erhöhen die Zahl der bis jetzt bekannten Analogien mit diesem. Außerdem kann man aus der Bildung des Oxysulfides, statt des Sulfides folgern, daß, wenigstens bei höherer Temperatur, der eine Schwefelsäurerest fester gebunden ist als der zweite.

Charlottenburg, Anorg. Lab. d. Kgl. Techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Dezember 1906.

Die Titration von Mercurosalzen mit Kaliumpermanganat.

Von

D. L. RANDALL.¹

Wenn eine Lösung von Mercurosalz, etwa wie Mercurosulfat in verdünnter Schwefelsäure mit Permanganat in der gewöhnlichen Weise titriert wird, so geht die Entfärbung zuerst schnell vonstatten, aber lange bevor die Oxydation vollständig ist, nimmt die Lösung goldgelbe Färbung an und beim Stehen werden braune Oxyde des Mangans ausgefällt. Aus diesem Grunde kann man keine bestimmte Endreaktion erhalten. Diese Schwierigkeit läßt sich jedoch überwinden, wenn die Permanganatlösung im Überschufs zugesetzt und dann durch Ferrosulfatlösung von bekanntem Gehalt entfärbt wird, worauf dann der Endpunkt mit einigen Tropfen Permanganat festgestellt werden kann. Unter diesen Bedingungen ist die Endreaktion vollkommen scharf und die Oxydation des Mercurosalzes vollständig, wie sich durch Zusatz von Salzsäure zur Lösung feststellen läßt.

Bei den vorläufigen Versuchen wurde dieses Verfahren an gewogenen Mengen des käuflichen chemisch reinen Mercurosulfats geprüft, welches zu diesem Zwecke in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wurde. Es ergaben sich so viele Schwierigkeiten beim Auflösen des Salzes in einer für den Versuch zweckmäßigen Säuremenge, dafs das sehr zweifelhafte Verfahren, die Flüssigkeit zu erhitzen (Kochen oder längeres Erhitzen im Dampfbade) zu Hilfe genommen werden mußte, um die Lösung zu beschleunigen.

Obwohl die Endreaktion in jedem Falle so scharf war, wie man nur wünschen konnte, und auch die Oxydation vollständig verlief, so ergaben sich doch zu niedrige und wechselnde Werte, nämlich 90—93 % Mercurosulfat in der verwendeten Probe, was

¹ Aus Amer. Journ. of Science (SILL) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

wahrscheinlich auf teilweise Oxydation des Mercurosalzes während der Auflösung zurückzuführen war.

Einige Versuche, bei denen das Salz in heifser konzentrierter Phosphorsäure gelöst und die Lösung dann verdünnt und ohne weiteren Säurezusatz titriert wurde, gaben Resultate, die der Theorie viel näher lagen, aber auch noch schwankten.

Für die endgültigen Versuche wurde eine gröfsere Menge Mercurosulfatlösung durch Schütteln eines Überschusses von Salz mit schwefelsaurem Wasser, 24stündiges Stehenlassen der Flüssigkeit und Filtrieren durch Asbest hergestellt. Von dieser Lösung wurden bestimmte Teile für die Gehaltsbestimmung oder die Titration aus einer Bürette von 100 ccm abgemessen oder in einem trockenen tarierten Glase abgewogen. Den Gehalt der Lösung erhielt ich durch Fällen der gemessenen oder gewogenen Probe in der Kälte mit einem geringen Überschufs von Natriumchlorid. Nachdem die Flüssigkeit 12 Stunden gestanden hatte, wurde das gefällte Mercurchlorid auf Asbest im Platintiegel filtriert und bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Methode des Trocknens im Vakuum ist von HULETT¹ als viel zuverlässiger empfohlen als die übliche Trocknung im Luftbad bei 105—110°, wobei Gefahr der Verflüchtigung vorliegt;² diese Feststellungen konnten die Versuche des Verfassers voll bestätigen. In jedem Fall wurde der Gehalt der Mercurlösung durch zwei oder mehr gravimetrische Bestimmungen an demselben Tage, wie die entsprechende Titrationsreihe bestätigt.

Die Lösungen von Permanganat und Ferrosulfat waren beide ungefähr $\frac{1}{20}$ -normal. Die Ursache, die es wünschenswert erscheinen läfst, verdünntere Lösungen anzuwenden als die üblichen $\frac{1}{10}$ -Normallösungen, liegt darin, dafs bereits 0.1 ccm der obigen $\frac{1}{20}$ -Normal-Permanganatlösung ungefähr 1 mg Quecksilber äquivalent ist. Aus diesem Grunde mufs auch die Titration mit aller möglichen Sorgfalt und Genauigkeit ausgeführt werden. Alle Büretten, die bei der vorliegenden Untersuchung zur Verwendung kamen, sind von der Berliner Reichsanstalt geeicht worden.

Da die Oxydation der Mercurosalzes durch überschüssiges Per-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 49 (1904), 500. HULETT benutzte jedoch Calciumchlorid anstatt Schwefelsäure als Trockenmittel.

² TREADWELL, Lehrbuch der analyt. Chem. 2, 114 gibt an, dafs beim Trocknen bei 105° die Ergebnisse immer um 4% zu niedrig ausfallen.

manganat sehr schnell vor sich geht, so braucht der Überschufs nicht sehr genau reguliert zu werden. Praktisch genügt es, so lange Permanganat zuzusetzen, bis die durch die Manganoxyde braungefärbte Lösung deutliche Rotfärbung zeigt. Es kann sodann das Ferrosulfat sofort hinzugefügt und die Titration beendet werden.

Tabelle 1.

Hg ₂ SO ₄ -Lsg. ccm	Vol. bei der Titration ccm	H ₂ SO ₄ 1:1 ccm	KMnO ₄ Cr N/20 ccm	FeSO ₄ = KMnO ₄		Zum Zurück- titrieren verbr. KMnO ₄ ccm	Gef. Hg g	Ber. Hg g	Fehler g
				ccm	ccm				
100	150	5	14.70	10	10.90	3.80	0.0346	0.0354	-0.0008
100	150	5	14.72	10	10.90	3.82	0.0347	0.0354	-0.0007
100	150	5	14.70	10	10.90	3.80	0.0346	0.0354	-0.0008
100	150	5	14.71	10	10.90	3.81	0.0346	0.0354	-0.0008
B									
Hg ₂ SO ₄ - Lsg. in g									
505.8	500	5	29.20	10	10.90	18.30	0.1668	0.1666	+0.0002
500.2	500	5	32.16	13	14.17	17.99	0.1639	0.1648	-0.0009
510.1	500	5	29.29	10	10.90	18.39	0.1676	0.1680	-0.0004
499.2	500	5	28.95	10	10.90	18.05	0.1645	0.1644	+0.0001

Für praktische Zwecke ist die Anwendung der Methode auf Mercuronitrat von gröfserer Wichtigkeit. Bei SCHNEIDERS Methode¹ zur Bestimmung von Mangan wird Permangansäure in Gegenwart von Salpetersäure mit Wasserstoffsperoxyd titriert. IBBOTSON² und BREARLY empfahlen bei ihrer Abänderung dieses Verfahrens die Anwendung einer Ferro-Ammoniumsulfatlösung von bekanntem Gehalt an Stelle des Wasserstoffperoxyds. BLAIR³ untersuchte gleichfalls dies Verfahren und empfahl die Anwendung von Ammoniumferrosulfat. Da irgendwelche Daten über die Menge von Salpetersäure, die bei der Titration von Ferrosulfat ohne Schaden vorhanden sein könne, fehlen, so wurden die Bestimmungen von Tabelle 2 ausgeführt. Die verwendete Salpetersäure befreite ich von den niederen Oxyden des Stickstoffs durch längeres Durchleiten eines Luftstromes. Die bei allen folgenden Versuchen verwendete Säure war in der gleichen Weise gereinigt.

¹ *Dingl. Polyt. J.* 269, 224.

² *Chem. News* 84, 247.

³ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 26, 793 und *Chem. Analysis of iron*, 6. Aufl.

Tabelle 2.

FeSO ₄ ccm	Verd. ccm	H ₂ SO ₄ 1 : 1 ccm	HNO ₃ ccm	Cr. N/10 KMnO ₄ ccm
25	200	5	0	13.37
25	200	5	0	13.39
25	200	5	0	13.41
25	200	5	0	13.38
25	200	5	0	13.38
25	200	0	3	13.38
25	200	0	5	13.40
25	200	0	5	13.41
25	200	0	5	13.40
25	200	0	5	13.38
25 ¹	200	5	0	13.47
25	200	5	0	13.50
25	200	5	0	13.49
25	200	0	5	13.53
25	200	0	10	13.50
25	200	0	20	13.51
20	200	0	30	13.00

Wenn mehr als 10 Volumenprocente (20 ccm in 200 ccm) der konzentrierten Säure vorhanden waren, zeigte sich die Oxydation des Ferrosalzes durch die Salpetersäure deutlich in dem Farbwechsel der Lösung, zu niedrigeren Resultaten² und unsicherer Endreaktion. Diese Tabelle ergibt, daß wenn die Titration ohne unnötige Verzögerung nach Zusatz der Säure wie im vorliegenden Falle stattfand, 3% reine Salpetersäure — die Menge, welche bei den folgenden Versuchen zur Verwendung kam — keinen merklichen Einfluß auf die Bestimmung von Ferroeisen ausüben.

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse einer Reihe von Bestimmungen des Mercuronitrats nach der angegebenen Methode zusammengestellt. Eine Lösung wurde bereitet durch Auflösen des krystallisierten Salzes in Wasser unter Zusatz von soviel Salpetersäure, daß basische Salze sich nicht bilden konnten. Überdies wurde ein Wasserstoffstrom, welcher durch alkalische Permanganat- und alkalische Pyro-

¹ Andere FeSO₄-Lösung.

² Da salpetrige Säure wenigstens zum Teil durch direkte Titration mit Kaliumpermanganat oxydiert wird, und vollkommen bei Anwendung eines Überschusses (Methode von KINNECUT und NEF, *Amer. Chem. Journ.* 5, 388), so erscheint nur ein Teil des Verlustes, welcher durch die Oxydation des Ferrosalzes durch salpetrige Säure bedingt wird, im Resultat.

gallollösung gereinigt war, 12 Stunden durch die Lösung geschickt, um Stickoxyde zu entfernen. Gemessene Mengen dieser Lösung wurden auf 200 ccm verdünnt, weiter mit reiner Salpetersäure angesäuert und in der beschriebenen Weise titriert.

Tabelle 3.

Hg(NO ₃) ₂ Lsg. ccm	Vol. ccm	HNO ₃ ccm	Cr N/20. KMnO ₄ -Lsg. ccm	FeSO ₄ = KMnO ₄		KMnO ₄ zum Zurück- titrieren ccm	Gef. Hg %	Ber. Hg %	Fehler %
				ccm	ccm				
25	200	5	49.99	9.76	10.64	39.35	0.3586	0.3594	-0.0008
25	200	5	49.68	9.50	10.36	39.32	0.3583	0.3594	-0.0011
25	200	5	49.73	9.50	10.36	39.37	0.3588	0.3594	-0.0006
25	200	5	49.89	9.67	10.54	39.35	0.3586	0.3594	-0.0008
25	200	5	49.70	9.50	10.36	39.34	0.3585	0.3594	-0.0009
H ₂ SO ₄ 1:1									
25	200	5	50.29	10.00	10.90	39.39	0.3589	0.3594	-0.0005

Bei dem letzten Versuche wurde Schwefelsäure an Stelle von Salpetersäure zugesetzt, doch hatte das, wie die Tabelle zeigt, keinen besonderen Einfluss.

Diese Untersuchung hat gezeigt:

1. Dafs Mercurosulfat und Mercuronitrat durch Kaliumpermanganat mit einem ziemlichen Grade von Genauigkeit bestimmt werden können.

2. Dafs Ferrosulfat in Gegenwart von wenigstens 3 % Salpetersäure richtig titriert werden kann.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Dr. R. G. VAN NAME, welcher diese Untersuchung veranlasst hat, meinen Dank aussprechen.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Februar 1907.

Über die Darstellung von reinem Neodymoxyd und über zwei neue Methoden zur Trennung seltener Erden.

Von

OTTO HOLMBERG.

I. Darstellung von reinem Neodymoxyd.

A. Einleitung.

Zu den schwierigsten Aufgaben, die sich die anorganische Chemie gestellt hat, gehört die Trennung der seltenen Erden. Da eine direkte Methode, d. h. eine Methode, welche in einer einzigen Operation eine Erde von den übrigen trennte, bisher nicht gefunden ist, so ist man darauf angewiesen, mittels Fraktionierung die betreffenden Erden zu trennen. Es gilt da, Fraktionierungsmethoden zu finden, die so effektiv wie möglich sind, d. h. die durch eine relativ geringe Anzahl wiederholter Operationen zu einer reinen Erde führen. Viele Fraktionierungsmethoden sind im Laufe der Zeit gefunden, untersucht und ausgearbeitet worden, da es aber mit den bisher bekannten Methoden nicht gelungen war, mehrere der bekannten Erden in reinem Zustande darzustellen, forderte mich Herr Professor P. T. CLEVE auf, Erdsalze organischer Säuren zu studieren, um möglicherweise auf diesem Gebiete Methoden zu einer effektiven Trennung der Erden zu finden.

Die vorliegende Untersuchung ist im chemischen Laboratorium der Universität Upsala ausgeführt worden. Großen Dank schulde ich dem verstorbenen Vorstand dieses Laboratoriums, Herrn Professor P. T. CLEVE, der mit großer Bereitwilligkeit teures Material mir zur Verfügung stellte und mit stetem Interesse meine Arbeit verfolgt hat.

Ich benutze hier ferner die Gelegenheit, dem jetzigen Institutsvorstand, Herrn Professor O. WIDMAN, meinen herzlichsten Dank aus-

gallollösung gereinigt war, 12 Stunden durch die Lösung geschickt, um Stickoxyde zu entfernen. Gemessene Mengen dieser Lösung wurden auf 200 ccm verdünnt, weiter mit reiner Salpetersäure angesäuert und in der beschriebenen Weise titriert.

Tabelle 3.

Hg(NO ₃) ₂ - Lsg. ccm	Vol. ccm	HNO ₃ ccm	Cr N/20- KMnO ₄ -Lsg. ccm	FeSO ₄ = KMnO ₄		KMnO ₄ zum Zurück- titrieren ccm	Gef. Hg %	Ber. Hg %	Fehler %
				ccm	ccm				
25	200	5	49.99	9.76	10.64	39.35	0.3586	0.3594	-0.0008
25	200	5	49.68	9.50	10.36	39.32	0.3583	0.3594	-0.0011
25	200	5	49.73	9.50	10.36	39.37	0.3588	0.3594	-0.0006
25	200	5	49.89	9.67	10.54	39.35	0.3586	0.3594	-0.0008
25	200	5	49.70	9.50	10.36	39.34	0.3585	0.3594	-0.0009
		H ₂ SO ₄ 1:1							
25	200	5	50.29	10.00	10.90	39.39	0.3589	0.3594	-0.0005

Bei dem letzten Versuche wurde Schwefelsäure an Stelle von Salpetersäure zugesetzt, doch hatte das, wie die Tabelle zeigt, keinen besonderen Einfluss.

Diese Untersuchung hat gezeigt:

1. Dafs Mercurosulfat und Mercuronitrat durch Kaliumpermanganat mit einem ziemlichen Grade von Genauigkeit bestimmt werden können.

2. Dafs Ferrosulfat in Gegenwart von wenigstens 3 % Salpetersäure richtig titriert werden kann.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Dr. R. G. VAN NAME, welcher diese Untersuchung veranlaßt hat, meinen Dank aussprechen.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Februar 1907.

Über die Darstellung von reinem Neodymoxyd und über zwei neue Methoden zur Trennung seltener Erden.

Von

OTTO HOLMBERG.

I. Darstellung von reinem Neodymoxyd.

A. Einleitung.

Zu den schwierigsten Aufgaben, die sich die anorganische Chemie gestellt hat, gehört die Trennung der seltenen Erden. Da eine direkte Methode, d. h. eine Methode, welche in einer einzigen Operation eine Erde von den übrigen trennte, bisher nicht gefunden ist, so ist man darauf angewiesen, mittels Fraktionierung die betreffenden Erden zu trennen. Es gilt da, Fraktionierungsmethoden zu finden, die so effektiv wie möglich sind, d. h. die durch eine relativ geringe Anzahl wiederholter Operationen zu einer reinen Erde führen. Viele Fraktionierungsmethoden sind im Laufe der Zeit gefunden, untersucht und ausgearbeitet worden, da es aber mit den bisher bekannten Methoden nicht gelungen war, mehrere der bekannten Erden in reinem Zustande darzustellen, forderte mich Herr Professor P. T. CLEVE auf, Erdsalze organischer Säuren zu studieren, um möglicherweise auf diesem Gebiete Methoden zu einer effektiven Trennung der Erden zu finden.

Die vorliegende Untersuchung ist im chemischen Laboratorium der Universität Upsala ausgeführt worden. Großen Dank schulde ich dem verstorbenen Vorstand dieses Laboratoriums, Herrn Professor P. T. CLEVE, der mit großer Bereitwilligkeit teures Material mir zur Verfügung stellte und mit stetem Interesse meine Arbeit verfolgt hat.

Ich benutze hier ferner die Gelegenheit, dem jetzigen Institutsvorstand, Herrn Professor O. WIDMAN, meinen herzlichsten Dank aus-

zusprechen. Zur Fortsetzung der Untersuchung hat er mit niemals versagender Bereitwilligkeit mir alles erforderliche Arbeitsmaterial zur Disposition gestellt und mit wertvollen Ratschlägen und Aufschlüssen meine Arbeit erleichtert. Weiterhin Herrn Dr. S. FORSLING, der freundlichst die spektroskopische Untersuchung meines Neodymmaterials ausgeführt hat, der Königl. Akademie der Wissenschaften, die mir im Jahre 1904 die Zinsen des SCHÉELE-Fonds verlieh, und endlich allen meinen Kollegen, die auf die eine oder andere Weise in meiner Arbeit mich unterstützt haben.

Der erste, der sich einer organischen Säure zur Trennung seltener Erden bediente,¹ war L. L. BONAPARTE, der mittels Valeriansäure, zu einer neutralen Nitratlösung von Ceriterden versetzt, das Ceroxyd als ein valeriansaures Salz abschied. BONAPARTES Versuche haben seitdem mehrere Forscher zu fortgesetzter Arbeit in dieser Richtung veranlaßt. Die organischen Säuren, deren Salze von den seltenen Erdmetallen untersucht worden sind und die eine gewisse Rolle bei der Trennung der Erden gespielt haben, sind Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Äthylschwefelsäure u. a., noch bleibt aber viel auf diesem Gebiete zu tun übrig. Ich habe mich vorläufig darauf beschränkt, innerhalb der aliphatischen Serie Salze der seltenen Erdmetalle mit den zweibasischen Säuren, Weinsäure und Malonsäure, und mit der dreibasischen Citronensäure zu studieren, und innerhalb der aromatischen Serie Salze mit den Sulfonsäuren:

1. Benzolsulfonsäure,
2. m-Nitrobenzolsulfonsäure,
3. m-Chlorbenzolsulfonsäure,
4. m-Brombenzolsulfonsäure,
5. Chlor-Nitrobenzolsulfonsäure ($\text{SO}_3\text{H}:\text{NO}_2:\text{Cl}$; 1:3:6),
6. α -Naphthalinsulfonsäure,
7. 1-5-Nitronaphthalinsulfonsäure,
8. 1-6-Nitronaphthalinsulfonsäure,
9. 1-7-Nitronaphthalinsulfonsäure.

Bevor ich zum Bericht über die dargestellten Salze und über die Resultate, die ich erhalten, übergehe, will ich einige Angaben über die verwendeten Arbeitsmaterialien und organischen Säuren liefern.

¹ *Compt. rend.* 16 (1843), 1008.

B. Material.

Die Thorium-, Cerium-, Lanthan-, Didym- und Yttriummaterialien wie auch ein Samarium-Gadoliniummaterial wurden mir von Herrn Professor P. T. CLÈVE zur Verfügung gestellt. Das Praseodymmaterial erhielt ich von Herrn Privatdozenten Dr. v. SCHÉELE. Die obengenannten Materialien wurden auf folgende Weise gereinigt.

Das Thoriummaterial wurde durch wiederholte Krystallisierung des Sulfats gereinigt. Als Atomgewicht wurde die Zahl 232 verwendet.

Das Ceriummaterial wurde von nahe verwandten Erden durch Krystallisierung des Ceriammoniumnitrats aus starker salpetersaurer Lösung befreit. Atomgewicht = 140.

Das Lanthanmaterial wurde von Verunreinigungen durch Anwendung der Methode AUER VON WELSBACHS befreit. Das Atomgewicht, von BODMAN¹ auf gewöhnliche Weise aus der Relation zwischen Oxyd und Sulfat bestimmt, ergab sich als 138.9.

Das Didymmaterial wurde durch zahlreiche Umkrystallisierungen des Oxalats aus Salpetersäure gereinigt. Das Atomgewicht wurde als 142.3 bestimmt.

Das Yttriummaterial ist von BODMAN durch wiederholtes Fällen mit Kaliumsulfat von Ceriterden gereinigt worden. Das Atomgewicht hat er gleichfalls bestimmt und als 91.5 befunden.

Das Praseodymmaterial war vollständig von Neodym befreit, enthielt aber etwas Lanthan, das zum größten Teil durch wiederholtes Fällen des Oxalats aus mit Salpetersäure stark angesäuerter Nitratlösung herausgeschafft wurde. Das von v. SCHÉELE bestimmte Atomgewicht 140.5 ist bei der Berechnung der Analysen zur Anwendung gekommen.

Das Neodymmaterial habe ich in reinem Zustand nach der von mir gefundenen m-Nitrobenzolsulfonsäuremethode hergestellt. Atomgewicht = 144.1.

Das Samariummaterial, das ich benutzt, habe ich bei Bearbeitung des Samarium-Gadoliniummaterials nach der m-Nitrobenzolsulfonsäure- und Kaliumsulfatmethode erhalten. Atomgewicht = 150.

Das Gadoliniummaterial habe ich bei Bearbeitung des obengenannten Samarium-Gadoliniummaterials nach der m-Nitrobenzolsulfonsäuremethode und partielle Fällung mit Ammoniak erhalten. Atomgewicht = 156.

¹ Bih. till K. Sv. Vet.-Akad. Handl., Bd. 26, Afd. II, No. 3, (1900). Stockholm.

Die angewandten organischen Säuren, die nicht im Handel erhältlich gewesen, sind für den Zweck besonders hergestellt worden.¹

Bei den Analysenberechnungen sind im übrigen folgende Atomgewichte verwendet worden, wie sie dem „Bericht der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte“² entnommen sind:

O = 16; H = 1.01; N = 14.04; S = 32.06; C = 12; Cl = 35.45;
Br = 79.96.

C. Darstellung einiger Salze der seltenen Erdmetalle mit organischen Säuren nebst Löslichkeitsbestimmungen für diese Salze.

I. Tartrate.

Cerium-, Lanthan- und Yttriumtartrat wurden dargestellt und analysiert. Ferner wurde die Löslichkeit dieser Tartrate in Ammoniumtartrat und Weinsäure verschiedener Konzentrationen bestimmt. Die Löslichkeitsbestimmungen für diese und später zu erwähnende Salze wurde auf folgende Weise ausgeführt. Nachdem das Salz mehrere Tage lang in Berührung mit dem Lösungsmittel gestanden hatte, wurde die gesättigte Lösung mit Überschuss von Salz in Flaschen geschüttelt, die an einer rotierenden Achse in einem Thermostat befestigt waren. Das Salz wurde bei konstanter Temperatur ungefähr 5 Stunden lang geschüttelt, worauf die Lösung bei dieser Temperatur einige Zeit in Ruhe stehen blieb. Darauf wurde die Lösung filtriert. Ein gewisses Volumen wurde abpipettiert und gewogen. Die Lösung wurde dann mit Oxalsäure gefällt. Das erhaltene Oxalat wurde geglüht und das Oxyd gewogen.



Dieses Salz wurde durch Fällen einer Lösung von Ceronitrat mit Ammoniumtartrat als ein weißer, amorpher und voluminöser Niederschlag erhalten, der, nachdem er einige Zeit auf dem Wasserbade gestanden, krystallinisch wurde. Unter dem Mikroskop erschien er aus kleinen, stäbchenförmigen Krystallen zusammengesetzt. Nach CZUDNOWICZ³ enthält das durch Fällung von Cerosulfat mit Ammoniumtartrat bereitete amorphe Tartrat $9\text{H}_2\text{O}$.

¹ Die angewandten organischen Säuren sind teils von mir selber, teils von Laboranten in den Kursen in organischer Synthese 1899—1902 hergestellt worden.

² *Ber.* [3] 31 (1898), 2761.

³ *Journ. prakt. Chem.* [1] 82 (1861), 277.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für $Ce_2(C_4H_4O_6)_3 + 6H_2O$ in %:	Erhalten:			
	I	II	III	IV
CeO ₂ 41.34	41.28	41.29	41.31	—
C 17.30	—	—	—	17.41
H 2.91	—	—	—	3.03

Lanthantartrat, $La_2(C_4H_4O_6)_3 + 9H_2O$.

Diese Verbindung wurde durch Fällen einer Lösung von Lanthanacetat mit Weinsäure als ein voluminöser Niederschlag erhalten, der bald krystallinisch wurde. Bälle von dicht gepackten Krystallen. Dieses Salz ist vorher von CZUDNOWICZ¹ und CLEVE² analysiert. Der erstere fand, daß die lufttrockene Substanz obenerwähnte Zusammensetzung hatte und der letztere, daß die exsikkatortrockene Substanz 3H₂O enthielt.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für $La_2(C_4H_4O_6)_3 + 9H_2O$ in %:	Erhalten:	
	I	II
La ₂ O ₃ 36.85	36.64	36.71

Yttriumtartrat, $Y_2(C_4H_4O_6)_3 + 5H_2O$.

Yttriumacetat gibt mit Weinsäure einen flockigen Niederschlag, der, nachdem er einige Stunden im Wasserbade in Berührung mit der Lösung gestanden, krystallinisch wird. Das Yttriumsalz ist wie die obengenannten Salze löslich in Säuren, aber fast unlöslich in Wasser. Ein saures Yttriumtartrat ist von CLEVE³ dargestellt und analysiert worden.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für $Y_2(C_4H_4O_6)_3 + 5H_2O$ in %:	Erhalten:		
	I	II	III
Y ₂ O ₃ 32.21	31.90	31.90	—
C 20.08	—	—	19.80
H 3.10	—	—	3.31

Löslichkeitsbestimmungen für Cerium-, Lanthan- und Yttriumtartrate in Ammoniumtartrat und Weinsäure verschiedener Konzentrationen.

¹ Journ. prakt. Chem. [2] 80 (1860), 31.

² Bih. K. Sv. Vet.-Akad. Handl., Bd. 2. No. 7, (1874) Stockholm.

³ Bih. K. Sv. Vet.-Akad. Handl., Bd. 1, No. 8, (1873) Stockholm.

I. Lösungsmittel. Ammoniumtartratlösung von der Konzentration: 1 g Ammoniumtartrat auf 10 ccm Lösung. Temperatur 20°.

100 Teile Ammoniumtartratlösung lösen bei 20°:

0.7 Teile	$Ce_2(C_4H_4O_6)_3$
0.2 „	$La_2(C_4H_4O_6)_3$
0.6 „	$Y_2(C_4H_4O_6)_3$.

II. Lösungsmittel. Ammoniumtartratlösung von der Konzentration: 1 g Ammoniumtartrat auf 5 ccm Lösung. Temperatur 20°.

100 Teile Ammoniumtartratlösung lösen bei 20°:

2.0 Teile	$Ce_2(C_4H_4O_6)_3$
0.6 „	$La_2(C_4H_4O_6)_3$
1.1 „	$Y_2(C_4H_4O_6)_3$.

III. Lösungsmittel. Weinsäurelösung von der Konzentration: 1 g Weinsäure auf 5 ccm Lösung. Temperatur 20°.

100 Teile Weinsäurelösung lösen bei 20°:

0.4 Teile	$Ce_2(C_4H_4O_6)_3$
0.6 „	$La_2(C_4H_4O_6)_3$
0.02 „	$Y_2(C_4H_4O_6)_3$.

IV. Lösungsmittel. Weinsäurelösung von der Konzentration: 2 g Weinsäure auf 5 ccm Lösung.

100 Teile Weinsäurelösung lösen bei 20°:

0.2 Teile	$Ce_2(C_4H_4O_6)_3$
1.2 „	$La_2(C_4H_4O_6)_3$
0.02 „	$Y_2(C_4H_4O_6)_3$.

II. Malonate.

Cerium-, Lanthan- und Yttriummalonat habe ich dargestellt und analysiert und die Löslichkeit dieser Salze in Ammoniummalonat und Malonsäure bestimmter Konzentrationen bestimmt.

Ceriummalonat, $Ce_2(C_3H_3O_4)_3 + 6H_2O$.

Entsteht beim Zusammenbringen von Ceronitrat- und Ammoniummalonatlösungen als voluminöser Niederschlag, der allmählich in der Wärme in kleine, zusammenhängende, prismatische Krystalle übergeht. Das Salz ist fast unlöslich in Wasser.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für		Erhalten:		
$Ce_2(C_3H_2O_4)_3 + 6H_2O$ in %:		I	II	III
CeO_2	49.55	49.34	49.41	—
C	15.56	—	—	15.97
H	2.62	—	—	2.86

Lanthanmalonat, $La_2(C_3H_2O_4)_3 + 5H_2O$,

wurde durch Fällen einer Lanthanacetatlösung mit Malonsäure als amorpher, voluminöser Niederschlag erhalten. Auf dem Wasserbade ging der Niederschlag allmählich in mikroskopische, rektanguläre Tafeln über. Fast unlöslich in Wasser.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für		Erhalten:			
$La_2(C_3H_2O_4)_3 + 5H_2O$ in %:		I	II	III	IV
La_2O_3	48.34	48.29	48.31	48.36	—
C	16.02	—	—	—	15.71
H	2.40	—	—	—	2.46

Yttriummalonat, $Y_2(C_3H_2O_4)_3 + 8H_2O$.

Eine Lösung von Yttriumacetat wurde mit Malonsäure gefällt. Der erhaltene, amorphe Niederschlag wurde, nachdem er einige Stunden auf dem Wasserbade gestanden, in eine in Tafeln krystallisierende Substanz umgewandelt. Ist wie die Cerium- und Lanthan-salze fast unlöslich in Wasser.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für		Erhalten:			
$Y_2(C_3H_2O_4)_3 + 8H_2O$ in %:		I	II	III	IV
Y_2O_3	36.48	36.31	36.45	36.55	—
C	17.05	—	—	—	17.16
H	3.51	—	—	—	3.55

Löslichkeitsbestimmungen für Cerium-, Lanthan- und Yttriummalonate in Ammoniummalonat und Malonsäure bestimmter Konzentrationen.

I. Lösungsmittel. Ammoniummalonatlösung von der Konzentration: 1 g Ammoniummalonat auf 10 ccm Lösung.

100 Teile Ammoniummalonatlösung lösen bei 20°:

0.2 Teile	Ce(C ₃ H ₂ O ₄) ₃
0.2 „	La ₃ (C ₃ H ₂ O ₄) ₃
0.3 „	Y ₃ (C ₃ H ₂ O ₄) ₃ .

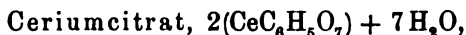
II. Lösungsmittel. Malonsäurelösung von der Konzentration:
1 g Malonsäure auf 5 ccm Lösung.

100 Teile Malonsäurelösung lösen bei 20°:

0.6 Teile	Ce ₃ (C ₃ H ₂ O ₄) ₃
0.6 „	La ₃ (C ₃ H ₂ O ₄) ₃
2.3 „	Y ₃ (C ₃ H ₂ O ₄) ₃ .

III. Citrate.

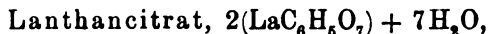
Folgende Citrate wurden dargestellt und analysiert: Cerium-, Lanthan- und Yttriumcitrate. Ferner wurde die Löslichkeit dieser Citrate in Citronensäure bestimmt.



wurde durch Fällen einer neutralen Ceronitratlösung mit Ammoniumcitrat dargestellt. Bildet einen amorphen Niederschlag, der in der Wärme krystallinisch wird. Ist vorher von CZUDNOWICZ¹ mit demselben Resultat analysiert.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für 2(CeC ₆ H ₅ O ₇) + 7H ₂ O in %:	Erhalten:	
	I	II
CeO ₂	43.86	43.64
C	18.36	—
H	3.10	18.26
		3.28



wurde durch Fällen einer Lösung von Lanthanacetat mit Citronensäure erhalten, wobei ein amorpher, voluminöser Niederschlag entstand. Nachdem der Niederschlag einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit der Lösung gestanden, ging er in haarfeine, zusammenhängende Krystallnadeln über. CZUDNOWICZ² hat das Salz mit demselben Resultat analysiert.

¹ Journ. prakt. Chem. [1] 82 (1861), 277.

² Journ. prakt. Chem. [2] 80 (1860), 31.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für		Erhalten:	
2(LaC ₆ H ₅ O ₇) + 7H ₂ O in %:		I	II
La ₂ O ₃	41.66	41.59	—
C	18.41	—	18.33
H	3.10	—	3.26

Yttriumcitrat, 2(YC₆H₅O₇) + 5H₂O.

Eine Yttriumacetatlösung wurde mit Citronensäure versetzt. Hierbei entstand ein voluminöser, amorpher Niederschlag, der durch Erwärmen auf dem Wasserbade in ein krystallinisches Pulver übergang.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für		Erhalten:	
2(YC ₆ H ₅ O ₇) + 5H ₂ O in %:		I	II
Y ₂ O ₃	35.48	35.46	—
C	22.11	—	21.90
H	3.10	—	3.33

Löslichkeitsbestimmungen für Cerium- und Lanthancitrate in Citronensäure. Konzentration: 1 g Citronensäure auf 10 ccm Lösung.

100 Teile Citronensäurelösung lösen bei 20°:

0.3 Teile Ce(C₆H₅O₇)

0.8 „ La(C₆H₅O₇).

IV. Benzolsulfonate.

Lanthan-, Praseodym-, Didym- und Yttriumbenzolsulfonate sind dargestellt und analysiert. Außerdem wurde die Löslichkeit erwähnter Sulfonate in Wasser von 15° bestimmt.

Lanthanbenzolsulfonat, La(C₆H₅SO₃)₃ + 9H₂O,

wurde durch Auflösen des Oxyds in m-Nitrobenzolsulfonsäure gewonnen. Das Salz krystallisiert aus der gesättigten Lösung in dünnen, wohl ausgebildeten, sechsseitigen Tafeln, welche in Wasser leicht löslich sind.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für		Erhalten:	
La(C ₆ H ₅ SO ₃) ₃ + 9H ₂ O in %:		I	
La ₂ O ₃	21.09	21.20	
H ₂ O	21.00	20.87	

Praseodymbenzolsulfonat, $\text{Pr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$,
 wurde aus der freien Säure und dem Praseodymoxyd Pr_2O_3 darge-
 stellt. Das Salz ist leicht löslich und krystallisiert aus warmer Lösung
 wie das Lanthansalz in dünnen, sechsseitigen Tafeln.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für $\text{Pr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ in %:	Erhalten:	
	I	II
Pr_2O_3 21.25	21.25	—
H_2O 20.95	—	20.83

Didymbenzolsulfonat, $\text{Di}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$,
 wurde durch Lösen des Didymoxyds in m-Nitrobenzolsulfonsäure er-
 halten. Krystallisiert wie die entsprechenden Lanthan- und Praseodym-
 salze in dünnen, sechsseitigen Tafeln. Ist leicht löslich.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für $\text{Di}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ in %:	Erhalten:		
	I	II	III
Di_2O_3 21.44	21.52	21.65	21.49
H_2O 20.90	—	—	20.83

Yttriumbenzolsulfonat, $\text{Y}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$,
 entsteht beim Lösen von Yttriumoxyd in der freien Säure. Ist leicht
 löslich und krystallisiert wie die vorhergehenden Benzolsulfonate in
 großen, sechsseitigen Tafeln.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für $\text{Y}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ in %:	Erhalten:		
	I	II	III
Y_2O_3 15.93	16.03	16.01	16.00
H_2O 22.37	22.22	22.26	—

Löslichkeitsbestimmungen für Lanthan-, Praseodym-, Didym- und
 Yttriumbenzolsulfonate.

100 Teile Wasser lösen bei 15°:

63.1	Teile	$\text{La}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_3$
55.6	„	$\text{Pr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_3$
53.1	„	$\text{Di}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_3$
60,4	„	$\text{Y}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_3$

V. m-Nitrobenzolsulfonate.

Folgende Salze der m-Nitrobenzolsulfonsäure wurden dargestellt und analysiert: Thorium-, Cerium-, Lanthan-, Praseodym-, Neodym-, Didym-, Yttrium-, Samarium- und Gadolinium-m-Nitrobenzolsulfonate. Ferner wurde die Löslichkeit dieser Salze in Wasser von 15° bestimmt.

Thorium-m-Nitrobenzolsulfonat, $\text{Th}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, wurde aus dem Thoriumhydroxyd und m-Nitrobenzolsulfonsäure dargestellt. Das gebildete Salz krystallisierte aus der in Wärme gesättigten Lösung beim Erkalten in tafelförmigen Schuppen. Das Salz ist leicht löslich und leicht von Mutterlauge zu befreien. Der Unterschied der Löslichkeit in Wärme und Kälte ist bedeutend, eine Eigenschaft, die allen Salzen der seltenen Erden mit dieser Säure zukommt.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für $\text{Th}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ in %:	Erhalten:	
	I	II
ThO_2 22.63	22.51	22.53
H_2O 10.81	10.75	—

Cerium-m-Nitrobenzolsulfonat, $\text{Ce}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, entstand beim Lösen von Cerocarbonat in freier Säure. Das Salz schieft bei Abkühlung in blättrigen Krystallen an und kann wie die übrigen m-Nitrobenzolsulfonate leicht von Mutterlauge befreit werden.

Analysen des geprefsten Salzes:

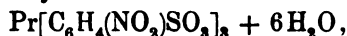
Berechnet für $\text{Ce}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ in %:	Erhalten:	
	I	II
CeO_2 20.13	20.11	20.09
H_2O 12.65	12.61	—

Lanthan-m-Nitrobenzolsulfonat, $\text{La}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, wurde beim Auflösen von Lanthanoxyd in freier Säure erhalten. Krystallisiert wie das Ceriumsalz in dünnen Schuppen, ist aber schwerer löslich.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für $\text{La}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ in %:	Erhalten:	
	I	II
La_2O_3 19.09	19.11	—
H_2O 12.67	12.39	12.50

Praseodym-m-Nitrobenzolsulfonat,



wurde beim Lösen des Praseodymoxyds in freier Säure erhalten. Das Praseodymsalz schieft aus der in Wärme gesättigten Lösung beim Erkalten in dünnen tafelförmigen Krystallen an. Ist bedeutend leichter löslich als entsprechende Salze des Ceriums und Lanthans.

Analysen des geprefsten Salzes.

Berechnet für $\text{Pr}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ in %:	Erhalten:	
	I	II
Pr_2O_3 19.24	19.22	19.18
H_2O 12.64	12.51	—

Neodym-m-Nitrobenzolsulfonat, $\text{Nd}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 6\text{H}_2\text{O}$,

wurde durch Lösen des Neodymoxyds in m-Nitrobenzolsulfonsäure gewonnen. Das Salz schieft beim Erkalten der Lösung in blättrigen Krystallen an wie die übrigen analogen Salze der Ceritoxyde mit dieser Säure.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für $\text{Nd}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ in %:	Erhalten:	
	I	II
Nd_2O_3 19.58	19.59	19.56
H_2O 12.59	12.50	12.53

Didym-m-Nitrobenzolsulfonat, $\text{Di}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 6\text{H}_2\text{O}$,

wurde aus der freien Säure und Didymoxyd dargestellt. Das Salz krystallisiert aus warmer Lösung auf dieselbe Weise wie die obigen m-Nitrobenzolsulfonate, in dünnen Blättern. Dessen Löslichkeit in kaltem Wasser ist etwas größer als diejenige des Didyms.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für $\text{Di}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ in %:	Erhalten:	
	I	II
Di_2O_3 19.41	19.58	19.59
H_2O 12.62	12.52	—

Yttrium-m-Nitrobenzolsulfonat, $\text{Y}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 7\text{H}_2\text{O}$,

wurde durch Lösen von Yttriumoxyd in m-Nitrobenzolsulfonsäure erhalten. Das Yttriumsalz schieft aus der in Wärme gesättigten Lösung bei Abkühlung in großen, kompakten und wohlausgebildeten

sechsheitigen Krystallen mit 7 Molekülen Krystallwasser an zum Unterschied von den Cerium-, Lanthan-, Praseodym-, Neodym- und Didymsalzen, die in dünnen Schuppen krystallisieren und 6 Moleküle Wasser besitzen. Wie wir im folgenden sehen werden, krystallisieren die m-Nitrobenzolsulfonate des Samariums und Gadoliniums in derselben Weise wie das entsprechende Yttriumsalz. Die m-Nitrobenzolsulfonate der Ceritoxyde sind nicht isomorph, wohl aber isodimorph mit den entsprechenden Salzen des Samariums, Gadoliniums und der Yttererden.¹

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für	Erhalten:			
$Y[C_6H_4(NO_2)SO_3]_3 + 7H_2O$ in %:	I	II	III	IV
Y_2O_3 14.01	14.05	14.01	14.00	13.95
H_2O 15,31	15.25	15.23	15.36	—

Samarium-m-Nitrobenzolsulfonat,

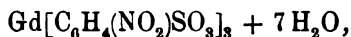


wurde durch Lösen des Samariumoxyds in m-Nitrobenzolsulfonsäure gewonnen. Das Salz krystallisiert wie das Yttriumsalz in großen, kompakten Krystallen und hat wie dieses 7 Moleküle Krystallwasser.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für	Erhalten:	
$Sm[C_6H_4(NO_2)SO_3]_3 + 7H_2O$ in %:	I	
Sm_2O_3 19.72	19.75	
H_2O 14.29	14.25	

Gadolinium-m-Nitrobenzolsulfonat,



wurde aus der freien Säure und Gadoliniumoxyd erhalten. Krystallisiert wie die Yttrium- und Samariumsalze in großen, kompakten Krystallen mit 7 Molekülen Krystallwasser.

¹ Die Benennung Ceritoxyde schließt hier in sich ein: die Oxyde des Ceriums, Lanthans, Praseodyms und Neodyms; die Benennung Yttererden: die Oxyde des Yttriums und der Erbiumelemente. Aus praktischen Gründen werden stets die Samarium- und Gadoliniumoxyde jedes für sich angeführt, obgleich das erstgenannte streng genommen zu den Ceritoxyden, das letztgenannte zu den Yttererden zu rechnen ist.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für		Erhalten:
Gd[C ₆ H ₄ (NO ₂)SO ₃] ₃ + 7H ₂ O in %:		I
Gd ₂ O ₃	20.26	20.12
H ₂ O	14.20	14.18

Löslichkeitsbestimmungen für Thorium-, Cerium-, Lanthan-, Praseodym-, Neodym-, Didym-, Yttrium-, Samarium- und Gadolinium-*m*-Nitrobenzolsulfonate.

100 Teile Wasser lösen bei 15°:

I.	61.0	Teile	Th[C ₆ H ₄ (NO ₂)SO ₃] ₄
II.	25.5	„	Ce[C ₆ H ₄ (NO ₂)SO ₃] ₃
III.	1.	16.0	} Mittel 16.0	„ La[C ₆ H ₄ (NO ₂)SO ₃] ₃
	2.	16.1		
	3.	16.1		
IV.	1.	33.8	} Mittel 33.9	„ Pr[C ₆ H ₄ (NO ₂)SO ₃] ₃
	2.	34.1		
V.	46.1	„	Nd[C ₆ H ₄ (NO ₂)SO ₃] ₃
VI.	1.	47.5	} Mittel 47.8	„ Di[C ₆ H ₄ (NO ₂)SO ₃] ₃
	2.	47.6		
	3.	48.3		
VII.	1.	48.5	} Mittel 48.3	„ Y[C ₆ H ₄ (NO ₂)SO ₃] ₃
	2.	48.2		
VIII.	50.9	„	Sm[C ₆ H ₄ (NO ₂)SO ₃] ₃
IX.	43.8	„	Gd[C ₆ H ₄ (NO ₂)SO ₃] ₃

VI. *m*-Chlorbenzolsulfonate.

Aus der Chlorbenzolsulfonsäure und den folgenden von mir angewandten Sulfonsäuren stellte ich nur Lanthan-, Praseodym- und Didymsalze dar und sah ich diese Salze ein genügendes Vergleichsmaterial beim Ermitteln eines eventuellen Löslichkeitsunterschiedes zu bilden an.

Lanthan-*m*-Chlorbenzolsulfonat, La(C₆H₄ClSO₃)₃ + 9H₂O, wurde durch Lösen des Lanthanoxyds in *m*-Chlorbenzolsulfonsäure erhalten. Das Salz krystallisiert in harten, prismatischen Nadeln und ist wie die folgenden Praseodym- und Didymsalze leicht von Mutterlauge zu befreien.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für	Erhalten:
$\text{La}(\text{C}_6\text{H}_4\text{ClSO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ in %:	I
La_2O_3 18.60	18.70
H_2O 18.52	18.41

Praseodym-m-Chlorbenzolsulfonat, $\text{Pr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{ClSO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$, wurde aus Praseodymoxyd und m-Chlorbenzolsulfonsäure hergestellt. Krystallisiert wie das Lanthansalz in harten Nadeln.

Analysen des geprefsten Salzes.

Berechnet für	Erhalten:
$\text{Pr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{ClSO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ in %:	I
Pr_2O_3 18.75	18.68
H_2O 18.49	18.46

Didym-m-Chlorbenzolsulfonat, $\text{Di}(\text{C}_6\text{H}_4\text{ClSO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$, wurde aus der freien Säure und Didymoxyd gewonnen. Krystallisiert völlig analog mit den entsprechenden Salzen des Lanthans und Praseodyms.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für	Erhalten:
$\text{Di}(\text{C}_6\text{H}_4\text{ClSO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ in %:	I
Di_2O_3 18.92	18.88
H_2O 18.45	18.36

Löslichkeitsbestimmungen für Lanthan-, Praseodym- und Didym-m-Chlorbenzolsulfonate.

100 Teile Wasser lösen bei 15°:

13.1 Teile	$\text{La}(\text{C}_6\text{H}_4\text{ClSO}_3)_3$
12.6 „	$\text{Pr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{ClSO}_3)_3$
12.7 „	$\text{Di}(\text{C}_6\text{H}_4\text{ClSO}_3)_3$.

VII. m-Brombenzolsulfonate.

Lanthan-m-Brombenzolsulfonat, $\text{La}(\text{C}_6\text{H}_4\text{BrSO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$, wurde durch Lösen des Lanthanoxyds in m-Brombenzolsulfonsäure erhalten. Das Salz krystallisiert in feinen Nadeln und ist leicht von Mutterlange zu befreien.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für	Erhalten:
$\text{La}(\text{C}_6\text{H}_4\text{BrSO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ in %:	I
La_2O_3 16.14	16.00
H_2O 16.07	15.88

Didym-m-Brombenzolsulfonat, $\text{Di}(\text{C}_6\text{H}_4\text{BrSO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$,
wurde aus der freien Säure und Didymoxyd hergestellt. Krystallisiert wie das Lanthansalz in Nadeln.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für	Erhalten:
$\text{Di}(\text{C}_6\text{H}_4\text{BrSO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ in %:	I
Di_2O_3 16.42	16.49
H_2O 16.02	16.17

Löslichkeitsbestimmungen für Lanthan- und Didym-m-Brombenzolsulfonate.

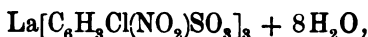
100 Teile Wasser lösen bei 15°:

12.9 Teile $\text{La}(\text{C}_6\text{H}_4\text{BrSO}_3)_3$

14.3 „ $\text{Di}(\text{C}_6\text{H}_4\text{BrSO}_3)_3$

VIII. Chlor-Nitrobenzolsulfonate. ($\text{SO}_3\text{H} : \text{NO}_2 : \text{Cl} ; 1 : 3 : 6$).

Lanthan-Chlor-Nitrobenzolsulfonat,



wurde aus der freien Säure und Lanthanoxyd gewonnen. Das Salz krystallisiert in wohl ausgebildeten, kompakten und tafelförmigen Krystallen und ist sehr leicht von Mutterlauge zu befreien.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für	Erhalten:
$\text{La}[\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ in %:	I
La_2O_3 16.41	16.40
H_2O 14.52	14.54

Praseodym-Chlor-Nitrobenzolsulfonat,

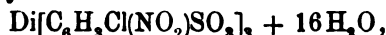


krystallisiert wie das Lanthansalz in Tafeln.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für	Erhalten:
$\text{Pr}[\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 14\text{H}_2\text{O}$ in %:	I
Pr_2O_3 14.92	14.89
H_2O 22.88	22.67

Didym-Chlor-Nitrobenzolsulfonat,



wurde durch Lösen des Didymoxyds in Chlor-Nitrobenzolsulfonsäure hergestellt. Krystallisiert völlig analog mit den entsprechenden Salze des Lanthans und Praseodyms.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für	Erhalten:	
$\text{Di}[\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 16\text{H}_2\text{O}$ in %:	I	
Di_2O_3 14.58	14.65	
H_2O 25.28	25.13	

Löslichkeitsbestimmungen für Lanthan-, Praseodym- und Didym-Chlor-Nitrobenzolsulfonate.

100 Teile Wasser lösen bei 15°:

24.5 Teile $\text{La}[\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3$

25.9 „ $\text{Pr}[\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3$

25.3 „ $\text{Di}[\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3$.

IX. α -Naphthalinsulfonate.

Lanthan- α -naphthalinsulfonat, $\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$,

wurde durch Auflösen des Lanthanoxyds in α -Naphthalinsulfonsäure erhalten. Es schießt aus der in Wärme gesättigten Lösung bei Abkühlung in weichen, zusammenhängenden Nadeln an und ist schwer von Mutterlauge zu befreien.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für	Erhalten:	
$\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ in %:	I	II
La_2O_3 18.76	18.73	18.79
H_2O 12.45	—	12.48

Praseodym- α -naphthalinsulfonat, $\text{Pr}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$,

wurde aus der freien Säure und Praseodymoxyd gewonnen. Krystallisiert wie das Lanthansalz in haarfeinen Nadeln und ist schwer von Mutterlauge zu befreien.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für	Erhalten:	
$\text{Pr}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ in %:	I	II
Pr_2O_3 18.91	18.99	18.99
H_2O 12.43	—	12.49

Didym- α -naphthalinsulfonat, $\text{Di}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$,
wurde durch Lösen des Didymoxyds in α -Naphthalinsulfonsäure. Das
Salz krystallisiert beim Erkalten der konzentrierten Lösung in haar-
feinen Nadeln und ist schwer von Mutterlauge zu befreien.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für	Erhalten:	
$\text{Di}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ in %:	I	II
Di_2O_3 19.08	19.02	19.06
H_2O 12.40	—	12.48

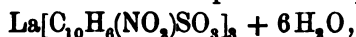
Löslichkeitsbestimmungen für Lanthan-, Praseodym- und Didym- α -naphthalinsulfonate.

100 Teile Wasser lösen bei 15°:

I.	5.2 Teile	$\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3$
II. 1. . . . 6.1	} Mittel 6.1	,, $\text{Pr}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3$
2. . . . 6.1		
III.	6.1	,, $\text{Di}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3$

X. 1-5-Nitronaphthalinsulfonate.

Lanthan-1-5-nitronaphthalinsulfonat,



wurde durch Lösen des Lanthanoxyds in 1-5-Nitronaphthalinsulfon-
säure erhalten. Das Salz krystallisiert in harten, wohlausgebildeten,
prismatischen Nadeln und ist leicht von Mutterlauge zu befreien.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für	Erhalten:	
$\text{La}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ in %:	I	
La_2O_3 16.23	16.22	
H_2O 10.78	10.57	

Praseodym-1-5-nitronaphthalinsulfonat,

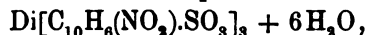


wurde aus der freien Säure und Praseodymoxyd gewonnen. Krystalli-
siert in derselben Weise wie das Lanthansalz. Leicht von Mutter-
lauge zu befreien.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für	Erhalten:	
$\text{Pr}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ in %:	I	II
Pr_2O_3 16.37	16.36	16.10
H_2O 10.76	—	10.56

Didym-1-5-nitronaphthalinsulfonat,



wurde aus Didymoxyd und 1-5-Nitronaphthalinsulfonsäure hergestellt. Krystallisiert wie die Lanthan- und Praseodymsalze in wohlausgebildeten, prismatischen Nadeln. Leicht von Mutterlauge zu befreien.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für	Erhalten:
$\text{Di}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ in %:	I
Di_2O_3 16.51	16.65
H_2O 10.74	10.60

Löslichkeitsbestimmungen für Lanthan-, Praseodym- und Didym-1-5-Nitronaphthalinsulfonate.

100 Teile Wasser lösen bei 15°:

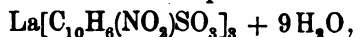
0.55 Teile $\text{La}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3$

0.47 „ $\text{Pr}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3$

0.52 „ $\text{Di}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3$

XI 1-6-Nitronaphthalinsulfonate.

Lanthan-1-6-nitronaphthalinsulfonat,

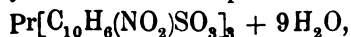


wurde durch Lösen des Lanthanoxyds in 1-6-Nitronaphthalinsulfonsäure gewonnen. Krystallisiert in weichen Nadeln, die leicht löslich in warmem, aber schwer löslich in kaltem Wasser sind. Das Salz kann leicht von Mutterlauge befreit werden.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für	Erhalten:	
$\text{La}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ in %:	I	II
La_2O_3 15.40	15.30	15.35
H_2O 15.34	—	15.34

Praseodym-1-6-nitronaphthalinsulfonat,

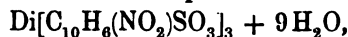


wurde aus Praseodymoxyd und 1-6-Nitronaphthalinsulfonsäure erhalten. Ist völlig analog mit dem Lanthansalz.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für Pr[C ₁₀ H ₆ (NO ₂)SO ₃] ₃ + 9H ₂ O in %:	Erhalten:	
	I	II
Pr ₂ O ₃ 15.53	15.37	15.47
H ₂ O 15.31	—	15.40

Didym-1-6-nitronaphthalinsulfonat,



wurde aus der freien Säure und Didymoxyd hergestellt. Das Salz krystallisiert wie die entsprechenden Lanthan- und Praseodymsalze in weichen Nadeln. Leicht löslich in warmem, schwer löslich in kaltem Wasser. Leicht von Mutterlauge zu befreien.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für Di[C ₁₀ H ₆ (NO ₂)SO ₃] ₃ + 9H ₂ O in %:	Erhalten:	
	I	II
Di ₂ O ₃ 15.67	15.64	15.03
H ₂ O 15.29	15.29	—

Löslichkeitsbestimmungen für Lanthan-, Praseodym- und Didym-1-6-nitronaphthalinsulfonate.

100 Teile Wasser lösen bei 15°:

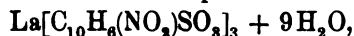
0.21 Teile La[C₁₀H₆(NO₂)SO₃]₃

0.18 „ Pr[C₁₀H₆(NO₂)SO₃]₃

0.18 „ Di[C₁₀H₆(NO₂)SO₃]₃

XII. 1-7-Nitronaphthalinsulfonate.

Lanthan-1-7-nitronaphthalinsulfonat,

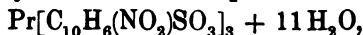


wurde durch Lösen des Lanthanoxyds in 1-7-Nitronaphthalinsulfonsäure erhalten. Das erhaltene Salz krystallisierte aus der in Wärme gesättigten Lösung beim Erkalten in ganz haarfeinen Nadeln, die schwer von Mutterlauge zu befreien sind.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für La[C ₁₀ H ₆ (NO ₂)SO ₃] ₃ + 9H ₂ O in %:	Erhalten:	
	I	
La ₂ O ₃ 15.40	15.33	
H ₂ O 15.34	15.40	

Praseodym-1-7-nitronaphthalinsulfonat,

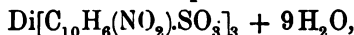


wurde aus der freien Säure und Praseodymoxyd erhalten. Krystallisiert wie das Lanthansalz in haarfeinen Nadeln. Schwer von Mutterlauge zu befreien.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für	Erhalten:	
$\text{Pr}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 11 \text{H}_2\text{O}$ in %:	I	
Pr_2O_3 15.02	15.09	
H_2O 18.10	17.93	

Didym-1-7-nitronaphthalinsulfonat,



wurde durch Auflösen des Didymoxyds in 1-7-Nitronaphthalinsulfonsäure gewonnen. Krystallisiert wie die oben erwähnten Sulfonate in haarfeinen Nadeln. Schwer von Mutterlauge zu befreien.

Analysen des geprefsten Salzes:

Berechnet für	Erhalten:	
$\text{Di}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 9 \text{H}_2\text{O}$ in %:	I	II
Di_2O_3 15.67	15.70	15.68
H_2O 15.29	—	15.16

Löslichkeitsbestimmungen für Lanthan-, Praseodym- und Didym-1-7-nitronaphthalinsulfonate.

100 Teile lösen bei 15°:

1.1 Teile	$\text{La}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3$
1.3 „	$\text{Pr}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3$
1.3 „	$\text{Di}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3$

Prüfen wir die dargestellten Salze näher, so finden wir folgendes als besonders bemerkenswert. Die Salze der Karbonsäuren waren in Wasser so gut wie unlöslich. In Lösungen der entsprechenden Ammoniumsalze oder Säuren zeigten sie eine geringe und voneinander wenig verschiedene Löslichkeit. Es ist kaum wahrscheinlich, daß man eine effektive Fraktionierungsmethode auf derartige oder ähnliche Karbonsäuresalze wie die oben dargestellten gründen kann. Da die Erfahrung gezeigt hat, daß die Fraktionierungsmethoden, die sich auf Umkrystallisierung von Salzen starker Säuren gegründet, am effektivsten gewesen, ging ich recht bald zum Studium der benzol- und

naphthalinsulfonsauren Salze und Derivate derselben über. Die Benzol- und Naphthalinsulfonsäuren sind nämlich sehr starke Säuren, wozu außerdem kommt, daß die Salze dieser Säuren ein sehr großes Krystallisationsvermögen besitzen. Von den monosubstituierten Benzolsulfonsäuren habe ich solche gewählt, wo das Substituent in Metastellung zu der Sulfonsäuregruppe enthalten ist; es geschah dies aus praktischen Gründen, da die Metaderivate am leichtesten erhältlich sind.

Wie aus dem Vorhergehenden zu ersehen ist, zeigten unter den von mir dargestellten Salzen die m-Nitrobenzolsulfonate den größten Löslichkeitsunterschied. Diese Salze genügen wirklich den Forderungen, die man an solche stellen muß, die sich zur Fraktionierung eignen sollen, denn

1. existiert ein ziemlich bedeutender Löslichkeitsunterschied zwischen den Salzen der verschiedenen Elemente;
2. ist bei einem und demselben Salz der Unterschied der Löslichkeit in Wärme und Kälte bedeutend;
3. sind diese Salze leicht von Mutterlauge zu befreien;
4. krystallisieren die m-Nitrobenzolsulfonate der Ceritoxide mit untereinander gleichem Wassergehalt, nämlich sechs Molekülen, zum Unterschied von den entsprechenden Salzen des Samariums, Gadoliniums und der Yttererden, welche sieben Moleküle besitzen. Die m-Nitrobenzolsulfonate des Samariums, Gadoliniums und der Yttererden sind nicht isomorph, wohl aber isodimorph mit den entsprechenden Salzen der Ceritoxide. Bei Fraktionierung scheiden sich die ersteren in kompakten Krystallen ab, während dagegen die letzteren in dünnen Schuppen krystallisieren. Diese Ausscheidung des Samariums, Gadoliniums und der Yttererden geht sehr schnell vor sich, was aus der Fraktionierung zu ersehen ist, die weiter unten beschrieben werden wird.

D. Vergleich zwischen den Löslichkeiten bei Doppelammoniumnitrat und m-Nitrobenzolsulfonaten der seltenen Erdmetalle.

Um die Löslichkeit der m-Nitrobenzolsulfonate mit der der Doppelammoniumnitrate vergleichen zu können, führte ich Löslichkeitsbestimmungen für Lanthan- und Didymammoniumnitrate aus. Die Löslichkeit für Ceroammoniumnitrate hat WOLFF bestimmt. Da die auf die Löslichkeit der letztgenannten Salze gegründete Fraktionierungsmethode lange für die beste zur Separierung der Ceritoxide

angesehen worden ist, kann eine Untersuchung der Löslichkeit dieser Salze von Interesse sein. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden sowohl durch Schütteln übersättigter Mutterlauge als durch direktes Schütteln des Salzes mit Wasser ausgeführt. Die Löslichkeit des Didymammoniumnitrats konnte nur auf die erstgenannte Weise bestimmt werden, da dieses Salz äußerst deliqueszent und demnach schwer von Mutterlauge zu befreien ist.

Löslichkeitsbestimmungen für Ceroammoniumnitrat.

Nach WOLFF¹ lösen:

100 Teile Wasser	181.1 Teile wasserfreies Salz	bei 8.75°
100 „ „	218.7 „ „	25°

Löslichkeitsbestimmungen für Lanthanammoniumnitrat.

100 Teile Wasser lösen bei 15°:

182 Teile	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{H}_4\text{NNO}_3$
180 „	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{H}_4\text{NNO}_3$
181 „	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{H}_4\text{NNO}_3$
183 „	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{H}_4\text{NNO}_3$
181 „	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{H}_4\text{NNO}_3$

Mittel 181.4

Löslichkeitsbestimmungen für Didymammoniumnitrat.

100 Teile Wasser lösen bei 15°:

291 Teile	$\text{Di}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{H}_4\text{NNO}_3$
290 „	$\text{Di}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{H}_4\text{NNO}_3$
295 „	$\text{Di}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{H}_4\text{NNO}_3$

Mittel 292

Man findet demnach, daß die m-Nitrobenzolsulfonate sich bezüglich der Löslichkeit bedeutend mehr voneinander unterscheiden, als die Doppelammoniumnitrats es tun. So verhalten sich z. B. die Löslichkeiten für die Didym- und die Lanthan-m-nitrobenzolsulfonate wie 3:1, die Löslichkeiten für die Didym- und die Lanthanammoniumnitrats dagegen wie 1.6:1.

E. Fraktionierung eines Didymmaterials unter Anwendung der m-Nitrobenzolsulfonate.

Um zu sehen, ob die im vorhergehenden beschriebenen m-Nitrobenzolsulfonate zur Fraktionierung und Reindarstellung von

¹ Beiträge zur Kenntnis der Cerverbindungen. Inaug.-Diss., H. WOLFF, Bonn 1903.

Erden und besonders zur Darstellung eines völlig reinen Neodymoxyds, d. h. eines vollständig praseodym- und samariumfreien Neodymoxyds angewandt werden könnten, ging ich von einem Didymmaterial aus, das nach bekannten Methoden von naheverwandten Erden gereinigt worden war. Dieses Didymmaterial ist im übrigen von BODMAN¹ bei der Untersuchung der Isomorphie zwischen Salzen des Wismuts und der seltenen Erdmetalle angewandt worden. Über dasselbe äußert er sich in seiner Abhandlung folgendermaßen: „Das Didymmaterial enthielt etwas Praseodym, was aus der Farbe des Oxyds — blaugrau mit einem schwachen Stich ins Braune — zu ersehen war, und außerdem Spuren von Samarium.“ Ich bestimmte das Atomgewicht für dieses Material und fand die Zahl 142.4.

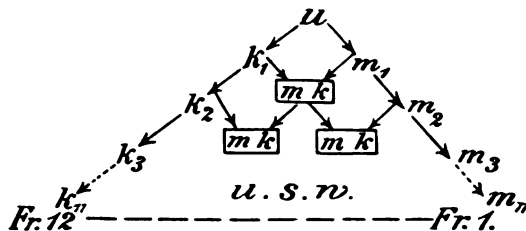
a) Die α -Fraktionierung.

200 g Oxyd von dem obengenannten Didymmaterial wurden in *m*-Nitrobenzolsulfonsäure² aufgelöst. Das Oxyd löste sich unter starker Wärmeentwicklung in der Säure. Die erhaltene Lösung wurde zur Krystallisation abgedampft. Bei Abkühlung der Lösung schloß das Salz in blättrigen Krystallen an, die auf dem Saugfiltrum leicht von der Mutterlauge befreit werden konnten.

Das Material wurde nun der Fraktionierung nach folgendem Schema unterzogen, wo

- u* die ursprüngliche Lösung bedeutet;
- k* die Krystallisation;
- m* die Mutterlauge;

das Zeichen \square , daß Krystallisation und Mutterlauge vereinigt worden sind.



¹ Bih. till. K. Sv. Vet.-Akad. Handl., Bd. 26, Afd. II, No. 3 (1900). Stockholm.

² Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der für die Untersuchung erforderlichen Menge *m*-Nitrobenzolsulfonsäure wurde *m*-nitrobenzolsulfonsaures Kali verwendet. Das Kalisalz wurde in Chlorid mittels Phosphorpentachlorid übergeführt. Das Chlorid, das mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert wurde, wurde durch Kochen mit Wasser in *m*-Nitrobenzolsulfonsäure und Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Die Chlorwasserstoffsäure wurde auf dem Wasserbade abgedampft. Der Rückstand bestand aus reiner *m*-Nitrobenzolsulfonsäure.

Nachdem die erste Krystallisation k_1 11 Male umkrystallisiert, die erste Mutterlauge m_1 ebensoviel Male konzentriert und die übrigen Krystallisationen und Mutterlauge, wie das Schema zeigt, fraktioniert worden waren, wurde das Ausgangsmaterial in insgesamt 12 Fraktionen geteilt. Im Laufe der Fraktionierung zeigte es sich, daß in den Mutterlauge m_1 , m_2 usw. Erden von gelber Farbe konzentriert wurden, die aus Samarium, Gadolinium und Yttererden bestanden. Die Oxyde in den Krystallisationen zeigten mehr und mehr braune Färbung, was auf eine Anreicherung des Praseodyms hindeutete.

Die obengenannten 12 Fraktionen wurden aufs neue fraktionierter Krystallisation unterzogen, wobei die nun erhaltenen extremen Krystallisationen und Mutterlauge, die kleine Quantitäten Oxyd enthielten, bis auf weiteres weggestellt wurden. Nach einigen Fraktionierungen wurden diese letzteren Krystallisationen und Mutterlauge jede für sich vereinigt und wieder in die Serie eingefügt, wo sie natürlich die äußersten Fraktionen bildeten.

Nach 6 auf letzterwähnte Weise ausgeführten Fraktionierungen bildeten sich in den Mutterlauge, zusammen mit den blättrigen, groÙe, wohlausgebildete und kompakte Krystalle. Die kompakten Krystalle wurden herausgelesen und beiseite gelegt. Nachdem das Material insgesamt 42 Fraktionierungen unterworfen worden war, waren aus den Mutterlauge 40.78 g Oxyde ausgeschieden worden, die ein in kompakten Krystallen krystallisierendes Sulfonat gaben und hauptsächlich aus Samarium- und Gadoliniumoxyd nebst Yttererden bestanden. Keine kompakten Krystalle wurden weiter bei den 10 Fraktionierungen abgeschieden, denen das Material noch fernerhin unterworfen wurde. Bevor die Fraktionierungsarbeit abgeschlossen wurde, wurde das oben erhaltene, stark samarium-yttererdhaltige Material nach 15 Fraktionierungen in eine Serie von 9 Fraktionen geteilt.

Das ursprüngliche Material war nun nach insgesamt 52 Fraktionierungen auf 32 Fraktionen verteilt, von denen die 9 ersten Samarium, Gadolinium und Yttererden und die folgenden 23 Fraktionen hauptsächlich Ceritoxye enthielten. Um festzustellen, wie weit die Separation fortgeschritten war, führte ich nun Bestimmung des Molekulargewichts und des Superoxydsauerstoffs für die Oxyde bei einer Reihe Fraktionen in der α -Serie aus. Das Resultat findet sich in folgender Tabelle angeführt.

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, nehmen die Molekulargewichte bei den Erden in den ersten Fraktionen der Serie ab. Sie steigen dann in den nächstfolgenden Fraktionen bis zu einem ge-

α -Serie.

Nr.	Gewicht des Oxyds	Gebildetes Sulfat	Atomgewicht	Gewichtsverlust des Oxyds in Wasserstoff	Größe der Fraktionen in g
1	0.9540	1.6199	148.0	—	4.64
2	—	—	—	—	3.70
3	0.6384	1.0956	140.6	—	3.69
4	—	—	—	—	3.38
5	0.7661	1.3221	141.5	—	3.45
6	—	—	—	—	3.37
7	0.8893	1.5312	142.4	—	3.08
8	—	—	—	—	3.51
9	0.5586	0.9490	147.8	—	4.04
10	—	—	—	—	2.78
11	—	—	—	—	3.23
12	0.5778	0.9882	145.1	—	4.82
13	—	—	—	—	4.96
14	0.8797	1.5145	142.4	—	6.60
15	—	—	—	—	8.23
16	0.6443	1.1068	143.3	—	9.11
17	—	—	—	—	9.09
18	0.8864	1.4371	143.2	0.11	11.13
19	—	—	—	—	11.76
20	0.7644	1.3139	143.0	0.19	10.46
21	—	—	—	—	8.70
22	0.8051	1.3847	142.8	0.13	8.86
23	—	—	—	—	8.71
24	0.8864	1.5253	142.6	0.14	9.75
25	—	—	—	—	7.40
26	0.8264	1.4224	142.5	0.20	5.32
27	—	—	—	—	5.12
28	0.6056	1.0428	142.3	0.67	2.05
29	—	—	—	—	3.11
30	0.9150	1.5777	141.8	1.19	2.53
31	{ 0.9382	1.6186	141.6	—	2.38
	{ 0.8924	1.5391	141.7	—	
	{ 0.8314	1.4377	140.7	1.14	
32	{ 0.9269	1.6021	140.9	—	1.60

Summa: 180.56 g

wissen Maximum, worauf sie dann kontinuierlich nach der letzten Fraktion in der Serie hin abnehmen. Fraktion 1 war gadoliniumreich. Die Lösungen zeigten starke Samariumbänder, aber schwache Neodymbänder. Die Fraktionen 2—9 enthielten hauptsächlich Samarium und Yttererden. Die Fraktionen 10—17 waren auf

Neodym angereichert. Danach steigt allmählich in den Fraktionen 18 bis 32 der Praseodymgehalt. Die Praseodymbänder nehmen zu und die Neodymbänder an Stärke ab. Die letzten Fraktionen in der Serie, die grüne Lösungen gaben, enthielten auch Lanthan, das also in den ersten Krystallisationen konzentriert wurde. Die neue Methode ist demnach in hohem Grade effektiv, da ja die ursprüngliche Oxydmischung nach einer geringen Anzahl Fraktionierungen eine so beträchtliche Separation erfahren hat.

Die Ausscheidung des Samariums, Gadoliniums und der Yttererden aus den Mutterlaugen als große Krystalle erhöht in hohem Grade die Effektivität der Methode und beruht darauf, daß die *m*-Nitrobenzolsulfonate der genannten Elemente nicht mit den entsprechenden Salzen der Ceritoxyle isomorph sind. Dieser Umstand bewirkt, daß das Neodymoxyd relativ leicht von Samarium, Gadolinium und Yttererden befreit werden kann, obwohl es in bezug auf Löslichkeit sich nicht so sehr von den letzteren unterscheidet.

Das im Ausgangsmaterial (200 g Didymoxyd) enthaltene Neodymoxyd wurde also durch diese Fraktionierung einerseits von 38.87 g Oxyden (Fraktionen 1—11), die der Hauptmasse nach aus Samarium, Gadolinium und Yttererden bestanden, und andererseits von 29.51 g Oxyden (Fraktionen 25—32) befreit, die große Mengen Praseodym und auch in den letzten Fraktionen etwas Lanthan enthielten. Die gesamte Oxydsumme in den Fraktionen betrug 180.56 g. Der Rest, 19.44 g (davon 11.52 g aus den lanthan-neodymhaltigen und 7.92 g aus den samarium-yttererhdhaltigen Fraktionen), stellte die Summe der Oxydmengen dar, die zu verschiedenen Zeitpunkten aus den verschiedenen Fraktionen zur Feststellung der Separationsgeschwindigkeit abgesondert wurden.

b) Die β -Fraktionierung.

Aus der α -Serie wurden die stärkst neodymhaltigen Fraktionen 12 bis 24, 104.58¹ g Oxyde enthaltend, herausgenommen und mit ihnen die Krystallisationsarbeit fortgesetzt. Nachdem das Material 90 Fraktionierungen unterworfen, erhielt ich eine Serie von 34 Fraktionen folgender Größe.

¹ Die Fraktionen 12—24 enthielten ursprünglich 112.18 g Oxyde, aus diesen Fraktionen wurden aber 7.60 g Oxyde zur Feststellung der Größe und Atomgewichte der Fraktionen entnommen.

β -Serie.

Nr.	Größe der Fraktion
1—3	4.29
4—16	62.27
17—34	38.02
Summa: 104.58 g	

Die Fraktionen 1—3 bestanden aus vereinigten kleinen Mutterlaugen, die allmählich während der 26 ersten Fraktionierungen weggestellt worden waren. Die Fraktionen 4—16 enthielten fast reines Neodymoxyd, das schön lilafarbig war. Die Fraktionen 17—34 waren vereinigte Spitzenfraktionen, die allmählich während des Verlaufes der gesamten Fraktionierung weggestellt worden waren. Die Oxyde nahmen nach der letzten Fraktion in der Serie hin einen deutlicheren Stich ins Braune an, je nachdem die Praseodymmenge zunahm.

c) Die γ -Fraktionierung.

Da in den Fraktionen 4—7 in der β -Serie die stärksten Absorptionsbänder des Praseodyms nicht beobachtet werden konnten, so wurden diese aus der obengenannten Serie herausgenommen. Um aus diesem Material noch möglicherweise vorhandene Verunreinigungen von Samarium, Gadolinium und Yttererden herauszuschaffen, unterwarf ich dasselbe 20 Fraktionierungen, wobei ich eine Serie von 13 Fraktionen von der Größe erhielt, wie sie die untenstehende Tabelle zeigt.

 γ -Serie.

Nr.	Gewicht des Oxyds	Gebildetes Sulfat	Atomgewicht	Größe der Fraktionen
1	0.8442	1.4429	145.3	0.96
2	0.9856	1.6858	144.9	1.51
3	—	—	—	1.34
4	—	—	—	1.28
5	—	—	—	1.06
6	—	—	—	3.30
7. u. 8	0.9692	1.6618	144.1	6.08
9	1.0118	1.7346	144.1	2.00
10	—	—	—	1.09
11	0.5518	0.9462	144.0	1.26
12	—	—	—	0.94
13	0.5345	0.9164	144.1	1.19
Summa: 22.01 g				

Die Fraktionen 1—4 bestanden aus Mutterlaugen, die Fraktionen 11—13 aus Krystallisationen, die alle allmählich im Laufe der Fraktionierung weggestellt worden waren. Wie aus obiger Tabelle hervorgeht, zeigten die Oxyde in den Fraktionen 7—13 konstantes Molekulargewicht. Zur Feststellung des Reinheitsgrades wurde das Oxyd in Fraktion 7 und 8 einer ausführlichen spektroskopischen Untersuchung unterzogen, über die im folgenden näher berichtet werden soll.

F. Spektroskopische Untersuchung der Fraktionen in der γ -Serie und Reinheitsgrad dieser Fraktionen.

Die Zwischenfraktionen 7 und 8 in der γ -Serie wurden vereinigt und einer spektroskopischen Prüfung des Herrn Dr. FORSLING unterworfen. Er hat das Absorptionsspektrum bei einer Chloridlösung in 8 verschiedenen Verdünnungen unter Beibehaltung konstanter Schichtlänge (100 mm) untersucht und dabei die Absorptionsbänder gefunden, die in den untenstehenden Tabellen angegeben sind.

Absorptionsbänder bei Neodymchlorid von Fraktion 7 und 8 in der γ -Serie.

I.
2-Normallösung.

Wellenlänge	Intensität	Bemerkungen
692.5—671.5	sehr stark	Direkte Beobachtungen { Im Halbschatten λ 492.0 — λ 494.0 gibt es bei λ 489.0 — λ 486.0 ein schwaches Absorptionsmaximum
688.0—685.4	schwach	
633.0		
630.1—626.7	ziemlich schwach	
625.4	„	
622.9—622.0	stark	
594.0—562.5	sehr stark	
561.8		
533.9—497.9	„	
484.0—454.3	„	
492.0 453.0	„	
433.8—431.9	„	
434.5	„	
428.8—426.4	„	
430.0	„	
419.0—417.0	ziemlich stark	
380.6—379.6	„	
361.0*	sehr stark	
362.0		

* Die Grenze nicht sichtbar.

II. 1-Normallösung.

Wellenlänge	Intensität	Bemerkungen
691.2—678.0	sehr stark	Direkte Beobachtungen des Absorptionsspektrums
671.8		
688.0—685.7	schwach	
684.0		
680.0—627.5	„	
625.3—624.5	„	
622.8—621.3	ziemlich stark	
592.5—585.0	sehr stark	
593.0 563.0		
582.2—500.5	„	
584.0 498.0		
480.2	schwach	
477.8—473.6	sehr stark	
470.0—467.8	„	
464.4—457.0	„	
455.0		
434.0—432.5	ziemlich stark	
428.2—426.7	sehr stark	
428.8		
418.5—416.8	sehr schwach	
380.6—380.0	schwach	Beobachtungen v. photographischen Platten
361.0*	sehr stark	
362.0		

* Die Grenze auferhalb des photographischen Gebietes.

III. $\frac{1}{2}$ -Normallösung.

Wellenlänge	Intensität	Bemerkungen	
690.0—687.0	ziemlich schwach	Maximum bei 689.5	
683.4—676.5	stark		
672.7—671.8	sehr schwach	Direkte Beobachtungen	
638.0—635.1	äuferst schwach		
629.7—627.5	sehr schwach		
627.0			
625.3—624.5	äuferst schwach		
622.8—621.3	schwach		
589.5—567.2	sehr stark		
590.5 566.8			
527.5—503.8	„		
533.0 501.0			
479.9	äuferst schwach		
476.6—474.0	sehr stark		
469.5—468.3	„		
462.0—459.0	ziemlich stark		
465.0 457.5			
434.0—432.5	schwach		
427.6—426.4	sehr stark		
418.0—416.8	äuferst schwach		
380.5—380.2	„		Beobachtungen v. photographischen Platten
360.3*	sehr stark		
361.0			

* Die Grenze auferhalb des photographischen Gebietes.

IV. $\frac{1}{4}$ -Normallösung.

Wellenlänge	Intensität	Bemerkungen
688.7—688.2	äußerst schwach	Direkte Beobachtungen des Absorptionsspektrums
679.0—676.5	stark	
672.7—671.8	äußerst schwach	
637.8—636.1	„	
630.0—627.5	„	
625.8—624.5	kaum sichtbar	
622.8—621.7	sehr schwach	
621.8		
586.1—569.1	sehr stark	
589.0 568.7		
582.5—529.5	schwach	
525.5—518.5	sehr stark	
514.2—510.5	„	
509.0—507.	„	
500.0		
479.9	äußerst schwach	
474.8—474.2	ziemlich schwach	
476.0 473.5		
469.0—468.2	stark	
467.8		
462.0—459.0	sehr schwach	
434.0—432.5	„	
427.6—426.7	sehr stark	
418.5—417.5	äußerst schwach	
380.6—380.2	kaum sichtbar	Beobachtungen v. photographischen Platten
359.8—340.0	sehr stark	

V. $\frac{1}{8}$ -Normallösung.

Wellenlänge	Intensität	Bemerkungen
688.7—688.2	kaum sichtbar	Direkte Beobachtungen
679.0—677.0	schwach	
672.7—671.8	kaum sichtbar	
630.0—627.2	„	
622.8—621.7	äußerst schwach	
583.4—570.8	sehr stark	
522.9—519.3	stark	
523.3		
512.8—511.1	ziemlich schwach	
513.5		
509.0—508.2	schwach	
507.7		
474.8—474.2	sehr schwach	
476.0		
469.2—468.5	schwach	Beobachtungen v. photographischen Platten
461.0	sehr schwach	
427.4—427.1	ziemlich stark	
357.0—344.0	sehr stark	
341.0		

VI. $\frac{1}{16}$ -Normallösung.

Wellenlänge	Intensität	Bemerkungen	
679.0—677.0	äußerst schwach	Direkte Beobachtungen	
579.3—572.5	sehr stark		
583.1			
571.6—571.0	stark		
522.3—521.4	"		
520.5—520.1	ziemlich stark		
512.3—511.0	sehr schwach		
509.1—508.3	äußerst schwach		
474.8—474.2	"		
476.0			
469.0—468.5	sehr schwach		
427.4—427.1	schwach		
356.5—355.5	stark		} Die Intensität zwischen diesen Streifen vermindert.
354.5—353.0	"		
351.0—349.5	sehr stark		
348.0—345.5	"	Beobachtungen v. photographischen Platten. Schwache Absorption zwischen allen diesen Streifen	

VII. $\frac{1}{32}$ -Normallösung.

Wellenlänge	Intensität	Bemerkungen	
578.8—578.0	schwach	Direkte Beobachtungen	
575.5—574.5	ziemlich stark		
576.0			
574.0—573.3	sehr stark		
571.7—571.5	ziemlich schwach		
522.1—521.6	schwach		
520.5—520.2	sehr schwach		
512.4	kaum sichtbar		
509.1—508.3	"		
476.0—474.2	"		
468.7	sehr schwach		
427.5—427.1	"		
356.5—355.5	"		} Zusammenhängende Absorption
354.5—353.0	stark		
351.0—349.0	sehr schwach		
348.0—345.5	stark	Beobachtungen v. photographischen Platten	
343.0—341.0	schwach		

VIII. $\frac{1}{64}$ -Normallösung.

Wellenlänge	Intensität	Bemerkungen
578.5—578.0	sehr schwach	} Maxima { 575.4
576.0—573.0	"	
571.6	äußerst schwach	} Direkte Beobachtungen
521.7—521.4	sehr schwach	
520.4	kaum sichtbar	
427.4—427.1	äußerst schwach	} Beobachtungen v. photographischen Platten
354.5—353.0	schwach	
348.0—345.5	"	

Um die Stellen im Spektrum festzustellen, wo gewisse Absorptionsmaxima gelegen sind, hat FORSLING¹ auch seine älteren Untersuchungen auf diesem Gebiete benutzt. Innerhalb des untersuchten Gebietes des Spektrums, welches von λ 690.0 — λ 340.0 sich erstreckt, haben Wasserlösungen der Neodymsalze folgende Absorptionsmaxima.

Absorptionsmaxima bei Salzlösungen des Neodyms nach FORSLING (1906).

Nr.	Wellenlänge	Bemerkungen
1	689.5	nach Spektrum bei $\frac{1}{2}$ -Normallösung
2	677.5	„ „ „ $\frac{1}{4}$ „
3	672.0	„ älteren Untersuchungen
4	636.0	„ Spektrum bei $\frac{1}{2}$ -Normallösung
5	627.8	„ „ „ 1 „
6	625.4	„ „ „ 2 „
7	621.7	„ „ „ 1 „
8	578.8—578.0	„ „ „ $\frac{1}{32}$ „
9	575.4	„ „ „ $\frac{1}{64}$ „
10	573.5	„ „ „ $\frac{1}{64}$ „
11	571.6	„ „ „ $\frac{1}{32}$ „
12	532.3	„ älteren Untersuchungen
13	521.6	„ „ „
14	520.4	„ Spektrum bei $\frac{1}{64}$ -Normallösung
15	512.4	„ „ „ $\frac{1}{32}$ „
16	508.7	„ „ „ $\frac{1}{8}$ „
17	489.0—486.0	nur schwach sichtbar bei 2-Normallsg.
18	479.9	nach Spektrum bei $\frac{1}{2}$ -Normallösung
19	474.8—474.2	„ „ „ $\frac{1}{4}$ „
20	468.7	„ „ „ $\frac{1}{4}$ „
21	461.0	„ „ „ $\frac{1}{4}$ „
22	433.0	„ „ „ 1 „
23	427.1	„ „ „ $\frac{1}{8}$ „
24	418.3	„ „ „ 1 „
25	380.6—380.2	„ „ „ $\frac{1}{4}$ „
26	354.5—353.0	„ „ „ $\frac{1}{32}$ „
27	351.0—349.5	„ „ „ $\frac{1}{16}$ „
28	348.0—345.5	„ „ „ $\frac{1}{32}$ „
29	343.0—341.0	„ „ „ $\frac{1}{32}$ „

Wie aus der oben angeführten Tabelle über die Absorptionsmaxima zu ersehen ist, läßt sich keine von Erbium herrührende Absorption an den Stellen im ultravioletten Teil des Spektrums, wo

¹ Bih. till. K. Sv. Vet.-Akad. Handl., Bd. 18, Afd. I, No. 4 (1892), 10 (1893). Stockholm.

Neodym fehlt und Erbium mehrere seiner stärksten Absorptionsbänder besitzt, bei meinem Neodympräparat wahrnehmen. Zu bemerken ist, daß der ultraviolette Teil des Spektrums sich am besten zum Nachweis von Erbium eignet, denn in dem sichtbaren Teil des Spektrums werden die schwachen Erbiumbänder von den mehr ausbreiteten Neodymbändern verdeckt. Ferner fehlt das Neodymoxyd in Fraktion 7 und 8, γ -Serie, vollständig das stärkste Absorptionsband des Samariums bei λ 401.6 — λ 400.7 und das stärkste Absorptionsband des Praseodyms bei λ 445.5 — λ 441.5, an welchen Stellen im Spektrum das Neodym keine Absorptionsbänder hat. Bei Vergleich zwischen den photographischen Bildern der Emissionsspektren bei meinem Neodym und bei Lanthan, Samarium, Yttererden und von SCHEELES Praseodym hat FORSLING beobachtet, daß an mehreren Stellen im Spektrum, wo diese letzteren Stoffe ihre stärksten Linien besitzen, keine Linien bei dem obengenannten Neodym vorhanden sind. Allem nach zu urteilen, habe ich also mit der neuen Methode ein Neodympräparat erhalten, das von fremden bekannten Erden frei ist.

Was die übrigen Fraktionen in der γ -Serie betrifft, so hat Herr Dr. FORSLING über die Fraktionen 1 und 13 mir Folgendes mitgeteilt. Bei Prüfung des Absorptionsspektrums bei Fraktion 1 zeigte es sich, daß diese Fraktion etwas Samarium enthielt. Das für die obengenannte Fraktion bestimmte Atomgewicht deutet ja auch auf die Gegenwart von Verunreinigungen. Bei Fraktion 13 konnte in $\frac{1}{2}$ -normaler Lösung auch nicht die Spur von Samarium- und Praseodymbändern entdeckt werden. Die Fraktionen 7—13 besitzen, wie aus der Tabelle auf S. 110 zu ersehen ist, das gleiche Atomgewicht, und stimmen nach Mitteilung von FORSLING völlig miteinander in spektroskopischer Hinsicht überein.

Hiermit halte ich es für konstatiert, daß die neue Methode in hohem Grade effektiv ist, da man mit einer relativ geringen Anzahl Fraktionierungen (ungefähr 160) und mit nur 200 g Didymoxyd als Ausgangsmaterial in reinem Zustande das sonst so schwer erhältliche Neodymoxyd hat darstellen können.¹

G. Das Absorptionsspektrum bei Neodym nach älteren und neueren Untersuchungen.

Bevor ich zu einer näheren Prüfung der Absorptionsbänder bei Salzlösungen meines Neodympräparats und der Präparate anderer

¹ Die M-nitrobenzolsulfonsäuremethode eignet sich natürlich auch gut zur Darstellung von Lanthan und Praseodym.

Forscher übergehe, will ich der Übersichtlichkeit wegen sie in einer Tabelle zusammenstellen, wie sie hier unten gegeben ist. Zugleich gebe ich ein Verzeichnis der Absorptionsmaxima zwischen λ 800.0 bis λ 400.0, die den seltenen Erdmetallen angehören, und führe auch die Elemente an, zu denen sie wahrscheinlich gehören.¹

(S. Tabelle, S. 118—121.)

Wie aus diesen Tabellen hervorgeht, haben einige Forscher bei dem Neodym Absorptionsbänder beobachtet, die außerhalb des Observationsgebietes für FORSLINGs Untersuchungen belegen sind. Ich halte mich nicht bei diesen auf, sondern prüfe nur die Bänder, die innerhalb des fraglichen Gebietes belegen sind.

Die drei ersten Bänder im Absorptionsspektrum bei meinem Neodympräparat bilden bei 2- und 1-normalen Lösungen ein einziges Band, bei $\frac{1}{2}$ -normalen erscheinen sie aber getrennt voneinander. Bei Verdünnung verschwindet das 1. und 3. bald, das 2. kann noch in $\frac{1}{16}$ -normalen Lösungen wahrgenommen werden. Zwischen dem 3. und 4. Band hat SCHOTTLÄNDER ein Absorptionsband, λ 650.0, das bei allen anderen Beobachtern fehlt. Dieses Band rührt unzweifelhaft von Erbium her.

Die Bänder 4—6 sind äußerst schwach auch für hohe Konzentrationen. Das 7. Band ist von hoher Intensität in 2- und 1-normalen Lösungen, nimmt dann aber schnell an Stärke ab und ist in $\frac{1}{16}$ -normalen Lösungen verschwunden. Zwischen dem 7. und 8. Bande geben einige Verfasser bis zu drei Bändern an, die dem Neodym angehören sollen. Das erste Band, das nach RECH bei λ 586.5, nach AUER VON WELSBACH bei λ 587.0 — λ 571.0,² nach DROSSBACH bei λ 588.0 — λ 566.0,² nach BÖHM bei λ 587.0 — λ 571.0,² nach EXNER bei λ 585.5, nach BOUDOUARD bei 591.5 — λ 584.0, nach DIMMER bei λ 592.5 — λ 567.0² und endlich nach SCHOTTLÄNDER bei λ 586.5 belegen ist, ist, wie FORSLING bereits 1892 gezeigt hat, auf Praseodym zu beziehen. Die beiden anderen, die nach RECH bei λ 583.2 und λ 580.8, nach AUER VON WELSBACH bei λ 584.0 und λ 580.0, nach BOUDOUARD bei λ 584.0 — λ 572.0,² nach FORSLING (1892—1893) bei λ 583.4 und λ 580.8 und endlich nach SCHOTTLÄNDER bei λ 583.2 und λ 580.7 belegen sind, hat FORSLING bei meinem Neodympräparat nicht beobachten können. Diese Bänder bilden dunkle Schatten bei Chloridlösungen von Didym, was FORSLING

¹ Handbuch der Spektroskopie von H. KATSER, Bd. 3, (1905).

² Dieses Band schließt auch mehrere Neodymbänder in sich.

Absorptionsbänder bei Salzlösungen des

Nr.	Forsling-Holmberg 1906	Rech-Muthmann 1905	Auer von Welsbach 1903	Drossbach 1902	Böhm 1900	Exner 1899
	Wellenlänge					
	—	—	—	—	—	—
	—	—	740.0—735.0	—	—	—
	—	—	735.0—727.0	—	722.0	—
1	689.5	—	—	—	698.0	—
2	677.5	679.6	678.0	—	681.5	675.0
3	672.0	670.8	673.0	—	673.0—669.0	—
	—	—	—	—	—	—
4	636.0	636.6	634.0	—	636.0	—
5	627.8	628.6	—	—	—	—
6	625.4	624.8	—	—	—	—
7	621.7	622.2	—	—	623.0	—
	—	586.5	587.0—571.0	588.0—566.0	587.0—571.0	585.5
	—	588.2	584.0	—	—	—
	—	580.8	580.0	—	—	—
8	578.8—578.0	578.5	577.0	—	—	579.5
9	575.4	575.4	—	—	—	—
10	573.5	578.6	573.5	—	—	574.0
11	571.6	571.7	571.8	—	—	—
	—	—	568.7	—	—	—
	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—
12	532.3	532.0	532.0	532.0	532.0	—
	—	525.4	527.0	527.0—519.0	—	—
	—	—	—	—	—	—
13	521.6	522.2	523.6	—	522.0	523.5
14	520.4	520.5	521.0	—	—	—
	—	514.5	—	516.0	—	—
15	512.4	512.2	512.8	510.0—503.0	—	512.0
16	508.7	508.9	509.4	—	510.5	—
	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—
17	489.0—486.0	488.0	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	483.0

Neodyms nach verschiedenen Forschern.						Absorpt.-Maxima, λ 800.0 — λ 400.0 bei Salzlösungen der seltenen Erden	
Demar- çay 1898	Boudouard 1898	Brauner 1898	Dimmer 1897	Forsling- Cleve 1892—93	Schott- länder 1892	Kayser 1905	
Wellenlänge						Wellenl.	Elemen.
—	—	—	—	—	794.8	—	—
—	—	—	—	—	—	756.5	Dy
—	—	—	—	—	738.0	738.0	Nd
—	—	—	—	—	—	731.0	Pr
732.4	—	728.3	—	—	729.7	729.0	Nd
—	—	708.0	—	—	698.0	—	—
691.0	—	690.5	—	689.2	687.5	690.0	Nd
—	—	—	—	—	—	684.0	Tu
680.4	—	—	680.0—668.5	679.8	677.5	679.5	Nd
673.1	—	—	—	672.0	671.0	672.0	Nd
—	—	—	—	—	—	667.0	Er
—	—	—	—	—	650.0	654.0	Er
—	—	—	—	—	—	649.0	Er
—	—	—	—	—	—	640.4	Ho
637.3	—	636.8	—	636.0	636.6	636.0	Nd
629.2	—	627.9	—	628.5	629.3	629.0	Nd
—	—	624.7	*	625.0	625.0	625.0	Nd
623.4	—	—	—	621.5	622.5	622.0	Nd
—	—	—	—	—	—	596.7	Pr
—	591.5—584.0	—	592.5—567.0	—	586.5	591.0	Pr
—	—	—	—	—	—	590.0	Eu
—	584.0—572.0	—	—	583.4	583.2	583.0	Nd
—	—	—	—	580.8	580.7	580.5	Nd
578.3	—	578.8	—	578.5	578.5	578.5	Nd
—	—	—	—	575.4	575.6	575.5	Nd
—	—	—	—	573.3	573.6	573.5	Nd
—	—	—	—	571.6	571.7	571.7	Nd
—	—	—	—	—	—	570.0	Eu
—	—	—	—	—	—	559.0	Sm
—	—	—	—	—	—	549.0	Er
—	—	—	—	—	—	541.0	Er
—	—	—	—	—	—	536.3	Ho
—	—	—	—	—	—	535.0	Eu
582.0	—	532.3	—	532.3	531.8	531.5	Nd
—	—	—	—	—	—	528.0	Sm
—	—	—	527.0—517.5	525.4	525.7	525.0	Nd, Eu
—	—	—	—	—	—	523.0	Er
522.0	523.0—519.0	521.1	523.0—521.5	521.6	521.9	522.0	Nd
—	—	—	—	520.5	520.4	520.7	Nd
—	—	—	—	—	—	519.0	Er
—	—	—	—	—	—	514.6	Nd
510.9	512.0—508.0	509.7	513.5—508.0	512.0—511.0	511.8	511.5	Nd
—	—	506.3	—	508.9	508.8	509.0	Nd
—	—	—	—	—	—	500.5	Sm
—	—	—	—	—	—	492.0	Er
—	—	—	—	—	—	489.0	Sm.
—	—	—	—	—	488.0	487.0	Er
—	—	—	—	—	—	485.5	Ho
—	480.0	481.2	482.5—481.0	—	—	482.0	Nd, Pr

Absorptionsbänder bei Salzlösungen des						
Nr.	Forsling-Holmberg 1906	Rech-Muthmann 1905	Auer von Welsbach 1903	Drossbach 1902	Böhm 1900	Exner 1899
Wellenlänge						
18	479.9	479.8	—	—	—	—
19	474.8—474.2	475.4	475.5	478.0	475.0	476.0
	—	—	—	—	—	—
20	468.7	469.0	469.0	471.0	469.0	470.0
	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—
21	461.0	461.1	464.5—456.0	463.0	460.0	462.0
	—	—	—	—	—	—
	—	444.2	—	—	—	443.0
	—	—	—	—	—	—
22	433.0	434.2; 432.9 429.5; 428.1	433.4—431.5	434.0	433.0	—
23	427.1	427.2	427.5	427.5	428.0—426.0	427.0
	—	—	—	—	—	—
24	418.3	418.2	418.7—417.1	—	—	—
	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—
25	380.6—380.2	380.1	—	—	—	—
26	354.5—353.0	355.9; 353.9	—	359.0; 356.0	—	356.0—352.
27	351.0—349.5	350.5	—	351.0	—	—
28	348.0—345.5	346.5	—	—	—	349.5—346.
29	343.0—341.0	—	—	—	—	—
	—	—	—	337.0—328.0 300.0	—	335.0—313.

bei seinen in den Jahren 1892—1893 ausgeführten Untersuchungen des Absorptionsspektrums zu beobachten Gelegenheit hatte.

Die Bänder 8—11 treten erst bei sehr verdünnten Lösungen getrennt voneinander auf. Zwischen dem 11. und 12. Bande führt AUER VON WELSBACH ein Absorptionsband bei λ 568.7 an. Zu bemerken ist, daß dieses Band mit einem der Absorptionsbänder beim Europium, λ 570.0,¹ fast zusammenfällt. Die folgenden Bänder 12—16

¹ *Compt. rend.* 130 (1900), 1469.

λ 527.0, nach DROSSBACH bei λ 527.0 – λ 519.0,¹ nach DIMMER bei λ 527.0 – λ 517.5,¹ nach FORSLING (1892–1893) bei λ 525.4 und endlich nach SCHOTTLÄNDER bei λ 525.7 belegen ist. An derselben Stelle im Spektrum hat DEMARÇAY ein Absorptionsband bei Europium beobachtet. Zwischen dem 14. und 15. Band haben RECH bei λ 514.5 und DROSSBACH bei λ 516.0 ein Band beobachtet. Dieses Band, das vorher nur KRÜSS und NILSON² beobachtet haben, scheint sehr zweifelhaft zu sein.

Das 17. Band, das in 2-normalen Lösungen mit äußerst schwacher Intensität auftritt, findet sich nur bei RECH und SCHOTTLÄNDER. Es ist zu bemerken, daß URBAIN³ in letzterer Zeit nachgewiesen hat, daß eine besondere Erde durch dieses einzige Absorptionsband charakterisiert wird. Zwischen dem 17. und 18. Bande geben vier Beobachter ein Band an, das nach EXNER bei λ 483.0, nach BODOUARD bei λ 480.0, nach BRAUNER bei λ 481.2 und endlich nach DIMMER bei λ 482.5 – λ 481.0 belegen ist. Dieses Band rührt unzweifelhaft von Praseodym her und zeigt nur, daß die Präparate dieser Verfasser durch dieses Erdmetall verunreinigt waren. Das 18. Band erscheint schwach in 1— $\frac{1}{4}$ -normalen Lösungen und findet sich bei RECH und SCHOTTLÄNDER. Es fällt mit einem der stärksten Samariumbänder zusammen und gehört vielleicht zu einer noch nicht entdeckten Samariumkomponente. Das 19. Band kann noch in $\frac{1}{32}$ -normalen Lösungen wahrgenommen werden. Das 20. Band, das gleichfalls noch in $\frac{1}{32}$ -normalen Lösungen sichtbar ist, tritt an derselben Stelle im Spektrum auf, wo das starke Praseodymband λ 468.7 belegen ist. Entweder muß dieses Band ein dem Neodym und Praseodym gemeinsames sein oder eine noch unbekannte Erde charakterisieren.

Zwischen dem 20. und 21. Band hat SCHOTTLÄNDER ein Band, λ 462.7, das er mit Recht auf Samarium bezieht. Das 21. Band läßt sich noch in $\frac{1}{8}$ -normalen Lösungen wahrnehmen. Zwischen dem 21. und 22. Bande tritt nach RECH bei λ 444.2, nach EXNER bei λ 443.0, nach BRAUNER bei λ 444.7 und endlich nach DIMMER bei λ 445.5 – λ 439.5 ein Band auf, das ohne Zweifel von einer in den Präparaten dieser Forscher enthaltenen Verunreinigung des Praseodyms herrührt. Das 22. Band ist nur in den stärkeren Konzen-

¹ Dieses Band schließt mehrere Neodymbänder in sich.

² *Ber.* [2] 20 (1887), 2134.

³ *Compt. rend.* 139 (1904), 736.

trationen sichtbar, indem dasselbe in $\frac{1}{8}$ -normalen Lösungen verschwunden ist. Zwischen dem 22. und 23. Bande hat RECH zwei Bänder, λ 429,5 und λ 428,1, DEMARÇAY ein Band, λ 429,4, und SCHOTTLÄNDER ein Band, λ 428,8, welche Bänder mit aller Sicherheit auf Erbinelemente zu beziehen sind. Das 23. Band behält seine hohe Intensität noch in $\frac{1}{8}$ -normalen Lösungen bei, worauf es schnell an Stärke abnimmt. Zwischen dem 23. und 24. Bande führt DIMMER ein Band an, λ 423,0 — λ 422,0, das ohne Zweifel dem Erbiumspektrum zuzuweisen ist. Das 24. Band ist bereits in 1-normalen Lösungen sehr schwach und in $\frac{1}{8}$ -normalen Lösungen verschwunden. Zwischen dem 24. und 25. Bande hat SCHOTTLÄNDER ein Band, λ 403,0, das er richtigerweise auf Samarium bezieht. Das 25. Band erscheint schwach in $1 - \frac{1}{4}$ -normalen Lösungen und verschwindet bei weiterer Verdünnung. Es findet sich nur bei RECH und FORSLING (1892—1893). Die Bänder 26—28 treten getrennt voneinander in $\frac{1}{16}$ norm. Lösungen auf, verschmelzen aber zu einem Bande von hoher Intensität bei stärkeren Konzentrationen. Das 26. Band, das mit dem an derselben Stelle im Spektrum belegenen schwachen Praseodymbande zusammenfällt, ist in $\frac{1}{32}$ -normalen Lösungen mit einem schwachen Schatten versehen, der in $\frac{1}{16}$ -normalen Lösungen mit gleicher Intensität wie der übrige Teil des Bandes auftritt. Das 29. Band endlich tritt selbständig mit schwacher Intensität in $\frac{1}{32}$ -normalen Lösungen auf.

Wie aus dem Obigen hervorgeht, sind DIMMERS, BRAUNERS, BOUDOUARDS, DEMARÇAYS, EXNERS, BÖHMS, DROSSBACHS und AUER VON WELSBACHS Untersuchungen des Absorptionsspektrums beim Neodym sehr unvollständig. Die Angaben über die Anzahl der Bänder variieren sehr beträchtlich, was darauf beruht, daß die Untersuchungen an einigen wenigen Lösungen von verschiedenen Konzentrationen und Schichtlängen ausgeführt worden sind, welche in gewissen Fällen nicht einmal angegeben sind.

FORSLINGS, RECHS und SCHOTTLÄNDERS Untersuchungen dagegen sind sehr ausführlich und umfassen eine hinreichende Anzahl Konzentrationen, um alle zu den betreffenden Neodympräparaten gehörigen Absorptionsmaxima konstatieren zu können.

Auf Grund der oben ausgeführten Prüfung der Absorptionsbänder bin ich der Ansicht, daß mein Neodympräparat ohne Zweifel zu den reinsten gehört, die bisher dargestellt worden sind.

H. Atomgewicht des Neodyms.

Das Atomgewicht des Neodyms wurde nach der für seltene Erden meist verwendeten Methode, d. h. durch Überführung des Oxyds in wasserfreies Sulfat, bestimmt.

Das Oxyd wurde durch Ausfällen und Waschen des Hydrats und weiter durch wiederholtes Ausfällen des Oxalats aus salpetersaurer Lösung gereinigt. Das Oxyd wurde darauf in verdünnter Salpetersäure gelöst, worauf Schwefelsäure hinzugesetzt wurde. Nachdem die Lösung auf dem Wasserbade abgedunstet war, wurde die überschüssige Schwefelsäure in einem Turm von Nickelblech zu konstantem Gewichte abgedampft. Den Tiegel liefs ich im Exsikkator über Phosphorpentoxyd erkalten, und die Wägungen gingen so schnell wie möglich vor sich. Es braucht kaum bemerkt zu werden, dafs bei der Reinigung des Oxyds und zu den Atomgewichtsbestimmungen sorgfältig gereinigte Reagenzien verwendet wurden.

Gegen diese Methode, das Atomgewicht zu bestimmen, hat BRAUNER¹ den Einwand erhoben, dafs bei der Erhitzung des Erdsulfats mit überschüssiger Schwefelsäure auf die Temperatur, bei welcher die Schwefelsäure raucht, nicht der Überschufs entfernt wird, sondern zum Teil ein saures Sulfat sich bildet, das so beständig ist, dafs es nicht einmal bei Erhitzung auf 500° zerfällt. Den Überschufs an Schwefelsäure bestimmte er durch Titrierung mit $\frac{1}{30}$ -normaler Natronlauge unter Anwendung von Methylorange als Indikator. Dafs BRAUNER freie Säure in dem wasserfreien Sulfat hat nachweisen können, beruht wahrscheinlich darauf, dafs er bei der Bereitung des Sulfats nicht auf die richtige Weise zuwege gegangen ist. Löst man nämlich das Oxyd in verdünnter Salpetersäure, konzentriert die Lösung auf dem Wasserbade und setzt darauf nur etwas mehr als die berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure hinzu, die darauf bei möglichst niedriger Temperatur entfernt wird, so erhält man das wasserfreie Sulfat in der Form einer lockeren Masse von feinen Nadeln. Um die letzten Spuren Schwefelsäure wegzuschaffen, wird die Temperatur allmählich auf 450°—500° erhöht, wobei ein konstantes Gewicht für das Sulfat erhalten wird. Um zu kontrollieren, ob wirklich neutrales Sulfat vorlag, löste ich das Sulfat in kohlenstoffsaurem Wasser, worauf neutrales Kalium-

¹ *Journ. Chem. Soc.* 81 (1902), 1243.

oxalat hinzugesetzt wurde. Das Erdoxalat wurde abfiltriert, und die so erhaltene Lösung konnte nur auf einen eventuellen Gehalt an freier Säure durch Titrierung mit Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator geprüft werden. Arbeitete ich genau nach dem eben genannten Verfahren, so erhielt ich stets neutrales Sulfat. Wird die Temperatur über 500° erhöht, so beginnt das Sulfat zu zerfallen und basisches Sulfat sich zu bilden. Wendet man dagegen bei der Darstellung des Sulfats einen großen Überschuss von Schwefelsäure an, so erhält man dasselbe in amorphem Zustande als eine dicke Paste auf dem Boden des Tiegels, die sich nur schwer von freier Schwefelsäure befreien läßt. Ein solches Sulfat ist unmöglich bei konstantem Gewicht erhalten und enthält noch freie Säure, auch wenn die Temperatur so weit erhöht worden ist, daß basisches Sulfat sich zu bilden begonnen.

JONES,¹ WILD² und BRILL³ sind in ebengenannter Hinsicht bei ihren Untersuchungen zu einem Resultat gekommen, welches völlig mit dem von mir erhaltenen übereinstimmt. Besonders hat der letztgenannte zur Evidenz nachgewiesen, daß man sehr wohl ein neutrales Sulfat mit konstantem Gewicht bei Abräucherung der Schwefelsäure erhalten kann, wenn man nur allmählich die Temperatur bis auf ungefähr 480° erhöht. Was BRILL'S Untersuchung betrifft, so ist dieselbe erst veröffentlicht worden, nachdem ich meine Untersuchungen abgeschlossen.

Das Resultat der ausgeführten Atomgewichtsbestimmung ist aus folgender Tabelle zu ersehen.

Atomgewichtsbestimmung.

Nr.	Gewicht des Oxyds	Gebildetes Sulfat	Atomgewicht
7 u. 8, γ -Serie	0.9692	1.6618	144.05
7 u. 8, „	0.6584	1.1287	144.12
7 u. 8, „	1.0292	1.7643	144.13
9 „	1.0118	1.7346	144.10
11 „	0.5518	0.9462	144.01
13 „	0.5345	0.9164	144.07
Mittel: Nd =			144.08

¹ *Amer. Chem. Journ.* 20 (1898), 345.

² *Z. anorg. Chem.* 38 (1904), 191.

³ *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 464.

Da die Atomgewichtsbestimmungen früherer Forscher an Neodympräparaten ausgeführt sind, die mehr oder weniger durch andere Erden verunreinigt gewesen, so kann man natürlich keine gute Übereinstimmung zwischen den von ihnen gefundenen Werten erwarten. Der Übersichtlichkeit wegen sind in untenstehender Tabelle die Atomgewichtszahlen zusammengestellt, welche verschiedene Forscher zu verschiedenen Zeitpunkten erhalten haben.

Atomgewicht des Neodyms nach verschiedenen Forschern.

Name	Jahreszahl	Atomgewicht
Auer von Welsbach	1885	143.6
Brauner	1898	143.63
Jones	1898	143.55
Boudouard	1898	143.0
Brauner	1901	143.8
Auer von Welsbach	1903	144.54
Feit u. Przibylla	1905	144.5
Holmberg	1906	144.08

Die Untersuchungen, über die im vorhergehenden berichtet worden, zeigen, daß die Zahl 144.08 gegenwärtig der richtigste Ausdruck für das Atomgewicht des Neodyms ist.

II. Bearbeitung eines Samarium-Gadoliniummaterials nach der m-Nitrobenzolsulfonsäure- und Pikrinsäuremethode.

Nachdem ich nun gezeigt, daß die im vorhergehenden beschriebene Methode sich sehr gut dazu eignet, die Ceritoxide voneinander zu trennen, und nachdem ich mit Hilfe derselben das Neodymoxyd in reinem Zustande dargestellt hatte, war es zunächst von Interesse, eine Fraktionierung an einem Samarium-Gadoliniummaterial auszuführen.

Das für die Untersuchung angewandte Material, das mir von Herrn Professor P. T. CLEVE gütigst zur Verfügung gestellt wurde, bestand aus 330 g Oxyden (Atomgewicht = 144), die von verschiedenen Mineralien herstammten. Außer Samarium und Gadolinium enthielt das Material ziemlich bedeutende Quantitäten Cerit- und Yttererden.

Das Oxyd wurde in m-Nitrobenzolsulfonsäure aufgelöst, worauf die so erhaltene Lösung zur Krystallisation abgedampft wurde. Beim Abkühlen schloß das Salz in großen kompakten Krystallen an.

Die Mutterlauge wurde abgossen und auch zur Krystallisation eingedampft. Die Krystalle wurden in Wasser aufgelöst und die dabei erhaltene Lösung gleichfalls zur Krystallisation eingedampft. Die Fraktionierung wurde in derselben Weise fortgesetzt. Nach der 6. Fraktionierung bildeten sich in den Mutterlaugen zusammen mit den kompakten auch blättrige Krystalle. Mutterlauge, die nur blättrige Krystalle gab, wurde beiseite gestellt.

Nachdem das Material 45 Fraktionierungen unterzogen, war es auf 32 Fraktionen verteilt, von denen die Fraktionen 21—32 aus während der Fraktionierungsarbeit beiseite gestellten und zusammengegossenen kleinen Quantitäten bestanden. Atomgewichtsbestimmungen, die an den Fraktionen 1, 6, 20 und 32 ausgeführt wurden, ergaben folgende Resultate.

Nr.	Gewicht des Oxyds	Gebildetes Sulfat	Atomgewicht
1	0.7212	1.2030	155.8
6	0.8740	1.5063	142.0
20	0.8709	1.5645	126.8
32	0.7736	1.3329	142.1

Diese Atomgewichte zeigen, daß das Material eine beträchtliche Separation erfahren hat. Fraktion 1 war gadoliniumreich und frei von Didym. Das Oxyd war braungefärbt von Terbinerde. Fraktion 6 war reich an Samarium und Yttererden und enthielt nur unbedeutende Mengen von Didym, da die Lösungen nur schwache Didymlinien ergaben. Fraktion 20 bestand zum größten Teil aus Yttererden. Fraktion 32 schließlich enthielt der Hauptsache nach Ceritoxide.

Bei dieser Fraktionierung, wo die Hauptmasse des Materials aus Samarium, Gadolinium und Yttererden besteht, ordnen sich die Erdmetalle in folgender Weise: Gadolinium scheidet sich zuerst ab, danach Samarium und Yttererden; die Ceritoxide konzentrieren sich in den Mutterlaugen.

Die Fraktionen 1—20 wurden noch weiteren 25 Fraktionierungen unterzogen, wobei eine Serie von 34 Fraktionen erhalten wurde. Von diesen Fraktionen bestanden 11 aus vereinigten kleinen Mutterlaugen und 13 aus Krystallisationen, die allmählich im Laufe der Fraktionierung ausgerangiert wurden. Die Oxyde aus den Krystallisationen 1, 2, 6—8 und 13 wurden in Chloride übergeführt. 1-normale Lösungen von 1 und 2 zusammengenommen und

13, die von Herrn Dr. FORSLING einer spektroskopischen Untersuchung unterzogen wurden, zeigten die Absorptionsbänder, wie sie in folgenden Tabellen sich angeführt finden.

Nr. 1 u. 2.

Konzentration: 1-Normallösung. Schichtdicke: 100 mm.		
Wellenlänge	Intensität	Bemerkungen
481.0—472.5	äußerst schwach	} Absorption zwischen diesen Bändern
465.5—460.0	sehr schwach	
419.0—417.0	„	
415.5—414.5	„	
408.0—406.0	„	
404.0*	sehr stark	} Absorption zwischen diesem und vorhergehendem Bande

* Die Grenze auferhalb des sichtbaren Spektrums.

Nr. 13.

Konzentration: 1-Normallösung. Schichtdicke: 100 mm.		
Wellenlänge	Intensität	Bemerkungen
480.5—472.5	schwach	} Die Intensität zwischen λ 478.0 bis λ 477.0 vermindert.
465.5—462.0	ziemlich schwach	
442.5—438.0	kaum sichtbar	} Die Intensität zwischen den Bändern etwas vermindert.
419.0—417.5	schwach	
415.8—414.3	„	
408.5—406.3	ziemlich schwach	} Die Intensität zwischen den Bändern schwach vermindert.
404.5—396.5	sehr stark	

Diese Tabellen zeigen, daß die Intensität der Samariumbänder in Fraktion 1 und 2 geringer ist als in Fraktion 13, also ein weiterer Beweis dafür, daß das Gadolinium sich in den Krystallisationen anreichert.

Die Fraktionierungsarbeit wurde wieder fortgesetzt, wobei wie vorher Mutterlaugen und Krystallisationen weggestellt wurden, bis nach weiteren 74 Fraktionierungen nur zwei Fraktionen (53 und 54 in nachstehender Tabelle) übrig blieben. Nach beendigter Arbeit, die 144 Fraktionierungen umfaßte, hatte ich durch Vereinigung einer Reihe benachbarter Mutterlaugen und Krystallisationen das

ursprüngliche Material auf 107 Fraktionen von der Größe, wie sie die nachstehende Tabelle zeigt, verteilt.

Nr.	Gewicht des Oxyds	Gebildetes Sulfat	Atomgewicht	Größe der Fraktionen
1	0.7736	1.3329	142.1	13.65
2—12	—	—	—	71.56
13	0.6770	1.2206	125.6	0.74
14—24	—	—	—	14.24
25	0.8104	1.5056	116.0	1.03
26—30	—	—	—	5.80
31	0.7964	1.4704	117.9	1.30
32—43	—	—	—	10.34
44—47	—	—	—	5.18
48	—	—	—	1.70
49	0.7639	1.3652	128.6	0.81
50; 51	—	—	—	2.90
52	0.7202	1.2777	131.1	1.51
53; 54	—	—	—	9.84
55—60	—	—	—	13.19
61—65	—	—	—	8.07
66	0.8698	1.4680	150.6	1.60
67—76	—	—	—	17.42
77	0.9108	1.5271	153.5	1.80
78—81	—	—	—	4.55
82—86; 88—94	—	—	—	101.00
96—99; 103—105	—	—	—	—
87	0.8840	1.4789	154.4	2.57
95	—	—	—	4.30
100—102	—	—	—	14.90
106; 107	0.7211	1.2016	156.2	10.20

Summa: 320.20 g¹

Die 52 ersten Fraktionen in der Serie bestanden aus Mutterlaugen, die allmählich im Laufe der Fraktionierung weggestellt wurden. Die ersten Mutterlaugen enthielten zum größten Teil Ceritoxyside. In den darauffolgenden nahm allmählich der Yttererdegehalt zu. Die Didymbänder nahmen an Stärke ab, während die Samariumbänder immer stärker in den Fraktionen hervortraten, die sich der letzten Mutterlauge näherten, der ersten Fraktion in der Serie, bei welcher keine Didymbänder wahrzunehmen waren.

¹ Der Rückstand, 9.8 g, wurde allmählich im Laufe der Fraktionierung beiseite gestellt.

Um festzustellen, wie groß der Unterschied zwischen dem Yttererdengehalt in den Mutterlaugen und in den Krystallisationen sein konnte, wurden bei der 125. Fraktionierung die vier Mutterlaugen und die fünf Krystallisationen, die zunächst weggestellt worden waren, zu zwei Fraktionen (44—47 und 61—65 in der Tabelle) vereinigt, welche 5.18 und 8.07 g Oxyd enthielten. Die Oxyde wurden in Nitrate übergeführt und die so erhaltenen Lösungen mit Kaliumsulfat behandelt, wobei die Konzentration in beiden Fällen 1 g Oxyd auf 20 ccm Lösung betrug. In den Lösungen blieb hierbei 1.62, resp. 0.29 g Oxyd zurück, d. h. im ersteren Falle enthielten 100 ccm gesättigter Lösung 1.6 g Oxyd, im letzteren Falle 0.2 g Oxyd. Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, war ein großer Unterschied zwischen dem Yttererdengehalt in den Mutterlaugen und in den Krystallisationen vorhanden. Während die ersteren noch große Quantitäten Yttererden enthielten, waren die letzteren fast frei von dieser Verunreinigung.

Da das Absorptionsspektrum, die Atomgewichte und die letztgenannten Versuche zeigten, daß die bei der 144. Fraktionierung zurückbleibenden zwei Fraktionen 53 und 54 samariumreich, frei von Didym, stark yttererdenhaltig waren und kaum Spuren von Gadolinium enthielten, so wurden die obengenannten Fraktionen zur Darstellung des Samariums vereinigt. Das aus diesen Fraktionen erhaltene Oxyd, das etwas von Terbinerde gefärbt war, wurde in Nitrat übergeführt. Die Nitratlösung wurde wiederholt mit Kaliumsulfat gefällt. Die Behandlung wurde fortgesetzt, bis in der gesättigten Sulfatlösung nur noch Spuren von durch Ammoniak fällbaren Oxyden übrig waren, wozu nur sieben Fällungen erforderlich waren. Der Rest bestand nun aus 4 g fast reinem Samariumoxyd, das der Farbe nach nahezu weiß war, und dessen Metall das Atomgewicht 150 hatte.

Die m-Nitrobenzolsulfonsäuremethode scheint sich also zur Anwendung sehr zu eignen, wenn es gilt, ein Samariummaterial zu erhalten, das einerseits von Ceritoxiden und andererseits von Gadolinium frei ist. Da das Samariumoxyd bei der Fraktionierung mit den Yttererden mitgeht, so ist das mittels der m-Nitrobenzolsulfonsäuremethode erhaltene Samariummaterial durch diese letztgenannten Erden verunreinigt, die jedoch schnell durch partielle Kaliumsulfatfällungen abgeschieden werden können.

Die den Fraktionen 53 und 54 nächstliegenden Krystallisationen 55—60, die 13.19 g Oxyd enthielten, wurden vereinigt. Diese Fraktionen waren reich an Samarium und sind ein gutes

Ausgangsmaterial zur Darstellung des Samariumoxyds. Die fünf hierauf folgenden Krystallisationen 61—65 sind, wie aus S. 180 zu ersehen ist, verwendet worden, um festzustellen, wie weit die Ausseparierung der Yttererden fortgeschritten war. Die Fraktionen 66 und 77 wurden zur Atomgewichtsbestimmung beiseite gestellt. Da der Samariumgehalt in den Fraktionen 67—76 noch recht bedeutend war, wurden diese vereinigt, um als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Samariums verwendet zu werden.

Um dann zu sehen, wie groß der Samariumgehalt in den nächstfolgenden Fraktionen sein konnte, wurden die Fraktionen 78—81, die zusammen 4.55 g Oxyd enthielten, in Nitrat übergeführt. Die erhaltene Nitratlösung wurde mit Kaliumsulfat gefällt, wobei die Konzentration 1 g Oxyd auf 100 ccm Lösung betrug. In der Lösung blieben 2.76 g Oxyd zurück, d. h. 100 ccm gesättigter Lösung enthielten 0.6 g Oxyd.

Da diese Fraktionen einen so geringen Samariumgehalt zeigten, wurden einige der folgenden Krystallisationen, die Fraktionen 82 bis 86, 88—94, 96—99 und 103—105 vereinigt, um als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Gadolinium verwendet zu werden. Die Fraktionen 87, 95, 100—102, 106 und 107 wurden für verschiedene Zwecke verwendet, nämlich die erste zur Atomgewichtsbestimmung, die letzteren für die auf S. 128 beschriebene spektroskopische Untersuchung.

Zur Darstellung von reinem Gadoliniumoxyd ging ich von den obenerwähnten Fraktionen 82—86, 88—94, 96—99 und 103—105 aus, welche 22 Fraktionierungen unterzogen wurden, wobei das Material in eine Serie von 12 Fraktionen geteilt wurde.

Das aus den obersten Fraktionen, 1—4, erhaltene Gadoliniumoxyd (20 g) enthielt noch Terbinerde, aber nur Spuren von Samarium. Um nun aus diesem Gadoliniummaterial die Terbinerde wegzuschaffen, bediente ich mich partieller Ammoniakfällungen und erhielt schliesslich 4 g Oxyd, das der Farbe nach fast weiss war, und dessen Metall das Atomgewicht 156 besaß.

Langwierige Arbeiten sind erforderlich, um von dem Gadoliniumoxyd die Terbinerde abzusondern. Es war demnach von Interesse, eine Methode zu finden, welche schnell zum Ziele führen konnte.

Ich habe gefunden, daß Umkrystallisation des Pikrats ein effektives Mittel ist, um die obengenannten Erden von einander zu trennen, was im übrigen aus dem Versuch hervorgeht, den ich hier beschreiben werde.



Die Fraktionen 5, 6 und 7 der obengenannten Serie wurden vereinigt. Das aus diesen Fraktionen erhaltene Oxyd (25 g) wurde in Pikrat übergeführt. Das erhaltene Pikrat wurde 20 Umkrystallisationen unterzogen, wobei folgendes Resultat erhalten wurde. Das Oxyd (2,2 g) in der letzten Krystallisation war von fast weißer Farbe, während das Oxyd in der zuerst erhaltenen Mutterlauge sehr stark von Terbin gefärbt war. Wie aus diesem Versuch hervorgeht, eignet sich die Pikrinsäuremethode sehr gut dazu, Gadolinium von Terbium zu trennen.

Um die Anwendbarkeit der von URBAIN und LACOMBE¹ vor einigen Jahren gefundenen Methode zur Trennung von Samarium und Gadolinium zu prüfen, ging ich von dem Oxydmaterial aus, das aus den Fraktionen 8—10 der 12 obengenannten Fraktionen erhalten wurde. Diese Oxydmenge, die 49 g betrug, wurde in Nitrat übergeführt, worauf die Nitratlösung mit Wismutmagnesiumnitrat versetzt wurde. Die Nitratmischung wurde 6 Male aus konzentrierter Salpetersäure umkrystallisiert. Die letzte Krystallisation enthielt 4.8 g Samariumoxyd, das der Farbe nach weiß mit einem Stich ins Gelbe war, und dessen Metall das Atomgewicht 150 besaß. Salzlösungen dieses Oxyds zeigten starke Samariumbänder. Diese Methode scheint demnach sehr effektiv zu sein, wenn es sich um die Trennung von Samarium und Gadolinium handelt.

Ich habe ferner einen Versuch gemacht, um zu sehen, ob eine Zusammenkrystallisierung von Wismut-m-Nitrobenzolsulfonat mit den entsprechenden Sulfonaten von Samarium und Gadolinium günstig für die Trennung der letztgenannten Erdmetalle sein könnte. Zu diesem Zweck wurden die Mutterlauge nach der URBAIN-LACOMBESCHEN Fraktionierung vereinigt. Die Erde wurde als Oxalat ausgefällt und in m-Nitrobenzolsulfonat übergeführt, das darauf mit Wismut-m-Nitrobenzolsulfonat gemischt wurde. Das Ganze wurde 20 Fraktionierungen unterzogen, wobei das Wismut sich schnell in den letzten Endfraktionen konzentrierte. Die Einführung von Wismut konnte natürlich unter solchen Verhältnissen nicht zur Separation des Samariums und Gadoliniums beitragen.

Als Resultat aus dem Vorhergehenden ergibt sich meines Erachtens, daß die folgende Methode sich zur Darstellung von Samarium und Gadolinium eignet.

Man krystallisiert zuerst nach der m-Nitrobenzolsulfonsäure-

¹ *Compt. rend.* 137 (1903), 792.

methode, bis die Ceritoxyle abgeschieden worden. Das in den Zwischenfraktionen stark yttererdehaltige und von Gadolinium befreite Samariumoxyd wird schnell mittels partieller Kaliumsulfatfällungen gereinigt. Das in den Spitzenfraktionen angereicherte Gadoliniumoxyd wird von Samarium mit Hilfe der URBAIN-LACOMBESCHEN Methode und von Terbium durch Umkristallisierung des Pikrats gereinigt.

III. Bearbeitung eines Terbiummaterials nach der m-Nitrobenzolsulfonsäure- und Pikrinsäuremethode.

Das Ausgangsmaterial, das mir von Herrn Professor P. T. CLEVE gütigst zur Verfügung gestellt wurde, bestand aus 25 g Oxyd. Den Hauptbestandteil bildeten Yttererden, außerdem aber enthielt das Material Terbium, Gadolinium, Samarium und etwas Neodym. Zur Wegschaffung des Neodyms und der größten Menge Yttererden wurde das Oxyd in m-Nitrobenzolsulfonsäure gelöst, worauf das erhaltene Sulfonat 30 Fraktionierungen unterzogen wurde. Das Material wurde hierbei in 10 Fraktionen zerlegt.

Nr.	Bemerkungen	Gewicht des Oxyds	Gebildetes Sulfat	Atomgewicht
1	Mutterlauge, das Oxyd gelb; Nd-Spektrum	0.9858	1.7863	123.9
2—9				
10	Krystallisat.: das Oxyd braun; Nd-Spektr. weg	1.1111	1.8502	156.5

Das Terbium wurde in den Krystallisationen angereichert. Die Fraktionen 6—10, die von Neodym befreit waren, wurden vereinigt. Das aus diesen Fraktionen erhaltene Oxyd wurde in Pikrinsäure aufgelöst, und die Lösung zur Krystallisation abgedampft. Nach 9 Umkristallisationen war das Material in der Weise zerlegt wie die folgende Tabelle zeigt.

Nr.	Bemerkungen	Gewicht des Oxyds	Gebildetes Sulfat	Atomgewicht	Größe der Fraktion
1	Mutterlauge	0.8560	1.5193	131.0	1.00
2—9	Mutterlaugen	—	—	—	5.45
10	Krystallisation	1.0486	1.7427	157.4	6.80

Das Oxyd in den Krystallisationen war bedeutend mehr braungefärbt als in den Mutterlauge. Der Terbiumgehalt, der in der ersten Mutterlauge unbedeutend war, hatte allmählich zugenommen, so daß er in der endgültigen Krystallisation ca. 5% betrug. Die Atomgewichte zeigen auch, daß das Material eine beträchtliche Separation erfahren hatte, indem das Atomgewicht, das in der ersten Mutterlauge 131.0 war, auf 157.4 in der Krystallisation stieg. Mit diesen Versuchen habe ich nur zeigen wollen, daß es mir bei Anwendung dieser Methoden gelungen ist, beträchtlich die Terbinerde anzureichern. Da die Terbinerde in der Natur äußerst spärlich vorkommt und sie sich als sehr schwer isolierbar erwiesen hat, so ist es notwendig, ein großes Ausgangsmaterial zur Verfügung zu haben. Eine in großem Maßstabe mit Hilfe dieser Methode betriebene Fraktionierung würde sich sicherlich lohnen.

Upsala, Universitätslaboratorium, Januar 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1907.

Über das Tetramethylumplatincyanür.

Von

JAROSLAV MILBAUER.

Mit 1 Figur im Text.

Zur Darstellung dieser noch nicht bekannten Verbindung wurde in üblicher Weise, wie sie erst QUADRAT¹ beschrieben hatte, das Tetramethylumhydroxyd nach Zusatz von Lackmus mit Platincyanwasserstoffsäure (aus Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff dargestellt) neutralisiert. Aus dem Filtrate krystallisierte diese neue Substanz.

Bei der Analyse² wurde gefunden:

			Theorie für $[N(CH_3)_4]_2Pt(CN)_4$:
$[N(CH_3)_4]_2$	33.3 %	—	32.9 %
Pt	43.7	44.1 %	43.8
$[CN]_4$	23.4	—	23.3
	<hr/> 100.4 %		<hr/> 100.0 %

Das Tetramethylumplatincyanür bildet farblose, im Wasser sehr leicht lösliche Krystalle. Durch Glühen zerfällt es vollkommen und Platinschwamm bleibt zurück. In den entweichenden Dämpfen ist Trimethylamin durch seinen charakteristischen Geruch nachweisbar. Mit Silbernitratlösung fällt man quantitativ das entsprechende Silberplatincyanür. Von besonderem Interesse ist, daß dieses neue Salz der Platincyansäure keinen Dichroismus und keine Triboluminescenz zeigt. Die letztere Tatsache ist um so mehr interessant, als beide Komponenten, wie Tetramethylum als auch Platincyansäure die genannten Eigenschaften zu unterstützen scheinen.³

¹ *Lieb. Ann.* 63, 164.

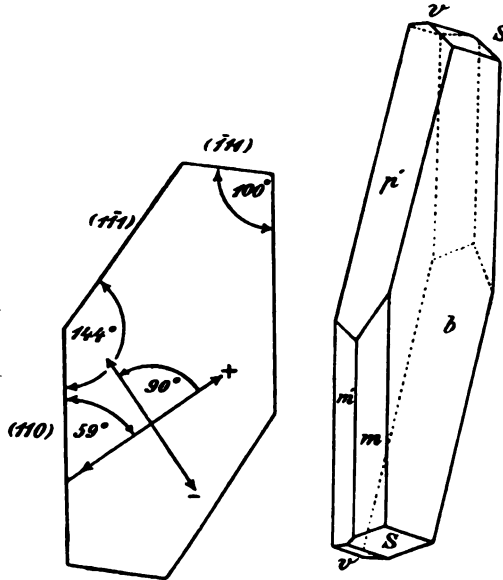
² Platin wurde nach dem Glühen als Metall gewogen, der Tetramethylumstickstoff in titrierter Schwefelsäure abdestilliert in der Weise, daß man die Substanz mit Kalihydrat in einer Röhre aus böhmischem Glas im Wasserstoffstrome vorsichtig erhitzt; die Platinsäure wurde als $Ag_2Pt(CN)_4$ mit Silbernitrat nach MOHR unter Anwendung von alkalischem Monochromat als Indicator titriert. Zur Kontrolle kann auch aller Stickstoff nach der Entfernung des Platins kjeldahlisiert werden.

³ Siehe TRAUTZ, Über Triboluminescenz: *Zeitschr. phys. Chem.* 1905, 39.

Im Lichte der Quecksilberlampe zeigt dieses gar keine Phosphoreszenz, dreht nicht die Polarisationssebene.

Durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Kollegen Professor Dr. FRANT. SLAVÍK stehen mir folgende kristallographische Daten zur Verfügung.

„Die Krystalle sind farblos, tafelförmig von monoklinisch-hemimorpher Form. Das



am breitesten entwickelte Flächenpaar ist das Klinopinakoid. Die kristallographischen Konstanten sind:

$$a:b:c=0.9068:1:0.6729$$

$$B = 59^{\circ} 34 \frac{1}{2}'.$$

Die niedrigere, sphenoidische Symmetrie kommt dadurch zum Ausdruck, daß von der negativen Grundhemipyramide p' (siehe die Figur) sowohl oben als auch unten nur immer die linke, von der positiven Grundhemipyra-

mide s nur die rechte Fläche entwickelt ist. Das Grundprisma ist entweder vollflächig oder nur links ausgebildet. Im ganzen wurden folgende Flächen beobachtet:

$$\begin{array}{ll} b(010) \infty P \infty & m(110) \infty P' \\ m'(1\bar{1}0) \infty' P & p'(1\bar{1}1) - P \\ s(\bar{1}11) P' & v(\bar{1}01) P \infty \end{array}$$

Die Spaltbarkeit nach dem Klinopinakoid ist unvollkommen. Da die Verbindung in Lösung inaktiv ist, gehört sie derselben Kategorie von Substanzen an, wie das Lithiumsulfat ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) nach SCACCHI oder Dibenzoyldioxytolben (Isobenzil) $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_4$ nach BROWMAN; dieselben zeigen trotz der mit Weinsäure, weinsauren Salzen, Milch- und Rohrzucker übereinstimmenden Krystalsymmetrie keine optische Aktivität.“

Prag, Chem. Laboratorium der k. k. böhm. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Januar 1907.

Am 18. März 1907 starb

M. P. Berthelot

im Alter von 80 Jahren.

Untersuchungen über binäre und ternäre Legierungen von Zinn, Blei, Wismut und Cadmium.

Von

A. STOFFEL.

Mit 29 Figuren im Text.

Einleitung.

Nachfolgende Untersuchung wurde bereits im Dezember 1903 der Philosophischen Fakultät der Universität zu Amsterdam als Dissertation vorgelegt, doch unterblieb die Publikation durch äußere Umstände.

Der Zweck war ursprünglich durch Benutzung der genannten vier Metalle ein möglichst einfaches Beispiel der Erstarrung eines quarternären Gemisches zu studieren. Die binären Gemische, sechs an Zahl, waren bereits untersucht, und von CHARPY ein einziges ternäres System: Sn, Pb, Bi. Ich wollte die drei anderen ternären Systeme Sn, Pb, Cd; Sn, Bi, Cd und Pb, Bi, Cd untersuchen und schliesslich das quarternäre Sn, Pb, Bi, Cd.

Es zeigte sich jedoch beim System Sn, Pb, Cd, das in den erstarrten Legierungen noch eine Umwandlung eintritt, welche sich nachher auch bereits im binären System Sn, Cd auffinden liess. Die Untersuchung nach der Natur derselben dehnte sich so weit aus, das ich auf die Untersuchung des letzten ternären und des quarternären Systems verzichten musste. Durch die aufgefundene Komplikation Sn-Cd wurde übrigens das quarternäre System von der gehofften Einfachheit beraubt.

Ich gebe zuerst eine Übersicht der binären Systeme, speziell beim Sn-Cd mit eigenen Bestimmungen angefüllt; danach eine allgemeine Übersicht vom Erstarrungsgang ternärer Systeme, worin mehrere Punkte bis jetzt nicht berücksichtigt waren, und schliesslich die Versuche über die ternären Systeme Sn, Pb, Cd und Sn, Bi, Cd.

§ I. Binäre Systeme.

1. Blei und Zinn.

Die Schmelzkurven sind von KAPP,¹ WIESENGRUND² und CHARPY³ bestimmt worden. Ich habe ihre Daten auf Atomprocente umgerechnet und in der Tabelle und der graphischen Darstellung (Fig. 1) wiedergegeben. Auch sind darin einige Punkte HEYCOCK und NEVILLES⁴ aufgenommen, welche hauptsächlich verdünnte Lösungen studierten und einzelne, welche ich selbst bestimmt habe. Aus den Bestimmungen von HEYCOCK und NEVILLE habe ich nur so viele umgerechnet als mir zum Vergleich mit den anderen nötig schien.

CHARPY		KAPP		WIESENGRUND		HEYCOCK u. NEVILLE	
Sn %	T in °	Pb %	T in °	Sn %	T in °	Sn %	T in °
0	327	100	321	7.7	317	98.95	228.83
44.1	257	82.8	294	16.5	305	95.21	219.58
55.3	232	69.9	272	20	29.5	91.31	210.89
64.9	213	57.1	258	25	284		
73.4	189	46.2	239	33.3	273	100	231.5
75.8	183	36.3	210	50	242	90.5	209
81.4	194	27.6	184	66.7	202	77.0	186
91.3	212	19.9	189	75	183	36.9	265
100	232	12.4	201	80	186.6	0	327
		6.0	219	83	191		
		0	231	92	206.7		

Wie aus der graphischen Darstellung ersichtlich, ist die Übereinstimmung ziemlich gut. Nur ist der Schmelzpunkt des Bleis, wie er von KAPP bestimmt wurde, 6° zu niedrig.

Die eutektische Legierung erstarrt bei etwa 183—184° und enthält 72—76 Atomproz. Zinn.

HEYCOCK und NEVILLE haben die Atomdepression berechnet, d. h. die Erniedrigung für 1 Atom des gelösten Metalls auf 99 Atome Lösungsmittel, und diesen Wert verglichen mit dem, welcher aus Schmelzwärme und Schmelztemperatur berechnet werden kann. Für das Zinn und Blei haben sie gefunden:

	Blei	Zinn
Berechnet	6.5	3.0
Gefunden	1.7	2.8.

¹ Inaugur.-Diss., Königsberg in Pr. 1901.

² *Wied. Ann.* 1884.

³ *Bull. Soc. d'Encouragement* 1901.

⁴ *Journ. Chem. Soc.* 92, 911.

Also gibt das Zinn, in Blei gelöst, eine fast viermal kleinere Depression als die theoretische. Nun gibt aber das Zinn, in anderen Metallen gelöst, eine normale Depression und ist dort in der Lösung einatomig; es ist also nicht wahrscheinlich, daß es sich in Blei als Sn_4 löst. Die zu kleine Schmelzpunktserniedrigung wäre nun aber sehr gut durch Mischkrystallbildung zu erklären, und es gibt einen Um-

stand, welcher dafür spricht. KAPP hat nämlich bei einer Legierung von 10 Gewichtsprozent Zinn keinen zweiten Erstarrungspunkt gefunden, was auch durch Mischkrystallbildung erklärt werden kann. Das spezifische Gewicht von Blei-Zinnlegierungen ist von MATTHIESSEN¹ bestimmt worden. MARY² hat diese Daten auf spezifisches Volum umgerechnet und bekommt fast eine gerade Linie. Hieraus sollte man schließen, daß die Legierungen nur Konglomerate seien; doch muß beachtet werden, daß das spezifische Volum nur dann für die Beurteilung der Konstitution einer Legierung

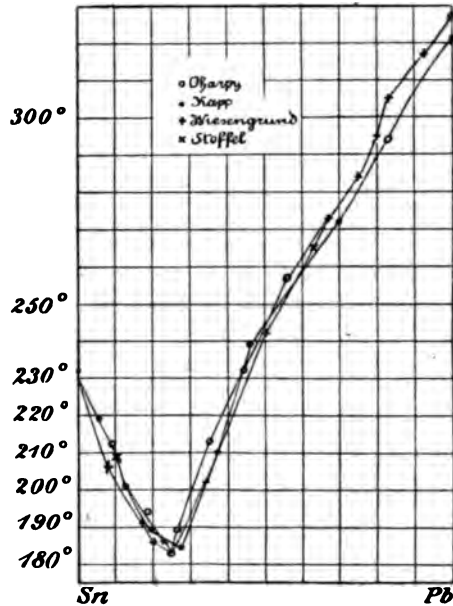


Fig. 1.

Bedeutung hat, wenn eine deutliche Abweichung gefunden wird.

SHEPHERD³ Messungen der elektromotorischen Kraft von Zinn-Bleilegierungen gegen reines Zinn blieben resultatlos, weil der Potentialunterschied zwischen Zinn und Blei selbst zu klein war. Aus seinen Untersuchungen über das ternäre System Zinn-Blei-Wismut schließt er, daß Zinn und Blei keine Mischkrystalle bilden. Die Angabe MAZOTTOS,⁴ daß die Zinn-Bleilegierungen unterhalb des eutektischen Punktes in der Abkühlungskurve noch einen Knick zeigen sollten, habe ich nicht bestätigen können. Es konnte also aus

¹ Pogg. Ann. 110 (1860), 21.

² Zeitschr. phys. Chem. 38, 202.

³ Journ. phys. Chem. 6, 519.

⁴ Jahresber. 1882, 100.

obigem der Schlufs gezogen werden, dafs das Zinn sich bei der Erstarrung nahezu rein ausscheidet, während das Blei Zinn in fester Mischung bis zu etwa 10 Gewichtsproz. aufnehmen kann.

Hiermit in Widerspruch fand SACKUR¹ aus der Bestimmung der Gleichgewichte mit Lösungen der Chloride der beiden Metalle, dafs dieser Betrag höchstens 3% sein soll, und dagegen das Zinn bis zu 10 Gewichtsproz. Pb zu lösen vermag. Es konnte jedoch sein, dafs der Betrag der bei der Erstarrung gebildeten festen Mischungen sich bei Abkühlung bis zu 25° merkbar geändert hätte.

2. Zinn-Cadmium.

Die Schmelzlinie hat KAPP bestimmt; in der Tabelle sind seine Resultate, auf Atomprocente umgerechnet, neben einigen Punkten von HEYCOCK und NEVILLE, und zweien, welche ich selbst bestimmte, aufgenommen.

KAPP		HEYCOCK und NEVILLE	
At.-Proz. Sn	T in °	At.-Proz. Sn	T in °
0	317	0	323.2
9.54	282	1.55	315.9
18.62	259	2.53	311.8
28.95	239	88.67	212.4
39.54	224	93.11	218.8
49.55	207.5	100	231.6
70.59	189		
79.68	191.5		
89.45	208		
100	231.5		
		STOFFEL	
		At.-Proz. Sn	T in °
		100	231.5 ✓
		82.3	198
		10	272.3
		0	320.5

In Fig. 2 sind die Schmelzkurven dargestellt.

Das Eutektikum liegt also bei 177° und enthält 70.59 Atomproz. Sn. Die von HEYCOCK und NEVILLE berechneten und die gefundenen Depressionen geben folgende Werte:

	Sn	Cd
Berechnet	3.0	4.5
Gefunden	2.4	4.6.

¹ *Arb. Gesundheitsamt* 20, 512; 22, 187. 205.

Also für Cadmium in Zinn ein etwas zu niedriger Wert. MATTHIESSEN hat das spezifische Gewicht von Zinn-Cadmiumlegierungen bestimmt und dabei Zahlen bekommen, welche sehr wenig von den berechneten abweichen.

HERSCHKOWITSCH¹ hat die elektromotorische Kraft von Cadmium gegen Zinn-Cadmium gemessen und schließt aus seinen Bestimmungen, daß bei gewöhnlicher Temperatur Cadmium etwa 2.5 Atomproz. Zinn löst; ich komme sofort auf diese Untersuchung zurück. Die Zinn-Cadmiumlegierungen wären also nach diesen Angaben ganz normal. Nun zeigten aber die Abkühlungskurven von Zinn-Cadmium-Bleilegierungen unterhalb des eutektischen Punktes einen Stillstand der Temperatur, einige sogar eine Erhöhung; weitere Untersuchung brachte ans Licht, daß es das Zinn-Cadmium war, welches diese Erscheinung verursachte. Dieses zeigt nämlich nach dem Erstarren beim Abkühlen bis $\pm 120^\circ$ eine Erhöhung der Temperatur um 2—3°.

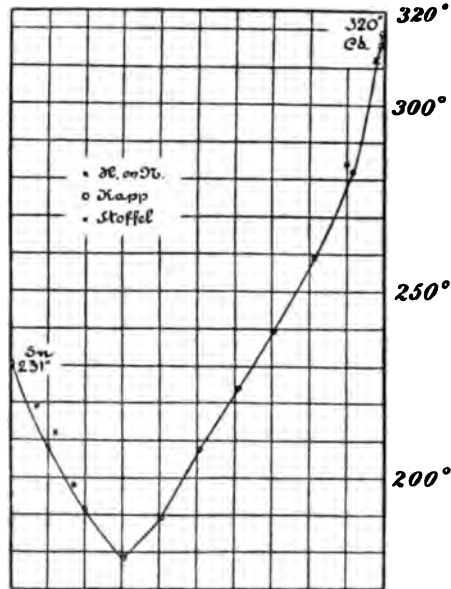


Fig. 2.

Ich habe nun diese Erscheinung näher studiert.

Das Zinn, welches für diese Untersuchung gebraucht wurde, war Bankazinn, das Cadmium war von MERCK und völlig rein.

A. Thermische Methode.

Dieselbe wurde wie folgt ausgeführt: Abgewogene Mengen Zinn und Cadmium wurden in einem Reagenzrohr unter Kohlensäure geschmolzen und unter gutem Rühren erstarren gelassen, wobei gesorgt wurde, daß ein Loch für das Thermometer blieb. Nun wurde das Rohr schnell in einen Apparat von v. EYK gesetzt, dessen Temperatur etwa 10° über der Temperatur des Übergangspunktes war. Nachdem nun die Temperatur der Legierung bis auf 6 und 7° ober-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 27, 123.

halb der des Bades gesunken war, liefs ich letzteres regelmäfsig abkühlen und notierte jede 30 Sekunden die Temperatur der Legierung. Das benutzte Thermometer war ein in $\frac{1}{5}^{\circ}$ geteiltes. So entstanden die Kurven, welche in Fig. 3 dargestellt sind: Abszisse die Zeit. Ordinate Temperatur. Die Temperatur, welche bei den Kurven vermeldet worden ist, ist die höchste, bis zu welcher das Thermometer stieg. Wie man sieht, zeigen fast alle Legierungen eine Erhöhung der Temperatur, welche bei einigen 2—3 $^{\circ}$ beträgt; dann sinkt das Thermometer wieder schnell; die ganze Erscheinung dauert etwa 1—2 Minuten. Auch ist die Temperatur bei allen fast dieselbe, 122 $^{\circ}$, nur bei den cadmiumreichen etwas niedriger. Diese Über-

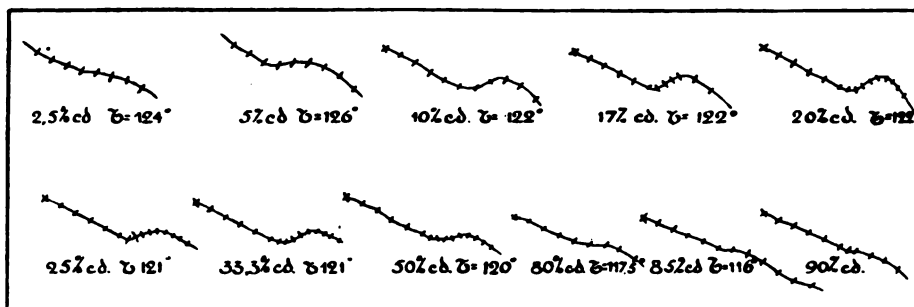


Fig. 3.

einstimmung spricht für die Bildung einer bestimmten Verbindung. Zu der Cadmiumseite nimmt der thermische Effekt langsam zu, zu der Zinnseite dagegen schnell ab, so daß es bei einer Legierung mit nur 10 % Cadmium noch ebenso deutlich ist, wie bei einer mit 20 und 30 %. Es ist nicht möglich, mit Sicherheit die Lage des Maximums zu bestimmen; am wahrscheinlichsten stimmt es mit 20 oder 25 % Cd. Wenn also das Entstehen einer chemischen Verbindung Ursache dieser Erscheinung ist, so konnte es eine von 1 Atom Cadmium mit 3 oder 4 Atomen Zinn sein. Die Untersuchung des ternären Systems Sn - Cd - Pb stimmt am besten mit letzterer Annahme.

Bei steigender Temperatur habe ich den Übergang nicht finden können; wird jedoch bis auf 135 $^{\circ}$ erwärmt, so kommt er beim Abkühlen zurück, wiewohl etwa 2 $^{\circ}$ höher; die Umwandlung ist also jedenfalls reversibel.

B. Dilatometrische Untersuchung.

Es wurden Dilatometer mit Legierungen von 10, 20, 25 und 33 Atomproz. Cadmium gefüllt; als Flüssigkeit diente gewöhnliches

Paraffinöl. Die lichte Weite der Capillare war vorher durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt worden, auch wurde kontrolliert, ob die Capillare überall dieselbe Weite hatte.

Das Gewicht der angewandten Legierungen war:

Nr. 1 10 %	Nr. 2 20 %	Nr. 3 25 %	Nr. 4 33.3 % Cd
60.206 g	27.942 g	53.961 g	54.431 g.

Lichte Weite der Capillare:

Nr. 1 und 2 1 mm Länge = 1.1 cbmm

Nr. 3 und 4 1 mm Länge = 1.12 cbmm.

Die Dilatometer wurden in einem Ölbad erhitzt, dessen Temperatur mit einem Quecksilberregulator konstant erhalten wurde.

Höhe der Dilatometer in m/M.

Nr. 1 10 % Cd	Nr. 2 20 % Cd	Nr. 3 25 % Cd	Nr. 4 33.3 % Cd	Temp. in °	Zeit in Stdn.
305	404	1253	—	116	10.25
306	405	1253	—	—	10.30
328	418	1272	484	119.8	10.35
327	417	1272	—	—	10.45
354.5	434	1296	—	124	11.30
354	433.5	1295	—	—	12
382	450	1319	—	129	12.15
381	450	1318	580	—	12.55
396	458	1331	—	131.5	1.10
395	458	1330.5	—	—	2
418	472.5	1353	567	135.5	2.15
417.5	474.5	1359	568	—	2.30
427	477.5	1364	575	—	3.5
440	486	1373	—	137.7	3.20
441	486	1374	—	—	3.45
453.5	492	1384.5	699	139.6	4
478	492	1384.5	699	—	4.35
470.5	502.5	1398	—	142.6	4.45
471	502	1398	—	—	5
Am folgenden Tage.					
305	404	1253.5	—	116	—

Es ist von Interesse zu bemerken, daß am folgenden Tage wieder genau dasselbe Volum eingenommen wurde wie vor dem Beginn des Versuches. Wie man aus der Tabelle sehen kann, leichter noch aus der graphischen Darstellung, beginnt die Aus-

dehnung erst bei etwa 135° und es dauert ziemlich lange bevor das Ende erreicht worden ist.

Die Dilatation beträgt pro Kubikzentimeter Legierung:

Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
16 cbmm	16 cbmm	18 cbmm	14 cbmm

Bei Nr. 1 bleibt noch einige Unsicherheit bestehen, weil es nicht ganz sicher ist, ob nach einer Stunde die Dilatation wohl beendet ist. Von $135.5-140^{\circ}$ steigt doch das Niveau des Öls schneller als unterhalb 135.5° . Doch hatten zwei frühere Bestimmungen, ohne Regulator gemacht, fast genau dasselbe Resultat gegeben: Stets war Nr. 1 ungefähr ebensogroß wie Nr. 2 und 3, Nr. 4 war immer kleiner.

Diese Versuche lehren uns also, daß der thermische Effekt von einer Volumänderung begleitet wird; daß die Temperaturen soweit auseinander liegen, muß Verzögerungen zugeschrieben werden. Doch ist die Volumänderung zu klein, um genau gemessen werden zu können, und es war also auch nicht möglich, die genaue Lage des Maximums zu ermitteln.

Anschließend hieran will ich auch die Resultate einer Untersuchung mitteilen, welche den Zweck hatte, mit Hilfe des Dilatometers zu entscheiden, bis zu welchem Betrage bei der Temperatur des eutektischen Punktes das Cadmium sich im festen Zinn löste.

Es wurden dafür Dilatometer gemacht mit Legierungen von 2,5, 5 und 10 Atomproz. Cd, mit Paraffinöl gefüllt und im Ölbad erhitzt.

Die Resultate sind folgende: (S. 8.)

Zeichnet man mit Hilfe dieser Zahlen den Gang der Dilatometer als Funktion

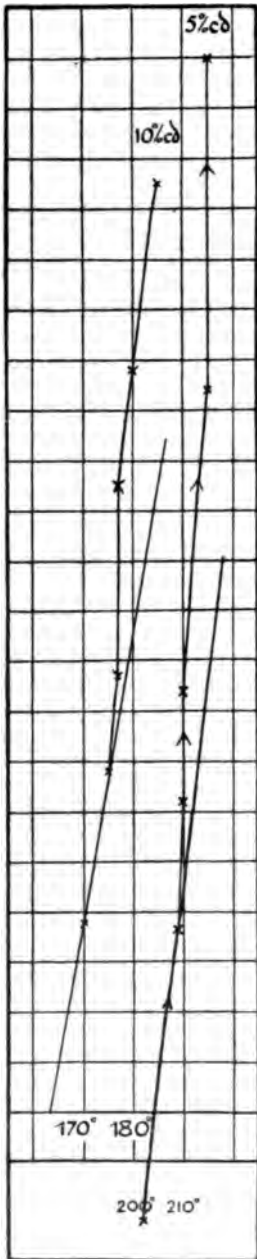


Fig. 4.

Höhe des Ölniveaus in mm.

2.5 At.-Proz. Cd	5 At.-Proz. Cd	10 At.-Proz. Cd	T in °
255.5	—	927	160
397	120	387.5	170
—	—	418.5	175
—	—	437	177
—	—	475	177
469	199	498	180
—	—	536	185
541	282	575	190
618	366	—	200
693	462	—	210
—	488	—	—
—	544	—	215
—	610	—	—

der Temperatur, so ist ersichtlich, daß die Legierung mit 2.5 Atomproz. Cd bei 210° noch nicht schmilzt; diejenige mit 5 % Cd beginnt bei 210° eben zu schmelzen; bis zu dieser Temperatur ist die Ausdehnung genau linear. Die Legierung mit 10 % Cd beginnt jedoch schon bei $175\text{--}177^{\circ}$ zu schmelzen, d. h. bei der eutektischen Temperatur. Die Grenze der festen Lösung muß also zwischen 5 und 10 Atomproz. Cd liegen, etwa bei 8 Atomproz. Cd.

Es erstarren also die Zinn-Cadmiumlegierungen wie es in Fig. 5 angegeben ist. Auf der Schmelzkurve AB ist es kein reines Zinn, welches sich ausscheidet, sondern eine feste Lösung, deren Konzentration variiert von A bis C . Nach HERSCHKOWITSCH lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur etwa 2.5 % Cd in Zinn, es kann demnach die Linie CE die Verschiebung der Grenze der Mischkristalle mit der Temperatur angeben. FG stellt die Umwandlungstemperaturen dar, wie sie bei sinkender Temperatur gefunden wurden.

C. Mikroskopische Untersuchung.

Ich habe auch polierte Schiffe verschiedener Legierungen hergestellt und mit verschiedenen Mitteln geätzt: Salpetersäure, Salzsäure und elektrolytisch. Obwohl ich, namentlich nach dieser letzten Methode, sehr schöne Figuren bekam, war es nicht möglich, einige Schlüsse über die Konstitution der Legierungen daraus zu ziehen; nur die eutektische Legierung zeichnete sich immer durch große Homogenität aus.

D. Bestimmung der elektromotorischen Kraft.

Wie schon oben mitgeteilt wurde, hat **HERSCHKOWITSCH** die elektromotorische Kraft von Zinn-Cadmium gegen Cadmium gemessen. Er benutzte als Elektroden blank geputzte Stäbe, welche jeder für sich in einem Gefäß stand, mit einer Lösung eines Cd-Salzes gefüllt, welche durch einen Hebel kommunizierten. Das Resultat seiner Arbeit habe ich schon mitgeteilt: Eine Verbindung besteht bei gewöhnlicher Temperatur nicht.

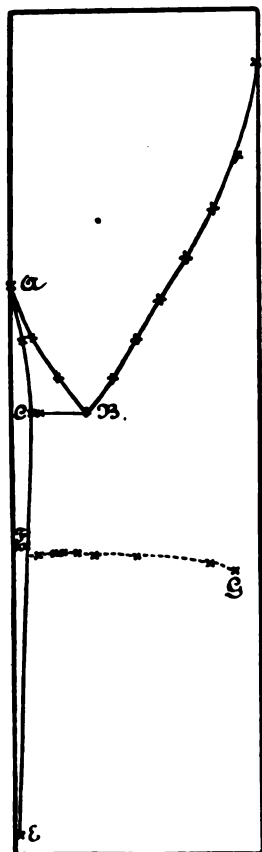


Fig. 5.

Ich habe nun versucht, nach dieser Methode näheres über die Natur des Umwandlungspunktes zu erfahren. Es war deshalb notwendig, sowohl oberhalb als unterhalb 135° die elektromotorische Kraft zu messen. Es mußten nun zuerst Elemente gemacht werden, welche bis 140° gebracht werden konnten. Als Elektrolyt nahm ich eine bei 100° gesättigte Lösung von CdCl_2 in Wasser. Das Element hatte die gewöhnliche H-Form; unten waren Platinspiralen eingeschmolzen, worauf die Legierung lag; bei den ersten Versuchen in kleinen Stückchen, bei den späteren in Feilicht. Doch wurde die metallisch glänzende Oberfläche bei Temperaturen oberhalb 100° bald trübe, und weil außerdem bei 135° schon das zugeschmolzene Element den Druck nicht mehr aushalten konnte, habe ich mit Wasser keine weiteren Versuche gemacht.

Die weiteren Versuche wurden nun mit einem Elektrolyt angestellt, welcher aus 10 Teilen Anilin, 10 Teilen Pyridin und 6 Teilen CdJ_2 bestand. Diese Lösung siedete erst bei 140° . Reines Anilin löst CdJ_2 nur sehr wenig, ein Zusatz von Pyridin war deshalb notwendig. Die metallische Oberfläche wurde von dieser Lösung nicht angegriffen.

Es wurden folgende Legierungen durch Zusammenschmelzen hergestellt: 0.5, 1, 2.5, 5, 15, 40 und 80 Atomproz. Cd; der andere Pol war reines Cadmium. Die Elemente wurden nun, nachdem auch die Anilin-Pyridinlösung eingefüllt war, zugeschmolzen und

mit einem Elektrolyt angestellt, welcher aus 10 Teilen Anilin, 10 Teilen Pyridin und 6 Teilen CdJ_2 bestand. Diese Lösung siedete erst bei 140° . Reines Anilin löst CdJ_2 nur sehr wenig, ein Zusatz von Pyridin war deshalb notwendig. Die metallische Oberfläche wurde von dieser Lösung nicht angegriffen.

in einen mit Chlorcalciumlösung gefüllten Thermostat eingehängt. Die Temperatur konnte von 100—140° variiert werden.

Die Messung der elektromotorischen Kraft geschah nach der POGGENDORFSchen Methode mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer. Das Resultat der Messungen war jedoch, daß die elektromotorische Kraft aller Elemente nach einiger Zeit Null wurde, sowohl oberhalb als unterhalb des Übergangspunktes. Reines Zinn gegen Cadmium mit der Anilin-Pyridinlösung als Elektrolyt gemessen, gab bei 140° einen Potentialunterschied von etwa 50 m/V., während HERSCHKOWITSCH 170 m/V. mit wässriger Lösung fand. Polarisation jedoch machte bei diesem letzten Element die Messung sehr ungenau.

Beim Öffnen meiner Elemente stellte es sich heraus, daß die Platinspirale schwarz geworden war. Betrachten wir nun die Resultate im Vergleich mit denen von HERSCHKOWITSCH, und ziehen wir weiter meine thermischen und dilatometrischen Bestimmungen in Betracht, dann ist es nicht möglich, der Messung der elektromotorischen Kraft bei 100—140° Wert beizulegen. Solange es nicht klar ist, welche Ursache hier negative Resultate verursacht, habe ich gemeint, die Arbeit in dieser Richtung nicht fortsetzen zu müssen.

3. Zinn-Wismut.

Die Schmelzlinie hat KAPP bestimmt; ich teile hier seine Resultate, auf Atomprozenten umgerechnet, mit, neben einigen Punkten von HEYCOCK und NEVILLE und zweien von mir.

KAPP		HEYCOCK und NEVILLE		STOFFEL	
At.-Proz. Sn	T in °	At.-Proz. Sn	T in °	At.-Proz. Sn	T in °
100	231	100	231.7	100 ✓	232 ✓
95.02	218.5	99.28	230.1	85	199
88.61	208	97.52	226.19	60.5	146
81.06	186	96.10	223.03	0	271
73.58	166.5	2.14	261.09		
64.91	151	0.37	264.88		
55.17	139	0	265.38		
43.77	158				
31.60	185				
17.26	225				
0	267				

Wie aus Fig. 6 ersichtlich, zeigt die Kurve nichts Besonderes. Der eutektische Punkt liegt nach KAPPS Angaben bei 43 Atom-

proz. Bi, während GUTHRIE¹ 33.06 Atomproz. Bi angibt. KAPP hat jedoch bei einem Gemisch dieser Zusammensetzung deutlich zwei

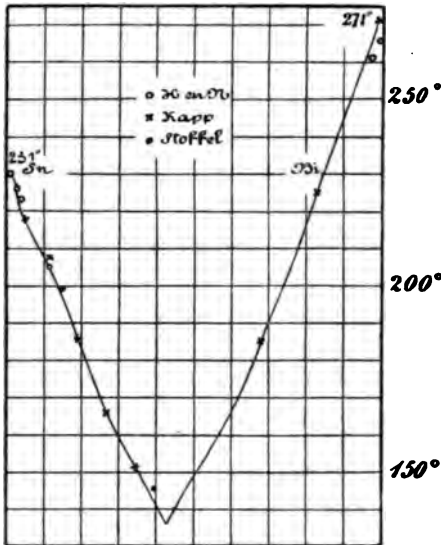


Fig. 6.

Erstarrungspunkte gefunden; die Angabe GUTHRIES kann also nicht richtig sein.

HEYCOCK und NEVILLE finden für die Depression der Schmelzpunkte beider Metalle:

	Bi	Sn
Berechnet	2.1	3.0
Gefunden	2.08	2.4.

Wismut in Zinn gelöst verursacht also eine zu kleine Depression. Beachtung verdient hierbei, daß bei einer Legierung von 10 Gewichtsproz. Bi KAPP einen zweiten Erstarrungspunkt nicht gefunden hat. Dies macht es

sehr wahrscheinlich, daß hier eine feste Lösung besteht. SHEPHERD hat elektromotorische Kräfte von Zinn-Wismut gegen Wismut bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt und findet keine Mischkrystalle. Mikroskopisch kommt er zu demselben Schlufs, während KURNAKOW² auf diese Weise findet, daß Wismut sich wohl in Zinn löst. Es bleiben also Unsicherheiten.

4. Cadmium-Wismut.

Die Schmelzkurve hat KAPP bestimmt, einen Teil davon ich selbst. In der Tabelle habe ich die Resultate, in Atomprozenten umgerechnet, wiedergegeben, neben einigen Punkten von HEYCOCK und NEVILLE (S. 13).

Wie man aus der Fig. 7 ersieht, ist der Unterschied zwischen den Bestimmungen von KAPP und von mir ziemlich groß, bei einem Punkte sogar 20°. Doch hat KAPP die ganze Wismut-Schmelzkurve nur durch zwei Punkte bestimmt. Ich habe meine Bestimmungen zweimal wiederholt und dasselbe gefunden; KAPPS Kurve kann also nicht richtig sein.

¹ *Phil. Mag.* [5] 17 (1884), 462.

² *Z. anorg. Chem.* 32.

KAPP		STOFFEL		HEYCOCK und NEVILLE	
Bi in %	T in °	Bi in %	T in °	Bi in %	T in °
0	—	100 ✓	271 ✓	0	320.28
5.02	297.5	82	236	0.92	316.05
11.39	279	68.31	206	243	309.88
18.92	254.5	61.75	191	358	305.61
26.50	225.5	55.61	176	95.94	557.59
35.04	193	50.01	158	98.40	262.85
44.84	149	44.5	146	100	266.24
56.23	150				
68.58	185				
82.77	230				

Der eutektische Punkt liegt bei 44.5 Bi und 146°.

HEYCOCK und NEVILLE haben für die Depression der Schmelzpunkte von Cadmium und Wismut gefunden:

	Cd	Bi
Berechnet	4.4	2.08
Gefunden	4.5	2.0

HERSCHKOWITSCH hat die elektromotorische Kraft von Cadmium-Wismut gegen Wismut bestimmt und findet absolut keine feste Lösung; gute Übereinstimmung also mit den Daten HEYCOCKS und NEVILLES. Cadmium-Wismut scheint die einzige der jetzt betrachteten binären Legierungen, wobei gar keine feste Lösungen bestehen.

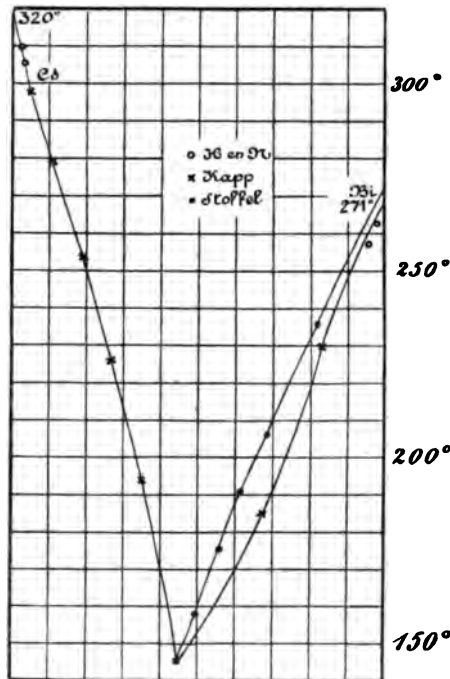


Fig. 7.

5. Wismut-Blei.

Die Schmelzkurve ist von KAPP und CHARPY¹ bestimmt worden; nachstehend teile ich ihre Resultate, in Atomprozente umgerechnet, mit, neben einigen Punkten HEYCOCKS und NEVILLES.

¹ Bull. Soc. d'Encouragement 1901.

KAPP		HEYCOCK und NEVILLE	
At.-Proz. Pb	T in °	At.-Proz. Pb	T in °
100	321	100	326.34
89.98	290	97.66	219.2
80.84	265	95.54	312.61
70.50	219		
60.14	189		
49.84	144.5		
39.85	135		
29.57	170		
19.75	205		
10.10	230		
0	268		

Nach der Figur liegt das Eutektikum bei 56.5 % Bi und 125°.

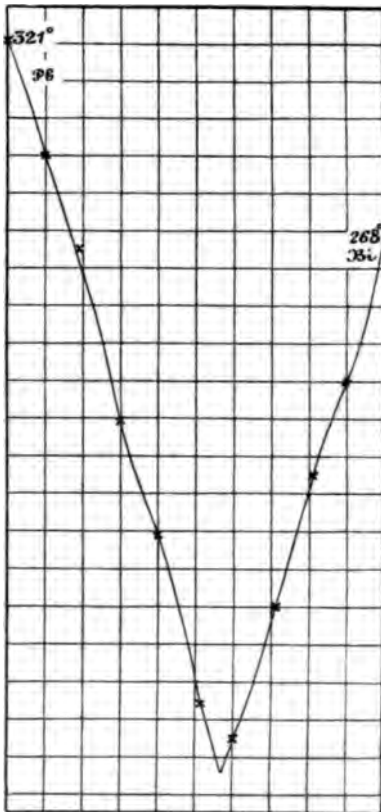


Fig. 8.

HEYCOCK und NEVILLE finden für die Atomerniedrigung der Schmelzpunkte:

	Bi	Pb
Berechnet	2.08	6.5
Gefunden	2.1	3.0

Das Wismut in Blei gelöst gibt also einen viel zu niedrigen Wert. Außerdem haben sowohl KAPP als auch WIEDEMANN bei einer Legierung, welche 30 Gewichtsprozent Bi enthält, keinen zweiten Erstarrungspunkt gefunden. Es wird also feste Lösung hierdurch schon sehr wahrscheinlich gemacht. Die Bestimmung der elektromotorischen Kraft von SHEPHERD hat dieses bestätigt; er findet, daß bei gewöhnlicher Temperatur sowohl das Blei mit dem Wismut, wie das Wismut mit dem Blei bis zu 10 % Mischkrystalle bilden.

MATTHIESSEN hat die spezifischen Gewichte von Wismut-Blei legierungen bestimmt; die gefundenen Werte weichen ziemlich von

den theoretischen ab; wie schon SHEPHERD bemerkt hat, ist feste Lösung die Ursache davon.

Noch eine interessante Erscheinung muß hier erwähnt werden, ebenfalls von SHEPHERD¹ gefunden, welche eine Legierung von 33 Atomproz. Bi zeigt. Es ist dies eine Volumverkleinerung bei steigender Temperatur von 1.00437 bei 75° auf 1.00335 bei 80°. Er deutet dieses auf folgende Weise: Wenn eine Legierung nach dem Schmelzen schnell gekühlt wird, hat sie nicht Zeit, das Gleichgewicht zu erreichen; es bleiben also bei gewöhnlicher Temperatur Blei und Wismut nebeneinander bestehen, ohne sich weiter gegenseitig zu lösen oder doch nur sehr langsam. Erwärmt man nun so eine Legierung, dann wird das Gleichgewicht erreicht wobei das Volum sich verkleinert.

Ich aber meine, daß es ganz gut eine etwas andere Ursache dieser Erscheinung geben kann; nämlich eine Verschiebung der Grenze der festen Lösung. Das spezifische Volum einer Legierung von 50% Bi bei gewöhnlicher Temperatur ist 0.09127, während der theoretische Wert 0.09486 ist, also ein Unterschied von 3%. Wenn nun feste Lösung die Ursache dieses Unterschiedes ist, dann muß auch eine Verschiebung der Grenze der festen Lösung eine Änderung des spezifischen Volums zur Folge haben, und wenn das Gebiet der Mischkristalle bei Temperaturerhöhung größer wird, eine Verkleinerung, weil das gefundene spezifische Volum kleiner ist als das berechnete. Was nun bei Erwärmung mit der Legierung geschehen wird, hängt von der Größe der Verschiebung ab. Ist diese so groß, daß das Volum der Legierung hierdurch mehr verkleinert wird, als es sich durch die Wärme ausdehnt, so wird im ganzen das Volum sich verringern und wenn wir die Zahlenwerte in Betracht ziehen, so ist dies sehr gut möglich. Die thermische Ausdehnung beträgt pro Grad nicht mehr als 0.0001 des Volums, ist also sehr viele Male kleiner als der Totalunterschied zwischen berechnetem und gefundenem Volum, so daß nur eine relativ geringe Verschiebung der Grenze der Mischkristalle eine Volumverringerng verursachen kann, die größer ist als die thermische Ausdehnung.

6. Blei - Cadmium.

Die Schmelzkurve hat KAPP bestimmt; Fig. 9 enthält seine Daten in Atomprozente umgerechnet, neben zwei Punkten, welche

¹ Journ. phys. Chem. 6, 519.

ich selbst bestimmt habe und einigen Punkten HEYCOCKS und NEVILLES.

Die eutektische Legierung enthält 67 Atomproz. Cd, die Temperatur dieses Punktes ist 149°.

HEYCOCK und NEVILLE finden für die Atomdepression:

	Blei	Cadmium
Berechnet	6.5	4.5
Gefunden	4.1	4.4

Also gibt das Cadmium in Blei gelöst, wieder eine zu kleine Erniedrigung; hiermit in Übereinstimmung hat HERSCHKOWITSCH

durch Messung der elektromotorischen Kraft von Cadmium - Bleilegierungen gefunden, daß Cadmium mit Blei bis zu 4 Atomproz. Cd Mischkrystalle bildet.

Betrachten wir jetzt noch die Gestalt der Schmelzkurve wie KAPP sie gefunden hat und in Fig. 9 dargestellt ist. Wie man sieht, zeigt die Cadmiumlinie einen deutlichen

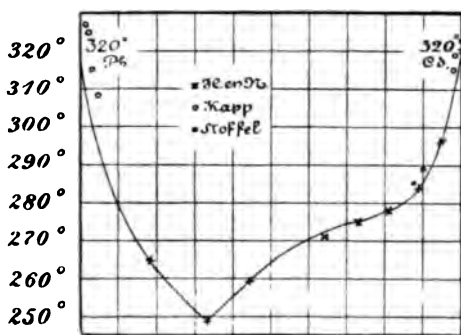


Fig. 9.

Inflexionspunkt bei etwa 280° und 25 Atomproz. Pb. Vor kurzer Zeit¹ ist nun von VAN LAAR hergeleitet, daß dies der Fall sein muß, wenn q , die molekulare Schmelzwärme, kleiner ist als $4T$ (T die absolute Schmelztemperatur). Beim Cadmium nun ist die molekulare Schmelzwärme 1530 cal und die absolute Schmelztemperatur 593°, also ist $4 \times 593 = 2372$ größer als 1530, und die Linie muß einen Inflexionspunkt haben.

§ 2. Allgemeines über die Erstarrung ternärer Systeme.

Sowohl CHARPY² als auch CARVETH³ haben den Erstarrungsvorgang von geschmolzenen Mischungen dreier Stoffe studiert, welche keine Verbindung oder feste Lösung bilden. CHARPY hat drei Metalle, Blei, Zinn, Wismut, CARVETH drei Nitrate untersucht. Aus

¹ BAKHUIS ROOZEBOOM, Heterogene Gleichgewichte II, S. 276.

² Contribution à la connaissance des Alliages 1902.

³ Journ. phys. Chem. 2, 209.

ihren experimentellen Daten konstruieren sie die Schmelzoberfläche, welche die ersten Erstarrungspunkte der unterschiedenen Mischungen angibt. Ich will zuerst einige weitere Punkte aus dem Erstarrungsvorgang besprechen, bevor ich die Resultate meiner Untersuchungen an ternären Legierungen mitteile.

1. Die Einteilung der Raumfigur.

Wenn wir drei Stoffe haben, welche keine Verbindung bilden und die sich flüssig in allen Verhältnissen, im festen Zustande nicht mischen, so können wir bei einem konstanten Druck (z. B. einer Atmosphäre) die Phasengleichgewichte folgendermaßen darstellen.

Wir wählen, um die Zusammensetzung der Mischungen anzugeben, ein gleichschenkeliges Dreieck und nehmen für die Temperatur eine Achse senkrecht darauf. Dann bilden die Konzentrationen der Flüssigkeiten mit einer festen Phase im Gleichgewicht Oberflächen, welche einander schneiden, dadurch Kurven geben, die Flüssigkeiten darstellen, welche mit zwei festen Phasen im Gleichgewicht sind, während diese Kurven im Erstarrungspunkte des ternären Eutektikums zusammenkommen.

In Fig. 10 ist solch eine Oberfläche gezeichnet, die Flächen $ADGE$, $DGFB$ und $FGEC$ sind Flüssigkeiten im Gleichgewicht mit einer festen Phase. Die Kurven DG , GE und FG sind Flüssigkeiten mit zwei festen Phasen im Gleichgewicht und G ist der eutektische Punkt.

Die Linien ADB , BFC und AEC sind die Schmelzkurven der drei binären Systeme, DF und E die binären eutektischen Punkte. Oberhalb der Fläche $ADBFCEG$ liegen nur Flüssigkeiten, während derjenige Teil des Prismas, welcher unterhalb der durch den Punkt G gelegten Horizontalebene $A_2B_2C_2$ sich befindet, Konglomerate der drei festen Phasen darstellt. Jetzt muß aber noch der Raum

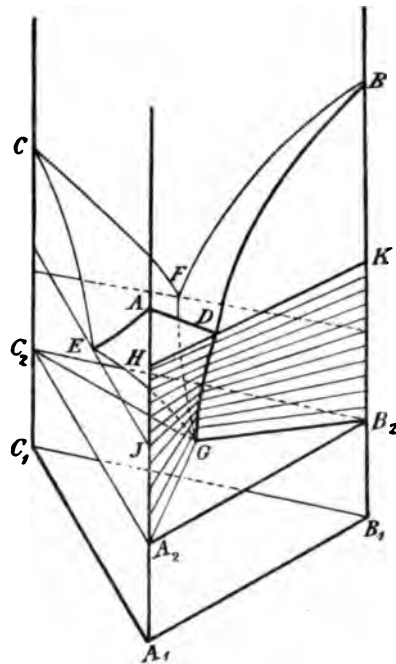


Fig. 10.

zwischen der Schmelzoberfläche $ADBFCEG$ und der Ebene durch G eingeteilt werden.

Es geschieht dies am besten, wenn wir zuerst den Teil betrachten, welcher unterhalb der Fläche $ADGE$ liegt. Oberhalb dieser Fläche befinden sich nur Flüssigkeiten. Wird nun so eine Flüssigkeit abgekühlt, dann bleibt die Konzentration immer auf derselben Vertikallinie im Raume. Kommen wir nun auf die Fläche $AGDE$, so ist die Temperatur erreicht, wobei festes A sich abzuscheiden anfängt. Sinkt die Temperatur weiter, dann gibt jeder Punkt der Vertikallinie nicht mehr die Zusammensetzung einer homogenen Phase an, sondern von Komplexen aus festem A und Flüssigkeiten anderer Zusammensetzung. Die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit kann nun gefunden werden, wenn man den Punkt der Vertikallinie verbindet mit einem Punkte der Achse AA , welcher gleichhoch liegt, also gleiche Temperatur hat, und diese Linie verlängert, bis sie die Oberfläche schneidet. Wird weiter abgekühlt, so kommen wir am Ende zu einer Temperatur, wobei auch die zweite Phase sich abzuscheiden beginnt. Die Konzentration der Flüssigkeit ist dann in einem Punkte der Grenzlinie DG oder GE angelangt, je nach der Gesamtkonzentration der Mischung. Wir bekommen also die Grenze zwischen den Systemen, welche aus Flüssigkeit mit der festen Phase A und solchen, die aus Flüssigkeit mit zwei festen Phasen A und B oder A und C bestehen, wenn wir von Punkten der Grenzkurven DG und GE gerade Linien ziehen nach Punkten der Achse AA , welche auf gleicher Höhe liegen. Diese Linien gehen also parallel der Grundfläche, zusammen bilden sie zwei Oberflächen, welche die Linie GA_2 gemeinsam haben; die Fläche $HDGA_2$ ist gezeichnet. Der Raum, welcher die komplexe Flüssigkeit und festes A umfaßt, ist also begrenzt: seitlich durch die zwei ebenen Flächen AHD und AJE , die Fläche $ADGE$ bildet die obere Grenze, während die zwei soeben beschriebenen Flächen $HDGA_2$ und $JEGA_2$ die untere Grenze bilden.

Auf dieselbe Weise können nun auch die Räume für die beiden anderen Komplexe, Flüssigkeit und festes B und Flüssigkeit und festes C abgegrenzt werden. Wir müssen dazu Linien ziehen durch DG und GF nach BB_2 und durch EG und GF nach CC_2 , parallel der Grundfläche, nur die Fläche $KDGB_2$ ist in der Figur gezeichnet. Zwischen diesen Flächen und der durch G gelegten Ebene befindet sich der Raum für die Komplexe aus Flüssigkeit und zwei festen Phasen. Der Raum für Flüssigkeit und festes A und festes

B wird z. B. abgegrenzt durch die Flächen $HDGA_2$, $KDGB_2$, das Dreieck A_2B_2G und das Rechteck KHA_2B_2 .

Für sehr viele Zwecke genügt jedoch eine Projektion der Raumfigur auf der Koordinatenfläche wie in Fig. 11 dargestellt ist, zumal wenn dazu auch Isothermen verrechnet sind, deren Temperatur angegeben wird.¹ Wenn eine geschmolzene Mischung der Zusammensetzung P (Fig. 11) abgekühlt wird, so fängt bei einer bestimmten Temperatur festes A an, sich abzuscheiden. Bei weiterem Abkühlen scheidet sich mehr A ab, bis bei H die Kurve DG erreicht ist. Weil die Quantitäten B und C in der Flüssigkeit gleich geblieben sind, so muß auch H auf der geraden Linie liegen, welche P mit A verbindet. Ist also die Temperatur von H erreicht, so kommt eine zweite feste Phase B dazu und verschiebt bei weiterem Abkühlen die

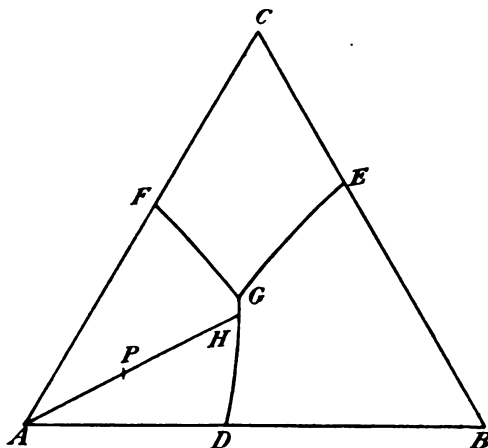


Fig. 11.

Konzentration der Flüssigkeit längs der Kurve HG . Wenn die Temperatur von G erreicht ist, kommt die dritte feste Phase C dazu, so daß nun bei dieser Temperatur alles erstarrt.

Die Abkühlungskurve wird also bei der Temperatur von P einen Knick zeigen, bei H ebenso und bei G ein horizontales Stück. In den meisten Fällen gibt es jedoch eine kleine Unterkühlung, so daß man nicht einen Knick, sondern eine kleine Steigerung bekommt.

Wenn eine Linie nur einen Knick und das horizontale Stück zeigt, so sind zwei Fälle möglich: 1. die Anfangskonzentration war eine solche, daß sie eben auf einer der Grenzkurven, DG , EG oder FG , liegt, dann sind der erste und der zweite Punkt zusammengefallen; 2. sie war so, daß sie auf einer Linie liegt, welche das Eutektikum mit einem der Eckpunkte verbindet, dann fallen zweiter und dritter Punkt zusammen.

¹ Es hat GEEB, *Journ. phys. Chem.* 8 (1904), 257, die graphische Ableitung der auffolgenden Krystallisationen aus dieser Projektionsfigur ausführlich auseinandergesetzt.

Zeigt die Abkühlungskurve nur ein horizontales Stück, so ist die Konzentration eben die des eutektischen Punktes und sind deshalb die drei Erstarrungspunkte zusammengefallen.

Fig. 12 stellt eine Abkühlungskurve eines Gemisches mit 50 Cd, 45.2 Sn, 4.8 Pb dar. Sie zeigt bei 199° eine geringe Unterkühlung, hier scheidet sich Cadmium ab. Die Abkühlung geht viel lang-

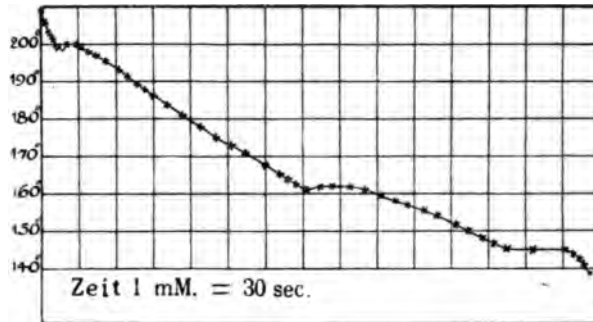


Fig. 12.

samer. Bei 162° wieder eine Unterkühlung, jetzt scheidet sich auch Zinn ab, und nun geht es noch langsamer, bis bei 145° auch das Blei sich abscheidet; nun bleibt die Temperatur konstant, bis alles erstarrt ist. Die drei Punkte sind also hier sehr deutlich.

2. Schnitte der Raumfigur.

Für die Gestalt der Oberfläche ist es nun in erster Linie notwendig, den Verlauf der Grenzkurven zu kennen. Ich habe dafür auf dieselbe Weise gearbeitet wie CARVETH und zwar wie folgt: Es wird durch Abwägen ein Gemisch zweier Komponenten gemacht, welches als Ausgangspunkt dient. Nun werden zu diesem Gemisch wechselnde Mengen der dritten Komponente zugesetzt; alle Konzentrationen kommen dann auf die Gerade zu liegen, welche den Ausgangspunkt mit dem gegenüberliegenden Eckpunkte verbindet. Bringen wir jetzt durch diese Linie eine Fläche senkrecht auf der Koordinatenfläche an, so ist es leicht, den Durchschnitt durch die Schmelzoberfläche, welche wir auf diese Weise bekommen, in Zeichnung zu bringen. Es kann dieses geschehen mit einem gewöhnlichen Diagramm für ein binäres Gemisch. Die Ordinaten stellen die Temperatur dar, die Abszissen die Zusammensetzung, jedoch so, daß die eine Komponente das Gemisch ist, welches als Ausgangspunkt diente, die andere das Metall, welches in wechselnden Mengen zugesetzt wird.

Es ist leicht einzusehen, daß wir auf diese Weise Durchschnitte der Oberfläche bekommen; wollten wir ein genaues Modell daraus herstellen, so müßte die Länge der Abzissenachse je nach ihrer Lage im Dreieck verschieden gezeichnet werden.

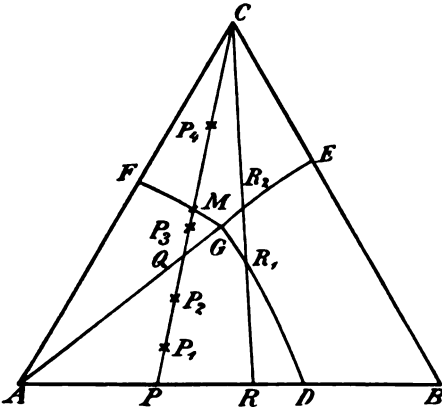


Fig. 13 I.

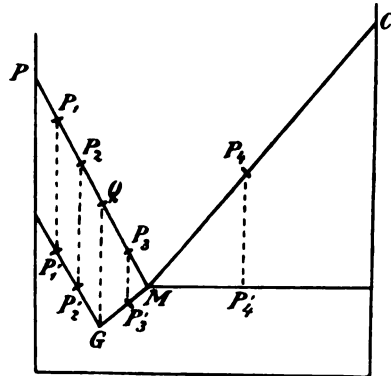


Fig. 13 II.

Die ersten Erstarrungspunkte, auf diese Weise gezeichnet, geben zwei Linien, deren Schnittpunkt ein Punkt derjenigen Grenzcurve ist, die durch den Schnitt getroffen wird.

Wenn wir nun auch die zweiten Erstarrungspunkte in Betracht ziehen, so können wir die Temperatur der Punkte der Grenzcurve noch auf andere Weise finden.

Sei in Fig. 13 I P das Gemisch der Komponenten A und B , an welchen C zugefügt wird, so daß alle Konzentrationen auf der Linie PC liegen, dann wird der zweite Erstarrungspunkt von P in D liegen, von P_1 auf der Grenzcurve DG und von P_2 etwas niedriger auf derselben Curve. Der zweite Erstarrungspunkt verschiebt sich also über die Linien DG und GF bis M , wenn die Konzentration von P bis M variiert, er wird also zuerst von D bis G erniedrigt und dann von G bis M erhöht. Auf dem Stück PQ scheidet sich beim zweiten Erstarrungspunkte die Komponente B aus, auf dem

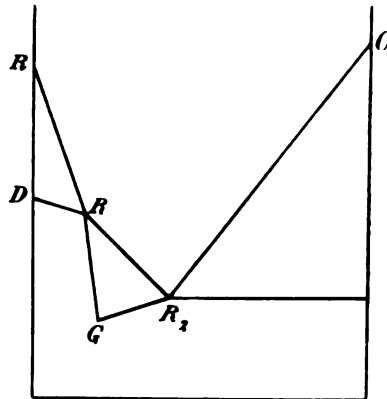


Fig. 13 III.

Stück QM ist die Komponente C die zweite feste Phase. Haben wir jedoch die Linie GF passiert, so bleibt der zweite Erstarrungspunkt konstant bei derselben Temperatur, derjenigen von M ; es scheidet sich hier bei dieser Temperatur A aus. In Fig. 13 II sind die zwei Linien gezeichnet, sowohl die der ersten Erstarrungspunkte als auch die der zweiten. Die Linie $P_1 P_2 P_3 M P_4 C$ ist die der ersten Erstarrungspunkte, $D P_1' P_2' G P_3' M C$ die der zweiten. Doch muß beachtet werden, daß die Konzentration der Punkte $P_1 P_2 P_3$ nicht bekannt ist.

Es war jetzt angenommen worden, daß die Schnittebene nur eine Grenzkurve schneidet, doch ist es auch möglich, daß dieselbe zwei Grenzkurven schneidet. In Fig. 13 I ist dies der Fall beim Durchschnitt RC . Wir bekommen dann die Linien in Fig. 13 III dargestellt. Der Punkt R hat als zweiten Erstarrungspunkt D , den eutektischen Punkt des binären Systems. Von R bis R_1 sinkt der zweite Erstarrungspunkt von D bis G , wo erster und zweiter Erstarrungspunkt zusammenfallen. Auf dieser Strecke scheidet sich beim zweiten Erstarrungspunkte festes B aus. Von R_1 bis R_2 sinkt der zweite Punkt bis G und steigt dann wieder bis R_2 . Bis G ist A die zweite feste Phase, von G bis RC . Bei R_2 sind wieder erster und zweiter Erstarrungspunkt zusammengefallen und von hier ab bleibt der zweite Punkt konstant und ist B die zweite feste Phase.

Im allgemeinen können aus jedem Eckpunkte Linien gezogen werden, welche eine und andere, welche zwei Grenzkurven schneiden, wie es hier aus C getan ist. Nur in dem Falle, daß eine Grenzkurve eine Gerade ist, deren Richtung durch den betreffenden Eckpunkt geht, könnte jeder Durchschnitt nur eine Grenzkurve schneiden. Wir können nun auch durch die Bestimmung des zweiten Erstarrungspunktes entscheiden, ob es eine reine Komponente ist, welche sich ausscheidet, eine Verbindung oder feste Lösung. Nur im ersten Falle ist der zweite Erstarrungspunkt auf der Linie MC konstant; scheidet sich jedoch eine Verbindung aus, dann ist derselbe nicht mehr konstant, wenn nicht die Zusammensetzung der Verbindung auf der Linie MC lag. Scheidet sich feste Lösung aus, dann wird, wenn nur eine der beiden anderen Komponenten, z. B. A sich in C löst, der zweite Erstarrungspunkt sinken, wenn die Konzentration von M bis C sich ändert. Löst sich nur B in C , so wird er erhöht und wenn beide sich in C lösen, so wird, wenn die Konzentration in der festen Phase sich proportional der Konzentration in der flüssigen ändert, die Konzentration der festen Phase immer

auf der Linie liegen, welche die flüssige Phase mit dem Eckpunkte verbindet, und es bleibt auch dann der zweite Erstarrungspunkt konstant. Wenn nun obige Bedingungen wohl selten erfüllt sind, so ist es doch klar, daß der zweite Erstarrungspunkt, falls beide Komponenten sich lösen, sich ein wenig verschieben wird und jedenfalls kein geeignetes Kriterium ist zur Entscheidung, wo die Grenze der festen Lösung bei den binären Systemen liegt.

Es ist aus obigem auch klar, daß die Methode, welche SHEPHERD beim System Wismut-Zinn-Blei angewandt hat, nicht zu richtigen Zahlen führen kann für die Grenzen der festen Lösung in binären Systemen Bi + Pb und jedenfalls zu kleine Zahlen geben muß.

Diese Methode, welche zuerst von SCHREINEMAKERS bei Verbindungen angewandt wurde, besteht darin, daß bei zwei verschiedenen Temperaturen die Zusammensetzung der Flüssigkeit mit derselben festen Phase im Gleichgewicht ermittelt wird. Die gerade Linie, welche nun diese beiden, durch Analyse gefundenen Punkte verbindet, muß, falls die feste Phase die reine Komponente war, durch den Eckpunkt gehen, welcher diese Komponente vorstellt. Ist die feste Phase eine Verbindung, so muß diese gerade Linie durch den Punkt gehen, welcher diese Verbindung vorstellt. Scheidet sich jedoch feste Lösung ab, so darf keine Gerade gezogen werden, denn mit der Konzentration der Flüssigkeit ändert sich auch die der festen Lösung. Wenn die beiden Komponenten in der dritten löslich sind, so wird die Bestimmung noch unsicherer, eventuell unmöglich.

§ 3. Untersuchung der Sn-Cd-Pb-Legierungen.

1. Durchschnitte der Schmelzflächen.

Das Zinn, welches für diese Untersuchung gebraucht wurde, war Bankazinn, das Cadmium war von MERCK und zeigte sich ganz rein, das Blei wurde aus dem Nitrat hergestellt, welches erst zweimal umkristallisiert, in das Carbonat umgesetzt und mit Cyankalium reduziert wurde.

Es wurden die Abkühlungskurven auf folgende Weise bestimmt: Abgewogene Quantitäten Zinn, Cadmium und Blei, zusammen etwa 20 g, wurden in einem nicht zu dünnwandigen Rohre in einem Strome CO_2 zusammengeschmolzen, wobei die Temperatur einige Zeit über die des Bleis gehalten wurde. Dann wurde das Röhrchen in einen Apparat von VAN EYK gesetzt, dessen Temperatur etwa 10° oberhalb derjenigen des ersten Erstarrungspunktes lag. In der ge-

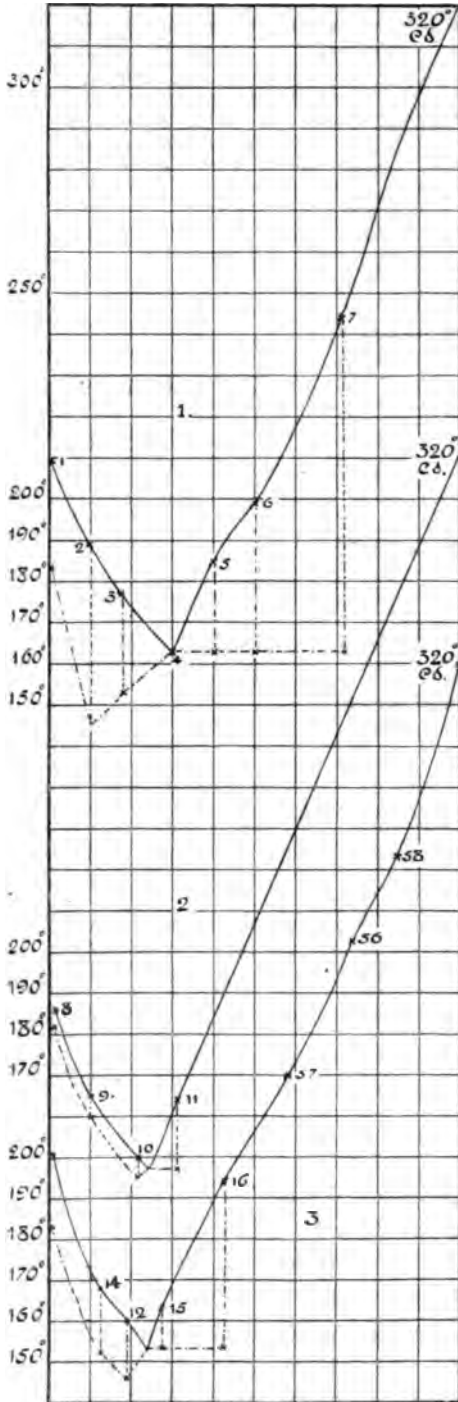


Fig. 14.

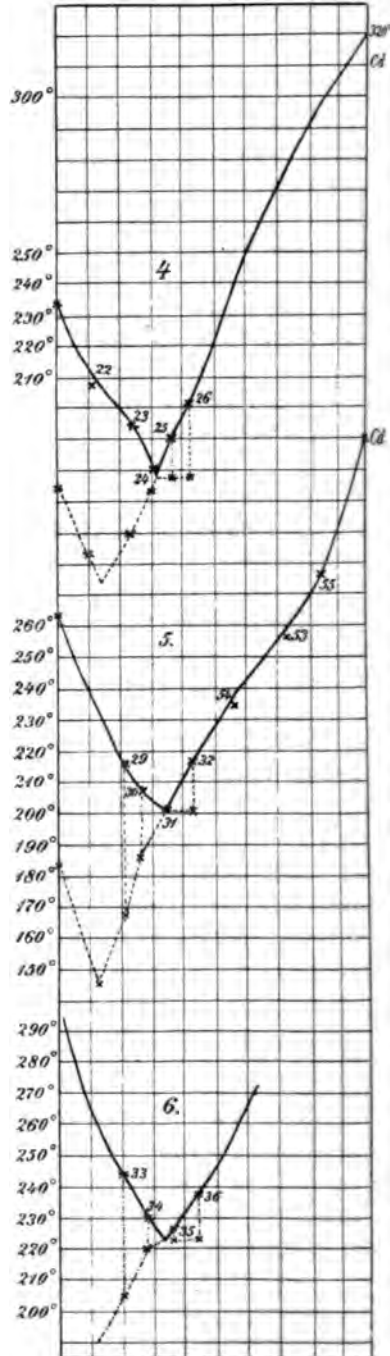


Fig. 15.

Nr.	Sn	Pb	Cd	Erstarrungspunkte in °			Übergangspunkt in °
				Erster	Zweiter	Dritter	
Durchschnitt Nr. 6.							
33	13.63	66.56	19.82	243	203	144.6	Nicht bestimmt
34	12.14	59.30	28.56	280	219	144.6	Verschwunden
35	10.80	52.77	36.48	226	225	144.5	„
36	9.44	46.16	44.40	238	225	144.6	„
Durchschnitt Nr. 7.							
Die Punkte 3, 11, 16 und 54.							
Durchschnitt Nr. 8.							
Die Punkte 2, 15, 25, 32 und							
21	71.45	13.39	15.16	170	—	145	Nicht bestimmt
Durchschnitt Nr. 9.							
Die Punkte 9, 14, 34 und							
17	78.69	15.48	5.87	184	164	144.8	114
13	47.7	35.25	16.95	189	—	145	113.8
Durchschnitt Nr. 10.							
Die Punkte 3, 21, 14, 22 und							
20	82.47	—	17.53	198	175	—	122
Durchschnitt Nr. 11.							
Die Punkte 10, 12 und 13.							
Durchschnitt Nr. 12.							
Die Punkte 33, 31 und 26.							

Legierung notiert. Es ist nicht schwer, die Temperatur des Bades immer etwa 8—10° unterhalb derjenigen der Legierung zu halten.

In der vorstehenden Tabelle sind die drei Erstarrungspunkte und der Übergangspunkt aufgenommen.

Ich habe die Punkte so geordnet, daß diejenigen, welche einen Durchschnitt bilden, untereinander stehen und weiter, daß die Durchschnitte, welche durch dieselbe Ecke gehen, aufeinander folgen. Eine leichtere Übersicht gibt die graphische Darstellung (Figg. 14—18). Die punktierten Linien geben die zweiten Erstarrungspunkte an, wobei zu beachten ist, daß die Konzentration der Flüssigkeit, wobei diese Punkte auftreten, unbekannt ist.

Die sechs ersten Durchschnitte sind diejenigen, welche durch die Ecke des Cadmiums gehen. Bei Nr. 3 und 5 sind auch einige Punkte mit hohem Gehalt an Cadmium bestimmt worden um zu untersuchen, auf welche Weise der Inflexionspunkt der Cadmium-Bleischmelzlinien sich im ternären Systeme änderte.

Die anderen Durchschnitte zeigen nichts Besonderes. Nr. 8 und 11 schneiden die Grenzkurven so nahe am eutektischen Punkte,

daß der zweite Erstarrungspunkt mit dem dritten zusammenfiel für die Punkte Nr. 2, 10, 12 und 13. Das Auffinden des eutektischen Gemisches wurde dadurch sehr erleichtert.

Keiner der Durchschnitte schneidet zwei Grenzkurven.

2. Isothermen.

In den Durchschnitten habe ich nun die Punkte gleicher Temperatur aufgesucht und im Dreieck Linien durch diese Punkte gezogen. So entstanden die Isothermen, in Fig. 18 gezeichnet. Wie

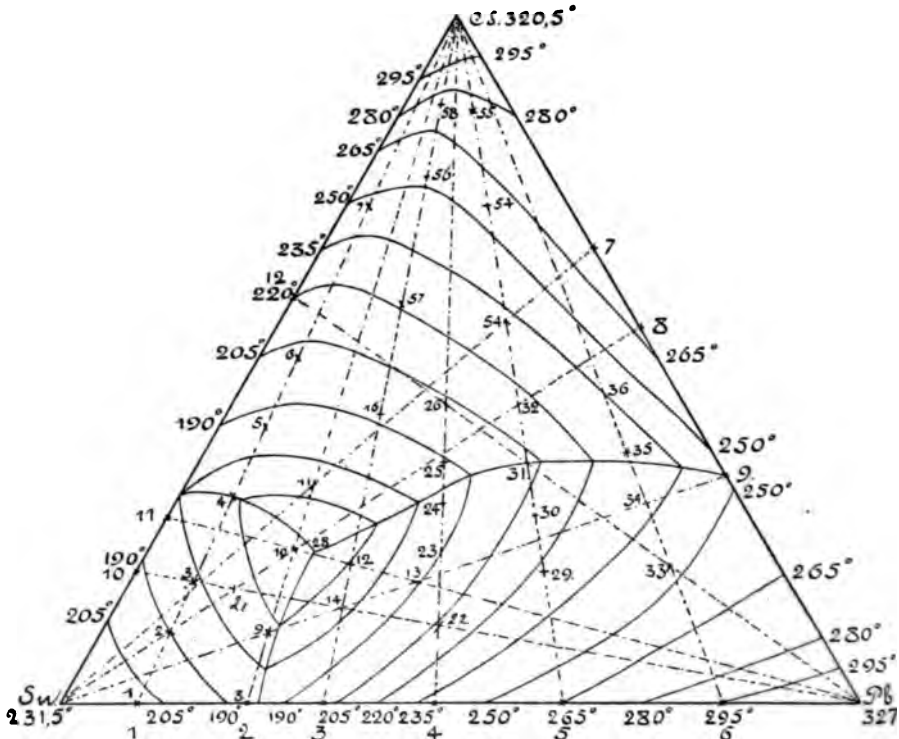


Fig. 18.

ersichtlich, wenden sie alle ihre konvexe Seite der Ecke zu. Die Erniedrigung der Schmelzpunkte von Blei, Zinn und Cadmium, verursacht durch eins dieser drei Metalle, ist also kleiner, als wenn eine ebensogroße Anzahl Molekeln eines Gemisches von zweien zugefügt wird. Dies ist auch der Fall bei dem von CARVETH untersuchten Systeme.

Es konnte die Frage gestellt werden, wie die Gestalt der Iso-

thermen wäre in dem Falle, daß die Schmelzkurven der binären Systeme ideal seien. In diesem Falle ist die Erniedrigung des Schmelzpunktes von *A* durch *B* ebensogroß wie durch eine gleiche Anzahl Molekeln *C*. Nehmen wir nun noch an, daß sie auch ebensogroß ist, wenn eine gleiche Anzahl Molekeln eines Gemisches von *B* und *C* zugesetzt wird, dann ist die Gestalt der Isothermen besonders einfach. Sie sind alsdann gerade Linien, welche einander unter einem Winkel von 60° schneiden. Die Schmelzoberflächen sind in diesem Falle Zylinderflächen.

Beim Systeme Zinn-Blei-Cadmium sind die Abweichungen von diesem idealen Falle ziemlich groß. Erstens auf der Bleifläche: die fast viermal zu kleine Depression des Schmelzpunktes des Bleis durch Zinn verursacht eine ganz abweichende Richtung der Isothermen in diesem Teil der Oberfläche; die Isothermen sind hier aber fast gerade. Zweitens auf der Cadmiumfläche: hier ist es der Inflexionspunkt und der horizontale Teil der Cadmiumschmelzlinie, welche den Isothermen in diesem Teile der Oberfläche eine ganz andere Richtung geben. Weiter können wir aus der Form der Isothermen sogleich ableiten, daß in der Mitte die Oberfläche steiler ist wie an den Seiten. Also ist auch der erste Knick in der Abkühlungskurve im ternären System kleiner als bei dem binären und damit auch die Genauigkeit, womit er bestimmt werden kann. Auch die Schmelzwärme ist dabei von Einfluß, so daß beim Zinn die ersten Erstarrungspunkte mit der größten Genauigkeit, dann die beim Cadmium, dann die beim Blei angegeben werden können, entsprechend der molekularen Schmelzwärme, Zinn 16.93 cal, Cadmium 15.36 cal, Blei 12.13 cal.

3. Grenzkurven.

Die niedrigsten Punkte der ersten Erstarrungspunkte in den Durchschnitten geben Punkte der Grenzkurven an; auf diese Weise finden wir für die Grenzkurve Blei-Zinn drei Punkte:

Sn	Pb	Cd	<i>T</i> in °
66	23	11	160
64	21	15	153
59	20	21	145

Die Projektion dieser Linie in Fig. 18 ist fast gerade. Für die Grenzkurve Zinn-Cadmium vier Punkte:

Sn	Pb	Cd	T in °
63	7	30	163
50	13	37	160
58	19	23	147
59	17	24	145

Die Grenzkurve Blei-Cadmium ist durch vier Punkte bestimmt:

Sn	Pb	Cd	T in °
51	25	24	154
37	32	31	179
24	41	35	201
11	54	35	225

Diese Kurve zeigt einen Inflexionspunkt; doch sollten mehr Punkte bestimmt werden müssen, um dieses sicherzustellen.

4. Eutektikum.

Die Temperatur des Eutektikums ist bei vielen Abkühlungsversuchen auf 145° bestimmt; die Zusammensetzung war aus der Figur als Schnittpunkt der drei Grenzkurven abzulesen, man bekommt so 58% Zinn, 20% Blei und 22% Cadmium. Wirklich zeigte eine so zusammengesetzte Mischung nur einen Erstarrungspunkt. Dann wurde auch noch die bei 145° noch nicht völlig erstarrte Flüssigkeit abpipettiert und analysiert. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Abgewogen: 0.8594 g	Gew.-%	At.-%
Gefunden: 0.5433 SnO ₂	= 49.80	57.02 Sn
„ 0.4021 PbSO ₄	= 31.96	21.04 Pb
„ 0.1799 CdO	= 18.11	21.90 Cd

Die analytisch gefundene Zusammensetzung ist wohl die genaueste.

Die Zusammensetzung des eutektischen Punktes kann noch annähernd auf folgende Weise gefunden werden: zuerst ist es klar, daß, wenn zwei Legierungen ein gleichgroßes horizontales Stück in der Abkühlungskurve zeigen, sie auch eine gleiche Menge des eutektischen Gemisches enthalten. Wir müssen uns also die Frage stellen: Gegeben ein Eutektikum der Zusammensetzung G , wo finden wir die Punkte, welche gleiche Quantitäten davon enthalten? Es ist leicht einzusehen, daß wir diese finden, wenn zuerst der Punkt G mit den drei Eckpunkten des Dreiecks verbunden wird, und dann

Linien gezogen werden parallel den Seiten des Dreiecks, wie z. B. PN , PM und MN (Fig. 19). Alle Punkte auf den Seiten eines Dreiecks PMN enthalten eine gleiche Quantität des eutektischen Gemisches und müssen also in den Abkühlungskurven ein gleichlanges horizontales Stück haben. Umgekehrt kann nun aus der Länge dieses Stückes jedenfalls annähernd die Lage des Eutektikums gefunden werden.

5. Übergangspunkt.

Nach der Tabelle ist auch bei den meisten Legierungen ein Übergangspunkt bei etwa 115° aufgefunden, nach der Bleiseite nimmt seine Intensität stetig ab, nach der Cadmium-Zinnseite dagegen zu; die Temperatur bleibt ziemlich konstant, woraus zu schliessen ist, daß das Blei nicht an der Umwandlung teilnimmt, und dieselbe auch in den ternären Legierungen nur zwischen Cd und Sn stattfindet. Weil das Maximum der Intensität dabei am besten mit dem Verhältnis $Cd : Sn = 1 : 4$ übereinstimmte, wird auch hierdurch die Meinung erhärtet, daß die Umwandlung bei Abkühlung in der Bildung der Verbindung Sn_4Cd besteht.

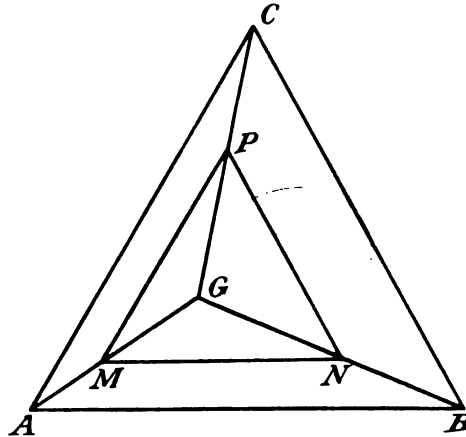


Fig. 19.

§ 4. Untersuchung der Sn-Cd-Bi-Legierungen.

1. Betrachtungen über die Lage der Schmelzflächen.

Es liefs sich bei diesem System eine gröfsere Komplikation wie beim vorigen erwarten. Denn beim System Sn-Cd-Pb fand die totale Erstarrung bei so hoher Temperatur statt, daß die Umwandlung von $Sn + Cd$ in eine Verbindung wie Sn_4Cd nur in den bereits total erstarrten ternären Gemischen stattfinden konnte, die Erstarrung also unabhängig davon ihren Abschluß fand und daher nur drei Schmelzflächen auftraten.

Nach den vorhandenen Angaben sollte dagegen der niedrigste Erstarrungspunkt der ternären Gemische aus Sn-Cd-Bi bei 95°

Dreieck $CdAB$. Alle diese Lösungen kommen zuletzt auf die Grenzkurve AB , welche bei Temperaturerniedrigung in der Richtung zu B unter Abscheidung von $Sn + Cd$ durchlaufen wird, falls auch in den Bi enthaltenden Gemischen nur reines Sn und Cd auskristallisiert. Ist nun bei B die Temperatur 125° erreicht, wobei $Sn + Cd$ sich im binären System zu Sn_4Cd vereinigen, so würde dies auch für alle genannten ternären Gemische der Fall sein, wenn sich daraus Sn_4Cd frei von Bi ausschied. Je nachdem nun das ursprüngliche Gemisch einen Überschuss an Sn oder Cd enthielt, würde man bei weiterer Abkühlung auf BD oder BC übergehen. Ersteres geschieht demnach mit Gemischen im Dreieck $SnVB$, letzteres mit solchen im Dreieck $CdVB$. B wäre dann ein Umwandlungspunkt, wo die anwesende flüssige Legierung weder in Zusammensetzung noch in Quantität sich änderte.

Wie die Abkühlungserscheinungen weiter verlaufen, hängt von der Richtung der Kurven BC , BD und DC ab. Da es sich schließlich zeigen wird, daß das Dreieck BCD nicht gefunden werden konnte, würde es viel zu weit führen, alle besonderen Lagen in ihren Konsequenzen zu diskutieren. Die in der Figur dargestellte Lage hat die Besonderheit, daß der Punkt D , welcher die Lösung angibt, womit Sn , Bi und Sn_4Cd koexistieren konnten, oberhalb der Linie VBi gelegen ist.¹ Daraus folgt dann nach BAKHUIS ROOZEBOOM,² daß, weil auf der Kurve DC keine einzige Lösung besteht, welche aus Bi und V darzustellen wäre, die Kurve DC von D zu C bei Abkühlung durchlaufen wird. C wäre deshalb ein ternärer eutektischer Punkt, zu welchem die drei Grenzkurven FC , BC und DC sich bewegen und also die niedrigste Temperatur aller Schmelzflächen, wo alle Gemische innerhalb des Dreiecks $CdVBi$ zu festem $Cd + Bi + Sn_4Cd$ erstarren sollten.

Der Punkt D wäre dagegen kein eutektischer Punkt, sondern ein Umwandlungspunkt. Aus der Lage desselben folgert noch, daß darin bei Abkühlung festes Zinn + Lösung D sich in Verbindung $V + Wismut$ umwandeln sollte.

Fragt man sich, welche Gemische diese Umwandlung erleiden, so müssen es solche sein, die festes Zinn neben Lösung enthalten,

¹ Es zeigte sich nämlich bald bei der Untersuchung, daß das Dreieck BCD , falls es aufträte, eine geringe Ausdehnung haben würde und sicher oberhalb der Linie VBi gelegen sein würde.

² l. c. S. 379 ff., siehe auch ROOZEBOOM und SCHEINEMAKERS, *Zeitschr. phys. Chem.* 15, 615 ff.

was nur mit Lösungen auf der Kurve BD der Fall ist. Beim Durchlaufen derselben findet jedoch bei Abkühlung fortwährend Aufnahme von Zinn unter Abscheidung von Verbindung statt. Dadurch erreichen z. B. alle Gemische im Dreieck VBD nicht den Punkt D , weil zuvor das Zinn verbraucht ist. Sie würden in demjenigen Punkt von BD , der mit V und dem Punkt P — welcher ihre Zusammensetzung angibt — in einer Geraden gelegen ist, mit ihren Lösungen in das Dreieck übergehen, um nachher einen Teil der Kurve DC bis C zu durchlaufen. Dagegen werden alle Mischungen, deren Zusammensetzung durch einen Punkt vom Dreieck $VDBi$ dargestellt wird, den Punkt B erreichen, indem entweder Sn und Sn_4Cd sich sukzessiv ausscheiden und die ganze Kurve BD oder ein Teil derselben durchlaufen wird, oder indem $Sn + Bi$ oder umgekehrt sich sukzessiv und nachher zusammen ausscheiden, wodurch ein Teil der Kurve ED durchlaufen wird. Für alle diese Gemische findet dann bei D die Umwandlung statt, wobei die Lösung auf DC weitergeht, sei es durch Auftreten von Bi oder von Sn_4Cd als neue feste Phase, aber stets mit Verschwinden von Sn .

Schließlich gibt es auch einige Gemische, die in D total erstarren, es sind die, deren Zusammensetzungen im Dreieck $SnVBi$ gelegen sind, weil jetzt durch einen Überschufs an Sn bei der Umwandlung nicht Sn , sondern die Lösung D völlig aufgezehrt wird.

Aus obigem geht genügend hervor, wie die unterschiedenen Gemische bei der thermischen Untersuchung eine große Verschiedenheit in der Reihenfolge und in der Lage der Haltepunkte zeigen würden, wenn die Erstarrung nach obigem Schema stattfände.

Zur Charakterisierung des Auftretens der Verbindung Sn_4Cd ist speziell hervorzuheben, daß alle Gemische von $Sn + Cd$ durch Hinzufügung von Bi , solange sie im Dreieck $SnBCd$ enthalten bleiben, einen zweiten Erstarrungspunkt auf AB und die Umwandlung in Sn_4Cd bei $B = 120^\circ$ zeigen müßten, wobei die beiden letzten Haltepunkte zusammenfallen sollten für Gemische auf den Geraden SnB und CdB gelegen.

2. Durchschnitt der Schmelzflächen.

Ebenso wie im vorigen ternären System sind auch jetzt durch Erstarrungsversuche eine Reihe von Durchschnitten bestimmt, deren Resultate tabellarisch gegeben werden und in Fig. 21—24 graphisch dargestellt sind.

Wie aus den Figuren 21—23 ersichtlich, sind die ersten Er-

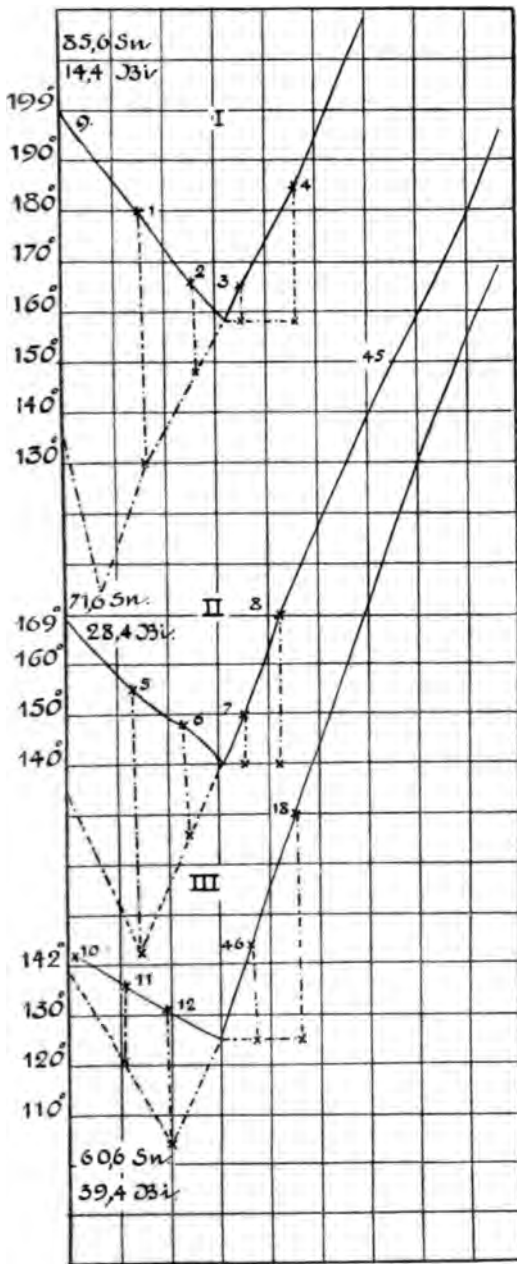


Fig. 21.

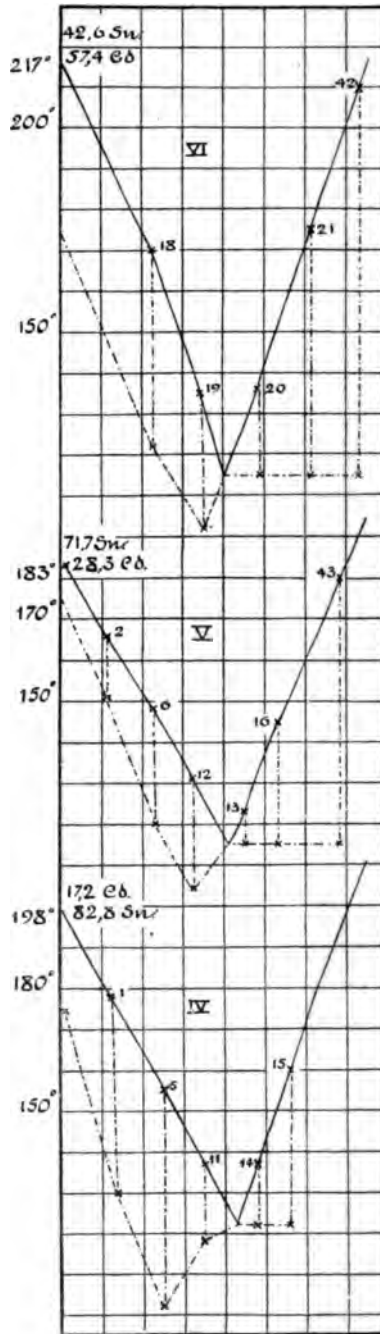


Fig. 22.

12*

Nr.	Zinn	Cad- mium	Wis- mut	Haltepunkte in °		
				Erster	Zweiter	Dritter
Durchschnitt Nr. 1.						
1	72.78	15.10	12.12	178	130	101
2	64.07	25.24	10.69	166	153	104
3	55.78	34.92	9.30	166	158	104
4	46.87	45.30	7.83	185	158	103
Durchschnitt Nr. 2						
5	62.36	12.93	24.69	155	—	100
6	55.84	22.07	22.09	147.5	122	98.5
7	47.28	34.01	18.71	150	140	97
8	41.50	41.97	16.44	172	140	96
45	23.76	67.21	9.03	220	Nicht bestimmt	
Durchschnitt Nr. 3.						
11	54.11	10.75	35.14	136.5	117.5	102
12	48.88	19.37	31.75	131	—	101
46	38.78	35.96	25.24	143.5	124.6	102.2
18	33.28	44.91	21.79	170	124	98.5
Durchschnitt Nr. 4.						
Die Punkte 1, 5, 11 und						
14	42.54	8.91	48.55	137	123	102
15	36.66	7.86	55.48	161	122	101
Durchschnitt Nr. 5.						
Die Punkte 2, 6, 12 und						
13	39.27	15.53	45.20	122.5	115	102
16	34.33	13.55	52.12	144.5	115	102.5
43	23.03	9.02	67.95	183.2	114.6	103.2
Durchschnitt Nr. 6.						
Der Punkt 18 und						
19	28.55	38.38	33.07	135	—	102
20	21.38	30.39	48.23	136	115	103.5
21	16.21	23.09	60.71	175	115	103.5
42	10.83	15.81	73.36	209.2	115.4	103
Durchschnitt Nr. 7.						
45	23.76	67.21	9.03	220	Nicht bestimmt	
22	20.62	55.56	23.82	188	—	100
23	16.99	45.87	37.14	148	117	103
24	13.54	36.37	50.09	146	124	103
25	11.40	30.61	58.00	170.5	124	103
Durchschnitt Nr. 8.						
Die Punkte 22, 19, 13, 14 und						
44	10.56	76.48	12.96	244	Nicht bestimmt	
17	34.07	26.65	39.28	—	—	103
Nicht auf einem Durchschnitt:						
47	45.02	18.47	36.5	122.2	108.6	102.8
48	53.78	15.45	30.77	139.6	—	102.8

starrungskurven ziemlich gerade, besonders auf der Cadmiumfläche, weshalb die Anzahl der Punkte daselbst nicht vermehrt wurde. Auch die Linien der zweiten Erstarrungspunkte (gestrichelt) schloßsen sich genau dem in Fig. 13 gegebenen Schema an, welches für die einfachste Erstarrungsweise ternärer Legierungen galt.

3. Isothermen.

Mit Hilfe dieser Durchschnitte wurde genau auf dieselbe Weise wie beim ersten ternären System eine Reihe Isothermen konstruiert, siehe Fig. 23. Die Isothermen auf der Cadmiumfläche sind fast gerade, die auf der Zinnfläche sind nach dem Eckpunkte konvex, die auf der Wismutfläche sind konkav nach dem Eckpunkte zu.

4. Grenzlinien.

Die niedrigsten Punkte in der Reihe der ersten Erstarrungspunkte der unterschiedenen Durchschnitte geben folgende Punkte für die Grenzkurven. Die Grenzkurve Zinn-Cadmium:

At.-Proz. Sn	Cd	Bi	T in °
58.5	32	9.5	158
50	30.5	19.5	140
42.5	30	27.5	122

Die Grenzkurve Cadmium-Wismut:

At.-Proz. Sn	Cd	Bi	T in °
33	27	40	103
25.5	34	40.5	115
15	43	42	125

Die Grenzkurve Zinn-Wismut:

At.-Proz. Sn	Cd	Bi	T in °
42	16	42	115
47	10	43	122

Die drei Grenzkurven haben ganz einfache Gestalt, wie aus der Fig. 24 erhellt, und scheinen sich ebenso wie die Isothermen bei Temperaturerniedrigung in einem eutektischen Punkte zu begegnen. Auch die Durchschnitte, welche bestimmt wurden, stimmen gänzlich mit dieser einfachen Sachlage überein,¹ und mit dem

¹ Es ist kein einziger Durchschnitt darunter, welcher zwei Grenzkurven schneidet.

Verlauf der ersten und zweiten Erstarrungspunkte, welche aus der Umgrenzung der drei Schmelzflächen zu folgern wäre. Nur zwei Ausnahmen gibt es, Nr. 5 und 12, wofür nicht drei, sondern nur

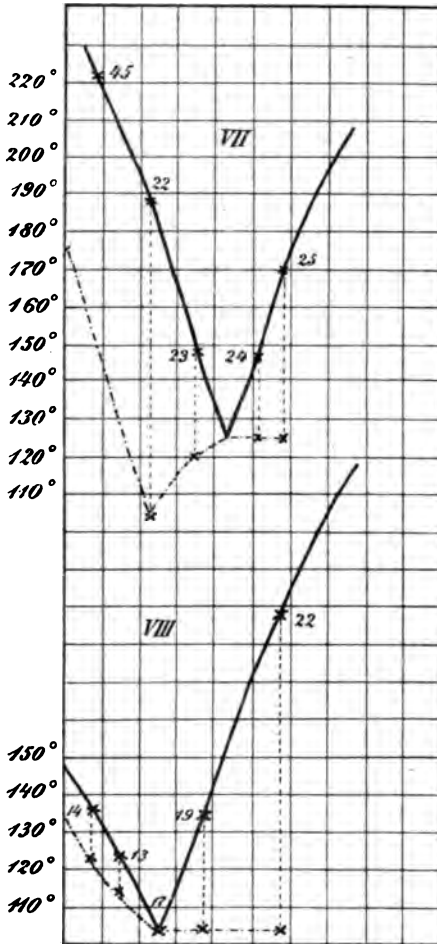


Fig. 23.

zwei Haltepunkte gefunden wurden. Weil nun der letzte Punkt genau mit dem dritten Haltepunkt der meisten anderen Gemische zusammenfällt, so scheint der zweite Haltepunkt ausgefallen zu sein. Aus der Fig. 24 sieht man sofort, daß Sn die erste und Bi die zweite KrySTALLISATION bei Nr. 5 und 12 geben sollte. Nun konnte das Verschwinden des zweiten Haltepunktes entweder auf die Abscheidung von Mischkrystallen statt von reinem Sn zurückgeführt werden, oder darauf, daß bei zu großem Sn-Gehalt die WismutkrySTALLISATION Verzögerung zeigt. Letzteres scheint der Fall zu sein. Denn die Mischung 47, welche absichtlich mit demselben Verhältnis Cd:Bi als 5 dargestellt wurde, aber viel weniger Zinn enthielt und dadurch viel länger flüssig und beweglich blieb, gab einen deutlichen zweiten Erstarrungspunkt bei 108.6°.

Wurde wieder Zinn hinzugefügt, bis der Punkt 48 erreicht wurde so war der zweite Haltepunkt wieder nicht bemerkbar.

5. Der entektische Punkt.

Wie bereits gesagt, lassen sich die drei Grenzkurven sehr ungewollt derart verlängern, daß sie sich zu dreien in einem Punkt begegnen, der ungefähr bei 34 Sn, 27 Cd und 39 Bi, in Atomprozenten, gelegen wäre.

Hiermit stimmt äußerst genau Punkt 17 des Durchschnittes Nr. 8 überein und wirklich erstarrte dieses Gemisch vollkommen bei 103° , so daß die drei Haltepunkte zusammenfielen. Hiermit stimmt weiter überein, daß die Gemische 22 und 19 desselben Durch-

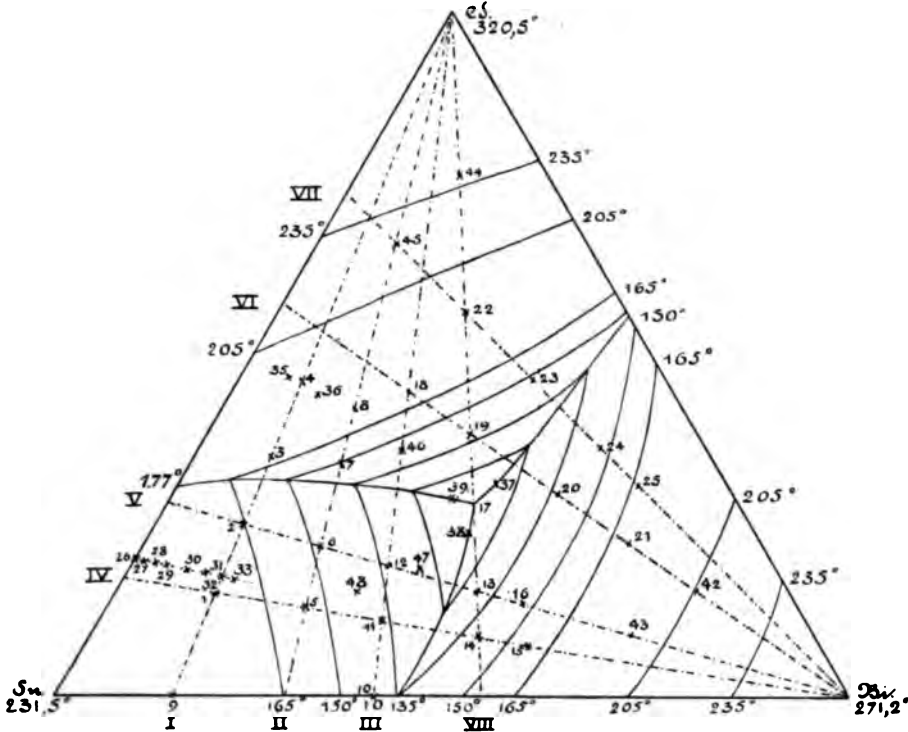


Fig. 24.

schnittes ihren zweiten und dritten Haltepunkt bei derselben Temperatur zusammenfallen ließen. Ebenso stimmen die dritten Haltepunkte der meisten anderen Gemische bis auf 1 oder 2° genau, und wurden bis zur völligen Erstarrung keine weiteren Haltepunkte gefunden. Die genaue Zusammensetzung des eutektischen Gemisches wurde später noch durch Analyse von bei 103.7° noch übrig gebliebener Flüssigkeit bestimmt und als Mittelwert gefunden:

Sn 33.2, Cd 27.5, Bi 39.3 in Atomprozenten.

6. Die Umwandlung von Sn + Cd.

Die bereits untersuchten Gemische hatten demnach nur solche Resultate gegeben, welche mit der einfachen Erstarrung zu einem

Gemisch der drei Metalle übereinstimmten, aber wobei kein Lösungsgebiet gefunden war, das in Gleichgewicht stand mit der unterhalb 125° aus dem Sn + Cd zu bildenden Verbindung. Da jedenfalls diese Umwandlung in den Gemischen ohne Wismut stattfindet, kann dieselbe nicht sofort beim Hinzufügen desselben verschwinden und war es deshalb angemessen, die Umlagerung von Cd + Sn mit zunehmenden kleinen Mengen von Wismut zu verfolgen, anwachsend bis zu den Gehalten der Mischungen, die bereits im Durchschnitt I untersucht waren. Nach derselben Methode wie S. 141 wurde die Umwandlung an folgenden Mischungen untersucht:

Nr.	Zinn	Cadmium	Wismut	Umwandlungstemperatur
26	79.27	20.73	—	123
27	78.88	20.48	1.24	118
28	77.34	20.25	2.41	114
29	76.07	19.93	4.00	110
30	73.41	19.29	7.30	105
31	71.81	18.72	9.97	102.5
32	69.83	18.30	11.77	99
33	68.01	17.90	14.09	Nicht gefunden
35	49.97	44.40	5.63	110
4	46.87	45.30	7.83	103
36	45.47	44.01	10.52	Nicht gefunden

Die Punkte sind im Dreiecke Fig. 24 angegeben. Nr. 26—33 haben alle fast gleiches Verhältnis Sn: Cd etwa wie Sn_4Cd ; die Punkte 35 und 36 und Punkt 4 aus den vorigen Bestimmungen haben ebenso nahezu das Verhältnis SnCd.

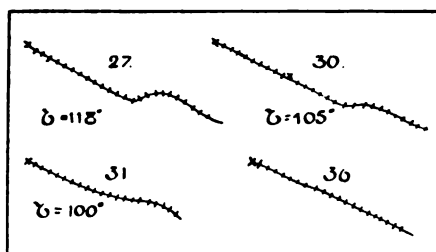


Fig. 25.

Wir sehen nun aus der Tabelle, daß in beiden Serien die Umwandlungstemperatur etwa gleichstark erniedrigt wird, im Anfang am stärksten, etwa 4° durch 1 Atomprozent Bi.

Die Regelmäßigkeit der Erniedrigung macht es wahrscheinlich, daß wir es hier mit keiner Verzögerung zu tun haben. Mit zunehmendem Gehalt an Bi wird die Intensität der Umwandlung stetig kleiner, wie aus Fig. 25 zu ersehen ist, worin einzelne der Abkühlungskurven auf-

genommen sind. Bei 33 und 36 ist der Umschlag nicht mehr zu beobachten.

Punkt 4 schaltet sich in dieser Hinsicht in die Reihe 35—36 ganz gut ein. Punkt 1 kommt Nr. 32 am nächsten und stimmt mit seinem dritten Haltepunkt (101°) auch nahezu mit dem Umwandlungspunkt von Nr. 32 (99°) überein. Es ist also wohl ganz sicher, daß die dritten Haltepunkte von Nr. 2 und 3 auch nichts anderes als Umwandlungspunkte von $\text{Sn} + \text{Cd}$ sind und daß die Umwandlungserscheinung demnach im ganzen Dreieck etwas zur rechten Seite der Durchschnittslinie II verschwunden ist, im Augenblicke doch die Erniedrigung etwa bis zu 100° fortgeschritten ist. Dies stimmt ziemlich genau mit der Lage des eutektischen Punktes, welcher bereits bei den Gemischen des Durchschnittes II deutlich auftritt und bei steigendem Bi-Gehalt zuerst wieder an Deutlichkeit zunimmt.

Wie nun oben bemerkt, hätte die Umwandlungstemperatur von $\text{Sn} + \text{Cd}$ durch die Anwesenheit von wismuthaltiger Flüssigkeit nicht geändert werden dürfen, wenn sich wirklich reines Sn_4Cd bildete. Die starke Erniedrigung, welche beobachtet wurde, läßt sich nur erklären, wenn man annimmt, daß sich statt dieser Verbindung wismuthaltige Mischkrystalle desselben bilden. Die Gemische, worin diese Bildung stattfindet, können dann gänzlich zu solchen Mischkrystallen erstarren, ohne daß daneben noch neue feste Phasen aufzutreten brauchen. Ihre Umwandlungstemperaturen können daher zu gleicher Zeit Erstarrungstemperaturen sein.¹

Nun findet in allen wismutärmeren Gemischen zuerst Ausscheidung von Sn oder Cd , nachher von beiden statt, und die besprochene Mischkrystallbildung ist daher der dritte Erstarrungsprozefs.

Es wäre jedoch nicht unmöglich gewesen, daß auch jetzt ein Dreieck wie BCD (Fig. 20) bestanden hätte, innerhalb welchem die Mischkrystallbildung als primäre und auf dessen Seiten als sekundäre Erstarrung aufträte. Nur würde die Ecke B nicht, wie in Fig. 20 vorausgesetzt, bei 120° , sondern niedriger gelegen sein, bei derjenigen Temperatur, wo die Umwandlungstemperatur der Mischkrystalle der Grenzkurve AB begegnete.

Da nun jedoch die Punkte, worin die letzten Umwandlungs-

¹ Eigentlich sollten es Intervalle sein, doch bekanntlich sind diese nur selten bei Mischkrystallen deutlich beobachtbar. Je größer dieselben werden, je undeutlicher wird die thermische Beobachtung.

temperaturen zu konstatieren wären, sich nahe anschließen an denjenigen, worin bereits die eutektische Temperatur auftrat und die niedrigsten Umwandlungstemperaturen mit der eutektischen zusammenfallen, so scheint die Sachlage sich so zu verhalten, daß im Moment, wo die Umwandlungstemperatur der Grenzkurve AB begegnet, eben der eutektische Endpunkt derselben erreicht ist. Deshalb tritt dann auch keine Schmelzfläche für die ternären Mischkrystalle hervor. Weil dieselbe sehr klein sein konnte, wurde noch versucht, auf analytischem Wege ihre Existenz festzustellen.

7. Analytische Bestimmung des eutektischen Punktes.

Sei G in Fig. 26 der eutektische Punkt, und GA , GE , GF die Grenzkurven für den Fall, daß in B kein Dreieck für die Verbindung Sn_4Cd oder ternäre Mischkrystalle anfängt.

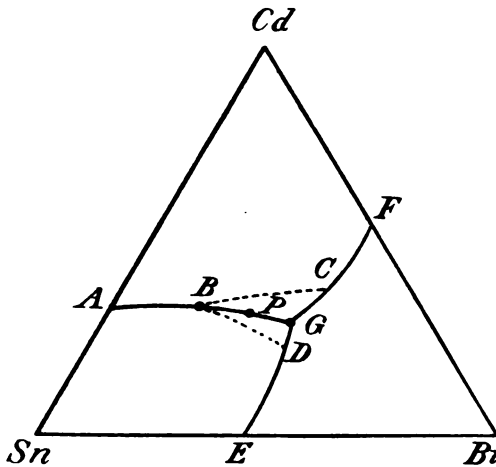


Fig. 26.

Nehmen wir nun zwei Legierungen, beide von der Zusammensetzung P , welche zuerst geschmolzen und dann abgekühlt werden bis der zweite Erstarrungspunkt erreicht ist. Dann ist es gewiß, daß die feste Phase aus Zinn und Cadmium besteht. Wird nun der einen Mischung Zinn, der anderen Cadmium im Überschufs zugefügt, dann wird die Konzentration der ersten, wenn es zwei Grenzlinien

gibt, auf diejenige kommen (BD), welche zum Gleichgewicht von Lösung mit Zinn und Verbindung gehört, die zweite auf die Grenzkurve BC für Cadmium und Verbindung. Wird nun aus beiden etwas Flüssigkeit abpipettiert, dann wird die Analyse verschiedene Auskünfte geben müssen.

Lassen wir nun beide abkühlen bis zur Temperatur des eutektischen Punktes, dann wird auch hier die Flüssigkeit verschiedene Zusammensetzung haben müssen.

Die Versuche wurden auf folgende Weise gemacht: in zwei Röhren aus gewöhnlichem Glase, etwa 2 cm Durchmesser und 12 cm

Länge wurden etwa 60 g einer Legierung von 35% Sn, 30% Cd und 35% Bi geschmolzen. Die Röhren waren in ein Ölbad gestellt und mit einem Korkstopfen geschlossen, worin Thermometer, Ein- und Abflußrohr für Kohlensäure, ein Stab um zu rühren, und eine kleine Pipette. Nachdem nun die Temperatur des Ölbad 108° geworden war und auch die Legierungen einige Zeit diese Temperatur angenommen hatten, wurde bei der einen 10 g Zinn, bei der anderen 10 g Cadmium in kleinen Stückchen zugefügt. Ich hatte mich zuvor davon überzeugt, daß bei dieser Temperatur der zweite Erstarrungspunkt erreicht worden war, also die feste Phase aus Zinn und Cadmium bestand.

Nun wurde des Ölbad zwei Stunden lang auf der Temperatur von 108° gehalten, wobei von Zeit zu Zeit die Legierungen gut durchgerührt wurden, und dann mit der Pipette mit Hilfe der Saugpumpe etwas Flüssigkeit abpipettiert. Zuerst gebrauchte ich dazu ein Röhrchen mit Capillare. Die Resultate der Analyse ließen vermuten, daß Krystalle mit aufgesogen waren. Deshalb wurden in der Folge Röhrchen genommen, die unten mit einer mit Asbest gefüllten Erweiterung versehen waren.

Nachdem nun aus beiden Legierungen auf diese Weise etwas abpipettiert worden war, wurde das Bad abgekühlt bis der eutektische Punkt erreicht war, welches bei 103.7° auftrat und nun wiederum etwas Flüssigkeit abpipettiert. Weiter wurden noch zwei Legierungen hergestellt, die eine auf der Grenzlinie *Cd—Bi*, Nr. 37, die andre auf der Grenzlinie *Sn—Bi*, Nr. 38, Fig. 24. Aus diesen beiden Legierungen wurde auch, nachdem sie bis zum eutektischen Punkte, 103.7—103.6°, abgekühlt waren, auf dieselbe Weise wie bei den beiden ersten etwas Flüssigkeit abpipettiert.

Diese sechs Legierungen wurden nun analysiert. Für die Trennung von Wismut und Cadmium gibt FRESSENIUS zwei Methoden an, bei der einen wird das Wismut als basisches Nitrat, bei der anderen als basisches Chlorid gefällt. Erstere Methode gab mir immer zu niedrige Resultate, etwa 1%; die zweite gab gute Resultate, doch ist sie etwas langwierig. Es wurde deshalb die elektrolytische Methode von KAMMERER¹ angewandt, nachdem ich mich zuerst überzeugt hatte, daß die Resultate befriedigend seien. Für die Analyse wurde also die abgewogene Quantität der Legierung in Salpetersäure gelöst, bis zur Trockne eingedampft, einige Zeit auf

¹ Journ. Am. Chem. Soc. 25, 83.

150° erhitzt und in Salpetersäure von 20% gelöst, das SnO₂ abfiltriert und gewogen. Weil es immer noch etwas Wismut enthält, wurde es nachher mit Soda und Schwefel geschmolzen, und das nicht in Schwefelnatrium lösliche Bi₂S₃ in Salpetersäure gelöst und als Oxyd gewogen.

Das Filtrat des SnO₂ wurde nun fast zur Trockne verdampft, und genau so, wie es KAMMERER angibt, elektrolysiert. Das Cadmium wurde nachher als Carbonat bestimmt. Resultate:

<p>Nr. 37. 103.7°.</p> <p>Abgew.: 0.2631 Gew.-% At.-%</p> <p>Gef.: 0.0853 SnO₂ = 25.51 = 32.71 Sn</p> <p>0.1419 Bi = 53.93 = 39.32 Bi</p> <p>0.0608 CdO = 20.21 = 28.10 Cd</p> <p>Nr. 39 I: Cd-Überschufs. 108.3°.</p> <p>Abgew.: 0.2478 g Gew.-% At.-%</p> <p>Gef.: 0.8855 SnO₂ = 23.11 = 35.16 Sn</p> <p>0.1249 Bi = 50.35 = 35.92 Bi</p> <p>0.0620 CdO = 21.89 = 28.92 Cd</p> <p>Nr. 39 III: Cd-Überschufs. 103.7°.</p> <p>Abgew.: 0.2413 g Gew.-% At.-%</p> <p>Gef.: 0.0788 SnO₂ = 25.69 = 33.00 Sn</p> <p>0.1274 Bi = 52.74 = 38.64 Bi</p> <p>0.0575 CdO = 20.84 = 28.35 Cd</p>	<p>Nr. 38. 103.7°.</p> <p>Abgew.: 0.2592 g Gew.-% At.-%</p> <p>Gef.: 0.0867 SnO₂ = 26.32 = 33.75 Sn</p> <p>0.1403 Bi = 54.14 = 39.53 Bi</p> <p>0.0575 CdO = 19.41 = 26.64 Cd</p> <p>Nr. 39 II: Zinn-Überschufs. 108.3°.</p> <p>Abgew.: 0.2178 g Gew.-% At.-%</p> <p>Gef.: 0.0755 SnO₂ = 27.95 = 35.10 Sn</p> <p>0.0982 Bi = 49.70 = 35.61 Bi</p> <p>0.0525 CdO = 22.08 = 29.42 Cd</p> <p>Nr. 39 IV: Zinn-Überschufs. 103.7°.</p> <p>Abgew.: 0.2548 g Gew.-% At.-%</p> <p>Gef.: 0.0835 SnO₂ = 25.90 = 33.33 Sn</p> <p>0.1318 Bi = 53.60 = 39.40 Bi</p> <p>0.0610 CdO = 21.03 = 27.29 Cd</p>
---	---

Wir sehen also, daß die Grenzlinie für Sn + Cd sich nicht in zwei Teile teilt und daß es auch nur einen eutektischen Punkt gibt.

Betrachten wir die Resultate der ganzen Untersuchung, so ergibt sich als die meist plausible Erklärung, daß sich an der Sn-Cd-Seite ternäre Flüssigkeiten befinden, welche zuerst Sn oder Cd, und dann Sn + Cd absetzen, dann unterhalb 125° Mischkrystalle der Verbindung mit Bi, deren Erstarrung kurz vor dem eutektischen Punkte beendet ist, und deren Enderstarrungspunkt mit der Konzentration variiert.

Bei Zufügung von Cd zu Gemischen von Sn + Bi, oder von Sn zu Gemischen von Cd + Bi, sollten bis zum eutektischen Punkte nur die zwei Metalle sich abscheiden und beim letzten Punkte oben genannte Mischkrystalle auftreten.

8. Umwandlungspunkt der total erstarrten Legierungen von Zinn-Cadmium-Wismut.

Bei der Untersuchung des Systems Zinn-Cadmium-Wismut wurde gefunden, daß beim Abkühlen, nachdem alles fest geworden

war, die meisten Legierungen wiederum eine thermische Wirkung zeigten.

Folgende Tabelle enthält die Temperaturen, wie sie sich bei den verschiedenen Legierungen zeigten; die Zahlen sind diejenigen der Legierungen, deren Zusammensetzung auf Seite 172 gegeben ist.

Nr.	T in $^{\circ}$	Nr.	T in $^{\circ}$	Nr.	T in $^{\circ}$
1	40	12	76	19	72
4	Zeigt nichts	13	75	20	69.5
5	78	14	72	21	69
6	75	15	70	22	71
7	73	16	73	23	70.5
8	72	17	78	24	68.5
11	75	18	73	25	68

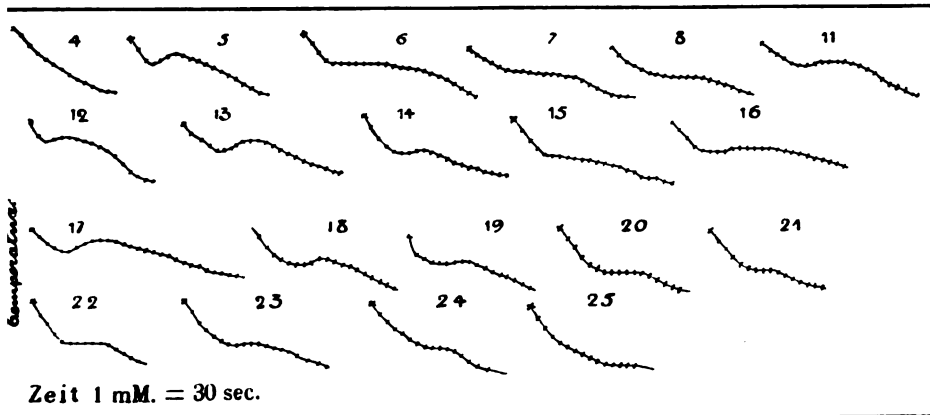


Fig. 27.

In Fig. 27 sind die Abkühlungskurven dargestellt. Wie aus diesen Linien ersichtlich, liegt das Maximum etwa in der Mitte des Dreiecks, die Zusammensetzung genau anzugeben ist jedoch unmöglich. Nach Erwärmen auf 95° , also noch unterhalb des eutektischen Punktes, kommt die Umwandlung beim Abkühlen zurück; dieselbe ist also reversibel; wiewohl ich sie bei steigender Temperatur nicht finden konnte.

Über ihre Natur ist vorläufig nichts mit Sicherheit zu sagen; die ziemlich konstante Temperatur der Umwandlung in den unterschiedenen Mischungen konnte auf die Bildung einer ternären Verbindung hinweisen.

Diese Erscheinung zeigt einige Analogie mit derjenigen, welche

im erstarrten Roséschen Metall (Sn, Pb, Bi) stattfindet. Von mehreren Autoren sind auf thermischem oder dilatometrischem Wege Umwandlungen beobachtet, die aber unter Umständen bei sehr verschiedenen Temperaturen (40—80°) sich zeigen. SHEPHERD¹, der sich zuletzt damit beschäftigte, will sogar zwei Erscheinungen unterscheiden.

Es wären jedoch hier sowohl als im System Sn, Cd, Bi ausge dehntere Untersuchungen nötig, um die wahre Natur der Umwandlung in den erstarrten Legierungen klarzulegen.

Zusammenfassung.

Die binären Legierungen aus Zinn, Blei, Cadmium und Wismut sind in einigen Punkten näher studiert worden.

Dabei wurde gefunden, daß Blei und Zinn in beschränktem Maße Mischkrystalle bilden, ebenso Zinn und Cadmium. Die Gemische von Zinn und Cadmium geben außerdem unterhalb ihres eutektischen Punktes (177) bei etwa 125° eine Umwandlung, welche höchst wahrscheinlich in der Bildung der Verbindung Sn₄Cd besteht.

Von den ternären Gemischen sind diejenigen aus Sn, Pb, Cd und Sn, Cd, Bi ausführlich untersucht. Erstere geben ein ganz einfaches Erstarrungsbild mit einem ternären eutektischen Punkt bei 145° und der Zusammensetzung 57 Sn, 21 Pb, 22 Cd in Atomprozenten. Außerdem zeigen die erstarrten Legierungen eine Umwandlung zwischen 118° und 112°, welche nach der Pb-Seite an Intensität abnimmt und am besten der Bildung derselben Verbindung zuzuschreiben wäre, die sich auch im binären System bildet.

Im ternären System Sn—Cd—Bi liegt der eutektische Punkt viel niedriger, bei 103° und der Zusammensetzung: 33.2 Sn, 39.3 Bi, 27.5 Cd in Atomprozenten. Deshalb findet in diesen Gemischen die Umwandlung von Sn + Cd in Verbindung noch vor der völligen Erstarrung statt. Die Umwandlungstemperatur wird jedoch durch Bi-Zusatz kontinuierlich erniedrigt, bis 100° ungefähr, woraus zu schließen ist, daß das Bi mit der Verbindung Mischkrystalle eingeht. Hierdurch weist ein Teil der Legierungen den eutektischen

¹ *Journ. phys. Chem.* 6, 529. Es findet sich dort eine breite Literaturangabe, worin ich jedoch vermist habe: ROBERTS AUSTEN, Second Report Alloys Research Committee 1893, S. 127.

Punkt nicht auf. Die Bi-reicheren erstarren wahrscheinlich zu Cd + Bi + Mischkrystallen von Bi mit Sn_3Cd .

Die Mehrheit der erstarrten Legierungen zeigen weiter noch eine Umwandlung bei einer Temperatur, welche zwischen 78° und 68° schwankt und vielleicht der Bildung einer ternären Verbindung zuzuschreiben ist.

Es ist mir angenehm Herrn Professor BAKHUIS ROOZEBOOM für seinen Rat und vielfache Unterstützung zu danken.

Amsterdam, Chem. Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Januar 1907.

Zur Katalyse durch Chromsäure und ihre Salze.

Von

EUGEN SPITALSKY.

Erste Mitteilung.

Mit 1 Figur im Text.

Die besonderen Eigenschaften und die große Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffsperoxyds machen es zu einer der mannigfaltigst wirkenden Verbindungen, zumal in bezug auf die Reaktionen mit Stoffen, welche, wie z. B. das Chrom, in mehreren Oxydationsstufen auftreten können. Die Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds auf Chromverbindungen und hauptsächlich auf die Chromate unter Bildung der sogenannten Überchromsäure ist schon sehr lange bekannt,¹ die Mannigfaltigkeit der Reaktion und der Reaktionsprodukte aber ist erst später der Gegenstand systematischer Untersuchungen von BERTHELOT, BAUMANN, BACH u. a. geworden. WIEDE war es zuerst gelungen, einige sauerstoffreichere Chromverbindungen zu isolieren. Neulich hat E. RIESENFELD² diese Reaktion einer sehr eingehenden schönen Untersuchung unterworfen, und sowohl verschiedene Überchromsäuren in Form ihrer Alkalisalze in reinkrystallinischem Zustande dargestellt, als auch ihr gegenseitiges Verhalten und ihre Bildungs- und Zersetzungsbedingungen festgelegt.

Die von RIESENFELD dargestellten Verbindungen waren folgende: „die roten Perchromate“ als Salze der Säure H_3CrO_8 , „die blauen Perchromate“ als Salze der Säure H_3CrO_7 , das Pyridinsalz der Säure

¹ Nachweis der Chromsäure in der qualitativen Analyse.

² Zur Kenntnis der Überchromsäuren und ihrer Salze. Habilitationsschrift, Freiburg 1906. Dasselbe: Berichte der Naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i/Br. Bd. 17. Die einzelnen Mitteilungen: *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38 1885, 3380. 3578. 4068.

In der Habilitationsschrift siehe auch die Literaturzusammenstellung. (Historische Einleitung.)

HCrO_5 und das Triamin, $\text{CrO}_4(\text{NH}_3)_3$, entsprechend dem Anhydrid CrO_4 . Die ersten drei Säuren bilden sich vorzugsweise, und ob die eine oder andere von ihnen entsteht, hängt bei gegebener Temperatur von der H^+ -Ionenkonzentration der angewandten Lösungen und den Mengenverhältnissen zwischen Chromaten und Wasserstoffsuperoxyd ab. Von denselben Bedingungen wird auch der Zerfall der unbeständigen Salze bzw. Säuren in die Verbindungen des sechswertigen bzw. dreiwertigen Chroms bestimmt. In neutralen und schwach alkalischen Lösungen entstehen die roten Salze der Überchromsäure H_3CrO_6 , welche unter Freiwerden von $3\frac{1}{2}$ Atomen Sauerstoff pro 1 Atom Chrom in die Chromate zurückzerfallen. In schwach sauren Lösungen (Bichromat) soll sich die Säure H_3CrO_7 (der blauen Perchromate) bilden und unter Entwicklung von $2\frac{1}{2}$ Atomen Sauerstoff pro 1 Atom Chrom wieder zu Bichromat zerfallen, bei einem Überschusse aber an H^+ -Ionen 4 Atome Sauerstoff pro 1 Atom Chrom abgeben und in die entsprechende Chromverbindung übergehen. In stark sauren Lösungen soll wieder bei einem Überschusse von Wasserstoffsuperoxyd die freie Säure H_3CrO_8 entstehen und unter Abgabe von 5 Atomen O pro 1 Atom Cr zu Chromiion reduziert werden, in einem Überschusse von Chromsäure dagegen die sauerstoffärmste Säure HCrO_5 sich bilden, welche bei der Reduktion zu Chromiion nur 3 Atome Sauerstoff frei macht. In mittleren Mengenverhältnissen bildet sich nach RIESENFELD wahrscheinlich ein Gemisch von verschiedenen Überchromsäuren, was der Schwierigkeit entspricht, die oben angeführten Zahlen der bei der Zersetzung der einzelnen Überchromsäuren freiwerdenden Sauerstoffatome (pro 1 Atom Cr) experimentell genau zu erhalten.

In den Fällen, wo die bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Chromate entstehenden Überchromsäuren wegen ihrer Unbeständigkeit wieder zu Chromaten zerfallen, wirken die letzteren als Katalysatoren, indem sie unter Umständen unbegrenzte Mengen von Hydroperoxyd zersetzen können, was schon von BERTHELOT beobachtet wurde.

Es war nicht ohne Interesse, diese Katalyse, besonders wegen der Mannigfaltigkeit der sich dabei abspielenden chemischen Prozesse, einer kinetischen Untersuchung zu unterwerfen, was ich auf Vorschlag von Herrn Professor BREDIG auch unternommen habe. Für die Anregung und freundliche Unterstützung spreche ich auch an dieser Stelle Herrn Professor BREDIG meinen herzlichsten Dank aus.

Untersuchungsmethode.

Die Untersuchung geschah in der Weise, dafs man einen Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd (20—30 ccm einer 0.1—0.3-molaren Lösung) mit Hilfe einer Fallvorrichtung mit 1—2 ccm einer mehr oder weniger verdünnten Lösung des Katalysators zusammenbrachte und die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung mafs. Sowohl die Fallvorrichtung, wie auch der Apparat für die Gasvolummessung sind von BREIDIG und WALTON¹ beschrieben worden. Alles Methodische, wie z. B. der Einfluß der Schüttelgeschwindigkeit, wurde zuerst nachgeprüft, wobei sich die Methode wieder als gut anwendbar gezeigt hat.

Betreffs der Einzelheiten der Ausführung verweise ich auf die oben erwähnte Arbeit. Alle Versuche wurden im Thermostaten bei $25^{\circ} \pm 0.02$ gemacht.

Versuche mit Kaliumbichromat.

Der erwartete Unterschied in der Wirkung verschieden zusammengesetzter Chromatlösungen wurde in der Tat beobachtet. Die einfachste und grösste Wirkung haben im allgemeinen die Lösungen von Kaliumbichromat gezeigt. Bei allen mefsbaren Verdünnungen geben diese Lösungen eine Reaktion erster Ordnung mit einem kleinen Abfall der Geschwindigkeitskonstante, wie die nachstehenden Beispiele zeigen mögen.

Bedeutung der Bezeichnungen:

$C_{H_2O_2}$ = Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds in Molen pro Liter des Reaktionsgemisches;

$C_{K_2Cr_2O_7}$ = dieselbe für Kaliumbichromat;

v = das bei der Versuchstemperatur und dem Ablesedruck, dem angewandten H_2O_2 , entsprechende, durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmte Endvolum des Sauerstoffs (gemäß der Zersetzung $H_2O_2 = H_2O + O$);

x = das direkt abgelesene, in bezug auf Druck und Temperaturänderungen korrigierte Volum des jeweils im Zeitmomente t entwickelten Sauerstoffgases;

$a = v - x_0$ = die anfängliche Menge des Wasserstoffsuperoxyds im zur Rechnung benutzten Anfangsmomente t_0 , ausgedrückt in Kubikzentimetern Sauerstoff;

k = Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 47, 185. *Zeit. Elektroch.* 9, 114. Siehe auch W. FRAENKEL, Zur chemischen Kinetik des Diazoessigesters. *Dissertation*, Heidelberg 1906.

Parallelversuche					
163			163 a		
$C_{K_2Cr_2O_7} = 0.000120$					
$C_{H_2O_2} = 0.182$ ($v = 48.84$)					
t	$a = 46.56$		t	$a = 45.94$	
	$a - x$	$0.4343 k \cdot 10^4$		$a - x$	$0.4343 k \cdot 10^4$
10	45.7	17.2	10	44.2	16.6
20	42.8	18.0	20	42.5	16.8
42	39.3	17.6	42	39.0	16.9
60	36.6	17.5	61	36.2	17.0
90	32.4	17.4	90	32.3	17.0
120	28.8	17.5	120	28.7	17.1
185	22.3	17.2	187	22.0	17.1
227	18.9	17.2	227	18.9	17.0

Parallelversuche					
175			175 a		
$C_{K_2Cr_2O_7} = 0.000480$					
$C_{H_2O_2} = 0.176$ ($v = 47.4$ ccm)					
t	$a = 40.35$		t	$a = 36.2$	
	$a - x$	$0.4343 k \cdot 10^4$		$a - x$	$0.4343 k \cdot 10^4$
8	35.7	65.7	8	32.0	67.4
16	31.7	65.7	17	27.9	66.9
26	27.8	65.4	27	23.9	66.6
36	23.5	65.2	37	20.6	66.3
46	20.4	64.6	47	17.8	65.4
61	16.6	63.5	62	14.5	64.2
76	13.5	62.4	74	12.3	63.4

Parallelversuche					
159			159 a		
$C_{K_2Cr_2O_7} = 0.00198$					
$C_{H_2O_2} = 0.176$ ($v = 47.5$ ccm)					
t	$a = 32.8$		t	$a = 32.8$	
	$a - x$	$0.4343 k \cdot 10^4$		$a - x$	$0.4343 k \cdot 10^4$
7	22.3	239	7	22.2	242
10	19.05	236	10	18.8	235
13	15.9	230	14	15.2	230
17	13.0	230	18	12.55	226
21	10.7	226	22	10.4	222
26	8.5	222	27	8.30	217
33	6.25	215	34	6.10	212
43	4.15	206	44	4.08	203

Man sieht, daß die Konstanz der Geschwindigkeitskonstante um so besser ist, je verdünnter die Bichromatlösung war; aber auch dort, wo jene einen Gang zeigt, ist er verhältnismäßig unbedeutend.¹ Dagegen weist die Konstante, ausgerechnet nach der Formel zweiter Ordnung, ein starkes Ansteigen auf. Die Abnahme der Geschwindigkeitskonstante deutet darauf hin, daß hier eine Nebenreaktion stattfindet, wobei der Katalysator zersetzt wird. Diese Nebenreaktion könnte eventuell die Reduktion des Bichromats zu Chromiion unter Mitwirkung überschüssigen H⁺-Ions sein. Jedenfalls ist diese Reduktion während des Versuches so unbedeutend, daß sie erstens kaum analytisch nachweisbar war (Tabelle 1)², zweitens, daß sich

Tabelle 1.

Substanz und Konzentration in Mol. pro Liter des Reaktionsgemisches.	ccm Thio-sulfat auf diese Menge	ccm Thiosulfat nach d. Reakt. mit 20 ccm H ₂ O ₂ (0.588 mol.)	Reduz. Menge in %
CrO ₃ — 0.0102	66.45	46.75	29.5
K ₂ Cr ₂ O ₇ — 0.0125	34.0	33.8	0.6
Ein Gemisch aus CrO ₃ 0.0051 und K ₂ CrO ₄ 0.0047.	} 63.88	63.25	0.05
Ein Gemisch aus CrO ₃ 0.0051 und K ₂ CrO ₄ 0.0453.			
	} 44.4	44.5	0.0

Versuch 100.

$$C_{K_2Cr_2O_7} = 0.0006093$$

$$C_{H_2O_2} = 0.421 \quad (v = 159.6 \text{ ccm})$$

$$a = 126.6$$

<i>t</i>	<i>a - x</i>	0.4343 <i>k</i> · 10 ⁴
6	114.3	73.7
11	104.3	76.4
19	90.5	76.7
27 $\frac{1}{2}$	77.4	77.7
36	65.7	79.0
52	48.9	79.4
74	32.6	79.6
95	22.9	78.2
118	16.2	75.7
129	13.7	74.9

} Mittel: 77

¹ Wegen dieses geringen Ganges der Konstanten werde ich im folgenden zum Vergleiche stets nur die Mittelwerte der während der ersten Hälfte (50% Umsatz) der Reaktion erhaltenen Konstanten heranziehen.

² Siehe auch: Вагн, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35, 872.

eine nur entsprechend der Verdünnung kleinere Geschwindigkeitskonstante ergab, wenn man zu dem Reaktionsgemisch, nachdem die ganze vorhandene Menge Wasserstoffsuperoxyd zersetzt war, eine neue kleine Portion konzentrierter H_2O_2 -Lösung zusetzte, um zu prüfen, ob der Katalysator seine Wirksamkeit durch die Reaktion vermindert hatte.

Zu dem Reaktionsgemisch im Versuch 100 (S. 188) wurden nach Beendigung der Reaktion 2 ccm konzentrierter H_2O_2 zugesetzt, so daß die $C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ und $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ die im nachstehenden Versuch 103 angegebenen Werte angenommen haben.

Versuch 103.
 $C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0.000574$ (aus dem Versuche 100)
 $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.075$ ($v = 29.7$)
 $a = 22.5$

t	$a - x$	$0.4343 k \cdot 10^4$
3	21.4	73.3
11	18.7	73.3
18	16.7	72.1
26	14.8	70.3
36	12.7	69.1
46	10.9	68.5

Mittel: 71

Der Mittelwert der Konstante k im Versuch 103, genommen bis zu 50% Umsatz, verhält sich zu derselben GröÙe im Versuch 100 wie die entsprechenden Konzentrationen C des vorhandenen Katalysators $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, also:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{71}{77} = 0.92; \quad \frac{C_1}{C_2} = \frac{574}{609} = 0.94.$$

Die Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds übt einen bemerkenswerten aber verhältnismäßig kleinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf aus, aber nur auf den Gang der Konstanten und nicht auf ihre GröÙe, so daß die Annahme einer Reaktion erster Ordnung auch auf diese Weise bestätigt wird (Versuche 100 (S. 188), 30 und 94 (S. 190).

Bei der Beurteilung der Übereinstimmung der Konstanten in Parallelversuchen muß in Betracht gezogen werden, daß es eben bei dieser Reaktion von großem Einflusse ist, wie das Fallröhrchen mit der Katalysatorlösung in die Wasserstoffsuperoxydlösung fällt,

Versuch 30			Versuch 94		
$C_{K_2Cr_2O_7} = 0.0006093$			$C_{K_2Cr_2O_7} = 0.0006093$		
$C_{H_2O_2} = 0.117$ ($v = 43.8$ ccm)			$C_{H_2O_2} = 0.537$ ($v = 206.5$ ccm)		
$a = 33.3$			$a = 180.8$		
t	$a - x$	$0.4343 \cdot k \cdot 10^4$	t	$a - x$	$0.4343 \cdot k \cdot 10^4$
10	27.8	78.4	12	149.3	69.3
20	23.4	76.6	18	134.8	70.9
30	19.8	75.2	25	119.0	72.7
40	16.7	74.9	36	96.4	75.9
60	12.5	70.9	48	76.7	77.6
70	10.8	69.9	63	56.9	79.7
			79	41.3	81.1

und wie schnell die Flüssigkeiten durchgemischt werden, damit kein lokaler Überschuss an Chromat um das Röhrchen herum vorhanden ist. Besondere Versuche haben gezeigt, daß dieser Einfluß innerhalb der übrigen Versuchsfehler bleibt, wenn das kräftige Schütteln (250—300 Touren pro Minute) nicht später als 5—10 Sekunden nach dem Einfallen des Röhrchens erfolgt.

Jedenfalls sind die Konstanten übereinstimmend genug, um für die betreffende Konzentration des Katalysators quantitativ charakteristisch zu sein; obwohl ich nicht wenige vergebliche Versuche habe machen müssen, bevor ich mich überzeugt hatte, daß die Abweichungen in der Natur der Reaktion liegen und nicht etwa durch methodische Fehler verursacht sind.

Es wurde zuerst untersucht, wie sich die Geschwindigkeitskonstante mit der Konzentration des Bichromats ändert. Die Tabelle 2 enthält die Resultate. Die Geschwindigkeitskonstanten $0.4343 \cdot k \cdot 10^4$ sind die Mittelwerte aus den beobachteten bis zu 50—80 % Umsatz.

(S. Tabelle 2, S. 191.)

Während $C_{K_2Cr_2O_7}$ von 0.0000300 Mol. pro Liter bis 0.00908, d. h. auf das 300fache gesteigert wurde, änderte sich der Quotient $\frac{0.4343 \cdot k \cdot 10^4}{C_{K_2Cr_2O_7}}$ von 15 bis 9.

Eine allmähliche Abweichung von der Proportionalität ist also vorhanden und zwar in dem Sinne, daß die verdünnteren Bichromatlösungen verhältnismäßig wirksamer sind als die konzentrierteren. Das kann seine Ursache darin haben, daß die verdünnteren Lösungen vollständiger elektrolytisch dissoziiert sind, oder daß das Verhältnis zwischen den eventuell im Gleichgewichte befindlichen Molekeln

Tabelle 2.

Nr. des Versuches	Anfangskon- zentration des H_2O_2 , CH_2O_2 Mol. pro Liter	Konzentration des $K_2Cr_2O_7$ $C_{K_2Cr_2O_7}$ Mol. pro Liter	Mittelwerte		$0.4343 k \cdot 10^4$ $C_{K_2Cr_2O_7}$
			0.4343 $k \cdot 10^4$	von 0.4343 $k \cdot 10^4$	
180	0.178	0.0000300	4.25	4.5	15.0
180a	0.178	0.0000300	4.67		
179	0.178	0.0000600	8.5	8.6	14.3
179	0.178	0.0000600	8.6		
163	0.182	0.000120	17.4	17.2	14.3
163a	0.182	0.000120	17.0		
164	0.182	0.000240	32.8	33.7	14.0
164a	0.182	0.000240	34.5		
175	0.176	0.000480	64.7	65.3	13.6
175a	0.176	0.000480	65.9		
58	0.118	0.000783	101.0	100	12.8
59	0.118	0.000783	98.2		
64	0.116	0.000783	100		
176	0.176	0.000960	122.0	123	12.8
176a	0.176	0.000960	123.9		
159	0.176	0.00192	231	231	12.0
159a	0.176	0.00192	229		
160	0.176	0.00192	234		
154	0.174	0.00384	404	394	10.3
145	0.174	0.00384	383		
145a	0.174	0.00384	394		
161	0.180	0.00454	493	480	10.6
161a	0.180	0.00454	466		
162	0.180	0.00908	851	829	9.1
162a	0.180	0.00908	807		

CrO_3 , CrO_4^{2-} , CrO_7^{2-} mit der Verdünnung zugunsten der stärker katalytisch wirkenden verschoben wird, oder daß die verdünnteren Kaliumbichromatlösungen relativ mehr H^+ -Ion enthalten als die konzentrierteren, oder endlich darin, daß der bis zu Chromion reduzierte wenn auch kleine Teil des Katalysators bei konzentrierteren Lösungen größer wird, als bei verdünnteren, was übrigens damit im Einklang zu stehen scheint, daß der prozentige Abfall der Konstante pro Zeiteinheit in ersteren größer als in letzteren ist (Versuche 163, 175 und 159, Seite 187), d. h. bei steigender $K_2Cr_2O_7$ -Konzentration die Geschwindigkeit dieser den Katalysator vernichtenden Reduktion größer wird. Umgekehrt ist es aber, wenn

man den Abfall der Konstante pro H_2O_2 -Umsatz bei verschiedenen $C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$, vergleicht. Pro 60—70 % Umsatz geht nämlich der Abfall der Konstante auch in verdünnteren Lösungen über 10—15 % nicht hinaus, in konzentrierteren schwankt er zwischen 3 und 8 %. Jedenfalls geht aus der Tabelle 2 hervor, daß in nicht zu weiten Intervallen die Geschwindigkeitskonstante nahezu proportional der Konzentration des Bichromations ist, wenn man das Kaliumbichromat als solches in verdünnten wässrigen Lösungen vorhanden annimmt.¹

Versuche mit Kaliummonochromat.

Wie nach Angaben von IHLE zu erwarten war, tritt eine verdünnte Lösung von Kaliummonochromat in keine Reaktionswirkung mit Wasserstoffsperoxyd ein.² Ein Gemisch von $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.117$ Mol. pro Liter ($v = 31.1$ ccm O_2) und $C_{\text{K}_2\text{CrO}_4} = 0.00176$ Mol. gab keine Gasentwicklung. Nach zweistündigem Schütteln hatten sich in der Bürette nur 1.8 ccm O_2 angesammelt. Bei $C_{\text{K}_2\text{CrO}_4} = 0.003132$ wird diese Reaktion eben erst meßbar. Nimmt man immer konzentriertere Lösungen von K_2CrO_4 , dann steigt allmählich die Geschwindigkeitskonstante (indem sie wie beim Bichromat erster Ordnung bleibt), aber nicht proportional der Konzentration des K_2CrO_4 . Sie ist auch in allen Monochromatlösungen viel kleiner, als in einer an Chrom gleichreichen Bichromatlösung, wie Tabelle 3 zeigt.

Tabelle 3.

$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$C_{\text{K}_2\text{CrO}_4}$	0.4343 $k \cdot 10^4$	0.4343 $k \cdot 10^4$ in einer an Chrom gleich reichen Bichromatlösung
0.117	0.001764	0	110
0.127	0.003132	6.7	180
0.117	0.02205	14.4	} Die Reaktion geht unmeßbar schnell
0.122	0.0313	15.9	
0.117	0.05105	23.5	
0.122	0.0674	29.4	
0.127	0.1020	46.0	

¹ Vergl. dagegen: ABEGG und Cox, *Zeitschr. phys. Chem.* 48, 725. Darüber weiter unten.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 22, 120. Die Oxydationspotentiale dieser Lösungen sind nahezu gleich.

Versuche mit Gemischen aus Bi- und Monochromat.

Es ist bis jetzt physikalisch-chemisch noch nicht genügend genau entschieden, wie sich die wässrigen Lösungen des Bichromats von denen des Monochromats unterscheiden, altbekannt ist jedoch, daß Kaliummonochromat schwach alkalisch reagiert. Andererseits hat RIESENFELD¹ beobachtet, daß die H⁺-Ionkonzentration bei der Darstellung der Überchromsäuren von großem Einflusse ist. Um diesen Verhältnissen eventuell näher zu kommen, habe ich auch die katalytische Wirkung der Gemische von Kaliummono- und -bichromat untersucht und zwar in der Weise, daß zu einer konstanten Bichromatlösung nach und nach Kaliummonochromat zugesetzt wurde und umgekehrt.

Tabelle 4 enthält die Versuche, bei welchen zu einer 0.000783 molaren K₂Cr₂O₇-Lösung verschiedene Mengen Monochromat kamen.

Tabelle 4.
 $C_{K_2Cr_2O_7} = 0.000783$
 $C_{H_2O_2} = 0.110-0.150$

$C_{K_2Cr_2O_7}$	0.4843 $k \cdot 10^4$ Mittelwerte aus mehr. Parallelversuchen.
0	100
0.0000552	100
0.000104	100
0.000208	98
0.000813	92
0.000626	78
0.000783	73
0.001566	41.5
0.00313	39.5
0.01564	33.0
0.0313	31.0
0.0674	53.6

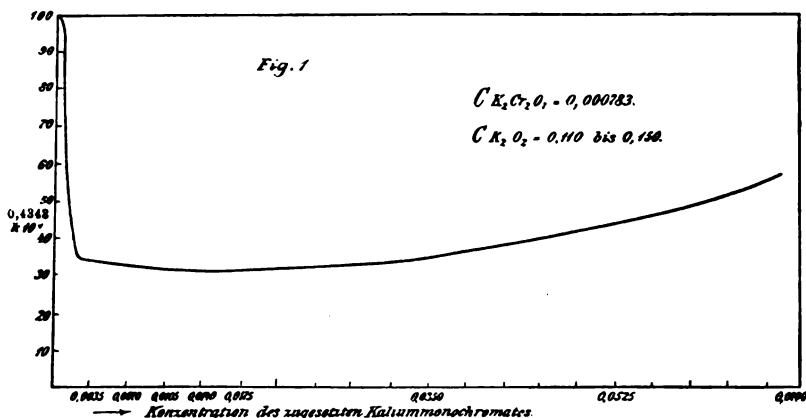
Während der Zusatz von 0.000052—0.000208 Mol. pro Liter Kaliummonochromat scheinbar keinen Einfluß auf die katalytische Wirkung des Bichromats ausübt, wird die Konstante bei weiteren Zusätzen bis 0.0313 Mol. pro Liter von 100 auf 30 erniedrigt und beim Zusatz von 0.0674 Mol. wieder erhöht. Fig. 1 veranschaulicht das Bild.

Fügt man zu einer konzentrierten Lösung des Kaliummonochromats Bichromat zu, dann wird die Konstante auf einmal erhöht, wobei sie jedoch weit unter derjenigen bleibt, welche man bei der zugesetzten Kaliumbichromatkonzentration allein erhalten würde. (Tabelle 5 und 6).

¹ l. c.

Besprechung der Resultate.

Aus allen diesen Versuchen können wir vorläufig schließen, daß die Zusammensetzung der Chromate von großem Einflusse auf ihre katalytische Wirkung ist. Daß es hier nicht nur auf die jeweilige Konzentration des H'- bzw. OH'-Ions der untersuchten Lösungen allein ankommt, geht schon daraus hervor, daß der wirksame Stoff doch das Chrom ist und es liegt deswegen ebenso nahe, den Wirkungsunterschied verschiedener Lösungen auf die Verschiedenheit der darin vorhandenen Molekeln bzw. Ionen $\text{Cr}_2\text{O}_7''$,



CrO_4'' , CrO_3 zurückzuführen. Zunächst wollen wir aber den Reaktionsverlauf im allgemeinen kurz besprechen: In Übereinstimmung mit RIESENFELDS Angaben wurde gefunden, daß die Lösungen von Chromaten beim Zusammenmischen mit überschüssigem Wasserstoff-superoxyd sich rot, oder richtiger, braunrot, in Gegenwart von freien

Tabelle 5.

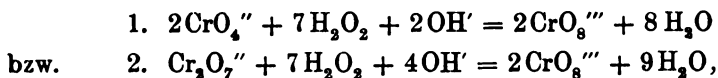
$C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,02205$ $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,117-0,150$		
$C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$	0,4343 $k \cdot 10^4$	$0,4343 k \cdot 10^4$ für dieselbe $C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ allein
0	14.4	—
0.000441	22.0	60
0.001102	37.0	140*
0.00221	66	266*
0.00441	117	466*

Tabelle 6.

$C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,05105$ $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,117-0,150$		
$C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$	0,4343 $k \cdot 10^4$	$0,4343 k \cdot 10^4$ für dieselbe $C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$
0	23.5	—
0.000441	44	60*
0.001102	56.7	140*
0.002205	98	266*

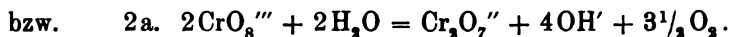
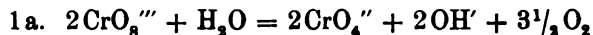
* Interpoliert aus der Tabelle 2.

Säuren dagegen blau färben. Es hat sich nur eine Beobachtung von RIESENFELD nicht bestätigt, nämlich, daß schon bei der Einwirkung von Bichromat allein auf H_2O_2 eine blaue Farbe entsteht, was für meine Resultate nicht ohne Bedeutung wäre, da man nach RIESENFELD annehmen muß, daß die sich in Gegenwart von Monochromat und Bichromat bildenden Überchromsäuren nicht miteinander identisch sind. Ich habe vielmehr bei allen oben angeführten Versuchen beobachtet, daß diese Farben, mit bloßem Auge beurteilt, absolut identisch sind, und daß die blaue Farbe, wie gesagt, nur in Gegenwart von freien Säuren entsteht. Dabei findet bei einem Überschuß an Säure fast vollständige Reduktion bis zum Chromisalz statt und die blaue Farbe geht sehr schnell und unmittelbar in die grüne über. Hat man dagegen so wenig überschüssige Säure, daß nur ein größerer oder kleinerer Teil des anwesenden Chromates reduziert wird, dann färbt sich die Lösung beim Zusammenmischen allerdings blau, jedoch bleibt die blaue Farbe nur einige Minuten (je nach den Konzentrationsverhältnissen) bestehen und geht in die für die katalytische Reaktion charakteristische braunrote über. Dieser Unterschied in unseren beiderseitigen Beobachtungen ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß RIESENFELD mit sehr konzentrierten Lösungen operierte, wo die Katalyse ebenso schnell verläuft, wie die dabei stattfindende Nebenreduktion, so daß in dem Augenblicke, wo die blaue Reduktionsfarbe verschwindet, auch fast die ganze vorhandene Menge Wasserstoffsperoxyd katalytisch zersetzt worden ist. Am Anfang und während dieser sehr schnell verlaufenden Reaktion sieht man eine Mischfarbe von blau und braunrot, am Ende eine solche von rotgelb (Bichromat) und grün (Chromion).¹ Aus dem Gesagten folgt, daß sowohl bei Bichromat, wie bei Monochromat und allen dazwischen liegenden Mischungen immer eine und dieselbe Überchromsäure als Zwischenprodukt entsteht und zwar wahrscheinlich die in den RIESENFELDSchen roten Perchromaten enthaltene Säure H_3CrO_8 resp. ihr Anion CrO_8''' nach den stöchiometrischen Gleichungen:

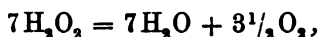


¹ Durch denselben großen Konzentrations- resp. Zustandsunterschied ist wahrscheinlich zu erklären, daß sich bei RIESENFELD in einem Gemische von Bichromat und Wasserstoffsperoxyd bei 0° die Krystalle von blauen Perchromaten bildeten.

welche dann unter Zurückbildung des Mono- bzw. Bichromats zerfällt.



Durch Addition der Gleichungen 1 und 1a, oder 2 und 2a erhält man:



als Bilanz der katalytischen Wirkung.

Es ist klar, daß die Reaktion tatsächlich nicht direkt nach diesen Schemata verläuft, weil sie ja erster Ordnung gefunden worden ist, höchstwahrscheinlich ist es dagegen, daß die Oxydation des Chromats bis zur Überchromsäure und der Zerfall der letzteren die Hauptstufen der Katalyse sind, deren jede für sich in mehreren schnell aufeinander folgenden Stufen verlaufen kann.

In einer der späteren Mitteilungen hoffe ich die theoretische Behandlung dieser Reaktion geben zu können. Alle bis jetzt gewonnenen Resultate sprechen aber dafür, daß von beiden Hauptstufen die erste — die Oxydation der Chromate bis zur Überchromsäure — meßbar langsam und die zweite — Zerfall der Überchromsäure — relativ sehr schnell verläuft, so daß die erste Stufe die für die Ordnung und totale Geschwindigkeit der Reaktion maßgebende Stufe ist. Was aber den speziellen Reaktionsmechanismus anbelangt, können wir nichts Bestimmtes sagen, solange wir die wirkliche Zusammensetzung der Chromate, d. h. ihren Dissoziations- und Gleichgewichtszustand nicht mit in Betracht ziehen.¹

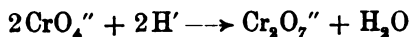
Darüber gibt es aber zwei sehr verschiedene Ansichten. Auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen der Chromate und freien Chromsäure² hat OSTWALD³ angenommen, daß die freie Chromsäure nicht die schwache Säure H_2CrO_4 , sondern die starke, in verdünnten Lösungen vollständig elektrolytisch in 3 Ionen $2\text{H}'$ und $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ dissoziierte Säure $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ist. Diesen Schluß hat er durch Ge-

¹ Bei der Berücksichtigung dieser Faktoren (hauptsächlich des letzteren) wird sich wahrscheinlich die Tatsache erklären lassen, daß die katalytische Wirkung des Kalimchromates auf die Reaktion zwischen Bromsäure und Jodwasserstoff sich nichtproportional der Konzentration des zugesetzten Kaliummonochromates (bei konstanter Menge Essigsäure) erwies. SCHILOFF, *Zeitschr. phys. Chem.* 27, 513.

² WALDEN, *Zeitschr. phys. Chem.* 2, 71.

³ OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* 2, 78.

frierpunktsmessung bestätigt. Die Tendenz der Bildung von $\text{Cr}_2\text{O}_7^{''}$ -Ion aus $\text{CrO}_4^{''}$ -Ion nach der Gleichung



soll so groß sein, daß sie sogar die alkalische Reaktion des Kaliumchromats verursacht.

Zu einem ganz anderen Schlusse sind ABEGG und Cox¹ gekommen auf Grund der Untersuchung der Lösungen, bei welchen das feste neutrale Quecksilberchromat im Gleichgewichte mit festem basischen ist. Nach diesen Forschern ist eben das Ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{''}$ das unbeständigste in verdünnteren wässerigen Lösungen, so daß schon eine 0.01 molare Kaliumbichromatlösung zu 99% in die $\text{CrO}_4^{''}$ -Ion und Chromsäureanhydrid CrO_3 , gemäß der Gleichung



zerfallen sein soll.

Wenn die eine oder andere Hypothese an und für sich die Oxydation der Chromate durch Wasserstoffsperoxyd nicht vollständig erklären kann, wozu noch unter anderem die Kenntnis der Oxydationspotentiale dieser beiden Oxydationsmittel und ihrer Abhängigkeit von der H' - bzw. OH' -Ionkonzentration gehört, so haben doch meine Versuche deutlich gezeigt, daß diese Oxydation bzw. die katalytische Wirkung verschiedener Chromatlösungen eine Funktion ihrer Zusammensetzung ist, und es liegen wenigstens keine prinzipiellen Hindernisse vor, diese Funktion mehr oder weniger genau zu bestimmen. Dazu gehört aber in erster Linie genaue und sichere Kenntnis des Gleichgewichtszustandes dieser Lösungen. Man kann jedoch schon aus den von mir mitgeteilten Resultaten sehen, daß sie mit den ABEGG-Cox'schen Schlüssen nicht in Einklang zu bringen sind.

Die konzentrierteste von mir untersuchte Bichromatlösung war nämlich 0.00908 molar und müßte daher nach ABEGG und Cox das Chrom wenigstens zu 99% als $\text{CrO}_4^{''}$ -Ion neben der gleichen Anzahl CrO_3 -Molekeln enthalten. Nimmt man an, daß diese beiden Molekelgattungen katalytisch ungefähr gleich wirksam sind, dann hätten auch die Monochromatlösungen in denselben Verdünnungen nur etwas schwächer (wegen der Anwesenheit von OH' -Ion) wirken sollen, was auffallenderweise nicht der Fall ist. (Tabelle 3 S. 192). Ebenso sollte der Zusatz von Monochromat zu Bichro-

¹ ABEGG und Cox, *Zeitschr. phys. Chem.* 48, 725.

mat vielmehr beschleunigend als hemmend wirken. (Tabelle 4 S. 193). Es würde dann nur anzunehmen bleiben, daß eben das Chromsäureanhydrid so leicht oxydierbar ist, daß seine Konzentration die Hauptrolle spielt. Danach müßte eine in bezug auf Gesamtchrom mit der betreffenden Bichromatlösung gleichkonzentrierte Lösung des Chromsäureanhydrids, d. h. eine gleichmolare Chromsäurelösung dieselbe Wirkung haben. Die von mir ausgeführte¹ Untersuchung solcher Lösungen hat nun aber gezeigt, daß auch das absolut nicht der Fall ist.

Die OSTWALDSche Hypothese dagegen scheint zu meinen katalytischen Versuchen besser zu passen, wenn man annimmt, daß eben Bichromation das hauptsächlich wirksame ist, — nur dürfte sie noch nicht für bewiesen gelten, solange besonders die Resultate von ABEGG und COX daneben als richtig bestehen bleiben. Im Laufe dieser Untersuchung ist mir aber ein bedeutender prinzipieller Fehler in der letztgenannten Arbeit aufgefallen² und dadurch, wie auch durch das Bedürfnis einer vollständigeren Kenntnis der Zustandsverhältnisse der Chromsäure und ihrer Salze zwecks Aufklärung ihrer katalytischen Wirkung veranlaßt, habe ich die quantitative Untersuchung dieser Stoffe in wässrigen Lösungen unternommen, worüber ich nächstens berichten werde, um dann wieder auf die Wasserstoffsperoxydkatalyse zurückzukommen, wobei ich mir die analoge Untersuchung anderer mit Chromaten verwandten Verbindungen, wie Molybdate, Wolframate und Vanadate z. B., vorbehalte.

Zusammenfassung.

Die in dieser ersten Mitteilung enthaltenen Resultate lassen sich folgendermaßen kurz zusammenfassen:

1. Die Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds unter Einwirkung von verdünnten Chromatenlösungen ohne überschüssige Säure ist eine rein katalytische Reaktion.
2. Die Reaktion ist erster Ordnung.
3. Die katalytische Wirkung des Kaliumbichromates (die Geschwindigkeitskonstante) ist annähernd proportional seiner Kon-

¹ Die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds unter Einwirkung freier Chromsäure hat einen so eigentümlichen Reaktionsverlauf gezeigt, daß ich darüber besonders berichten werde. Der experimentelle Teil ist im großen und ganzen schon abgeschlossen.

² Derselbe wird demnächst von diesen Autoren selbst berichtet werden.

zentration mit regelmässiger nicht grosser Abweichung von der Proportionalität zugunsten verdünnterer Lösungen.

4. Die katalytische Wirkung der Kaliummonochromatlösungen ist eine sehr viel schwächere, als die der Bichromatlösungen.

5. Die katalytische Wirkung der Gemische aus Kaliumbi- und monochromatlösungen ist eine kompliziertere Funktion der Zusammensetzung dieser Gemische.

6. Zur Aufklärung der katalytischen Wirkung der Chromate bedarf man in erster Linie der Kenntnis ihres Zustandes in wässrigen Lösungen.

7. Aus dem darüber Vorhandenen paßt die OSTWALDSche Annahme zu meinen Resultaten, mit den ABEGG-Coxschen Schlüssen sind sie dagegen nicht in Einklang zu bringen.

Heidelberg, Chemisches Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Januar 1907.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut
für anorganische Chemie der Universität Göttingen.

XLI.

Über die Legierungen des Silbers mit Blei und Zinn.

Von

G. J. PETRENKO.

Mit 3 Figuren im Text und 2 Tafeln.

Diese Legierungen sind schon oft untersucht worden. Die erste thermische Untersuchung derselben haben HEYCOCK und NEVILLE¹ ausgeführt. Sie fanden, daß die Schmelzkurven dieser Legierungen aus zwei Ästen bestehen. Beide Schmelzkurven sind einander sehr ähnlich.

Ungefähr bei 50 Atomprozent Blei und Zinn haben die Kurven einen Wendepunkt. Da HEYCOCK und NEVILLE nur den Anfang der Krystallisation, besonders dort, wo das Silber sich mit der Schmelze im Gleichgewicht befinden muß, beobachtet haben, so ist die Frage, ob das Silber mit Blei und Zinn Verbindungen bildet, noch unentschieden. HERSCHKOWITSCH² nimmt auf Grund seiner Bestimmungen des Potentials der Silber-Zinnlegierungen die Verbindung Ag_3Sn an und MAEY³ nimmt auf Grund seiner Bestimmungen des spezifischen Volumens die Verbindung Ag_2Sn an.

Bekanntlich kann man aber weder nach der Methode von HERSCHKOWITSCH, noch nach der Methode von MAEY sicher entscheiden, ob zwei Metalle Verbindungen miteinander eingehen. VAN LAAR⁴ versuchte die Schmelztemperaturen der Silber-, Blei- und Silber-Zinnlegierungen nach einer von ihm aufgestellten Formel zu berechnen. Während die für die Quecksilber-Zinnlegierungen⁵

¹ *Philosophical Transactions*, Serie A, 189 (1897), 58.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 28.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 52.

⁴ Versl. Kon. Acad. Wet. Amsterdam, Juni 1903.

⁵ Versl. Kon. Acad. Wet. Amsterdam, 11. Februar 1903.



Fig. 10.
35,5% Sn, gewöhnlich abgekühlt.
68fache Vergrößerung.
Geätzt mit $H_2O_2 + NH_3$.



Fig. 11.
45% Sn, gewöhnlich abgekühlt.
200fache Vergrößerung.
Geätzt mit $NH_3 + H_2O_2$.



Fig. 12.
26,9% Sn, nach langsamer Abkühlung
abgeschreckt bei 480° . 68fache Vergrößerung.



Fig. 13.
30% Sn, in 36 Stunden von $450-200^\circ$.
68fache Vergrößerung.
Geätzt mit $NH_3 + H_2O_2$.



Fig. 14.
50% Sn, langsam abgekühlt.
68fache Vergrößerung.
Geätzt mit HCl.



Fig. 15.
55% Sn, gewöhnlich abgekühlt.
68fache Vergrößerung.
Geätzt mit HCl.



Fig. 16.
90% Sn, gewöhnlich abgekühlt.
68fache Vergrößerung.
Geätzt mit verdünnter HCl.



Fig. 17.
25% Sn, nach langsamer Abkühlung
abgeschreckt bei 480° . 68fache Vergrößerung.
Geätzt mit $NH_3 + H_2O_2$.

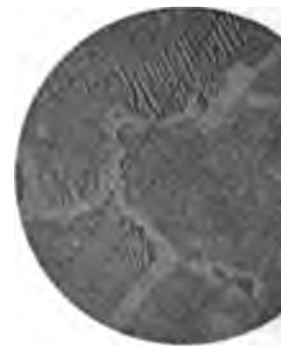
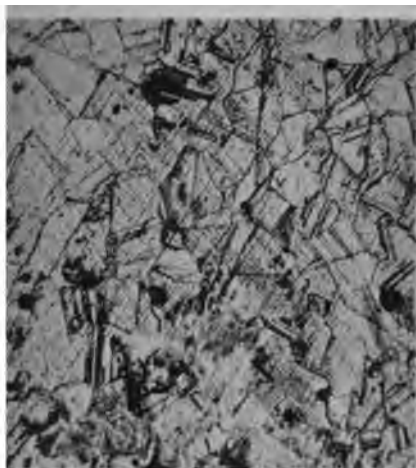


Fig. 18.
25% Sn, sehr langsam abgekühlt
68fache Vergrößerung.
Geätzt mit $(H_2O_2 + NH_3)$.

Petrenko.

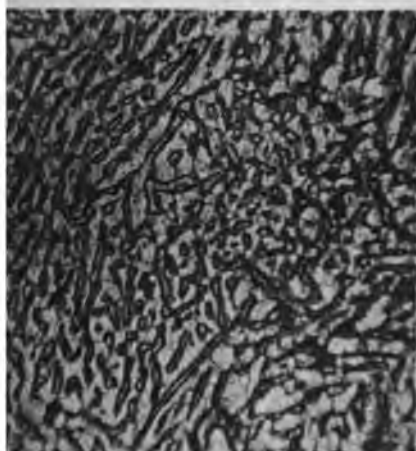
Geogr. Institut der Univ. Wien, Wien, 1909



11% Si + 98,99% Cu. 4 Stunden auf 800° erhitzt, normal abgekühlt. 300fache Vergrößerung. Geätzt mit HNO₃.



Fig. 2. 19,58% Si + 80,42% Cu. Normal abgekühlt. 68fache Vergrößerung. Geätzt mit HNO₃.



94% Si + 99,66% Cu. Abgeschreckt bei 775°. 300fache Vergrößerung. Geätzt mit HNO₃.

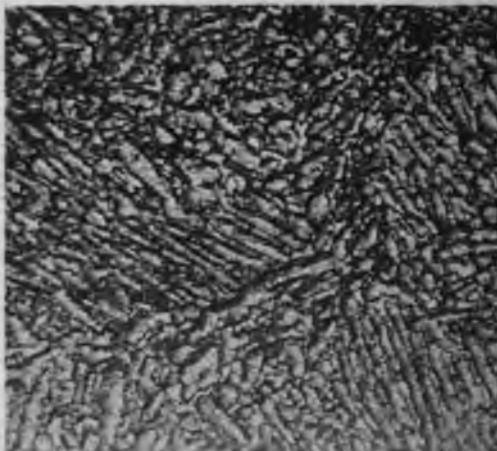


Fig. 4. 7,58% Si + 92,42% Cu. Abgeschreckt bei 775°. 68fache Vergrößerung. Geätzt mit HNO₃.



14% Si + 92,66% Cu. 5 Stunden auf 800° erhitzt, abgeschreckt. 300fache Vergrößerung. Geätzt mit HNO₃.

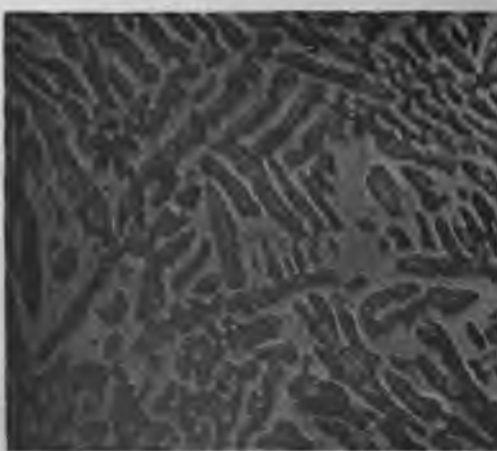
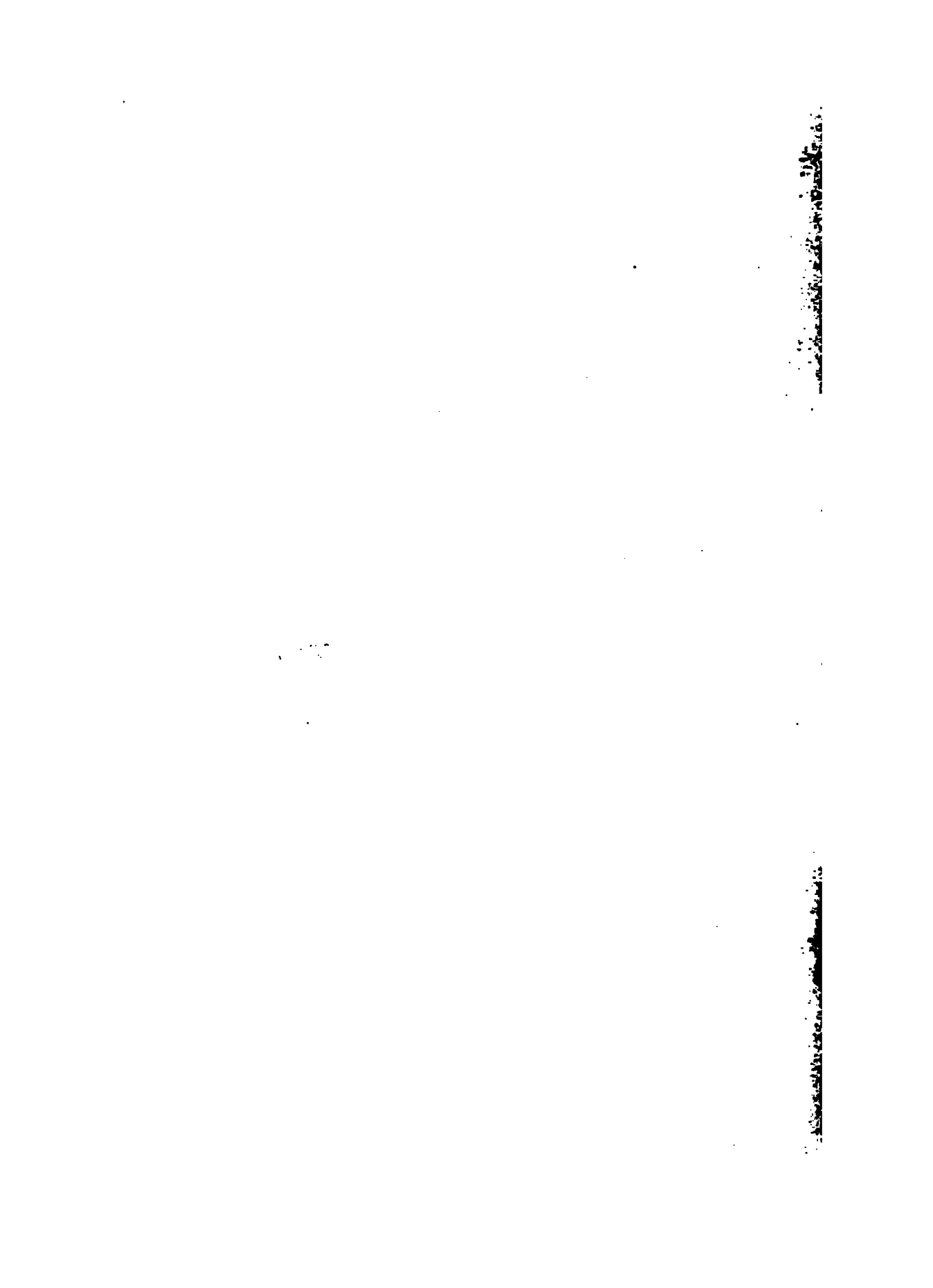


Fig. 6. 7,34% Si + 92,66% Cu. Normal abgekühlt. 68fache Vergrößerung. Geätzt mit HNO₃.

111.

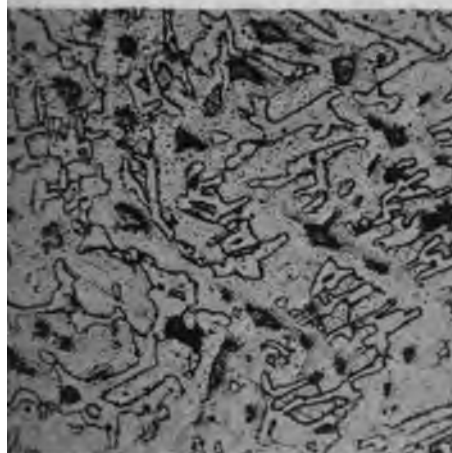




7. 7,58% Si + 92,42% Cu. Normal abgekühlt.
68fache Vergrößerung. Geätzt mit HNO_3 .



Fig. 8. 7,83% Si + 92,17% Cu. Normal abgekühlt.
200fache Vergrößerung. Geätzt mit HNO_3 .



9. 6,85% Si + 93,15% Cu. Normal abgekühlt.
68fache Vergrößerung. Geätzt mit HNO_3 .



Fig. 10. 6,12% Si + 93,88% Cu. Normal abgekühlt.
68fache Vergrößerung. Geätzt mit HNO_3 .



11. 4,99% Si + 95,01% Cu. Normal abgekühlt.
68fache Vergrößerung. Geätzt mit HNO_3 .

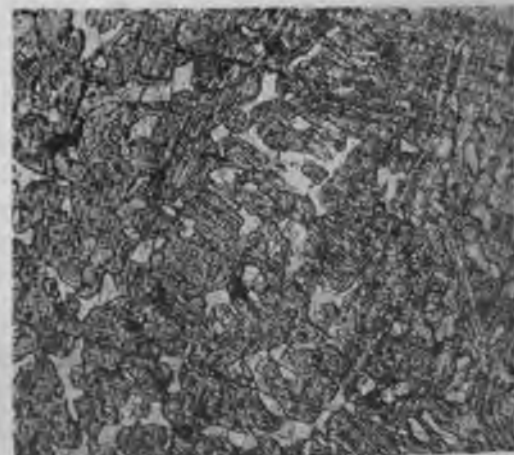


Fig. 12. 9,70% Si + 90,21% Cu. Normal abgekühlt.
68fache Vergrößerung. Geätzt mit HNO_3 .

nach der Formel von VAN LAAB berechnete „ideale“ Schmelzkurve mit der von VAN HETEREN¹ beobachteten gut übereinstimmt, weichen bei den Blei-Silber- und Zinn-Silberlegierungen die sogenannten idealen Schmelzkurven stark von den von HEYCOCK und NEVILLE direkt beobachteten ab. BAKHUIS ROOZEBOOM² sagt daher, es müssen in diesen Legierungen entweder Änderungen in der Molekülgröße der gelösten Komponenten, oder Bildung von Mischkrystallen oder beides angenommen werden. Da das Silber zur selben Gruppe des periodischen Systems gehört wie das Gold, müßte man erwarten, daß es, ebenso wie das Gold,³ mit Blei und Zinn Verbindungen bildet.

Die oben besprochenen Gründe schienen mir hinreichend zu sein, um diese Legierungen noch einmal nach der von Prof. TAMMANN⁴ ausgebildeten Methode zu untersuchen.

Die Blei-Silberlegierungen.

Zu jeder thermischen Bestimmung wurden beide Metalle in einer Gesamtmenge von 30 g unter pulverisierter Kohle zusammengesmolzen. Analysen ergaben, daß das Blei hierbei nicht oxydiert wurde. Zur Entscheidung der Frage, ob Blei und Silber eine Verbindung geben, erwies sich eine Untersuchung von 11 Konzentrationen als genügend. In Tabelle 1 und Figur 1 sind die Resultate graphisch dargestellt.

Tabelle 1. Pb-Ag.

Bleigehalt der Legierungen Gew.-%	Temp. der Knicke	Eutektische Krystallisation	
		T in °	Zeitdauer in Sek.
100 ✓	327 ✓	— ✓	— ✓
98.5	313	305	150
95.0	—	305	275
93.0	—	304	240
90.0	460	305	210
80.0	535	305	180
70.0	581	301	155
50.0	648	301	110
33.3	737	301	80
15.0	875	301	40
5.0	940	305	20
0.0	961.5	—	—

¹ VAN LAAB, Sechs Vorträge über das Thermodyn. Potential, S. 90, (1906).

² Heterogen. Gleichgew. II, S. 383. 303.

³ R. VOGEL, *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 11; 46 (1905), 60.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 289.

Das Zustandsdiagramm der Silber-Bleilegierungen besteht aus zwei Kurven (*AB* und *BC*), die sich im eutektischen Punkt *B* bei 303.3° schneiden. Dieselbe eutektische Temperatur fanden HERCOCK und NEVILLE, aber sie verfolgten sie nur bis 62% Blei; wie auf dem Diagramm zu sehen ist, wurde von mir noch bei 5% Blei und

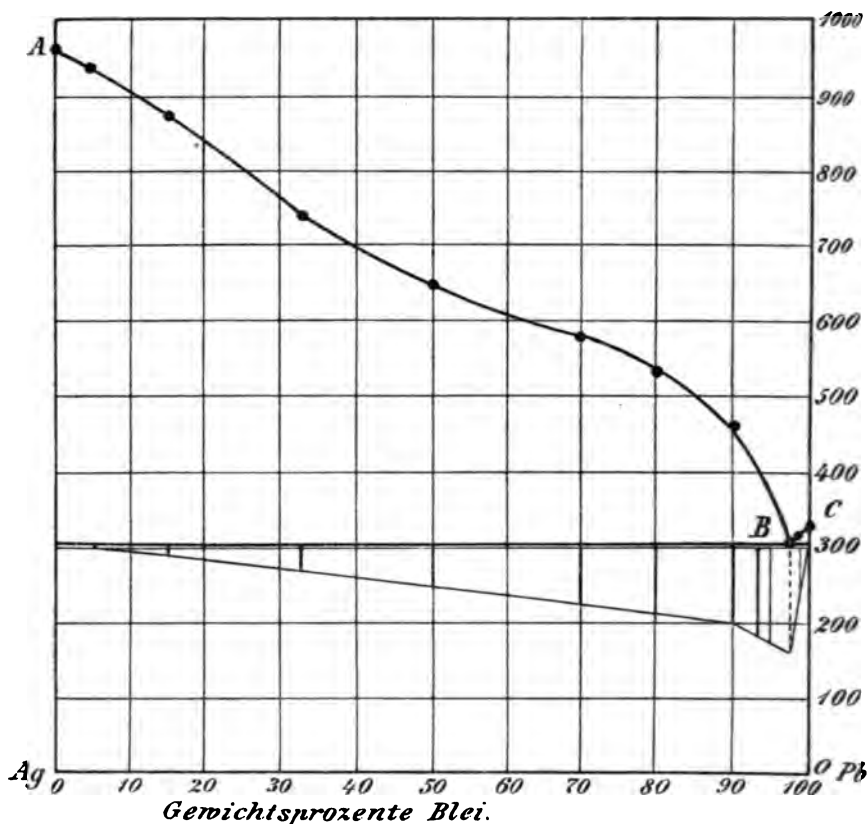


Fig. 1.

95% Silber ein Haltepunkt mit einer Krystallisationsdauer von 20 Sekunden beobachtet. HERCOCK und NEVILLE erwähnen in ihrer Arbeit eine Eigentümlichkeit der Silber-Bleilegierungen: sie beobachteten im Konzentrationsintervall von 90—96% Blei zwei Schichten. Durch meine Beobachtungen wird dieses nicht bestätigt. Allerdings findet man auf den Abkühlungskurven der Legierungen mit 95 und 93% Blei nur einen Haltepunkt bei 303° und keinen Knick. Doch krystallisiert in diesem Konzentrationsintervall, wie aus dem steilen Verlauf der Schmelzkurve zu ersehen ist, sehr

wenig Silber primär. Daher ist der thermische Effekt der primären Krystallisation so gering, daß er schwer zu beobachten ist. Gegen eine unvollständige Mischbarkeit von Blei und Silber spricht auch das Ergebnis der mikroskopischen Untersuchung. Auf der Schlißfläche der Legierungen mit 93 und 95 % Blei sieht man Dendriten oder kleine Sterne primär ausgeschiedenen Silbers. Auf dem oberen Teil des Schliffes sieht man zuweilen mehr Silberkrystalle als auf dem unteren Teil, was man durch eine teilweise Saigerung erklären kann. Da das Silber das leichtere Metall ist, so steigen seine Krystalle an die Oberfläche, besonders wenn die Schmelze nicht genügend gerührt wird. Legierungen mit einem hohen Silbergehalt, nämlich mit 85 und 95 % Silber, versuchte ich ganz langsam über der Flamme eines Brenners zu kühlen, um festzustellen, ob sich Mischkrystalle bilden. Durch eine ganz langsame Kühlung vom Beginn der Krystallisation bis auf 260 oder 280° wurde die Struktur der Legierungen gar nicht geändert: man sieht auf der Schlißfläche primär ausgeschiedene Silberkrystalle, umgeben von einem Eutektikum, dessen Menge von der Abkühlungsgeschwindigkeit nicht abhängt. Nach längerem Stehen an der Luft werden die silberreichen Legierungen gleichmäßig blau, was man wahrscheinlich folgendermaßen erklären kann: beim Schleifen der Silber-Bleilegierungen wird die Schlißfläche mit einer ganz dünnen Schicht Blei, als dem weicheren Metall, bedeckt. Diese Schicht oxydiert sich an der Luft und verursacht die Blaufärbung. Zur mikroskopischen Untersuchung wurden die Schliße mit drei Ätzmitteln geätzt: mit verdünnter Salpetersäure, mit Natronlauge und mit salsaurer Jodkaliumlösung. Die beiden letzteren Lösungen eignen sich besonders gut zur Untersuchung des Eutektikums, das eine feinkörnige Struktur hat, und in welchem man die Silberkrystalle als kleine helle Punkte erkennen kann.

Auf den Ast *BC* krystallisiert primär Blei, welches man unter dem Mikroskop nachweisen kann; auf dem Schliß mit 98.5 % Blei kann man die primären Bleikrystalle in Form langer Fasern sehen, welche etwas tiefer liegen als das sie umgebende Eutektikum. Das letztere ist härter als reines Blei. Auf dem Ast *AB* befindet sich die Schmelze im Gleichgewicht mit reinem Silber, da nach einer graphischen Extrapolation die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation beim reinen Silber Null wird. Nach Beendigung dieser Untersuchung erschien eine Arbeit¹ über diese Legierungen von

¹ *Metallurgie* 3, 1—11.

K. FRIEDRICH, welcher sogar bis 99% Ag ein Eutektikum gefunden hat. Da eine Verbindung des Silbers mit Blei und Mischkrystalle ausgeschlossen sind, so muß die Abweichung der beobachteten Schmelzkurve von der idealen einer Veränderung des molekularen Zustandes eines der Metalle oder beider zugeschrieben werden.

Genauerer darüber, welche Form die Schmelzkurven annehmen, wenn man voraussetzt, daß die Größe der Moleküle einer der Komponenten in der Lösung sich ändert, findet man bei BAKHUIS ROOZEBOOM.¹

Die Zinn-Silberlegierungen.

Die Legierungen wurden ebenso hergestellt, wie in der vorhergehenden Arbeit. Die Resultate der Beobachtungen sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt und in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Tabelle 2. Ag-Sn.

Zinngehalt der Legierungen		Temp. der Knicke	Eutektische Krystallisation				Umwandlung	
Gew.-%	At.-%		T in °	Zeitdauer in Sek.	T in °	Zeitdauer in Sek.	T in °	Zeitdauer in Sek.
0	0	961.5	Smp. des Silbers bei Krystallisationszeit 110 Sek.					
5.0	4.55	925						
10.0	9.16	879						
13.0	11.68	851						
*15.0	13.79	825						
18.0	16.57	780						
*20.0	18.48	752	480	10				
*22.0	20.34	730	478	20			232	30
*23.0	21.32	715	482	30	200(?)	40	232	40
*25.0	23.21	685	482	50	220	60	229	60
*26.87	25.00	667	480	70	220	80	332	80
*30.0	27.97	630	478	65	218	120	228	70
35.5	33.29	577	480	60	220	160	230	60
40.0	37.68	550	480	40	222	240	230	40
45.0	42.57	519	483	30	221	280	233	30
50.0	47.56	484	480	10	221	300	232	15
*52.0	49.58	479			220	320		
55.0	52.86	465			221	340		
70.0	67.76	428			222	500		
90	89.08	307			219	625		
96.5	96.15	221			221	710		
99.0	98.89	229			221	160		
100.0	100.0	232	Smp. des Zinns bei Krystallisationszeit 425 Sek.					

¹ Heterogene Gleichgewichte II, S. 304—308.

Die Abkühlungskurven der Legierungen, welche in der Tabelle mit einem Sternchen bezeichnet sind, wurden mehrfach unter denselben Bedingungen mit dem gleichen Resultat aufgenommen. Wie wir sehen, besteht die Schmelzkurve aus den zwei Ästen *AB* und *BC*. Während der Ast *BC* eine Gerade ist, hat der Ast *AB* eine etwas

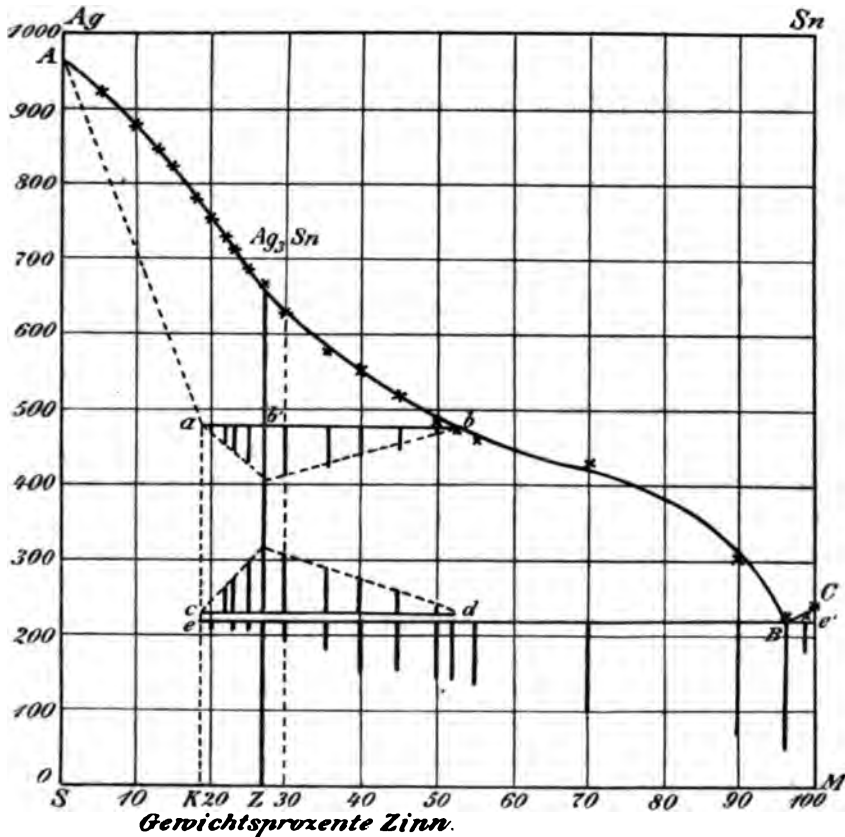


Fig. 2.

ungewöhnliche Form, wie auch schon HEYCOCK und NEVILLE¹ gefunden haben, deren Koordinaten der Schmelzkurve fast ganz mit meinen übereinstimmen. Der Unterschied beträgt nie mehr als 5°.

Außer den erwähnten zwei Ästen enthält das Zustandsdiagramm der Silber-Zinnlegierungen drei horizontale Linien, nämlich *ab* bei 480°, *cd* bei 232° und *ee'* bei 220°. Das Diagramm Fig. 2 stellt die bei gewöhnlicher Abkühlungsgeschwindigkeit, d. h. ungefähr 0.5

¹ l. c.

bis 1° in der Sekunde, erhaltenen Resultate dar. Nach dem Diagramm kann man vier Gruppen von Legierungen unterscheiden, aber nach der mikroskopischen Untersuchung muß man sie in folgende sechs Gruppen einteilen, weil bei der bezeichneten Abkühlungsgeschwindigkeit die Krystallisation sich nicht entsprechend dem Gleichgewicht vollzieht.

1. Gruppe der Legierungen mit 0—5% Zinn.

Auf der Schlißfläche sieht man von feinen Linien begrenzte Polygone. Die Abkühlungsgeschwindigkeit hat nur einen geringen Einfluß auf die Struktur: auf den Schlißen der unter gewöhnlichen Bedingungen gekühlten Reguli sind die Polygone makroskopisch, während bei langsamer Abkühlung bis zum Ende der Krystallisation und darauffolgender schneller Kühlung die Polygone bedeutend kleiner sind (Fig. 1 Tafel I). Diese Eigentümlichkeit kann man auch am reinen Silber beobachten.

2. Gruppe der Legierungen mit 5—17% Zinn.

Die Struktur, welche diese Legierungen erhalten, wenn sie mit einer Geschwindigkeit von 1° in der Sekunde gekühlt werden, ist in Fig. 2 auf Tafel I abgebildet. Auf dem Photogramm sieht man zwei Strukturelemente, ein dunkles silberreiches und ein helles zinnreiches. Dieses Bild erhält man bei einer Ätzung des Schlißes mit einer ammoniakalischen Lösung von zweiprozentigem Wasserstoff-superoxyd. Nach einer Ätzung mit verdünnter Salpetersäure sieht man dieselben zwei Strukturelemente, aber das innere ist weiß, und das dieses umgebende schwarz. Wenn man aber diese Legierungen bis zu verschiedenen Temperaturen zwischen 700 und 200° langsam abkühlt und dann abschreckt, so sieht man auf den Schlißen homogene Polygone wie in Figuren 3 und 4 auf Tafel I. Um mich davon zu überzeugen, daß in dieser Gruppe von Legierungen keine Reaktionen im festen Zustande stattfinden, machte ich mit Proben, welche 13 und 15% Zinn enthielten, folgende Versuche: Die Reguli wurden über einer Flamme langsam (2—3 Stunden) innerhalb des Krystallisationsintervalls gekühlt und darauf bei 650° , 450° und 200° abgeschreckt. Auf den Schlißflächen der so behandelten Reguli sieht man nach der Ätzung mit verdünnter Salpetersäure dunkle und weiße Polygone, was von der verschiedenen Orientierung der Krystallflächen, welche verschieden geätzt werden, abhängt. Schließlich wurden die Reguli dieser Gruppe wieder bis 650° oder 700°

erhitzt und unter den gewöhnlichen Bedingungen gekühlt. Hierdurch wurde ihre Struktur nicht verändert.

Offenbar haben wir es hier mit Mischkrystallen zu tun, deren Inhomogenität daher rührt, daß die Reaktion zwischen den Mischkrystallen und der Schmelze bei den gewöhnlichen Abkühlungsbedingungen nicht zu Ende verläuft,¹ wie auf Fig. 2 Tafel I zu sehen ist. Da die Feststellung der Temperatur des Endes der Krystallisation hier auf Schwierigkeiten stößt, so wurde die Lage der Kurve *Aa* im Gleichgewichtsdiagramm Fig. 3 durch Abschreckungsversuche festgelegt. Im Diagramm Fig. 2, welches den Vorgang der Krystallisation unter den gewöhnlichen Bedingungen der Abkühlung darstellt, wurden die Punkte *A* und *a* durch eine Gerade verbunden.

3. Gruppe der Legierungen mit 17—27 % Zinn.

Die nach dem gewöhnlichen Verfahren gekühlten Reguli dieser Gruppe enthalten nicht weniger als drei Strukturelemente, wie auf dem Photogramm Fig. 5 der Legierung mit 20 % Zinn zu sehen ist. Die primär ausgeschiedenen dunklen Sterne und Dendriten sind silberreiche Mischkrystalle. Sie sind von einem weissen zinnreicheren Element umgeben. Das letztere enthält noch ein Strukturelement, welches auf dem Photogramm Fig. 6 eines Schliffes mit 23 % Zinn zu sehen ist. Dieses gestreifte Element besteht aus nach gewissen Richtungen hin orientierten, hellen und dunklen Krystallen. Seine Struktur wird erst bei starker Vergrößerung (600 fach) aufgelöst. Das gestreifte Element wird nur nach dem Ätzen mit ammoniakalischer Wasserstoffsperoxydlösung sichtbar, man könnte dasselbe daher auch ein „verstecktes Element“ nennen. Das in unregelmäßig geformten Stücken verstreute weisse Element, welches vom gestreiften Element umgeben ist, hat offenbar dieselbe Zusammensetzung wie die hellen Krystalle. Man darf es nicht mit dem weissen, dunkelumränderten Element auf Fig. 6 verwechseln, welches nach längerer Behandlung mit einer ammoniakalischen Lösung von Wasserstoffsperoxyd ganz dunkel wird. Dieses ist silberreicher. Bei einem Vergleich von Fig. 6 (23 % Sn) und Fig. 7 Tafel I (25 % Sn) bemerken wir, daß das dunkelumränderte Element mit zunehmendem Zinngehalt abnimmt und bei 26.9 % Zinn (Fig. 9) ganz verschwindet. Ich möchte noch bemerken, daß alle Schliffe mit

¹ HÖTTNER und TAMMANN, Über Antimon-Wismutlegierungen, *Z. anorg. Chem.* 44 (1905), 132.

18—26.9 % Zinn noch Reste vom Eutektikum *B* (96.5 % Zinn und 3.5 % Silber) enthalten, welches nach einer Ätzung mit verdünnter Salzsäure sichtbar wird, da eine ammoniakalische Lösung von Wasserstoffsuperoxyd das Eutektikum *B* nicht angreift.

Wenn die Legierungen dieser Gruppe innerhalb des Kristallisationsintervalles langsam gekühlt und darauf schnell auf Zimmertemperatur gebracht werden, so sieht man auf den Schlißflächen dieser Reguli von feinen Linien begrenzte Polygone, wie auf Fig. 8 (23 % Zinn, abgeschreckt bei 490°). Dieselbe Struktur haben die Reguli mit 20 % Zinn (abgeschreckt bei 575°), mit 22 % Zinn (abgeschreckt bei 500°) und auch mit 26.9 % Zinn (abgeschreckt bei 480°). Nach langsamer Kühlung der Legierungen dieser Gruppe innerhalb des Temperaturintervalles von 480 bis 200° sieht man auf den Schlißen zwei Strukturelemente (Figg. 17 und 18 Tafel II).

4. Gruppe der Legierungen mit 27—52 % Zinn.

Diese Gruppe wird auch durch das Vorhandensein von drei Strukturelementen gekennzeichnet. Charakteristisch für diese Legierungen ist, daß in den unter den gewöhnlichen Bedingungen gekühlten Proben die langen Krystalle immer umhüllt sind. Diese Umhüllung ist auf Fig. 9 (26.9 % Sn), auch auf Fig. 10 (35.5 % Sn) und Fig. 11 (45 % Sn) Tafel II zu sehen. Wenn man die Legierungen dieser Gruppe ganz langsam kühlt, so verschwindet das umhüllte Element vollkommen, und die Reguli werden entweder ganz homogen wie Fig. 12 (26.9 % Sn), oder sie enthalten zwei Strukturelemente, nämlich primär ausgeschiedene Krystalle der Verbindung Ag_3Sn , welche vom Eutektikum *B* umgeben sind. Fig. 13 Tafel II zeigt uns das Photogramm des Schlißes eines Regulus mit 30 % Zinn, welcher im Laufe von 36 Stunden über der Flamme eines Brenners von 480—200° abgekühlt wurde. Je mehr Zinn eine Legierung dieser Gruppe enthält, desto leichter verschwindet das umhüllte Element bei langsamer Kühlung; Fig. 14 z. B. ist das Photogramm eines Regulus mit 50 % Zinn, der im Laufe nur einer Stunde von 480—200° gekühlt wurde.

5. Gruppe der Legierungen mit 52—96.5 % Zinn.

Diese Gruppe wird dadurch charakterisiert, daß die Struktur der Reguli gar nicht von der Art der Abkühlung abhängt. Auf den Schlißen sieht man primäre weiße Krystalle der Verbindung Ag_3Sn , umgeben vom Eutektikum *B*. Die Struktur dieser Gruppe ist auf

den Photogrammen 15 (55 % Sn) und 16 (90 % Sn) wiedergegeben. Das Eutektikum von der Zusammensetzung *B* hat eine feinkörnige Struktur. Man kann seine beiden Strukturelemente, Ag_3Sn und Sn, erkennen. Zuweilen hat es eine lamellare Struktur.

Die sechste Gruppe endlich wird durch den reinen Ast *BC* der Schmelzkurve charakterisiert. Offenbar krystallisiert auf diesem Ast reines Zinn.

Auf Grund der thermischen Analyse und der mikroskopischen Untersuchung kann man annehmen, daß Silber und Zinn eine Verbindung von der Zusammensetzung Ag_3Sn bilden. Die Gründe für diese Annahme sind folgende:¹

1. Die größte Zeitdauer der Krystallisation bei 480° wird bei einer Konzentration von $27\% \pm 0.3\%$ Zinn, entsprechend der Formel Ag_3Sn , beobachtet.

2. Der Regulus mit 27 % Zinn besteht aus Polyedern, wie man auf Fig. 12 Tafel II sieht.

3. Die Verbindung Ag_3Sn ist dimorph, weil das Maximum der Zeitdauer der Umwandlung bei 232° bei einer Konzentration, die der Zusammensetzung der Verbindung Ag_3Sn entspricht, liegt.

Im Gleichgewichtsdiagramm, Fig. 3, sind die Linien *Aa* und *ac* durch Abschreckungsversuche bestimmt worden.

Die Linie *Aa* gibt die Konzentration der Mischkrystalle an, die mit den Schmelzen der Linie *Ab* im Gleichgewicht sind. Unterhalb *Aa* haben wir homogene Mischkrystalle. Die Linie *ac*, deren Lage ebenfalls durch Abschreckungsversuche bestimmt wurde, gibt die Temperatur an, oberhalb welcher homogene Mischkrystalle existieren, und unterhalb welcher sie zerfallen.

Zur Feststellung der Lage dieser beiden Kurven wurden folgende Versuche angestellt. Die Reguli mit 20, 22 und 23 % Zinn, welche bis 300° , 390° und 410° langsam gekühlt und darauf abgeschreckt wurden, haben auf der Schlißfläche eine polygonale Zeichnung, ähnlich der auf Fig. 8 Tafel I. Wenn aber die Reguli noch unterhalb der oben genannten Temperaturen langsam abgekühlt werden, so zerfallen die homogenen Polyeder, und es tritt das gestreifte Strukturelement auf, welches auf dem Schliß mit 20 % Zinn einzelne gleichmäßig verteilte Inseln bildet. Auf den Schlißen mit 22 und 23 % füllt dieses Element die Polygone, deren Grenzlinien

¹ TAMMANN, Über die Anwendung der thermischen Analyse III, *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 311.

noch sichtbar bleiben, ganz aus. Ein Regulus mit 25 % Zinn, der bis 490° oder 480° langsam abgekühlt und alsdann abgeschreckt wird, besteht auch aus Polygonen, aber unterhalb 480° tritt schon ein Zerfall der Mischkrystalle ein, wie man auf Fig. 17 Tafel II sieht, welche einen von 450° abgeschreckten Schliff darstellt. Wenn der Regulus mit 25 % Zinn unter den gewöhnlichen Bedingungen

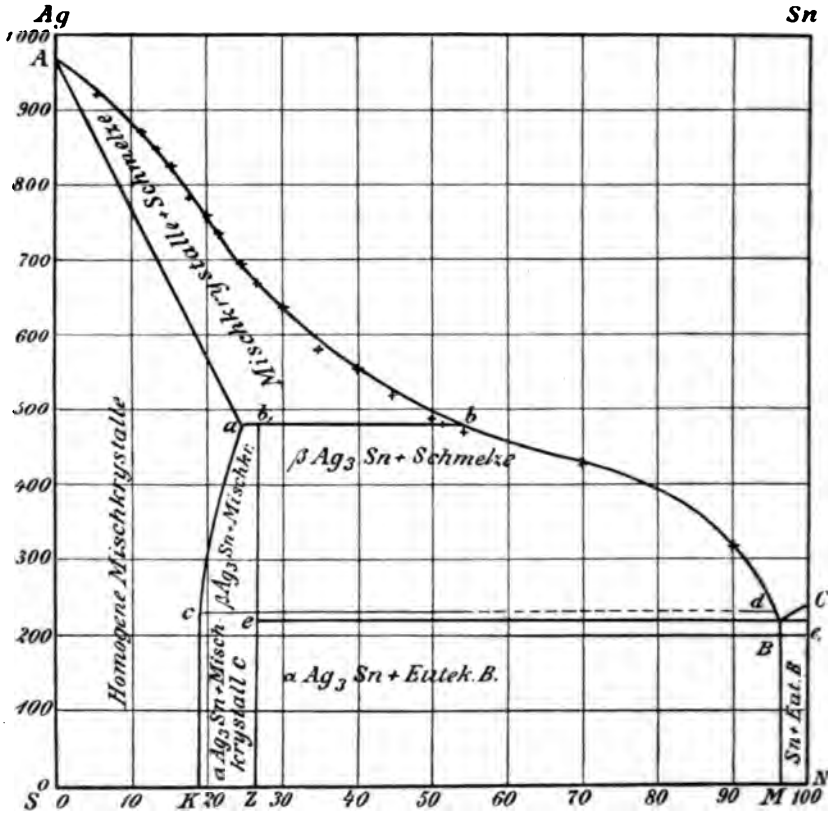


Fig. 3.

von 480—220° abgekühlt wird, so findet man auf dem Schliff das in Fig. 18 Tafel II wiedergegebene Bild. Die ganze Schliifffläche besteht aus dem gestreiften Element, welches, wie ich früher erwähnte, aus weissen Krystallen, die an die Verbindung Ag₃Sn erinnern, und dunklen Krystallen besteht. Die dunklen Krystalle sind, nach ihrem Verhalten gegen das Ätzmittel (NH₃ + H₂O₂) zu urteilen, der silberreiche Mischkrystall. Die Mischkrystalle mit 19—25% Ag scheiden also beim Überschreiten der Kurve ac die

Verbindung Ag_3Sn aus, indem sich die Zusammensetzung des Restes auf der Kurve ac ändert.

Diese Annahme stimmt mit den Beobachtungen überein. Denn nach dem Diagramm Fig. 3 darf dieses Element in Legierungen mit mehr als 27 % Zinn nicht auftreten. Und in der Tat, wenn eine Legierung mit mehr als 27 % Zinn langsam genug gekühlt wird, so findet man auf der Schmelzfläche nur zwei Elemente: die primär auskristallisierte Verbindung Ag_3Sn und das Eutektikum B (Fig. 13 u. 14 Tafel II). Wenn aber die Schmelze mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 1° in der Sekunde gekühlt wird, so wird kein vollständiges Gleichgewicht erreicht, und der primär gebildete Mischkristall a hat zu wenig Zeit um mit der Schmelze zu reagieren und wird von der Verbindung Ag_3Sn umhüllt (Fig. 9 Taf. I, Figg. 10 u. 11 Tafel II). Im Diagramm Fig. 3 ist die Linie cd von 19 % Zinn bis zum Punkt d auf der Schmelzkurve verlängert. Der die Umwandlung von β - in α - Ag_3Sn begleitende thermische Effekt konnte bis 52 % Zinn verfolgt werden, darüber hinaus entzog er sich, seiner Geringfügigkeit wegen, der Beobachtung, doch muß derselbe bis zum Punkt d , indem auf der Schmelzkurve ein Knick gefunden werden müßte, verfolgt werden können.

Wir fassen die Resultate dieser Arbeit zusammen:

Silber und Zinn bilden eine Reihe von Mischkristallen und die dimorphe Verbindung Ag_3Sn . Der gesättigte Mischkristall a mit 25 % Sn zerfällt bei der Abkühlung in die Verbindung Ag_3Sn und einen anderen gesättigten Mischkristall C mit 19 % Sn.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. TAMMANN meinen Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Januar 1907.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut
für anorganische Chemie der Universität Göttingen.**

XLII.

**Über die Legierungen des Silbers mit den Metallen der
Eisengruppe (Fe, Ni und Co).**

Von

G. J. PETRENKO.

Mit 1 Figur im Text.

Über die Legierungen der Metalle der Eisengruppe mit Silber ist fast nichts bekannt. Über das Nickel findet sich in der Literatur eine Bemerkung von LAMPADIUS,¹ welcher versucht hat, Nickel-Silberlegierungen in der Knallgasflamme darzustellen, wobei er folgendes beobachtete: etwas oberhalb des Schmelzpunktes des Silbers löst sich das Nickel nicht im Silber, sondern schwimmt auf ihm; bei einer Steigerung der Temperatur des geschmolzenen Silbers sank das Nickel unter, und bei einer noch höheren Temperatur schienen beide Metalle sich in eine homogene Flüssigkeit zu verwandeln. Aber bei dieser Temperatur begann das Silber zu verdampfen und der Versuch wurde unterbrochen. Der Rückstand war reines Nickel, aber nur die Hälfte der ursprünglichen Menge, d. h. die Temperatur war so hoch gewesen, daß ein Teil des Nickels mit dem Silber verdampfte.

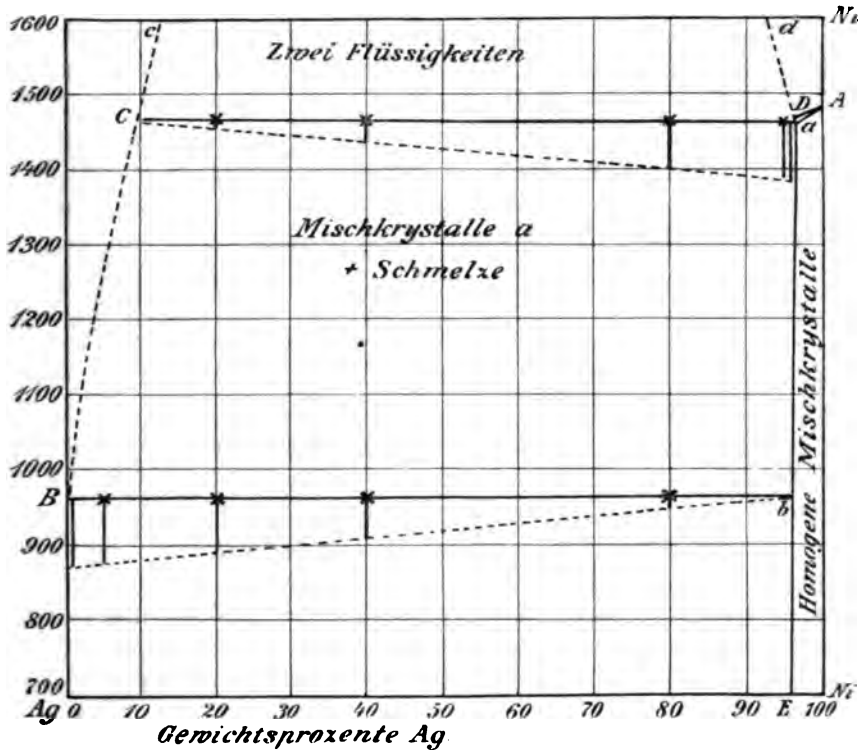
Zur Untersuchung des gegenseitigen Verhaltens von Nickel und Silber wurden beide Metalle in einer Gesamtmenge von 20—30 g in schwer schmelzbaren Porzellanröhren im elektrischen Ofen zusammengeschmolzen. Im Ofen konnte eine Temperatur von 1600° erreicht werden, d. h. eine Temperatur, die fast 200° höher liegt als der Schmelzpunkt des Nickels. Die Abkühlungskurven wurden unter Umrühren von 1600—700° aufgenommen. Die Resultate finden sich in der Tabelle, die Temperaturangaben sind auf die

¹ *Schweiger's Journ. f. Chemie u. Physik* 10 (1814), 174.

Skala des Wasserstoffthermometers umgerechnet. In der Fig. sind die Resultate graphisch dargestellt.

Ni-Ag.

Nickelgehalt in Gew. %	Temp. des Beg. d. Krystallis. und des 1. Haltepunktes	Zeitdauer in Sek. pro 20 g bei dem 1. Haltepunkte	Temp. des 2. Haltepunktes	Zeitdauer in Sek. bei dem 2. Haltepunkte
100 ✓	1484 ✓	✓	✓	✓
98.0	1478			
96.0	1465	80		
95.0	1465	75		
80.0	1465	65	961.5	12
40.0	1463	30	961.5	40
20.0	1462	10	960.0	60
5.0	—	—	961.5	85
1.0	—	—	960.0	90
0.0	961.5	—	—	—

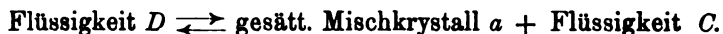


Das Charakteristische am Zustandsdiagramm der Silber-Nickellegierungen ist, daß bei zwei verschiedenen Temperaturen Halte-

punkte liegen; der eine liegt bei der Schmelztemperatur des Silbers, der andere 20° unterhalb des Schmelzpunktes des Nickels. Während der Schmelzpunkt des Silbers durch Nickelzusatz nicht verändert wird, wird der Schmelzpunkt des Nickels durch einen Zusatz von Silber bis 4% erniedrigt. Das Nickel krystallisiert aber nicht rein aus, sondern bildet mit Silber Mischkrystalle, deren Grenzkonzentration nach dem Diagramm bei 4% Silber liegt, analytisch aber bei 3.65% Silber gefunden wurde. Ins Diagramm sind die Linien *Cc* und *Dd* gezeichnet, welche die Löslichkeit des Silbers im Nickel und umgekehrt angeben. Selbstverständlich konnte ihr Verlauf nicht experimentell festgestellt werden, weil die Wärmeeffekte bei der Entmischung zu klein sind.

Die Linien *AD* und *Aa* bezeichnen den Anfang und das Ende der Krystallisation; die Krystallisation der Legierung mit 98% Nickel und 2% Silber beginnt bei 1478° und ist beendet bei 1468°.

Die Krystallisation einer Schmelze, die mehr Silber enthält, verläuft folgendermaßen: oberhalb 1464° besteht sie aus zwei Flüssigkeiten, einer nickelreichen und einer silberreichen. Sobald die Temperatur der Schmelze auf 1464° gesunken ist, zerfällt die nickelreiche Flüssigkeit von der Zusammensetzung *D* in den gesättigten Mischkrystall *a* und die Flüssigkeit von der Zusammensetzung *C*, d. h. es tritt folgende Reaktion ein:



Bei weiterer Erniedrigung der Temperatur befindet sich der gesättigte Mischkrystall im Gleichgewicht mit der Flüssigkeit, deren Zusammensetzung die Kurve *CB* angibt. Bei 961.5° endlich krystallisiert fast reines Silber. Die Punkte auf der Kurve *BC* konnten nicht festgestellt werden, weil hier der thermische Effekt zu gering ist, doch muß die Kurve durch die Punkte *B* und *C* gehen.

Die mikroskopische Untersuchung hat das Ergebnis der thermischen Analyse vollkommen bestätigt. Die Reguli mit 0—4% Silber waren vollständig homogen; auf der Schlißfläche sieht man Polygone, ähnlich denen, welche man auf den Schlißflächen eines Regulus aus reinem Nickel findet. Offenbar ist die Abkühlungsgeschwindigkeit von $1\frac{1}{3}$ —2° in der Sekunde klein genug dafür, daß ein vollständiges Gleichgewicht zwischen der Flüssigkeit und den ausgeschiedenen Mischkrystallen erreicht wird.

Daß die Reguli, welche mehr als 4% Silber enthalten, aus

zwei Schichten bestehen, sieht man schon mit bloßem Auge. Die Nickelschicht liegt oben. Gewöhnlich sind die Schichten scharf voneinander geschieden. Die mikroskopische Untersuchung ergab, daß die obere Schicht aus Nickel-Silbermischkrystallen, die untere aber aus fast reinem Silber besteht. Zuweilen findet man in der unteren Schicht kugelförmige Einschlüsse von Mischkrystallen, welche bei der Krystallisation des Silbers mechanisch festgehalten wurden. Wie gering diese Einschlüsse sind, kann man danach beurteilen, das bei einer Analyse der Silberschicht nicht mehr als 0.4 % Nickel gefunden wurde.

Bekanntlich hat das Nickel bei 330° einen Umwandlungspunkt; unterhalb dieser Temperatur ist es magnetisierbar, aber oberhalb nicht. Es erwies sich, daß das Silber keinen Einfluß auf diesen Umwandlungspunkt hat. Es verhält sich also ebenso wie das Gold.¹

Bei den Legierungen des Silbers mit Eisen und Kobalt liegen die Verhältnisse noch einfacher. Nach meinen Beobachtungen mischen sich diese Metalle gar nicht mit Silber. Wenn man Eisen oder Kobalt mit Silber zusammenschmilzt und darauf die Abkühlungskurve aufnimmt, so findet man auf ihr nur zwei Haltepunkte, einen bei der Schmelztemperatur des Eisens, bzw. Kobalts, den anderen bei der Schmelztemperatur des Silbers. Zur Kontrolle wurden die Reguli der Eisen-Silber- und Kobalt-Silberlegierungen auch noch mikroskopisch untersucht, beim Eisen und Silber fanden sich im Eisen Einschlüsse von Silber und im Silber Einschlüsse von Eisen, beim Kobalt und Silber aber waren Einschlüsse in keiner der beiden Schichten zu finden.

Die Resultate können wir folgendermaßen zusammenfassen: die Existenz von Verbindungen des Silbers mit Metallen der Eisen-Gruppe ist ausgeschlossen. Flüssiges Eisen und Kobalt sind bis 1600° in Silber unlöslich, aber Nickel bildet mit Silber eine Reihe von Mischkrystallen, deren Grenzkonzentration 4 % Silber nicht übersteigt.

¹ LEVIN, Über Gold-Nickellegierungen, *Z. anorg. Chem.* 45.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Januar 1907.

Die Silicide des Kupfers.

Von

E. RUDOLFI.

Mit 2 Figuren im Text und 2 Tafeln.

Die ersten Versuche, Silicium mit Kupfer zu legieren, reichen bis auf BERZELIUS zurück.¹ Ihm gelang es, durch Zusammenschmelzen beider Elemente vor dem Lötrohr eine Kupfersiliciumlegierung zu erhalten, deren Zusammensetzung er nicht näher angibt. Auch H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et CARON² stellten 1857 Kupfersiliciumlegierungen dar; wegen ihrer Härte nannten sie dieselben Kupferstahl. Eine 4.8 % Silicium haltende Legierung beschreiben sie als hell und bronzefarbig, eine solche mit 12 % Silicium bezeichnen sie als besonders hart und spröde. CLEMENS WINKLER³ beschrieb Kupfer-Siliciumlegierungen von 2.5—50 % Silicium. Nach Analogie vorhergehender Versuche mit anderen Metallen ist anzunehmen, daß WINKLER die beiden Elemente unter der schützenden Decke von Kryolith zusammengeschmolzen hat. Er gibt hauptsächlich Farbe und Härte der Legierungen an und kommt zum Schluss, daß eine technische Verwendung dieser Legierungen sehr in Frage zu stellen ist.

HENSLER⁴ stellte Siliciumkupfer durch Zusammenschmelzen von Kupfer mit Ferrosilicium dar. Er bekam auf diese Weise Legierungen mit wechselndem Siliciumgehalt, die frei von Eisen waren.

HAMPE⁵ erhielt Siliciumkupfer durch Zusammenschmelzen von Flußspath, Kieselsäure, Kohle und Kupfer, resp. Kupferoxyd. Er hebt die große Festigkeit der Legierung mit 3.472 % Silicium hervor und erwähnt, daß dieselbe etwa der Formel Cu_{12}Si entspricht, ohne irgend welche Belege für die Formel zu geben.

¹ *Ann. d. Phys. u. Chem.* 1 (1824), 220.

² *Compt. rend.* 45 (1857), 184.

³ *Journ. prakt. Chem.* 91 (1864), 193.

⁴ *Dingl. Pol. Journ.* 62 (1886), 478.

⁵ *Chem. Ztg.* 16 (1892), 726.

Alle diese Forscher hatten keine Versuche angestellt, die den inneren Bau der Legierungen klären konnten. Erst VIGOUROUX¹ trat dieser Frage näher. Er erhitzte eine 10% Siliciumlegierung längere Zeit auf so hohe Temperatur, daß das Kupfer sich verflüchtigte und erhielt nach langsamem Abkühlen einen Regulus, welcher Krystalle enthielt, deren Zusammensetzung der Formel Cu_2Si entsprechen sollen. Durch Erhitzen eines Gemisches von Sand und Kohle in Gegenwart von Kupfer erhielt DE CHALMOT² ein kristallisiertes Silicid, dessen reinsten Krystallen er die Zusammensetzung Cu_2Si_3 zuschreibt. Bei einer Nachprüfung der Arbeit,³ veranlaßt durch obige Veröffentlichung von VIGOUROUX kommt DE CHALMOT zum Schluß, daß die von ihm zuerst angegebene Verbindung Cu_2Si_3 aus Cu_2Si , freiem Kupfer und freiem Silicium besteht. Diese Tatsache, daß sich freies Silicium neben freiem Kupfer befindet, erklärt DE CHALMOT als eine Dissoziationserscheinung von Cu_2Si . Aber auch die Existenz dieser Verbindung wird von LEBEAU⁴ neuerdings bestritten. Er untersuchte eine etwa 50% Silicium enthaltende Legierung und kommt auf Grund der Rückstandsanalyse zu dem Schluß, daß es keine Kupfersiliciumverbindung gibt, die die Zusammensetzung Cu_2Si erreicht; er nimmt eine Verbindung mit 10% Silicium an, die annähernd die Zusammensetzung SiCu_4 haben soll.

Man sieht aus obigen sich widersprechenden Angaben, daß man auf Grund der Rückstandsanalyse diese Widersprüche zu lösen nicht imstande ist; aus diesem Grunde versuchte ich mittels thermischer Analyse das Zustandsdiagramm der Kupfersiliciumverbindungen auszuarbeiten.

Zu den Versuchen wurde chemisch reines Elektrolytkupfer und käufliches Silicium verwandt. Die Analyse der beiden Metalle ergab:

Kupfer:	
Cu	99.91 %
Fe	0.02 %
Silicium:	
Si	98.12 %
Fe	0.99 %
Al	0.21 %
Rückstand	0.72 %

¹ *Compt. rend.* 122 (1896), 318.

² *Am. Chem. Journ.* 18 (1896), 95.

³ *Am. Chem. Journ.* 19 (1897), 118.

⁴ *Compt. rend.* 141 (1905), 889.

Die nicht unbedeutende Menge Eisen wurde bei der Berechnung der Konzentration der Schmelzen als Fe_3Si in Abzug gebracht.

Die Herstellung der siliciumarmen Schmelzen ging leicht vonstatten, bei den siliciumreichen Schmelzen griff das freie Silicium die Porzellanröhren stark an, und es erwies sich als vorteilhaft, anstatt die Elemente unmittelbar zusammenzuschmelzen, zunächst eine siliciumärmere Legierung darzustellen und diese wiederum mit Silicium zu legieren. Die Schmelzen wurden gegen Oxydation durch Stickstoff geschützt. Wegen der großen Unterschiede der spez. Gewichte von Kupfer und Silicium wurde mit konstantem Volumen von 5 ccm gearbeitet. Der Gewichtsverlust der Reguli konnte nur bei den siliciumarmen Schmelzen festgestellt werden, da bei den siliciumreichen Schmelzen die Legierungen sehr fest an dem Porzellan der Schmelzgefäße haften und ohne größeren Gewichtsverlust nicht von diesem befreit werden können. Soweit festgestellt, überstieg der Gewichtsverlust bei einem Gesamtgewicht von 30—40 g in keinem Falle 0.26 g. Zur Feststellung von etwaigen Konzentrationsänderungen während des Schmelzens wurden die Reguli mit 7.83 %, 9.05 % und 12.25 % Si analysiert. Die Ergebnisse der Analysen sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt; wo unter Korrigiert die Siliciumkonzentrationen angeführt sind, welche sich nach Abzug der Beimengungen des Siliciums ergeben.

Tabelle 1.

Gewichtsprozent Silicium			Gewichtsprozent Kupfer	
Abgewogen	Gefunden	Korrigiert	Abgewogen	Gefunden
8.0	7.69	7.83	92.0	91.85
9.25	8.92	9.05	90.75	90.64
12.5	12.36	12.25	87.5	87.41

Die Abweichungen der gefundenen Zusammensetzung von den in jener Weise korrigierten sind sehr gering. In Tabelle 2 sind die korrigierten Siliciumkonzentrationen aufgeführt.

Die Temperaturen wurden mittels eines Platin-Platinrhodium-Thermoelementes bestimmt, und durch Vergleich mit den Schmelzpunkten des Antimons = 630.6° ,¹ des Goldes = 1064° ¹ und des Nickels = 1451° ² auf die Skala des Lufthermometers bezogen.

¹ HOLBORN und DAY, *Drudes Ann.* 2 (1900), 535.

² RUEB, *Z. anorg. Chem.* 51 (1906), 221.

Tabelle 2.

Gehalt an Silicium			Beginn der Kry- stallisat. <i>T</i> in °	Erster Haltepunkt		Zweiter Haltepunkt		Dritter Haltepunkt	
eingewogen	Gew.-% korrigiert	Atom-% korrigiert ✓		<i>T</i> in °	Zeit- dauer	<i>T</i> in °	Zeit- dauer	<i>T</i> in °	Zeit- dauer
0	0	0	1083						
1.0	0.98	2.16	1071						
2.0	1.96	4.28	1055						
3.0	2.93	6.33	1031						
4.0	3.91	8.35	1009						
5.0	4.90	10.31	976	846	41			707	26
6.25	6.12	12.71	923	846	109	815	47	709	78
7.0	6.85	14.11	903	850	165	812	60	712	108
7.5	7.34	15.04	872	856	240	805	150	707	141
7.75	7.58	15.49	865	854	300	794	138	711	144
8.0	7.88	15.95	850			783	108	724	185
8.4	8.22	16.71	846			780	99	724	187
8.75	8.56	17.31	840					722	208
9.25	9.05	18.22	831					713	204
10.0	9.79	19.50	820					715	188
10.75	10.52	20.90	840	829	239			728	137
11.5	11.25	22.07	855	830	190			706	71
12.0	11.75	23.43	860					707	16
12.5	12.25	23.83	862						
13.5	13.20	25.35	857	802	74				
15.0	14.63	27.73	837	807	473				
18.0	17.61	32.26	811	811	803				
20.0	19.58	35.13	831	800	747				
25.0	24.46	41.83	994	812	698				
30.0	29.36	47.92	1062	804	590				
40.0	39.15	58.61	1158	802	579				
50.0	48.93	67.65	1228	801	492				
60.0	58.72	75.41	1274	800	376				
70.0	68.51	82.14	1315	797	292				
80.0	78.29	88.04	1348	799	227				
90.0	88.07	93.23	1384						
100.0	97.86	—	1404						

Krystallisation der Schmelzen.

Der Schmelzpunkt des Kupfers wurde zu 1083° in guter Übereinstimmung mit HOLBORN und DAY¹ gefunden. Derselbe wird durch geringen Zusatz von Silicium erniedrigt, es scheidet sich aber nicht

¹ *Drudes Ann.* 2 (1900), 535.

reines Kupfer, sondern siliciumhaltige Mischkristalle aus, denn die Abkühlungskurven von 0.98—3.91 % Si haben ein deutliches

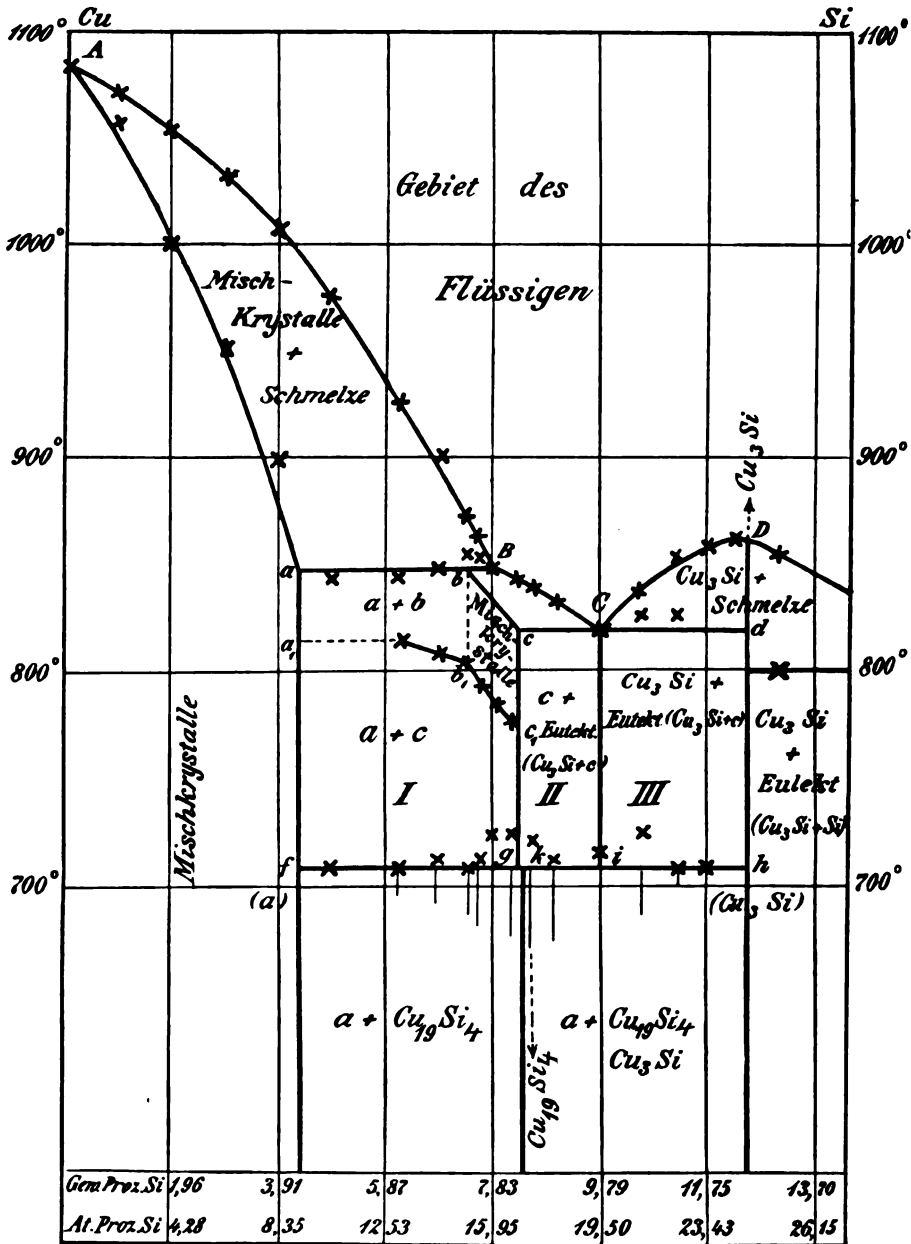


Fig. 1.

Krystallisationsintervall, weisen aber keine weiteren Haltepunkte auf. Die Struktur der Schliche in diesem Gebiet bestätigt das Vorhandensein der Mischkrystalle. Auf den Schlichen der Reguli von 0.98—2.93 % Si sieht man, das die zuerst gebildeten siliciumarmen Kupferkrystalle von Schichten umgeben sind, die aus Mischkrystallen verschiedener Konzentrationen bestehen. Dafs die Mitte dieser Schichtkrystalle siliciumärmer ist, ergibt sich daraus, dafs Salpetersäure ihre zentralen Teile stärker als ihre peripheren angreift.¹ Die bei gewöhnlicher Abkühlung nicht homogenen Reguli von 0.98—3.91 % Si werden durch 4stündiges Erhitzen des 3.91 % Regulus auf 800°, der übrigen Reguli auf 900° vollständig homogen erhalten. Nach dem Erhitzen bestehen diese Reguli aus grofsen Polyedern, deren Umrisse in Fig. 1, Tafel III, trotz zahlreicher Luftblasen — auf dem Photogramm schwarze Flecke — deutlich zu sehen sind.

Durch weiteren Zusatz von Silicium sinkt die Temperatur des Beginnes der Krystallisation bis zum deutlichen Knick *B*. Aus den Schmelzen von 4.5—7.83 % Si scheiden sich zuerst Mischkrystalle aus, welche bei genügend langsamer Abkühlung sich alle schliesslich in den Mischkrystall mit 4.5 % Si umwandeln, wobei die restierende Schmelze die Konzentration des Punktes *B* erhält, und schliesslich tritt diese Schmelze mit dem Mischkrystall *a* und Bildung des Mischkrystalles *b* in Reaktion, wodurch auf den Abkühlungskurven der Schmelzen mit 4.5—7.83 % Si ein Haltepunkt bei 849° sich bildet. Bei dieser Temperatur ist also der Mischkrystall *a* mit dem Mischkrystall *b* und der Schmelze *B* im Gleichgewicht:



Die Zusammensetzung des Mischkrystalles *b* läfst sich auf termischen Wege wegen der damit verbundenen Schwierigkeiten nicht bestimmen, dies gelingt auf Grund mikroskopischer Beobachtung.

Da jedoch unterhalb 849° zwei Reaktionen in festem Zustande — auf die später zurückgekommen wird — stattfinden, so entspricht die Struktur der langsam abgekühlten Reguli nicht den Vorgängen der Krystallisation aus den Schmelzen. Aus diesem Grunde mufsten die Reguli mit 4.90—7.83 % Si von 840° abgeschreckt werden.

¹ Auf dem Schlif der Legierung mit 3.91 % Si sind jedoch die zentralen Teile schwächer geätzt, diese müssen also siliciumreicher sein, als die äufseren Zonen. Nach dem Grunde dieser Erscheinung wurde nicht weiter gesucht.

Da nun die erste Reaktion im festen Zustande schon bei 815° einsetzt, so mußte das Abschrecken öfters wiederholt werden, da die Strukturen auf den Schliften je nach Schnelligkeit der Ausführung der Abschreckung sehr verschieden ausfielen. Schreckt man die Reguli nicht rasch genug ab, so trat die Reaktion, welche sich bei den Temperaturen der Kurve $a_1 b_1 c_1$ vollzieht, deutlich hervor. Je schneller die Abschreckung vorgenommen wurde, um so homogener erschienen die Schliffe mit 6.85%, 7.34%, 7.58% und 7.83% Si. Man kann nicht sicher sagen, ob der Regulus mit 7.34% oder 7.58% Si homogener ist; da man beim Schliff mit 7.34% Si auch größere Stellen, die völlig homogen sind, findet, so wurde der Mischkristall b zu 7.34% Si angenommen.

Die Schmelzen, deren Zusammensetzung zwischen b und C liegen, geben wiederum Mischkristalle, was daraus folgt, daß nach dem Abschrecken dieser Reguli von 820° an, dieselben aus unter sich homogenen Polyedern bestehen. Bei den Schliften mit 8.56% und 9.05% Si sieht man jedoch schon deutlich das Eutektikum C ; dieser Beobachtung entsprechend wurde das Endglied der zweiten Reihe von Mischkristallen bei 8.3% Si angenommen.

Von Punkt C an steigt die Kurve des Beginnes der Krystallisation wieder bis D und fällt dann bis E (Fig. 2). Das Kurvenstück CDE hat in D zwischen 12.25% und 13.20% Si ein Maximum. Die Verbindung Cu_3Si enthält 12.95% Si. Die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 829° wird bei 12.6% Si Null, die der eutektischen Krystallisation bei 800° bei 13.0% Si. Das Mittel aus diesen beiden Werten beträgt 12.8% Si; die Zusammensetzung der Verbindung entspricht also der Formel Cu_3Si . Die Struktur der Reguli in diesem Gebiet bestätigt das Vorhandensein der Verbindung Cu_3Si . Man sieht auf den Schliften der bei 800° abgeschreckten Reguli im Gebiet des aufsteigenden Kurvenastes mit wachsendem Siliciumgehalt die Menge des Eutektikums C abnehmen, während die Menge der Verbindung Cu_3Si stark zunimmt. Die Schliffe der Legierung mit 11.75% und der mit 12.25% Si bestehen aus kleinen Polyedern der Verbindung Cu_3Si . Nach Ätzen mit Salpetersäure ist die Schlifffläche weiß glänzend, läuft aber bald bunt an.

Von 17.61—100% Si krystallisiert auf der Kurve EF (Fig. 2) primär Silicium. Die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation von Si und Cu_3Si bei 800° wird, nach Extrapolation zu urteilen, bei 100% Si gleich Null; hiermit stimmt auch die Struktur der

Reguli, bei welchen man das Eutektikum noch bei 88.07 % Si in deutlicher Menge sehen kann, überein. Das aus $\text{Cu}_3\text{Si} + \text{Si}$ bestehende Eutektikum hat eine sehr grobe Struktur, wodurch es schwer wird, die primär ausgeschiedenen Siliciumkristalle von den

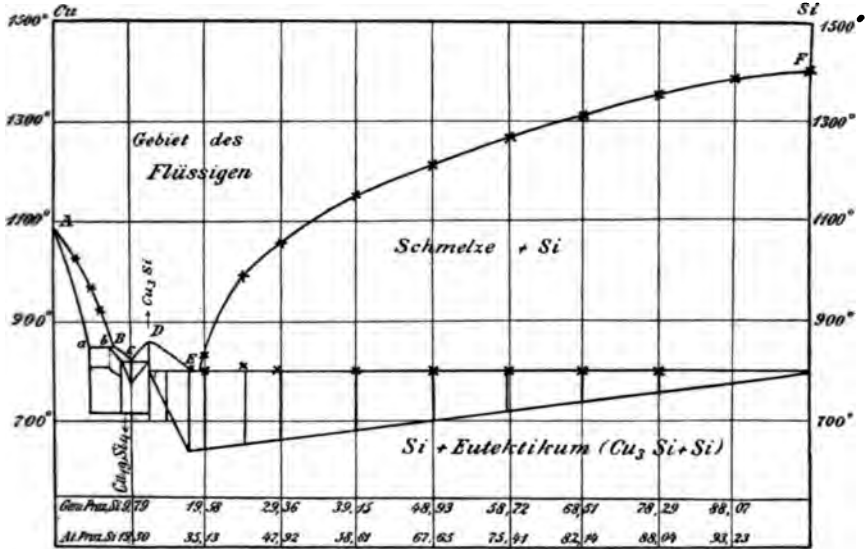


Fig. 2.

während der eutektischen Krystallisation gebildeten zu unterscheiden. In Fig. 2, Tafel III, sieht man die hellen Siliciumfetzen unregelmäßig in der Grundmasse von Cu_3Si verteilt.

Reaktionen zwischen den Krystallen.

1.

In dem Gebiet von 4.5—12.8 % Si finden, wie schon erwähnt, mehrere Reaktionen in den krystallisierten Konglomeraten statt. Zunächst zeigen die Abkühlungskurven zwischen 6.12 % und 8.22 % Si deutliche Haltepunkte, deren Temperatur von a_1 bis b_1 konstant ist, von b_1 bis c_1 sich dagegen mit wachsendem Siliciumgehalt zu tieferen Temperaturen verschiebt. Die größte Zeitdauer dieser Haltepunkte liegt bei 7.34 % Si. Hieraus folgt, daß das Endglied b der Mischkristallreihe bC entweder eine Umwandlung in eine andere Krystallform oder eine Spaltung in zwei Krystallarten verschiedener Zusammensetzung erleidet. Welcher von beiden Fällen hier eintritt, kann durch die mikroskopische Untersuchung entschieden werden, wenn

die betreffenden Reguli von ca. 775—750° abgeschreckt werden, um die folgende Reaktion bei 710° zu überspringen. Auf den Schliffen der so abgeschreckten Reguli sieht man ein helles Element mit steigendem Siliciumgehalt von a_1 bis c_1 zunehmen, während zu gleicher Zeit ein dunkles Element abnimmt. In Fig. 3 und 4 der Tafel III sind die Schliffe der von 775° abgeschreckten Reguli mit 7.34% und 7.58% Si abgebildet. Die Menge des dunkleren Strukturelementes ist bei 4.5% Si, die des helleren bei 8.22% Si am grössten. Exponiert man den Regulus mit 7.34% 8 Stunden auf 800° und schreckt dann ab, so hat sich das Mengenverhältnis der beiden Krystallarten a_1 und c_1 , welches etwa 3:2 beträgt, nicht verändert, wohl aber die Grösse der einzelnen Krystallindividuen; die kleineren Krystalle waren während des Erhitzens zu grossen Krystallen zusammengefloßen. (Vergleiche hierzu Fig. 3 und 5 der Tafel III.)

Die Reaktion, um die es sich hier handelt, ist folgende:



Wächst der Siliciumgehalt im Mischkrystall b_1 , so wird die Temperatur dieser Reaktion auf dem Kurvenast $b_1 c_1$ erniedrigt. Da es sich hier um eine Reaktion im nonvarianten System handelt, so finden sich auf den Abkühlungskurven keine Intervalle, sondern Haltepunkte.

2.

Eine weitere Reihe von Haltepunkten befindet sich bei 710° im Gebiet der Schmelzen zwischen 4.5% und 12.8% Si. Die Dauer des Haltepunktes ist bei der Konzentration mit 8.56% Si am grössten. Dieser Regulus hat vor allen anderen dieser Reihe auch die homogenste Struktur. Die Zusammensetzung der sich bei 710° bildenden Krystallart entspricht also 8.56% Si. Die Formel $Cu_{19}Si_4$ fordert 8.59% Si.

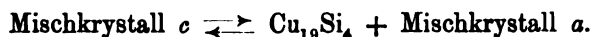
Um die Frage, aus welchen Krystallarten sich die bei 710° bildende neue Verbindung entsteht, zu entscheiden, muß vor allen Dingen konstatiert werden, welche Krystallarten vor Eintritt der Reaktion in dem Konzentrationsgebiet von 4.5% bis 12.8% Si vorhanden sind. Wie aus dem Diagramm ersichtlich, müssen in dem in Frage kommenden Gebiet 3 Zustandsfelder unterschieden werden; die Abgrenzung derselben ist aus Tabelle 3 ersichtlich.

Da der Mischkrystall c die einzige Krystallart ist, die in allen 3 Zustandsfeldern vorkommt, so muß angenommen werden, daß bei

Tabelle 3.

Bezeichnung der Zustandsfelder	Begrenzung	Krystallarten
I	$f g c_1 b_1 a_1$	Mischkrystall a + Mischkrystall c
II	$g i C c$	Mischkrystall c + Eutektikum ($c + \text{Cu}_3\text{Si}$)
III	$i h d C$	Cu_3Si + Eutektikum ($c + \text{Cu}_3\text{Si}$)

710° der Mischkrystall c sich in 2 Krystallarten verschiedener Zusammensetzung spaltet. Diese Annahme wird auch durch die mikroskopische Beobachtung bestätigt; denn der Regulus mit 8.56% Si besteht fast nur aus einer Krystallart, während der mit 8.22% Si erhebliche Mengen einer zweiten Krystallart enthält. Da die Reaktion bei 710° im festen Zustande vor sich geht, so verläuft sie unter gewöhnlichen Abkühlungsbedingungen nicht zu Ende, dadurch bleiben auch im Regulus mit 8.56% Si nicht unerhebliche Mengen einer zweiten Krystallart zurück. Deshalb wurden die Reguli mit 4.5—12.8% Si 4 Stunden lang auf 700° erhitzt, wodurch die Reaktion fast zu Ende geführt wurde, so daß, wie erwähnt, der Regulus mit 8.56% Si schließlichs fast nur eine Krystallart enthält. Dasjenige Konglomerat, welches bei 710° den größten Wärmeeffekt der Reaktion aufweist, ist am homogensten geworden, die Zusammensetzung dieses Konglomerats beträgt 8.56% Si, während die des gesättigten Mischkrystalles c_1 , wie früher abgeleitet, 8.3% betrug. Bei 710° verläuft also die Reaktion:



Es wird also neben einer großen Menge — etwa $\frac{9}{10}$ — von $\text{Cu}_{10}\text{Si}_4$ eine geringe Menge — etwa $\frac{1}{10}$ — des Mischkrystalles c sich bilden.

Auch die Struktur der anderen Reguli zwischen 4.5% und 12.8% Si steht mit dieser Auffassung der bei 710° sich abspielenden Reaktion im Einklang. Die Schliche der normal abgekühlten Reguli mit 7.34%, 7.58% und 7.83% Si weisen nur 2 Strukturelemente auf, wie auf den Photogrammen der Schliche in Fig. 6 der Tafel III, und 7 u. 8 der Tafel IV zu sehen ist. Das hellere Strukturelement, welches die Grundmasse bildet, hat die Zusammensetzung $\text{Cu}_{10}\text{Si}_4$, während das in Fig. 6 und 8 stärker geätzte, in Fig. 7 schwächer geätzte Element dem Mischkrystall a entspricht. Die normal gekühlten Reguli mit 4.90%, 6.12% und 6.85% Si (Fig. 9, 10 und 11 der Tafel IV) enthalten 3 Strukturelemente. Die

helleren Krystalliten mit ganz unregelmäßigen Konturen entsprechen ihrem Verhalten Ätzmitteln gegenüber der Krystallart Cu_3Si , der sie umgebende helle Fond dem Mischkrystall α , und die Krystallite, deren Größe mit abnehmendem Siliciumgehalt schnell zunimmt, einem kupferreicheren Mischkrystall, dessen Vorhandensein in diesen Reguli dadurch verständlich ist, daß ja so häufig die Krystallisation eines Mischkrystalls nicht den Bedingungen des Gleichgewichtes entspricht.

Die Reguli mit 9.05—12.8 % Si weisen 3 Strukturelemente auf, wie es auch zu erwarten ist (Cu_3Si , α , $\text{Cu}_{19}\text{Si}_4$). Bei dem Schlif des Regulus mit 9.05 % Si ist zu erkennen, daß die Reaktion sowohl in dem primär ausgeschiedenen Mischkrystalle c , als auch im Eutektikum ($c + \text{Cu}_3\text{Si}$) vor sich gegangen ist, während man bei den Schliften der Legierungen mit 9.79—12.8 % Si sieht, daß sich die Reaktion nur im Eutektikum abgespielt hat. Die hellen Krystalliten entsprechen der Verbindung $\text{Cu}_{19}\text{Si}_4$, die Grundmasse besteht aus einem sehr feinkörnigen Gemenge von Cu_3Si und dem Mischkrystall α in verschwindender Menge (vgl. Fig. 12 der Tafel IV).

Zum Schluß mögen noch Angaben über einige Eigenschaften der Kupfersiliciumlegierungen folgen, ohne jedoch dabei irgend welchen Anspruch auf Vollständigkeit machen zu wollen.

Es wurden Versuche angestellt aus den Legierungen Draht zu ziehen. Mit Erfolg konnten nur die Legierungen von 1—5 % Si zu Draht verarbeitet werden. Wenn der Siliciumgehalt steigt, so mußte der Draht immer häufiger ausgeglüht werden, um demselben die zum Ziehen nötige Geschmeidigkeit zu geben.

Die große Sprödigkeit der siliciumreichen Legierungen zeigt sich ferner darin, daß die Legierungen von 7 % Si an sich nicht mehr sägen lassen, und daß von 8—100 % Si sich sämtliche Legierungen leicht pulvern lassen.

Die Härte der Legierungen ist bis zu 5 % Si nicht bedeutend größer als die des reinen Kupfers. Sie nimmt darauf bis zu 10 % Si stark zu und steigt dann von 10—60 % langsam um ein Geringes an. Bei 60—100 % Si ist die Härte der Legierungen nicht wesentlich geringer als die des reinen Silicium. Die Härte der abgeschreckten Legierungen weicht von der der langsam gekühlten nicht merklich ab.

Die rote Farbe des Kupfers wird durch geringen Siliciumzusatz verändert. Schon die 1 % Legierung hat einen starken Stich

ins Gelbliche und sieht etwa wie Messing aus. Durch weiteren Siliciumzusatz verschwindet die Messingfarbe, und die Legierungen von 2—5 % Si bekommen eine immer deutlicher hervortretende gelbe Farbe. Diese gelbe Färbung geht bei den Legierungen mit 6.25—10 % Si in eine silberweise über, an deren Stelle mit wachsendem Siliciumgehalt die stahlgraue Färbung des Siliciums tritt.

Durch Einwirkung von feuchter, wie auch von trockener Luft laufen die Legierungen von etwa 6.25—25 % Si schnell und stark an, dies gilt besonders von den Schlifren, die reich an Krystallen der Verbindung Cu_3Si sind; diese werden nach wenigen Tagen vollständig rot.

Das Kupfer bildet mit dem Silicium zwei Verbindungen Cu_3Si und $\text{Cu}_{10}\text{Si}_4$, die letztere entsteht in den krystallisierten Konglomeraten. Ferner existieren zwei Reihen von Mischkrystallen. Die erste Reihe erstreckt sich von 0—4.5 % Si, die zweite, welche in stabilen Zustände nur zwischen den beiden Graden $b\ c$ und $b_1\ c_1$ existenzfähig ist, von 7.94—8.3 % Si. Außerdem finden noch zwei Reaktionen in den krystallisierten Konglomeraten statt, der Mischkrystall b zerfällt bei 780—815° in die Mischkrystalle a und c und bei 710° zerfällt der Mischkrystall c in den Mischkrystall a und in eine Krystallart, deren Zusammensetzung $\text{Cu}_{10}\text{Si}_4$ entspricht.

Die von VIGOUROUX und DE CHALMOT angenommene Verbindung Cu_3Si mit 18.25 % Si entspricht dem Eutektikum E ($\text{Cu}_3\text{Si} + \text{Si}$), und die von LEBEAU beschriebene Verbindung Cu_4Si mit 10.5 % Si dem Eutektikum C ($\text{Cu}_3\text{Si} + \text{Mischkrystall } c$).

Zum Schluß sei es mir gestattet, Herrn Professor TAMMANN für seinen freundlichen Rat und Beistand meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für anorg. Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Januar 1907.

Gleichgewichte im System: $K_2O—CrO_3—H_2O$.

Von

J. KOPPEL und R. BLUMENTHAL.¹

Mit 15 Figuren im Text.

Mit den gewöhnlichen sauren Salzen, die durch teilweisen Ersatz des ionisierbaren Wasserstoffs mehrbasischer Säuren durch Metalle oder durch Vereinigung einbasischer Säuren mit ihren Salzen entstehen, zeigen die Salze der „kondensierten Säuren“ oder „Polysäuren“ ihrer Zusammensetzung nach eine weitgehende Analogie, da sie entstanden gedacht werden können durch Anlagerung von Säureanhydriden an neutrale oder saure Salze. Wenn trotzdem bis heute zwischen beiden Verbindungsgruppen eine — allerdings in praxi nicht scharfe — Grenze gezogen wird, so ist dies dadurch zu begründen, daß alle sauren Salze in Lösung die Reaktionen des Anions der entsprechenden Neutralsalze zeigen, während die typischen Vertreter der Polysäuren individuelle Reaktionen aufweisen, die von den Reaktionen der an ihrem Aufbau beteiligten Anionen wesentlich abweichen.

Tatsächlich sind jedoch zwischen den beiden Grenzfällen alle möglichen Übergänge vorhanden und man kann deswegen die Ansicht vertreten, daß prinzipielle Unterschiede zwischen „sauren“ und „polysauren“ Salzen überhaupt nicht vorhanden seien, und die erwähnte Verschiedenheit nur durch den Grad der Komplexbildung in Lösung bedingt werde, wobei noch besonders zu berücksichtigen ist, daß der Nachweis der Komplexbildung durch die üblichen chemischen Reaktionen (Niederschläge) auf Schwierigkeiten stößt, weil er immer dann versagen muß, wenn die Spaltung der Komplexe mit verhältnismäßig großer Geschwindigkeit stattfindet, so daß das Eintreten

¹ Vergl. auch die Dissertation von R. BLUMENTHAL, Berlin 1906.

der chemischen Reaktionen des einfachen Anions noch durchaus nicht das Fehlen von Komplexen (Polysäureanionen) beweist. Ist nun diese Annahme der lediglich graduellen Verschiedenheit von sauren Salzen und polysauren Salzen richtig, so müssen auch für beide Gruppen die Bildungsverhältnisse analog sein, d. h. ebenso wie es — abgesehen von der Temperatur — lediglich von den Mengenverhältnissen der Komponenten abhängt, ob sich aus einer Lösung neutrales oder mehr oder weniger saures Salz abscheidet, müßten auch die relativen Konzentrationsverhältnisse der Lösungen der Komponenten dafür maßgebend sein, welche von den meist in großer Anzahl vorhandenen polysauren Salzen sich bildet, so zwar, daß mit zunehmendem relativen Säuregehalt der Lösungen immer säurereichere (stärker kondensierte) Produkte auskristallisieren.

In der Literatur über Polysäuren findet man nun zwar manche Andeutungen für ein solches Verhalten, aber die zahlreichen rein empirischen und ganz individuellen Vorschriften für die Darstellung der einzelnen Salze kondensierter Säuren lassen doch erkennen, daß man die angedeutete Analogie zwischen „sauren“ und „polysauren“ Salzen weder annahm noch auch experimentell aufgefunden hatte.

Eine systematische Untersuchung der Bildungsverhältnisse polysaurer Salze schien uns deswegen erwünscht und unsere Wahl fiel auf das System $K_2O-CrO_3-H_2O$, bei dem einfachere Verhältnisse als etwa bei den typischen kondensierten Säuren des Molybdäns und Wolframs zu erwarten waren.

Bei Beginn dieser Arbeit (Sommer-Semester 1904) lagen über ähnliche Gegenstände nur die Untersuchungen STORTENBEKERS¹ über das System $K_2O-SO_3-H_2O$ und GROSCHUFFS² über die Formiate des Natriums, Kaliums und Ammoniums vor. Inzwischen ist unsere Kenntnis von den Gleichgewichten saurer Salze erheblich erweitert worden durch MEERBURGS Studien³ über die Systeme $K_2O-J_2O_5-H_2O$, $Na_2O-J_2O_5-H_2O$, $(NH_4)_2O-J_2O_5-H_2O$, GROSCHUFFS⁴ Bearbeitung der Gleichgewichte von $K_2O-HNO_3-H_2O$ und $(NH_4)_2O-HNO_3-H_2O$, GUERTLERS⁵ Untersuchungen an den Systemen $BaO-$

¹ *Trav. chim. Pays-Bas* 21 (1902), 399.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 1783.

³ *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 324.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 40 (1904), 1.

⁵ *Z. anorg. Chem.* 40 (1904), 337. GUERTLER hat binäre Systeme (Schmelzen) untersucht.

B_2O_3 , $SrO-B_2O_3$, $CaO-B_2O_3$ und DUKELSKIS¹ Feststellung je einer Isotherme von $K_2O-B_2O_3-H_2O$ und $Na_2O-B_2O_3-H_2O$.

Schließlich erschienen noch vor Abschluss dieser Untersuchung die für uns sehr wichtigen Arbeiten von SCHREINEMAKERS² über die Systeme $K_2O-CrO_3-H_2O$; $-Rb_2O-CrO_3-H_2O-$; $Na_2O-CrO_3-H_2O-Li_2O-CrO_3-H_2O$; $(NH_4)_2O-CrO_3-H_2O$, die uns aber, trotzdem sie einen Teil unseres Arbeitsplanes bereits zur Ausführung gebracht hatten, nicht von dessen Fortsetzung abhielten, weil es unser Ziel hauptsächlich war, die Gleichgewichte eines Systemes für ein möglichst weites Temperaturgebiet zu bestimmen, während SCHREINEMAKERS bei den erwähnten Systemen die Isotherme nur für eine Temperatur (30°) festgestellt hatte, um das Verhalten der verschiedenen Alkalichromate kennen zu lernen.

In dem System $K_2O-CrO_3-H_2O$ sind vier Verbindungen: K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$, $K_2Cr_3O_{10}$ und $K_2Cr_4O_{13}$ bekannt, von denen die beiden ersten besonders eingehend untersucht sind. Die Darstellungsmethoden und die Eigenschaften der Kaliumchromate, soweit sie hier von Interesse sind, finden sich in der oben erwähnten Dissertation zusammengestellt, sie sind auch ziemlich vollständig in den Handbüchern der anorganischen Chemie angeführt, so daß es sich erübrigt, sie hier nochmals wiederzugeben. In der Literatur fehlen jedoch alle Angaben über die Grenzen der Existenzgebiete der Chromate und es war deswegen die Aufgabe zu lösen, diese Grenzen in Abhängigkeit von der Temperatur festzustellen, d. h. die Zusammensetzung der Lösungen zu ermitteln, die mit den Chromaten im Gleichgewicht sind. Zu diesem Zwecke wurde eine Reihe von Isothermen, sowie die Eisgrenze und Siedegrenze der Lösungen bestimmt. Da es sich hier um ein System aus 3 Komponenten handelt, so herrscht — bei gegebener Temperatur — vollständig heterogenes Gleichgewicht, wenn 3 Phasen — fest, Lösung, Dampf — vorhanden sind; während das System bei 4 Phasen invariant wird. Diese invarianten Punkte beanspruchten hier besonderes Interesse, weil sie — auf den Isothermen — die Lösungen angeben, neben

¹ *Z. anorg. Chem.* 50 (1906), 88.

² *Chem. Weekbl.* 1 (1904), 395 u. 837; 2 (1905), 211 u. 633 u. 3, Nr. 11, zusammengefaßt in *Zeitschr. phys. Chem.* 55 (1906), 71. SCHREINEMAKERS Untersuchungen kamen uns erst sehr verspätet zur Kenntnis, da die erste derselben über Ammoniumchromate vom April 1904 im Chemischen Zentralblatt erst im Oktober 1905 referiert wurde.

denen 2 Chromate bestehen können, also die Grenzlösungen zwischen den verschiedenen Chromaten; sie wurden mit besonderer Sorgfalt festgestellt.

Wie im einzelnen zu erkennen ist, ob eine Lösung sich mit einem oder zwei festen Stoffen im Gleichgewicht befindet, ist aus der Phasenlehre allgemein bekannt, so daß wir auf diesen Punkt später nur in einzelnen Fällen einzugehen brauchen.

Versuchsmethoden.

Für die Herstellung aller Präparate und Lösungen wurden die reinsten Handelsprodukte von Kaliumhydroxyd, Kaliumchromat, Kaliumbichromat und krystallisierter Chromsäure verwendet. Ein geringer Kohlensäuregehalt des Kaliumhydroxyds bedingte in den alkalischen Lösungen nur geringe Fehler. Ebenso konnte der Gehalt der krystallisierten Chromsäure von 1—3⁰/₁₀₀ Schwefelsäure und Sulfat vernachlässigt werden.

a) Löslichkeitsbestimmungen.

Es kamen zwei Verfahren zur Anwendung, die als „Einzelversuche“ und „Reihenversuche“ unterschieden werden sollen. Bei den „Einzelversuchen“ wurden die Ausgangsmaterialien in gewogenen Mengen in ein Gläschen mit eingeschliffenem Stopfen gebracht und bis zur Erreichung des Gleichgewichtes im Thermostaten geschüttelt. Bei den „Reihenversuchen“ wurde in einem größeren zylindrischen Glase durch Rühren mit einem mechanisch betriebenen Rührer eine größere Menge einer bestimmten gesättigten Lösung hergestellt und nun durch bestimmte Zusätze (KOH, K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$, CrO_3) ihre Zusammensetzung nach der gewünschten Richtung geändert, wobei natürlich nach jedem Zusatz so lange gerührt wurde, bis Gleichgewicht eingetreten war.

Die „Einzelversuche“ haben den Vorzug, daß man die Beschickung genau kennt und deswegen — nach Analyse der Lösung — die Zusammensetzung des Bodenkörpers berechnen kann; sie sind auch zur schnellen Orientierung über den Verlauf der Löslichkeitskurven sehr geeignet. Die — ziemlich zeitraubenden — „Reihenversuche“ dagegen erlauben — wegen der Zusätze und Probenahme während des Versuches — eine dauernde rechnerische Kontrolle des Bodenkörpers nicht; sie sind aber für die systematische Feststellung der Gleichgewichtskurven von Wert, weil sie mit großer Sicherheit die invarianten Punkte erkennen und deren Lage bestimmen

lassen.¹ Außerdem lassen sich bei ihnen Übersättigungserscheinungen leichter vermeiden, weil der Versuch dauernd fortgesetzt wird.

Für die Entnahme der Analysenproben erwies sich ein der bekannten LUNGE-REYSchen Pipette nachgebildeter Apparat als sehr geeignet, der nebenstehend abgebildet ist (Fig. 1). Auf die Pipette

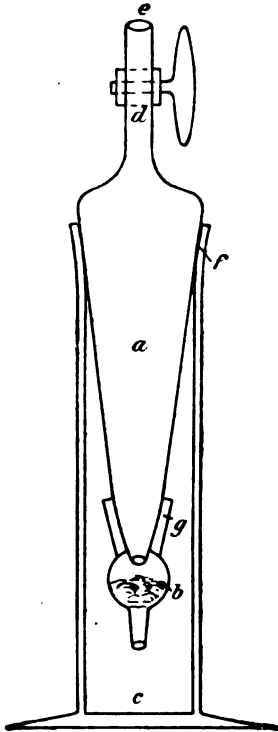


Fig. 1.

a ist eine Spitze *b* aufgeschliffen, die mit Glaswolle gefüllt wird. Durch Ansaugen bei *e* filtriert man die Lösung in *a* hinein, schließt sodann den Hahn *d*, entfernt *b* und setzt die Pipette in das gleichfalls aufgeschliffene Gefäß *c*, mit dem zusammen sie gewogen wird. Auf diese Weise wird die bei höheren Temperaturen sehr störende Wasserverdampfung sehr eingeschränkt und das sonst so lästige Auskrystallisieren fester Stoffe in der Pipette ist ohne jeden Nachteil, da ja der ganze Apparat gewogen wird und nicht wie sonst meistens die aus der Pipette auslaufende Flüssigkeit.

Zur Erzeugung eines konstanten Temperaturbades dienten bei 30° und 60° die bewährten OSTWALDschen Thermoregulatoren mit Toluol. Das Bad wurde mit Paraffinöl bedeckt.

Bei 20° liefs man in den wie üblich betriebenen Thermostaten kaltes Wasser aus der Wasserleitung einfließen; durch einen Überlaufheber wurde das Niveau konstant gehalten. Ein Teil der in dem eintretenden kalten Wasser gelösten Gase scheidet sich bei

der Erwärmung im Thermostaten ab und sammelt sich im oberen Teil des Überlaufhebers, so daß an dieser Stelle oft die Wassersäule unterbrochen wird und der Heber dann nicht mehr arbeitet. Es ist deswegen zweckmäfsig im obersten Teile des Hebers eine gröfsere Kugel als Luftfang anzublasen.

Die Löslichkeitsbestimmungen bei 0° boten verschiedene Schwierigkeiten. Zunächst zeigten die bei gewöhnlicher Temperatur für die Einzelversuche bereiteten Lösungen hartnäckige Übersättigung, die

¹ Vergl. unten S. 241.

in den chromsäurereichen Lösungen — wegen der grossen Lösungswärme von Chromtrioxyd — auch bei Anwendung von Eiswasser auftrat; diese Lösungen mußten deswegen aus Eis und Chromtrioxyd hergestellt werden. Sodann war auch ein dauerndes Schütteln der in Eis verpackten Gläser wegen der oft erforderlichen Erneuerung des Eises lästig. Deswegen wurde der grössere Teil der Isotherme von 0° durch Reihenversuche festgestellt, wobei als Bad ein grosses mit Eis gefülltes Dewargefäss diente, in dem nur einmal täglich das Eis erneuert zu werden brauchte.

b) Bestimmung der Eis- und Siedegrenze.

Die Bestimmung der Gefrierpunkte der Lösungen erfolgte in der bekannten Weise. Bis gegen -30° wurde ein in $\frac{1}{10}$ Grad geteiltes Quecksilberthermometer, bei tieferen Temperaturen ein Toluolthermometer verwendet, das durch Vergleich mit dem Quecksilberthermometer und Bestimmung der (bekannten) Temperatur des Gemisches aus fester Kohlensäure und Äther geeicht war.

Als Kältebad dienten bis -20° Eis-Kochsalzgemische, bis cr. -30° Eis-Rhodanammongemische. Für tiefere Temperaturen wurde zur Kühlung feste Kohlensäure und schliesslich flüssige Luft verwendet. Besonders in den letzteren Fällen mußte für sehr langsame Kühlung durch einen Luftmantel gesorgt werden. Die Probe zur Analyse wurde entnommen, wenn nur wenig Eis ausgeschieden war, um die Konzentration der unveränderten Lösung zu erhalten.

Für die Bestimmung der Siedepunkte diente der BECKMANNsche Apparat mit geeigneten Siedeflüssigkeiten. Die Entnahme der Proben aus den höchstkonzentrierten hochsiedenden Flüssigkeiten bereitete erhebliche Schwierigkeiten, so daß für die Siedekurve chromsäurereicher Lösungen nur angenäherte Werte erhalten werden konnten.

c) Analyse, Berechnung und graphische Darstellung.

Bei der grossen Anzahl der zu untersuchenden Lösungen war die Gewichtsanalyse zu zeitraubend und es mußte deswegen eine geeignete massanalytische Methode verwendet werden. Zu bestimmen war der Gesamtchromgehalt, sowie Säure- oder Alkalität der Lösungen. Der erstere ist leicht und sehr sicher jodometrisch festzustellen; die Bestimmung der freien Chromsäure wurde zuerst auf verschiedenen Umwegen versucht, bis sich schliesslich herausstellte,

dafs man freie Chromsäure nach einiger Übung unter Anwendung von Phenolphthalein sehr scharf mit carbonatfreiem Alkalihydroxyd titrieren kann. Auch alkalische chromathaltige Flüssigkeiten lassen sich direkt mit Schwefelsäure titrieren.

Aus den direkten Analysenwerten¹ wurde der Gehalt der Lösungen in Gewichtsprozenten K_2O und CrO_3 berechnet; hieraus ergaben sich die von 100 g Wasser gelösten Gewichtsmengen K_2O und CrO_3 , aus denen man schliesslich die von 100 Molen Wasser gelösten Mole K_2O und CrO_3 fand.

Alle drei Berechnungsarten sind in die folgenden Tabellen aufgenommen; in der letzten Spalte sind die mit der betreffenden Lösung im Gleichgewicht stehenden Bodenkörper angegeben. Die Natur der Bodenkörper ergab sich entweder aus dem Aussehen oder durch direkte Analyse oder rechnerisch aus den angewandten Substanzmengen und der Zusammensetzung der Lösung.² Der letztere Weg führte in den sehr dunklen und konzentrierten chromsäurereichen Lösungen allein zum Ziel. Durch fetten Druck sind in den Tabellen diejenigen Lösungen hervorgehoben, die mit zwei Stoffen im Gleichgewicht sind, also — bei gegebener Temperatur — invarianten Punkten entsprechen und ferner diejenigen, in denen das Verhältnis $K_2O:CrO_3$ ebensogrofs ist wie im Bodenkörper, und die demnach gesättigte Lösungen des letzteren in reinem Wasser darstellen.

Zur graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse sind nur die Werte verwendet, die Gewichtsprocente der Lösung an K_2O und CrO_3 angeben; als Abszissen sind die CrO_3 -werte, als Ordinaten die K_2O -werte gewählt; die besonderen Punkte der Isotherme sind mit Buchstaben bezeichnet, die den in Spalte 2 der Tabellen beige-fügten Buchstaben entsprechen.

Versuchsergebnisse.

a) Die Isothermen.

Es wurden im System $K_2O - CrO_3 - H_2O$ die Isothermen von 0° , 30° und 60° vollständig festgestellt, während von der Isotherme bei 20° nur ein Teil bestimmt ist. Sie sollen in der Reihenfolge besprochen werden, wie sie im Laufe der Untersuchung ermittelt wurden.

¹ Vergl. die Dissertation.

² Vergl. SCHREINEMAKERS, *Zeitschr. phys. Chem.* 55, 75.

Die Isotherme von 30°.

Die folgende Tabelle 1 enthält die gefundenen Werte, welche in der Fig. 2 graphisch dargestellt sind.

Isotherme von 30° im System: $K_2O-CrO_3-H_2O$.

1 Nr.	2 Punkt der graph. Darst.	3 Zusammensetzung der gesättigten Lösungen 100 g Lösung enthalten				4 100 g Wasser lösen		5 100 Mole Wasser lösen		6 Feste Stoffe, die mit den Lösungen (Spalte 3, 4 u. 5) im Gleichgewicht sind.
		K ₂ O g		CrO ₃ g		K ₂ O g		CrO ₃ g		
		K ₂ O Mole		CrO ₃ Mole		K ₂ O Mole		CrO ₃ Mole		
1	P	46.8	—	87.93	—					KOH.2H ₂ O
2		26.89	0.94	37.25	1.30					K ₂ CrO ₄
3		22.25	3.06	29.80	4.10					"
4		19.52	6.99	26.57	9.51					"
5		18.65	13.72	27.57	20.28					"
6		18.60	17.00	28.90	26.40					"
7		18.70	17.03	29.09	26.50					"
8	B	19.12	20.30	31.59	33.54	6.03	6.03			"
9	C	19.35	21.00	32.44	35.27	6.18	6.34			K ₂ CrO ₄ + K ₂ Cr ₂ O ₇
10		15.04	16.85	22.06	24.71					K ₂ Cr ₂ O ₇
11		14.77	16.51	21.54	24.02					"
12		12.28	14.57	16.81	19.93					"
13		11.20	13.11	14.78	17.28					"
14	D	4.98	10.48	5.88	12.30	1.11	2.21			"
15		3.07	19.34	3.96	21.55					"
16		2.42	28.21	3.49	40.60					"
17		2.35	33.77	3.68	52.85					"
18		2.30	36.78	3.77	60.37					"
19		2.30	40.41	4.32	70.45					"
20	E	2.50	44.50	4.72	84.90	0.901	15.26			K ₂ Cr ₂ O ₇ + K ₂ Cr ₂ O ₁₀
21	F	2.25	49.95	4.90	104.71	0.897	18.82			K ₂ Cr ₂ O ₁₀ + K ₂ Cr ₄ O ₁₃
22		1.35	53.39	2.98	117.95					K ₂ Cr ₄ O ₁₃
23	G	0.69	62.81	1.89	171.8	0.361	30.89			K ₂ Cr ₄ O ₁₃ + CrO ₃
24	H	—	62.52	—	166.8	—	29.99			CrO ₃

Die Isotherme beginnt auf der Ordinatenachse mit dem Punkt P, der die Löslichkeit von Kaliumhydroxyd in Wasser darstellt. Dieser Punkt ist von PICKERING¹ bestimmt worden. In seiner Nähe muß der Punkt (A) liegen, der sowohl an KOH.2H₂O wie an K₂CrO₄ gesättigt ist; auch dieser wurde wegen der experimentellen Schwierigkeiten nicht aufgesucht. Da der von uns bestimmte Punkt (Nr. 2) K₂CrO₄ als Bodenkörper hat und SCHREINEMAKERS² bei noch höheren

¹ Journ. Chem. Soc. 63 (1893), 908.

² SCHREINEMAKERS, Zeitschr. phys. Chem. 55 (1906), 82.

Kaliumhydroxydgehalten denselben Bodenkörper fand, so ist bei 30° die Existenz eines dem basischen Natriumchromat $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ¹ analogen Kaliumsalzes sehr unwahrscheinlich.

Während in sehr kaliumhydroxydreichen Lösungen nur geringe Mengen von Kaliumchromat vorhanden sind, steigt dessen Löslichkeit von etwa 21% K_2O an abwärts sehr beträchtlich, während

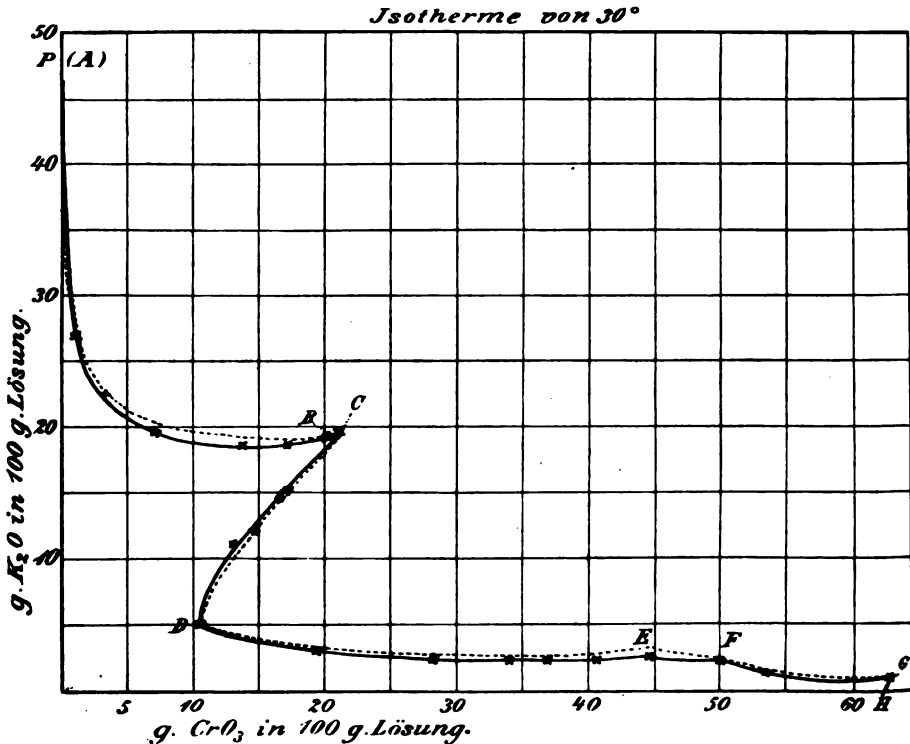


Fig. 2.

dann der Kaliumgehalt der Lösungen nur noch geringen Änderungen unterliegt. — Punkt *B* stellt die Löslichkeit von Kaliumchromat dar, d. h. die Lösung *B* enthält $\text{K}_2\text{O}:\text{CrO}_3$ im Verhältnis 1:1. Bereits bei sehr geringer Steigerung des Chromsäuregehaltes — in Punkt *C* — beginnt dann Abscheidung von Kaliumbichromat; die Lösung ist hier also an K_2CrO_4 und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gesättigt und bei weiterem Chromsäurezusatz ändert sich die Zusammensetzung der Lösung so lange nicht, bis alles feste Kaliumchromat in Kalium-

¹ SCHREINEMAKERS, *Zeitschr. phys. Chem.* 55 (1960), 91.

bichromat verwandelt ist. Wird dann der Lösung weiter Chromsäure hinzugefügt, so sinkt — entsprechend dem Ast CD — nicht nur der Kaliumgehalt, sondern auffälligerweise auch der Chromsäuregehalt der Lösung, bis das Verhältnis $K_2O:CrO_3=1:2$ erreicht ist, d. h. bis eine Lösung von Kaliumbichromat in reinem Wasser vorliegt. Die „Rückläufigkeit“ des Kurvenzweiges CD , also die Abnahme des Chromsäuregehaltes, erklärt sich in einfacher Weise aus dem sehr bedeutendem Löslichkeitsunterschied von Kaliumchromat und Kaliumbichromat und der erheblichen Tendenz zur Bildung der Bichromationen. In der Lösung von Kaliumchromat (B) sind die Ionen $2K^+$ und CrO_4^{2-} vorhanden; letztere verbrauchen fast alle zugesetzte CrO_3 zur Bildung von $Cr_2O_7^{2-}$, so daß bei der hohen Konzentration von Kaliumionen das Löslichkeitsprodukt von $K_2Cr_2O_7$ sehr bald erreicht ist (Punkt C). Wird dann weiter CrO_3 zugesetzt, so wird auch diese von den CrO_4^{2-} -Ionen in $Cr_2O_7^{2-}$ -Ionen verwandelt, die jedoch, da das Löslichkeitsprodukt von $K_2Cr_2O_7$ bereits überschritten ist, in Form von $K_2Cr_2O_7$ auskristallisieren müssen. Für 1 Mol. zugesetzte Chromsäure würden also aus der Lösung 2 Mole CrO_3 und 1 Mol K_2O entfernt, wenn nicht gleichzeitig durch Verschwinden von K -Ionen die zur Erreichung des Löslichkeitsproduktes von $K_2Cr_2O_7$ erforderliche $Cr_2O_7^{2-}$ -Konzentration steigen würde, so daß tatsächlich jenes Verhältnis nicht ganz erreicht wird.

Bei Zusatz von Chromsäure zu einer Lösung von Kaliumbichromat in Wasser (Punkt D) findet nur geringe Verminderung des Kaliumgehaltes der Lösung statt, während die Konzentration der Chromsäure in Lösung sehr erheblich steigt, bis schliesslich der Punkt E erreicht ist, in dem neben Kaliumbichromat auch Kaliumtrichromat auftritt. Daß tatsächlich neben der Lösung E beide Bodenkörper vorhanden sind, zeigte die Berechnung der Zusammensetzung des Bodenkörpers aus der angewandten Beschickung und der Analyse der Lösung.

Wenn in E durch Chromsäurezusatz alles Kaliumbichromat in Kaliumtrichromat verwandelt ist, so steigt wieder der Chromsäuregehalt der Lösung, bis bei F neben dem Trichromat auch Kaliumtetrachromat sich abscheidet. Das Existenzgebiet des Trichromats ist, wie die Zeichnung erkennen läßt, nur klein; die Endpunkte liegen nur um 6% Chromtrioxyd auseinander.

Von F an sinkt der Kaliumgehalt der Lösung bei Chromsäurezusatz etwas schneller als vorher, bis schliesslich in G neben dem bis dahin stabilen Kaliumtetrachromat freie Chromsäure als Boden-

körper auftritt. Dafs zwischen *F* und *G* nicht noch ein Kaliumpentachromat oder eine andere chromsäurereichere Verbindung vorhanden ist, deren Existenz bisweilen vermutet wurde, ergab sich aus zwei besonderen Versuchen, bei denen die Beschickungen so bemessen waren, dafs einmal sicher festes Chromtrioxyd vorhanden blieb, während im zweiten Falle die freie Chromsäure nicht zur Umwandlung des gesamten Kaliumtetrachromats in Pentachromat ausreichte. Wäre also Pentachromat existenzfähig, so müfste die Zusammensetzung der entstehenden Lösungen verschieden sein, da einmal Pentachromat und CrO_3 , das andere Mal Tetrachromat und Pentachromat am Boden läge; tatsächlich aber ergaben sich identische Lösungen der Zusammensetzung *G*, woraus die Nichtexistenz des Pentachromats bei 30° mit Sicherheit folgt.¹

In *G* mündet auch der kleine Ast der Isotherme, der die an CrO_3 gesättigten Lösungen (mit steigendem K-Gehalt) darstellt; *H* endlich entspricht der Löslichkeit der reinen Chromsäure.

Die Isotherme von 30° im System $\text{K}_2\text{O}-\text{CrO}_3-\text{H}_2\text{O}$ ist bereits von SCHREINEMAKERS² bestimmt worden. Des Vergleiches wegen ist die von ihm festgestellte Linie — gestrichelt — in Fig. 2 aufgenommen. Im wesentlichen zeigen die beiden Bestimmungserien gute Übereinstimmung, wie sich auch aus der folgenden Zusammenstellung ergibt, die die „besonderen Punkte“ der Isotherme von 30° enthält.

Punkt der Isotherme	Zusammensetzung der Lösung: 100 g Lösung enthalten ³			
	nach SCHREINEMAK. g K_2O	g CrO_3	nach K. und B. g K_2O	g CrO_3
<i>B</i> (Löslichkeit von K_2CrO_4)	19.07	20.29	19.12	20.30
<i>C</i> (Sättigung an $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	19.17	20.67	19.35	21.00
<i>D</i> (Löslichkeit von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	4.91	10.43	4.98	10.48
<i>E</i> (Sättigung an $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$)	3.25	44.46	2.50	44.50
<i>F</i> (Sättigung an $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$)	2.25	49.73	2.25	49.95
<i>G</i> (Sättigung an $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13} + \text{CrO}_3$)	0.56	63.14	0.69	62.81
<i>H</i> (Löslichkeit von CrO_3)	—	62.28	—	62.52

Eine verhältnismässig grofse Abweichung im Kaliumwert findet sich bei *E*; sie findet wohl darin ihre Erklärung, dafs die kleinen Kaliumwerte als Differenz der grofsen Werte der Gesamtchrom-

¹ Die Zahlenbelege finden sich in der Dissertation von R. BLUMENTHAL.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 55 (1906), 82.

³ Mittelwerte.

säure und der freien Chromsäure ermittelt sind. — Etwas auffällig ist auch die Abweichung der beiden Linien voneinander links von *B*, wo unsere Kurve bei ca. 12% CrO_3 ein Minimum des Kaliumgehaltes zeigt, das SCHREINEMAKERS nicht fand. Da nun auch bei 0° und 60° ähnliche schwache Minima auftreten, so liegt kein Grund vor, an deren Realität zu zweifeln.

Isotherme von 60° .

Die Tabelle 2 enthält die Versuchsergebnisse bei 60° , die in der Fig. 3 graphisch dargestellt sind.

(S. Tabelle 2, S. 240.)

Die Löslichkeit des reinen Kaliumhydroxydes bei 60° (*P*) wurde aus den Zahlen von PICKERING interpoliert, der bei dieser Temperatur als Bodenkörper $\text{KOH.H}_2\text{O}$ fand. Auch hier ist der sehr nahe bei *P* gelegene Punkt (*A*) der gleichzeitigen Sättigung an $\text{KOH.H}_2\text{O}$ und K_2CrO_4 nicht bestimmt worden. Da ebensowenig wie bei 30°

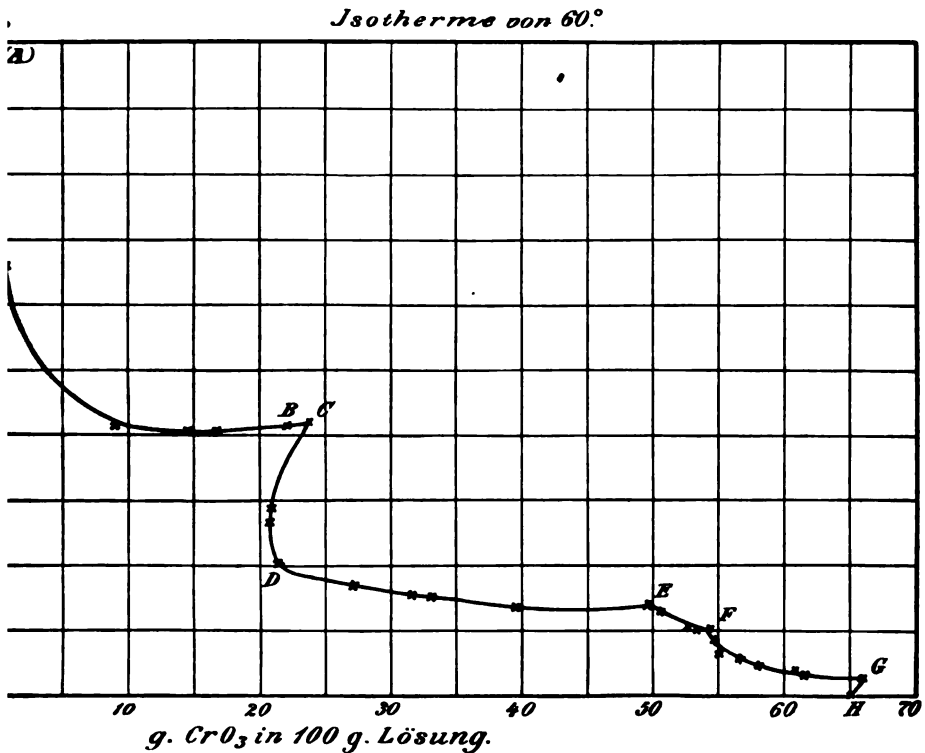


Fig. 3.

Isotherme von 60° im System: $K_2O-CrO_3-H_2O$.

1 Nr.	2 Punkt der graph. Darst.	3 Zusammensetzung der gesättigten Lösungen 100 g Lösung enthalten				4 100 g Wasser lösen		5 100 Mole Wasser lösen		6 Feste Stoffe, die mit den Lösungen (Spalte 3, 4 u. 5) im Gleich- gewicht sind
		K ₂ O g	CrO ₃ g	K ₂ O g	CrO ₃ g	K ₂ O Mole	CrO ₃ Mole			
1	P	ca. 50	—	ca. 100	—	Mittelwerte			KOH.H ₂ O	
2		32.98	0.53	49.61	0.80				K ₂ CrO ₄	
3		21.05	9.15	30.16	13.41				"	
4		20.70	8.99	29.44	12.78				"	
5		20.25	14.43	31.00	22.10				"	
6		20.32	16.56	32.19	26.23				"	
7		20.67	21.94	36.01	38.23	6.89	6.89		"	
8	B	20.72	22.00	36.18	38.42					
9		20.68	23.49	37.05	42.08	7.06	7.62		K ₂ CrO ₄ + K ₂ Cr ₂ O ₇	
10	C	20.55	23.74	36.89	42.63					
11		14.53	20.82	22.45	32.20				"	
12		13.86	20.93	20.33	31.85				"	
13		10.01	21.24	14.55	30.89	2.79	5.57		"	
14	D	10.01	21.24	14.55	30.89					
15		8.39	26.95	12.98	41.68				"	
16		7.65	31.49	12.57	51.75				"	
17		7.54	32.92	12.67	55.29				"	
18		6.86	39.64	12.82	74.09				"	
19	E	7.06	49.84	16.37	115.63	3.13	20.79		K ₂ Cr ₂ O ₇ + K ₂ Cr ₃ O ₁₀	
20		6.51	50.40	14.76	116.98				K ₂ Cr ₃ O ₁₀	
21		5.33	52.70	12.70	125.52				"	
22		5.49	52.79	13.16	126.53				"	
23		5.06	53.42	12.20	128.65				"	
24		5.12	53.58	12.39	129.74				"	
25		5.30	53.70	12.93	130.98				"	
26	F	5.01	54.09	12.25	132.25	2.34	23.78		K ₂ Cr ₃ O ₁₀ + K ₂ Cr ₄ O ₁₃	
27		4.06	54.73	9.86	132.81				K ₂ Cr ₄ O ₁₃	
28		3.29	54.91	7.88	131.37				"	
29		2.95	55.43	7.09	133.1				"	
30		3.01	56.41	7.42	139.01				"	
31		2.50	58.05	6.32	147.14				"	
32		2.31	58.69	5.92	153.99				"	
33		2.00	60.69	5.36	162.65				"	
34		2.05	61.25	5.59	167.4				"	
35		1.70	61.27	4.59	165.48				"	
36		1.79	61.29	4.85	166.01				"	
37		1.57	62.57	4.39	174.48				"	
38	G	1.27	65.77	3.84	199.55	0.733	35.88		K ₂ Cr ₄ O ₁₃ + CrO ₃	
39	H	—	65.12	—	186.7	—	33.56		CrO ₃	

eine Andeutung für die Existenz eines basischen Chromates vorhanden ist, so wurde angenommen, daß auch in den nicht untersuchten Lösungen mit mehr als 32 % K_2O K_2CrO_4 Bodenkörper bleibt, dessen Auftreten neben weniger alkalischen Lösungen sichergestellt ist. Im ganzen ist die Linie der Lösungen mit K_2CrO_4 als Bodenkörper bei 60°, gegen die entsprechende Linie bei 30° wenig verändert; nur die Entfernung des Punktes *C* (Sättigung an K_2CrO_4 und $K_2Cr_2O_7$) von *B* (Löslichkeit von K_2CrO_4) ist merklich gewachsen.

Ziemlich auffällig hat dagegen der Isothermenast, dem Kaliumbichromat als Bodenkörper zugehört, sein Aussehen verändert, indem die starke „Rückläufigkeit“ von *CD* fast völlig verschwunden ist. Bedingt wird dies dadurch, daß sich bei 60° die Löslichkeiten von Kaliumchromat und Kaliumbichromat viel weniger unterscheiden als bei 30°.

100 g Wasser lösen bei 30°: 65.13 g K_2CrO_4 und 18.13 g $K_2Cr_2O_7$,
 100 g „ „ „ 60°: 74.60 g K_2CrO_4 „ 46.10 g $K_2Cr_2O_7$

Solange Kaliumbichromat über *D* hinaus Bodenkörper bleibt, ändert sich bei Chromsäurezusatz der Kaliumgehalt der Lösungen wenig; die Äste *EF* und *FG* dagegen, wo Kaliumtrichromat und Kaliumtetrachromat Bodenkörper sind, zeigen — im Vergleich mit der Isotherme von 30° — einen verhältnismäßig starken Abfall im Kaliumgehalt mit steigender Chromsäurekonzentration, während ihre Ausdehnung nur wenig verändert ist.

Für die genaue Feststellung der Punkte *G*, *F* und *E* war die Ausführung eines „Reihenversuches“ erforderlich. Es wurde zunächst aus Kaliumbichromat, Wasser und Chromsäure ein dem Punkte *G* entsprechendes System mit den Bodenkörpern $K_2Cr_4O_{13}$ und CrO_3 hergestellt, und dieses in bestimmten Zeiträumen mit je 2 g Kaliumbichromat versetzt; nach jedem Zusatz wurde bis zum Gleichgewicht gerührt und der Chromsäuregehalt der Lösung bestimmt. Wie bekannt, bleibt hierbei der Chromsäuregehalt der Lösung trotz Zusatzes von $K_2Cr_2O_7$ konstant, solange zwei Bodenkörper vorhanden sind, während er sich ändert, wenn nur ein fester Stoff zugegen ist. Die Konstanz des Chromsäuregehaltes bei mehreren Zusätzen beweist also, daß eine mit zwei festen Stoffen im Gleichgewicht befindliche Lösung vorliegt, deren Zusammensetzung dann durch genaue Analyse festgestellt werden kann, während in den anderen Lösungen nur der Chromsäuregehalt vermittelt wurde.

Die bei diesem Versuch erhaltenen Werte sind in der Fig. 4 graphisch dargestellt; als Abszisse ist der Zusatz an Kaliumbichromat gewählt, während die Ordinate den Chromsäuregehalt der Lösungen darstellt.

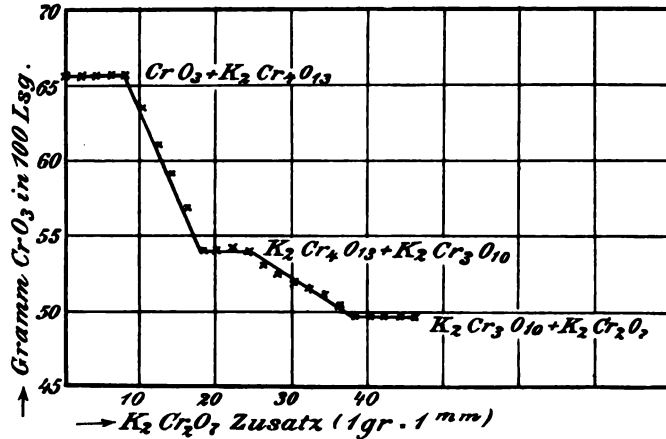


Fig. 4.

Es sind also durch die Horizontallinien die Chromsäurekonzentrationen der an zwei Stoffen gesättigten Lösungen festgestellt, wodurch die Lage der Punkte *E*, *F* und *G* genau zu ermitteln war.

Isotherme von 20°.

Die Feststellung der Isotherme von 60° hatte gezeigt, daß auch bei dieser Temperatur, ebenso wie bei 30°, Tri- und Tetrachromat neben Lösung bestehen können und es fragte sich nun, ob nach niederen Temperaturen die Stabilitätsverhältnisse eine wesentliche Verschiebung erfahren würden, ob also eines der bekannten Chromate verschwände oder ein neues aufträte. Da nun aber zunächst noch bei 0° erhebliche experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden waren, die oben bereits besprochen wurden, so sollten vorher noch einige orientierende Versuche bei 20° ausgeführt werden, um festzustellen, ob gegen 30° erhebliche Änderungen der Stabilitätsgebiete eintreten. Diese Versuche waren nur für die Tri- und Tetrachromate erforderlich, da das Verhalten der anderen Chromate bei niederen Temperaturen bekannt ist.

In derselben Weise wie bei 60° wurde ein „Reihenversuch“ ausgeführt, indem zu der an Kaliumtetrachromat und fester Chromsäure gesättigten Lösung in bestimmten Zeitintervallen je 2 g Kalium-

Tabelle 3.

Isotherme von 20° im System: $K_2O-CrO_3-H_2O$.

1 Nr.	2 Punkt der graph. Darst.	3 Zusammensetzung der gesättigten Lösungen 100 g Lösung enthalten				4 100 g Wasser lösen		5 100 Mole Wasser lösen		6 Feste Stoffe, die mit den gesättigten Lösug. (Spalte 3, 4 u. 5) im Gleichgewicht stehen
		K ₂ O g		CrO ₃ g		K ₂ O g	CrO ₃ g	K ₂ O Mole	CrO ₃ Mole	
1	E	2.21	42.92	4.03	78.21	0.77	14.17		K ₂ Cr ₂ O ₇ + K ₂ Cr ₃ O ₁₀	
2		2.20	43.28	4.03	79.38					
3		2.10	44.02	4.08	82.00					
4		2.02	45.28	3.83	85.93					
5		2.01	46.24	3.88	89.35					
6	F	2.00	48.46	4.04	97.82	0.771	17.58		K ₂ Cr ₂ O ₁₀ + K ₂ Cr ₄ O ₁₈	
7		1.94	48.62	3.92	98.85					
8	G	1.62	49.01	3.28	99.28	0.324	30.87		K ₂ Cr ₄ O ₁₈	
9		0.62	62.80	1.70	171.6					

Isotherme von 20°.

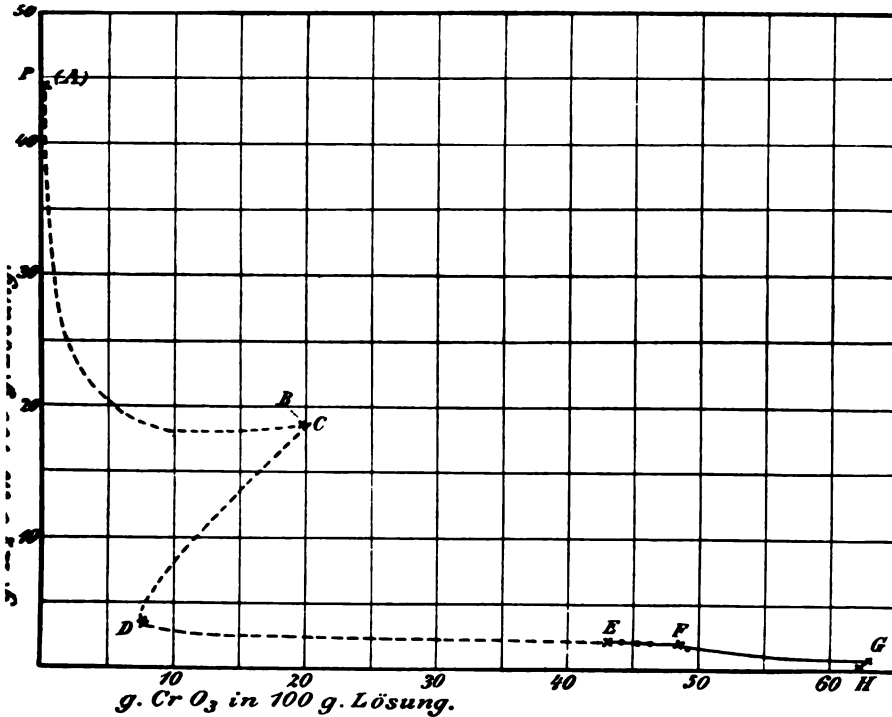


Fig. 5.

dichromat hinzugefügt und nach Erreichung des Gleichgewichtes die Zusammensetzung der Lösung ermittelt wurde. Aus den in der Tabelle 3 zusammengestellten Werten ergibt sich in bekannter Weise die Zusammensetzung der an zwei festen Stoffen gesättigten Lösungen. Es folgt aus diesen Versuchen, daß auch bei 20° Tri- und Tetrachromat stabil sind und daß die Größe ihrer Stabilitätsgebiete nur unwesentlich verändert ist, so daß keine Andeutung dafür vorhanden ist, daß eines dieser Chromate nach niederen Temperaturen verschwindet.

Die erhaltenen Resultate sind in Fig. 5 graphisch dargestellt; in die Figur sind auch einige ältere Löslichkeitsbestimmungen¹ von KOH, K₂CrO₄ und K₂Cr₂O₇ mit aufgenommen und durch gestrichelte Linien (schematisch) zur vollständigen Isotherme von 20° ergänzt. Die Buchstaben entsprechen denen der anderen Isothermen, so daß eine weitere Erläuterung nicht erforderlich ist.

Isotherme von 0°.

Die Löslichkeitsbestimmungen bei 0° sind in der folgenden Tabelle 4 vereinigt und in Fig. 6 graphisch dargestellt.

(S. Tabelle 4, S. 245 u. 246.)

Für die Konstruktion der Figur sind nicht die sämtlichen in den chromreichen Lösungen bestimmten Punkte, die sehr nahe beieinander liegen, verwendet worden, um das Bild nicht unübersichtlich zu machen.

Die Löslichkeit von KOH.2H₂O bei 0° ist den Bestimmungen von PICKERING entnommen. Der Kurvenast, zu dem K₂CrO₄ als Bodenkörper gehört (ABC) ist den analogen Stücken bei höheren Temperaturen sehr ähnlich. Die Punkte B (Löslichkeit von K₂CrO₄) und C (Lösung, gesättigt an K₂CrO₄ und K₂Cr₂O₇) liegen noch näher beieinander als bei 30°. Die Bestimmung des letzteren Punktes bereitete erhebliche Schwierigkeiten, weil sich der sehr

¹ Es liegen folgende Angaben vor:

Bodenkörper	100 g Wasser lösen	100 g Lösung enthalten		Autor
		g K ₂ O	g CrO ₃	
KOH.2H ₂ O	79.7 g K ₂ O	44.4	—	PICKERING, <i>J. Ch. Soc.</i> 63 (1893), 908.
K ₂ CrO ₄	62.9 g K ₂ CrO ₄	18.74	19.91	ALLUARD, <i>Compt. rend.</i> 59 (1864), 500.
K ₂ Cr ₂ O ₇	12.4 g K ₂ Cr ₂ O ₇	3.54	7.50	Derselbe

Tabelle 4.
Isotherme von 0° im System: $K_2O-CrO_3-H_2O$.

1 Nr.	2 Punkt der graph. Darst.	3		4		5		6 Feste Stoffe, die mit den Lösungen (Spalte 3, 4 u. 5) im Gleich- gewichte stehen
		Zusammensetzung der gesättigten Lösungen				100 Mole		
		100 g Lösung enthalten		100 g Wasser lösen		Wasser lösen		
K_2O g	CrO_3 g	K_2O g	CrO_3 g	K_2O Mole	CrO_3 Mole			
1	<i>P</i>	31.18	—	45.3	—			
2		26.06	0.54	35.50	0.74			K_2CrO_4
3		19.31	4.27	25.26	5.59			"
4		17.73	5.50	23.10	7.17			"
5		17.06	11.77	23.97	16.54			"
6		17.18	11.91	24.23	16.80			"
7	<i>B</i>	17.62	18.71	27.69	29.40	} 5.285	5.285	"
8		17.63	18.72	27.70	29.41			"
9		17.61	18.91	27.73	29.79			$K_2CrO_4 + K_2Cr_2O_7$
10	<i>C</i>	17.79	19.10	28.19	30.27	} 5.381	5.442	"
11		17.80	19.10	28.19	30.27			"
12		10.90	11.93	14.13	15.46			$K_2Cr_2O_7$
13		8.07	8.93	9.72	10.76			"
14		1.87	3.13	1.97	3.30			"
15	<i>D</i>	1.41	3.00	1.48	3.14	} 0.282	0.564	"
16		1.42	3.01	1.49	3.15			"
17		0.97	3.94	1.02	4.14			"
18		0.78	22.38	1.02	29.13			"
19		1.02	38.83	1.70	64.55			"
20		1.26	40.10	2.15	68.38			"
21		1.36	40.41	2.34	69.78			"
22		1.22	41.70	2.13	73.06			"
23		1.28	41.75	2.25	73.29			"
24		1.40	42.10	2.48	74.51			"
25		1.23	42.11	2.17	74.32			"
26		1.33	42.16	2.31	74.87			"
27		1.31	42.28	2.32	74.95			"
28		1.38	42.48	2.32	75.68			"
29		1.40	42.68	2.50	76.32			"
30	<i>E</i>	1.47	42.93	2.65	77.22	} 0.506	13.93	$K_2Cr_2O_7 + K_2Cr_3O_{10}$
31		1.47	42.95	2.65	77.28			"
32		1.47	43.09	2.65	77.73			"
33		1.25	44.52	2.30	81.79			$K_2Cr_3O_{10}$
34		1.27	44.95	2.36	83.57			"
35		1.18	45.84	2.23	86.52			"
36		1.17	46.84	2.25	90.07			"
37	<i>F</i>	1.36	47.22	2.64	91.82	} 0.504	16.54	$K_2Cr_3O_{10} + K_2Cr_4O_{13}$
38		1.36	47.31	2.65	92.17			"
39		1.40	47.67	2.75	93.51			"

Tabelle 4 (Fortsetzung).

1 Nr.	2 Punkt der graph. Darst.	3 Zusammensetzung der gesättigten Lösungen 100 g Lösung enthalten				4 100 g Wasser lösen		5 100 Mole Wasser lösen		6 Feste Stoffe, die mit den Lösungen (Spalte 3, 4 u. 5) im Gleich- gewicht stehen
		K ₂ O		CrO ₃		K ₂ O	CrO ₃	K ₂ O	CrO ₃	
		g	g	g	g	Mole	Mole	Mole	Mole	
40		1.24	48.23	2.44	94.83					K ₂ Cr ₄ O ₁₃
41		1.35	51.66	2.87	109.9					"
42		1.10	53.81	2.44	119.35					"
43		1.08	55.63	2.49	128.5					"
44		1.16	56.93	2.77	135.8					"
45		0.96	57.63	2.32	139.2					"
46		1.16	59.46	2.95	150.9					"
47		0.91	59.87	2.32	152.65					"
48		0.81	60.16	2.07	154.14					"
49		0.70	61.76	1.84	164.5					K ₂ Cr ₄ O ₁₃ + CrO ₃
50	G	0.62	61.77	1.65	164.2	0.323	28.93			"
51		0.57	61.78	1.48	164.1			"		
52		0.67	61.86	1.79	165.1			"		
53	H	—	61.51	—	—					CrO ₃
54		—	61.52	—	—					"
55		—	61.55	—	160.1	—	28.77			"
56		—	61.57	—	—					"

Isotherme von 0°.

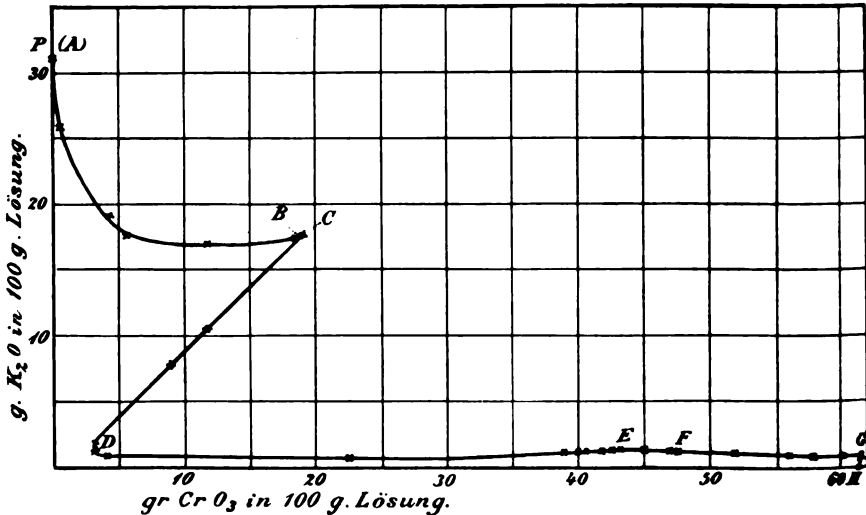


Fig. 6.

1 verteilte Bodenkörper nur langsam absetzte. — Wie zu erwarten, ist die „Rückläufigkeit“ des Kurvenstückes *CD* (Bodenper $K_2Cr_2O_7$) noch deutlicher ausgeprägt, als bei 30° , da die Löslichkeitsunterschiede von Kaliumchromat und Kaliumbichromat; abnehmender Temperatur erheblich wachsen.

Von *D* aus verläuft bei steigendem Chromsäuregehalt die Isotherme fast wagrecht, d. h. der Kaliumgehalt der Lösungen unterliegt nur geringen Änderungen. Da es — wegen der unvermeidlichen Übersättigungserscheinungen — nicht möglich war, den Lauf der Isotherme durch Einzelversuche zu verfolgen, so wurden drei Reihenversuche ausgeführt, wie bereits oben beschrieben ist. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle 4 enthalten (Nr. 24–56). Die Punkte *E*, *F* und *G* waren wieder sehr deutlich daran zu erkennen, daß die Konzentration der Lösung bei Zusatz von Kaliumbichromat sich nicht änderte, wie die folgende Figur zeigt.

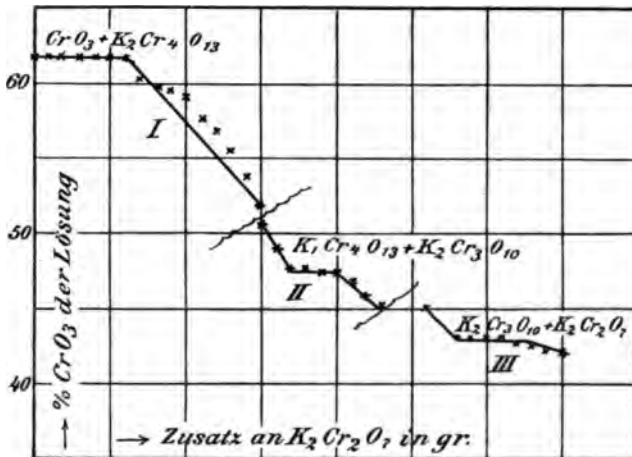


Fig. 7.

An den durch Schlangelinien bezeichneten Stellen waren Untersuchungen eingetreten, die aber ohne Bedeutung sind, da es ja schließlich auf die Horizontalen ankommt. Die Abweichungen der Punkte auf dem absteigenden Teil von I von der geraden Linie sind durch bedingt, daß die Zusätze an Kaliumbichromat nicht genau abgemessen waren.

Auffällig an der Isotherme von 0° ist, daß an den Punkten *E* und *F* fast gar kein Richtungswechsel zu bemerken ist, obwohl dort neue Bodenkörper auftreten.

Aus den Bestimmungen geht mit Sicherheit hervor, daß die bei 30° existierenden Chromate — auch bei 0° — stabil sind, und daß daneben keine anderen Verbindungen auftreten.

b) Die kryohydratischen Linien.

Die Existenz von Lösungen im System $K_2O-CrO_3-H_2O$ wird nach niederen Temperaturen hin begrenzt durch die Abscheidung von Eis und es war deswegen erforderlich, die „Eisgrenzen“ festzustellen. Kühlt man eine beliebige Lösung des Systemes hinreichend ab, so tritt im allgemeinen entweder als erster fester Stoff Eis auf oder aber ein Chromat, dem sich bei weiterer Abkühlung Eis und eventuell noch ein zweites Chromat beigesellt. Alle Systeme, die als festen Stoff nur Eis enthalten, stellen divariante Gleichgewichte dar, während bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Chromates die Gleichgewichte monovariant werden.

1. Die divarianten Gleichgewichte.

Der Gesamtheit aller an Chromat ungesättigten Lösungen, die neben Eis auftreten können, entspricht eine Fläche — die Eisfläche — die einerseits begrenzt wird durch die soeben erwähnten Linien der monovarianten Gleichgewichte des Systemes $K_2O-CrO_3-H_2O$, andererseits durch die Linien der monovarianten Gleichgewichte (Eis-Lösung-Dampf) der binären Systeme $KOH-H_2O$ und CrO_3-H_2O ; d. h. also durch die Gefrierpunktskurven der ungesättigten Lösungen von KOH oder CrO_3 in Wasser.

Die Gefrierpunktlinie der Kaliumhydroxydlösungen ist von PICKERING¹ bestimmt worden, der die folgenden Zahlen fand:

100 g Lösung enthalten g K_2O	Gefrierpunkt der Lösung in °
3.0	-2.2
15.4	-20.7
25.8	-65.2

Für die Gefrierpunktlinie der ungesättigten Chromtrioxydlösungen erhielten wir die folgenden Werte:

100 g Lösung enthalten g CrO_3	Gefrierpunkt der Lösung in °
23.1	-6
28.6	-9.3
44.4	-24
50	-36
54.5	-51

¹ PICKERING, *Journ. Chem. Soc.* 63 (1893), 908.

Neuerdings haben auch JONES und BASSETT¹ die Gefrierpunkte der Chromsäurelösungen bestimmt, ihre Werte weichen aber von den unserigen, denen natürlich keine erhebliche Genauigkeit zukommt, aus unbekanntem Gründen wesentlich ab.

Zur weiteren Charakteristik der Eisfläche sind noch einige Gefrierpunkte von Kaliumchromatlösungen festgestellt worden:

100 g Wasser enthalten gelöst g K_2CrO_4	Gefrierpunkte der Lösung in °
4.58	-0.99
6.12	-1.2
26.99	-4.3
31.33	-5.7
42.04	-7.12
52.41	-10.35
54.57	-11.37 (kryohydr. Temp.)

Diese Werte stimmen mit den älteren Messungen von DE COPPET² und RÜDORFF³ ziemlich gut überein.

Weitere Punkte in der Eisfläche sind nicht bestimmt worden, da ihre genaue Lage in dem behandelten Falle nur untergeordnetes Interesse besitzt.

2. Die monovarianten Gleichgewichte.

Wichtiger war es, die Grenze der Eisfläche gegen die Chromatflächen (vgl. weiter unten), d. h. also die Linien der monovarianten Gleichgewichte (Chromat—Eis—Lösung—Dampf) zu bestimmen. Auch hier wurden, wie bei den Löslichkeitsbestimmungen, die schwierig zu untersuchenden sehr kaliumhydroxydreichen Lösungen fortgelassen, zumal da es auch PICKERING nicht gelungen war, den kryohydratischen Punkt von Kaliumhydroxyd zu finden. Wie die Tabelle 5 zeigt, begannen die Versuche mit alkalischen Lösungen, deren Bodenkörper Kaliumchromat ist. Vom kryohydratischen Punkte der reinen Kaliumbichromatlösung an wurden die Gefrierpunkte durch einen „Reihenversuch“ bestimmt, indem zu einer gesättigten Lösung mit Kaliumbichromat als Bodenkörper je 1—2 g Chromsäure hinzugefügt, dann der Gefrierpunkt und die Zusammensetzung der Lösung bestimmt wurden. Hierdurch war es möglich, das Auf-

¹ JONES und BASSETT, *Amer. Chem. Journ.* **34** (1905), 4.

² *Ann. chim. phys.* [4] **25** (1872), 536 und *Zeitschr. phys. Chem.* **22** (1897), 239.

³ *Pogg. Ann.* **145** (1872), 611.

Tabelle 5.
Kryohydratische Punkte im System: $K_2O-Cr_2O_3-H_2O$.

1	2	3	4		5		6	7
Nr.	Punkt der graphischen Darstellung	Temp. der Eisabscheidung = Temp. d. Gleichgew. der Lösungen mit Eis	100 g Lösung enthalten	Zusammensetzung der Lösungen	Auf 100 g Wasser sind gelöst	In 100 Molen Wasser sind gelöst	Feste Stoffe, die bei d. Gleichgewichtstemp. (Sp. 8) mit den Lösgg. (Sp. 4, 5 u. 6) u. Eis im Gleichgewicht sind	
			g K_2O	g Cr_2O_3	g K_2O	g Cr_2O_3		
1		-25°	20.0	5.70	26.92	7.65	K_2CrO_4	
2		-19	17.52	13.89	25.54	20.25	"	
3	B	-11.97	17.12	18.18	26.47	28.10	$K_2Cr_2O_7$ (Kryop. d. r. $K_2Cr_2O_7$ L.)	
4	C	-11.50	17.18	18.11	26.55	27.99	$K_2Cr_2O_7 + K_2Cr_2O_4$	
5		-5.00	8.27	8.01	9.88	9.57	$K_2Cr_2O_4$	
6	D	-0.63	1.88	2.98	1.44	3.06	$K_2Cr_2O_7$ (Kryop. der reinen	
7		-1.78	—	6.81	—	—	" [$K_2Cr_2O_7$ -Lsg.)	
8		-5.5	—	16.05	—	—	"	
9		-6.43	0.48	17.25	0.58	20.97	"	
10		-10.25	0.45	23.63	0.59	31.12	"	
11		-13.22	—	27.26	—	—	"	
12		-13.25	—	27.07	—	—	"	
13		-14.50	—	28.85	—	—	"	
14		-22.10	—	35.94	—	—	"	
15		-22.11	0.47	36.14	0.74	57.02	"	
16		-26.77	0.86	39.86	1.48	67.26	"	
17		-30.35	—	42.50	—	—	$K_2Cr_2O_7 + K_2Cr_2O_{10}$	
18		-30.40	—	42.15	—	—	"	
19	E	-30.00	1.18	42.51	2.09	74.87	"	
20		-30.00	—	42.07	(Mittelwert)	0.40	"	
21		-34.01	0.95	48.45	1.71	78.15	$K_2Cr_2O_{10}$	
22		-39.00	0.79	45.69	1.47	85.23	$K_2Cr_2O_{10} + K_2Cr_2O_{13}$	
23	F	-39.00	—	45.62	—	—	"	
24		-49	—	49.11	—	—	$K_2Cr_2O_{13}$	
25		-61.5	0.61	58.57	1.18	116.9	"	

Die Gehalte der Lösungen an K_2O sind nicht bekannt.

eines neuen Bodenkörpers mit Sicherheit festzustellen, weil
 an Punkten, wo das
 Chromsäurereichere
 auftritt, ein
 der Chromsäure-
 den Gefrier-
 der Lösung nicht
 t, indem die hin-
 ügte Chromsäure
 len Bodenkörper
 eht. Dies Ver-
 zeigte sich auch
 an Punkten, wo die
 gleichzeitig an
 $K_2Cr_2O_7$ und $K_2Cr_2O_{10}$
 $K_2Cr_3O_{10}$ und
 K_2O_{13} gesättigt ist
 7—20 und Nr. 22
 — Es ist zu
 rken, dafs bei den
 icken 24 und 25
 'abelle nicht durch
 aligen Chrom-
 zusatz die erheb-
 1 Konzentrations-
 rungen bewirkt
 en. Vielmehr fügten
 lie Chromsäure in
 ernen Anteilen hin-
 obachteten die da-
 bewirkte Tem-
 aturerniedrigung,
 sierten die Lösung,
 h nur bei den an-
 enen Tempera-
 .. Durch dies Ver-
 n liefs sich —
 dafs die Anzahl
 Analysen unnötig
 öfsert wurde —

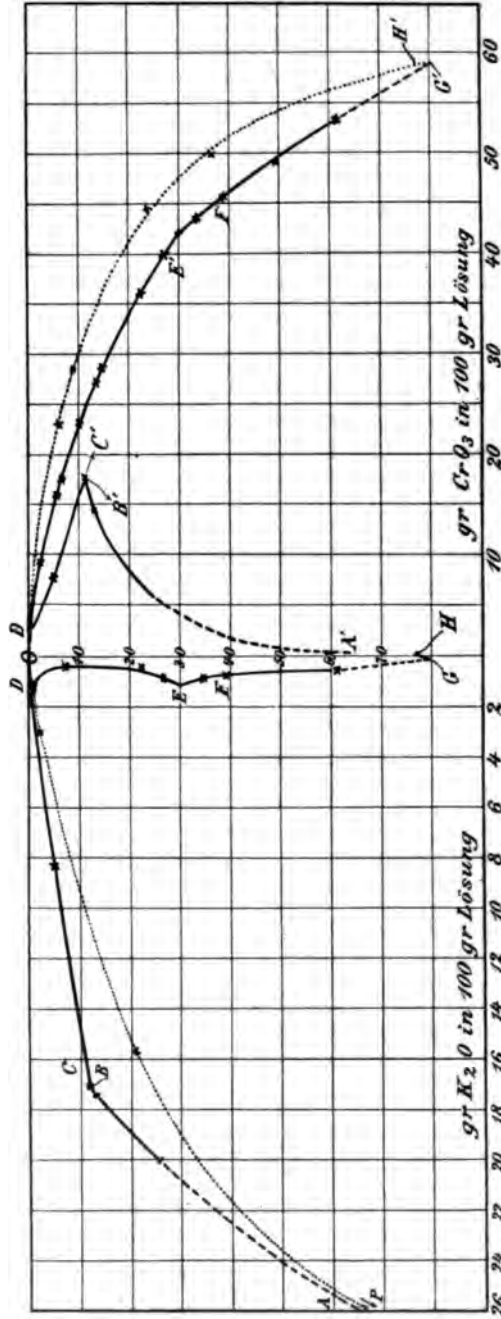


Fig. 8. Die kryohydratischen Linien.

gleichzeitig feststellen, daß zwischen -39° und -61.5° invariante Punkte nicht mehr vorhanden sind.

Eine weitere Verfolgung der kryohydratischen Kurve nach tieferen Temperaturen scheiterte hier, wie bei den reinen Chromsäurelösungen an dem eigenartigen Verhalten der chromsäurereichen Gemische bei sehr tiefen Temperaturen. Die Viskosität dieser Lösungen nimmt unterhalb -60° stark zu, so daß bei weiterer Abkühlung ein kontinuierlicher Übergang in den amorphen festen Zustand eintritt, und die Krystallisation von Chromtrioxyd oder Eis auch beim Impfen mit diesen Substanzen ausbleibt. Bei ca. -80° haben die hochkonzentrierten Chromsäurelösungen eine gummiartige Konsistenz; in flüssiger Luft werden sie steinhart und beim allmählichen Erwärmen gehen sie dann wieder durch alle Grade der Viskosität in eine wirkliche Flüssigkeit über. Aus diesem Grunde war es nicht möglich, den kryohydratischen Punkt der reinen Chromsäure oder der kaliumhaltigen Lösungen festzustellen. Eine — allerdings weitgehende — graphische Extrapolation der kryohydratischen Linien und der Löslichkeitslinie der Chromsäure (vgl. Fig. 237) zeigt, daß die kryohydratischen Temperaturen der an Chromsäure und an Chromsäure neben Kaliumtetrachromat gesättigten Lösungen etwa bei -80° liegen müssen. Dieser Temperatur entspricht ein Chromsäuregehalt von 59 g CrO_3 in 100 g Lösung (144 g CrO_3 auf 100 g Wasser oder 26 Molen CrO_3 in 100 Molen Wasser).

Die kryohydratischen Punkte der an Chromsäure und der an Chromsäure und Kaliumtetrachromat gesättigten Lösungen liegen jedenfalls sehr nahe beieinander, da mit steigendem Chromsäuregehalt und abnehmender Temperatur der Kaliumgehalt der Lösungen immer geringer wird und bereits bei ca. -60° nur noch 0.61 g K_2O in 100 g Lösung beträgt.

Für die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse aus Tabelle 5 (Fig. 8) wurde die Methode gewählt, die zur Veranschaulichung der Löslichkeitsverhältnisse von Doppelsalzen gebräuchlich ist.¹ Die Vertikale ist als Temperaturachse gewählt, das rechte Zeichenfeld stellt die Chromsäurekonzentrationen, das linke die Kaliumoxydkonzentrationen der mit Eis und einem (oder zwei) Chromaten im Gleichgewicht befindlichen Lösungen dar. Am anschaulichsten wird die Darstellung, wenn man die beiden Zeichenfelder rechts und links von der Vertikalachse als Projektionen der räumlichen Darstellung der Gleichgewichte im System $\text{K}_2\text{O}-\text{CrO}_3-\text{H}_2\text{O}$

¹ Vergl. z. B. J. KOPPEL, *Zeitschr. phys. Chem.* 52, 385.

(siehe S. 255) betrachtet. Sind die drei Achsen der räumlichen Darstellung: Temperatur— CrO_3 -Konzentration— K_2O -Konzentration, so ist das rechte Zeichenfeld die Projektion des räumlichen Gebildes auf die Temperatur-Chromsäure-Ebene, das linke die entsprechende Projektion auf die Temperatur-Kaliumoxyd-Ebene. Mit Rücksicht auf die zum Teil sehr kleinen Kaliumkonzentrationen in den Lösungen wurde auf dem linken Zeichenfeld der Maßstab 2.5 mal so groß gewählt, wie auf der rechten Seite, genau wie auf der Übersichtsfigur (S. 161). In die Fig. 8 sind zum Vergleich zunächst (punktiert) eingetragen die Gefrierpunktlinien der reinen Chromsäurelösungen OH und der reinen Kaliumhydroxydlösungen OP, die den Kaliumchromatlösungen entsprechende Gefrierpunktlinie ist fortgelassen, um die Übersicht nicht zu stören. Sie geht von O nach B und von O nach B' (vergl. unten). Den monovarianten Gleichgewichten des Systemes $\text{K}_2\text{O}-\text{CrO}_3-\text{H}_2\text{O}$ entspricht je eine Kurve des rechten und des linken Zeichenfeldes, die mit den gleichen Buchstaben (unterschieden durch einen Index) bezeichnet sind. Von A bis C ($A'-C'$) ist Kaliumchromat neben Eis Bodenkörper. Auf dieser Linie liegt ganz in der Nähe von C (C') und praktisch mit diesem Punkt zusammenfallend der kryohydratische Punkt von Kaliumchromat B (B'). In dem invarianten Punkt C (C') ist Kaliumbichromat neben Kaliumchromat und Eis Bodenkörper. Von hier geht — bei zunehmendem Chromsäuregehalt des Systems — die kryohydratische Linie CDE ($C'D'E'$) aus, auf der Bichromat neben Eis Bodenkörper ist; D (D') ist der kryohydratische Punkt der reinen Kaliumbichromatlösung. In E (E') tritt neben Kaliumbichromat und Eis Kaliumtrichromat auf, das bis F (F') allein (neben Eis) Bodenkörper bleibt. Von F (F') bis G (G') ist Kaliumtetrachromat (neben Eis) stabil und G (G') ist demnach der kryohydratische Punkt der an Kaliumtetrachromat und Chromtrioxyd gesättigten Lösung. Von dem willkürlich angenommenen und in übertriebener Entfernung von G (G') gezeichnetem kryohydratischen Punkte der reinen Chromsäurelösung H (H') geht die Linie GH ($G'H'$) aus, die die an Chromsäure und Eis gesättigten Lösungen (mit abnehmendem Kaliumgehalt) darstellt und die natürlich auf der Temperaturachse ($\text{K}_2\text{O}=0$) endigen muß. Tatsächlich liegen G (G') und H (H') sehr nahe beieinander.

c) Die Siedelinie.

Die Existenzgrenze der Lösungen im System $\text{K}_2\text{O}-\text{CrO}_3-\text{H}_2\text{O}$ unter normalem Druck ist nach höheren Temperaturen hin durch

die Temperaturen gegeben, bei denen die Lösungen sieden. Die „Siedefläche“ (siehe unten) wird einerseits begrenzt durch die Siedelinien der Kaliumhydroxyd- und Chromsäurelösungen, andererseits durch die Siedelinien der an Chromaten gesättigten Lösungen, d. h. durch die Schnittkurven der Siedefläche mit den „Chromatflächen“.

Für die Siedelinien der Kaliumhydroxydlösungen liegen bereits zwei Bestimmungsreihen vor; die eine rührt von DALTON her, die andere von GERLACH.¹ Die betreffenden Zahlen finden sich vollständig in Comeys Dictionary of solubilities S. 339 und 340 und brauchen deswegen hier nicht angeführt zu werden.

Die Kochpunkte von Chromsäurelösungen sind bisher nicht ermittelt worden; sie wurden deswegen für eine Reihe von Konzentrationen von uns in der Weise festgestellt, daß wir zu 25 ccm Wasser abgewogene Mengen von Chromsäure hinzufügten und dann den Siedepunkt der Lösungen bestimmten. Folgende Werte wurden erhalten:

Konzentration der Lösung		Siedepunkt
100 g Lösung enthalten	in 100 g Wasser sind gelöst	der Lösung unter gewöhnl. Druck in °
10.81	12.12	102
24.08	31.72	104
36.47	57.40	107
45.15	82.36	110.5
54.56	120.05	116
61.54	159.92	120
71.24	247.7 (gesättigte Lsg.)	127

Nach der Art ihrer Feststellung machen diese Werte natürlich keinen Anspruch auf große Genauigkeit.

Von den Kochpunkten der an Chromat gesättigten Lösungen wurden nur die wichtigsten bestimmt, weil infolge der großen Löslichkeit und der hohen Temperatur die Versuche — besonders die Probenahme — erhebliche Schwierigkeiten verursachten.

Die Tabelle 6 enthält die erhaltenen Werte, welche in die Übersichtsfigur (S. 261) aufgenommen sind. Nr. 1 entspricht einer „alkalischen“ Lösung; Nr. 2 stellt den Siedepunkt der reinen K_2CrO_4 -Lösung dar. Bei Nr. 3 ist K_2CrO_4 und $K_2Cr_2O_7$ Bodenkörper und Nr. 4 schließlich gibt den Siedepunkt der an $K_2Cr_2O_7$ allein gesättigten Lösung. Während Nr. 1—4 der Tabelle durch Einzelversuche bestimmt sind, begann beim Siedepunkt der an Kaliumbichromat gesättigten Lösung ein Reihenversuch. Es wurde zu der

¹ *Zeitschr. analyt. Chem.* 26 (1887), 464.

Tabelle 6.

Siedepunkte im System: $K_2O-CrO_3-H_2O$.

1 Nr.	2 Punkt der graph. Darst.	3 Siedepunkt	4 Zusammensetzung der 100 g Lösg. enthalten				5 100 g Wasser lösen		6 Lösung 100 Mole Wasser lösen		7 Feste Stoffe, d. mit den sied. Lösungen (Spalte 4, 5 u. 6) bei der Siedetemp. im Gleichgewicht sind
			K ₂ O g	CrO ₃ g	K ₂ O g	CrO ₃ g	K ₂ O Mole	CrO ₃ Mole			
1		109°	30.01	11.92	52.6	20.9	—	—		K ₂ CrO ₄	
2	B ₀	105.8	23.8	25.3	43.0	45.8	8.24	8.24		K ₂ CrO ₄	
3	C ₀	106.8	24.3	30.5	53.8	67.3	10.26	12.12		K ₂ CrO ₄ + K ₂ Cr ₂ O ₇	
4	D ₀	104.8	16.4	35.6	35.0	73.2	6.58	13.16		K ₂ Cr ₂ O ₇	
5	E ₀	114.0	16.8	59.2	69.8	246.5	13.3	44.3		K ₂ Cr ₂ O ₇ + K ₂ Cr ₃ O ₁₀	
6	H ₀	127.0	—	71.2	—	247.7	—	44.5		CrO ₃	

an Bichromat gesättigten, siedenden Lösung feste Chromsäure in Anteilen hinzugefügt und die stattfindende Temperaturerhöhung bestimmt, bis bei mehrfachem Chromsäurezusatz die Temperatur konstant blieb, wodurch der an Bichromat und Trichromat gesättigte Punkt festgelegt war. — Es zeigte sich bald, daß es nicht möglich war, die Siedepunkte noch chromsäurereicherer Lösungen zu bestimmen, weil diese sich unter Entwicklung von Sauerstoff zersetzten, so daß keine Einstellung des Gleichgewichtes, also auch keine Temperaturkonstanz zu erzielen war. Die Versuche wurden deswegen abgebrochen.

d) Übersicht über die Existenzgebiete der Kaliumchromate (die Polythermen).

Um eine Übersicht über die Existenzgebiete der Kaliumchromate in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur zu erhalten, ist es zweckmäßig, sich mit Hilfe der Isothermen, der kryohydratischen und der Siedelinien das räumliche Gebilde zu konstruieren, dessen Oberfläche, die im System $K_2O-CrO_3-H_2O$ möglichen Gleichgewichte darstellt. Da die Herstellung eines solchen Modelles in den genau richtigen Größenverhältnissen überaus schwierig ist und da die Abbildung eines solchen Modelles überdies manche Einzelheiten nur schlecht erkennen lassen würde, und wegen der unvermeidlichen Verkürzungen zu Messungen doch nicht taugte, so haben wir es vorgezogen, ein rein schematisches Modell mit zum Teil absichtlich verzerrten Größenverhältnissen herzustellen und abzubilden, das aber den Zusammenhang der Flächen deutlich erkennen läßt und somit eine bessere Vorstellung von den tatsächlichen Verhält-

nissen vermittelt als das maßstabgetreue Modell. Die von uns nach einem plastischen Modell gezeichnete Seitenansicht ist in Fig. 9 dargestellt. TOT_0 ist die Temperaturachse, OK die K_2O -Achse, OJ die CrO_3 -Achse. Die vertikalen Senkrechten auf der Fläche

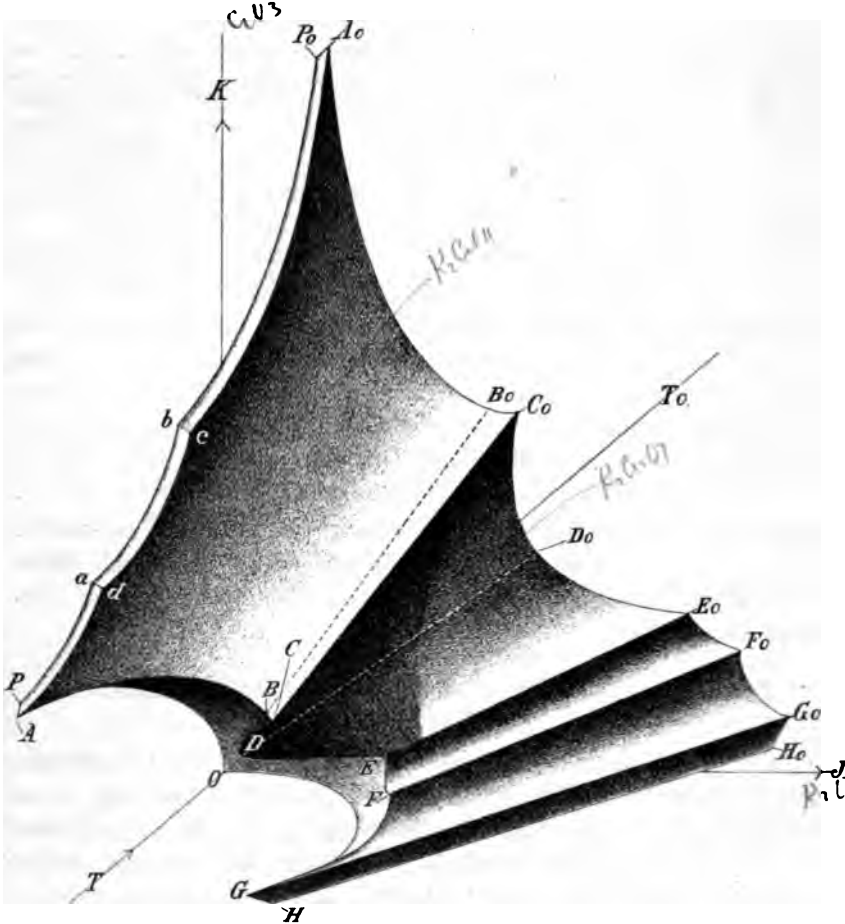


Fig. 9.

Schematisches Modell der Gleichgewichte im System $K_2O-CrO_3-H_2O$.

TOJ stellen also die K_2O -Gehalte, die Senkrechten auf der Fläche TOK die Chromsäuregehalte der Lösungen dar. Zur Unterstützung der räumlichen Vorstellung sind der Fig. 9 noch hinzugefügt eine schematische Projektion der Rückseite des Modelles der Siedefläche auf die Ebene JOK — Fig. 9b — und eine maßstabgetreue Projektion der kryohydratischen Linien auf dieselbe Fläche — Fig. 9a. —

Um nun auch eine Übersicht über die Existenzgebiete der Chromate in den richtigen Größenverhältnissen zu haben, wurden sämtliche vorher angeführten Löslichkeitsbestimmungen in Fig. 10 in der

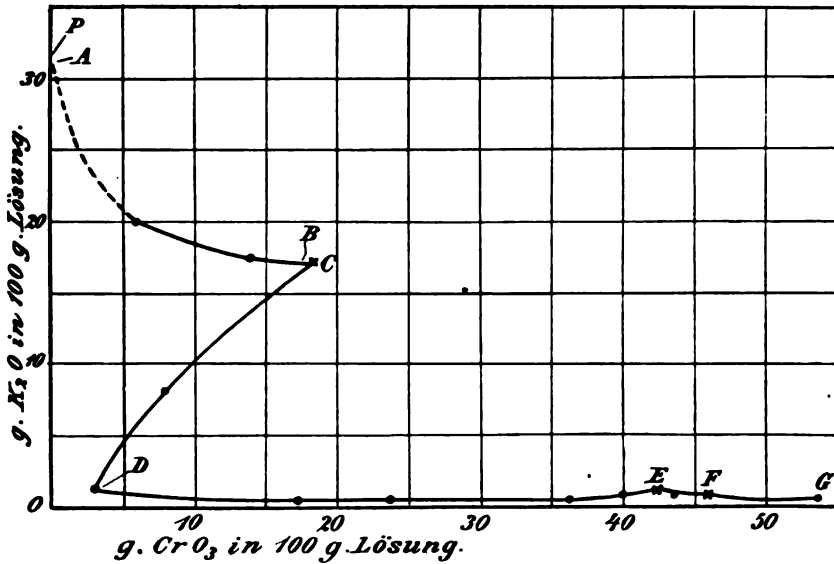


Fig. 9 a.

Projektion der kryohydratischen Punkte auf eine zur Temperaturachse senkrechte Ebene.

auch sonst bei ternären Systemen (Doppelsalzen) üblichen Weise dargestellt. In dieser Figur ist TOT_0 die Temperaturachse, an deren

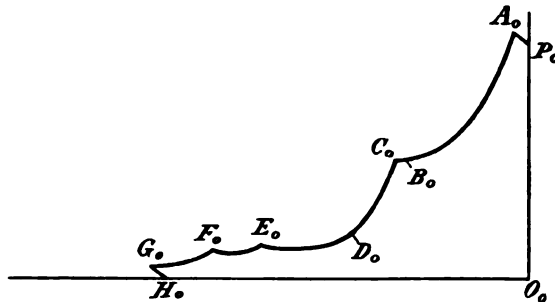


Fig. 9 b. -

Schematische Projektion der Rückseite des Modelles auf eine zur Temperaturachse senkrechte Ebene.

rechten Seite die Chromsäuregehalte der Lösungen aufgetragen sind, während auf dem linken Zeichenfeld die Kaliumoxydkonzentrationen zur Darstellung kommen. Das rechte Zeichenfeld ist demnach die

Vertikalprojektion des Modelles auf die Ebene TOJ , das linke Zeichenfeld eine Horizontalprojektion auf die Ebene OTK . Durch Drehung der letzteren um 90° um die Temperaturachse sind dann beide Projektionen in dieselbe Ebene gebracht. In der Fig. 10 ist, wie auch überall vorher in den Zeichnungen, die Zusammensetzung der Lösungen nach Gewichtsprozenten angegeben. Jede Lösung wird dargestellt durch zwei Punkte (CrO_3 und K_2O -Gehalt), von denen der eine rechts, der andere links auf derselben Höhe der Temperaturachse liegt. Die zu derselben Lösung gehörenden Punkte sind mit dem gleichen Buchstaben bezeichnet, wobei die dem rechten Zeichenfeld angehörenden Buchstaben durch einen Index gekennzeichnet sind. Die Buchstaben dieser Übersichtszeichnungen entsprechen denen aller früheren Isothermen und denen der Modelldarstellung, so daß man sich über die räumliche Lage der Punkte und Linien der Übersichtszeichnung durch Vergleich mit Fig. 9 ohne weiteres orientieren kann. Durch unterbrochene (— — —) Linien sind die Löslichkeiten von K_2CrO_4 und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{C}_7$ dargestellt; punktiert sind extrapolierte Ergänzungen.

Für das linke und rechte Zeichenfeld der Übersichtszeichnung konnte nicht derselbe Maßstab gewählt werden, weil sonst wegen der sehr kleinen Kaliumoxydkonzentrationen das linke Feld unklar geworden wäre. Es ist demnach auf letzteren der Maßstab 2.5 mal so groß, wie auf dem rechten Feld, wodurch aber wieder bedingt wird, daß die Linien PP_0 und AA_0 des Modells (Löslichkeit von Kaliumhydroxyd und von Kaliumhydroxyd neben Kaliummonochromat) in der Übersichtszeichnung keinen Platz finden konnten.

In der Modelldarstellung umfaßt die Ebene $ТОК$ alle Lösungen des binären Systemes $\text{K}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$. O ist der Gefrierpunkt des Wassers, OP die (nur zum Teil sichtbare) Gefrierpunktlinie der Kaliumhydroxydlösungen (in Fig. 10 fortgelassen) mit dem kryohydratischen Punkt P , PP_0 die Löslichkeitslinie von Kaliumhydroxyd, die nach PICKERINGs Bestimmungen (siehe oben) aus drei Teilen (Pa , ab , bP_0) besteht, zu denen als Bodenkörper $\text{KOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{KOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{KOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ gehören. Übrigens reichen PICKERINGs Bestimmungen nur bis ca. 140° , während der Punkt P_0 , der Kochpunkt einer an Kaliumhydroxyd gesättigten Lösung jedenfalls sehr viel höher liegt. P_0O_0 , welches nur in der Skizze Fig. 9 b sichtbar ist, die die Hinterseite des Modells darstellt, ist die Siedepunktlinie ungesättigter Kaliumhydroxydlösungen. Die Ebene $OPabP_0'O_0$ umfaßt

demnach das Gebiet aller an Kaliumoxyd ungesättigte Lösungen, die Grenze PP_0 stellt die gesättigten Lösungen dar.

In der Ebene TOJ des Modelles sind alle Lösungen enthalten, die dem binären System CrO_3-H_2O entsprechen. OH ist die Gefrierlinie ungesättigter Chromtrioxydlösungen, mit dem kryohydratischen Punkt H , HH_0 die Löslichkeitslinie des Chromtrioxydes, H_0O_0 die Siedelinie der ungesättigten Chromsäurelösungen, so daß alle ungesättigten Chromsäurelösungen innerhalb der Ebene $OH H_0 O_0$ liegen.

Das zwischen den Ebenen KOT und JOT liegende räumliche Gebilde stellt alle im ternären System $K_2O-CrO_3-H_2O$ möglichen Lösungen dar. Alle Punkte innerhalb des Gebildes selbst entsprechen ungesättigten Lösungen; die Grenzflächen entsprechen den gesättigten Lösungen mit einem Bodenkörper, den divarianten Systemen, die Grenzkurven den Lösungen mit zwei Bodenkörpern, den monovarianten Systemen, und endlich die Schnittpunkte der Kurven den invarianten Systemen, wo also Lösung neben drei Bodenkörpern und Dampf vorhanden ist. (Diese Angaben dürfen jedoch nicht ohne weiteres auf die Siedefläche und Siedelinien bezogen werden, weil hier die Veränderlichkeit des Systemes nicht durch Auftreten neuer Bodenkörper, sondern durch die Bedingung Dampfdruck = 760 mm, eingeschränkt wird.)

Die Bedeutung der einzelnen Teile des Modelles und der Übersichtsfigur ergibt sich aus der folgenden tabellarischen Zusammenstellung:

1. Flächen (divariante Systeme).

Bezeichnung der Fläche:	Bodenkörper:
$P A d a$	$KOH.4H_2O$
$a d c b$	$KOH.2H_2O$
$b c A_0 P_0$	$KOH.H_2O$ (bis 143° , höher unbekannt)
$A_0 c d A B C C_0 B_0$ ¹	K_2CrO_4
$C_0 C D E E_0 D_0$ ²	$K_2Cr_2O_7$
$E_0 E F F_0$	$K_2Cr_3O_{10}$
$F_0 F G G_0$	$K_2Cr_4O_{13}$
$G_0 G H H_0$	CrO_3
$P A B C D E F G H O$	Eis
$P_0 A_0 B_0 C_0 D_0 E_0 F_0 G_0 H_0 O_0$	— (Dampfdruck = 760 mm)

¹ In dieser Fläche liegt die Löslichkeitslinie von K_2CrO_4 : $B B_0$.

² In dieser Fläche liegt die Löslichkeitslinie von $K_2Cr_2O_7$: $D D_0$.

2. Linien (monovariante Systeme).

Bezeichnung der Linie:	Bodenkörper:
<i>a d</i>	KOH.4H ₂ O und KOH.2H ₂ O
<i>b c</i>	KOH.2H ₂ O und KOH.H ₂ O
<i>P A</i>	KOH.4H ₂ O und Eis
<i>P₀ A₀</i>	? (Dampfdruck = 760 m)
<i>A₀ c</i>	KOH.H ₂ O und K ₂ CrO ₄
<i>c d</i>	KOH.2H ₂ O und K ₂ CrO ₄
<i>d A</i>	KOH.4H ₂ O und K ₂ CrO ₄
<i>A₀ B₀ C₀</i>	K ₂ CrO ₄ (Dampfdruck = 760 mm)
<i>A B C</i>	K ₂ CrO ₄ und Eis
<i>C C₀</i>	K ₂ CrO ₄ und K ₂ Cr ₂ O ₇
<i>C₀ D₀ E₀</i>	K ₂ Cr ₂ O ₇ (Dampfdruck = 760 mm)
<i>C D E</i>	K ₂ Cr ₂ O ₇ und Eis
<i>E E₀</i>	K ₂ Cr ₂ O ₇ und K ₂ Cr ₃ O ₁₀
<i>E₀ F₀</i>	K ₂ Cr ₃ O ₁₀ (Dampfdruck = 760 mm)
<i>E F</i>	K ₂ Cr ₃ O ₁₀ und Eis
<i>F F₀</i>	K ₂ Cr ₃ O ₁₀ und K ₂ Cr ₄ O ₁₃
<i>F₀ G₀</i>	K ₂ Cr ₄ O ₁₃ (Dampfdruck = 760 mm)
<i>F G</i>	K ₂ Cr ₄ O ₁₃ und Eis
<i>G G₀</i>	K ₂ Cr ₄ O ₁₃ und CrO ₃
<i>G₀ H₀</i>	CrO ₃ (Dampfdruck = 760 mm)
<i>G H</i>	CrO ₃ und Eis

3. Punkte (invariante Systeme).

Bezeichnung der Punkte:	Bodenkörper:
<i>A₀</i>	? ? (Dampfdruck = 760 mm)
<i>c</i>	KOH.H ₂ O; KOH.2H ₂ O; K ₂ CrO ₄
<i>d</i>	KOH.2H ₂ O; KOH.4H ₂ O.K ₂ CrO ₄
<i>A</i>	KOH.4H ₂ O; K ₂ CrO ₄ ; Eis
<i>C₀</i>	K ₂ CrO ₄ ; K ₂ Cr ₂ O ₇ (Dampfdruck = 760 mm)
<i>C</i>	K ₂ CrO ₄ ; K ₂ Cr ₂ O ₇ ; Eis
<i>E₀</i>	K ₂ Cr ₂ O ₇ ; K ₂ Cr ₃ O ₁₀ ; (Dampfdruck = 760 mm)
<i>E</i>	K ₂ Cr ₂ O ₇ ; K ₂ Cr ₃ O ₁₀ ; Eis
<i>F₀</i>	K ₂ Cr ₃ O ₁₀ ; K ₂ Cr ₄ O ₁₃ (Dampfdruck = 760 mm)
<i>F</i>	K ₂ Cr ₃ O ₁₀ ; K ₂ Cr ₄ O ₁₃ ; Eis
<i>G₀</i>	K ₂ Cr ₄ O ₁₃ ; CrO ₃ (Dampfdruck = 760 mm)
<i>G</i>	K ₂ Cr ₄ O ₁₃ ; CrO ₃ ; Eis.

Die numerischen Werte für die Lage der angeführten Punkte sind aus den Tabellen oder graphisch aus der Übersichtsfigur zu entnehmen.

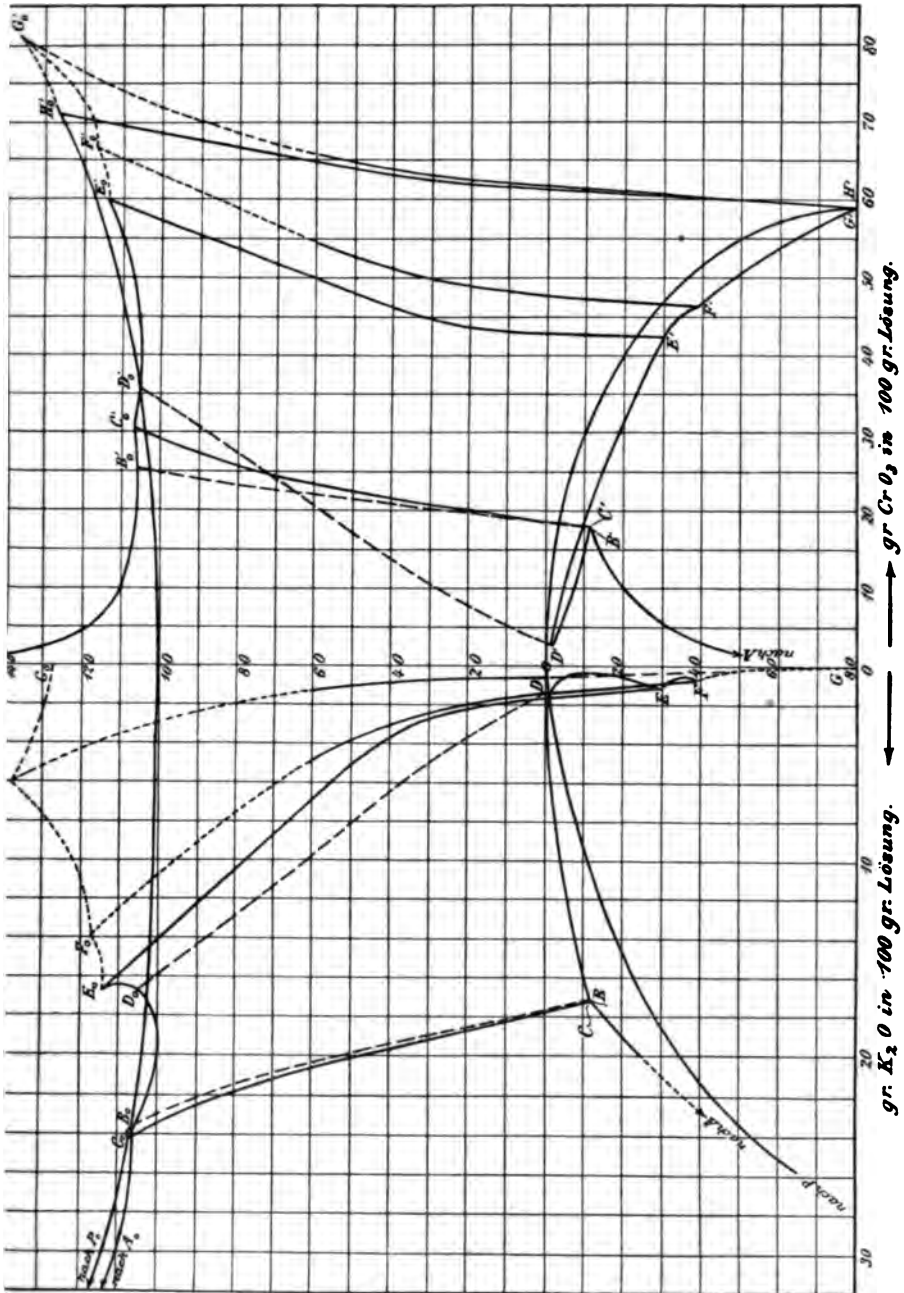


Fig. 10.

Die Polythermen.

Mit dem Namen „Polytherme“ — im Gegensatz zu Isotherme — wurden von MEYERHOFFER diejenigen Linien bezeichnet, die die Konzentrationsänderungen von Lösungen mit der Temperatur darstellen. Der Verlauf der Polythermen im System $K_2O-CrO_3-H_2O$, von denen besonders die Grenzlinien der einzelnen Existenzgebiete für uns Interesse haben, läßt sich nun gut an der Übersichtsfigur 10 verfolgen.

Linie BB_0 ($B'B_0'$), Löslichkeitslinie von K_2CrO_4 .

Für die Löslichkeit des Kaliumchromates bei verschiedenen Temperaturen fanden wir die folgenden Zahlen:

Temperatur:	-11.37 ⁰¹	0°	30°	60°	105.8 ⁰²
100 g Wasser lösen } g K_2CrO_4	54.57	57.11	65.13	74.60	88.8

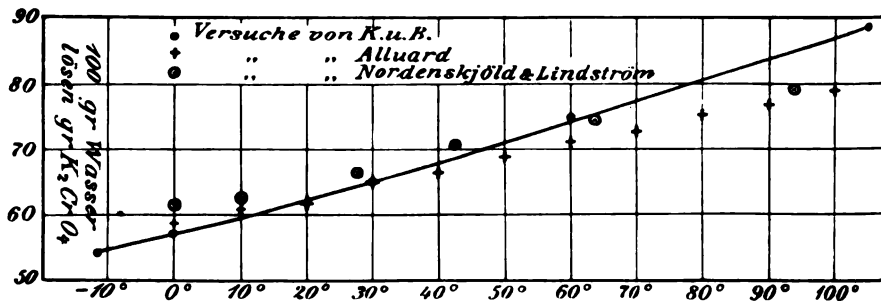


Fig. 11.

Löslichkeit von Kaliumchromat.

Demnach findet eine nicht sehr grofse gleichmäfsige Steigerung der Löslichkeit mit der Temperatur statt. Mit den früher von ALLUARD³ und NORDENSKJÖLD und LINDSTRÖM⁴ bestimmten Löslichkeitslinien des Kaliumchromates stimmt die unsrige nur bis etwa 60° annähernd überein; von da an verläuft sie wesentlich höher als jene. Durchweg viel zu niedrig scheinen die Zahlen von ÉTARD zu sein,⁵ die in Fig. 11 nicht aufgenommen sind.

¹ Kryohydratischer Punkt.

² Kochpunkt der gesättigten Lösung.

³ *Compt. rend.* 59 (1864), 500.

⁴ *Pogg. Ann.* 136 (1869), 314.

⁵ *Ann. chim. phys.* [7] 2 (1894), 550. Vergl. die Zusammenstellung der älteren Werte in der Dissertation.

Linie CC_0 ($C' C'_0$), (Grenze des Kaliummono- und -dichromatgebietes).

Für die Lage dieser Linie, auf der nebeneinander Mono- und Dichromat bestehen können, sind die folgenden Werte vermittelt (Mittelwerte):

Temperatur:	-11.5 ¹	0°	30°	60°	106.80 ²
100 g Lösung } g CrO ₃	18.11	19.03	21.00	23.61	30.5
enthalten } g K ₂ O	17.18	17.73	19.35	20.61	24.3

Diese Linie liegt bei niederen Temperaturen sehr nahe der Löslichkeitslinie des Kaliummonochromates, d. h. dort genügt schon ein sehr geringer Zusatz von Chromsäure zu einer an Monochromat gesättigten Lösung, um die Abscheidung von Dichromat zu bewirken. Erst bei höheren Temperaturen entfernen sich beide Linien wesentlich voneinander und zwar infolge der vermehrten Dichromatlöslichkeit.

Linie DD_0 ($D' D'_0$), Löslichkeitslinie von Kaliumdichromat.

Folgende Punkte wurden von uns festgestellt (Mittelwerte):

Temperatur:	-0.63 ¹	0°	30°	60°	104.8 ²
100 g Wasser lösen } g K ₂ Cr ₂ O ₇	4.50	4.64	18.13	45.44	108.2

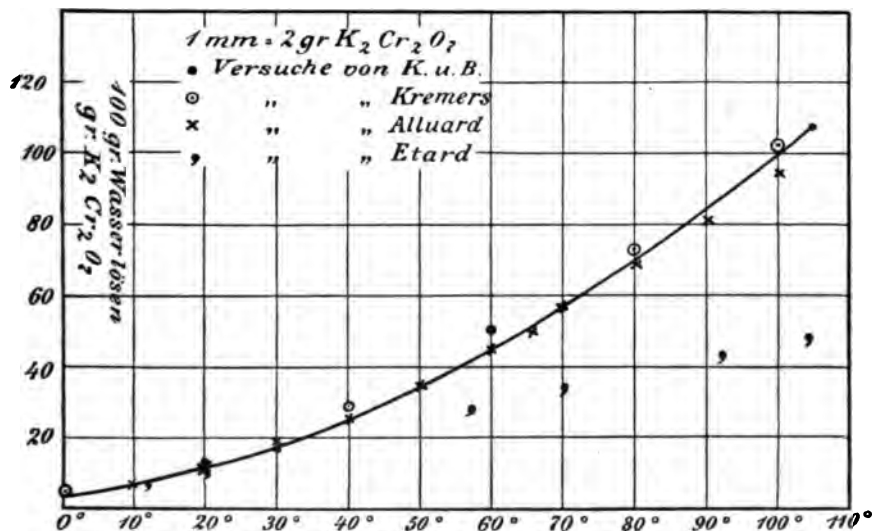


Fig. 12.

Löslichkeit von Kaliumdichromat nach verschiedenen Autoren.

¹ Kryohydratischer Punkt.

² Kochpunkt der gesättigten Lösung.

Die Löslichkeit des Kaliumdichromates ist bereits früher in größeren Temperaturintervallen von ALLUARD,¹ KREMERS,² ÉTARD³ und TILDEN und SHENSTONE⁴ festgestellt worden.⁵ Bis gegen 50° stimmen unsere Werte mit denen von ALLUARD und KREMERS gut überein; von da an verläuft unsere Löslichkeitslinie etwas oberhalb der von ALLUARD, während die KREMERSsche etwas höher als diese liegt, wie die vorstehender Figur 12 zeigt. ÉTARD scheidet durchweg viel zu niedrige Werte erhalten zu haben. TILDEN und SHENSTONES Bestimmungen beziehen sich nur auf höhere Temperaturen. Die Zunahme der Löslichkeit des Kaliumbichromates mit der Temperatur ist ganz bedeutend und während bei niederen Temperaturen das Kaliumchromat viel löslicher ist als das Bichromat, kehrt sich das Verhältnis bei höheren Temperaturen um. Daher kommt es, daß die Linie $D'D_0'$, die den Chromsäuregehalt der an $K_2Cr_2O_7$ gesättigten Lösungen darstellt, die Linien $B'B_0'$ und $C'C_0'$ durchschneidet, während DD_0 sich BB_0 und CC_0 mit steigender Temperatur stark nähert. Aus diesem Grunde nimmt auch die bei tiefen Temperaturen in ziemlich spitzen Winkel gefaltete Dichromatfläche $CC_0D_0E_0ED$ bei höheren Temperaturen mehr den Charakter einer Kreiszyylinderfläche an, was sich am besten an den Isothermen zeigt.

Linie $EE_0(E'E_0)$, Grenze des Kaliumbichromat- und Kaliumtrichromatgebietes.

Die Lage dieser Linie ist durch die folgenden Punkte bestimmt:

Temperatur:	-30° ⁶	0°	20°	30°	60°	114° ⁷
100 g Lösung { g K_2O	1.18	1.47	2.20	2.50	7.06	16.8
enthalten { g CrO_3	42.51	42.99	43.10	44.50	49.84	59.2

Charakteristisch für die Linie ist, daß sie — sowohl im Chromsäure- wie im Kaliumoxydgehalt — bei höheren Temperaturen stärker ansteigt als bei niederen.

Linie $FF_0(F'F_0)$, Grenze des Kaliumtrichromat- und Kaliumtetrachromatgebietes.

Für die gleichzeitig an $K_2Cr_3O_{10}$ und $K_2Cr_4O_{13}$ gesättigte Lösung ergaben sich bei verschiedenen Temperaturen die folgenden Konzentrationen:

¹ *Compt. rend.* 59 (1864), 500.

² *Pogg. Ann.* 92 (1854), 499.

³ *Ann. chim. phys.* [7] 2 (1894), 550.

⁴ *Transact. Roy. Soc.* 1884, 34.

⁵ Vergl. die Zusammenstellung der Zahlen in der Dissertation.

⁶ Kryohydratischer Punkt.

⁷ Siedepunkt der gesättigten Lösung.

Temperatur:		-39° ¹	0°	20°	30°	60°	
100 g Lösung	{	g K ₂ O	0.79	1.37	2.00	2.25	5.01
enthalten		g CrO ₃	45.69	47.40	48.46	49.95	54.09

Diese Linie verläuft ganz ähnlich wie EE_0 ($E'E_0'$). Sie konnte aus den oben angegebenen Gründen nicht bis zum Siedepunkt verfolgt werden und mußte daher von 60° an extrapoliert werden.

Linie GG_0 ($G'G_0'$), Grenze des Kaliumtetrachromat- und Chromtrioxydgebietes.

Folgende Punkte bestimmen diese Linie:

Temperatur:		0°	20°	30°	60°	
100 g Lösung	{	g K ₂ O	0.64	0.62	0.69	1.27
enthalten		g CrO ₃	61.79	62.80	62.81	65.77

Wie bereits erwähnt, war in den sehr chromsäurereichen Lösungen, die als Bodenkörper K₂Cr₄O₁₃ und CrO₃ enthalten, die Bestimmung des kryohydratischen und des Siedepunktes nicht möglich; beide konnten deswegen nur ungefähr durch Extrapolation gefunden werden. Bemerkenswert ist, daß auch dieser Linie der K₂O-Gehalt (GG_0) gegenüber FF_0 stark vermindert ist, was sich besonders bei höheren Temperaturen geltend macht. Überhaupt ist die Zusammensetzung dieser Lösungen mit der Temperatur nur wenig veränderlich.

Linie $H'H_0'$, Löslichkeitslinie der Chromsäure.

Nach unseren Bestimmungen ergaben sich folgende Werte:

Temperatur:		0°	30°	60°	127° ²
100 g Lag. enthalten:		61.54	62.52	65.12	71.2
100 g Wasser lösen:		160.1	166.8	186.7	247.7

Früher sind gleichfalls vier Punkte dieser Löslichkeitskurve von MYLIUS und FUNK bestimmt worden. Zeichnet man alle Werte in Gewichtsprozenten der Lösung (Fig. 13, Kurve I), so läßt sich eine glatte Löslichkeitslinie ziehen, von der die gefundenen Werte nur wenig abweichen. Wenn man aber die in 100 g Wasser gelösten Chromsäuremengen aufzeichnet (Fig. 13, Kurve IIa u. IIb), so zeigt sich, daß unsere Werte einerseits, die von MYLIUS und FUNK andererseits sich zu Löslichkeitslinien vereinigen lassen, die aber voneinander nicht unbeträchtlich abweichen. Der Grund hierfür liegt in der Tatsache, daß bei der letzteren Berechnungsweise sich

¹ Kryohydratischer Punkt.

² Siedepunkt der gesättigten Lösung.

die Experimentalfehler viel stärker bemerklich machen, da ja das Wasser aus der Differenz berechnet wird. Ergeben z. B. zwei Be-

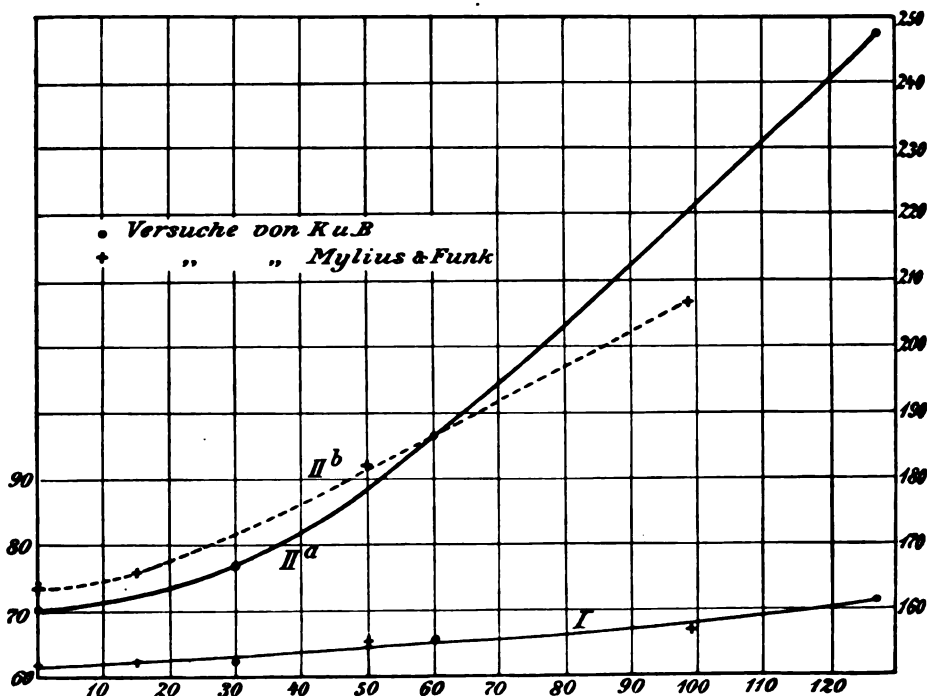


Fig. 13.

Löslichkeit der Chromsäure: Kurve I zeigt die in 100 g Lösung enthaltenen Gramm Chromsäure (Konzentrationsangabe links). Kurve II zeigt die in 100 g Wasser gelösten Gramm Chromsäure (Konzentrationsangabe rechts).

stimmungen a) 100 g Lösung enthalten 70 g CrO_3 , b) 100 g Lösung enthalten 71 g CrO_3 , so ergibt die Umrechnung:

$$\text{a) } 100 \text{ g Wasser lösen } \frac{100 \cdot 70}{100 - 70} = 233.3 \text{ g } \text{CrO}_3;$$

$$\text{b) } 100 \text{ g Wasser lösen } \frac{100 \cdot 71}{100 - 71} = 241.3 \text{ g } \text{CrO}_3.$$

Nach der ersteren Ausdrucksweise ist die Abweichung bei den Bestimmungen 1.4 %; nach der letzteren dagegen 3.4 %.

Jedenfalls zeigt die Löslichkeitslinie der Chromsäure zwischen 20 und 30° ein merkliches Ansteigen des Temperaturkoeffizienten.

Aus den beschriebenen Versuchen ergibt sich, daß im System $K_2O-CrO_3-H_2O$ außer den bereits bekannten vier Chromaten keine anderen auftreten, daß jene aber bei allen erreichbaren Temperaturen innerhalb gewisser Konzentrationsgebiete neben Lösung bestehen können.

Im Hinblick auf die in der Einleitung erörterte Frage nach den Bildungsverhältnissen polysaurer Salze hat sich gezeigt, daß die Entstehung der Kaliumsalze kondensierter Chromsäuren ein der Doppelsalzbildung ganz analoger Vorgang ist. Ein gleiches ist auch aus SCHREINEMAKERS Versuchen über die Chromate von Natrium, Ammonium, Rubidium und Lithium zu folgern, so daß also die Bildung der Polychromate jedenfalls nur von den Konzentrationsverhältnissen der Komponenten der Lösung abhängig ist; Chromat- und Polychromationen sind also in der Lösung im Gleichgewicht. Ob ähnlich übersichtliche Verhältnisse sich auch bei den stärker komplexen Säuren des Molybdäns und Wolframs ergeben werden, bleibt festzustellen.

Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 27. Januar 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Januar 1907.

Über das grüne Chromchloriddekahydrat.

Erste (vorläufige) Mitteilung.

Von

J. OLIE jr.

Mit 3 Figuren im Text.

Einleitung.

Den größten Teil meiner Untersuchungen über die Umwandlungen und Gleichgewichte der isomeren Chromchloridhexahydrate habe ich bei 25° gemacht, weil diese Temperatur sich wohl am besten zu dem Studium dieser Erscheinungen eignet. Bei nur wenig höherer Temperatur geht nämlich die Umwandlung grün → violett zu schnell, bei niederer Temperatur zu langsam zur bequemen Verfolgung der stattfindenden Umwandlungen.

Ich meinte damals,¹ im untersuchten Temperaturgebiet (25 bis 100°) des Systems grünes und violettes Hexahydrat-Wasser, ein Auftreten des grünen Dekahydrats völlig ausschließen zu können, weil nach Angabe von GODEFROY² dieses Hydrat schon bei etwa +7° C schmilzt, so daß scheinbar erst unterhalb dieser Temperatur die in meiner Abhandlung gegebene Raumfigur eine kompliziertere Gestalt infolge dieses Auftretens annehmen würde. Eine Mitteilung von A. WERNER und A. GUBSER³ über Bereitung und Eigenschaften des grünen Chromchloriddekahydrats, welche kurz nach Abschluß meiner Untersuchungen erschien, gab mir jedoch Anlaß, eine Untersuchung über diesen Körper in seinem Verhalten zu dem Hexahydrate anzustellen.

Diese Autoren zeigten nämlich, daß die Angabe GODEFROYs über den Schmelzpunkt des Dekahydrats nicht richtig ist, denn bei

¹ *Z. anorg. Chem.* 51 (1906), 29.

² *Compt. rend.* 100 (1885), 106.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39 (1906), 1823.

Zimmertemperatur, also ca. 15°, haben sie es einige Monate aufbewahren können. Wirklich kam ich bei einem Versuch zur Bestimmung des Schmelzpunktes dieses Hydrats zu dem durchaus überraschenden Resultat, dafs anscheinend erst bei 32° Schmelzung stattfindet.

Diese Tatsache machte es wahrscheinlich, dafs meine Löslichkeitsbestimmungen bei 25° statt mit dem Hexahydrat jedenfalls anfänglich mit dem Dekahydrat als Bodenkörper geschehen waren. Dafs ich zur Zeit davon nichts bemerkt habe, beruht auf der sehr grossen Ähnlichkeit, welche beide grünen Hexahydrate in fein krystallisiertem Zustande zeigen; auch wurde ich durch die falsche Angabe GODEFROYs irregeleitet. Eine Nachprüfung war deshalb unvermeidlich.

§ I. **Bereitung. Eigenschaften.**

Die Bereitung des grünen Dekahydrats geschah nach WERNER und GODEFOY.¹ Um ein reineres Hydrat zu erlangen, als man durch langsame Auskrystallisation bekommt, wurde beim Abkühlen der konzentrierten Chromchloridlösung schnell geführt. Der entstandene feine Krystallbrei wurde in kleinen Portionen schnell abgesaugt und weiter auf einem Tonteller getrocknet.

Das Dekahydrat läfst sich jedoch auch in sehr einfacher Weise und ohne Substanzverlust bereiten durch Zusammenreiben der theoretischen Mengen Wasser und grünen Hexahydrats.² Beim Zusammenbringen ohne Reiben erstarrt die Masse erst zu einem sehr harten, tief dunkelgrünen Kuchen, welcher noch feucht aussieht; beim Feinreiben entsteht ein hellgrünes trockenes Krystallpulver von nur ganz wenig hellerer Farbe als die feinen Krystalle des Hexahydrats. Die Wasseraufnahme ist von einer beträchtlichen Wärmeentwicklung begleitet.

Herr Privatdozent Dr. F. M. JAEGER unternahm bereitwilligst die mikrokrystallographische Untersuchung des Hexahydrats, wofür ich ihm hier meinen besten Dank ausspreche. Er teilte mir folgendes mit: „Das Dekahydrat bildet grüne trikline, plattenförmige Krystalle, welche im konvergenten Licht am Rande des Gesichtsfeldes eine optische Achse zeigen. Die meist charakteristische Eigenschaft, wodurch sie sehr bequem von den Krystallen des Hexa-

¹ *Z. anorg. Chem.* 51 (1906), 29.

² 21 % Wasser, 79 % grünes Hexahydrat.

hydrats¹ zu unterscheiden sind, ist ein starker Dichroismus, nämlich dunkelblafsgrün und um 90° gedreht, fast farblos oder blafsgrünlich-gelb, je nach der Dicke.“

Wirklick hat diese Eigenschaft neben der Bestimmung des Schmelzpunktes, welche bei gröfseren Substanzmengen durchführbar ist, sich als ein wertvolles und sehr bequemes Erkennungsmittel der beiden grünen Hydrate ergeben.

§ II. Thermische Daten.

Offenbar ist die Wärmeentwicklung, welche beim Zusammenreiben des Hexahydrats mit der äquivalenten Wassermenge zum Dekahydrat entsteht seiner Hydratationswärme gleich.

Obwohl mir noch keine quantitativen calorimetrischen Daten über die Lösungswärme des Dekahydrats zur Verfügung stehen,² hat sich diese in konzentrierter Lösung jedenfalls als ziemlich stark negativ erwiesen, in Abweichung von G. O. HIGLEY'S Angabe,³ nach welcher sie 0 sein soll. HIGLEY schließt daraus, da nach RECOURA die Lösungswärme des Hexahydrats — 0.04 cal, also ebenfalls nahezu 0 ist, daß die Verdoppelung der Wassermoleküle im komplexen Chromion keine erhebliche Änderung dieses Radikals⁴ zur Folge hat, welcher Schlufs natürlich hinfällig wird. Dieses ist um so mehr der Fall, als, ohne die Richtigkeit der RECOURASCHEN Messungen nur einigermassen in Zweifel zu stellen, die von ihm gemessene Wärmetönung nicht einmal die einfache Lösungswärme des Hexahydrats, sondern die Summe seiner Hydratation und die Lösungswärme des Dekahydrats darstellt. Hieraus geht hervor, daß die Zahlenwerte dieser beiden Gröfsen etwa gleichgrofs, ihre Vorzeichen dagegen entgegengesetzt sein müssen, was mit meiner Beobachtung stimmt.

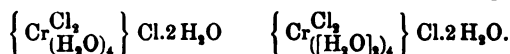
Nur bei höherer Temperatur, nämlich oberhalb 32°, könnte die Lösungswärme des Hexahydrats direkt experimentell bestimmt werden.

¹ Kleine blafsgrüne Plättchen ohne merkbaren Dichroismus; vergl. Z. anorg. Chem. 51 (1906), 30.

² Ich hoffe, hierüber bald näheres mitteilen zu können.

³ Journ. Amer. Chem. Soc. 24, 614.

⁴ Wenn man nämlich eine Konstitution des Hexa und Dekahydrats annimmt, welche resp. durch folgende Formeln zum Ausdruck gebracht wird



Über das Verhalten des Hexahydrats beim Lösen (in thermischer Hinsicht) teilen WERNER und GUBSER¹ folgendes mit:

„Löst man das grüne Chromchloridhydrat $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Wasser, so tritt für gewöhnlich eine Temperaturerniedrigung ein, denn nach RECOURA beträgt die Lösungswärme -0.04 cal. Es kann aber unter Umständen auch Wärmeentwicklung stattfinden. Versetzt man nämlich eine frisch bereitete konzentrierte Lösung mit noch mehr grünem Hexahydrat, so scheidet sich häufig unter Wärmeabgabe ein grüner Krystallbrei (Dekahydrat) aus.“

Diese Ansicht ist offenbar irrig. Solange kein weiteres calorimetrisches Tatsachenmaterial vorliegt als die Bestimmung RECOURAS, welche bei einer Verdünnung von 1 g-Mol $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zu 150 g-Mol H_2O vorgenommen wurde, darf man die Lösungswärme sicher nicht „für gewöhnlich negativ“ nennen, weil bekanntlich die Lösungswärme oft in hohem Grade von Temperatur und Konzentration der Lösung abhängig ist. Insbesondere wird eine solche Verallgemeinerung gefährlich, wenn die einzig vorliegende Bestimmung einen Wert ergeben hat, welcher so wenig von 0 verschieden ist wie in diesem Fall. Übrigens scheint mir die Deutung dieser Erscheinung ziemlich einfach: 1. kann die frisch bereitete konzentrierte (gesättigte?) Lösung sich etwas abgekühlt haben und dadurch übersättigt worden sein.² Beim Zusetzen des Hexahydrats, welches immer Spuren Dekahydrat enthält,³ wird die Übersättigung aufgehoben, und da die Lösungswärme des Dekahydrats negativ ist, war die beobachtete Wärmeabgabe wohl nichts anderes als die Krystallisationswärme dieses Hydrats; 2. kann, weil das Hexahydrat sich bei gewöhnlicher Temperatur unmittelbar hydratisiert, die frisch bereitete Lösung des Hexahydrats, auch wenn sie nicht gesättigt war, durch genügenden Zusatz des festen Hexahydrats mit dem überschüssigen Salz unter Wärmeabgabe (Hydratationswärme) festes Dekahydrat gebildet haben.

§ III. Schmelz- und Umwandlungserscheinungen des grünen Dekahydrats.

Das nach beiden Methoden dargestellte Dekahydrat, wenn nicht zu langsam erhitzt, schmilzt bei 32° . Es fragt sich jedoch: 1. ist

¹ l. c.

² Übersättigungserscheinungen sind bei diesem Körper nicht selten; vergl. *Z. anorg. Chem.* 51 (1906), 81.

³ Das Dekahydrat bildet sich schon beim Stehen an der Luft.

der gefundene Punkt ein reiner Schmelzpunkt oder nur ein Übergangspunkt; 2. ist dieser Punkt stabil und bildet also, abgesehen von der Umwandlung grün \rightarrow violett, das Dekahydrat unter 32° die stabile grüne Form; 3. wie gestaltet sich die Sache mit Rücksicht auf diese Umwandlung?

Die Tatsache, daß bei langsamem Erhitzen des Dekahydrats schon weit unter 32° Verschmelzung eintritt, erinnert stark an die Schmelzerscheinungen der Hexahydrate,¹ insbesondere des violetten Salzes und weist auf eine Umwandlung des Dekahydrats in violettes Hexahydrat. Als bald stellte sich heraus, daß bei schnellem Erhitzen bis auf 32° C keine völlige Schmelzung eintritt, sondern daß sich immer etwas festes grünes Hexahydrat absetzt. Dieses, sowie die Tatsache, daß durch Zusatz kleiner Mengen des grünen Hexahydrats zu dem Dekahydrat keine Erniedrigung des Schmelzpunktes festgestellt werden konnte, bestätigte die Vermutung, daß 32° keinen reiner Schmelzpunkt, sondern einen Übergangspunkt bilde. Weitere Belege hierfür liefern die zu erwähnenden Löslichkeitsversuche.

Hält man trockenes Dekahydrat mehrere Tage lang in einem zugeschmolzenen Röhrchen auf 25° , so verflüssigt sich die Krystallmenge allmählich, zum Teil unter Absetzung schön ausgebildeter Krystalle des grünen Hexahydrats (sowohl mikroskopisch als durch ihren Schmelzpunkt leicht erkennbar).

Die Analyse einer Probe, welche 3 Tage auf 29° gehalten war, ergab für die Flüssigkeit, welche schließlic mit dem grünen Hexahydrat in Gleichgewicht bleibt, eine Gesamtkonzentration von 68.32%, während 38.50% davon in der violetten, 61.50% in der grünen Modifikation vorkamen. Das erreichte Gleichgewicht stimmt (vgl. Fig. 2, Punkt Δ) also ungefähr mit demjenigen, welches durch Löslichkeitsversuche bei 25° erreicht wurde, überein.² In der Annahme also, daß nach längerem Stehen bei 29° neben einer konzentrierten Lösung sich nur das feste grüne Hexahydrat bildet, läßt sich aus obigen Daten berechnen, daß reines Dekahydrat bei 29° (auch bei 25°) bis auf etwa ein Drittel verschmilzt.³

Die Beständigkeit des festen Dekahydrats wird also außer

¹ *Z. anorg. Chem.* 51 (1906), 48.

² *Z. anorg. Chem.* 51 (1906), 55.

³ 1 g-Mol Dekahydrat = 388 g liefert 72 g Wasser und 266 g Hexahydrat. Die Konzentration der entstandenen Lösung beträgt aber $\pm 68\%$, also lösen sich noch $72:32 = x:68$ $x = 153$ g Hexahydrat. Ungelöst bleiben deshalb $266 - 153 = 113$ g Hexahydrat oder etwa $\frac{1}{3}$ der ursprünglichen Menge Dekahydrat.

von der Temperatur noch von der Umwandlung grün \rightarrow violett beeinflusst. Ein weiterer Beweis hierfür ist, daß man bei Zimmertemperatur (15°) das Dekahydrat durch Zusammenreiben mit dem violetten Salz fast sofort zum Schmelzen bringen kann. Es entsteht dabei ein sehr feiner Krystallbrei des grünen Hexahydrats, die Mutterlauge enthält neben grünem sehr viel violettes Salz.

Von diesem neuen Gesichtspunkte aus betrachtet, erscheinen die früheren irrthümlichen und unbestimmten Angaben¹ über Schmelzpunkt und Beständigkeit erklärlich. Wenn auch sehr langsam, findet noch weit unterhalb 32°, anscheinend sogar noch bei 7° und sicher bei Zimmertemperatur, die Umwandlung und Verschmelzung des Dekahydrats statt. Ob die Umwandlung grün \rightarrow violett nur durch Anwesenheit von Spuren Wasser vermittelt wird oder auch in dem festen trockenen Krystalle des Dekahydrats stattfindet, ist schwierig zu entscheiden und ist mir auch nicht gelungen zu zeigen.

§ IV. Löslichkeitsversuche.

Für die systematische Erforschung der Beständigkeitsverhältnisse beim Dekahydrat diene auch hier wieder das Studium der Löslichkeit als Funktion der inneren Zusammensetzung der Lösung.

Behalten wir die früher benutzte Vorstellungweise,² nämlich im gleichseitigen Dreieck, bei und wählen wiederum als Komponenten (siehe Fig. 1) grünes Hexahydrat (*P*), violettes Hexahydrat (*Q*) und Wasser (*R*), so wird das reine grüne Dekahydrat durch den Punkt *D* dargestellt.³

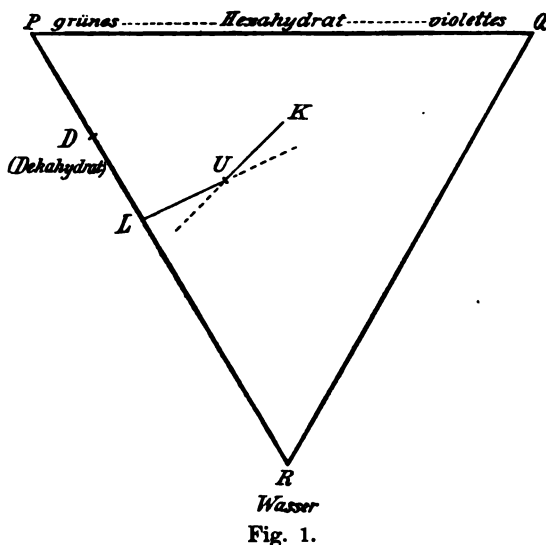


Fig. 1.

Betrachten wir nun die früher mit dem grünen Hexahydrat für

¹ GODEFROY, l. c. WERNER und GUBSER, l. c.

² Z. anorg. Chem. 51 (1906), 56.

³ 78.80 % CrCl₃·6H₂O, 21.20 % H₂O.

25° erhaltene Löslichkeitsisotherme, so ergibt sich, daß diese Kurve im wesentlichen aus zwei Teilen bestehen muß; nämlich eine Isotherme für das Dekahydrat und eine Isotherme für das grüne Hexahydrat, denn wie ich oben schon erwähnte, findet einerseits beim Zusammenbringen von Hexahydrat und Wasser bei allen Temperaturen unterhalb 32° Hydratation statt (sowohl mikroskopisch als durch das Zusammenbacken des Hexahydrats zu harten Krystallkuchen bemerkbar), andererseits liefert das Dekahydrat, für sich längere Zeit auf 25° erwärmt, eine konzentrierte Lösung neben schön ausgebildeten Krystallen des grünen Hexahydrats.

In Fig. 1 ist dieses Verhalten schematisch wiedergegeben worden. Zufälligerweise scheint jedoch die in Wirklichkeit für 25° gefundene Isotherme gerade den besonderen Fall darzustellen, wobei die beiden Isothermen sich fast unter einem Winkel von 180° schneiden,¹ denn es ist unmöglich, mit einiger Sicherheit einen Knick in der Kurve nachzuweisen. Durch diesen Umstand, sowie durch die sehr große Ähnlichkeit der beiden Hydraten ist es erklärlich, daß ich damals die ganze Kurve für eine Löslichkeitsisotherme des Hexahydrats gehalten habe.

Der Umwandlungs- oder Schnittpunkt der beiden Isothermen kann deshalb auch nur durch mikroskopische Untersuchung des Bodenkörpers oder durch eine künstliche Verzögerung der Umwandlung dieses Bodenkörpers bestimmt werden.

Unten folgen die Resultate der Löslichkeitsversuche bei 29, 32 und 35°. Bei diesen Bestimmungen wurde ganz nach der früher benutzten Methode verfahren.² Bei 29° wurde außerdem regelmäßig die Beschaffenheit des Bodenkörpers mikroskopisch untersucht.

Schon nach etwa 4 Stunden, bei einer Zusammensetzung der gesättigten Lösung von 32.90% violettes und 67.10% grünes Salz fängt die Umwandlung des Bodenkörpers an. Nach 24 Stunden war gerade alles gelöst und konnte also die Bodensubstanz nicht untersucht werden. Um nun noch größere Gewißheit über die Lage des Umwandlungspunktes zu erlangen, setzte ich eine überschüssige Menge des festen Dekahydrats zu. Hierdurch wurde ein Zurückgehen der Zusammensetzung von 42.93 bis auf 31.78% violettes Salz und eine Abnahme der Totallöslichkeit von 69.44 bis auf 67.59% veranlaßt, während die Krystalle wieder in

¹ Vergl. *Z. anorg. Chem.* 51, 70 Tafel.

² *Z. anorg. Chem.* 51 (1906), 53.

Tabelle 1.

Änderung der Löslichkeit des grünen Chromchloridhydrats als Funktion der inneren Zusammensetzung seiner gesättigten Lösung bei 29°. 14.2 g Dekahydrat 2.50 g Wasser.

Zeit	Abgewogene Flüssigkeitsmenge in g	AgCl gef. ¹ in g		Totallöslichkeit in %	Zusammensetzung der gel. Subst. in %		Art des Bodenkörpers
		sofort gef. fällt in d. Kälte	Gesamtchlor		violettes Salz	grünes Salz	
7'	1.5986	0.1550	0.3960	61.35	8.71	91.29	Dekahydrat
20'	0.9938	0.1001	0.2506	62.46	9.90	90.10	"
1 ^b 55'	1.2420	0.1632	0.3262	65.04	25.05	74.95	"
4 ^b 30'	1.4106	0.2122	0.3840	67.41	32.90	67.10	Hexahydrat
24 ^b	1.5938	0.2768	0.4468	69.44	42.98	57.07	alles gelöst
28 ^b { 10' zuvor übersch. f. Dekahydr. zuges.		0.1652	0.3030		31.78	68.22	Dekahydrat
29 ^b	1.3866	0.2110	0.3784	67.59	33.65	66.35	Hexahydrat
48 ^b	1.2956	0.2232	0.3632	69.42	42.17	57.83	"
72 ^b	1.4184	0.2460	0.3934	68.69	43.80	56.20	"

Hexahydrat umgewandelt wurden. Der so erhaltene Punkt liegt ohne Zweifel ganz in der Nähe des Umwandlungspunktes *U* (siehe Fig. 1), d. h. der Umwandlungspunkt kann bei etwas geringerem, jedoch nicht bei höherem Gehalt an violetterm Chlorid liegen. Wäre das Dekahydrat noch die stabile feste Form gewesen, so hätte ein solcher Rückgang nicht stattfinden können.

Durch Extrapolation ergibt sich als Anfangslöslichkeit für das grüne Dekahydrat (bei 29°) etwa 60%, berechnet in Gramm $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Lösung (siehe Fig. 2), oder umgerechnet in Gramm $\text{CrCl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ in Lösung finden wir etwa 78%.²

(S. Tabelle 2, S. 276.)

Auch hier bleibt, wie bei den niedrigeren Temperaturen, das Endgleichgewicht gewissen Schwankungen unterworfen, welche Erscheinung ohne Zweifel auf sehr komplizierte Vorgänge in der Lösung weist. Der Bodenkörper war bei beiden Versuchen von Anfang an Hexahydrat.

Tragen wir sämtliche bei 29, 32 und 35° sowie die früher bei

¹ Für die Chlorbestimmungen wurde jedesmal $\frac{1}{4}$ der abgewogenen Flüssigkeitsmenge benutzt.

² In Fig. 2 ist der Umwandlungspunkt auf der Isotherme für 29° durch einen Querstrich angegeben.

Tabelle 2.

Änderung der Löslichkeit des grünen Chromchloridhydrats als Funktion der inneren Zusammensetzung seiner gesättigten Lösung bei 32°.

10 g Hexahydrat, 4 g Wasser.

Zeit	Abgewogene Flüssigkeitsmenge in g	AgCl gefunden in g		Totallöslichkeit in %	Zusammensetzung der gel. Subst. in %		
		sofortgef. in d. Kälte	Gesamtchlor		violettes Salz	grünes Salz	
7'	1.1690	0.1260	0.3006	63.69	12.87	87.13	fast alles gelöst
40'							
45'	0.9110	0.1160	0.2436	66.24	21.43	78.57	
2 ^h 5'	1.1000	0.1740	0.3088	69.53	34.53	65.47	
48 ^h	1.3780	0.2450	0.3857	69.33	45.27	54.73	
11Tge.†	1.5416	0.2764	0.4352	70.81	45.27	54.73	

* Festes Hexahydrat zugesetzt.

† Wovon erst 8 Tage auf 35°.

Tabelle 3.

Dasselbe bei 35°.

10 g Hexahydrat, 3.3 g Wasser.

Zeit	Abgewogene Flüssigkeitsmenge in g	AgCl gefunden in g		Totallöslichkeit in %	Zusammensetzung der gel. Subst. in %		
		sofortgef. in d. Kälte	Gesamtchlor		violettes Salz	grünes Salz	
8'	1.0414	0.1194	0.2768	65.85	16.47	83.53	
38'	1.2718	0.1706	0.3428	66.74	25.02	74.98	
1 ^h	1.0064	0.1364	0.2690	66.21	25.45	74.55	
2 ^h 10'	1.1770	0.1778	0.3274	68.90	31.47	68.53	
4 ^h	1.1274	0.1852	0.3220	70.79	36.28	63.72	
23 ^h	1.0130	0.1766	0.2918	71.34	42.95	57.05	
72 ^h	1.2840	0.2302	0.3678	70.79	42.88	57.12	

25° erhaltenen Resultate in Fig. 2¹ ein, so sieht man: 1. daß die Isothermen für 32 und 35° fast zusammenfallen; 2. daß es mit Rücksicht auf die Lage der Isothermen für 29, 32 und 35° vielleicht besser wäre, den früher einigermaßen willkürlich angenommenen Endpunkt *K*, der Löslichkeitsisotherme für 25° etwas niedriger zu wählen und diese Kurve nicht völlig gerade zu zeichnen.

Damals war nämlich gerade infolge der Schwankungen, welchen

¹ Deutlichkeitshalber ist nur die Zone des Dreiecks, worin die Kurven liegen, reproduziert werden. Vergl. *Z. anorg. Chem.* 51, 70 Tafel.

gleichgewicht unterliegt, ebensowenig einzusehen, warum
 Punkt bei *K* liegen sollte als etwas niedriger.

jetzt ge-
 e Kurve ver-
 h besser mit
 nderen Iso-

höher die
 atur wird,
 schwieriger
 h infolge der
 enden Um-
 igsgeschwin-
 grün →

Punkte im
 der Isother-

bestimmen.

h werden die
 Extrapolation
 en Werte

Initiallöslich-
 e Löslichkeit
 grüner Lö-

entsprechend
 rer, jedoch
 t der Ver-

r Kurven die
 eser Anfangs-

noch immer
 lb einiger

e mit sehr
 Wahrschein-

zu bestim-
 ine Genauig-

so, jedenfalls
 Entscheidung
 e Frage aus-
 l, ob wir es,
 en von der
 lung grün

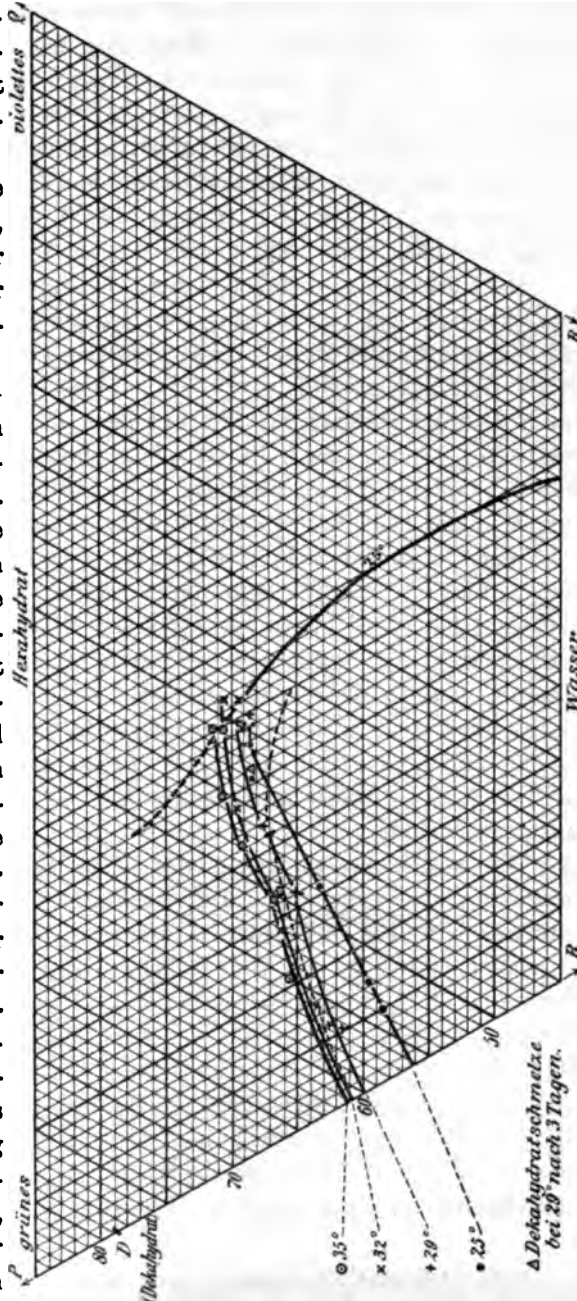


Fig. 2.

Tabelle 2.

Änderung der Löslichkeit des grünen Chromchloridhydrats als Funktion der inneren Zusammensetzung seiner gesättigten Lösung bei 32°. 10 g Hexahydrat, 4 g Wasser.

Zeit	Abgewogene Flüssigkeitsmenge in g	AgCl gefunden in g		Totallöslichkeit in %	Zusammensetzung der gel. Subst. in %		
		sofortgef. in d. Kälte	Gesamtchlor		violettes Salz	grünes Salz	
7'	1.1690	0.1260	0.3006	63.69	12.87	87.13	fast alles gelöst
40'*							
45'	0.9110	0.1160	0.2436	66.24	21.43	78.57	
2 ^h 5'	1.1000	0.1740	0.3088	69.53	34.53	65.47	
48 ^h	1.3780	0.2450	0.3857	69.33	45.27	54.73	
11Tge.†	1.5416	0.2764	0.4352	70.81	45.27	54.73	

* Festes Hexahydrat zugesetzt.

† Wovon erst 8 Tage auf 35°.

Tabelle 3.

Dasselbe bei 35°. 10 g Hexahydrat, 3.3 g Wasser.

Zeit	Abgewogene Flüssigkeitsmenge in g	AgCl gefunden in g		Totallöslichkeit in %	Zusammensetzung der gel. Subst. in %		
		sofortgef. in d. Kälte	Gesamtchlor		violettes Salz	grünes Salz	
8'	1.0414	0.1194	0.2768	65.85	16.47	83.53	
38'	1.2718	0.1706	0.3426	66.74	25.02	74.98	
1 ^h	1.0064	0.1364	0.2690	66.21	25.45	74.55	
2 ^h 10'	1.1770	0.1778	0.3274	68.90	31.47	68.53	
4 ^h	1.1274	0.1852	0.3220	70.79	36.28	63.72	
23 ^h	1.0130	0.1766	0.2918	71.34	42.95	57.05	
72 ^h	1.2840	0.2302	0.3878	70.79	42.88	57.12	

25° erhaltenen Resultate in Fig. 2¹ ein, so sieht man: 1. dafs die Isothermen für 32 und 35° fast zusammenfallen; 2. dafs es mit Rücksicht auf die Lage der Isothermen für 29, 32 und 35° vielleicht besser wäre, den früher einigermaßen willkürlich angenommenen Endpunkt *K*, der Löslichkeitsisotherme für 25° etwas niedriger zu wählen und diese Kurve nicht völlig gerade zu zeichnen.

Damals war nämlich gerade infolge der Schwankungen, welchen

¹ Deutlichkeitshalber ist nur die Zone des Dreiecks, worin die Kurven liegen, reproduziert werden. Vergl. *Z. anorg. Chem.* 51, 70 Tafel.

das Endgleichgewicht unterliegt, ebensowenig einzusehen, warum der Endpunkt bei *K* liegen sollte als etwas niedriger.

Die jetzt gezeichnete Kurve verträgt sich besser mit den anderen Isothermen.

Je höher die Temperatur wird, desto schwieriger sind auch infolge der zunehmenden Umwandlungsgeschwindigkeit grün → violett, Punkte im Anfang der Isothermen zu bestimmen. Natürlich werden die durch Extrapolation erhaltenen Werte für die Initiallöslichkeit (die Löslichkeit in rein grüner Lösung) entsprechend unsicherer, jedoch gestattet der Verlauf der Kurven die Lage dieser Anfangspunkte noch immer innerhalb einiger Prozente mit sehr großer Wahrscheinlichkeit zu bestimmen; eine Genauigkeit also, jedenfalls zur Entscheidung über die Frage ausreichend, ob wir es, abgesehen von der Umwandlung grün

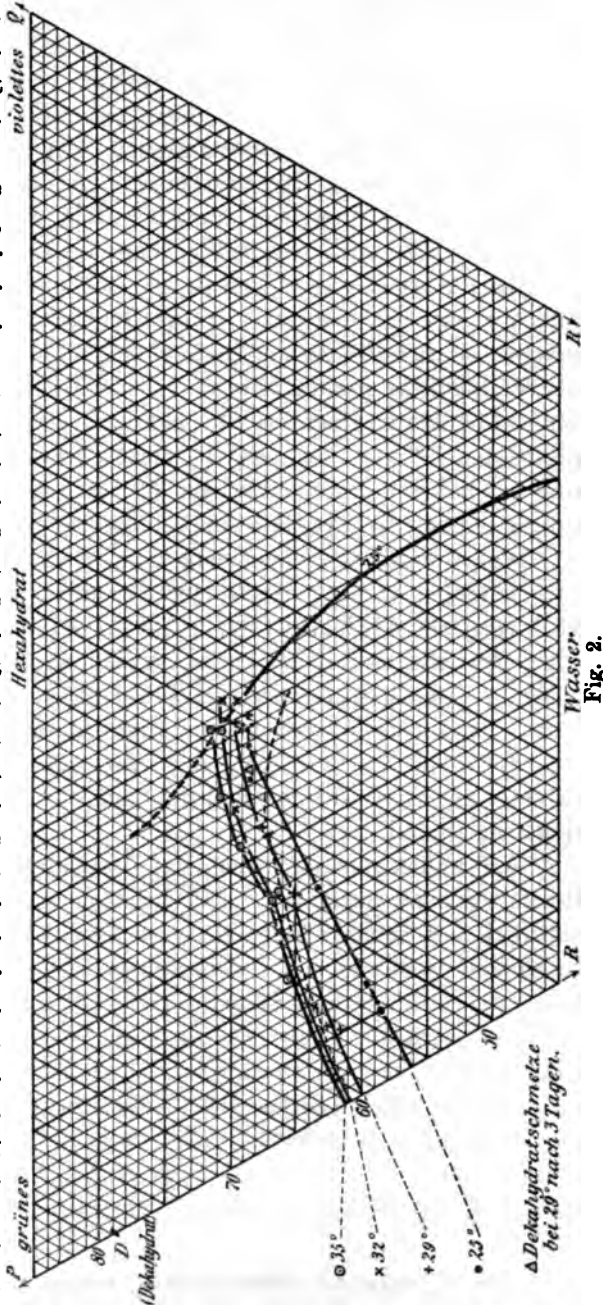


Fig. 2.

Offenbar sind aber zwei prinzipiell sehr verschiedene Fälle zu unterscheiden:

1. Die Grenzkurve schneidet bei niederer Temperatur eine entsprechende Gleichgewichtsisotherme, welche wahrscheinlich etwas mehr nach der violetten Seite verschoben sein wird oder

2. es findet auch bei niederer Temperatur keine Schneidung statt.

Im zweiten Fall bleibt das Hexahydrat die stabilere grüne Form. Im ersten Fall kehrt die Sache bei der Temperatur, wobei eine Schneidung der Grenzkurve und Gleichgewichtskurve stattfindet, um, und wird das Dekahydrat die stabilere grüne Modifikation. Hierbei hat man noch zwei weiteren Möglichkeiten Rechnung zu tragen:

a) Die Gleichgewichtsisotherme schneidet auch bei niederer Temperatur die Löslichkeitsisotherme des grünen Salzes, das Dekahydrat bildet deshalb die einzig stabile Form der drei hydratischen Chromchloride (also violettes und grünes Hexahydrat, beide instabil).

b) Die Gleichgewichtsisotherme schneidet bei niederer Temperatur die Löslichkeitsisotherme des violetten Salzes, so daß dieses die einzig stabile Form darstellt, während die beiden grünen Modifikationen instabil sind.

Untersuchungen bei 0° , welche in vollem Gang, jedoch der Langsamkeit wegen, womit bei dieser Temperatur die Gleichgewichte erreicht werden, noch nicht abgeschlossen sind, sprechen zugunsten des sub 1 unterstellten Falles, also einer Umkehrung der relativen Beständigkeit der beiden grünen Hydrate.

Vielleicht ist auch die Angabe GODEFROYs, welcher dem Dekahydrat einen Schmelzpunkt in der Nähe von 7° C zuschreibt, insofern richtig, als unterhalb dieser Temperatur das Dekahydrat das stabilere grüne Hydrat oder die einzig stabile Form der drei Hydrate darstellt.

Daß es mir nicht mehr gestattet sein würde meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. BAKHUIS ROOZEBOOM an dieser Stelle öffentlich meinen herzlichen Dank zu bezeugen für das rege Interesse, welches er mir während der Bearbeitung dieses Themas hat zuteil werden lassen, hatte ich mir beim Einsenden dieser Abhandlung nicht gedacht. Mit tiefer Wehmut gedenke ich der vielen Anregungen, die ich als sein Schüler und insbesondere als sein Assistent, seiner begeisternden Leitung, seiner väterlichen Freundschaft verdanke. Mein unvergeßlicher Lehrer wird mir immer in dankbarster Erinnerung bleiben.

Amsterdam, Anorg.-chem. Laboratorium der Universität, 4. Februar 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Februar 1907.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische
Chemie der Universität Göttingen.**

XLIV.

Über die Legierungen des Eisens mit Zinn und Gold.

Von

E. ISAAC und G. TAMMANN.

Mit 2 Figuren im Text und 2 Tafeln.

I. Eisen-Zinn.

Über Eisenzinnlegierungen liegen bereits mehrere Arbeiten vor. BERGMAN¹ bereits beschrieb eine Legierung von 22 Teilen Zinn und einem Teil Eisen als härter denn Zinn und magnetisch, und glaubte eine Verbindung der Formel Fe_3Sn erhalten zu haben, die nach seinen Angaben weiß, sehr hart, wenig streckbar und strengflüssig ist. LASSAIGNE² erhielt, als er Spiegelbelag (Zinnamalgam) lange Zeit hindurch täglich aus einer eisernen Retorte destillierte, einen Rückstand, den er als eine Verbindung von der Formel Fe_3Sn ansprach. Dieser Rückstand bestand aus kleinen glänzenden viereckigen Nadeln von der Härte des gegossenen Stahles. Von kalter Salzsäure sollen sie nicht angegriffen werden, wodurch sie sich vom überschüssigen Zinn trennen lassen sollen, auch konzentrierte Salpetersäure soll ohne Wirkung sein. In heißem Königswasser aber sind sie löslich.

DEVILLE und CARON³ erwähnen eine Verbindung FeSn , die von Salzsäure wenig angegriffen wird, ohne indes über ihre Entstehung irgend etwas anzugeben. NÖLLNER⁴ behielt beim Auflösen von großen Mengen Bankazinn in konzentrierter Salzsäure einen Rückstand von ähnlichem Aussehen, wie die Verbindung LASSAIGNES.

¹ GMELIN-KRAUT 1897, III, S. 427.

² *Journ. chim. méd.* 6 (1830), 609.

³ *Compt. rend.* 46 (1858), 764.

⁴ *Ann.* 115 (1860), 233.

Dieser Rückstand war ebenfalls in Salzsäure und Salpetersäure unlöslich. Er gab die Zusammensetzung seiner Verbindung zu FeSn_2 an. BERTHIER¹ erhielt zwei angebliche Verbindungen der Formel Fe_3Sn_4 und Fe_4Sn . Ferner beschrieb RAMMELSBURG² eine Legierung mit 8% Sn, den Formeln FeSn_6 oder FeSn_8 entsprechend, als feine hellgraue quadratische Prismen. W. P. HEADDEN³ will teils aus alten Zinnknöpfen, teils durch Schmelzen von Musivgold mit Anthrazitstaub, Kalk- und Flussspat im Graphittiegel, acht Eisenzinnverbindungen erhalten haben. Er stützt sich dabei auf die Verschiedenheit der Krystallformen.

Es ist also die Existenz folgender Eisenzinnverbindungen behauptet worden: Fe_4Sn (BERGMANN und BERTHIER), Fe_3Sn (LASSAIGNE), FeSn (DEVILLE und CARON), FeSn_2 (NÖLLNER), Fe_3Sn_4 (BERTHIER), FeSn_6 oder FeSn_8 (RAMMELSBURG). HEADDEN führt unter seinen acht Verbindungen FeSn_2 , FeSn , Fe_3Sn und Fe_4Sn gleichfalls auf, doch sollen außerdem noch die Verbindungen Fe_3Sn_2 , Fe_3Sn , Fe_2Sn_2 und Fe_2Sn existieren.

8. Auflage
... Zinn
... Eisen
... Zinn

Zur Entscheidung der Frage nach der Anzahl und der Zusammensetzung der Eisenzinnverbindungen wurde ein Zustandsdiagramm dieses Zweistoffsystems ausgearbeitet.

Die Versuche.

Die verschiedenen Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Mengen Eisen und Zinn im Porzellanrohr, welches in einem elektrisch geheizten Kohlerohr erhitzt wurde, hergestellt. Als Eisen stand uns ein besonders reines Flußeisen zu Gebote, das wir nebst der Analyse Herrn Direktor EHRENSBERGER, von der Firma Friedrich Krupp, A.-G., verdanken. Dieses Eisen enthielt:

C	= 0.07 %
Si	= 0.09 „
Mn	= 0.08 „
P	= 0.01 „
S	= 0.015 „
Cu	= 0.023 „

Als Zinn wurde reinstes Zinn „Kahlbaum“ benutzt, in dem keine fremden Metalle nachgewiesen werden konnten. Die Schmelzen

¹ J. B. 1863, 239.

² Pogg. Ann. 120 (1863), 54.

³ Sill. Amer. Journ. Sc. [3] 44 (1892), 464.

wurden in einem Strom von trockenem Stickstoff vorgenommen, um Abbrand zu verhindern. Dies gelang auch, denn ein Regulus von 20 g — so groß war das Gewicht der Schmelzen stets — zeigte vor und nach dem Schmelzen niemals eine größere Gewichts-differenz als 0.1 g = 0.05 %, dieselbe blieb aber meistens weit unter diesem Wert. Das Porzellanschmelzrohr und das Porzellanschut-zrohr des Thermoelementes wurden bei mittleren Temperaturen gar nicht, bei hohen Temperaturen, 1300—1400°, wurde letzteres ein wenig angegriffen. Irgend eine Korrektion wegen Abbrandes anzu-bringen, war demnach unnötig, zumal da mehrere Abkühlungs-kurven mit der gleichen Schmelze aufgenommen, stets dasselbe Re-sultat gaben. Die Legierungen wurden stets bis über den Schmelz-punkt des Eisens erhitzt, um ganz sicher sein zu können, daß alles Eisen geschmolzen war; darauf wurde mit dem Thermoelement kräftig gerührt und dann nach Abstellen des Heizstromes die Ab-kühlungskurve aufgenommen. Wegen der vielen kleinen Wärme-effekte auf den Abkühlungskurven erwies es sich als nötig, jede Kurve mehrmals aufzunehmen, um die Temperatur dieser kleinen Haltepunkte mit der nötigen Genauigkeit festzustellen.

Sämtliche Temperaturen wurden auf die Skala des Luftthermo-meters umgerechnet. Dabei wurden als Fixpunkte die Werte für Sb und Au aus der Arbeit von HOLBORN und DAY¹ entnommen, der Wert für Sn in Übereinstimmung mit HEYCOCK und NEVILLE² und der für Ni in Übereinstimmung mit RUER³ gewählt.

	Sn	Sb	Au	Ni
Diese Werte sind:	232°	630.6°	1064°	1451°
Gefunden wurde:	232°	620°	1033°	1410°
Der Fehler betrug also:	0°	-10.6°	-31°	-41°

Hieraus berechnet sich mit genügender Annäherung die lineare Korrekptionsformel:

$$t' = t + 0.033(t - 232),$$

in der t' die korrigierte, t die abgelesene Temperatur bezeichnet.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die zweite senkrechte Kolumne enthält die Temperaturen des Beginns der Krystallisation der Mischkrystalle, die dritte das Ende dieser

¹ *Ann. Phys.* [4] 2 (1900), 535.

² *Journ. Chem. Soc.* 67 (1895), 160.

³ *Z. anorg. Chem.* 51 (1906), 224.

Tabelle 1.

Gew.-% Sn	Temp. d. Beginn d. Kry-stallisat. in °	Temp. d. Endes d. Kry-stallisat. in °	Temp. des 1. Haltepunktes in °	Zeitdauer d. 1. Haltepunktes in Min.	Temp. des 2. Haltepunktes in °	Zeitdauer d. 2. Haltepunktes in Min.	Temp. des 3. Haltepunktes in °	Zeitdauer d. 3. Haltepunktes in Min.	Temp. des 4. Haltepunktes in °	Zeitdauer d. 4. Haltepunktes in Min.	Temp. des 5. Haltepunktes in °	Zeitdauer d. 5. Haltepunktes in Min.			
0	1524	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
2.5	1491	1475	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
5	1466	1403	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
10	1409	1260	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
20	1351	—	1137	sehr klein	896	sehr klein	775	sehr klein	—	—	—	—			
25	1325	—	1142	10	893	10	782	5	—	—	—	—			
30	1267	—	1135	15	892	10	779	20	—	—	—	—			
35	1244	—	1143	20	894	10	778	20	495	10	—	—			
40	1285	—	1143	25	891	10	781	30	498	10	—	—			
45	1201	—	1141	30	895	10	785	25	498	15	228	20			
50	—	—	1138	50	894	7.5	782	25	498	20	225	80			
60	—	—	1145	40	891	10	788	20	496	30	230	120			
70	—	—	1140	30	895	5	779	20	492	25	229	180			
80	—	—	1139	10	898	5	775	10	494	25	226	240			
90	1184	—	—	sehr klein	891	sehr klein	766	10	497	20	226	260			
92.5	1050	—	—	—	894	—	759	10	503	20	229	260			
95	968	—	—	—	893	—	774	sehr klein	498	15	223	260			
97.5	838	—	—	—	—	—	—	—	495	10	228	280			
100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	232	320			
Mittel: 1140												898	780	496	228

114
1491
1403
1260
1137
1142
1135
1143
1143
1141
1138
1145
1140
1139
1184
1050
968
838

Krystallisation; ihre Differenz ist das Krystallisationsintervall. Dann folgen in den nächsten Kolumnen die Temperaturen der sich ferner

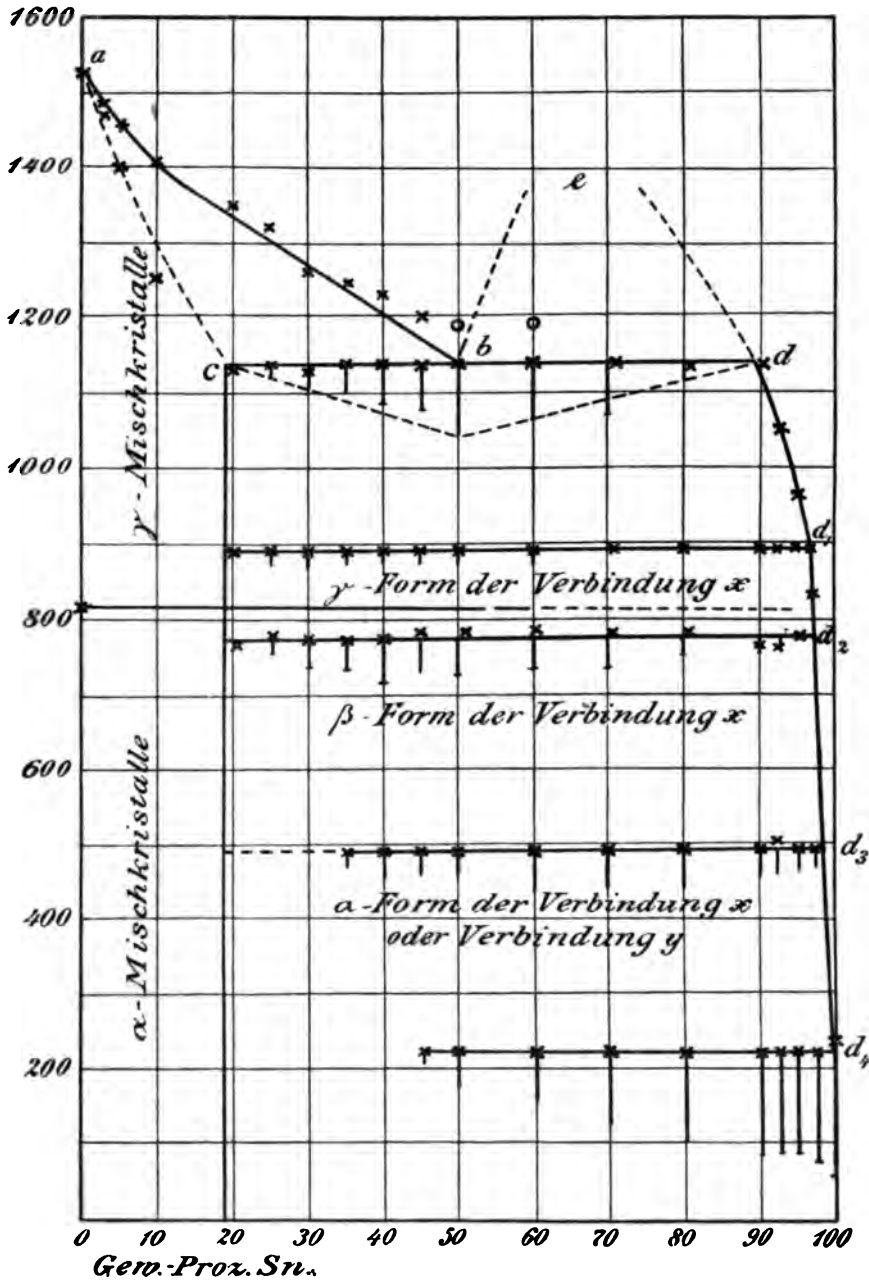


Fig. 1.

findenden Haltepunkte mit ihren Haltezeiten in Sekunden. Die unterste wagerechte Zeile enthält das Mittel der zusammengehörigen Temperaturen. Man sieht, daß die Temperaturen der Haltepunkte, mit Ausnahme der letzten Werte bei 780° , nur sehr unbedeutend vom Mittel abweichen.

Beschreibung des Diagrammes.

Eisen und Zinn mischen sich in flüssigem Zustande nicht in allen Verhältnissen. Von 50—89 % Sn sind die beiden flüssigen Metalle bei 1140° nicht miteinander mischbar, sondern bilden zwei Schichten, von denen die eisenreiche 50 % Sn und die zinnreiche 89 % Sn enthält. Bei dieser Temperatur zerfällt die eisenreiche Schmelze mit 50 % Sn in den Mischkrystall *c* mit 19 % Sn und die zinnreiche Schmelze *d* mit 89 % Sn. Daß die eisenreiche Schicht mit 50 % Sn schwerer ist als die zinnreiche Schicht mit 89 % Sn, ergibt sich aus folgender Beobachtung.

Schmilzt man 24 g Fe und 36 g Sn im Schmelzrohr zusammen und mischt darauf bei 1400° die flüssigen Metalle gut durcheinander, so ist die Zeitdauer des Haltepunktes bei 1140° am größten, wenn das Thermolement den Boden des Schutzrohres berührt. Wiederholt man dann die Versuche, nachdem man das Thermolement um 0.7, 2.3 und 3.9 cm vom Boden des Schmelzrohres entfernt in der Schmelze befestigt hat, so wird bei der ersten Entfernung vom Boden der Haltepunkt kürzer und verschwindet dann bei weiterer Entfernung vom Boden, wodurch das Thermolement in die zinnreichere Schicht kommt, vollständig. Die Krystallisation, welche sich durch Spaltung der Schicht *b* in den Mischkrystall *c* und die Schmelze *d* vollzieht, geht also in der unteren Schicht vor sich, und diese Schicht ist, wie sich beim Durchschneiden der Reguli parallel ihrer Längsachse ergibt, die eisenreichere.

Das Maximum der Zeitdauer dieser Krystallisation liegt bei 50 % Sn. Bei dieser Konzentration muß also die Kurve des Beginns der Krystallisation *ab* die Kurve *eb*, welche die Löslichkeit von flüssigem Eisen in flüssigem Zinn angibt, schneiden. Die Punkte der Kurve *ab* sind auf der Abkühlungskurve deutlich zu erkennen. Es treten hier häufig Unterkühlungen von 50—100°, einmal sogar von 250° auf. Es wurden nur diejenigen Bestimmungen, bei denen die Krystallisation ohne Unterkühlung eintrat, berücksichtigt. Die Koordinaten der Kurve *bed*, der Löslichkeitskurve der beiden flüssigen Metalle, sind, wie gewöhnlich, auf thermischem

Wege nicht festzustellen. Doch wurden hier bei Anwendung größerer Mengen (60 g) auf den Abkühlungskurven der Schmelzen mit 50 und 60 % Sn bei 1190° sehr schwach ausgeprägte Knicke manchmal gefunden. Sie sind im Diagramm zur Unterscheidung von den deutlichen Punkten der Kurve *ab* durch Kreise bezeichnet. Es wäre möglich, daß diese Knicke auf einen geringen Wärmeeffekt, der die Entmischung begleitet, zurückzuführen sind. Dann müßten aber die beiden Äste der Entmischungskurve nicht, wie gewöhnlich, fast senkrecht zur Konzentrationsachse, sondern flacher verlaufen, wie durch die Kurve *bed* angedeutet ist.

Bei 893° treten auf den Abkühlungskurven von 20—97.5 % Sn schwach ausgeprägte Haltepunkte auf. Bei dieser Temperatur reagiert — der Beweis für diese Auffassung wird weiter unten gegeben werden — der zu Boden gesunkene Mischkristall *c* mit der 89 % Sn enthaltenden Schmelze *d* unter Bildung einer Verbindung. Der Wärmeeffekt der Reaktion ist sehr klein und zeigt in seiner Abhängigkeit von der Konzentration kein deutliches Maximum. Es ist das auch gar nicht zu erwarten, denn da der Mischkristall, wie oben gezeigt, zu Boden sinkt, so steht ihm nicht mehr die ganze Menge der Schmelze während der Reaktion zur Verfügung, sondern nur ein Bruchteil derselben, dessen Betrag zunächst von der Menge der Mischkristalle, dann noch von sekundären Umständen, von der Art des Umrührens und von der Abkühlungsgeschwindigkeit, abhängig ist. Dadurch wird die Zeitdauer dieser Haltepunkte unregelmäßig und ihr größter Wert wird bei größerem Eisengehalt liegen, als wenn die Saigerung nicht stattfinden würde. Es ist somit hier nicht möglich, wie sonst aus der Zeitdauer des Haltepunktes die Formel der Verbindung zu bestimmen.

Bei 780° findet man von 20—95 % wieder Haltepunkte, deren Dauer etwa doppelt so lang ist, wie die der Haltepunkte bei 893°, mit wachsendem Zinngehalt aber schnell abnimmt und so schwach wird, daß er bei 97.5 % Sn, wo er eigentlich noch vorhanden sein müßte, auf der Abkühlungskurve nicht mehr zu finden ist. Die Ursache dieser Haltepunkte kann eine polymorphe Umwandlung der bei 893° gebildeten Verbindung sein. Das ziemlich deutliche Maximum der Haltepunkte bei 780° liegt bei 40 % Sn und scheint mit dem Maximum der Zeitdauer der Haltepunkte bei 893° zusammenzufallen. Der Formel Fe_3Sn würden 41.41 % Sn entsprechen. Da aber bei 893° sich infolge von Saigerung nicht die normale Menge der Eisenzinnverbindung gebildet hat, so darf man aus der Konzen-

tration der maximalen Zeitdauer, auch wenn sie mit der der Haltepunkte bei 893° übereinstimmt, nicht auf die Zusammensetzung der Verbindung schliessen.

Dafs sich wirklich bei 893° eine Verbindung bildet, und dafs sich bei 780° diese Verbindung ohne Änderung der Zusammensetzung umwandelt, folgt auch noch aus folgender Beobachtung. Zwei Reguli mit 50% Sn wurden, der eine bei 825° , der andere bei 910° abgeschreckt. Im ersten Fall sieht man, wie sonst zwischen den durch Ätzung dunkel gefärbten Mischkrystallen die weifse glänzende Verbindung, im zweiten Fall aber ist die Reaktion übersprungen worden, und zwischen den Mischkrystallen ist eine zinnreiche Masse, die nach dem Ätzen grau aussieht, zu erkennen. Ein Versuch, den Mischkrystall in Form einer feingepulverten Schmelze mit 20% Sn mit Zinn reagieren zu lassen, war darum erfolglos, weil es nicht gelang, den Mischkrystall mit dem geschmolzenen Zinn überall gleichmäfsig in Berührung zu bringen.

Bei 496° findet man auf den Abkühlungskurven von 35—97.5% Sn wieder sehr kleine Haltepunkte. Weil die Zeitdauer dieser Haltepunkte so gering ist, dafs sich ihr Maximum nicht mit Sicherheit feststellen läfst, und weil ja auferdem schon bei der Bildung der Verbindung bei 893° abnorme Verhältnisse vorlagen, fehlt uns hier jeder Anhalt, um die Frage, ob sich hier eine zweite Eisenzinnverbindung bildet, oder ob sich die bei 893° gebildete Verbindung hier in eine dritte, ihr gleich zusammengesetzte Krystallart umwandelt, zu entscheiden.

Die Krystallisation von 89—100% Sn geht auf einer auferordentlich steil abfallenden Kurve vor sich. Auf dem Kurvenaste $d_1 d_1$ scheidet sich der Mischkrystall c aus und auf dem Kurvenaste $d_1 d_2$ die bei 893° entstandene Verbindung. Diese beiden Kurvenäste sowie die folgenden müssen sich in ihren Schnittpunkten immer so schneiden, dafs ihre Verlängerungen nicht in das Zustandsfeld fallen, in dem nur die eisenarmen Zinnlösungen beständig sind. Im Diagramm konnte dieser Regel nicht Rechnung getragen werden. Auf dem Kurvenast $d_2 d_3$ scheidet sich wahrscheinlich die β -Form der bei 893° gebildeten Verbindung und auf der Kurve $d_3 d_4$ entweder ihre α -Form oder eine zweite Eisenzinnverbindung aus.

Bei 232° krystallisiert schliesslich das überschüssige Zinn. Wir finden einen entsprechenden Haltepunkt auf den Abkühlungskurven von 45 — 100% Sn. Die — übrigens beträchtliche — Haltezeit

nimmt mit abnehmendem Zinngehalt ab, und zwar bis zu 92 % Sn schneller als von 92—45 % Sn. Dadurch, daß ein Teil des Zinns nicht mit dem Mischkristall *c* reagiert, weil dieser zu Boden sinkt, muß die schliesslich übrigbleibende Menge von Zinn grösser sein, als wenn jene Reaktion normalerweise zu Ende verlief.

Die Umwandlung von γ - in β -Eisen wurde auf der Abkühlungskurve des reinen Eisens als schwacher Haltepunkt bei 813° gefunden. Der Haltepunkt, welcher der Umwandlung von β - in α -Eisen entspricht, konnte dagegen mit der angewendeten Eisenmenge (20 g) nicht aufgefunden werden. Alle Reguli, inklusive des mit 2.5 % Fe, wirken auf die Magnetnadel, auch auf eine weniger empfindliche. Da jedenfalls der Regulus mit 2.5 % Fe auch nicht mehr die geringste Menge des Mischkristalls *c* enthält, sondern neben Zinn nur noch eine oder höchstens zwei Verbindungen enthalten kann, so muß mindestens eine derselben eine nicht unerhebliche magnetische Permeabilität besitzen.

Beim Erhitzen verschwindet die Permeabilität der Reguli von 0—20 % Sn wie beim reinen Eisen bei 815—825° und kehrt beim Abkühlen bei etwa 805° wieder. Bei den zinnreicheren Reguli hätte die Bestimmung der Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit wegen ihrer abnormen Struktur zu keinem deutbaren Resultate geführt.

Wie erwähnt, konnte der Einfluß von Zinn auf die Umwandlungstemperatur von α - und β -Eisen nicht festgestellt werden. Es wäre möglich, daß diese Umwandlungskurve bei steigendem Zinngehalt zu höheren Temperaturen aufstiege, wodurch sich ein eng begrenztes Feld der β -Mischkristalle von Zinn und Eisen bilden würde.

Die Struktur der Legierungen.

Das Aussehen der zinnreichen Reguli ist ganz das des Zinns. Die zinnärmeren Reguli sind hart und von 5—50 % Sn sehr spröde mit muscheligen, silbergrauem Bruch. Die Härte der Mischkristalle der Reihe *ac* ist etwas grösser als 5 nach der Mohsschen Härteskala, während die des Eisens nur 4.5 ist. Die Härte der oberen Schicht liegt wie die des Zinns zwischen 2 und 3.

Von 50—90 % Sn zeigen die Schiffe, wie auch nach dem Diagramm zu erwarten ist, zwei Schichten mit scharfer Trennungslinie. In der unteren Schicht erkennt man hin und wieder zwei nicht deutlich voneinander getrennte Zonen, in denen der Zinngehalt

zwischen den Mischkrystallen c ein verschiedener ist. Die Schlicke von 0—5 % Sn zeigen dieselben großen Polygone wie reines Eisen, wenn man sie in der bekannten Weise mit Kupferammoniumchlorid ätzt. Der Schliff mit 10 % Sn ist nicht mehr ganz homogen, man kann ihn aber durch Erhitzen auf 1100° homogenisieren. Fig. 1 Tafel V zeigt die nach dieser Operation mit sehr verdünnter Salpetersäure geätzte Fläche. Bei dieser Art der Ätzung, die auch im folgenden durchgängig angewandt wurde, werden die eisenreichen Teile braun. Man sieht, daß der Schliff noch nicht vollkommen homogen ist, denn die Polygone sind an ihren ganz verschwommenen Rändern noch zinnreicher. Auf dem Schliff mit 20 % Sn (Fig. 2 Tafel V) sieht man auf dem Schliff in der durch Salpetersäure braungefärbten Grundmasse weiße, nicht angegriffene glänzende Einschlüsse. Die Menge dieser Einschlüsse nimmt bei den folgenden Schlicken rasch zu (s. Fig. 3 mit 25 % Sn, Fig. 4 mit 50 % Sn, Fig. 5 Tafel V denselben Schliff stärker vergrößert), und zwar ist dies bei den Schlicken mit mehreren Schichten das Aussehen der unteren Schicht, das sich von 50 % Sn an überhaupt nicht mehr ändert. Hier ist die braungeätzte Grundmasse der zu Boden gesunkene Mischkrystall c , und das helle Element entspricht der bei 893° gebildeten Verbindung. Da die Bildung dieser Verbindung, solange noch die zinnreiche Schmelze da ist, vor sich geht, so füllt die Verbindung den Raum zwischen den Mischkrystallen vollständig aus, wie man besonders in Fig. 5 Tafel V deutlich sieht.

Das Aussehen der oberen zinnreichen Schicht ist bei allen Schmelzen, bei denen sie sich findet, dasselbe. In einer grauen Grundmasse von Zinn, die sich infolge ihrer Weichheit sehr schlecht schleifen läßt, liegen schöne weiße, harte Dendriten eingesprengt s. Fig. 6 Tafel V). Ihre Menge nimmt von 80—100 % Sn schnell ab. Zweifellos sind diese Dendriten eine Eisenzinnverbindung, ob sie aber mit den hellen, den Mischkrystall c umhüllenden Massen der unteren Schicht identisch sind, läßt sich nicht entscheiden. Im ersteren Falle könnten sie aus Mischkrystallen entstanden sein, die noch in der oberen Schicht herumschwammen als die Reaktion bei 893° eintrat; im andern Falle könnten sie sich bei 496° gebildet haben.

Da die beiden am wahrscheinlichsten existierenden Verbindungen Fe_3Sn und $FeSn_2$ in konzentrierter Salzsäure und konzentrierter Salpetersäure unlöslich sein sollen, so wurde versucht, sie mit Hilfe dieser Säuren zu isolieren. Aber ohne Erfolg, denn die

Reguli von 35 und 45 % Sn lösen sich in HCl ohne jeden Rückstand auf, während sie von HNO₃, wohl infolge von Passivität, nicht angegriffen werden. Der Regulus mit 10 % Sn löst sich ebenfalls in HCl vollkommen und mit HNO₃ erhält man als einzigen Rückstand Metazinnsäure.

Eisen und Zinn haben in flüssigem Zustande eine Mischungslücke, die bei 1140° von 50—89 % Sn reicht. Krystallisiertes γ -Eisen vermag Zinn bis zu 19 % aufzunehmen. Die Löslichkeit von Zinn in α -Eisen ist hiervon nicht merklich verschieden, und der Zinngehalt ist von keinem merklichen Einfluß auf die Temperatur des Verlustes der magnetischen Permeabilität des Eisens. Zinn und Eisen bilden mindestens eine Verbindung, deren Zusammensetzung wegen Schichtenbildung und Saigerung in diesem Falle nicht festgestellt werden konnte. Diese Eisenzinnverbindung, die sich bei 893° bildet, ist gegenüber Säuren widerstandsfähiger als ihre beiden Komponenten, doch nicht in dem Maße, daß auf diesem Wege ihre Trennung möglich wäre. Bei 780° liegt ein Umwandlungspunkt dieser Verbindung, und wenn sich eine zweite Eisenzinnverbindung nicht bildet, so besitzt jene Verbindung bei 496° einen zweiten Umwandlungspunkt.

II. Eisen-Gold.

Über Eisengoldlegierungen liegen nur wenige Angaben vor. HATCHETT¹ berichtete 1804, daß ein Zusatz von Eisen die Dehnbarkeit des Goldes nicht beeinträchtigt, wie man bis dahin angenommen hatte. Nach ihm wurde es damals auch von den Goldschmieden zum Farbennüancieren des Goldes benutzt. WERTHEIM² stellte Versuche über die Elastizität einiger Eisengoldlegierungen an, MATTHIESSEN³ solche über ihre Leitfähigkeit, und KNOTT und MAC GREGOR⁴ über ihre thermoelektrische Kraft. Die Existenz einer Verbindung von Gold und Eisen ist niemals behauptet worden und wie das von uns ausgearbeitete Zustandsdiagramm zeigt, existiert auch wirklich keine solche.

Die Versuche wurden ebenso ausgeführt, wie bei dem vorhergehenden Diagramm Eisen-Zinn, auf welches wir daher verweisen. Die einzige Abweichung war die, daß, um nicht mit zu kleinen Vo-

¹ *Gehlens Journ. d. Chem.* 4 (1804) 62.

² *Pogg. Ann.*, Ergzbd. 2 (1848), 73.

³ *Report. Brit. Assoc.* 1864, 352; *Pogg. Ann.* 122 (1864), 19.

⁴ *Trans. Roy. Soc. Edinb.* 28 (1879), 321; 29 (1880), 599.

lumen zu arbeiten, zu den Legierungen mit 60 % Au 25 g, zu den Legierungen mit noch mehr Gold 30 g und zu den goldärmeren Legierungen 20 g genommen wurden. Der Abbrand war hier noch geringer als beim Zinn-Eisen; er betrug höchstens 0.1 %. Zur Reduktion der Temperaturen auf die Skala des Luftthermometers wurden folgende Schmelzpunkte des Golds, des Antimons und des Nickels benutzt.

	Sb	Au	Ni
Die Schmelzpunkte waren:	630.6°	1064°	1451°
Gefunden wurde:	607°	1017°	1381°
Der Fehler betrug also:	-23.6°	-47°	-70°

Es ergibt sich hieraus als vollkommen lineare Korrektionsformel, wenn t die abgelesene, t' die korrigierte Temperatur ist:

$$t' = t + 23.6^\circ + 0.06(t - 630.6^\circ) \text{ oder,}$$

in bequemerer Form:

$$t' = 1.06 t - 14.$$

Zur Darstellung der Legierungen wurde reines Gold, in dem keine anderen Metalle nachgewiesen werden konnten, und dasselbe Eisen, das zur Darstellung der Eisenzinnlegierungen gedient hatte, genommen.

In Tabelle 2 sind Beginn und Ende der Krystallisation nebst den Krystallisationsintervallen sowie alle Haltepunkte aufgeführt.

Eisen und Gold sind als Flüssigkeiten in allen Verhältnissen miteinander mischbar und bilden eine unterbrochene Reihe von Mischkrystallen. Die Mischungslücke reicht von 28—63 % Au. Auf den Abkühlungskurven von 0—50 % Au findet man außerdem noch Haltepunkte, die von den Umwandlungen des Eisens herrühren.

Die Kurve dc (Fig. 2) gibt den Beginn der Krystallisation der eisenreichen Reihe von Mischkrystallen, deren Krystallisation bei den Punkten der Kurve da beendet ist. Die Krystallisation beginnt manchmal mit einer Unterkühlung, aber diese ist, besonders bei größerem Goldgehalt, nicht so häufig und so tief wie bei den Zinn-Eisen-Schmelzen. Wenn die Schmelze die Zusammensetzung c mit 74 % Au erreicht hat, so ist die Zusammensetzung der Krystalle gleich a (28 % Au) geworden. Bei dieser Temperatur (1168°) reagiert c mit a unter Bildung des Mischkrystals b . Da bei dieser Reaktion die Mischkrystalle a von einer Hülle aus Mischkrystallen b umgeben werden, so treten an Stelle von scharf ausgeprägten Haltepunkten bei 1168° nur Verzögerungen des Temperaturabfalles auf.

Tabelle 2.

o. Au	Beginn der Krystallisation in °	Ende der Krystallisation in °	Differenz in °	Haltepunkt in der Mischungs- lücke in °	Zeitdauer dieses Haltepunkt s in Sek.	Temp. der Um- wandlung von γ- in β-Eisen in °	Temp. der Um- wandlung von β- in α-Eisen in °	Temp. der Um- wandlung von γ- in α-Eisen in °
0	1527					826	738	—
1						837	741	793
3						829		751
5	1505	1458	47					766
10	1484	1405	79			836	742	816
20	1454	1305	149			844	749	
30	1410			1165	sehr klein	830		
40	1402			1168	„	828		
50	1347			1168	15	829		
60	1276			1170	20			
70	1209	1099	110	1168	10			
73	1152	1101	51					
76	1145	1084	61					
80	1116	1083	33					
85	1089	1083	6					
90	1052	1048	4					
95	1040							
100	1064							

Das Maximum der Zeitdauer dieser Verzögerung liegt bei ungefähr 60 % Au. Wenn diese Reaktion beendet, aber noch nicht alles erstarrt ist, wie es bei Schmelzen zwischen 63 und 74 % Au der Fall sein wird, so krystallisiert der Rest der Schmelze auf der Kurve *ce*, die ihre Konzentration angibt, während sich die Zusammensetzung der Mischkrystalle auf der Kurve *be* ändert. Das Krystallisationsintervall nimmt mit steigendem Goldgehalt von 80 % Au an schnell ab und wird sehr klein. Bei 95 % Au liegt auf der Schmelzkurve ein Minimum 24° unterhalb des Goldschmelzpunktes. Die Form der Abkühlungskurve dieser Schmelze unterscheidet sich nicht von der des reinen Goldes.

Um die Struktur der Reguli zu beobachten, wurde von 0—5 % Au mit Kupferammoniumchlorid geätzt. Von 5—73 % Au wurde mit verdünnten Säuren geätzt und zwar mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung oder mit Salpetersäure 1:20, die die eisenreichen Teile braun färbten, oder mit Salzsäure, die sie schwarz färbte,

ohne dass die goldreichen Teile angegriffen wurden. Von 76—100% Au wurden die Schiffe geätzt, indem man sie als Anode bei der Elektrolyse einer Kochsalzlösung benutzte.

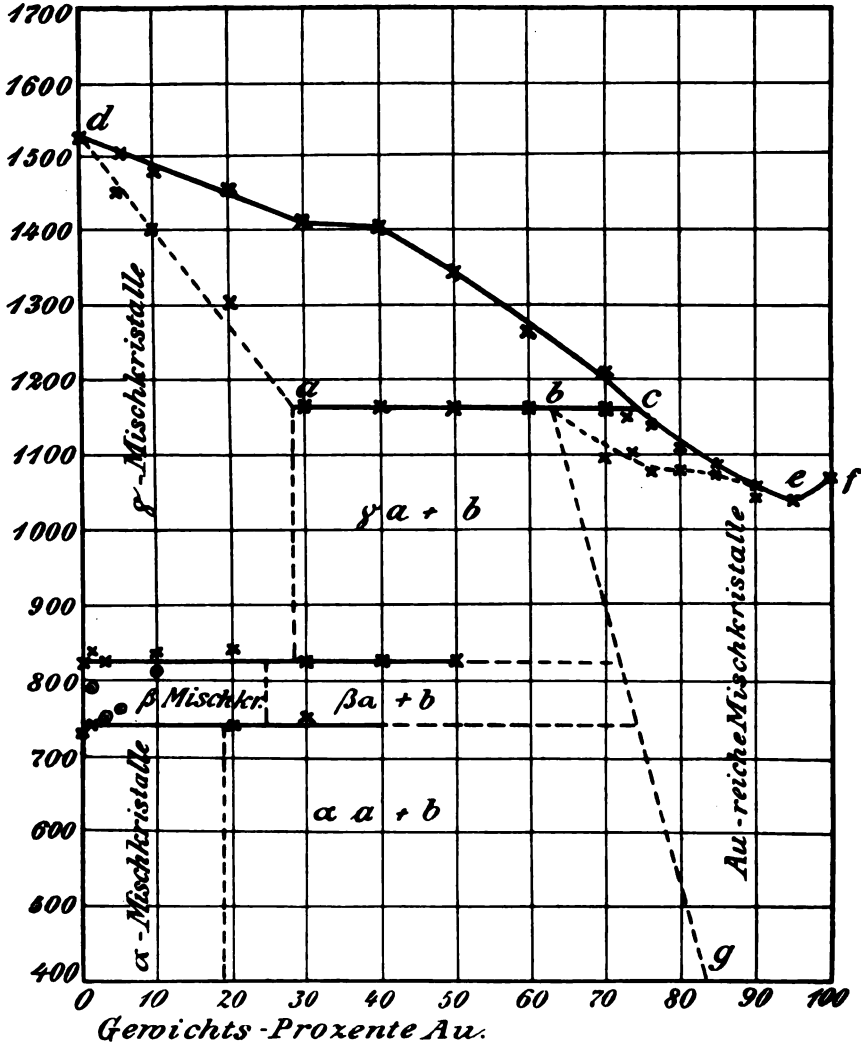


Fig. 2.

Nur die Struktur der von 1050° abgeschreckten Reguli entspricht den thermischen Vorgängen bei der Krystallisation der Schmelzen. Nach dem Abschrecken sind also die Reguli bis etwa 28% Au homogen; von 28 bis etwa 63% Au enthalten sie die

beiden Mischkrystalle a und b und sind von 63—100 % wiederum homogen.

Kühlt man dagegen die Reguli langsam ab, so verändert sich die Struktur der Reguli von 20—85 % Au. Der Grund dieser Strukturänderung ist erstens in den bei 832° und 742° erfolgenden Umwandlungen des γ -Eisens in β , respektive des β - in α -Eisen, und zweitens in der mit abnehmender Temperatur abnehmenden Löslichkeit von Eisen in Gold zu suchen. Die Löslichkeit von Gold in γ -Eisen ist nicht unbedeutend größer als die von Gold in α -Eisen. Denn der Regulus mit 20 % Au war nach dem Abschrecken von 1050° vollständig homogen, bei langsamer Kühlung aber inhomogen, wie auf Fig. 1 Tafel VI zu sehen ist. Man unterscheidet hier deutlich ein helles goldreiches Strukturelement von dem dunklen eisenreichen. Durch vierstündiges Erhitzen auf 1100° und darauffolgendes langsames Abkühlen ändert sich diese Struktur nicht wesentlich. Man halt also auf Grund dieser Beobachtung anzunehmen, daß im γ -Eisen etwa 28 % Au, dagegen im α -Eisen weniger als 20 % Gold löslich sind. Die Löslichkeit von Gold in β -Eisen ist von uns nicht näher bestimmt worden.

Von 30 % Au an zeigen sowohl die abgeschreckten als auch die langsam gekühlten Reguli zwei Strukturelemente, ein braun geätztes, den Mischkrystall a , und ein weißes, den Mischkrystall b . Die Menge des letzteren nimmt mit steigendem Goldgehalt rasch zu, wie man auf Fig. 2 und 3 Tafel VI sieht. Zwischen den abgeschreckten und langsam gekühlten Reguli findet sich nur der Unterschied, daß in jenen die Menge des Mischkrystalles a kleiner ist als in diesen.

Der in Fig. 3 Tafel VI abgebildete Schliff mit 60 % Au zeigt schon in geringem Maße eine eigentümliche Erscheinung, die man am besten auf dem Schliff mit 70 % Au, Fig. 4 u. 5, Tafel VI, sieht. Der zuerst abgeschiedene braune Mischkrystall a , dessen Menge hier schon ziemlich klein ist, ist von einem hellbraunen Hofe umgeben, der bei schwächerer Vergrößerung (Fig. 4 Tafel VI) einfach wie eine Umhüllung aussieht. Bei stärkerer Vergrößerung (Fig. 5) sieht man indessen, daß diese Umhüllung lamellar-eutektische Struktur hat. Die Entstehung dieses Strukturbestandteiles ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Löslichkeit von Eisen in kristallisiertem Gold mit sinkender Temperatur ziemlich stark abnimmt; denn jenes Element von eutektischer Struktur, welches sich offenbar aus dem Mischkrystall b gebildet hat, ist nur in langsam gekühlten Schliffen zu finden

und würde sich bilden, wenn man bei der Abkühlung auf die Linie *bg* trifft.

Der Schliff mit 73 % Au enthält noch eben ein wenig von dem Mischkristall *a*. Die folgenden Schliffe enthalten *a* nicht mehr und werden von verdünnten Säuren daher auch gar nicht mehr angegriffen. Bis 85 % Au sind sie bei langsamem Abkühlen nicht ganz homogen (s. Fig. 6 Tafel VI), was wiederum auf das Überschreiten der Linie *bg* zurückzuführen ist, wohl aber beim Abschrecken bei 1000°. Die Schliffe mit 90 und 95 % Au sind auch bei langsamer Abkühlung vollkommen homogen.

Bei 832° im Mittel wandelt sich γ - in β -Eisen, und bei etwa 740° β - in α -Eisen um. Erstere Umwandlung ist bis 50, letztere bis 20 % Au zu verfolgen. Die entsprechenden Haltepunkte auf den Abkühlungskurven sind sehr klein und besonders bei dem oberen schwankt ihre Temperatur etwas. Manches Mal indes kommt es auch vor, daß auf manchen Abkühlungskurven statt dieser beiden Punkte nur ein einziger gefunden wird. Dieser liegt dann zwischen beiden und seine Haltezeit ist verhältnismäßig sehr beträchtlich. Auch geht die Umwandlung in einem kleinen Intervall vor sich. Diese Punkte sind im Diagramm durch Kreise bezeichnet und in der letzten Reihe der Tabelle aufgeführt. Bei ein und demselben Regulus liegen sie bei mehreren Versuchen bei derselben Temperatur, wann aber ein Haltepunkt oder beide auftreten, scheint zufällig zu sein. Immerhin kann darüber kein Zweifel sein, daß es sich hier um eine direkte Umwandlung von γ - in α -Eisen handelt.

Für die Reguli mit 10 und 20 % Au wurde die Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit in der auch sonst im hiesigen Institut angewandten Weise bestimmt. Diese Temperatur lag bei $835^\circ \pm 20^\circ$. Auch über diese Umwandlungstemperatur hinaus blieben beträchtliche Reste von Permeabilität. Das Gold übt also auf die Temperatur der Umwandlungspunkte des Eisens keinen Einfluss aus. Es verhält sich also in dieser Beziehung ganz ähnlich wie zu Nickel, bei dem M. LEVIN ebenfalls¹ keinen Einfluss auf die Umwandlungstemperatur des Nickels fand.

Die Schliffflächen der Reguli von 0—73 % Au haben durchaus die Farbe des Eisens. Erst dann tritt mit steigendem Goldgehalt eine zunächst schwache, später stärkere Gelbfärbung auf, welche bei 95 % Au der Farbe des Goldes schon sehr nahekommt.

¹ Z. anorg. Chem. 45 (1905), 238.

Fügt man zu Eisen Gold hinzu, so nimmt die Härte des Eisens von 4.5 bis auf 4 bei 5% Au ab und wächst dann bei weiterem Ansteigen des Goldgehaltes bis auf etwas über 5 bei 10% Au, nimmt dann bis 70% langsam bis auf 4 ab, beträgt bei 80% 3.5 und bei 90% Au wie bei reinem Gold 2.5.

Gold und Eisen mischen sich in flüssigem Zustande in allen Verhältnissen, in krystallisiertem Zustande aber besteht eine Mischungslücke, die bei 1168° von 28—63% Au reicht und mit fallender Temperatur sich bis auf 18 und 85% Au verbreitert. Das Gold hat auf die Umwandlungstemperaturen des Eisens wie das Zinn keinen merklichen Einfluss.

Göttingen, Institut für anorg. Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Februar 1907.

Über das Verhalten des Selens gegen Licht und Temperatur.

IV. und V. Mitteilung.¹

Von

R. MARC.

Mit 5 Figuren im Text und 2 Tafeln.

Nochmals die Umwandlung der Form *A* in *B*.

In meinen früheren Mitteilungen habe ich gezeigt, daß entgegen den von SAUNDERS² und BIDWELL³ vertretenen Ansichten zwei ganz deutlich verschiedene polymorphe Formen des grauen krystallinischen Selens existieren.

Ich habe vorläufig ihren Unterschied auf zwei Wegen dargetan.

1. Thermisch, indem ich zeigte, daß die beim Erhitzen des amorphen Selens zunächst entstehende Form *A* bei weiterem Erwärmen unter Wärmeentwicklung in eine andere stabilere Form *B* übergeht.

2. Durch die Leitfähigkeit, indem ich zeigte, daß die Form *A* praktisch ein Nichtleiter der Elektrizität ist, die Form *B* dagegen die Elektrizität recht gut leitet.

Ich hielt es jedoch für wünschenswert, noch auf einigen anderen Wegen die Verschiedenheiten der beiden Modifikationen darzutun, zumal da die Resultate von SAUNDERS als definitives Ergebnis fast in alle neueren Lehrbücher übergegangen sind. So z. B. ROOZEBOOM, „Heterogene Gleichgewichte“, I, S. 165; DAMMER, „Lehrb. der Anorg. Chemie“, Ergänzungsband, S. 267; GROTH, „Chem. Krystallographie“, S. 23, u. a. m.

Als weitere Kennzeichen wählte ich das mikroskopische Aussehen und die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff.

¹ *Z. anorg. Chem.* 37, 459; 48, 394; 50, 446; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39, 698.

² *Philos. Mag.* 20 (1885), 191; 5 (1895), 233.

³ *Journ. phys. Chem.* 4, 423.

Mikroskopische Beobachtungen über die Umwandlung.

Nimmt man die Selenpastillen nach der Umwandlung aus dem Ofen, so ist es keine Schwierigkeit, auch mit dem bloßen Auge eine wesentliche Veränderung an ihnen zu sehen. Sie erscheinen um einen guten Schein heller, mehr metallisch glänzend als vor der Erhitzung und haben eine Schwindung von ca. 5—8% erfahren, sind dehnbar und so fest zusammenhängend geworden, daß man sie an der Drehbank wie ein Stück Metall bearbeiten kann.

Streicht man etwas Selen auf zwei Objektgläschen und bringt den einen Teil durch ca. $\frac{1}{2}$ —1stündiges Erhitzen auf 140°, den anderen durch 1stündiges Erhitzen auf 200° zur Krystallisation, so stellt der erstere eine mattgraue, der letztere eine hellergraue feinkörnig krystallinische Masse dar; der erstere zeigt keinerlei, der letztere reichliche glänzende Reflexe. Im Mikroskop ist gleichfalls ein Unterschied zu bemerken. Das bei 140° krystallisierte Präparat besteht aus gleichmäßig runden Körnchen, während das bei 200° erhaltene mehr längliche Kryställchen aufweist. Um den Unterschied frappant und auch photographisch gut reproduzierbar zu machen, habe ich den Ausweg gewählt, die zuuächst bei 140° entstehende Form zu polieren. Um dieses auf möglichst einfache und chemisch reinliche Weise zu tun, wird wie folgt verfahren: Das Selen wird auf einem Objektträger geschmolzen und sodann mit einem zweiten Objektträger platt gedrückt, bis es ca. 0.2—0.3 mm stark ist. Nach dem Erstarren wird es durch 1stündiges Erhitzen auf 140° zur Krystallisation gebracht. Es erscheint nun meist auf der einen Seite stark faltig, auf der anderen dagegen vollständig schwarz, spiegelnd und eben. Wird nun ein solches Präparat längere Zeit auf 200° erhitzt, so wird die spiegelnde Fläche allmählich matt und silbrig glänzend und zeigt unterm Mikroskop ein dichtes Aggregat feinsten Krystalle. Läßt man die Umwandlung sich bei nicht allzu hoher Temperatur vollziehen, so kann man auch alle Übergangsstadien beobachten. Es tritt die neue Form entweder in Reihen feinsten Krystalle, die wie silberne Streifen auf einem dunklen Untergrund aussehen, oder in sphärolithischen Formen auf.

Ich habe in der Tafel VII u. VIII eine Reihe von mikrographischen Aufnahmen 25fach aufgeführt. Dieselben sind mit einem Vertikalilluminator¹ aufgenommen. Als Lichtquelle diente

¹ Ich verdanke denselben der Güte des Herrn Dr. KÖHLER von der Firma Carl Zeiss und sage ihm dafür an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank.

ein Auerbrenner, dessen Licht mit einer Lupe auf die Öffnung des Vertikalilluminators konzentriert wurde.

Mit dieser Vorrichtung erscheinen die spiegelnden schwarzen Flächen der polierten Form *A* hell, da hier ja das reflektierte Licht wirksam ist, während sie dem Auge im Mikroskop bei seitlicher Belichtung schwarz erscheinen. Die Krystalle der Form *B* dagegen erscheinen dunkel. Die mattgrauen Krystalle der nichtpolierten Form *A* erscheinen ganz dunkel, so daß eine Aufnahme derselben nur sehr schwer war.

Es wurden zunächst mehrere „polierte“ Proben dargestellt. Die Abbildung derselben ist in Fig. 1 Tafel VII zu sehen. Wie man sieht, erscheinen die Flächen hell und völlig glatt, nur durch einige Risse getrennt, — die Folge der Kontraktion beim Krystallisieren. Die photographische Expositionszeit betrug nur 4 Minuten. Fig. 2 Tafel VII zeigt eine nicht polierte Probe der Form *A*, sie war so lichtschwach, daß ein scharfes Einstellen unmöglich war, es wurde deshalb auf den Rand des Präparates eingestellt. Die Expositionszeit betrug 12 Minuten.

Fig. 3 Tafel VII zeigt die gleiche Fläche wie Fig. 1 Tafel VII, nachdem dieselbe 2 Tage auf 200° erhitzt war. Man sieht, daß die ganze Fläche jetzt aus feinen Krystallen besteht. Die Expositionszeit war 6 Minuten.

Es wurde nun eine Reihe neuer „polierter“ Proben in den Ofen gelegt und zunächst 24 Stunden auf ca. 170° erhitzt. Hierauf wurde ein Präparat herausgenommen. Dem Auge erschienen die anfänglich blanken Stellen nur stellenweise matt, meist noch glänzend.

Fig. 4, 5 u. 6 Tafel VII sind verschiedene Stellen dieses Präparates und zwar zeigt Fig. 4 Tafel VII noch fast vollständig die ursprünglichen polierten Flächen, nur stellenweise durch dunkle Streifen feiner Krystalle unterbrochen. Fig. 5 Tafel VII zeigt das Auftreten von Sphärolithen auf den polierten Flächen. Die zusammenhängenden schwarzen Massen sind tieferliegende, daher unscharf eingestellte Partien. Fig. 6 Tafel VII zeigt einen fast vollständig umgewandelten Teil desselben Präparates. Immerhin können wir hier noch die charakteristische Streifung erkennen, die durch die Lage der Umwandlungskrystalle bedingt ist und die bei vollständig umgewandelten Proben verschwindet.

Eine zweite Probe der gleichen Beschickung wurde nach weiteren 24 Stunden, während welcher die Temperatur zwischen 160 und 170° geschwankt hatte, aus dem Ofen genommen. Diese Probe sah fast vollständig matt aus, nur in der Mitte hatte sie noch einige glänzende

Stellen. Die mikroskopische Untersuchung bestätigte, daß die Probe größtenteils umgewandelt war. Von den glänzenden, noch nicht ganz umgewandelten Stellen wurden Aufnahmen gemacht (Fig. 7 und 8 Tafel VIII). Wir sehen hier wieder die sphärolithischen und serienförmigen Umwandlungskristalle.

Nun wurde der Ofen noch 24 Stunden auf 190—195° erhitzt. Die übriggebliebenen Präparate waren praktisch vollständig umgewandelt und zeigten nur noch vereinzelt kleine dunkle Fleckchen (Fig. 9 und 10 Tafel VIII).

Es zeigt also auch die mikroskopische Untersuchung deutlich, daß eine Umwandlung der zunächst bei 140° entstehenden grauen kristallinen Form bei höheren Temperaturen stattfindet und ebenso, daß diese Umwandlung zu ihrer Vollständigkeit bei Temperaturen unterhalb 200° sehr lange braucht.

Die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff.

Es war bereits in Mitteilung II gezeigt worden, daß das graue kristallinische Selen in kaltem Schwefelkohlenstoff nicht meßbar löslich ist. Es zeigte sich aber, daß die Löslichkeit in siedendem Schwefelkohlenstoff bereits deutlich meßbare Werte besitzt.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß eine kleine Menge des Selen am Rückflusskühler 8—9 Stunden gekocht wurde, dann noch heiß rasch in einen Meßzylinder filtriert und aus diesem in einen gewogenen Kolben gegossen wurde. Nach dem Verdampfen und Trocknen bei 140° wurde der Rückstand gewogen. Zur Kontrolle wurden zunächst vor jeder Versuchsreihe 100 ccm des gereinigten Schwefelkohlenstoffs aus dem Kölbchen abdestilliert: Es ergab sich kein wägbarer Rückstand. Es wurde sodann der Schwefelkohlenstoff ohne Selen 8—9 Stunden am Rückflusskühler erhitzt und dann abdestilliert. Es fanden sich auf 100 ccm CS₂ 0,6—0,8 mg Rückstand. Diese Menge ist von den später gefundenen Werten in Abzug gebracht.

Es ergaben nun allerdings die Messungen eine etwas geringere Löslichkeit der Form B. Leider sind die Differenzen nicht genügend groß, um in Anbetracht der nicht geringen Ungenauigkeiten der Methode bestimmte Aussagen zu gestatten.

Die Ungenauigkeiten sind bedingt durch mögliche Undichtigkeiten der Filter für kleinste Selenteilchen, durch eine event. Ausscheidung während der Filtration und durch die Schwierigkeit, kleinste Fettspuren vom Glase fernzuhalten.

Die erhaltenen Zahlen seien immerhin nachstehend angeführt

Tabelle 1.

I. Selen 1 Stunde auf 140° erhitzt Modif. A		II. Modif. A		III. Selen 2 × 24 Stdn. auf 190—200° erhitzt Modif. B	
Laufende Nr.	mg Se gelöst in 100 ccm CS ₂	Laufende Nr.	mg Se gelöst in 100 ccm CS ₂	Laufende Nr.	mg Se gelöst in 100 ccm CS ₂
1	3.2	1	4.1	1	2.7
2	2.8	2	4.0	2	2.2
3	3.6	3	2.9	3	1.9
4	3.3	4	2.8	4	1.0
5	2.2	5	2.9	5	2.0
		6	4.0		
Mittel 3.0		Mittel 3.4		Mittel 2.0	

Es ist also nun die Verschiedenheit der beiden Formen *A* und *B* des Selen mit Sicherheit auf drei Wegen nachgewiesen und die Verschiedenheit ihrer Löslichkeiten in Schwefelkohlenstoff wahrscheinlich gemacht worden.

Die Lichtempfindlichkeit des Selen.

Es seien zunächst die Resultate der bisherigen Untersuchungen kurz zusammengefasst. Vgl. Fig. 1. Durch Erhitzen amorphen Selen entsteht zunächst die nichtleitende krystallinische Form *A*. Ihre Leitfähigkeit ist im Diagramm durch die Linie 1 → 2 dargestellt. Beim Erwärmen auf Temperaturen dicht unterhalb des Schmelzpunktes also etwa auf 200° erfolgt Umwandlung in die leitende Form *B*, Linie 2 → 3. Diese Form *B* wird jedoch nicht rein erhalten, sondern es stellt sich ein Gleichgewicht ein zwischen zwei Formen, also wohl zwischen *A* und *B*; dieses Gleichgewicht kann als feste Lösung aufgefasst werden und ist mit der Temperatur verschiebbar. Durch rasches Abschrecken kann das Verhältnis zwischen *A* und *B*, wie es bei 200° herrscht, praktisch unverändert bei Zimmertemperatur erhalten worden, Linie 3 → 4. Dieser Komplex leitet bei gewöhnlicher Temperatur recht gut. Beim Stehen setzt sich das Gebilde allmählich in das für Zimmertemperatur gültige Gleichgewicht um, was unter Leitfähigkeitsabnahme erfolgt. Linie 4 → 5. Der Vorgang 4 → 5 kann durch Katalysatoren (Silber) sehr beschleunigt werden. Zwischen den Punkten 3 u. 5 liegt eine Linie die, von beiden Seiten kommend, dadurch erreicht wird, dass man an jedem Punkte so lange wartet, bis die Leitfähigkeit kon-

stant geworden ist. Es ist dies also die Linie, die die Leitfähigkeiten der bei jeder Temperatur im Dunkeln im Gleichgewicht befindlichen Komplexe darstellt.

Die Fragen, die bezüglich der Lichtempfindlichkeit zu beantworten waren, sind im wesentlichen folgendermaßen zu präzisieren.

1. Ist die Lichtempfindlichkeit die Eigenschaft des Selens selbst oder ist sie durch Verunreinigungen bedingt?

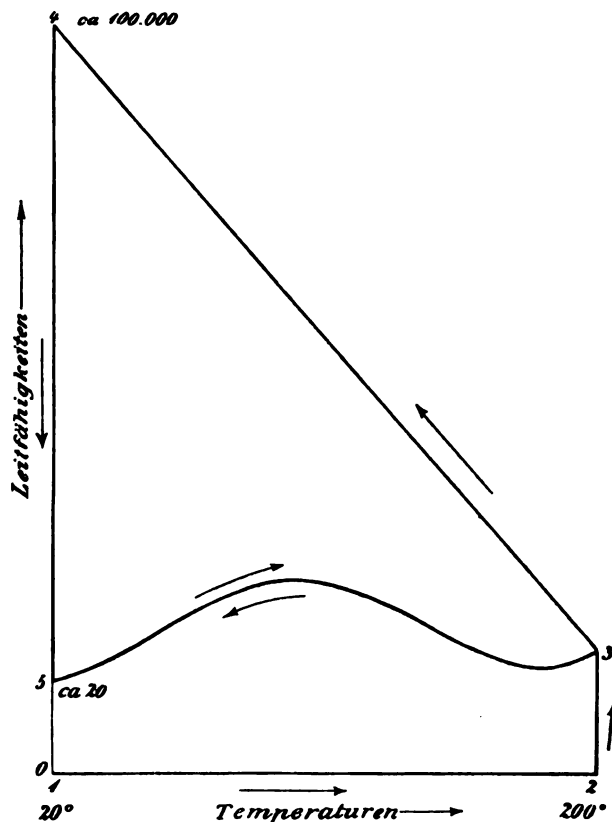


Fig. 1.

2. Ist die Wirkung tatsächlich eine Lichtwirkung und nicht etwa eine Art bolometrischer Wärmewirkung?

3. Hat die umgebende Atmosphäre einen Einfluss?

4. Ist der Vorgang ein umkehrbarer photochemischer Prozess, und welcher Art ist dieser Prozess?

Auf alle diese Fragen konnten experimentell befriedigende Antworten gegeben werden.

1. Die Lichtempfindlichkeit ist eine Eigenschaft des Selens selbst und nicht durch Verunreinigungen bedingt, denn auch das best gereinigte Selen ist lichtempfindlich.

2. Die Wirkung ist tatsächlich eine Licht- und keine Wärmewirkung, denn das Selen zeigt sich auch da lichtempfindlich, wo der scheinbare Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit negativ ist.

3. Die umgebende Atmosphäre hat keinen Einfluss, solange Feuchtigkeit ferngehalten wird, denn die Lichtempfindlichkeit ist die gleiche an trockener Luft, in Kohlensäure und im Vakuum.

4. Die Lichtwirkung ist ein umkehrbarer photochemischer Vorgang und besteht in einer Verschiebung des Dunkelgleichgewichtes in der gleichen Richtung wie durch eine Erwärmung.

Die Vermutung, die ich betreffs der Art des Vorganges hatte, war folgende: Das Licht verschiebt das Gleichgewicht, das sich im Dunkeln eingestellt hat längs der Linie 5 \rightarrow 4 nach 4 zu, d. h. auf die Seite der besserleitenden Form. Diese Annahme wurde dadurch hauptsächlich bestätigt, daß BIDWELL¹ gefunden hatte, daß kleine Metallzusätze die Lichtempfindlichkeit begünstigen, während ich gefunden habe, daß eben diese Zusätze die Einstellung des Dunkelgleichgewichtes sehr befördern.

Daß der Photoeffekt am Selen auf eine chemische Umwandlung zurückzuführen sei, war auch durch die Beobachtungen einiger anderer Forscher wahrscheinlich gemacht, welche dartun, daß nicht nur die Leitfähigkeit, sondern auch einige andere Eigenschaften des Selens am Licht eine Änderung erfahren: So fanden BELLATTI und LYSSANA,² daß die Wärmeleitfähigkeit des Selens am Licht um 8—15 % steigt.

Ferner gibt WEIDERT³ an, daß die thermoelektrische Kraft eines Pt-Se-Pt-Thermoelementes bei der Belichtung um 3—4 % abnehme.

Meine Untersuchung gründete ich auf folgende Überlegung:

Wenn durch das Licht das Gleichgewicht so verschoben wird, daß sich die Leitfähigkeit längs der Linie 5 \rightarrow 4 verändert, so muß ein durch Abschrecken von 200° auf den Punkt 4 gebrachtes Präparat nicht lichtempfindlich sein. Unterhalb irgend eines Punktes der Linie 4 \rightarrow 5 — dem Lichtgleichgewicht — muß dann die Empfindlichkeit einsetzen und sodann ständig bis zum Punkt 5, dem Dunkelgleichgewicht, anwachsen. Es zeigte sich nun, daß diese Vermutung sich vollständig bestätigen liefs.

¹ *Philos. Mag.* 20 (1885), 191; 5 (1895), 233.

² *Gazz. chim. It.* 17 (1887), 391.

³ *Wied. Ann.* 18 (1905), 811.

Die Apparatur.

Bei der Wahl der Apparatur für Untersuchung der Lichtempfindlichkeit wurde hauptsächlich auf folgende Gesichtspunkte Wert gelegt.

1. Das Selen sollte nicht in Berührung mit den Elektroden erhitzt oder geschmolzen werden.

2. Die Selenpräparate sollten so rasch als möglich von der Temperatur 200° auf Zimmertemperatur abgekühlt werden.

3. Die Elektroden sollten so an die Selenpräparate gelegt werden, daß an der vom Licht getroffenen Oberfläche die Stromdichte am größten ist.

Auf eine konstante Lichtquelle wurde kein großes Gewicht gelegt, da die Unsicherheiten bei den Bestimmungen größer sind als die bei einiger Vorsicht möglichen Fehler. Auch sind für die Bestimmung geringer Empfindlichkeiten, auf die es mir ganz wesentlich ankam, die mir zugänglichen künstlichen Lichtquellen sämtlich zu schwach, zumal da es hauptsächlich auf einen großen Gehalt an Strahlen großer Wellenlängen ankommt. Ich wählte deshalb das gewöhnliche Tageslicht, indem ich die Versuche an einem Kellerfenster nordwestlicher Lage ausführte, wo in den Monaten August und September die Lichtstärke in der Zeit von 10 Uhr vormittags bis 3 Uhr nachmittags bei gleichbleibender Bewölkung als genügend konstant betrachtet werden kann.

Um die Selenpräparate, die bei 200° umgewandelt waren, rasch abschrecken zu können, war folgendes Verfahren günstig: Eine runde Selenscheibe von rund 0.1 mm Dicke wurde durch Zerdrücken eines Selentropfens auf einem Objektglas mit einem zweiten Objektglas hergestellt. Nach zweitägiger Krystallisation bei 200° im CO_2 -Strom wurde das Präparat rasch aus dem Ofen entfernt und sofort zur Messung verwendet. Es gelang so nicht nur reines Selen, sondern auch silberhaltiges weitgehend, anscheinend vollständig zu unterkühlen. Die Leitfähigkeit solcher abgeschreckter Präparate ist 10000 bis 15000 mal größer wie im Dunkelgleichgewicht.

Zur Messung wurden diese Präparate in den Apparat (Fig. 2) wie folgt montiert: Ein Spalt von ca. 0.5 mm Breite wird durch Aufkleben von zwei Graphitplatten auf ein Stück Objektträger dargestellt. Auf diesen Spalt wird das Selenpräparat mit seiner ebenen Seite gelegt, mit einem zweiten Stück Objektträger und dem Messingklotz *a* bedeckt und so in die Klemme *C* eingespannt, wie es Zeichnung *B* zeigt, daß nämlich der Spalt längs vor den Schlitz zu liegen

kam, der in der Sohle *b* der Klemme sich befand. Diese Klemme wurde nun in dem Apparat *A* befestigt und zwar in ebensolcher Stellung, wie sie in Figur *B* außerhalb des Apparates dargestellt ist. *A* besteht aus einem Glockenexsikkator *a*, der mit einem ein-

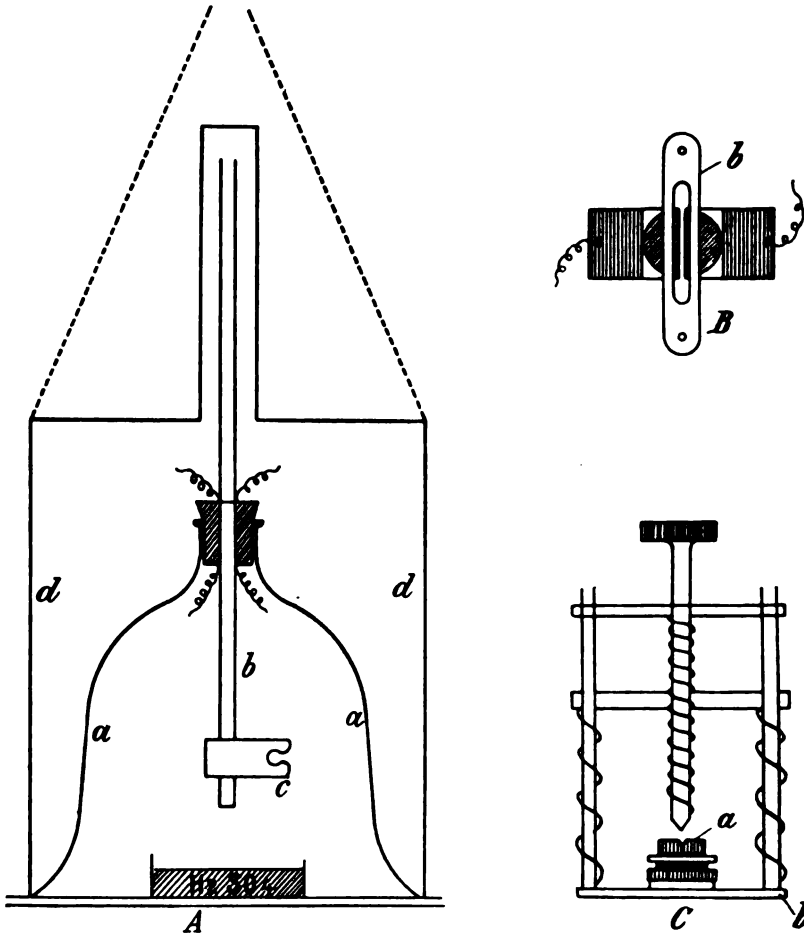


Fig. 2.

fach durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist. Durch die Bohrung ragt der Glasstab (wenn evakuiert wurde, Glasrohr), der das Korkstück *c* trägt. In die Aussparung dieses Korkstückes wird die Klemme in der genannten Stellung befestigt. *d* ist ein innen und außen schwarz ausgekleideter Zylinder aus Pappe mit ebensolchem oben geschlossenen Rohransatz, der durch eine Schnur und Rolle gehoben und gesenkt werden kann.

Es war wichtig, die Zeit, die erforderlich war, den Apparat zu beschicken, möglichst kurz zu machen, damit sich das Präparat so wenig wie möglich umwandelt. Es gelang nach einiger Übung je zwei solcher Apparate in insgesamt 4—5 Minuten vollständig fertig zur Messung herzurichten.

Die Messungen.

Es zeigte sich, wie erwartet war, daß die stark unterkühlten Präparate keine Lichtempfindlichkeit besitzen, und zwar ebensowenig die silberhaltigen wie die silberfreien. Indem sich das Präparat allmählich dem Dunkelgleichgewicht nähert, wird es mehr und mehr lichtempfindlich. Auch dieses gilt sowohl für das silberhaltige, als auch für das reine, silberfreie Selen. Es ist also klar, daß sich am Licht dasjenige System zu bilden bestrebt ist, das zunächst bei der Unterkühlung erhalten wird. Es wird also das Gleichgewicht $Se_B \longleftrightarrow Se_A$ das im Dunkeln stark auf der Seite von A liegt, am Licht auf die Seite von B verschoben. Daß diese Verschiebung sehr weit zugunsten von B erfolgt, geht daraus hervor, daß bereits sehr bald nach der Unterkühlung, oder nicht ganz vorzüglich unterkühlte Präparate eine geringe Andeutung einer Lichtempfindlichkeit zeigten.

Es ging ferner aus den Messungen hervor, daß das ganz reine Selen nicht nur eine Lichtempfindlichkeit besitzt, sondern daß dieselbe sogar für den gleichen Grad der Unterkühlung größer ist als die silberhaltiger Präparate.

Die Resultate der Messungen sind in den Tabellen 1 und 2 und der Fig. 3, Abt. 1—4 wiedergegeben. Da die Umwandlung der stark unterkühlten Präparate mit ziemlicher Geschwindigkeit erfolgte und zweitens durch den Stromschluss, wie regelmäßig beobachtet wurde, stark befördert wird (wahrscheinlich infolge Erwärmung), so konnte die Untersuchung auf Lichtempfindlichkeit bei solchen Präparaten nicht einfach durch zwei aufeinanderfolgende Messungen im Licht und in der Dunkelheit gemacht werden, sondern es wurden eine Reihe von Messungen im Licht und in der Dunkelheit in Abständen von mehreren Minuten gemacht und gezeigt, daß dieselben zunächst in einen kontinuierlichen Kurvenzug fallen. Tabelle 1, Fig. 3. War die Umwandlung schon etwas fortgeschritten, so bewirkte Belichten ein verlangsamtes Verdunkeln, ein beschleunigtes Fallen der Leitfähigkeit. Nach Verlauf von einigen Stunden fand bereits beim Belichten eine wesentliche Erhöhung der Leitfähigkeit über die im Dunkeln statt. War die Leit-

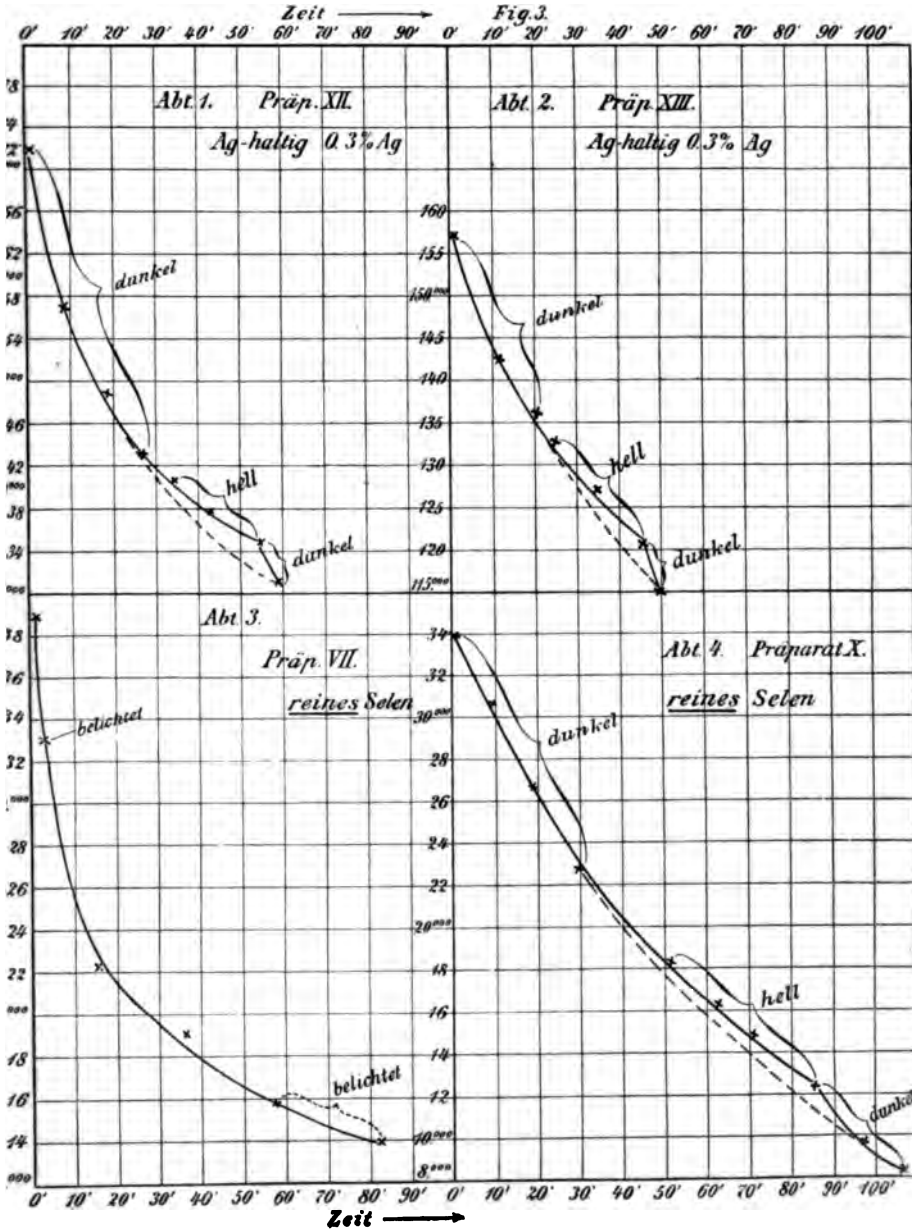
Tabelle 1 zu Fig. 3.

Präparat III reines Selen			Präparat VII reines Selen			Präparat X reines Selen		
Mit künstl. Licht belichtet			Mit Tageslicht belichtet			Tageslicht		
Leitfähigkeit		Zeit	Leitfähigkeit		Zeit	Leitfähigkeit		Zeit
Im Dunkeln	Am Licht		Im Dunkeln	Am Licht		Im Dunkeln	Am Licht	
40400		12 ^h 26'	39000		11 ^h 29'	33750		10 ^h
37500		12 ^h 31'		33000	11 ^h 31'	30750		11 ^h
35800		12 ^h 42'	28000		11 ^h 45'	26750		11 ^h
	33800	12 ^h 53'	19400		12 ^h 6'	22750		11 ^h
31400		12 ^h 58'		15900	12 ^h 26'		16500	11 ^h
8700		4 ^h 25'		12900	12 ^h 49'		14750	12 ^h
7000		4 ^h 45'	2720		3 ^h 22'		12120	12 ^h
6200		5 ^h 0'		2900	3 ^h 43'	9500		12 ^h
	5600	5 ^h 16'	2300		4 ^h 3'	8250		12 ^h
4800		5 ^h 34'	1800		9 ^h 16'	3160		3 ^h
4200		5 ^h 47'			d. nächst. Tages		3960	3 ^h
			1638		10 ^h 22'		3980	4 ^h
				2080	10 ^h 24'	2880	3920	4 ^h
			1635		10 ^h 41'			5 ^h
				2090	d. nächst. Tages			
					10 ^h 45'			

Präparat XII +0.3 % Ag			Präparat XIII +0.3 % Ag		
Mit Tageslicht belichtet			Mit Tageslicht belichtet		
Leitfähigkeit		Zeit	Leitfähigkeit		Zeit
Im Dunkeln	Am Licht		Im Dunkeln	Am Licht	
72000		11 ^h 57'	157000		12 ^h 6'
57000		12 ^h 5'	143000		12 ^h 16'
49000		12 ^h 14'	137000		12 ^h 26'
43000		12 ^h 24'		133000	12 ^h 31'
	41000	12 ^h 30'		128000	12 ^h 41'
	38000	12 ^h 40'		120000	12 ^h 50'
	35000	12 ^h 52'	115000		12 ^h 53'
31000		12 ^h 56'			

fähigkeitsabnahme durch Umwandlung genügend langsam geworden, so erfolgte durch kurzen Stromschluss keine merkliche Leitfähigkeitsänderung mehr und es konnte sodann die Größe der Empfind-

lichkeit durch zwei aufeinanderfolgende Messungen bestimmt werden. Tabelle 2 enthält eine Zusammenstellung solcher Werte. Die Lichtempfindlichkeit ist in Prozenten der Dunkelleitfähigkeit ausgedrückt, d. h. Leitfähigkeitszunahme am Licht $\times 100$ durch Leitfähigkeit



im Dunkeln. Man sieht, wie bei jedem einzelnen Präparat die Empfindlichkeit mit abnehmender Leitfähigkeit wächst. Untereinander können die Präparate natürlich nur annähernd verglichen werden; immerhin zeigt sich soviel, daß die Empfindlichkeit der silberhaltigen Präparate für gleichen Umwandlungsgrad geringer ist als die der reinen.

Tabelle 2.

Nr. des Präparates	Leitfähigkeit		Empfindlichkeit in %	Nr. des Präparates	Leitfähigkeit		Empfindlichkeit in %
	Dunkel	Licht			Dunkel	Licht	
VI silberfrei	9250	11600	25	XVI	80	190	62.5
	8250	10400	26	+ 0.3 %	51	122	139
	7050	10500	50	Ag	27	70	159.6
	6300	10000	59	XVII	67	155	131.3
VII silberfrei	2420	2900	20	+ 0.3 % Ag	22	68	186.4
	1635	2090	27	XVIII	15	40	166.7
VIII silberfrei	2330	2630	29.5	+ 0.3 % Ag	32	77	140.6
	XIV	21.7	57	161	XIX	30	80
+ 0.3 % Ag	13.3	61.0	362	+ 0.3 % Ag	26.7	70	162.2

Die in der Tabelle angegebenen Werte der Lichtempfindlichkeiten beziehen sich auf eine Belichtungsdauer von 1 Minute. Es war noch notwendig festzustellen, ob nach dieser Zeit der Gleichgewichtszustand praktisch erreicht war und ob eine längere Belichtungsdauer keine wesentliche weitere Vergrößerung der Leitfähigkeit hervorrufen würde.

Wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich, ist letzteres zwar der Fall, soweit die Lichtquelle während der Versuche als konstant angenommen werden kann, doch ist die nach 1 Minute stattfindende Zunahme nicht mehr von wesentlicher Bedeutung. Jedenfalls aber ist nach wenigen Minuten Konstanz erreicht. Beim Verdunkeln dauert es wesentlich länger bis ein konstanter Wert sich einstellt, wie gleichfalls aus der Tabelle hervorgeht.

(S. Tabelle 3 a u. b, S. 311.)

Es erscheint freilich notwendig, die vorstehenden Versuche nochmals mit einer zuverlässig konstanten Lichtquelle von genügender Lichtstärke vorzunehmen, und beabsichtige ich auch nochmals auf dieses Kapitel zurückzukommen, da sich speziell für die Technik der Selenzellen wichtige Anhaltspunkte aus dem Studium

Tabelle 3 a.

Zeitliche Veränderung der Leitfähigkeit bei längerem Belichten					
Präparat VI silberfrei		Präparat X silberfrei		Präp. XVI +0.3 % Ag	
Belichtungszeit 10 ^h 49' V. — 11 ^h 45' V.		Belichtungszeit 9 ^h 46' N. — 5 ^h 20' N.		Belichtungszeit 9 ^h 50' V. — 11 ^h 12' V.	
Leitfähigkeit im Dunkeln 6800		Leitfähigkeit im Dunkeln 8160		Leitfähigkeit im Dunkeln 27	
Belichtungs- dauer	Leit- fähigkeit	Belichtungs- dauer	Leit- fähigkeit	Belichtungs- dauer	Leit- fähigkeit
1'	9900	1'	3960	1'	70
14'	10000	18'	3980	11'	75
34'	10000	33'	3920	29'	75
56'	9700			82'	72

Präp. XVII +0.3 % Ag		Präp. XVIII +0.3 % Ag		Präp. XIX +0.3 % Ag	
Belichtungszeit 11 ^h 40' V. — 12 ^h 45' V.		Belichtungszeit 12 ^h 15' V. — 12 ^h 45' V.		Belichtungszeit 11 ^h 12' V. — 11 ^h 24' V.	
Leitfähigkeit im Dunkeln 22		Leitfähigkeit im Dunkeln 15		Leitfähigkeit im Dunkeln 26.7	
Belichtungs- dauer	Leit- fähigkeit	Belichtungs- dauer	Leit- fähigkeit	Belichtungs- dauer	Leit- fähigkeit
1'	68.5	1'	40	1'	70
25'	68	3 ¹ / ₂ '	41.7	3'	70.8
45'	68	6 ¹ / ₂ '	41.7	7'	70.8
64'	70	11 ¹ / ₂ '	40	12'	70.8
		30'	40		

Tabelle 3 b.

Veränderung der Leitfähigkeit beim Verdunkeln nach vorangegangener Belichtung					
Präparat VI silberfrei		Präparat VII silberfrei		Präp. XVII 0.3 % Ag	
Leitfähigkeit vor der Belichtung 6800		Leitfähigkeit vor der Belichtung 1635		Leitfähigkeit vor der Belichtung 21.7	
Dauer der vorangeg. Be- lichtung 5 Stdn. 30 Min.		Dauer der vorangeg. Be- lichtung 5 Stdn. 16 Min.		Dauer der vorangeg. Be- lichtung 4 Stdn. 25 Min.	
Zeit seit dem Verdunkeln	Leit- fähigkeit	Zeit seit dem Verdunkeln	Leit- fähigkeit	Zeit seit dem Verdunkeln	Leit- fähigkeit
2'	6800	1'	1652	3'	26.7
8'	6000	5'	1680	16'	26.7
18'	5800	15'	1610	61'	21.7
41'	5650	30'	1580	102'	18.3
		67'	1560		

der absoluten Lichtempfindlichkeit, der Abhängigkeit derselben von der Dicke der Selen-schicht, ebenso wie aus dem Studium der zur Erreichung des Maximums der Leitfähigkeit notwendigen Zeit, ergeben dürften. Für die Lösung der eingangs dieses Kapitels aufgeworfenen Frage scheinen aber die beobachteten Tatsachen zu genügen.

Besprechung der Resultate.

Es dürfte zunächst notwendig sein zu erörtern, ob die am Selen beobachtete Lichtempfindlichkeit auch tatsächlich eine Lichtwirkung und nicht etwa eine Art bolometrischer Wärmewirkung ist. Zur Vermeidung von Wärmewirkungen ist bereits von früheren Autoren das Licht durch Filter gesandt worden, welche das Maximum der Wärmestrahlung absorbieren, und gefunden worden, daß das Selen trotzdem noch lichtempfindlich war. Es ist aber hierdurch die Frage zweifellos noch nicht eindeutig gelöst, da ja auch die übrigen Strahlen des Spektrums erwärmend wirken können. Aus meinen Versuchen geht jedoch unzweifelhaft hervor, daß von einer Wärmewirkung, wenigstens als Hauptfaktor, nicht die Rede sein kann.

Betrachten wir nämlich die Erwärmungskurven der Fig. 4, Mitteilung III, so sehen wir, daß die vom Gleichgewicht einigermaßen entfernten Präparate beim Erwärmen stets zunächst eine Abnahme der Leitfähigkeit erfahren. Zu diesen gehören zunächst alle silberfreien Präparate, auch nach tagelangem Liegen. Trotzdem haben diese Präparate eine nicht unbedeutende Lichtempfindlichkeit. Die im Gleichgewicht befindlichen Ag-haltigen Präparate haben allerdings einen, jedoch anfänglich so geringen positiven Temperaturkoeffizienten, daß er für die Erklärung der sehr großen Lichtempfindlichkeit auch nicht annähernd ausreicht.

Der Lichteffect am Selen ist also zweifellos eine Licht- und keine Wärmewirkung.

Es ist aber natürlich möglich, daß neben der Lichtwirkung noch eine Wärmewirkung hergeht, und daß diese die wahre Lichtempfindlichkeit der noch nicht im Gleichgewicht befindlichen Präparate vermindert, der im Gleichgewicht befindlichen, Ag-haltigen, erhöht. Es läßt sich aber aus der Größe des Temperaturkoeffizienten leicht ersehen, daß dieser additive Einfluß nur gering sein kann.

Es ist nun weiter zu beachten, daß das Selen, wenn kristallisiert, ein außerordentlich undurchsichtiger Körper ist. Dieser Um-

stand hat, meines Wissens, bei der Beurteilung des Vorganges nie genügend Beachtung gefunden. Ich habe einen Dünnschliff einer krystallisierten Pastille von ca. 0.01 mm Stärke dargestellt. Dieser Dünnschliff zeigte noch nicht die geringste Durchsichtigkeit, ebenso wenig wie die beim Zerschneiden erhaltenen Bruchstellen, die ja zweifellos noch viel dünner sind. Über die annähernde Größe der wirksamen Schicht gibt folgende Überschlagsrechnung Auskunft: Ein gut unterkühltes Ag-haltiges Präparat zeigte bereits bei einer

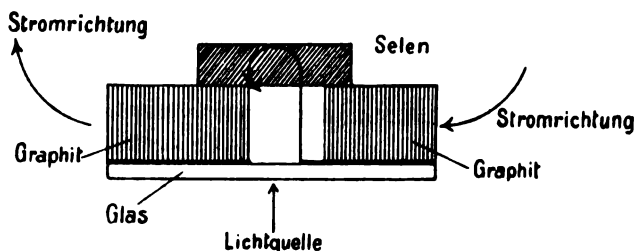


Fig. 4.

Leitfähigkeit von ca. 40—50000 deutlich nachweisbare Lichtempfindlichkeit. Die Leitfähigkeit, bei der tatsächlich eben keine Veränderung durch Licht mehr hervorgerufen wird, dürfte aber wohl noch als wesentlich höher, also ca. 100000 angenommen werden. Das Präparat hat im Gleichgewicht eine Leitfähigkeit von ca. 20. Es müßte also, falls es in seiner ganzen Stärke durch das Licht verändert würde, etwa die 5000fache Leitfähigkeit annehmen. In Wirklichkeit aber ist die beobachtete Veränderung nur 1:4 bei einer Dicke des Präparates von 0.1 mm. Die Dicke der wirksamen Schicht müßte also zu 8×10^{-6} mm angenommen werden. In Wirklichkeit wird aber diese Dicke noch dadurch nicht unwesentlich verringert, daß das Licht bei meiner Anordnung auf die Stellen größter Stromdichte auffällt. Es geht dies aus der vergrößerten Zeichnung, Fig. 4, hervor, und zwar berechnet sich für einen Spalt von 0.5 mm und eine Dicke der Pastille von 0.1 mm das Verhältnis der Stromdichte aus der dem Licht zugekehrten Seite zu der mittleren Stromdichte wie

$$\frac{(0.25 + 0.1) \pi + 0.5}{2} : 0.5 = 8 : 5 .$$

Es ist nun aber noch keineswegs notwendig, daß die vom Licht durchstrahlte Schicht tatsächlich diese Dicke hat; vielmehr liegt

noch die Möglichkeit vor, daß eine Diffusion der umgewandelten Teilchen der Oberfläche nach dem nicht umgewandelten Innern der Präparate stattfindet, wo sie sich langsam wieder ins Dunkelgleichgewicht umsetzen, während die an die Oberfläche gelangenden Teile sofort den „Lichtzustand“ annehmen. Die Tiefe, bis zu der dann Wirksamkeit vorhanden sein wird, wird von zwei Geschwindigkeitsfaktoren abhängen, der Diffusionsgeschwindigkeit und der Geschwindigkeit der Rückverwandlung in das Dunkelgleichgewicht.

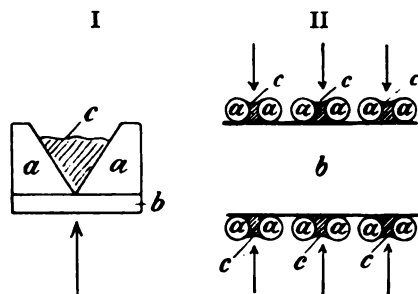


Fig. 5.

Was die Diffusionsgeschwindigkeit anlangt, so kann dieselbe freilich als sehr gering angenommen werden und dürfte trotzdem bei den geringen in Betracht kommenden Dicken noch einen Einfluss besitzen. Daß aber auch im Innern starrer Körper Diffusionsvorgänge möglich sind, ist ja durch die Ver-

suche SPRINGS, COLSONS u. a. sattsam erwiesen.

Um der Frage experimentell näherzutreten, diente folgende Überlegung: Wenn Diffusion stattfindet, so muß zweifellos ein Teil der beobachteten Nachwirkung auf diese geschoben werden. Die Nachwirkung muß dann einen größeren Betrag der Lichtwirkung ausmachen wenn das Licht auf Stellen geringerer Stromdichte auffällt, als wenn es auf Stellen größerer Stromdichte auffällt. Um dieses zu realisieren, wurden Zellen zweier Konstruktionen untersucht, wie sie Fig. 5, I und II im Durchschnitt zeigt. *a* sind in beiden Fällen die Elektroden, *b* in Fig. 5 I ist eine Glasplatte, in II eine Specksteinrolle, *c* ist in beiden Fällen das Selen. Die Pfeile deuten die Richtung der Lichtstrahlen an. Eine nach II konstruierte Zelle brauchte zur Erlangung ihrer maximalen Leitfähigkeit 40 Minuten, während eine nach I konstruierte das Maximum praktisch sofort erreichte. Der Versuch bestätigte also die Vermutung. Daß tatsächlich Tiefenwirkung nach unbelichteten Teilen stattfindet, lehrte auch der folgende Versuch: Der Spalt einer nach I konstruierten Zelle, die bei voller Belichtung das Maximum praktisch sofort erreichte, wurde zum größeren Teile verdeckt. Jetzt brauchte die Zelle 4 bis 5 Minuten bei gleicher Lichtquelle zur Erreichung des Maximums.

Wir können also den Fall einer Diffusion als experimentell

bestätigt betrachten und finden nun hierin auch für die relativ rasche Rückkehr zum Gleichgewicht im Dunkeln eine Erklärung. Würde nämlich die belichtet gewesene Oberfläche einfach durch Rückverwandlung wieder in den früheren Zustand zurückkehren, so müßte die Rückkehr in diesen Zustand ebensolange dauern, wie die Umwandlung der eine Leitfähigkeit von ca. 100000 besitzenden Probe bis zum Gleichgewicht, was erfahrungsgemäß etwa 24 bis 30 Stunden in Anspruch nimmt. Tatsächlich ist aber der Zustand schon nach etwa 1 Stunde erreicht. Es ist dies wohl nur dadurch zu erklären, daß die umgewandelte Oberfläche sich durch Diffusion in der nicht belichtet gewesenen Rückwand verteilt und infolge ihrer geringen Menge jede Bedeutung für die Leitfähigkeit verliert.

Ich möchte hiermit das Beweismaterial für eine Umwandlung als Ursache der Lichtempfindlichkeit und für einen reversiblen photochemischen Prozeß für abgeschlossen erachten. Leider ist es bisher nicht möglich gewesen, diesen Prozeß auch messend zu verfolgen. Von Wichtigkeit aber ist es, daß derselbe im Gegensatz zu den bisher untersuchten photochemischen Vorgängen einen ganz wesentlichen Temperaturkoeffizienten zu haben scheint. Immerhin mag es möglich sein, daß hier weniger der Temperaturkoeffizient der photochemischen Reaktion als derjenige der Rückverwandlungsgeschwindigkeit im Dunkeln und der Diffusionsgeschwindigkeit in Betracht gezogen werden können.

Es dürfte noch von Interesse sein, eine Nutzenanwendung für die Konstruktion empfindlicher Selenzellen aus den vorstehenden Resultaten zu ziehen. Es dürften die wichtigsten Postulate folgende sein:

1. Zusatz von Silber in einer Menge von 0.1—0.5% oder eines anderen wirksamen Katalysators.

2. Vollständige Umwandlung bei 200°, was sich am besten mit dem Galvanometer verfolgen läßt.

3. Vornahme der Umwandlung in einer möglichst trockenen und sauerstofffreien Atmosphäre, zur Vermeidung einer größeren an den Umwandlungsvorgängen nicht teilnehmenden Menge Selen-dioxyds.

4. Vollständiges Erreichen des Gleichgewichtes bei Zimmertemperatur.

5. Möglichst dünne Selenschicht, damit der am Licht umgewandelte Teil einen wesentlichen Bestandteil der ganzen leitenden Schicht ausmacht.

6. Die Anordnung der Elektroden ist möglichst so zu treffen, daß die Lichtstrahlen auf die Stellen größter Stromdichte auffallen.

7. Die Präparate sind vor Feuchtigkeit zu schützen.

Nachdem vorliegende Arbeit bereits in allen ihren Teilen abgeschlossen war, gelangte ich zur Kenntnis einer inzwischen von P. v. SCHROTT in den Wien. Sitzungsber. veröffentlichten Arbeit über „Das elektrische Verhalten der allotropen Selenmodifikationen unter dem Einflusse von Wärme und Licht“.

Es ist notwendig, mit einigen Worten einen Vergleich der von uns gefundenen Resultate zu ziehen.

SCHROTT¹ bediente sich zunächst experimentell derselben Methode wie ich, indem er die Widerstandsmessungen an nach STREINTZ geprefsten Pulvern vornahm. Die Richtung seiner Untersuchungen ist eine von der meinen stark abweichende. Um so wichtiger ist es, daß seine Resultate in allen wesentlichen Punkten mit den meinigen übereinstimmen und auch seine theoretischen Schlüsse sich mit den meinigen weitgehend vereinbar erweisen.

SCHROTT fand, daß die Leitfähigkeiten der Selenpräparate von der Behandlung und von der Geschwindigkeit und der Art der Abkühlung resp. Erhitzung abhängig seien und nimmt daher mit Recht an, daß man es nicht mit einem stabilen System zu tun hat. Er ist auch der Ansicht, daß in den meisten Fällen nicht die reinen Formen *A* und *B*, sondern feste Lösungen derselben ineinander vorliegen. Die hauptsächlichsten Schlüsse, zu denen er gelangt, sind etwa folgende:

„Es gibt zwei Formen des grau krystallinischen Selens

Selen *A* leitet den Strom nicht,

„ *B* „ denselben wie ein Metall.“

Form *A* kann nur durch Krystallisation des Selens aus Kaliumselenid in reinem Zustande hergestellt werden.

Diese letztere Behauptung ist unrichtig und erklärt sich daraus, daß SCHROTT meist SeO_2 -haltige Präparate untersuchte. Hieraus erklären sich auch die komplizierten und wechselnden Leitfähigkeitskurven, die seine nach verschiedenen Methoden dargestellten Präparate zeigen.

¹ Sitzungsber. der kaiserl. Abt. d. Wissensch. in Wien, Math.-Naturw. Kl. CXV, Abt. IIa, S. 1081.

Weiter heißt es: Form *B* entsteht aus ersterer (Form *A*), durch Erhitzen oder auch auf chemischem Wege (aus Chinolin).

Ferner findet SCHROTT: „Die durch Erhitzen von Selen *A* erhaltenen Präparate stellen eine feste Lösung von Selen *B* in Selen *A* vor, das elektrische Verhalten wird durch die Menge von Selen *B* bestimmt.“

„Der Träger der Lichtempfindlichkeit ist nur Selen *B*.“

In allen diesen Punkten stimme ich bis auf die erwähnten nebensächlichen Abweichungen vollständig mit SCHROTT überein.

Von Interesse sind aber hauptsächlich seine Versuche über die Lichtempfindlichkeit.

SCHROTT prüfte die Lichtempfindlichkeit bei allen Temperaturen bis dicht zum Schmelzpunkt.

Zunächst ist hierzu zu bemerken, daß SCHROTT stets mit schwach katalysatorhaltigen (SeO_2 -haltigen) Präparaten gearbeitet hat, da er ja die notwendigen Kautelen (CO_2 -Strom usw.) nicht anwandte, und daß er andererseits nie abgeschreckte Präparate untersuchte. Seine Präparate sind also im Normalzustand bei Zimmertemperatur auf halbem Wege zwischen Dunkel- und Lichtgleichgewicht.

Er findet nun, daß beim Erhitzen bis 200° die Empfindlichkeit stetig abnimmt. Dieses zeigt ebenso wie meine Versuche, daß am Licht derselbe Zustand beständig ist wie bei hohen Temperaturen. Bei 200° wird seine Lichtempfindlichkeit 0. Hier fallen also Dunkel- und Lichtgleichgewicht zusammen. Würde man nun durch sehr rasches Abkühlen den Zustand, der bei 200° stabil ist, auf Zimmertemperatur retten, so würde man hier gleichfalls ein unempfindliches Präparat erhalten, wie ich es tatsächlich auch erhalten habe. Unsere Resultate führen also zunächst zu dem gleichen Schluß.

SCHROTT kühlt nun aber langsam ab. Hierbei bleibt er zunächst bei höheren Temperaturen ziemlich auf der Dunkelgleichgewichtskurve, wie ich es bei den Abkühlungskurven in Teil II und III gezeigt habe. Er entfernt sich dadurch von der Lichtgleichgewichtskurve und hat daher zunehmende Empfindlichkeit. Unterhalb 190° ist aber, wie ich gleichfalls gezeigt, die Umwandlungsgeschwindigkeit zum Dunkelgleichgewicht bereits recht langsam, der Zuwachs der Empfindlichkeit wird geringer und schließlich ändert sich in einem bestimmten Temperaturintervall bei mittlerer Abkühlungsgeschwindigkeit nur wenig, die Empfindlichkeit dürfte sich also gleichfalls wenig ändern. Tatsächlich nimmt sie aber ab, was

dafür spricht, daß der Temperaturkoeffizient der Lichtempfindlichkeit positiv ist, daß also die Lichtempfindlichkeit eines unveränderten Systems mit der Temperatur — wenn auch schwach — steigen würde. Unterhalb 100° nimmt die Empfindlichkeit wieder stark zu. Auch dieses ist vollständig erklärlich, da ja, wie ich gezeigt habe, sich bei schwach katalysatorhaltigen Präparaten und bei normaler Abkühlungsgeschwindigkeit die Zusammensetzung wieder stark dem Dunkelgleichgewicht nähert (Abb. II, Kurve Fig. 8).

Nicht ohne weiteres erklärlich sind nur die negativen Werte der Lichtempfindlichkeit, die SCHROTT zwischen den Temperaturen 150° und 100° beobachtet hat. Ich neige sehr zu der Ansicht, daß hier ein experimenteller Irrtum insofern vorliegt, als in diesem Intervall sich die beschleunigte Umwandlung zum Dunkelgleichgewicht durch den Stromschluß geltend macht, wie ich sie ja auch bei Zimmertemperatur für Präparate konstatiert habe, die weit vom Dunkelgleichgewicht entfernt sind.

SCHROTT nimmt nun an, daß durch das Licht das in Selen *A* gelöste Selen *B* dissoziiert wird und freie Ionen entstehen. Es lassen sich zunächst weder für, noch wider diese Annahme sichere Beweise erbringen. Mir erscheint die Annahme von der Existenz freier Ionen in diesen Gebilden weniger wahrscheinlich, als von dem Vorkommen zweier polymerer Formen. Der Zerfall am Licht des gelösten Stoffes würde dann keine Dissoziation in Ionen, sondern in die polymorphe Form geringeren Molekulargewichts sein und diese kann das Lösungsmittel selbst sein.

Jedenfalls aber geht aus der Arbeit von SCHROTT ebenso wie aus der meinen das Resultat hervor, daß der Vorgang am Selen ein umkehrbarer photochemischer Vorgang ist, daß derselbe in einer molekularen Veränderung besteht, und daß diese Veränderung die gleiche ist, wie sie durch Erhitzung bewirkt wird.

Jena, Mineralog.-Geolog. Institut der Universität, den 31. Januar 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Februar 1907.

Über eine neue Darstellungsform der van't Hoff'schen Untersuchung über ozeanische Salzablagerungen (III, Schluss).

Von

ERNST JÄNECKE.

Mit 7 Figuren im Text.

In zwei früheren Abhandlungen¹ ist auseinandergesetzt, wie man für die VAN'T HOFF'schen Untersuchungen und überhaupt für die Lösungen reziproker Salzpaare eine andere Darstellung gewinnen kann. VAN'T HOFF hat dem Verfasser gegenüber dieselbe als eine willkommene Vereinfachung bezeichnet.

Bei dieser Darstellungsform ist für die an Kochsalz gesättigten Lösungen von Lösungen der reziproken Salze (Mg, K_2) — (Cl_2, SO_4) der Gehalt an Natrium in die räumliche Darstellung nicht aufgenommen, wie dieses auch bei der bisher üblichen Darstellung nicht geschieht. Man könnte auf der Oberfläche der räumlichen Modelle den Gehalt an Natrium durch Zahlen vermerken und alsdann Punkte gleichen Natriumgehaltes durch Kurven verbinden, in der Art, wie man auf einer geographischen Karte Punkte gleicher physikalischer Bedeutung durch Kurven verbindet. Durch diese Kurven auf dem räumlichen Modell oder dessen Projektion wäre der Natriumgehalt mit berücksichtigt. Die Darstellung ist jedoch nur dann eindeutig, wenn die Bedingung gestellt ist, daß stets Sättigung an Kochsalz vorhanden.

In folgendem soll nun eine Darstellung der Mischungsverhältnisse sämtlicher Lösungen gegeben werden, die sich aus Na_2, K_2, Mg, Cl_2 und SO_4 aufbauen lassen. Ganz allgemein handelt es sich um die Darstellung von Mischungen (M_1, M_2, M_3) — (S_1, S_2), wobei M_1, M_2 und M_3 positive und S_1 und S_2 negative Ionen sind. Die Darstellung ist alsdann auch auf Mischungen (M_1, M_2) — (S_1, S_2, S_3) also mit zwei positiven und drei negativen Ionen sofort übertragbar.

¹ Z. anorg. Chem. 51 (1906), 132; 52 (1907), 358.

Eine Methode, derartige Mischungen darzustellen, kannte man bisher nicht. Diese Abhandlung bildet daher gleichzeitig eine Ergänzung der von ROOZEBOOM,¹ erörterten Darstellungsformen.

Die Darstellung der Lösungen beruht auf dem in den früheren Abhandlungen näher erörterten Kunstgriff, die Wassermenge als Variable in die Darstellung als $m \text{ H}_2\text{O}$ aufzunehmen. Für $m = 0$ erhält man die Mischungen der verschiedenen Salze ohne Anwesenheit von Wasser. Die Darstellungsform kann also auch auf die Schmelzen der Salze übertragen werden. Handelt es sich um wässrige Lösungen, so hat m einen gewissen positiven Wert. Der Wert von m kann in die räumliche Darstellung nicht mit aufgenommen werden. Handelt es sich um bei einer bestimmten Temperatur gesättigte Lösungen, so könnte man jedem Punkte des räumlichen Modelles noch die Zahl m zuteilen, wodurch alsdann die Sättigungsverhältnisse für die Temperatur unzweideutig festgelegt wären. Vom rein mathematischen Standpunkte aus ist die Behandlungsweise gegenüber der früheren VAN'T HOFFSchen eine analoge, indem in beiden Fällen eine Variable in die räumliche Darstellung nicht mit hineingezogen wird, dort der Natriumgehalt, hier die Wassermenge.

Was die Darstellung selbst angeht, so führt man dieselbe auf ein gleichseitiges rechtwinkliges Prisma zurück und zwar in der Art, daß man die Mischungen durch Formeln ausdrückt wie folgt: Entweder $a M_1, b M_2, (100 - a - b) M_3; c S_1, (100 - c) S_2$ oder $c M_1, (100 - c) M_2; a S_1, b S_2, (100 - a - b) S_3$. Der Bedingung, daß die Summe der positiven gleich der der negativen Ionen ist, d. h. daß es sich um neutrale Salzmischungen handelt, ist durch diese Formel Genüge geleistet. Will man Mischungen dieser Salze mit Wasser betrachten, so hat man den Formeln noch den Faktor $100 m \text{ H}_2\text{O}$ anzufügen. Die Zahlen a, b und c führen nun, wie die folgenden Figuren zeigen, von selbst auf das erwähnte dreiseitige Prisma. Durch Variation der Zahlen a, b und c lassen sich, wie ohne weiteres klar ist, sämtliche Mischungen zum Ausdruck bringen. Die Darstellungsform umfaßt die sechs möglichen Salze einzeln: I = $M_1 S_1$, II = $M_2 S_1$, III = $M_2 S$, IV = $M_1 S_2$, V = $M_2 S_2$, VI = $M_3 S_2$, in den Punkten I—VI der Fig. 1, die Mischungen von neun Salzpaaren in den Kanten des Prismas, die Mischungen dreier reziproker Salzpaare in den begrenzenden drei Quadraten und die Mischungen dreier gleichzoniger Salze in den beiden begrenzenden regulären

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 1894, 15. 145—158.

Dreiecken. Im Innern des Prismas befinden sich die Mischungen, welche gleichzeitig alle fünf Ionen enthalten.

In Fig. 1 ist durch verschiedene gezeichnete Linien gleichzeitig ein physikalisch möglicher Fall und zwar der denkbar einfachste dargestellt. Die Darstellung bezieht sich entweder auf die Schmelzverhältnisse der Salze, wobei den verschiedenen

Die Mischungen der Formel $(M_1 M_2 M_3)-(S_1 S_2)$ bzw. $(M_1 M_2)-(S_1 S_2 S_3)$.

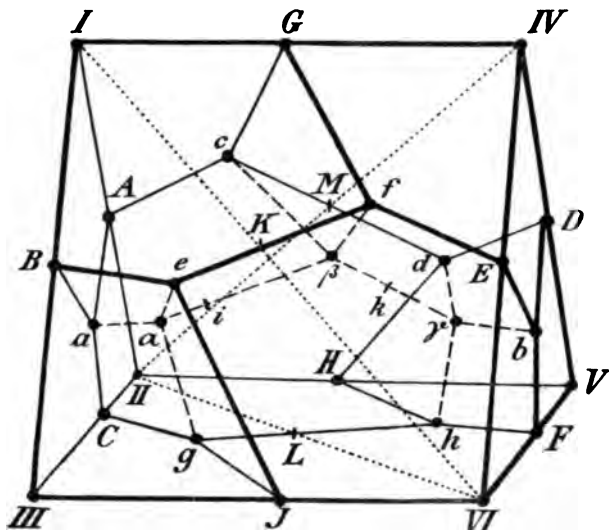


Fig. 1.

Punkten in der räumlichen Figur, da sie jetzt Schmelzpunkte darstellen sollen, verschiedene Temperaturen zuzuweisen sind, oder sie bezieht sich auf die gesättigte Lösung für eine bestimmte Temperatur, wobei also der Wassergehalt der verschiedenen Punkte des Prismas ein verschiedener ist. Den Regeln der Phasenlehre entsprechend, gibt es im Innern des Prismas Punkte, im vorliegenden Falle drei, welche im ersteren Falle geschmolzene Mischungen, im zweiten Falle gesättigte Lösungen, mit vier der sechs möglichen Salze im Gleichgewicht, darstellen. Die Figur ist so konstruiert, daß stets nur kongruente Schmelzen oder Lösungen auftreten. Die mehrfachen Punkte befinden sich stets innerhalb der den zugehörigen Salzen entsprechenden Gebiete. Dadurch ist es auch möglich, wie in den Figg. 2, 3, 4 geschehen ist, das Prisma in drei Tetraeder zu zerlegen, denen in der gezeichneten Art eine physikalische Bedeutung zukommt. Interessant ist besonders das mittlere Prisma,

welches das Verhalten der Schmelzen bzw. der bei einer bestimmten Temperatur gesättigten Lösungen darstellt, wenn die in diesem Prisma befindlichen Salze I, II, IV und VI also allgemein $M_1 S_1$, $M_2 S_1$, $M_1 S_2$, $M_2 S_2$ sind. Diese vier Salze stellen also für diesen Fall einen quaternären Fall dar, etwa in der Art der Mischungen

Zerlegung des Prismas in drei Tetraeder.

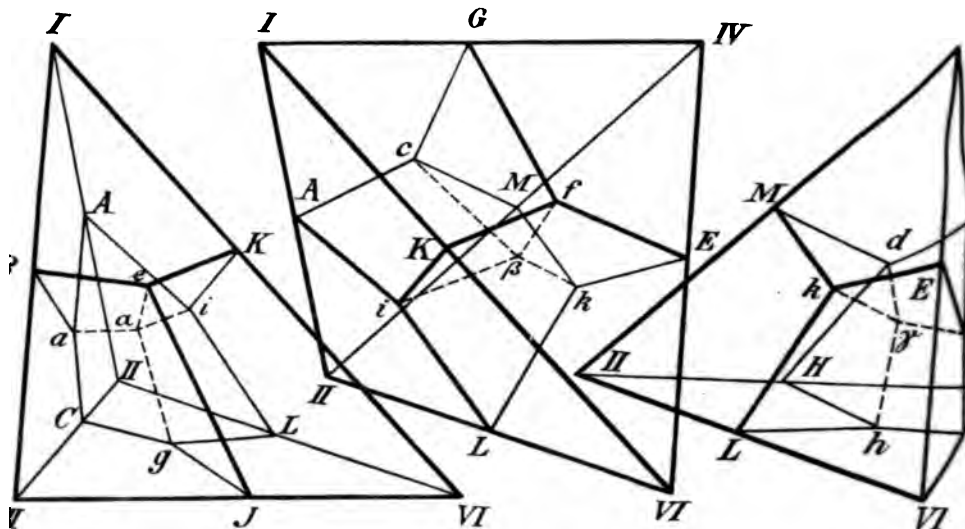


Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

von vier Komponenten.¹ Dieser skizzierte Fall ist der einfachste, der physikalisch möglich ist. Wie leicht ersichtlich, können derartige Mischungen ein erheblich komplizierteres physikalisches Verhalten zeigen, durch Auftreten von Doppelverbindungen, isomorphen Mischungen, inkongruenten Erscheinungen labilen Zuständen und dergl. An dieser Stelle soll hierauf nicht weiter eingegangen werden.

Nach der im vorstehenden erörterten Methode sind die Sättigungsverhältnisse der VAN'T HOFFSchen Untersuchungen bei Nichtberücksichtigung der Calcium- und borsauren Salze umgerechnet und in den Tabellen 1 und 2 und den Figg. 5, 6 und 7 wiedergegeben. Die Tabellen sind umgerechnet auf die Formel $100 m H_2O$, $a Na_2$, $b K_2$, $(100 - a - b) Mg$; $c Cl_2$, $(100 - c) SO_4$.

Fig. 5 gibt das angewandte Prisma wieder. In die Figur sind die verschiedenen Salze (einfache und Doppelsalze) ihrer Lage nach eingetragen. Außerdem sind die Sättigungsverhältnisse der Grenz-

¹ Vergl. ROOZEBOOM, *Zeitschr. phys. Chem.* 15 (1894), 148.

Lösungen 100 m H₂O, a Na₂, b K₂, (100-a-b) Mg; c Cl₂, (100-c) SO₄.

Tabelle 1. 25°.

	m	a	b	c
O	18	100	0	100
A	9.5	1	0	100
B	15.5	69.5	80.5	100
C	16	100	0	80.5
D	9.5	1	0.5	100
E	19	2.5	7	100
F	14.5	71	29	98.5
G	14.5	85	15	79
H	15.5	75	0	70.5
I	15	90	0	49.5
J	12	5	0	85.5
K	11	8	0	89.5
L	9.5	1	0	95.5
M	14	31.5	19.5	80.5
N	13.5	26.5	19.5	80.5
P	12.5	12	12	82
Q	12.5	8	7.5	94
R	10.5	1	1	91.5
S	14	66.5	11	69.5
T	13.5	37.5	14.5	74.5
U	13.5	29.5	14	74.5
V	12.5	18.5	9.5	76
W	12.5	11	9.5	76
X	11.5	4	4	85
Y	11	1.5	2	79
Z	9.5	1	0.5	95.5

Tabelle 2. 83°.

	m	a	b	c
O	17	100	0	100
A	8	1	0	100
B	12	51.5	48.5	100
C	15.5	100	0	87.5
D	8.5	1	1.5	100
E	9.5	1.5	9.5	100
F	12	53	47	94.5
G	13	72.5	27.5	82
H	13	77.5	0	83
I	14.5	50.5	0	82
K	13.5	24	0	84
L	8	1	0	99
P	11.5	34.5	39	88.5
Q	9.5	2	11.5	95.5
R	9.5	10.5	14	95.5
S	13	62	28.5	83.5
V	11.5	40	31	81
W	12	36	29.5	80
Y	12	19.5	12.5	83
Z	8.5	1	1.5	99

flächen für 25°, soweit sie bekannt sind, eingezeichnet. Die Fig. S. 141, Bd. 59 dieser Zeitschrift bildet die Vorderseite des Prismas. Fig. 6 und 7 zeigen die räumliche Darstellung, welche sich auf die Temperaturen von 25° und 83° bezieht (Tabelle 1 und 2). Legt man Ebenen durch die Punkte der Fig. 5, welche die Zusammensetzung der bezüglichen Salze darstellen und den Punkt Na₂Cl₂, so erhält man als Durchschnitt dieser Ebenen mit den bezüglichen Sättigungsflächen die in den Figuren punktiert gezeichneten Krystallisationsbahnen. Die Figuren sind inhaltlich mit den früheren in Übereinstimmung. Projiziert man aus dem Punkte Na₂Cl₂ die Figuren auf das gleichseitige Dreieck, welches sich durch Verbindung der Punkte Na₂SO₄ — K₂Cl₂ — MgCl₂ ergibt, so erhält man in diesem Dreieck eine frühere Darstellung, welche sich in der S. 145, Bd. 51

und S. 359, Bd. 52 angegebenen Weise auf die quadratische Form übertragen läßt. Diese räumliche Darstellung gibt die bekannte

Lage der Salze in dem Mischungsschema. Sättigungsverhältnisse einiger Grenzflächen bei 25°.

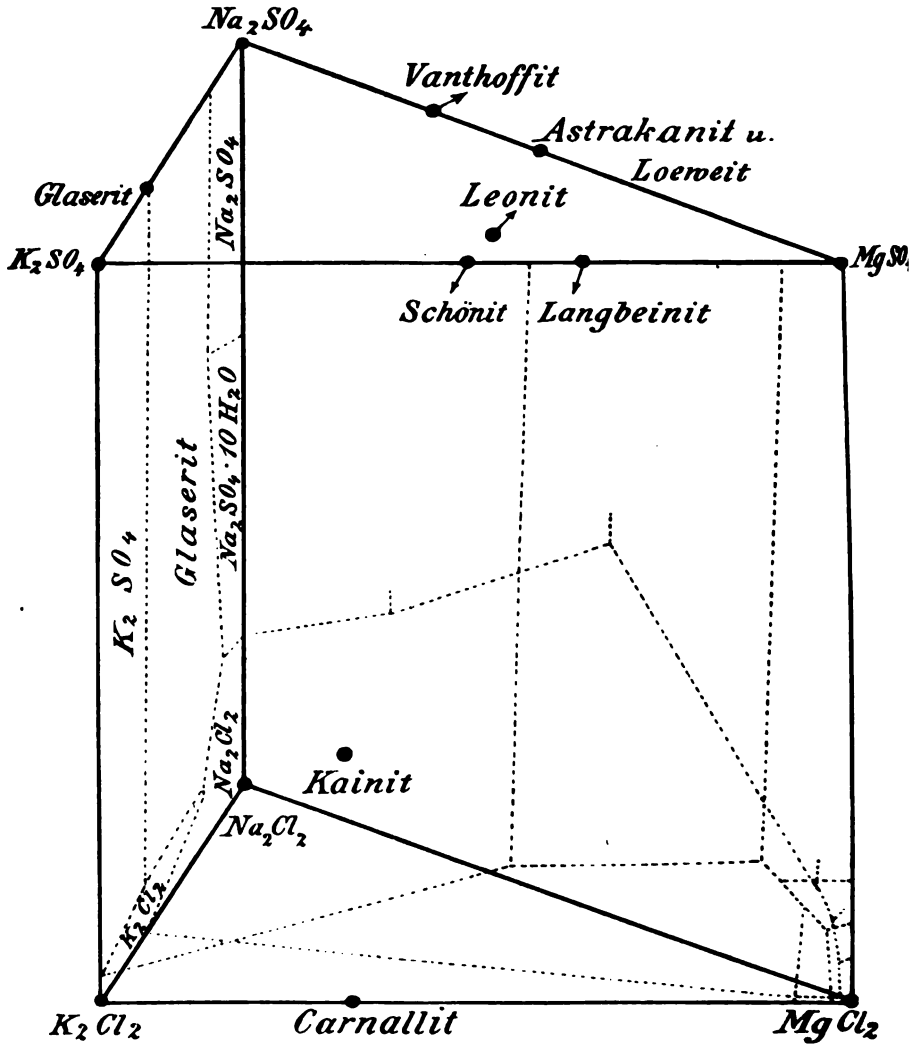


Fig. 5.

Tatsache deutlich wieder, nach welcher die VAN'T HOFF'schen Untersuchungen einen Spezialfall eines noch umfassenderen Problems darstellen.

Noch kompliziertere Salzmischungen, die man erhalten würde wenn man den vorher genannten Salzen noch Salze eines sechsten

Die Begrenzungsflächen des Kochsalzgebietes für die bei 83° gesättigten Lösungen.

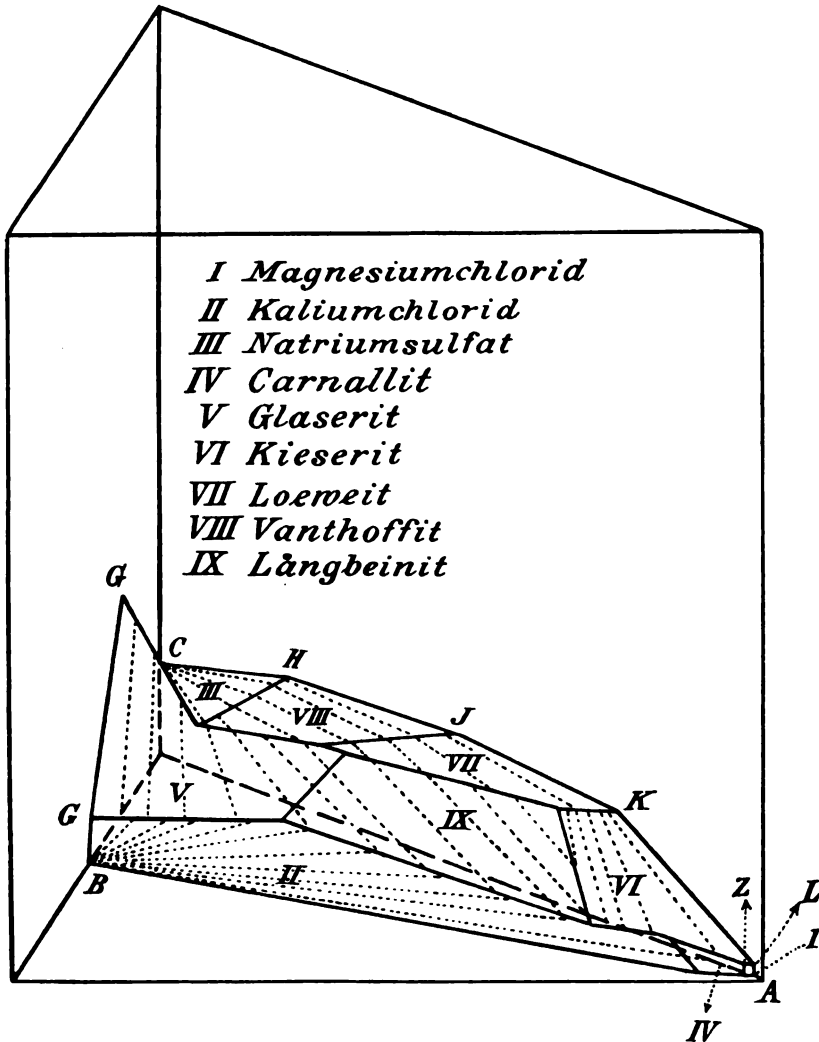


Fig. 6.

Ions zuführt, sind räumlich nicht mehr darstellbar; dieselben lassen sich nur dann in die Darstellung hineinziehen, wenn man dieselben einer bestimmten Bedingung unterwirft, also beispielsweise der Sättigung an einem Salze dieses zugeführten sechsten Ions. Im

Gewicht der Krystalle	Gefunden HgCl ₂	Berechnete Formel
1.290	0.982	2 HgCl ₂ + 5.14 CH ₄ O
0.601	0.461	2 HgCl ₂ + 5.12 CH ₄ O
1.1808	0.1372	2 HgCl ₂ + 5.14 CH ₄ O
0.5520	0.4294	2 HgCl ₂ + 4.84 CH ₄ O

Somit würden meine Analysen einer Verbindung 2HgCl₂.5CH₄O entsprechen können.

Andererseits versuchte TIMOFEEW die Löslichkeiten von HgCl₂ in Gemengen von Methylalkohol und Benzol¹ zu bestimmen. Es zeigte sich, daß die Löslichkeit im Gemenge bis 38° gröfser ist, als

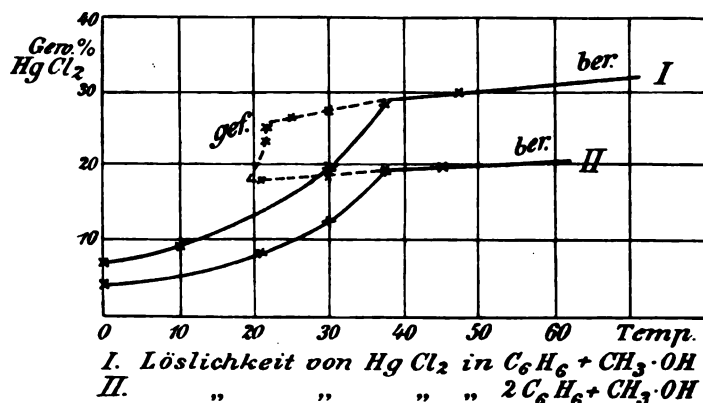


Fig. 1.

die aus den einzelnen Löslichkeiten berechnete. Fig. 1 zeigt die gewonnenen Resultate, wobei die punktierten Linien die gefundenen Punkte verbinden, die gezogenen Kurven aus den Einzellöslichkeiten berechnet sind.

Meine Aufgabe war, die Erscheinung an anderen Substanzen zu verfolgen. Hierzu untersuchte ich die Löslichkeiten von HgCl₂ in Gemengen von

- Benzol und Äthylalkohol,
- Chloroform und Methylalkohol,
- Chloroform und Äthylalkohol,
- Tetrachlorkohlenstoff und Methylalkohol,
- Äthylchlorid und Methylalkohol,
- Äthylacetat und Benzol,
- Äthylacetat und Tetrachlorkohlenstoff,
- Äthylacetat und Chloroform.

¹ Es wurden zwei Mischungen hergestellt, die eine enthielt auf 1 Molekül C₆H₆ — 1 Mol. CH₃·OH, die andere auf 2 Molekül C₆H₆ — 1 Mol. CH₃·OH.



Die Löslichkeiten von HgCl_2 in Alkoholen waren schon von TIMOFEEW¹ und ETARD² bestimmt; ich benutzte die Angaben von TIMOFEEW. Ich bestimmte die Löslichkeiten von HgCl_2 in C_6H_6 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. In CHCl_3 ist die Löslichkeit von HgCl_2 äußerst klein; sie beträgt

bei -20.5° 0.01 %
 bei $+44.2^\circ$ 0.12 %

deshalb wurde sie bei den Berechnungen gar nicht in Betracht gezogen, in CCl_4 löste sich HgCl_2 nicht.

In allen Fällen wurde die Löslichkeit in gewöhnlicher Weise bestimmt, indem durch Schütteln im Thermostat gesättigte Lösungen erhalten wurden, die durch eine Vorrichtung, ähnlich wie bei Spritzflaschen, in ein Wägegöläschen durchfiltriert wurden. Nach Erkalten wurde die Lösung gewogen und in eine gewogene Glasschale übergeführt. Die Probe wurde dann vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampft und wieder gewogen, woraus sich das Gewicht des gelösten HgCl_2 bestimmte.

Besondere Versuche dienten bei jedem Gemenge um die maximal möglichen Verluste beim Eindampfen zu bestimmen; sie ergaben in den ungünstigsten Fällen einen Fehler von 0.3 %, gewöhnlich aber lag der Fehler unter 0.1 %.

Die gewonnenen Resultate können durch folgende Tabellen und Figuren wiedergegeben werden. In den Tabellen bedeuten:

- T = die Temperatur,
- P = das Gewicht der Lösungsprobe,
- p = das Gewicht des gelösten HgCl_2 ,
- Cg = die beobachtete Löslichkeit in Gewichtsproz. der Lösung,
- Cb = die berechnete Löslichkeit in Gewichtsproz. der Lösung.

In den Figuren ist die gefundene Kurve punktiert, die berechnete gezogen.

Tabelle 1.
 Löslichkeit von HgCl_2 in C_6H_6 .

T	P	p	Cg
$+6.5^\circ$	15.937	0.041	0.26
18.0	21.2200	0.1144	0.58
34.1	22.7620	0.1450	0.84
54.1	14.4044	0.1474	1.02
69.0°	1.7660	0.0245	1.39

¹ *Compt. rend.* 112, 1223. Dissertation Sur la solub. etc., p. 62.

² *Compt. rend.* 114, 112.

³ Diese Bestimmung, wie auch mehrere andere, wurde nach der Methode

Tabelle 2.
Löslichkeit von HgCl_2 in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.

<i>T</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>Cg</i>
0°	16.2855	0.2162	1.33
12.5	10.9776	0.1698	1.55
20.8	14.0110	0.2850	1.68
25.3	9.5900	0.1661	1.73
30.2	13.0678	0.2510	1.92
38.0	20.6041	0.4225	2.05
45.9	19.4738	0.4710	2.42

Tabelle 3.
Löslichkeit von HgCl_2 in $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

<i>T</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>Cg</i>
0°	12.6290	2.8910	22.8
6.5	12.6640	2.8804	22.7
26.1	10.1886	2.3288	22.8
38.5	16.1078	3.7896	23.5
45.8	19.2298	5.6696	26.4

Die Löslichkeit von HgCl_2 in $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ wurde noch früher von ETARD¹ und später von ATEN² bestimmt. Rechnet man alle Angaben nach Mol.-Proz. der Lösung, so ergibt sich

	nach ATEN	nach ETARD	nach meinen Versuchen
für 0°	9.25	14.6	8.42
für 25°	9.15	14.95	8.42

Tabelle 4 (Fig. 2).
Löslichkeit von HgCl_2 in $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

<i>T</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>Cg</i>	<i>Cb</i>
-2.5°	16.746	2.544	15.20	15.0
0.0	23.1216	3.5616	15.40	
6.0	18.0080	2.9514	16.38	14.4
20.5	21.7594	4.0050	18.40	
20.65	24.6584	4.3860	18.50	15.0
24.5	19.2124	3.7140	19.33	15.4
34.5	27.8786	5.9196	21.34	16.7
54.4	15.7790	3.9208	24.84	
54.5 ³	2.5750	0.6155	24.42	

von ALEKSEJEW (Dissertation über Lösungen 1885) ausgeführt, die darin besteht, daß man sich eine bestimmte Lösung herstellt und die Temperatur herausfindet, bei welcher die Lösung die ersten Krystalle ausscheidet. Es wird gesorgt, daß keine Übersättigung stattfindet.

¹ *Ann. chim. phys.* [7] 2, 508.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 54, 121.

³ Nach der Methode von ALEKSEJEW.

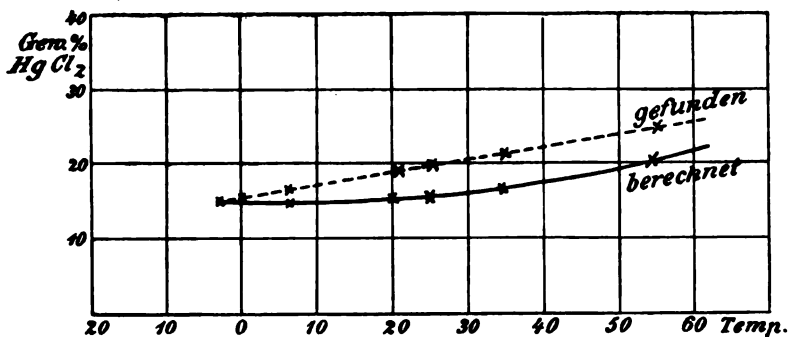


Fig. 2.

Tabelle 5 (Fig. 3).

Löslichkeit von HgCl_2 in $\text{C}_6\text{H}_6 + 2\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$.

T	P	p	Gg	Cb
-5.2°	10.4325	2.0300	19.45	20.4
0.0	14.1812	2.8552	20.13	20.0
+9.1	22.0560	4.7756	21.65	
20.9	19.8770	4.6870	23.57	20.4
24.4	21.5024	5.2010	24.19	21.1
36.5	20.9324	5.5549	26.53	23.0
53.7	22.0049	6.8806	31.27	26.6
74.0 ¹	2.8420	1.0960	38.74	

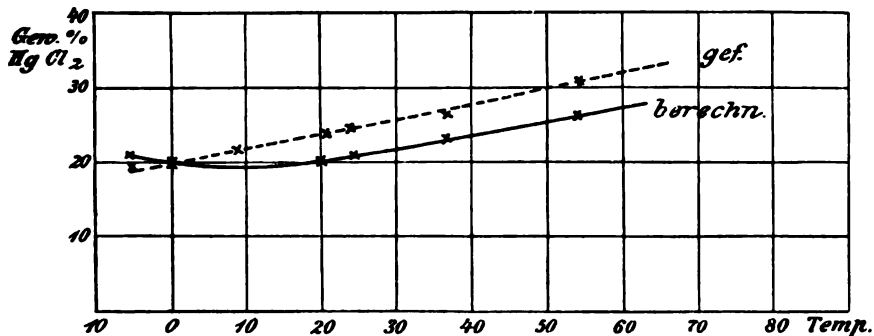


Fig. 3.

Tabelle 6 (Fig. 4).

Löslichkeit von HgCl_2 in $\text{CHCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$.

T	P	p	Gg	Cb
-20.5°	22.4646	0.8576	3.82	6.5
-12.0	16.5972	0.7350	4.43	8.2
0.0	15.2265	0.7446	4.89	11.0
+8.0	13.5012	0.7150	5.37	11.3
23.0	11.9032	0.8480	7.12	
33.5	11.2320	0.9556	8.51	für 31.0°-12.6
44.2	12.3322	1.1726	9.51	
45.6	17.3946	1.7366	9.98	

¹ Nach der Methode von ALEXEJEW.

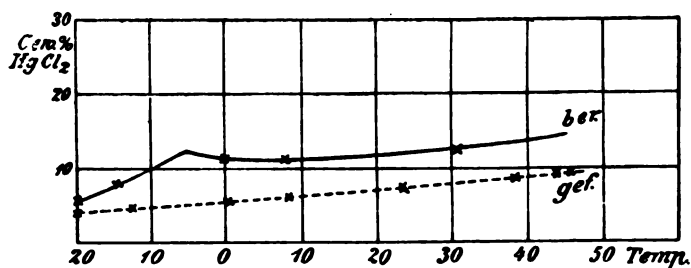


Fig. 4.

Tabelle 7 (Fig. 5).

Löslichkeit von HgCl_2 in $\text{CHCl}_3 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

<i>T</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>Gg</i>	<i>Cb</i>
-20.5	15.4870	1.0230	6.60	9.8
0.0	15.2810	1.1756	7.69	
8.0	12.6594	1.1840	8.96	16.4
28.0	11.5010	1.2266	10.66	
38.5	10.7774	1.3655	12.50	
44.2	18.4526	2.6740	14.40	19.8

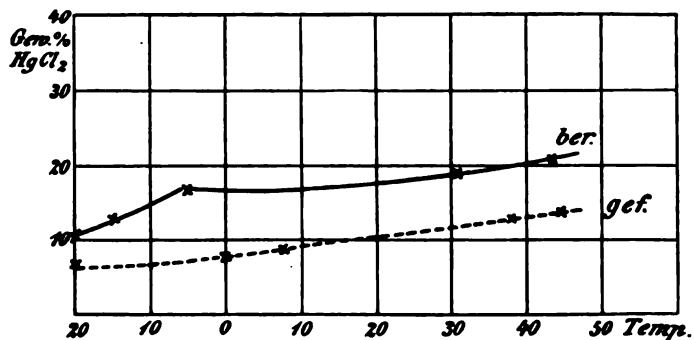


Fig. 5.

Tabelle 8 (Fig. 6).

Löslichkeit von HgCl_2 in $\text{CHCl}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$.

<i>T</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>Gg</i>	<i>Cb</i>
-12.0	18.5996	0.8225	1.78	
0.0	14.0800	0.4950	3.51	5.0
+8.0	17.2856	0.9530	5.68	6.7
28.0	14.1606	1.4380	10.15	10.5
24.9	17.4572	1.8700	10.71	
30.6	19.0495	2.1680	11.40	14.8
38.5	18.8826	1.6625	12.02	21.5

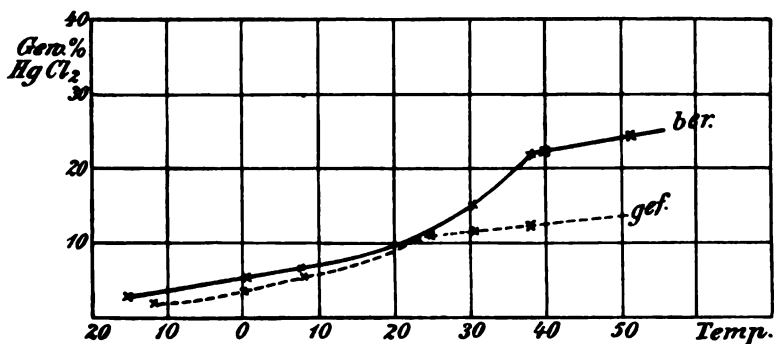


Fig. 6.

Tabelle 9 (Fig. 7).

Löslichkeit von HgCl_2 in $\text{CHCl}_3 + 2\text{CH}_3\text{OH}$.

<i>T</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>Gg</i>	<i>Cb</i>
-12.0	12.1490	0.4040	8.38	5.7
0.0	9.2088	0.6200	6.78	8.1
+8.0	13.5010	1.1080	8.21	9.6
23.0	14.5451	2.1000	16.56	17.0
24.9	10.9604	2.0280	18.45	
30.6	15.9406	3.1840	19.70	22.8
38.5	17.9355	3.7356	20.88	30.5

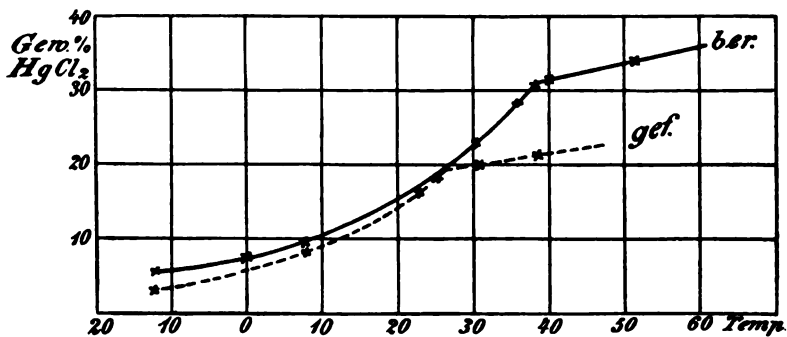


Fig. 7.

Tabelle 10 (Fig. 8).

Löslichkeit von HgCl_2 in $\text{CCl}_4 + 2\text{CH}_3\text{OH}$.

<i>T</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>Gg</i>	<i>Cb</i>
0.0	13.9804	0.7280	5.20	6.8
7.7	11.5685	0.7785	6.69	9.1
24.9	14.6166	2.0580	14.06	15.7
30.6	16.1672	3.1781	19.40	19.4
35.5	26.0004	5.3250	20.50	
36.1	11.5781	2.5255	21.80	27.0
48.5	6.8684	1.8982	21.90	29.8

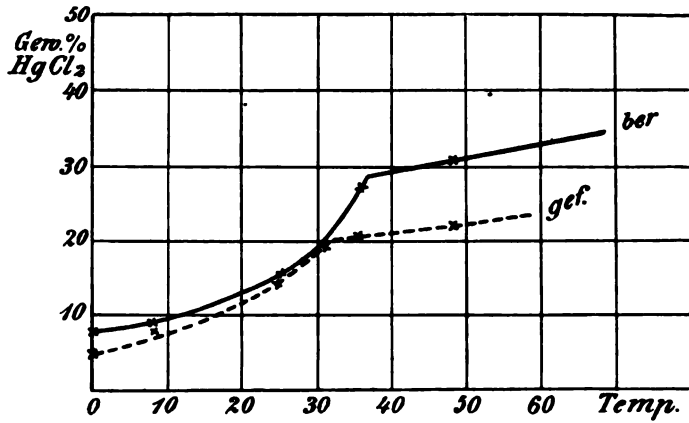


Fig. 8.

Tabelle 11 (Fig. 9).

Löslichkeit von HgCl₂ in C₂H₄Cl₂ + 2CH₃OH.

<i>T</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>Gg</i>	<i>Cb</i>
0.0	9.4372	1.2587	18.38	9.5
12.5	9.4420	2.0114	21.80	13.9
20.8	13.2602	3.8762	29.28	18.0
25.3	12.7632	4.3892	34.78	21.5
30.2	15.5016	5.7160	36.87	
33.0	11.1938	4.1436	37.01	28.8
37.4	15.7231	5.9870	37.95	
45.9	18.0958	7.1240	39.36	37.0

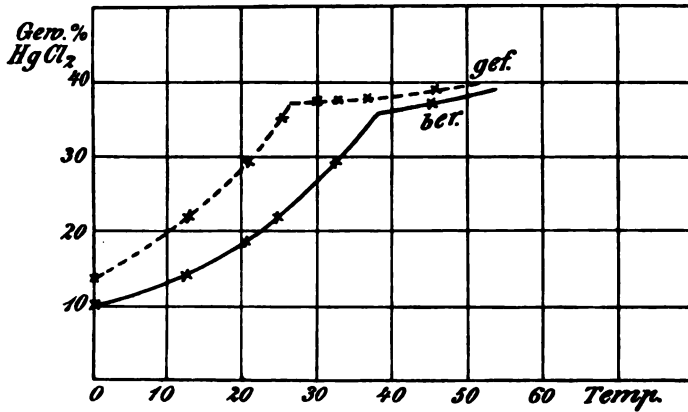


Fig. 9.

Tabelle 12 (Fig. 10).

Löslichkeit von HgCl₂ in C₂H₄O₂ + C₆H₆.

<i>T</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>Gg</i>	<i>Cb</i>
0.0	9.7640	0.9896	9.62	13.6
6.5	10.4201	1.0080	9.62	

Tabelle 12 (Fortsetzung).

<i>T</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>Cg</i>	<i>Ob</i>
25.7	11.3985	1.1146	9.78	
27.6	14.6216	1.4590	9.98	
85.5	11.4192	1.2341	10.81	14.2
45.3	11.4356	1.5684	13.69	16.0

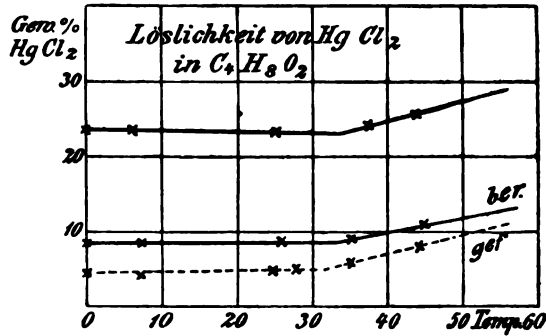


Fig. 10.

Die oberste Kurve stellt die Löslichkeit von $HgCl_2$ in $C_4H_8O_2$ dar.

Tabelle 13 (Fig. 11).

Löslichkeit von $HgCl_2$ in $C_4H_8O_2 + CHCl_3$.

<i>T</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>Cg</i>	<i>Ob</i>
0.0	12.7227	0.4250	3.34	11.1
26.1	15.3955	0.6276	4.07	
36.1	15.9700	0.7690	4.78	11.4
46.0	17.2330	0.9268	5.38	
48.5	13.0700	0.6616	5.10	13.5

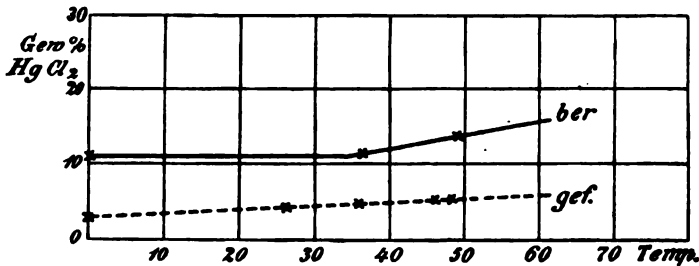


Fig. 11.

Tabelle 14 (Fig. 12).

Löslichkeit von $HgCl_2$ in $2C_4H_8O_2 + CCl_4$.

<i>T</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>Cg</i>	<i>Ob</i>
0.0	16.6248	1.5868	9.24	13.6
10.3	18.0690	1.6362	9.05	
25.7	19.0697	1.7800	9.32	
27.6	18.2340	1.7334	9.50	
38.5	16.4572	1.6284	9.89	14.2
45.3	21.9520	2.5705	11.70	16.0

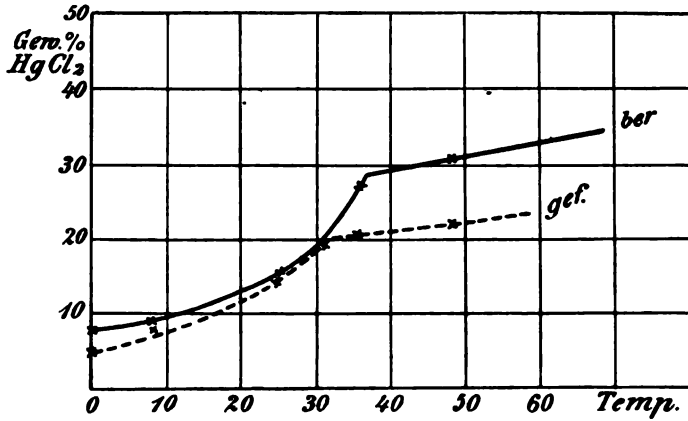


Fig. 8.

Tabelle 11 (Fig. 9).

Löslichkeit von HgCl_2 in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 + 2\text{CH}_3\text{OH}$.

<i>T</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>Og</i>	<i>Cb</i>
0.0	9.4372	1.2587	13.33	9.5
12.5	9.4420	2.0114	21.80	13.9
20.8	13.2602	3.8762	29.23	18.0
25.3	12.7632	4.8392	34.78	21.5
30.2	15.5016	5.7160	36.87	
33.0	11.1938	4.1436	37.01	28.8
37.4	15.7231	5.9870	37.95	
45.9	18.0958	7.1240	39.36	37.0

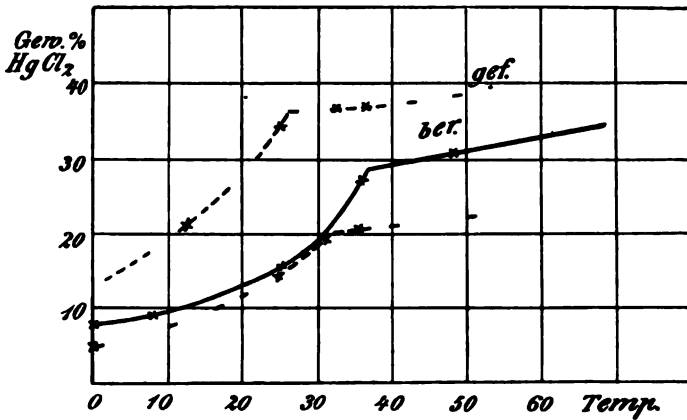


Fig. 9.

Tabelle 12 (Fig. 10).

Löslichkeit von HgCl_2 in $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$.

<i>T</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>Og</i>	<i>Cb</i>
0.0	9.7640	0.9896	9.62	13.6
6.5	10.4201	1.0080	9.62	

Tabelle 12 (Fortsetzung).

<i>T</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>Og</i>	<i>Ob</i>
25.7	11.3985	1.1146	9.78	
27.6	14.6216	1.4590	9.98	
35.5	11.4192	1.2341	10.81	14.2
45.3	11.4356	1.5634	13.69	16.0

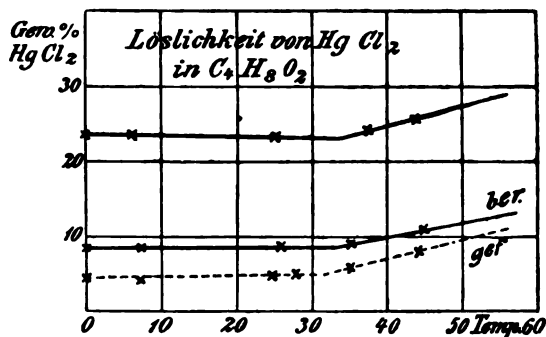


Fig. 10.

Die oberste Kurve stellt die Löslichkeit von $HgCl_2$ in $C_6H_8O_2$ dar.

Tabelle 13 (Fig. 11).

Löslichkeit von $HgCl_2$ in $C_6H_8O_2 + CHCl_3$.

<i>T</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>Cg</i>	<i>Ob</i>
0.0	12.7227	0.4250	3.34	11.1
26.1	15.3955	0.6276	4.07	
36.1	15.9700	0.7630	4.78	11.4
46.0	17.2330	0.9268	5.38	
48.5	13.0700	0.6616	5.10	13.5

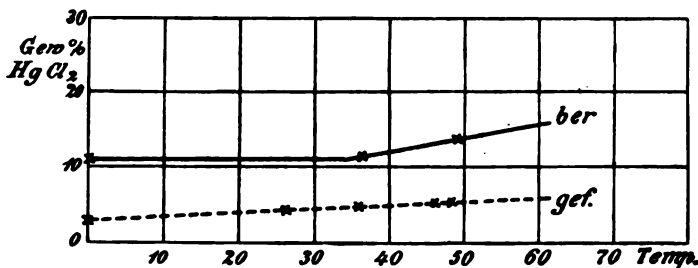


Fig. 11.

Tabelle 14 (Fig. 12).

Löslichkeit von $HgCl_2$ in $2C_6H_8O_2 + CCl_4$.

<i>T</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>Cg</i>	<i>Ob</i>
0.0	16.6248	1.5368	9.24	13.6
10.3	18.0690	1.6362	9.05	
25.7	19.0697	1.7800	9.32	
27.6	18.2340	1.7334	9.50	
38.5	16.4572	1.6234	9.89	14.2
45.3	21.9520	2.5705	11.70	16.0

Es wurden auch einzelne Versuche mit anderen Substanzen vorgenommen, unter anderen mit HgBr_2 und HgCy_2 . Die ent-

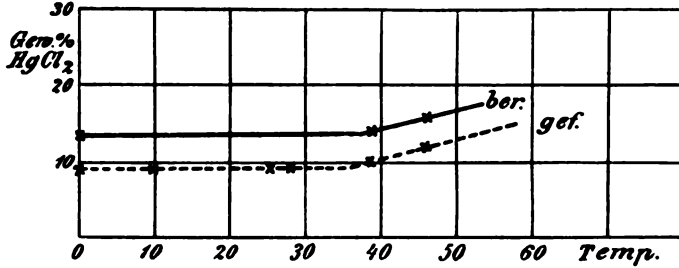


Fig. 12.

sprechenden Resultate sollen hier nur in Form von Figuren angegeben werden.

Löslichkeit von HgBr_2 in $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

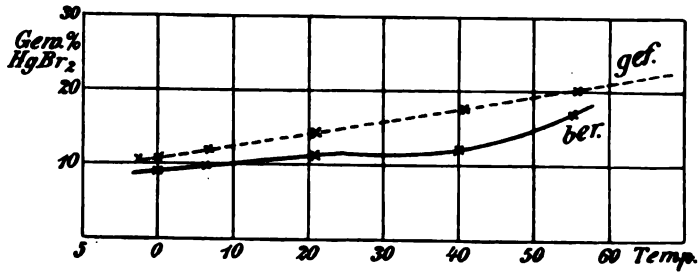


Fig. 13.

Löslichkeit von HgCy_2 in $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{OH}$.

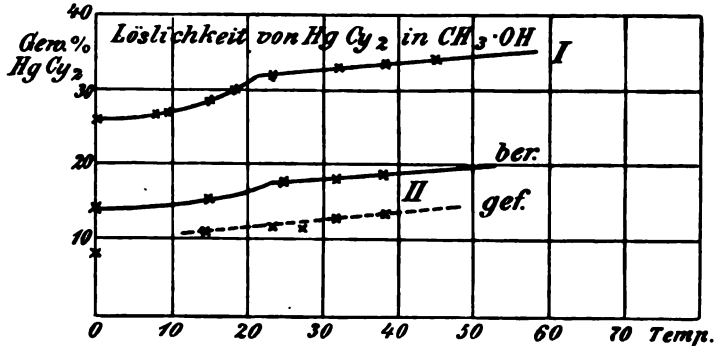


Fig. 14.

In Fig. 14 stellt Kurve I die von mir gefundenen Zahlen für die Löslichkeit von HgCy_2 in CH_3OH dar.

Löslichkeit von HgCy_2 in CH_3OH .

T	P	p	Cg
0.0	12.3540	3 2235	26.10
14.7	11.3274	3.3040	29.17
23.4	16.9200	5.4166	32.01
27.4	10.0294	3.1866	31.77
31.7	10.2376	3.3306	32.58
38.1	12.8828	4.2888	33.29
44.5	11.7880	4.0132	34.05

Außerdem benutzte ich für die Fig. 14, Kurve I die Löslichkeitsbestimmungen von TIMOFJEW¹ für $T = 8$ und 9° , sowie von LOBBY DE BRUYN² für $T = 19.5^\circ$.

Wenn man jetzt die Resultate vergleicht, so sieht man, daß hier eine große Mannigfaltigkeit in den Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Löslichkeiten stattfindet. Noch komplizierter wurde die Erscheinung, als später einige Versuche mit Harnstoff und verschiedenen organischen Säuren angestellt wurden. So zeigte Pikrinsäure in Gemischen von $\text{CHCl}_3 + \text{CH}_2\text{O}$ eine höhere Löslichkeit, wo alle anderen untersuchten Substanzen in dieser Mischung immer eine Löslichkeitsdepression zeigten.

Im ganzen geben solche Versuche wenig Anlaß, um irgendwelche Theorie der Erscheinungen aufbauen zu können, denn sie stellen nur eine Seite der verwickelten Beziehungen, die hier obwalten, dar. Eine vollständige Einsicht in die Natur des Vorganges kann nur durch eine Untersuchung der Gleichgewichte in den betreffenden Drei-Komponentensystemen erreicht werden. Demnach können die mitgeteilten Resultate nur als einigermaßen orientierende Versuche angesehen werden.

¹ Dissertation, S. 74.

² *Rec. d. Trav. Chim. d. Pays-Bas* 11, 112.

Kiew. Polytechnikum. Phys.-chem. Laboratorium, Februar 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Februar 1907.

Die Modifikationsänderung des Schwefeleisens.

Von

F. RINNE und H. E. BOEKE.

Mit 1 Figur im Text.

Aus den Arbeiten von LE CHATELIER und ZIEGLER¹ sowie von TREITSCHKE und TAMMANN² ist es bekannt, daß käufliches Schwefeleisen bei 130° eine Modifikationsänderung erfährt. Sie äußert sich in einer recht deutlichen Wärmetönung und einer Volumänderung, derzufolge Porzellanröhrchen, in denen das Sulfid geschmolzen wurde und abkühlt, bersten.

Wir machten nun die auffallende Beobachtung, daß von uns selbst dargestelltes Schwefeleisen die besagte Umwandlung nicht aufwies.

Bezüglich der Herstellung unseres Sulfids sei vermerkt, daß wir es durch Verglimmen von reinem Eisen mit Schwefel unter Luftabschluß, oder durch Ausfällen aus Eisenvitriollösung mittelst Schwefelammon und Trocknen unter Verhinderung des Luftzutritts gewannen. Auch nach einem Umschmelzen, das ein schön metallisch gelbes, deutlich krystallinisches Produkt lieferte, zeigte sich keine Spur einer Modifikationsänderung. Dasselbe negative Verhalten wurde bei Magnetkies von Bodenmais (Bayern) von uns festgestellt. — Andererseits wies Schwefeleisen (Troilit) aus dem Meteoreisen von Toluca und solches aus einem im Hinterlande von Iquique (Peru) neu aufgefundenen Meteoreisenblock die Umwandlung sehr deutlich und zwar bei 143° bzw. 137° auf.

Es lag also hier ein merkwürdiger Widerspruch in den Erscheinungen vor, der zu klären war.

Wir vermuteten, daß der im käuflichen Schwefeleisen und zwar zum Teil in Form einer festen Lösung mit FeS vorhandene Überschuss an Eisen die Ursache der glatten Umwandlung des besagten Materials sein könnte. Das käufliche Eisensulfid enthält nämlich

¹ Bull. Soc. d'Encouragement de l'industrie, Sept. 1902, 368.

² Z. anorg. Chem. 49 (1906), 320.

nur etwa 80 % FeS. In der Tat erwies sich dieser Gedanke als richtig.

Zur näheren Untersuchung der Verhältnisse wurde künstliches Schwefeleisen dargestellt aus reinem, mittels Wasserstoffreduktion aus Eisenoxyd erhaltenem Eisen und Schwefel; letzterer wurde im Überschufs von 5 % über die theoretische Menge verwandt. Nach dem Verglimmen wurde der unverbundene Schwefel mit Schwefelkohlenstoff ausgelangt. Die Analyse des Rückstandes ergab 35.78 % S und 63.25 % Fe. Die Formel FeS erfordert 36.34 % S und 63.66 % Fe. Nach dem gefundenen Schwefelgehalt von 35.78 % war in dem Präparat 98.2 % FeS enthalten; der an 100 % fehlende Rest wird hauptsächlich aus Eisenoxyd bestehen.

Wie erwähnt, zeigte das gewonnene Sulfid roh und umgeschmolzen keine Andeutungen einer Umwandlung. Es wurde nun im elektrisch geheizten Kohlerohofen in Stickstoffatmosphäre unter tüchtigem Rühren das Eisensulfid mit Eisen zusammenschmolzen, und alsbald konnte die gesuchte Modifikationsänderung festgestellt werden. Als Anzeichen wurden Abkühlungs- und Erhitzungskurven benutzt, die mit Quecksilber-(ANSCHÜTZ-)Thermometern, welche in die gepulverte Substanz getaucht waren, bestimmt wurden. Das Sulfid befand sich dabei in einem abgeschlossenen Luft- oder Sandbad, welches, je nach den gesuchten Temperaturen, in einem geschlossenen Tonzylinder in Luft, oder in einem Schnee- oder Ölbad abgekühlt wurde, während wir für die Erhitzungskurven ein Ölbad benutzten. Bei 5 g Substanz war die Haltezeit bei den die Umwandlung deutlich zeigenden Pulvern etwa 160 Sekunden bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 0.8° in 10".

Auf die Weise wurden die in nachstehender Tabelle angegebenen Umwandlungstemperaturen und Umwandlungsintervalle beim Abkühlen und beim Erhitzen gefunden. Die Versuche wurden vielfach wiederholt, und die Ergebnisse stimmten gut miteinander überein.

(S. Tabelle, S. 340.)

Man erkennt, dass die Umwandlungspunkte bei 7 % Fe 93 % FeS bis 12 % Fe 88 % FeS beim Abkühlen und beim Erwärmen sehr angenähert gleich sind. Gemische mit höherem Gehalt an Eisen als 12 % Fe 88 % FeS wurden von uns nicht untersucht, weil TREITSCHKE und TAMMANN bereits nachgewiesen haben, dass eine Konstanz der Umwandlungstemperatur bei Gemischen mit höherem Eisengehalt und zwar bis 92.1 % Fe 7.9 % FeS besteht. Der Unterschied der Umschlagstemperatur beim Erwärmen (137°) und beim

Nr.	Zusammensetz. in %		Umw.-Temp. bzw. Umw.- Intervall b. Abkühlen in °	Umw.-Temp. bzw. Umw.- Intervall b. Erhitzen in °
	Fe	FeS		
1	12	88	137	138
2	10	90	137	139
3	8	92	137	139
4	7	93	137	139
5	6.5	93.5	131—127	131—135
6	6	94	118—108	116—128
7	5	95	85—77	103—112
8	4	96	nicht mehr zu beob. bis 20°	

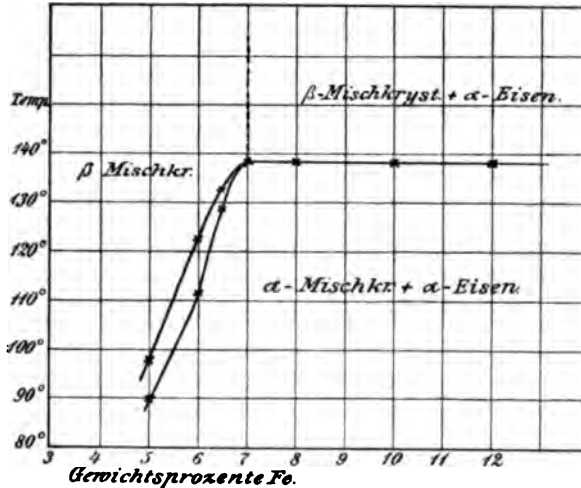
Abkühlen (139°) ist in den in der Tabelle unter 1—4 angeführten Beispielen so gering, daß eine Verzögerung der Modifikationsänderung bei diesen Mischungen kaum in Betracht kommt. Am schärfsten zeigte sich die Umwandlung bei 7% Fe 93% FeS, bei höherem Fe-Gehalt war die allgemeine Form der Kurven mit der von 7% Fe 93% FeS genau übereinstimmend, nur die Haltezeit war etwas geringer. Bei unter 7% abnehmendem Gehalt an Eisen traten deutlich Temperaturintervalle bei der Modifikationsänderung auf, die weiterhin in ihren höchsten bzw. niedrigsten Temperaturen beim Erhitzen und beim Abkühlen nicht zusammenfallen. Das Auseinanderfallen der sich entsprechenden Zahlen (z. B. 118° und 128°, 108° und 116°) wächst mit sinkendem Eisengehalt bzw. mit sinkender Umschlagstemperatur und beträgt bei 6.5% Fe 93.5% FeS 4°, bei 6% Fe 94% FeS 9°, bei 5% Fe 95% FeS 26°. Da bei Modifikationsänderungen sowohl Unterkühlungen als auch Überhitzungen vorkommen,¹ so wird man als wirkliche Gleichgewichtstemperaturen wohl die Mittel aus den entsprechenden Zahlen nehmen können. Hiernach würden sich die richtigen Umwandlungstemperaturen bzw. Umwandlungsintervalle wie folgt stellen:

Nr.	Zusammensetzung		Umschlagstemperatur bzw. Umschlagsintervall
	Fe	FeS	
1	12	88	138
2	10	90	138
3	8	92	138
4	7	93	138
5	6.5	93.5	129—133
6	6	94	112—123
7	5	95	90—98
8	4	96	nicht mehr beobachtbar bis 20°

¹ So läßt sich bekanntermaßen monokliner Schwefel unterkühlen und rhombischer überhitzen.

Diese Zahlen sind in der Figur wiedergegeben.

Aus obigen Tatsachen ist folgender Schluss zu ziehen. Eisen und Eisensulfid bilden bei 138° Mischkristalle mit maximal 7% Eisengehalt. Diese Mischkristalle von 7% Eisen und 93% Eisensulfid erfahren bei 138° ohne Temperaturinter-



vall, also ohne Konzentrationsänderung, einen Modifikationsumschlag. Mischkristalle mit weniger Eisen besitzen eine niedrigere Umwandlungstemperatur, es tritt ein Umwandlungsintervall auf und die Modifikationsänderung zeigt mehr und mehr Verzögerungen. Schliesslich bleibt die Umwandlung aus.

Danach besitzen die zusammengehörigen Umwandlungslinien bei 7% Fe 93% FeS ein Maximum, welches mit der Grenze der Mischkristallbildung bei 138° nahe zusammenfällt.

Bezüglich der Ursache für das Nachlassen der Verzögerung bei zunehmendem Eisengehalt kann man die erhöhte Temperatur in Erwägung ziehen, die Änderungen unterstützt, oder auch kann man dem reichlicher vorhandenen Eisen in den Mischkristallen eine beschleunigende Wirkung zuschreiben, insofern man sich wohl vorstellen könnte, daß der Krystallbau der Sulfidteilchen durch das in fester Lösung beigemengte Eisen aufgelockert und dadurch leichter erschütterbar, also umwandlungsfähiger gemacht wird. Auch können sehr wohl beide Ursachen, erhöhte Temperatur und Verminderung der Krystallbaufestigkeit durch erhöhte Beimengung von Eisen, zusammenwirken.

Nr.	Zusammensetz. in %		Umw.-Temp. bzw. Umw.- Intervall b. Abkühlen in °	Umw.-Temp. bzw. Umw.- Intervall b. Erhitzen in °
	Fe	FeS		
1	12	88	137	138
2	10	90	137	139
3	8	92	137	139
4	7	93	137	139
5	6.5	93.5	131—127	131—135
6	6	94	118—108	116—128
7	5	95	85—77	103—112
8	4	96	nicht mehr zu beob. bis 20°	

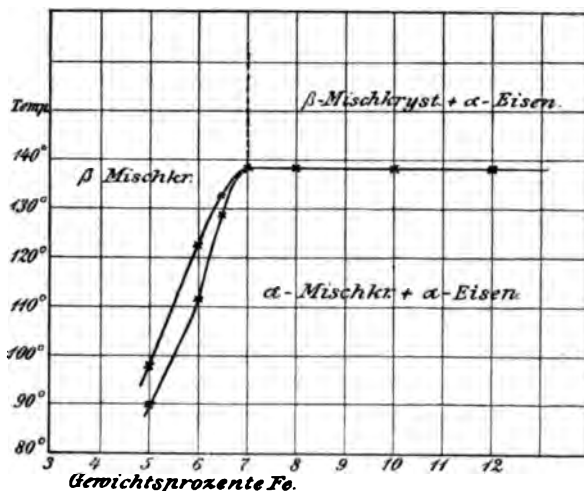
Abkühlen (139°) ist in den in der Tabelle unter 1—4 angeführten Beispielen so gering, daß eine Verzögerung der Modifikationsänderung bei diesen Mischungen kaum in Betracht kommt. Am schärfsten zeigte sich die Umwandlung bei 7% Fe 93% FeS, bei höherem Fe-Gehalt war die allgemeine Form der Kurven mit der von 7% Fe 93% FeS genau übereinstimmend, nur die Haltezeit war etwas geringer. Bei unter 7% abnehmendem Gehalt an Eisen traten deutlich Temperaturintervalle bei der Modifikationsänderung auf, die weiterhin in ihren höchsten bzw. niedrigsten Temperaturen beim Erhitzen und beim Abkühlen nicht zusammenfallen. Das Auseinanderfallen der sich entsprechenden Zahlen (z. B. 118° und 128°, 108° und 116°) wächst mit sinkendem Eisengehalt bzw. mit sinkender Umschlagstemperatur und beträgt bei 6.5% Fe 93.5% FeS 4°, bei 6% Fe 94% FeS 9°, bei 5% Fe 95% FeS 26°. Da bei Modifikationsänderungen sowohl Unterkühlungen als auch Überhitzungen vorkommen,¹ so wird man als wirkliche Gleichgewichtstemperaturen wohl die Mittel aus den entsprechenden Zahlen nehmen können. Hiernach würden sich die richtigen Umwandlungstemperaturen bzw. Umwandlungsintervalle wie folgt stellen:

Nr.	Zusammensetzung		Umschlagstemperatur bzw. Umschlagsintervall
	Fe	FeS	
1	12	88	138
2	10	90	138
3	8	92	138
4	7	93	138
5	6.5	93.5	129—133
6	6	94	112—123
7	5	95	90—98
8	4	96	nicht mehr beobachtbar bis 20°

¹ So läßt sich bekanntermaßen monokliner Schwefel unterkühlen und rhombischer überhitzen.

Diese Zahlen sind in der Figur wiedergegeben.

Aus obigen Tatsachen ist folgender Schluss zu ziehen. Eisen und Eisensulfid bilden bei 138° Mischkrystalle mit maximal 7% Eisengehalt. Diese Mischkrystalle von 7% Eisen und 93% Eisensulfid erfahren bei 138° ohne Temperaturinter-



vall, also ohne Konzentrationsänderung, einen Modifikationsumschlag. Mischkrystalle mit weniger Eisen besitzen eine niedrigere Umwandlungstemperatur, es tritt ein Umwandlungsintervall auf und die Modifikationsänderung zeigt mehr und mehr Verzögerungen. Schliesslich bleibt die Umwandlung aus.

Danach besitzen die zusammengehörigen Umwandlungslinien bei 7% Fe 93% FeS ein Maximum, welches mit der Grenze der Mischkrystallbildung bei 138° nahe zusammenfällt.

Bezüglich der Ursache für das Nachlassen der Verzögerung bei zunehmendem Eisengehalt kann man die erhöhte Temperatur in Erwägung ziehen, die Änderungen unterstützt, oder auch kann man dem reichlicher vorhandenen Eisen in den Mischkrystallen eine beschleunigende Wirkung zuschreiben, insofern man sich wohl vorstellen könnte, daß der Krystallbau der Sulfidteilchen durch das in fester Lösung beigemengte Eisen aufgelockert und dadurch leichter erschütterbar, also umwandlungsfähiger gemacht wird. Auch können sehr wohl beide Ursachen, erhöhte Temperatur und Verminderung der Krystallbaufestigkeit durch erhöhte Beimengung von Eisen, zusammenwirken.

Erklärte also das vorstehende weshalb reines Eisensulfid und Magnetkies die Umwandlung nicht zeigen, so war doch die glatte Umwandelbarkeit des Troilits noch nicht begreiflich geworden, denn ein Eisenüberschuss von mindestens 7%, der eine Umwandlung bei 138° hervorrufen würde, ist bei Troilit nicht vorhanden. Die Analyse des Toluca-Troilits ergab nämlich 35.03% S, was einen Gehalt an 96.33% FeS anzeigt. Nun war die Möglichkeit des Einflusses eines Nickelgehaltes nicht von der Hand zu weisen. Durch qualitative Analyse wurde Nickel im Troilit auch festgestellt. Doch kann diese Nickelbeimischung nicht als Ursache für die Umwandlungsmöglichkeit des Troilits gelten, denn es ergab sich, dass ein zusammengesmolzenes Gemisch von 3% Ni 97% FeS keine Umwandlung zeigte, ein solches von 10% Ni 90% FeS eine verschwommene Andeutung bei ca. 90° aufwies, ein Gemisch von 12% Ni 88% FeS und ein solches von 15% Ni 85% FeS auch das nicht mehr beobachten liefs.

Die Lösung der bezüglich des Troilits angeregten Aufgabe wurde durch die Beobachtung nahegelegt, dass bei der qualitativen Analyse des Minerals eine Spur eines schwarzen, in Königswasser unlöslichen, graphitähnlichen Rückstandes gefunden wurde. Das gab die Veranlassung, den Einfluss des Kohlenstoffes auf die Umwandlung des Schwefeleisens zu untersuchen. Es zeigte sich, dass der Kohlenstoff in der Tat wie Eisen wirkt, jedoch bedarf es zur Umwandlung nur einer viel kleineren Menge als von Eisen nötig ist. Es stimmt das mit dem sonst bekannten energischen Einfluss des Kohlenstoffes auf Metalle der Eisengruppe überein.

Zwecks näherer Untersuchung der Verhältnisse wurde Schwefeleisen durch Verglimmen von eisencarbidhaltigem Eisen (Zementstahl) mit Schwefel hergestellt. Es zeigte auf der Abkühlungskurve eine ganz schwache Andeutung einer Umwandlung bei ca. 135°; nach dem Umschmelzen im elektrischen Ofen aber ergab das Produkt den erwarteten scharfen Umschlag bei 137°. Man kann hieraus schliessen, dass bei der Herstellung durch Verglimmen erst ein amorphes Produkt mit Spuren von Krystallisation entstanden ist. — Weiterhin wurde das schon erwähnte, aus reinem Eisen und Schwefel dargestellte Eisensulfid mit 4% Zuckerkohle zusammengesmolzen, wie bei allen übrigen Schmelzungen in Stickstoffatmosphäre. Ein Teil des Kohlenstoffes blieb pulverförmig zurück, ein Teil muss sich aber im Eisensulfid gelöst haben, denn jetzt wurde an dem Material eine deutliche Umwandlung bei 134.5° gefunden.

Hiernach ist anzunehmen, daß die Umwandlungsfähigkeit des Troilits die Folge seines geringen Kohlenstoffgehaltes ist. Das erklärt auch, daß ein Umschmelzen die Modifikationsänderung beeinflusst, denn es liegt die Möglichkeit vor, daß hierbei ein Teil des Kohlenstoffs entweicht und zwar durch die Bildung von Schwefelkohlenstoff, der ja eine endotherme Verbindung ist und als solche bei hoher Temperatur leicht entsteht. Nach der Umschmelzung des Troilits fand sich in der Tat seine Umwandlung nicht mehr bei 143° , sondern tiefer und zugleich war sie über ein Intervall von 10° , nämlich von 130 — 120° , ausgedehnt. Diese Temperaturen von 143° und 130 — 120° wurden mittels der Erhitzungskurven gleichfalls gefunden, sind also die wirklichen Gleichgewichtstemperaturen.

Ähnlich ergeht es natürlich auch dem künstlich dargestellten Eisensulfid, das durch Zusammenschmelzen mit Kohlenstoff letzteren in fester Lösung aufgenommen hat, wenn man diesen Kohlenstoffgehalt durch Umschmelzen erniedrigt. Solange noch überschüssiger Kohlenstoff beim Schmelzen vorhanden ist, kann letzteres nicht geschehen. So erklärt sich, daß unser kohlenstoffhaltiges Eisensulfid nach weiterem zweimaligen Umschmelzen die scharfe Umwandlung noch beibehielt, sogar die Temperatur der Modifikationsänderung ein wenig (2°) erhöht aufwies. Das Umschmelzen hat in dem Fall keine Kohlenstoffverminderung in den Mischkrystallen mit sich gebracht, wie auch aus der auffällig dunklen Farbe des Präparates zu erschließen war. Nach der dritten Umschmelzung aber war die Umwandlung, jedenfalls zufolge nun eingetretenen, genügenden Kohlenstoffverlustes, verschwunden. Der Punkt, bei dem noch eben genug Kohlenstoff vorhanden war, um die Umwandlung bei 130 — 120° vor sich gehen zu lassen, wie beim Troilit, war also bereits überschritten.

Ein etwas wechselnder Kohlenstoffgehalt erklärt auch die um einige Grade verschiedene Temperatur der Umwandlung bei den verschiedenen Troiliten und künstlichen Präparaten.

Hannover, Mineralogisch-geolog. Institut der Techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Februar 1907.

Über die titrimetrische Bestimmung verdünnter carbonathaltiger Alkalilaugen nach der Winklerschen Methode.

Von

M. LE BLANC.

Die WINKLEBSche Methode zur Bestimmung von Carbonat neben Hydroxyd liefert in 1.0 oder aus 0.5 n. Lösungen befriedigende Resultate.¹ Bei der Anwendung 0.1 n. Lösungen treten jedoch, wie vor kurzem hervorgehoben wurde,² Schwierigkeiten auf, die dadurch hervorgerufen werden, daß ganz neutrale BaCl_2 -Lösungen durch Hinzufügen von Na_2CO_3 , wobei BaCO_3 ausfällt, merkbar sauer werden. Zur Aufklärung dieser Erscheinung wurden einige Versuche angestellt, über die nachfolgend kurz berichtet sei.³

Zunächst wurde die Erscheinung selbst nochmals kontrolliert.

Zu einer 2 n. BaCl_2 -Lösung, von der stets soviel genommen wurde, daß nach der Ausfällung noch eine etwa 10 ccm einer 2 n. Lösung entsprechende Menge übrig blieb, wurden wechselnde Mengen von Wasser und danach von einer 0.1 n. Carbonatlösung gesetzt. Zur Bereitung der Lösungen, die unter Luftabschluß aufbewahrt wurden, war kohlenstoffsaurefreies Wasser genommen worden; die BaCl_2 -Lösung, gleichwie die später benutzte KCl -Lösung war völlig neutral. Auf die Prüfung der K_2CO_3 -Lösung, die aus reinstem Handelsalz hergestellt war, komme ich noch zurück.

In Tabelle 1 sind die zugesetzten ccm Wasser und Carbonatlösung angegeben, sowie (in Spalte 3) die Anzahl ccm einer ca. 0.1 n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung, die nach der Ausfällung des Carbonats bis zur Rotfärbung mit Phenolphthalein hinzugefügt werden mußten.

¹ KÜSTER, *Z. anorg. Chem.* 13 (1896), 127. — NOVOTNY, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 11 (1905), 458.

² LE BLANC und NOVOTNY, *Z. anorg. Chem.* 51 (1906), 188.

³ Bei der Ausführung dieser Versuche unterstützte mich mein Privatassistent Herr Dr. W. NIIRANEN.

Tabelle 1.

ccm H ₂ O	ccm 0.1 n. K ₂ CO ₃ -Lösg.	ccm 0.1 n. Ba(OH) ₂ -Lösg.
100	0	0
98	2	1 Tropfen
95	5	0.25
80	20	0.38
70	30	0.55
60	40	0.55
0	100	0.50

Eine zweite Versuchsreihe wurde unter sonst gleichen Bedingungen mit einer 0.1 n. Na₂CO₃-Lösung ausgeführt, die aus Carbonat hergestellt war, das als Titersubstanz diente.

Tabelle 2.

ccm H ₂ O	ccm 0.1 n. Na ₂ CO ₃ -Lösg.	ccm 0.1 n. Ba(OH) ₂ -Lösg.
95	5	0.10
90	10	0.10
80	20	0.12
70	30	0.15
60	40	0.20
50	50	0.20
40	60	0.22
0	100	0.30

In zwei weiteren Versuchsreihen wurde, um den Einfluss einer größeren OH'-Konzentration festzustellen, in der Weise verfahren, dass unter Ausschluss der Luftkohlensäure eine Mischung von KCl- bzw. BaCl₂-Lösung und Ba(OH)₂-Lösung, deren Titer bekannt war, mit wechselnden Mengen Carbonat versetzt und sodann mit HCl titriert wurde.

(S. Tabelle 3 u. 4, S. 346.)

Aus allen Tabellen ist ersichtlich, dass mit wachsendem Carbonatgehalt mehr Alkali verschwindet, doch ist von einer Proportionalität keine Rede.

Die Analogie dieser Beobachtungen mit denen von LINDNER und PICTON, WHITNEY und OBER,¹ die fanden, dass durch kolloidales As₂S₃ aus BaCl₂-Lösungen Bariumhydroxyd ausgefällt wurde, ist unverkennbar. Dass in unserem Falle keine Proportionalität zwischen

¹ Chem. Centrbl. 1902 I, 9.

Tabelle 3.

Tabelle 4.

ccm 0.1 n. KCl	ccm 0.1 n. Ba(OH) ₂	ccm 0.1 n. K ₂ CO ₃	ccm HCl	ccm 1 n. BaCl ₂	ccm 0.11 n. Ba(OH) ₂	ccm 0.1 n. Na ₂ CO ₃	ccm HCl
—	10.00	—	16.60	50	16.50	—	13.71
25	10.00	—	16.62	50	16.50	—	13.74
25	10.00	0.5	16.53	50	16.50	1.0	13.70
25	10.00	0.5	16.47	50	16.50	2.0	13.68
25	10.00	0.5	16.48	50	16.50	4.0	13.65
25	10.00	10.0	16.09	50	16.50	6.0	13.63
25	10.00	10.0	16.20	50	16.50	8.0	13.63
25	10.00	10.0	16.10	50	16.50	10.0	13.58
25	10.00	10.0	16.12				

der zurückgehaltenen Menge Bariumhydroxyd und dem Carbonatniederschlag gefunden wurde, erklärt sich vielleicht daraus, daß der Niederschlag nicht rein amorph, sondern teilweise kristallinisch ist, und letzterer Teil, der ein sehr viel geringeres Absorptionsvermögen besitzt, relativ stärker zunimmt. Diesem Umstande ist es augenscheinlich zu danken, daß diese Fehlerquelle bei konzentrierteren Carbonat- und Hydroxydlösungen nicht mehr ins Gewicht fällt.

Man könnte vielleicht einwenden, daß sich die Verringerung der Alkalität auch durch einen geringen Gehalt an Bicarbonat des zur Bereitung der Lösung angewendeten Carbonats erklären ließe. Dann wäre zu erwarten, daß der Fehler proportional der verwendeten Carbonatmenge zunähme, was ja nicht der Fall ist. Noch überzeugender beweist folgender Versuch, daß diese Annahme den Beobachtungen nicht gerecht wird.

100 ccm 0.1 n. K₂CO₃-Lösung wurden bei Zimmertemperatur mit einem kohlenstofffreien Luftstrom 3 Stunden lang behandelt. In einer vorgelegten Barytlösung von bekanntem Gehalt war keine Trübung nachzuweisen. Sodann wurde die Lösung mit 25 ccm 2 n. BaCl₂ versetzt und wiederum Luft durchgeleitet. Schon nach 20 Minuten machte sich jetzt eine deutliche Trübung bemerkbar; nach 2 Stunden ergab sich bei der Titration, daß 0.42 ccm der 0.1 n. Barytlösung verbraucht worden waren. Die saure Reaktion der Lösung ist also erst durch den Zusatz von BaCl₂ bzw. den Carbonatniederschlag entstanden.

Eine Wiederholung des Versuchs ergab den Verbrauch von 0.70 ccm Ba(OH)₂-Lösung. In beiden Fällen war die im Kolben

zurückgebliebene Flüssigkeit ganz neutral geworden, schon mit dem ersten Tropfen einer $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung wurde Rotfärbung des Phenolphthaleins hervorgerufen.

Es erschien nicht ausgeschlossen, daß sich die durch Fällung mitgerissene Basismenge verringern ließe, falls die Fällung in der Wärme vorgenommen wurde. Um dies zu prüfen, wurden folgende Versuche angestellt.

100 ccm der 0.1 n. K_2CO_3 -Lösung und 25 ccm der 2 n. BaCl_2 -Lösung wurden zum Kochen erhitzt, heiß vermischt, schnell abgekühlt und bei ca. 40° titriert: es mußten 1.25 ccm ca. 0.1 n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung hinzugefügt werden, um eine Rötung des der BaCl_2 -Lösung zugesetzten Phenolphthaleins hervorzurufen.

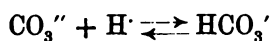
Ein zweiter Versuch ergab nach völligem Erkalten bei der Titration einen Verbrauch von 0.75 ccm $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Eine Verringerung des Fehlers findet also durch Ausfällung in der Hitze nicht statt.

Es dürfte hiermit festgestellt sein, daß bei der Bestimmung von Carbonaten nach der WINKLERschen Methode in verdünnten Lösungen erhebliche Fehler gemacht werden können, die sich indessen wenigstens zum Teil durch Anstellung von Kontrollversuchen unter möglichst gleichen Bedingungen werden in Rechnung ziehen lassen.

Einen Fehler in entgegengesetzter Richtung kann man begehen, wenn man die BaCl_2 -Lösung längere Zeit in einem Glasgefäße kocht, wie es der Fall ist, wenn man die Gesamtalkalität der Lösung nach Zufügung überschüssiger titrierter Salzsäure und Auskochen der Kohlensäure durch Rücktitration bestimmt. Selbst bei Jenenser Glas wird neutrale Chlorbariumlösung bei $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen auf einem Drahtnetz deutlich alkalisch und erfordert einige Hundertel ccm 0.1 n. HCl zur Neutralisation. —

Bei dieser Gelegenheit sei schliesslich ein Fehler berichtet, der sich in die schon zitierte Abhandlung von LE BLANC und NOVOTNY bei der Berechnung des Hydrolysengrades (S. 185) eingeschlichen hat, und auf den mich Herr Dr. F. AUERBACH freundlichst aufmerksam machte.

Wenn wir uns daran erinnern, daß bei der Hydrolyse die CO_3'' mit H' reagieren:



und die Konzentration der Ca'' unverändert bleibt, so ergibt sich als Definition für den Hydrolysengrad

$$x = \frac{[\text{Ca}^{\cdot\cdot}] - [\text{CO}_3^{\cdot\cdot}]}{[\text{Ca}^{\cdot\cdot}]}$$

Da wir es mit gesättigten Lösungen zu tun haben, gilt gleichzeitig

$$[\text{Ca}^{\cdot\cdot}] \cdot [\text{CO}_3^{\cdot\cdot}] = L^2,$$

wo L die Löslichkeit von CaCO_3 bedeutet; daraus ergibt sich

$$x = 1 - \left(\frac{L}{[\text{Ca}^{\cdot\cdot}]} \right)^2$$

und nach Einsetzung der experimentell bestimmten Werte

x bei $18^\circ = 89\%$
 x bei $95\text{--}100^\circ = 92\%$ } aus direkten Löslichkeitsbestimmungen

x bei $18^\circ = 95.5\%$ aus Leitfähigkeitsversuchen.

Die frühere Berechnung war irrtümlicherweise mit Hilfe der Gleichung $x = 1 - \frac{L}{[\text{Ca}^{\cdot\cdot}]}$ ausgeführt worden.

Leipzig, Phys.-chem. Institut der Universität, 2. März 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1907.

Die elektrolytische Bestimmung des Antimons.

Von

J. M. M. DORMAAR.

Die elektrolytische Ausfällung des Antimons aus der Lösung seiner Sulfosalze ist die einzige elektroanalytische Methode, die zur quantitativen Bestimmung dieses Metalles in Frage kommt. Nachdem PABODI und MASCAZZINI¹ und später LUCKOW² auf die Möglichkeit eines derartigen Verfahrens hingewiesen hatten, ist es von CLASSEN³ und seinen Schülern zum ersten Male als analytische Methode angewandt worden. Er unterwarf die Antimonsulfosalzlösung in einer mattierten Platinschale, die als Kathode fungierte, der Elektrolyse.⁴ Das Metall scheidet sich dann an der Kathode als hellgrauer, festhaftender Niederschlag ab.

CLASSEN benutzte bei seiner ersten Untersuchung das Ammoniumsulfosalz, und obwohl in zwölf in dieser Weise ausgeführten Analysen sehr befriedigende Resultate erhalten wurden, verwendete er in seinen späteren Versuchen statt des Ammoniumsosalzes die entsprechende Natriumverbindung, wohl hauptsächlich deshalb, weil sich dadurch das weniger angenehme Arbeiten mit Schwefelammonium bzw. mit Ammoniumsulfhydrat umgehen liefs. Diese Abänderung des Verfahrens übte auf die Resultate keinen Einfluss aus. Während der Elektrolyse schlägt sich das Metall an der Kathode regulinisch nieder; an der Anode tritt Polysulfidbildung und infolgedessen Abscheidung von Schwefel ein. Hierdurch tritt die Möglichkeit ein, dafs die Reduktion des Metalles nicht mehr quantitativ verläuft. Hat sich nämlich soviel Polysulfid gebildet, dafs es

¹ *Zeitschr. analyt. Chem.* 18 (1879), 587.

² *Zeitschr. analyt. Chem.* 19 (1880), 13.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 14 (1881), 1629; 17 (1884), 2474.

⁴ Näheres siehe bei CLASSEN, *Quant. Anal. durch Elektrolyse*, 3. Aufl., Berlin 1892, S. 98.

nicht nur die Anode direkt umgibt, sondern sich durch den ganzen Elektrolyten verbreitet hat, so wirkt es lösend auf das bereits niedergeschlagene Metall. Je länger die Elektrolyse dauert, um so mehr Antimon bleibt in der Lösung und dieses läßt sich schliesslich nicht mehr zur Abscheidung bringen. Nur dadurch, daß man den richtigen Zeitpunkt zur Unterbrechung der Elektrolyse wählt, kann man den Elektrolyten antimonfrei erhalten.

CLASSEN¹ versuchte diese prinzipielle Schwierigkeit zu umgehen, indem er die Polysulfide vor Anfang der Elektrolyse mittels Hydroperoxyd zu Sulfat oxydierte. Dieses Mittel hebt indes die Schwierigkeit nicht, denn während der Elektrolyse bildet sich aufs neue Polysulfid. Wohl ließen sich in dieser Weise genaue Resultate erzielen, aber es liegen Gründe vor, an der Reinheit seines Ausgangsmaterials, des Antimontrisulfids, zu zweifeln. Es ist nämlich von mehreren Forschern, insbesondere von COOKE², darauf hingewiesen worden, daß sich vollständig reines Antimontrisulfid gänzlich frei von überschüssigem Schwefel nur sehr schwer darstellen läßt. Über die hierbei zu beobachtenden Vorsichtsmaßregeln findet sich aber bei CLASSEN keine Andeutung.

Andere haben versucht durch Zusatz eines geeigneten Reduktionsmittels der Bildung von Polysulfiden während der Elektrolyse vorzubeugen. LECRENIER³ verwendete dazu Natriumsulfit, HENZ⁴ sowie HOLLARD⁵ benutzten Cyankalium. Letzteres ist dem Natriumsulfit seiner größeren Löslichkeit wegen vorzuziehen. Schliesslich haben OST und KLAPROTH⁶, indem sie die Anode mit einem Diaphragma umgaben und die Antimonlösung ausschließlich in den Kathodenraum brachten, versucht, das Metall dem lösenden Einfluß des anodischen Polysulfids zu entziehen. Hierdurch gelang es ihnen, unter bestimmten Verhältnissen die Kathodenflüssigkeit vollständig antimonfrei zu machen. In Einfachheit der Ausführung bleibt dieses Verfahren indes hinter der Reduktionsmethode zurück.

HENZ⁷ unterwarf diese elektroanalytische Antimonbestimmung einem sorgfältigen Studium und kam dabei zu dem wichtigen Schluss,

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 18 (1885), 1104.

² *Proc. Amer. Acad.* 13 (1878), 1; 15 (1880), 251.

³ *Chem. Ztg.* 13 (1889), 1219.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 37 (1903), 31.

⁵ *Bull. Soc. Chim. Paris* 29 (1903), 266.

⁶ *Z. angew. Chem.* 14 (1900), 828.

⁷ l. c.

dafs in einer mit Cyankalium versetzten Antimonsulfosalzlösung zwar vollständige Reduktion des Metalles stattfindet, dafs aber der scheinbare Antimongehalt der Lösung etwa 1 % zu hoch gefunden wird. Merkwürdigerweise ist dieses Zuviel *ceteris paribus* nahezu konstant, so dafs er glaubt, dafs der Methode ein praktischer Wert zukommt, falls man „diese Konstante“ an dem ermittelten Antimongehalt in Abzug bringt. Das Zuviel steigt mit der Antimonmenge und mit der Stromstärke; wenn man diese beiden Faktoren ändert, schwankt der Fehler zwischen 0.5 und 2 Prozent.

Die Untersuchungen LECRENIERS¹ und HOLLARDS² bestätigen nicht alle HENZ' Mitteilung. Diese Forscher teilen indes nicht mit, ob die von ihnen verwandte Flüssigkeit nach der Elektrolyse vollständig antimonfrei war. FISCHER³ aber erhielt bei keiner seiner Elektrolysen ein zu hohes Resultat; er fand stets eine sehr genügende Übereinstimmung zwischen dem eingewogenen Antimon und dem nach der Elektrolyse erhaltenen. Seine Arbeitsmethode macht es indes sehr unwahrscheinlich, dafs er imstande war, diesen Fehler aufzudecken. Er verfuhr nämlich folgenderweise: Aus einer Lösung von Schlippe-salz wurde eine beliebige Menge Antimon abgeschieden und sodann gewogen. Hierauf löste er das Metall in einer Schwefelnatriumlösung, die der Elektrolyse unterworfen wurde, nachdem ihr Cyankalium zugesetzt worden war. Das niedergeschlagene Metall wurde nun aufs neue gewogen. Anfangs- und Endmaterial war somit Antimon, das sich unter nahezu identischen Verhältnissen gebildet hatte. Da aber der Fehler bei dieser Elektrolyse unter gleichen Verhältnissen sehr konstant ist, kann sowohl das Anfangs- wie das Endmaterial dadurch gleich stark affiziert sein. HENZ gelang es nicht, die Ursache des zu hohen Resultats aufzufinden:⁴ seine Untersuchung auf Schwefel und Silicium gab ein negatives Resultat. Auferdem fand er, dafs die Platinkathode bei der Elektrolyse einer mit Cyankalium versetzten Schwefelnatriumlösung nicht an Gewicht zunahm.

Da es mein Zweck war, eine Methode zur Atomgewichtsbestimmung des Antimons auf elektrolytischem Wege aufzufinden,⁵ fing ich damit an, einige der HENZschen Versuche zu wiederholen.

¹ l. c.

² l. c.

³ Über die elektrolytische Bestimmung und Trennung von Antimon und Zinn aus ihren Sulfosalzlösungen. Diss. Aachen, Leipzig 1904.

⁴ Siehe TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der anal. Chemie, 2. Bd., 4. Aufl., S. 164, Leipzig u. Wien 1907.

⁵ Dissertation, Utrecht 1906.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich „Antimon KAHLBAUM“, das auch von HENZ zu derartigen Zwecken empfohlen wird. Es enthält nach seinen, sowie nach meinen eigenen Analysen nur 0.02 % an Metallen, deren Sulfide in Schwefelnatrium nicht löslich sind, während Zinn und Arsen sich in dem Material nicht nachweisen ließen.

Ich löste das feingepulverte Metall nach vorheriger Wägung in einer warmen, konzentrierten Lösung von Schwefelnatrium (Natrium sulfuratum, mono, sulfidfrei, DE HAËN). Die in dieser Weise hergestellte Lösung wurde mittels Cyankalium (KCN pro analysi e HCN, KAHLBAUM) entfärbt und mittels Filtrierung von der äußerst geringen Spur unlöslicher Metallsulfide getrennt. Das Filtrat wurde in einer matten Platin- oder Platinschale, die als Kathode fungierte, der Elektrolyse unterworfen. (Temperatur etwa 60°, Stromdichte anfangs 0.002 Amp.-cm², nach einer Viertelstunde allmählich auf 0.006 Amp.-cm² gebracht.) Unter diesen Verhältnissen erhält man schöne, hellgraue, sehr festhaftende Metallniederschläge, die sich ohne irgendwelchen Verlust mittels Alkohol und Äther trocknen lassen. Verwendet man 300—400 mg Antimon, so ist die Elektrolyse innerhalb 3 Stunden beendet. Sodann wurde die Schale ohne Stromunterbrechung mit destilliertem Wasser gewaschen, mit Alkohol und Äther abgespült, und bei etwa 70° getrocknet. Nachdem sie in einem Exsikkator auf Zimmertemperatur war abgekühlt, wurde sie gewogen. Ich überzeugte mich stets davon, daß die Flüssigkeit nach der Elektrolyse vollkommen antimonfrei war, indem ich sie mittels verdünnter Schwefelsäure ansäuerte. Der abgeschiedene Schwefel war stets vollkommen ungefärbt; äußerst geringe Mengen vorhandenes Antimon genügen, um ihm eine orangerote Farbe zu erteilen. Die nachstehende Tabelle enthält die Ergebnisse von vier in dieser Weise ausgeführten Elektrolysen.

Versuchs-Nr.	Angew. Menge Sb in g	Gef. Menge Sb in g	Überschuß an Sb in %
1	0.4228	0.4340	2.64
2	0.4235	0.4350	2.71
3	0.4228	0.4354	2.97
4	0.4220	0.4343	2.91

Wir finden also ganz dasselbe Resultat wie HENZ und zwar einen noch größeren Überschufs. Denn, während HENZ niemals mehr als 2 % Überschufs fand, gehen meine Versuche bis zu 3 %.

Hierdurch wird übrigens HENZ' Angabe bestätigt, wo er sagt, der Fehler steige mit der Antimonmenge, die sich in der Lösung

befindet. Er elektrolysierte niemals mehr als 0.1087 g Metall, während in meinen Versuchen mehr als 0.4 g zur Abscheidung kam. Dafs die Fehler *ceteris paribus*, bei der Verwendung von ungefähr gleichen Metallmengen doch noch einen Unterschied von etwa 0.4% geben können, war gleichfalls von HENZ beobachtet worden. Wenn er mit etwa 1 g Antimon arbeitete, schwankte der Überschufs zwischen 1 und 2%.

Nachdem ich diese Übereinstimmung mit HENZ' Ergebnissen festgestellt hatte, versuchte ich die Ursachen dieses scheinbar zu hohen Antimongehaltes aufzufinden.

Ich fing damit an zu untersuchen, ob sich Sauerstoff in dem niedergeschlagenen Metall befinde, da DIRTE und METZNER¹ nachgewiesen haben, dafs metallisches Antimon sich an der Luft mit merklicher Geschwindigkeit oxydiert. Diese Beobachtung scheint wenig bekannt zu sein, denn viele Forscher halten stillschweigend das Antimon in dieser Richtung für ein gut definiertes Material.

Um festzustellen, ob der Unterschied von einer Oxydation herührte, erhitze ich das elektrolytisch niedergeschlagene Metall im Wasserstoffstrome und sammelte das (eventuell) gebildete Wasser in gewogenen Trockenapparaten.

Zur Erzielung sprechender Resultate benutzte ich von jetzt an gröfsere Antimonmengen, und zwar etwa 2 g. Das Metall wurde in der früher beschriebenen Weise gelöst; die Elektrolyse wurde bei einer zwei- bis dreimal so grofsen Stromdichte durchgeführt. Die Platinschale diente jetzt als Anode, während als Kathode ein mittels eines Sandstrahles mattiertes Platinblech, das an einem Platindraht aufgehängt wurde, zur Verwendung kam. Nach der Elektrolyse wurde dieses Blech gewaschen und getrocknet und sodann nebst dem darauf befindlichen Metall vorsichtig aufgerollt und in ein vorher ausgeglühtes und gewogenes Rohr aus Jenaer Glas geschoben. Sodann wurde das Rohr mit seinem Inhalt aufs neue gewogen. Ist das Gewicht des Platinbleches bekannt, so sind alle Daten vorhanden zur Berechnung des Gewichtes des Antimons. Beim Aufrollen des Platinbleches löste sich ein Teil des niedergeschlagenen Antimons davon ab, so dafs niemals die ganze Menge des abgetrennten Metalles zur Untersuchung kam. Auf die Lösung der Frage: „Ist Sauerstoff vorhanden oder nicht“, übt dies natürlich keinen Einflufs aus.

¹ *Ann. chim. phys.* [6] 29 (1893), 389.

Der benutzte Wasserstoff wurde aus arsenfreiem, granuliertem Zink und reiner Salzsäure entwickelt, und durchströmte sodann zwei Spiralwaschflaschen, worin sich konzentrierte Kalilösung befand, ferner zwei derartige Flaschen, die mit KMnO_4 -Lösung gefüllt waren, sowie eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte. Schliesslich leitete ich das Gas, um Spuren von Sauerstoff zurückzuhalten, über eine 80 cm lange, dicht ineinander gerollte Spirale aus Kupfergaze, die in einem Jenaer-Glasrohr in einem Gasofen erhitzt wurde.

An dieses Rohr schloß sich ein Trockensystem an, das aus drei U-förmigen Röhren bestand, die mit Bimssteinschwefelsäure beschickt waren.¹ Die letzte dieser U-förmigen Röhren war kleiner als die beiden anderen und diente als Kontrollapparat. Wir wollen sie mit *A* bezeichnen.

Die drei U-förmigen Röhren waren an ihrem oberen Ende zugeschmolzen. Sodann folgte das Rohr aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas, in dem sich die Kathode befand. Dieses Schmelzungsrohr (Lumen etwa 10 mm, Länge 25 cm) wurde an einem Ende mittels eines gutschliessenden Kautschukpfropfens verschlossen; das andere Ende war verjüngt, so daß es sich bequem an die U-förmigen Röhren anschliessen liefs, die das eventuell gebildete Wasser aufnehmen sollten. Diese Röhren, drei an der Zahl, deren letzte wieder zur Kontrolle diente, waren gleichfalls mit Bimssteinschwefelsäure gefüllt und am oberen Ende zugeschmolzen. Wir wollen diese Röhre *B*, *C* und *D* nennen. (*D* ist das Kontrollrohr.)

Das Ende des ganzen Apparates bildete ein U-förmiges Rohr, das mit demselben Trockenmittel beschickt war und das den Zweck hatte, den Apparat gegen atmosphärische Feuchtigkeit zu schützen.

Ich führte erst einige „Blankoversuche“ aus; zu diesem Zwecke wurden *A*, *B*, *C* und *D*, sowie das Erhitzungsrohr gewogen. Sodann brachte ich sie an ihren Platz in den Apparat und leitete Wasserstoff in langsamem Tempo durch sämtliche Röhren, während das Erhitzungsrohr mittels eines TECLU-Brenners stark erhitzt wurde.

Nachdem der Wasserstoffstrom etwa eine Stunde durchgegangen war, liefs man das Rohr, unter fortgesetztem Durchleiten von Wasserstoff sich abkühlen, und spülte darauf den ganzen Apparat während einer halben Stunde mit scharf getrockneter Luft aus. Sodann brachte man die vier U-förmigen Röhren nebst dem Erhitzungsrohr in das Gehäuse der Wage und wog sie nach einiger Zeit.

¹ Dieses Trockenmittel rührt von *Stras* her, und ist sehr empfehlenswert.

In dieser Weise wurden drei Blankversuche ausgeführt, deren Ergebnis in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt ist:

Versuchs- Nr.	Erhitzungsrohr	Gewichtsänderung in mg			
		A	B	C	D
5	+0.3	+0.4	+0.3	-0.2	-0.2
6	-0.4	+0.3	-0.4	0.0	+0.4
7	0.0	+0.1	+0.1	+0.3	0.0

In dieser Tabelle bedeutet das +-Zeichen eine Gewichtszunahme, das --Zeichen eine Gewichtsabnahme.

Da hier nur sehr geringfügige Änderungen gefunden wurden, glaubte ich mich den definitiven Versuchen zuwenden zu dürfen. Diese wurden in ganz derselben Weise ausgeführt, wie soeben beschrieben wurde, nur mit dem Unterschiede, daß jetzt das elektrolytisch niedergeschlagene Metall in das Erhitzungsrohr gebracht wurde. Schon bei niedriger Temperatur trat ziemlich starke Wasserbildung ein, ein quantitativer Beweis also, daß das abgeschiedene Metall sauerstoffhaltig ist. Um sicher zu sein, daß der gesamte Sauerstoff sich zu Wasser umgesetzt hatte, wurde die Temperatur soweit erhöht, daß das Antimon sich mit dem Platin des Bleches legierte; dies findet unter heftiger Feuererscheinung und Zusammenschmelzen der beiden Metalle statt.

Die nachstehende Tabelle enthält das Resultat der entsprechenden Versuche:

Versuchs- Nr.	Gewicht des unrein. Metalles	Erhitzungsrohr	Gewichtsänderung in mg			
			A	B	C	D
8	1.4847	—	+0.2	+38.8	+0.6	-0.2
9	2.4942	-40.0	-0.3	+43.9	+0.8	+0.4
10	2.3803	-37.6	0.0	+44.3	-0.3	0.0
11	2.1347	—	+0.1	+47.0	+0.7	-0.2

In den Versuchen 8 und 11 liefs sich das Gewicht des Erhitzungsrohres mit der Kathode nach der Reduktion nicht mehr bestimmen, da es bei der Abkühlung gesprungen und in Stücken zerfallen war.

Auf Grund dieser Versuche glaube ich die Überzeugung aussprechen zu dürfen, daß der scheinbar zu hohe Antimon-gehalt, den man bei der Elektrolyse der Antimonsulfosalz-lösung findet, für einen Teil auf Rechnung einer Oxydation des abgeschiedenen Metalles zu setzen ist. Ob Oxydation die einzige Ursache für den Überschufs ist, wage ich auf Grund obiger Versuche ohne weiteres nicht zu sagen. Wohl ergibt sich

daraus aufs deutlichste, daß die Gegenwart von Sauerstoff die wichtigste Ursache der zu hohen Resultate ist.

Um nun noch näher festzustellen, ob der ganze Überschufs, den die Elektrolyse liefert, auf Rechnung des Sauerstoffs kommt, war es nötig, die Versuche in der Weise abzuändern, daß die ganze, an der Kathode abgeschiedene Metallmenge (welche dem eingewogenen Metall entspricht) sich im Wasserstoffstrom reduzieren läßt. Weiter war dann festzustellen, ob das Gewicht des Metalles nach der Reduktion gleich dem des ursprünglich benutzten war und ob die Gewichtsabnahme, die das abgeschiedene Metall während der Reduktion im Wasserstoffstrom erfuhr, der Gewichtszunahme der Trockenapparate entsprach. Bei den bisher beschriebenen Versuchen wurde, wie oben schon gesagt, niemals die ganze elektrolytisch abgeschiedene Menge des Metalles benutzt, weil sich beim Aufrollen der Kathode stets ein gewisses Quantum ablöste.

Außerdem aber liefs sich das Erhitzungsrohr nach der Reduktion häufig nicht mehr wägen, da es beinahe stets beim Abkühlen zersprang und dann auseinanderfiel. Deshalb haben die Versuche 8—11 mehr einen qualitativen Charakter.

Indem nun statt des Platinbleches eine WINKLEBSche Drahtelektrode als Kathode benutzt wurde, gelang es mir, etwa 2.5 g Antimon so festhaftend niederzuschlagen, daß die verschiedenen Manipulationen, die beim Abwaschen, Trocknen und Überführen in das Erhitzungsrohr nötig sind, ohne irgendwelchen Verlust ausgeführt werden konnten. Ferner schützte ich das Erhitzungsrohr gegen Springen, indem ich dafür nicht mehr, wie bisher geschehen war, ein dickwandiges Rohr aus schwerschmelzbarem Jenaer Glas benutzte, sondern ein solches aus gewöhnlichem Glase. Dieses Rohr hatte etwa 15—20 mm Länge und eine Wandstärke von etwa 1 mm.

Die jetzt näher zu beschreibenden Versuche wurden nicht mit einer Platinschale, sondern mit einem Becherglase aus Jenaer Glas ausgeführt. Das an einem starken Platindraht aufgehängte Platinnetz diente als Kathode. Es war derart spiralförmig aufgerollt, daß es nach der Elektrolyse ohne irgendwelche weitere Formänderung in das Erhitzungsrohr eingeschoben werden konnte. Ein Streifen aus Platinblech wurde als Anode benutzt.

Das abgewogene Antimon, etwa 2 g, wurde nicht direkt in Schwefelnatriumlösung gelöst, sondern in 10 ccm einer konzentrierten Weinsäurelösung, die mit 1 ccm konzentrierter Salpeter-

säure versetzt war. Das Metall löst sich darin spielend, wenn man die Lösung schwach erwärmt. Die klare Lösung wurde dann mit überschüssiger Schwefelnatriumlösung behandelt, mit Cyankalium entfärbt und darauf der Elektrolyse unterworfen. Der Apparat, worin das Metall untersucht wurde, war in genau derselben Weise zusammengesetzt als der oben beschriebene. Auch die Art und Weise der Ausführung des Versuchs war die nämliche.

Den definitiven Versuchen gingen Blankversuche voraus, um den Apparat zu kontrollieren. Sie lieferten analoge Resultate wie die oben beschriebenen.

Die nachstehende Tabelle enthält die Ergebnisse dreier definitiver Versuche.

Versuchs-Nr.	Eingewog. Metall in g	Gew. d. ab-geschiedenen Metalles in g	Überschuss in g	Erhitzungsrohr	Gewichtsänderung				Bleibender Überschuss
					A	B	C	D	
12	2.0197	2.0331	13.4	- 9.8	+0.3	+12.2	0	+0.2	3.6
13	2.0009	2.0348	33.9	-24.8	-0.4	+24.0	0	0	9.1
14	2.0030	2.0469	43.9	-33.0	0	+28.8	+0.4	0	10.9

Diese Versuche bewiesen genügend, daß Oxydation wohl die Hauptursache des Überschusses ist, aber nicht die einzige. Auch nach dem Erhitzen im Wasserstoffstrom bleibt der scheinbar zu hohe Antimongehalt fortbestehen. Dieser bleibende Überschuss beträgt, wie die obigen Versuche zeigen, stets etwa den vierten Teil des ursprünglich gefundenen. Ich glaube denselben der Gegenwart von Schwefelverbindungen, wahrscheinlich dem Schwefelnatrium, zuschreiben zu müssen. Er entsteht durch Einschluss der elektrolysierten Flüssigkeit. Auch bei anderen, auf elektrolytischem Wege dargestellten Metallen kennt man derartige Einschlüsse; sie besitzen alle die Eigentümlichkeit, daß sie sich erst beim Schmelzen der Metalle austreiben lassen.¹

Die Auffassung, daß hier an eingeschlossene Schwefelverbindungen zu denken ist, fußt auf der Beobachtung, daß man nach dem Erhitzen in dem Erhitzungsrohr stets eine geringe Menge eines orangefarbenen Niederschlags findet; derselbe ist tatsächlich Schwefelnatrium, er löst sich in Schwefelnatriumlösung. Damit dieser

¹ Für Silber, siehe Lord RAYLEIGH und MAX SIDGWICK, *Phil. Trans. Roy. Soc.* 175 (1884), 411 und RICHARDS, *Zeitschr. phys. Chem.* 46 (1903), 189. Für Zinn, vergl. ERNST COHEN und GOLDSCHMIDT, *Zeitschr. phys. Chem.* 50 (1905), 130.

Niederschlag sich bildet, ist es nötig, die Temperatur so hoch zu steigern, daß das Antimon sich mit dem Platin legiert. Die Temperatur steigt dann spontan so hoch, daß die Legierung während eines Augenblicks geschmolzen bleibt. Auch in den Versuchen 8—11 war stets ein derartiger Niederschlag beobachtet worden. Einen zweiten Beweis für die Gegenwart einer Schwefelverbindung in dem Metall ersehe ich in der Tatsache, daß die aus dem Apparate entweichenden Gase einige Male in dem Momente, als die Legierung sich bildete, nach Schwefelwasserstoff rochen. Im Gegensatz zu HENZ komme ich somit zu dem Schlufs, daß das Metall auch eine geringe Menge Schwefel enthält. Daß er dies nicht gefunden hat, ist wahrscheinlich der Tatsache zuzuschreiben, daß seine Antimonniederschläge (etwa 100 mg) zu gering waren, um diesen geringen Betrag an Schwefel auffinden zu können.

Weiter kann, im Anschluß an die gefundenen Zahlen, noch folgendes bemerkt werden: die Gewichtszunahme von *B* (die von *C* und *D*, welche äußerst gering ist, wollen wir außer Betracht lassen) ist meistens geringer als die Gewichtsabnahme des Erhitzungsrohres, während man gerade erwarten würde, daß sie größer sein würde und zwar in dem Verhältnis $O : H_2O$. Ich schreibe dies der Tatsache zu, daß bei der heftigen Reaktion, die beim Legieren der Metalle eintritt, die Gase plötzlich, stofsweise durch die Trockenapparate getrieben werden, ohne dort vollständig absorbiert zu werden. Wir nannten in dieser Richtung bereits den Schwefelwasserstoff. In dieser Auffassung fühle ich mich bestärkt durch die Tatsache, daß im Versuch 12, wo nicht erhitzt wurde bis die Metalle sich legierten, diese Disharmonie zwischen den Gewichtsänderungen von *B* und derjenigen des Erhitzungsrohres nicht zurückgefunden wird. In diesem Versuch verhält sich die Gewichtszunahme von *B* zur Gewichtsabnahme des Erhitzungsrohres wie $H_2O : O$.

Der ursprüngliche Überschufs steigt, wie die Tabelle zeigt, stark an in der Richtung Versuch 12 —> 14. Dies ist nochmals ein Beweis für die Richtigkeit von HENZ' Bemerkung, daß der Fehler mit der Stromstärke ansteigt. Bei den hier beschriebenen Versuchen war dieselbe 0.2 bzw. 0.6 und 0.8 Amp. Auch der bleibende Überschufs, der den Einschlüssen zuzuschreiben ist, scheint mit der Stromstärke zu steigen. Dies stimmt überein mit den Ergebnissen bei anderen auf elektrolytischem Wege dargestellten Metallen.¹

¹ Vergl. Fußnote S. 357.

Schließlich sollen hier noch einige Bemerkungen Platz finden über diese Oxydation, die, wie wir sehen, die Hauptfehlerquelle in der elektrolytischen Antimonbestimmung bildet. Der Schluss von HENZ, den ich bei meinen Untersuchungen zu wiederholten Malen habe bestätigen können, daß nämlich der Fehler, der in dieser elektrolytischen Methode steckt, so sehr von den Versuchsbedingungen abhängt, macht den Eindruck, daß die Oxydation aufs engste mit dem chemischen Prozeß, der sich abspielt, zusammenhängt und daß sie also nicht durch zufällige Ursachen entsteht, die sich leicht umgehen lassen. Überlegt man, daß der Fehler selbst bis auf 3 % ansteigen kann, dann ist die Annahme, daß die Oxydation infolge atmosphärischer Einflüsse eintritt, eine ganz unmotiviert. Zwar haben DIRTE und METZNER und auch ich selbst¹ nachgewiesen, daß Antimon, welches der Luft ausgesetzt war, stets mehr oder weniger oxydiert ist, doch ist diese Oxydation nicht stark genug, um die oben beschriebenen Fehler erklären zu können.

Diese Auffassung wird bestärkt durch die Tatsache, daß der Fehler gleichgroß ist, wenn man die Elektrolyse an der Luft oder in einem sauerstofffreien Medium ausführt. Ich elektrolysierte nämlich vier nahezu identische Lösungen unter identischen Verhältnissen (Temperatur und Stromdichte) als in den Versuchen 1—4, wobei sich aber die Flüssigkeit unter einer Glocke befand, die von reinem Wasserstoff durchströmt wurde. Die Elektrolyse wurde erst in Gang gesetzt, nachdem der Wasserstoff mehr als eine Stunde durch den Apparat geströmt war. Obwohl in dieser Weise der atmosphärische Sauerstoff keine Rolle spielen kann, waren die erhaltenen Resultate vollkommen dieselben wie in den Versuchen 1—4. Die nachstehende Tabelle zeigt dieses:

Versuchs- Nr.	Verwendetes Sb in g	Gefundenes Sb in g	Überschuß in %
15	0.4220	0.4343	2.91
16	0.4241	0.4354	2.68
17	0.4235	0.4355	2.85
18	0.4226	0.4342	2.75

Zusammenfassung.

1. Der scheinbar zu hohe Antimongehalt, der sich bei der Elektrolyse von Antimonsulfosalzen ergibt, steigt, wie bereits von

¹ Dissertation, Utrecht 1906.

HENZ festgestellt wurde, mit der Stromstärke und der Antimonmenge, die sich in der Lösung befindet.

2. Es wurde nachgewiesen, daß der Überschufs zum größten Teil von der Gegenwart von Sauerstoff herrührt.

3. Der geringe Fehler, der auch nach der Reduktion des Metalles mittels Wasserstoffs, bestehen bleibt, wird verursacht durch Einschlüsse, die der Flüssigkeit entstammen, und zwar durch Schwefelverbindungen.

4. Die Oxydation, die bei diesem elektrolytischen Verfahren den Fehler herbeiführt, entsteht nicht durch atmosphärische Einflüsse, sondern scheint untrennbar verbunden mit dem elektrolytischen Vorgang selbst.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium, Januar 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. März 1907.

Die Anwendung von Bernsteinsäure als Urtiter der Alkalimetrie und Acidimetrie.

Von

J. K. PHELPS und J. L. HUBBARD.¹

Bernsteinsäure als Urtiter in der Alkalimetrie und Acidimetrie hat eine Zeitlang ausgedehnte Anwendung gefunden. Es ist uns nicht bekannt geworden, daß die besten Methoden zur Darstellung von reinem Material für diesen Zweck, oder die Genauigkeitsgrenzen bei diesem Verfahren untersucht worden wären. Wir werden die Einzelheiten über diese Punkte im folgenden zusammenstellen.

Zur Bestimmung der Stärke einer Ammoniumhydroxydlösung, die bei dieser Untersuchung zur Neutralisation bestimmter Mengen von Bernsteinsäure diente, wurde eine annähernd $\frac{1}{10}$ -normal-Salzsäure durch Verdünnen der reinen Salzsäure mit Wasser in der üblichen Weise hergestellt. Den Gehalt der Salzsäurelösung bestimmten wir durch Fällen bestimmter Mengen in einem Volumen von 250 ccm in einer Platinschale mit überschüssigem Silbernitrat unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, Abfiltrieren des Niederschlages nach 24stündigem Stehen und Abkühlen auf 0° zur Entfernung der Spuren Silberchlorids aus der Lösung,² Abfiltrieren über Asbest unter Druck in einem perforierten Platintiegel, Auswaschen mit Eiswasser, Trocknen bei 100° C und Wägen nach dem Abkühlen im Exsikkator. Die Ammoniumhydroxydlösung titrierten wir gegen die Salzsäure unter Anwendung von Cochenille als Indikator; durch Verdünnen mit destillierten Wasser in geeigneten Mengen wurde ihre Konzentration so eingestellt, daß 1 ccm davon genau 1 ccm Salzsäure entsprach.

¹ Aus dem Amer. Journ. of Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² W. A. ROTH, *Zeitschr. angew. Chem.* 17, 716.

Bernsteinsäure wurde auf vier verschiedenen Wegen hergestellt:

1. durch Hydrolyse des reinen Esters,
2. durch Hydratation des reinen Anhydrides,
3. durch Krystallisation der Säure aus einer Lösung von Bernsteinsäure des Handels in heissem Wasser, und
4. durch Krystallisation der Säure aus einer Lösung der Säure des Handels in heissem Wasser unter Zusatz von Salpetersäure.

Aus gereinigtem Bernsteinsäureester mit dem Siedepunkt 213.3 bis 213.5° (unter einem Druck von 749 mm) erhielten wir reine Säure durch 4stündiges Kochen am Rückflusskühler mit Salpetersäure und Wasser in dem folgenden Mengenverhältnis: 20 ccm Bernsteinsäureester, 200 ccm Wasser, 3 Tropfen Salpetersäure. Diese Lösung wurde zur Krystallisation eingedampft und nach Filtration der Mutterlauge wurde das feste Produkt aus destilliertem Wasser umkrystallisiert. Die Krystalle trockneten wir sorgfältig an freier Luft bis zu konstantem Gewicht und im Exsikkator, da sich gezeigt hatte, daß das Gewicht derselben sich über Schwefelsäure im Exsikkator nicht änderte. Durch dies Verfahren wurde die reinste Bernsteinsäure erhalten, die im offenen Capillarrohr bei 182.3° schmolz.

Für die Darstellung der Säure aus Bernsteinsäureanhydrid wurde das Anhydrid durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol gereinigt, bis die Krystalle nach sorgfältigem Trocknen scharf bei 119° schmolzen. Das so erhaltene reine Anhydrid wurde durch Auflösen in siedendem destillierten Wasser in die Säure verwandelt, worauf die beim Kühlen der Lösung auskrystallisierende Säure abfiltriert und getrocknet wurde. Es zeigte sich, daß auch diese Krystalle, wie bei den oben erwähnten Bernsteinsäurekrystallen der Fall war, an trockner Luft zu konstantem Gewicht kamen, und daß dies ungeändert blieb, wenn das Produkt im Exsikkator über Schwefelsäure aufbewahrt wurde. Die auf diesem Wege erhaltenen Proben schmolzen bei 182.8° im offenen Capillarrohr.

Weiterhin wurden auch Präparate von Bernsteinsäure aus der Säure des Handels hergestellt, indem diese in siedendem destillierten Wasser gelöst, die Lösung durch Kühlen zur Krystallisation und die abgeschiedene Säure an der Luft getrocknet wurde. Es zeigte sich kein Gewichtsverlust beim Aufbewahren des Materials im Exsikkator. Im offenen Capillarrohr schmolz das Präparat bei 181.7°.

Schließlich wurde Säure auch hergestellt durch Auflösen der Bernsteinsäure des Handels in kochendem Wasser unter Zusatz von Salpetersäure, Krystallisation und Trocknen der so erhaltenen Krystalle. Auf diese Weise wurde ein etwas reineres Produkt erhalten als bei der Krystallisation aus reinem Wasser. Dies Präparat schmolz im offenen Capillarrohr bei 182.3°.

Tabelle 1.

Nr.	Bernsteinsäure in g	HCl, entsprechend der Bernsteinsäure		
		Gefunden in g	Berechnet in g	Fehler in g
1	0.2000	0.1231	0.1235	-0.0004
2	0.2000	0.1231	0.1235	-0.0004
3	0.2000	0.1231	0.1235	-0.0004
4	0.2000	0.1231	0.1235	-0.0004
5	0.2000	0.1231	0.1235	-0.0004
6	0.2000	0.1231	0.1235	-0.0004
7	0.2000	0.1233	0.1235	-0.0002
8	0.2000	0.1233	0.1235	-0.0002
9	0.2000	0.1231	0.1235	-0.0004
10	0.2000	0.1233	0.1235	-0.0002
11	0.2000	0.1234	0.1235	-0.0001
12	0.2000	0.1234	0.1235	-0.0001
13	0.2000	0.1235	0.1235	±0.0000
14	0.2000	0.1235	0.1235	±0.0000
15	0.2000	0.1235	0.1235	±0.0000
16	0.2000	0.1235	0.1235	±0.0000

Bei allen Versuchen dieser Tabelle wurden bestimmte Mengen von Bernsteinsäure in destilliertem Wasser gelöst und zu dieser Lösung das Amoniumhydroxyd von bekanntem Gehalt aus einer Bürette hinzugefügt, bis die Bernsteinsäure genau neutralisiert war, was die Cochenilletinktur zeigte, die dazu diente, das Ende der Reaktion nachzuweisen. Die Versuche wurden so ausgeführt, daß das Endvolumen in jedem Falle nach Neutralisation der Bernsteinsäure 250 ccm betrug. Die bei den Versuchen 1, 2, 3 und 4 der Tabelle verwendete Bernsteinsäure war erhalten durch Krystallisation der Bernsteinsäure des Handels aus siedendem Wasser und Trocknen des Produktes an der Luft. Das Material für 5 und 6 war dasselbe aus Wasser krystallisierte Präparat, jedoch im Exsikkator getrocknet. Bei Versuch 7 und 8 bestand die angewendete Bernsteinsäure aus den durch Krystallisation aus

neusem Wasser unter Zusatz von Salpetersäure gereinigtem Material. Für die Versuche 9, 10, 11 und 12 war die Bernsteinsäure aus dem gereinigten Anhydrid hergestellt und an der Luft bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Das Material für die Versuche 13, 14, 15 und 16 bestand aus Bernsteinsäure, welche bereitet war durch Hydrolyse des reinen bei 213.3—213.5° siedenden Bernsteinsäureesters.

Aus den in der Tabelle verzeichneten Versuchen ergibt sich, daß Bernsteinsäure ausgezeichnet als Urtiter für die Alkalimetrie und Acidimetrie verwendet werden kann. Es folgt weiterhin, daß für diesen Zweck Bernsteinsäure von hinreichender Reinheit hergestellt werden kann, durch Krystallisation der Handelsäure aus siedendem Wasser, oder zweckmäßiger aus siedendem Wasser unter Zusatz von Salpetersäure. Das Produkt, welches man durch Hydratation des Anhydrides erhält, ist von ausgezeichneter Reinheit. Bernsteinsäure von theoretischer Zusammensetzung kann hergestellt werden durch Hydrolyse des reinen Esters. In allen Fällen genügt das Trocknen des Präparates an der Luft; jedoch auch im Exsikkator über Schwefelsäure ist die Gefahr der Bildung von Anhydrid nicht vorhanden.

Da Bernsteinsäureester mit Leichtigkeit im ganz reinen Zustande hergestellt werden kann, so ist sie als Urtiter für Alkalimetrie und Acidimetrie leicht zugänglich. Sie ist gleich zuverlässig wie die früher so hoch bewertete Ursalzsäure, deren Titer gewichtsanalytisch als Silberchlorid bestimmt wurde.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. März 1907.



Fig. 1.
90% Fe + 10% Sn, homogenisiert bei 1100°.
70fache Vergrößerung.
Geätzt mit verdünnter HNO₃, 1 : 20.

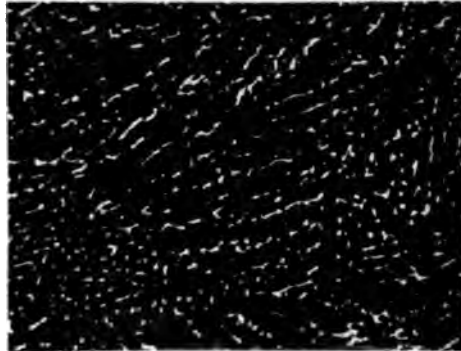


Fig. 2.
80% Fe + 20% Sn
70fache Vergrößerung.
Geätzt mit verdünnter HNO₃, 1 : 20.

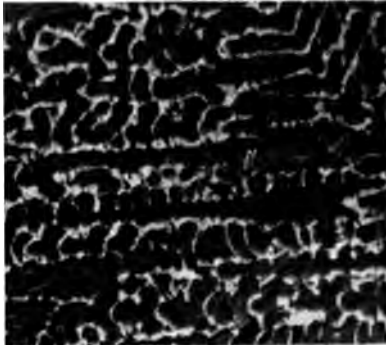


Fig. 3.
75% Fe + 25% Sn
70fache Vergrößerung.
Geätzt mit verdünnter HNO₃, 1 : 20.

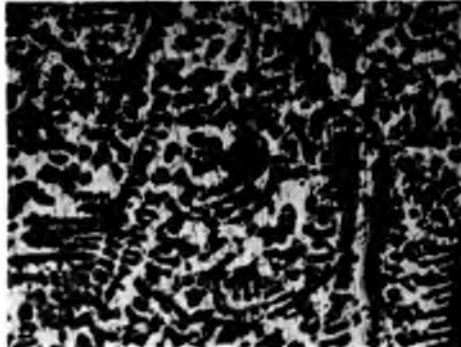


Fig. 4.
50% Fe + 50% Sn, untere Schicht.
70fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO₃, 1 : 20.



Fig. 5.
50% Fe + 50% Sn, untere Schicht.
180fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO₃, 1 : 20.

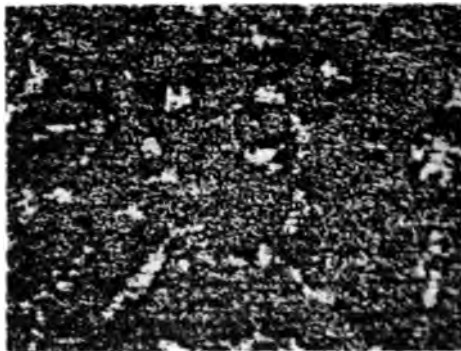


Fig. 6.
50% Fe + 50% Sn, obere Schicht.
70fache Vergrößerung.
Ungeätzt.

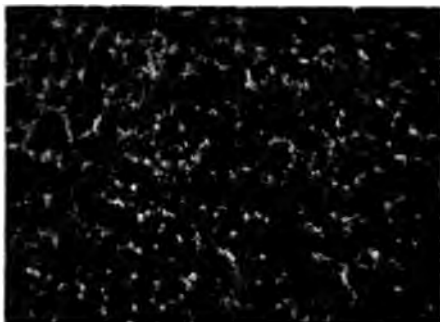


Fig. 1.
80% Fe + 20% Au
70fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO_3 1 : 20.

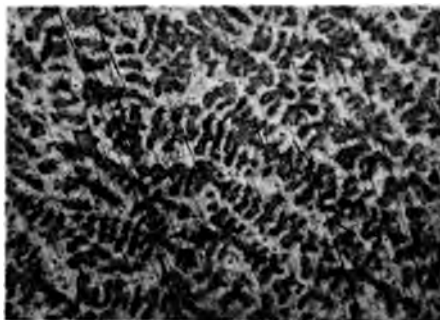


Fig. 2.
60% Fe + 40% Au
70fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO_3 1 : 20.



Fig. 3.
40% Fe + 60% Au
70fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO_3 1 : 20.

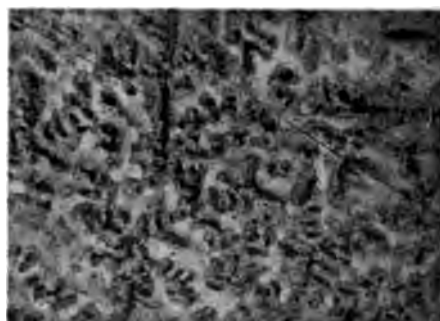


Fig. 4.
30% Fe + 70% Au
70fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO_3 1 : 20.

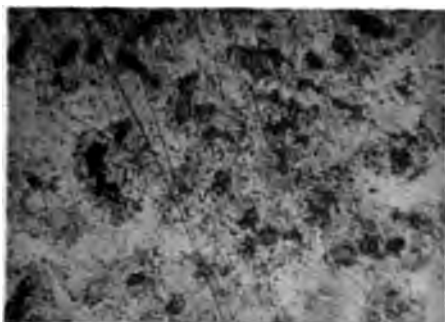


Fig. 5.
30% Fe + 70% Au
180fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO_3 1 : 20.

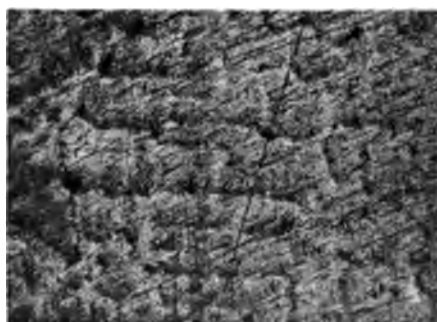


Fig. 6.
15% Fe + 85% Au
70fache Vergrößerung.
Geätzt als Anode in einer NaCl-Lösung.

Isaac.

Graph. Institut Julius Klinkhardt, Leipzig.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).

100
100
100
100

Über das gegenseitige Verhalten der Halogene speziell der Systeme Chlor-Brom und Chlor-Jod.

Von

BARTA J. KARSTEN.

Mit 7 Figuren im Text.

Einleitung.

Der erste Schritt zur Klarstellung des Verhältnisses der Halogene zueinander wurde von STORTENBEKER¹ gemacht, welcher in seiner ausführlichen Untersuchung² über das Jod und Chlor vom Standpunkte der damals noch jungen Phasenlehre die Verbindungen JCl und JCl₃ als die einzig isolierbaren erkannte und ihre Existenzbedingungen festlegte.

MEERUM TERWOGT³ hat erst viele Jahre später auf ähnlichem Wege das System Brom und Jod untersucht und das JBr als eine Verbindung erkannt, die sich mit ihren Komponenten in allen Verhältnissen zu Mischkrystallen vereinigt, während er durch die Betrachtung der Siedepunktskurven feststellte, daß dieselbe auch im flüssigen Zustande und im Dampf teilweise existiert, im ersteren bedeutend, im letzteren stark dissoziiert.

Im Anschluß an letztere Arbeit habe ich auf Anregung von Herrn Prof. Dr. BAKHUIS ROOZEBOOM die Untersuchung des Systems Chlor und Brom unternommen und für dasselbe die völligen Schmelz- und Siedepunktskurven bestimmt, welche geeignet sind, das Dasein und die Stabilität möglicher Verbindungen im festen, flüssigen und gasförmigen Zustande aufzuklären.

Daneben habe ich einige Versuche gemacht über die Siedepunktskurven des Systems Chlor-Jod, um in dieser Richtung die Untersuchung STORTENBEKERS zu ergänzen, mit dem Zwecke, noch

¹ *Recueil* 7 (1888), 152.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 10, 183.

³ *Z. anorg. Chem.* 47, 203.

etwas schärferen Einblick zu bekommen in die Beständigkeit des JCl im flüssigen und gasförmigen Zustande.

Während dieser Arbeit erschienen von anderer Seite mehrere Untersuchungen über das Verhalten vom Fluor zu den anderen Halogenen, wodurch es am Schlufs dieser Arbeit möglich sein wird, eine Totalübersicht über das gegenseitige Verhalten aller Halogene nach dem heutigen Stande unsrer Kenntnisse zu geben.

Das System Chlor-Brom.

Die älteren Angaben von BALARD¹ und BORNEMANN² und die neueren von THOMAS und DUPUIS³ suchen die Existenz einer Verbindung BrCl, oder BrCl und BrCl₂ im festen Zustande zu beweisen. Ich werde bei der Besprechung meiner Resultate zeigen, dafs die Gründe hierfür gänzlich ungenügend sind.

Das Brom wurde auf dieselbe Weise gereinigt wie von TERWOGT⁴ beschrieben ist. Das Chlor wurde einer Bombe entnommen und durch H₂O und H₂SO₄ geleitet.

1. Die Schmelzkurven.

a) Bestimmung der Abkühlungs- und Erstarrungskurven.

Dieselbe fand auf bekannte Weise statt. In Röhren von 13 mm innerer Weite und etwa 35 cm Länge wurden die Mischungen durch Einleiten von Chlor in Brom (im ganzen etwa 5 ccm) bei geeigneter Temperatur bereitet und die Mengenverhältnisse nach jedesmaligem Zuschmelzen durch Wägung bestimmt. Danach wurde die Röhre mit einer zweiten als Luftmantel umgeben, in einem DEWARschen Gefäfs mit Alkohol oder Aceton und fester CO₂ abgekühlt, der Erstarrungsgang beobachtet und umgekehrt beim Aufschmelzen die Erwärmungskurve. Im Gemisch befand sich ein genaues Pentanthermometer bis -100° von BAUDIN, das 0.1° abzulesen gestattete. Weil die Flüssigkeit nur bis -90° gänzlich vom Cl-Br-Gemisch umgeben war, wurde durch Vergleich mit einem Toluolthermometer (von BAUDIN mit dem H-Thermometer verglichen) zwischen 0° und 50° die für den herausragenden Flüssigkeitsfaden des Petanthermometers anzubringende Korrektur unter genau denselben Umständen

¹ *Ann. Chim. Phys.* 32, 337.

² *Lieb. Ann.* 189 (1877), 206.

³ *Compt. rend.* 143, 282.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 47, 203.

der Versuche, sowohl bei Abkühlung als Erwärmung, bestimmt. Von -50° bis -90° , wo dieselbe Null war, wurde die Korrektur graphisch interpoliert.

Es wurde kein einziges Gemisch mit einem Schmelzpunkt gefunden; alle Kurven zeigten eine graduelle Erstarrung und Schmelzung. Der obere Punkt war mit guter Schärfe zu bestimmen, der untere nur bei kleinem Cl- oder Br-Gehalt (weniger als 10 Atomprozent).

Dazu fand ich beim Aufschmelzen als ziemlich zuverlässigen Anfangsschmelzpunkt die Temperatur, wobei das festgefrorene Thermometer zuerst wieder bewegt werden konnte.

Im allgemeinen stimmten diese Anfangsschmelzpunkte mit den nach der thermischen Methode bestimmten sehr befriedigend überein.

Tabelle.

Atom- proz. Cl	Anfangs- erstarrungspunkte in $^{\circ}$ a		End- erstarungspunkte in $^{\circ}$ b		Anfangs- schmelzpunkte in $^{\circ}$ c		End- schmelzpunkte in $^{\circ}$ d		Mittelwerte von a u. d b u. c korrigiert	
	beob.	korr.	beob.	korr.	beob.	korr.	beob.	korr.		
1.75	- 7.0	- 8.4	- 8.6	- 10.0	- 9.0	- 10.9	- 6.4	- 8.2		
	- 7.0	- 8.4	- 8.8	- 10.2	- 8.5	- 10.4	- 7.1	- 8.9	- 8.4	- 10.4
	- 6.7	- 8.1	- 8.7	- 10.1	- 8.7	- 10.6	- 6.4	- 8.2		
	- 6.7	- 8.1								
10.1	- 15.2	- 15.3					- 14.5	- 14.8	- 15.2 \pm	- 21.5
	- 15.5	- 15.6			- 21 bis	- 22	- 15.0	- 15.3		
	- 15.2	- 15.8								
	- 15.1	- 15.2								
20.7	- 21.0	- 22.9					- 20.8	- 23.1		
	- 21.1	- 23.0	- 38	- 39.5	- 38.2	- 40.0	- 20.5	- 22.8	- 22.9 \pm	- 40
	- 21.0	- 22.9					- 20.9	- 23.2		
							- 20.0	- 22.3		
37.8	- 39.3	- 40.8					- 20.3	- 22.6		
	- 39.0	- 40.5	- 54.8	- 55.8	\pm - 53.5	- 54.9	- 38.0	- 39.9	- 40.6	- 55.7
	- 38.6	- 40.1	- 55.5	- 56.5			- 39.1	- 41.0		
	- 39.0	- 40.5					- 39.3	- 41.2		
45.1	- 47.8	- 49.0					- 46.7	- 48.8		
	- 47.3	- 48.5			\pm - 64	\pm - 65	- 46.5	- 48.1	- 48.4 \pm	- 65
	- 47.2	- 48.4					- 47.0	- 48.6		
							- 46.5	- 48.1		
50.8	- 52.3	- 53.4								
	- 53.2	- 54.3	- 65	- 66	\pm - 64.5	\pm - 65.8				
	- 53.2	- 54.3	\hat{a}	\hat{a}			- 53.1	- 54.4	- 54.0 \pm	- 66
	- 52.3	- 53.4	- 66	- 67			- 53.2	- 54.5		
67.6	- 71.0	- 71.5					- 70.1	- 70.9		
	- 70.3	- 70.8	\pm - 81.5				- 69.4	- 70.2	- 70.4 \pm	- 81.5
							- 69.2	- 70.0		
							- 69.3	- 70.1		
						- 69.2	- 70.0			

Nr.	Atom- proz. Cl	Anfangs- erstarrungspunkte in °		Anfangs- schmelzpunkte in °		End- schmelzpunkte in °		Mittelwerte von a u. d b u. c korrigiert	
		a beob.	b korr.	c beob.	d korr.	e beob.	f korr.	g	h
8	76.2					-76.5	-77.0	-76.9	
						-76.3	-76.8		
						-76.5	-77.0		
						-76.2	-76.7		
						-76.5	-77.0		
9	81.2					-81.8	-82.2	-82.0	
						-81.6	-82.0		
						-82.0	-82.4		
						-81.4	-81.8		
						-81.3	-81.7		
10	80.0			-87	-95	-68	-76	-94.5	-77
				-85.5	-93.5	-70	-78		
				-86.5	-94.5				
11	89.4			-89.5	-97.5	-79.0	-87	-97	-87
				-89.0	-97.0	-77.5	-85.5		
						-80.0	-88.0		

Bemerkungen zur Tabelle.

Versuch 2 wurde mit einem Hg-Thermometer ausgeführt, welches eine andere Korrektur forderte, die wieder durch Vergleichen mit dem Pentanthermometer bis -100° gefunden wurde.

Bei den Konzentrationen von 67.6 Atomproz. Chlor und darüber wurden die Endschmelzpunkte ermittelt durch die Beobachtung des Verschwindens der letzten Krystalle.

Für die Zusammensetzungen 8 und 9 war die Aufsentemperatur mit Aceton und CO_2 nicht niedrig genug zu erhalten, um die Erwärmungs- und Abkühlungskurven vollständig beobachten zu können.

Die vollständigen Erwärmungskurven von 10 und 11 wurden mittels vorheriger Abkühlung in flüssiger Luft erhalten. Das Gemenge im Rohr mit Luftmantel wurde darin abgekühlt bis es ganz erstarrt war und dann im Alkohol- CO_2 -Bad die Erwärmung beobachtet. Zur Temperaturbestimmung diente das Pentanthermometer bis -200° , welches, mit dem genauen Pentanthermometer bis -100° verglichen, zwischen -80° und -90° 8° zu hoch zeigte.

b) Analytische Bestimmung der festen Phase.

Das Prinzip der Methode ist oben schon kurz mitgeteilt; praktisch ist sie auf verschiedene Weisen anzuwenden, abhängig von den besonderen Eigenschaften, welche jeden Stoff charakterisieren.

Beim System Chlor-Brom konnte nur mit zugeschmolzenen Glasgefäßen operiert werden; durch diese Bedingung blieb mir als einziges Trennungsmittel der koexistierenden Phasen das Zentrifugieren mit einer Capillare als Trennungswand. Diese Methode war schon mehrfach angewandt, u. a. in letzter Zeit von TERWOGT bei Gemengen von Brom-Jod.

Ein Glasgefäß wie Fig. 1 zeigt, enthielt in der einen Hälfte — ungefähr zur Hälfte gefüllt — eine bekannte Quantität eines Gemenges von bekanntem Gehalt. Es wurde auf eine solche Temperatur gebracht, daß eine kleine Menge, genügend für eine Analyse, als feste Phase anwesend war; durch Zentrifugieren wurde die Flüssigkeit durch die Capillare geschleudert und die Krystalle blieben auf der anderen Seite zurück; war die Trennung so vollständig möglich durchgeführt, so wurde die Capillare zerbrochen und die Zusammensetzung der Krystalle bestimmt. Eine absolute Trennung ist nicht zu verwirklichen infolge der durch Oberflächewirkung an den Krystallen hängenden Mutterlauge.

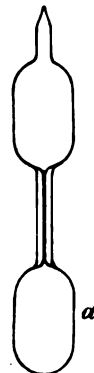


Fig. 1.

Die Bestimmung vom Cl-Gehalt in Gemengen von Cl und Br beruht auf der Eigenschaft dieser beiden Halogene, in freiem Zustande das Jod aus seinen Salzen (hier wurde KJ gebraucht) völlig auszufällen und seine Stelle zu vertreten.

Ein bekanntes Gewicht y des Gemenges wurde in so viel KJ-Lösung gebracht, daß alles ausgefällte Jod in Lösung ging; durch Titration mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung kennt man das Gewicht p des durch das Cl + Br in Freiheit gesetzten Jods; sei x das Gewicht des Chlors, so bestehen folgende Beziehungen zwischen x , y und p :

$$x = (79.96 p - 126.97 y) \frac{35.45}{126.97 (79.96 - 35.45)}$$

In Atomproz. berechnet gibt es:

$$\frac{100 + \frac{x}{35.45}}{\frac{p}{126.97}} \text{ Atomproz. Cl.}$$

Aus den Vorversuchen hatte sich schon ergeben, daß diese Methode bei meinen Stoffen nicht viel Resultate versprach. Die Krystalle waren so fein, daß sie nur durch eine sehr enge Capillare zurückgehalten wurden; es entstanden somit zwei neue Fehlerquellen: 1. blieb wegen der großen bezüglichen Oberfläche mehr Mutterlauge zwischen den Krystallen zurück und 2. konnte die Flüssigkeit nicht so schnell durch die sehr enge Capillare passieren, wodurch längeres Zentrifugieren gefördert wurde, welches das Konstantbleiben der Temperatur gefährdete.

Nach vielem Ausprobieren sind schliesslich einige Versuche mit ziemlich befriedigenden Resultaten gelungen.

Zum Konstanterhalten der Temperatur war die metallene Zentrifugenhülse mit Wolle bekleidet und mit Alkohol und fester Kohlensäure gefüllt, welches Gemisch beim Anfang des Zentrifugierens ein paar Grad kälter war als das Cl-Br-Gemenge; das Zentrifugieren geschah mit grosser Intensität und überhaupt wurden alle Handgriffe vor- und nachher mit der grösstmöglichen Geschwindigkeit ausgeführt.

Zum besseren Verständnis lasse ich die ausführliche Beschreibung eines Versuchs hier folgen. Es wurde bei diesen Versuchen zuerst das Chlor bei $\pm - 80^\circ$ im Gefäss kondensiert und nachher das Brom in berechneter Menge aus der Bürette zugefügt, weil es viel schwieriger ist eine bestimmte Quantität Cl kondensieren zu lassen.

Das Gefäss war noch mit einem Kupferdraht versehen, welcher gestattete, es ohne Berührung mit einem kleinen Haken schnell aus dem kalten Bade in die Zentrifuge und umgekehrt überzubringen.

Gefäss (zugeschmolzen) nebst Glasstab und Cl	26.895 g
" (leer) " "	26.130 "
	Chlor 0.765 g
Gefäss (zugeschmolzen) nebst Glasstab, Cl u. Br	38.210 g
" " " " und Cl	26.895 "
	Brom 11.315 g

14.4 Atomproz. Cl.

Das Gemenge wurde durch Zentrifugieren in die Hälfte *a* des Gefässes gebracht und das Ganze während dreiviertel Stunden in einem Bade von Alkohol und fester Kohlensäure gelassen.

Durch wiederholtes Ausprobieren war gefunden, dafs bei $- 18.0^\circ$ eine, dem Anschein nach genügende und nicht zu grosse Menge Krystalle beim Zentrifugieren hinterblieb. Die Temperatur des kalten Bades wurde also auf $- 18^\circ$ erhalten mit Schwankungen innerhalb eines halben Grades. Hatte das Gemenge die Temperatur des Bades angenommen, so wurde das Gefäss in die mit Alkohol von $- 20^\circ$ gefüllte Zentrifuge gebracht, diese gedreht bis die Krystalle in *a* augenscheinlich trocken waren und das Gefäss schnell in ein viel kälteres Bad getaucht, damit der Zustand sich fixierte, und die Dampfspannung klein genug würde um die Capillare ohne Verlust durchschneiden zu können; vor dem Öffnen wurde das Gefäss noch abgetrocknet und dann der Teil *a* mit der offenen Capillare nach

unten in ein gewogenes Wäageglas mit KJ-Lösung gestellt und dieses wieder gewogen.

Nachdem alles Chlor und Brom und das ausgefällte Jod gelöst waren, wurde a vorsichtig ausgespült, getrocknet und wieder gewogen. Es war somit das Gewicht y der Krystalle bekannt, durch Titration bekam man p und mittels Rechnung die Prozentzahlen.

Wäageglas mit a und Krystallen	64.819 g
„	56.553 „
a mit Krystallen	8.266 g
a trocken	5.853 „
Krystalle Cl + Br	2.413 g

Diese Menge war gröfser als ich wünschte und als für die Analyse notwendig war; im allgemeinen war es sehr schwierig, die Temperatur so zu regulieren, dafs man weniger, z. B. 0.5 g, Krystalle bekam. ТЕРВОГТ, der bei Zimmertemperatur und darüber seine Versuche ausführte, hatte dies auch bereits erfahren; bei den soviel schwieriger konstant zu erhaltenen niedrigen Temperaturen und den feinen Krystallen, welche, wenn in geringer Menge vorhanden, durch die Flüssigkeit mitgerissen wurden, war die Sache noch viel beschwerlicher.

Die KJ-Lösung bis 250 ccm verdünnt, mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert, ergab im Mittel 31.42 ccm $\frac{1}{10}$ norm. für 25 ccm, also war $p = 314.2 \times 0.012697$ g, x aus der Formel berechnet war 0.0814 g Cl, es bleibt also 2.332 g Br.

Diese beiden Zahlen von den totalen Massen Cl und Br abgezogen gibt die Zusammensetzung der flüssigen Phase, welche natürlich sehr wenig verschieden war von der Anfangszusammensetzung der totalen Masse.¹

Alles in Atomprozenten berechnet finden wir also bei -18° für die feste Phase 7.3 Atomproz. Cl und 92.7 Atomproz. Br, für die flüssige 24.6 Atomproz. Cl und 85.4 Atomproz. Br.

Untenstehende Tabelle gibt eine Übersicht aller auf diese Weise ausgeführten Versuche.

Versuche mit höherem Cl-Gehalt wurden nicht angestellt, weil die Fehler und Beschwerlichkeiten durch die niedrige Temperatur und die große Flüchtigkeit der Gemenge so sehr heranwuchsen, dafs es nicht lohnte, noch mehr Zeit und Mühe darauf zu verwenden.

¹ Die kleinen Mengen der Krystalle, welche durch die Capillare hindurchgeschleudert wurden, waren zu unbedeutend, um in Rechnung gezogen zu werden.

Tabelle.

Temperatur	Atomproz. Chlor	
	in den Krystallen	in den Mutterlaugen
- 18°	7.3	14.6
- 34.0 bis 34.5°	19.4	29.8
- 33.0 bis 33.5°	17.5	29.4

c) Zusammenstellung der Resultate.

In Fig. 2 sind die Mittelwerte der Schmelz- und Erstarrungspunkte (letzte Kolumne der Tabelle S. 367 und 368) und die ana-

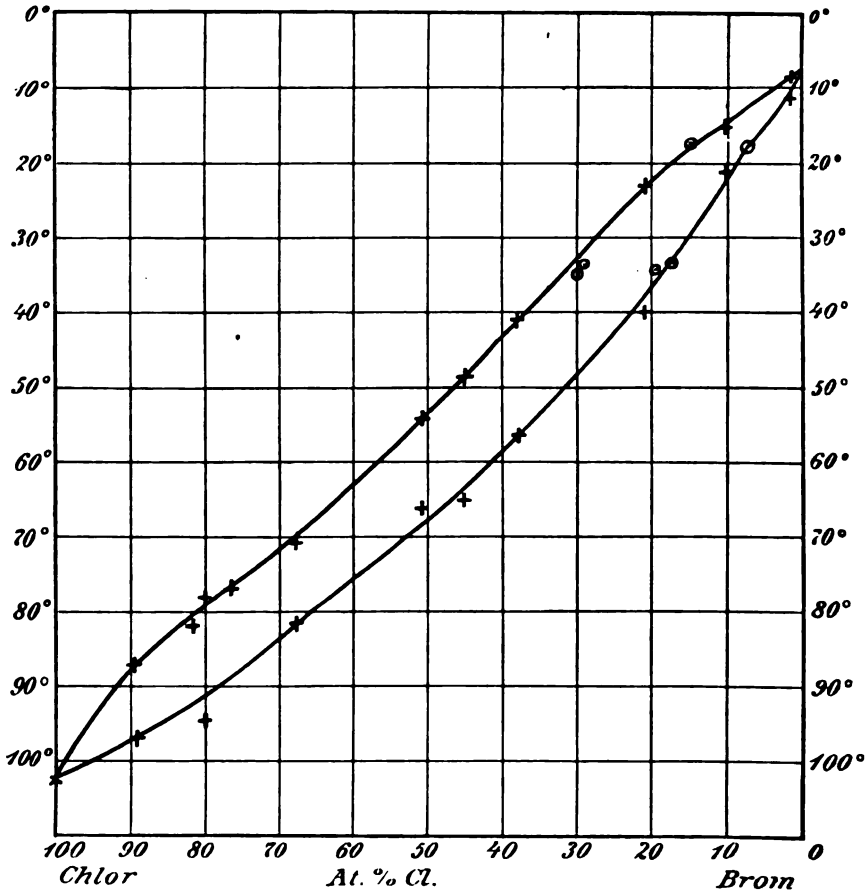


Fig. 2.

Schmelzpunkt des reinen Broms -7.3° früher von RAMSAY und YOUNG, später von TERWOERT bestimmt.

Schmelzpunkt des reinen Chlors -102°, siehe Tabellen LANDOLT und BÖRNSTEIN.

lytisch bestimmten Punkte graphisch dargestellt. Erstere sind mit +, letztere mit \odot angedeutet.

Die Schmelzkurve tritt uns in ihrer vollständigen Gestalt entgegen; sie besteht aus zwei Kurven: einer oberen, welcher die gefundenen Anfangserstarrungs- und Endschmelzpunkte in schöner Weise anliegen und einer unteren, deren Punkte, wie ich schon früher hervorgehoben habe, etwas weniger genau bestimmt werden konnten und infolgedessen auch nicht so schöne Übereinstimmung miteinander zeigten.

Die analytisch gefundenen Punkte schliessen sich in befriedigender Weise an den thermisch bestimmten an; zumal die Zahlen für die Krystalle, welche direkt bestimmt wurden, geben uns die Gewissheit, daß der untere Zweig sich tatsächlich so verhält, wie die Zeichnung es angibt.

Aus der Gestalt der Schmelzkurve geht hervor, daß Chlor und Brom eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen bilden und daß auch nicht die geringste Andeutung einer möglichen Verbindung, die eine Annäherung der beiden Kurven bei ihrer Zusammensetzung mit sich bringen müßte, vorhanden ist.

2. Die Siedepunktskurven.

Es wurde ein Apparat gebraucht, der prinzipiell übereinstimmt mit dem von ZAWIDSKI und HOLLMANN¹ und von ATEN eingerichtet wurde zum gleichzeitigen Sieden der Flüssigkeit und Abdestillieren des Dampfes; in derselben Form wurde es von TERWOGT gebraucht bei Gemengen von Jod und Brom.

Nachdem dieser Apparat unbrauchbar geworden war, wurde ein neuer mit einigen kleinen Änderungen geblasen, wodurch die Behandlung etwas vereinfacht wurde.

Fig. 3 (S. 374) zeigt den Apparat mit Vorlage.

Das zylinderförmige Gefäß, welches unten enger ausgezogen ist, um bei einem großen Dampfolum von ± 250 ccm nicht mehr als 30 ccm Flüssigkeit zu brauchen, hat im ziemlich weiten Halse einen Stöpsel genau eingeschliffen, woran ein enges Glasrohr geschmolzen ist, das zwei isolierte Platindrähte enthält, welche nahe am Boden herausragen und durch eine Spirale von sehr dünnem Platindraht (Durchmesser 0.1 mm) verbunden sind, die zur elektrischen Heizung diene. Neben diesem Glasrohr ist ein Häkchen an den Stöpsel

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 35 und 43.

geschmolzen zum Anhängen des Anschützthermometers. Durch das eingeschmolzene Seitenrohr *a* wurde der Dampf abdestilliert, es war mit einem Schliffstück an ein langes wieder vertikalgehendes Rohr verbunden, welches erst durch einen Kühler ging, und endete in die Vorlage, welche sich in einem DEWARschen Gefäßs mit Alkohol und fester CO_2 befand. Der knieförmig umgebogene Teil *a* war mit

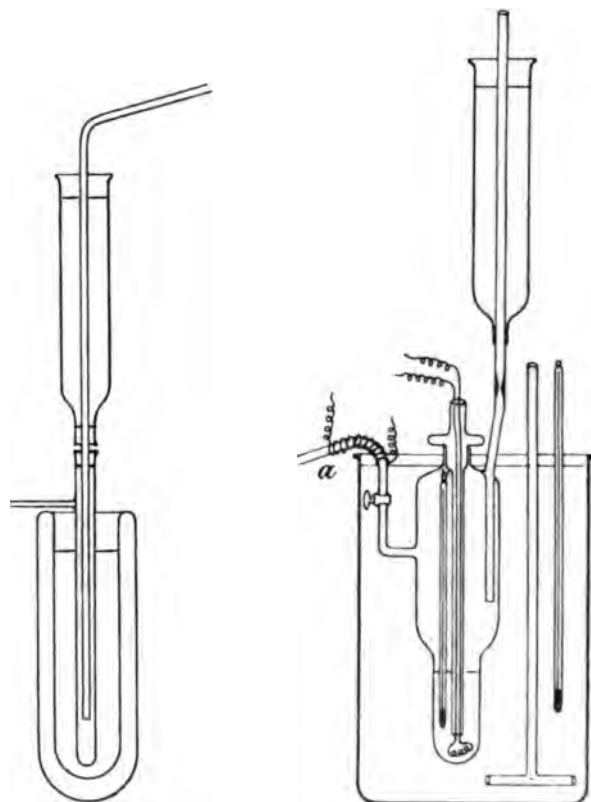


Fig. 3. Siedepunktapparat mit Vorlage.

Nickelindraht umwunden und wurde durch einen elektrischen Strom erwärmt, wenn der Siedepunkt über der Zimmertemperatur lag. Die vertikale Kühlröhre war oben im Gefäßs neben dem Stöpsel eingeschmolzen und durch ein Schliffstück mit dem eigentlichen Kühler verbunden; dieser, durch eine Wollbekleidung gegen Wärme geschützt, wurde ganz gefüllt mit Aceton und fester Kohlensäure, und durch wiederholtes Zufügen von neuer Kohlensäure beliebig lange Zeit auf -75° bis -85° erhalten; am oberen Ende war das Kühl-

rohr sowie die Vorlage noch durch ein Chlorcalciumröhrchen gegen eindringende Feuchtigkeit abgeschlossen.

Die Gemische wurden immer im Apparat selbst zubereitet. Das berechnete Volum Chlor war im voraus in einem Glasrohr, welches an einem Ende einfach zugeschmolzen, am anderen Ende zu einer feinen Capillare ausgezogen und dann zugeschmolzen war, kondensiert. Dieses Rohr wurde erst stark gekühlt (unter -33° , dem Siedepunkt des Chlors) und, nachdem die gewünschte Quantität Brom in den Apparat gebracht war, die capillare Spitze unter dem ebenfalls gekühlten Brom gegen die Glaswand abgestossen; unmittelbar strömte das Chlor mit grosser Geschwindigkeit heraus und wurde vom Brom unter geringer Wärmetönung aufgenommen. Der Apparat wurde dann durch den Stöpsel, woran das Anschützthermometer und die Platindrähte befestigt waren, geschlossen und der Kühler, im voraus mit der Kältemischung gefüllt, aufgesetzt.

Das Bad, worin der ganze Apparat bis zum Halse eingesenkt wurde, war für Temperaturen über 0° ein grosses mit Wasser gefülltes Becherglas, das mit Rührer und Thermometer versehen war und durch einen Argandbrenner erwärmt wurde; von $0-15^{\circ}$ wurde das Wasser mit Eis gekühlt und unter 0° ein kleineres Glas mit Alkohol und fester Kohlensäure als Bad gebraucht.

Nachdem noch die Vorlage mit *a* und die elektrische Leitung an die Pt-Drähte verbunden waren, konnte der Versuch anfangen.

Für die Siedepunkte unter 15° wurde der Strom durch zwei Akkumulatoren geliefert, für die höheren Siedepunkte durch 3 oder 4, weil dann der Strom stärker sein musste und überdies der Nickelindraht angeschlossen war; die Stromstärke betrug 0.3 bis 0.4 Ampère, durch einen verschiebbaren Widerstand wurde das Sieden reguliert.

Die Temperatur des Bades wurde $0.5-1^{\circ}$ über dem Siedepunkt gehalten. Kleine Schwankungen haben dabei keinen Einfluss, wenn die Temperatur nur nicht niedriger ist.

War das Gemenge einige Zeit im regelmässigen Sieden gewesen und die Temperatur konstant geworden, so wurde der Glashahn an *a* geöffnet und in $\frac{1}{2}-1$ Minute war genügend Dampf überdestilliert für zwei Analysen; während dieser Zeit stieg der Siedepunkt durch die Änderung des Chlorgehaltes der Flüssigkeit 0.2 bis 0.3° ; als den wahren Siedepunkt habe ich stets die mittlere Temperatur zwischen der beim Anfang und Ende des Destillierens abgelesenen, aufgegeben.

Sobald das Destillieren fertig und der Glashahn wieder geschlossen war, wurde der Strom geöffnet, die Vorlage entfernt und der Apparat abgekühlt.



Fig. 4.

Darauf wurden der Flüssigkeit sofort zwei Proben zur Analyse entnommen und, wenn noch Zeit war, auch der Vorlage zwei Dampfproben; war dazu keine Zeit mehr, so wurde das Rohr sofort zugeschmolzen und aufbewahrt bis es später unter Kühlung wieder geöffnet und die Proben herausgenommen wurden.

Das Entnehmen der Proben geschah nach einer Methode, die ATEN für die Analyse von Chlor-Schwefelgemische erfunden hatte.

Kleine gewogene Röhrrchen von der Form wie Fig. 4 zeigt, deren capillarer Stiel am unteren Ende offen war, wurden mit diesem Ende in die Flüssigkeit gestellt; sie waren immer so lang, daß das kleine Gefäß herausragte. Der Apparat wurde darauf geschlossen, mit der Wasserluftpumpe teilweise leeresogen und plötzlich wieder Luft zugelassen; dabei füllten sich die Röhrrchen zu ungefähr zwei Drittel mit der Flüssigkeit, sie wurden dann mit einem Glashäkchen herausgenommen, schnell in ein kaltes Bad gebracht, zugeschmolzen und wieder gewogen. Es war somit das genaue Gewicht der Probe bekannt, dieses variierte zwischen 150 und 450 mg.

Für die eigentliche Analyse wurde anfangs der capillare Stiel unter KJ-Lösung abgestoßen und durch sanftes Erwärmen das Chlor und Brom ausgetrieben. Bei Gemengen mit größerem Cl-Gehalt war der Druck so groß, daß die Flüssigkeit beim Öffnen herausspritzte und Verluste eintraten; ich habe die Röhrrchen deshalb später in dickwändigen Glasröhren mit KJ-Lösung eingeschmolzen, durch Schütteln zerbrochen sie dann und wurde das Cl + Br ohne Verlust in die Lösung aufgenommen.

Nach Ablauf der Reaktion wurden die Röhren geöffnet, der Inhalt ausgespült und durch Titration mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung die Menge des freigemachten Jods bestimmt und mit diesen Angaben die Zusammensetzung berechnet.

Wegen der Flüchtigkeit der beiden Komponenten war es nötig, beim Füllen der Analysenröhrrchen die Gemenge bis gerade über ihren Schmelzpunkt abzukühlen, auch dann wurde beim Wegsaugen der Luft noch Dampf mitgenommen, deshalb wurde der Raum, worin sich das Gemenge befand, nur 1—2 Sekunden mit

einer an der Pumpe verbundenen leeren Saugflasche in Verbindung gebracht, es entstand dann eine genügende Luftverdünnung und der Dampfverlust wurde zum Minimum reduziert.

Nach der Probenahme wurde das Gemenge in ein Glasrohr übergossen und dieses zugeschmolzen aufbewahrt.

Dieselben Gemenge wurden mehrere Male zur Siedepunktbestimmung verwendet und durch Zufügung von Cl oder Br die Zusammensetzung willkürlich geändert.

Tabelle.

Siedetemperatur	Atomprocente Chlor			
	in der Flüssigkeit	im Dampf	Mittelwerte Flüssigkeit	Mittelwerte Dampf
+ 58.7°			0	0
52.9°	2.54	15.80	2.4	15.8
	2.34	15.78		
51.2°	4.02	23.90	4.1	23.9
	4.17	23.92		
47.4°	4.5	32.8	4.4	32.8
	4.3			
42.9°	7.0	42.2	7.0	42.2
37.0°		53.96		54.0
		54.11		
38.1°	11.23	52.55	11.7	52.2
	12.20	51.83		
33.1°	15.54	67.65	15.3	67.9
	15.00	68.15		
29.8°	17.08	61.04	17.2	60.8
	17.25	60.61		
27.2°	19.60	75.2	19.5	75.2
	19.45			
12.5°	34.29	89.24	34.25	89.4
	34.22	89.64		
7.1°	39.4	90.1	39.4	90.1
	39.4	90.2		
+ 4.2°	42.26	92.2	42.4	92.1
	42.59	92.0		
- 5.9°	51.74	93.09	52.1	92.9
	52.41	92.61		
- 6.9°	53.55		53.8	
	54.01			
- 13.7°	62.99	94.88	63.1	94.5
	63.27	94.10		
- 33.6°			100	100

Das Volum betrug 25—30 ccm, welches mit einem Gewicht von 70—80 g übereinstimmte, je nachdem mehr oder weniger Chlor vorhanden war; es wurde ungefähr 1% der ganzen Masse abdestilliert, welches gestattete, die bestimmte Endkonzentration der Flüssigkeit als die zum Dampf gehörige zu betrachten.

In vorstehender Tabelle sind die gefundenen Werte zusammengebracht.

Die Zahlen der Tabelle habe ich in ein Temperatur-Konzentrationsdiagramm vereinigt und die gefundenen Punkte durch zwei Linien verbunden, welche uns die vollständigen Siedepunktskurven vorführen.

Die Anfangssiedepunkte passen auf sehr befriedigende Weise in eine Kurve, aber die Dampfpunkte zeigen in den mittleren Konzentrationen nicht unbeträchtliche Abweichungen.

Diese meine ich dadurch erklären zu können, daß das Gleichgewicht zwischen Dampf und siedender Flüssigkeit sich nicht rasch genug vollständig einstellte, d. h., daß das Gefäß nicht homogen mit demjenigen Dampf gefüllt war, der bei der Versuchstemperatur im Gleichgewicht mit der Flüssigkeit sein würde, sogar nachdem diese eine halbe Stunde (wie es bei den Versuchen immer geschah) im Sieden gewesen war. Daran ist gewiß der starke Unterschied in der Zusammensetzung der flüssigen und der Dampfphase schuld.

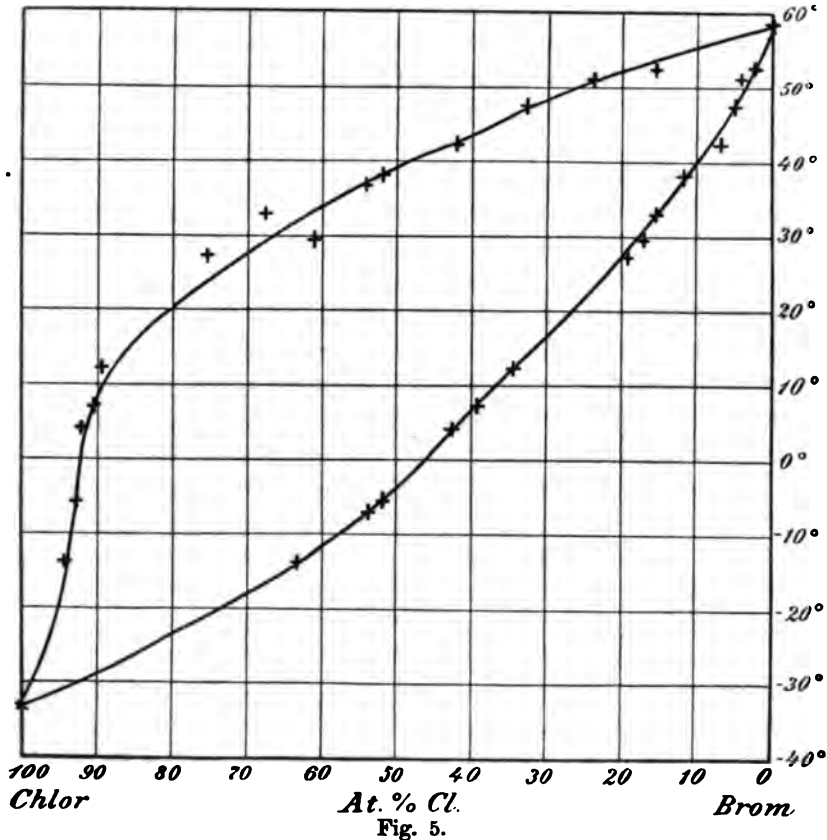
Einen Beweis dafür, wie schnell das Gleichgewicht des Dampfes gestört wurde, fand ich in der Beobachtung bei dem Versuch mit 19.5 Atomproz. Cl, daß, nachdem während 20 Sekunden Dampf abdestilliert war, welches im ganzen stets 40—60 Sekunden forderte, die Farbe des Dampfes im Gefäß heller wurde und der abgeführte Dampf also nicht unmittelbar mit Dampf von der Gleichgewichtszusammensetzung angefüllt wurde. Ich habe damals den Hahn schnell geschlossen, worauf sich die ursprüngliche Farbe nach ± 10 Minuten wieder hergestellt hatte und weiter destilliert wurde.

Bei den Dämpfen mit wenig oder sehr viel Chlor war dieser Farbenwechsel nie bemerkbar.

Obwohl man also einzelnen der gefundenen Zahlen eine absolute Genauigkeit nicht beilegen darf, so ist es doch unzweifelhaft, daß der Gang der Kurven im großen ganzen so ist, wie die Figur angibt.

Gemische mit kleinem Gehalt an Chlor liefern bereits Dämpfe mit viel größerem Chlorgehalt, welches vollkommen mit der viel größeren Flüchtigkeit des Chlors übereinstimmt und noch ein

Beweis ist für das Nichtbestehen einer Verbindung von Brom mit Chlor, wie aus den Schmelzkurven schon ersichtlich war.



3. Schlusfolgerungen.

Übersehen wir jetzt die Resultate der Versuche mit dem System Chlor-Brom, so erhellt zuerst mit großer Bestimmtheit aus den Gefrierpunktskurven, daß diese beiden Halogene im festen Zustande keine einzige Verbindung aufweisen, sondern nur eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen bilden.

Dadurch wird bereits sehr unwahrscheinlich, daß im flüssigen und Dampfzustande bestimmte Verbindungen bestehen sollten. Die Siedepunktskurven bestätigen diese Folgerung.

Die Frage nach dem Einfluß, welchen das Vorhandensein teilweise dissoziierter Verbindungen im flüssigen und gasförmigen Zustande auf die Gestalt der Dampfdruck- oder Siedekurven hat, wurde

zuerst von BAKHUIS ROOZEBOOM¹ ins Auge gefasst, später von demselben an Hand der Phasenlehre ausführlich beleuchtet.

Die Untersuchung von ATEN² über das System Schwefel und Chlor brachten ein erstes Beispiel, worin das Vorhandensein chemischer Verbindungen durch die Annäherung der beiden Dampfdruck- oder Siedekurven (Dampf- und Flüssigkeitskurve) zutage trat, und MEERUM TERWOGT konnte dadurch den Schluss ziehen, daß im System Brom-Jod eine Verbindung JBr, wiewohl stark dissoziiert, in Flüssigkeit und Dampf existierte, nachdem VAN LAAR³ mathematisch abgeleitet hatte, wie man annähernd aus den Dampfdruckkurven den Dissoziationsgrad berechnen konnte.

Betrachtet man nun in diesem Lichte die Siedekurven der Chlor-Bromgemische, so weichen dieselben gerade bei 50 Atomproz. am weitesten voneinander ab und es besteht demnach gar keine Andeutung in denselben für die Anwesenheit einer chemischen Verbindung BrCl, ebensowenig wie im festen Zustande.

Auch die Versuche von BORNEMANN stimmen mit meinem Befunde im großen und ganzen überein. Derselbe fand, daß eine Flüssigkeit, welche durch Einleiten von Chlor im Überschuss über Brom unter 0° bereitet war und 1 Br auf 1.1 äq. Cl (= 52 Atomproz. Cl) enthielt, bei 13° anfang zu sieden, wobei die Temperatur nach und nach gesteigert werden mußte, um die Flüssigkeit überzubringen und die Hälfte sich als reines Brom erwies. Eine Flüssigkeit von 52 Atomproz. Cl sollte nach meinen Kurven schon bei -5° sieden, also hatte sein Gemisch durch das Stehen an der Luft wahrscheinlich schon so viel Chlor verloren, daß es erst bei 13° siedete. Ein von ihm bei 12° hergestelltes Gemisch enthält nur 30 Atomproz. Cl, welches nach meiner Siedepunktskurve bei 16° einen Dampfdruck von einer Atmosphäre hat. Dies stimmt also auch ziemlich gut und es zeigt die Unmöglichkeit, bei dieser Temperatur und diesem Druck größeren Chlorgehalt zu bekommen.

Jetzt bleibt mir nur noch, die Behauptungen von THOMAS und DUPUIS⁴ zu entnerven. Sie brachten flüssiges Chlor mit Brom bei niedriger Temperatur zusammen und sagen dann, ohne jede Analysenangabe, daß BrCl geformt werde, welches imstande sei, noch mehr Chlor zu fixieren unter wahrscheinlicher Bildung von BrCl₂; die

¹ *Recueil* 4 (1885), 355. Heter. Gleichgew. II, S. 56 u. 76.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 54, 55.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 47, 129.

⁴ *Compt. rend.* 143, 283.

Formel dieser Verbindung müsse aber noch bestätigt werden, weil die Autoren keine analytische Methode haben finden können, welche zu sicheren Resultaten führte!

Es sei eine feste rote Masse bei $\pm -75^\circ$, welche etwas höher schmilzt und bei -19° siedet. Sie haben wahrscheinlich ein Gemenge von ± 70 Atomproz. Cl gehabt, das bei -75° teilweise fest ist und bei -19° siedet.

Weiter sagen sie, daß diese Verbindung sich weit unter 0° zersetzt; der flüssige Rest soll BrCl sein; wenn man, nachdem alle Chlorentwicklung aufgehört hat, energisch abkühlt, wird BrCl gegen -39° fest zu einer roten Masse. Nach meinen Bestimmungen muß sicherlich viel mehr Chlor entwichen sein, weil eine Mischung von 50 Atomproz. Cl nur unterhalb -47° anfängt zu erstarren.

Es wird ohne weitere Kommentare klar sein, wie gänzlich unbegründet ihre Schlusfolgerungen auf die Existenz der Verbindungen BrCl und BrCl_3 sind.

Ich meine, durch meine Untersuchungen völlig sichergestellt zu haben, daß jeder Beweis für die Existenz einer Verbindung im flüssigen und gasförmigen Zustande fehlt, während im festen Zustande eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen besteht.

Nachschrift.

Nachdem diese Arbeit vollendet war, erschien von P. LEBEAU¹ eine Abhandlung „Sur l'existence du Chlorure de Brome“, in welcher er zu demselben Schluß kommt wie ich im vorhergehenden Kapitel. Er hat nur die obere Schmelzkurve bestimmt, weshalb die Publikation dieser Arbeit nicht überflüssig scheint.

Das System Jod und Chlor.

1. Historisches.

Die Untersuchungen von STORTENBEKER haben sich vorzugsweise mit den Existenzbedingungen der festen Phasen J_2 , JCl_α , JCl_β und JCl_3 neben Lösung und Dampf beschäftigt. Speziell in seiner zweiten Abhandlung geht er überdies auf die Frage ein, inwieweit die Schmelzkurve des JCl_α Beweise gibt für die Existenz dieser Verbindung auch in den flüssigen Gemischen und kommt daraus zum Schluß, daß das flüssige JCl bei der Schmelztemperatur

¹ *Compt. rend.* 143, 589 und (wörtlich dasselbe) *Bull. Soc. Chim.* (3) 35, 1161 (1906); ausführlicher *Ann. Chim. Phys.*, Dez. 1906.

nur wenig dissoziiert ist, das JCl_3 dagegen sehr stark. Die späteren Betrachtungen¹ über den Einfluss, welchen eventuelle Dissoziation auf die Gestalt der Schmelzkurve der Verbindung hat, haben die Schlüsse nur bestätigen können.

Was die Beständigkeit des JCl im Dampfe anbetrifft, hatte er durch Analyse der Dämpfe bei 30° und 80° gefunden, dass nur ein kleiner Überschuss an Chlor im Dampf vorhanden war:

bei 30° im Mittel	51.1	Atomproz. Cl im Dampf
„ 80° „ „	52.1	„ „ „ „

Es war jedoch erwünscht, bei mehreren Mischverhältnissen die Zusammensetzung von Dampf und Flüssigkeit zu kennen, um die Gestalt dieser Kurven mit denjenigen der anderen Halogenenpaare vergleichen zu können.

Ich habe deshalb die Siedepunktskurven der J-Cl-Gemische, soweit es möglich war, bei 740 mm Druck bestimmt; eine Grenze tritt hier auf, wenn der Cl-Gehalt so groß geworden ist, dass sich festes JCl_3 abscheidet.

2. Die Siedepunktskurven.

Es war zuerst meine Absicht, die Siedekurven des Systems Jod-Chlor mit demselben Apparat zu bestimmen, den ich für das Chlor-Brom gebraucht hatte; dieser stellte sich aber bald als unbrauchbar heraus; wegen der dunklen Farbe des Dampfes war es selbst bei starker Beleuchtung unmöglich, das Thermometer abzulesen. Ich habe deshalb die Flüssigkeitskurve zuerst in einem einfachen Apparat bestimmt, worin das Thermometer nur durch eine dünne Dampf wand umgeben und bei starker Beleuchtung gut abzulesen war.

16—18 g des Gemisches füllten ungefähr zur Hälfte einen kleinen Kolben, mit engem Halse, der durch einen eingeschliffenen Stöpsel geschlossen war, und worein ein Anschützthermometer gerade passte; auf halber Höhe des Halses war ein Seitenrohr eingeschmolzen, das vertikal nach oben gebogen war und worein mit einem Schliffstück das Kühlrohr passte. Der Kolben war umgeben von einem Lampenglas, das auf einer durchbohrten Asbestplatte ruhte; unter dem Loche, auf $2\frac{1}{2}$ —3 cm Abstand befand sich der Mikrobrenner zum Erhitzen der Flüssigkeit; es waren noch Glasperlen in den Kolben

¹ Siehe die Zusammenstellung bei BAKHUIS ROOZEBOOM und ATEN. *Zeitschr. phys. Chem.* 53, 449 und die neuesten Versuche von KREMANN, *Monatshefte der Chem.* 1905 u. 1906.

gebracht zum Erleichtern des Siedens; eine kleine Flamme von ± 1 cm Länge genügte, um die Flüssigkeit im Sieden zu erhalten.

Das Kühlrohr war an seinem oberen Ende mit einem Apparat¹ zum Konstanthalten des Druckes unabhängig von Änderungen im Atmosphärendruck verbunden.

Alle Versuche, in diesem Kapitel beschrieben, auch diejenigen mit dem späteren Apparat sind bei einem Druck von 740 mm ausgeführt. Es wurden auf diese Weise die Anfangssiedepunkte von Flüssigkeiten mit 0–55 Atomproz. Chlor bestimmt.

Eine Beschwerde, welche schon bei Gemengen mit mehr als 10 Atomproz. Cl auftrat, war der Umstand, daß, wiewohl JCl_3 , wie auch STORTENBEKER schon gefunden hatte, auch im Dampf nur in geringem Maße dissoziiert ist, diese kleine Quantität schon genügte, um eine Fraktionierung des Dampfes zu bewirken, wodurch beim Sieden sofort kleine Mengen JCl_3 in den Kühler sublimierten, welche stark heranwuchsen mit dem Cl-Gehalt der Flüssigkeit, und wodurch die Siedetemperatur stets langsam stieg. Bei Gemengen mit weniger als 50 Atomproz. Cl war die Steigung gering, es wurde dann, wenn die Temperatur während ± 3 –5 Minuten annähernd konstant geworden war, das Thermometer abgelesen, gleich darauf die Flamme ausgedreht und, nachdem die Flüssigkeit abgekühlt war, eine Probe zur Analyse entnommen. Es wurde somit stets die Zusammensetzung, welche die Flüssigkeit bei der abgelesenen Siedetemperatur hatte, genau bestimmt.

Die Gemische wurden hergestellt durch Leiten von trockenem Chlor über reines Jod und durch einmaliges Wägen die Zusammensetzung annähernd bestimmt.

Reines Handelsjod wurde nach Verreiben mit KJ sublimiert und im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt.

Zur Probenahme und Analyse der Gemische gebrauchte ich kleine, an beiden Enden in eine lange Capillare ausgezogene Pipette; sie wurden vorher gewogen, durch Aufsaugen mit 150–300 mg der Flüssigkeit gefüllt, zugeschmolzen und wieder gewogen. Die Analyse geschah so wie beim Brom-Chlor durch Einführen in KJ-Lösung und Titration des Jods mittels Thiosulfat. Sei p die Anzahl Millimol. Jod und y das Gewicht des Gemenges in Milligrammen, dann berechnete sich das Gewicht x des Chlors nach:

¹ Für Beschreibung siehe АТЕН, *Zeitschr. phys. Chem.* 54, 55.

$$x = \frac{35.45}{126.97 - 35.45} (126.97 p - y)$$

und

$$\frac{x}{35.45} = \frac{126.97 p - y}{91.52 p} = \text{Atomproz. Chlor.}$$

Bei Gemengen mit mehr als 50 Atomproz. Cl sublimierte das JCl_3 in so großen Mengen in dem Kühler, daß die Zusammensetzung der Gemische sich schnell änderte und dementsprechend die Siedetemperatur mit ziemlicher Geschwindigkeit stieg. Es wurde bei diesen Gemischen nur sehr kurze Zeit gesiedet; nach dem Löschen der Flamme stieg dann das Thermometer noch $\frac{1}{2}$ — 1° ; ich habe deshalb die mittlere Temperatur zwischen der beim Löschen abgelesenen und der beim Nachsteigen des Thermometers angewiesenen als die richtige angegeben.

Die Flüssigkeit wurde dann schnell bis über ihren Erstarrungspunkt abgekühlt, damit die Zusammensetzung sich nicht mehr änderte. Obwohl die Genauigkeit dieser Punkte nicht so groß ist, wie die der Punkte unter 50 Atomproz. Cl, so stimmen die verschiedenen Versuche doch sehr befriedigend überein, wie aus der Tabelle und der graphischen Vorstellung (S. 377) ersichtlich ist.

Der Endpunkt der Flüssigkeitskurve, wo diese anschließt an die Schmelzkurve des JCl_3 , wurde aus den Beobachtungen von STORTENBEKER abgeleitet; er liegt für 740 mm Druck bei 63.5° und 61.2 Atomproz. Cl in der Lösung. Es ist ein Punkt, wo 3 Phasen nebeneinander im Gleichgewicht sind: nämlich fest JCl_3 , flüssig 61.2 Atomproz. Cl + 38.8 Atomproz. J und gasförmig 88 Atomproz. Cl + 12 Atomproz. J.

Letzterer Wert wurde ebenfalls aus den Zahlen von STORTENBEKER durch Interpolation berechnet.

Nachstehende Tabelle enthält die Resultate der Versuche.

Mit dieser Flüssigkeitskurve als Grundlage wurde zur Bestimmung der Dampfcurve fortgeschritten. Einige Versuche mit dem beim Chlor-Brom beschriebenen Siedeapparat angestellt, gaben unbefriedigende Resultate wegen der durch das Sieden verursachten Änderung der Zusammensetzung und wegen des langsamen Einstellens des Gleichgewichts zwischen Dampf und Flüssigkeit.

Daher wurde das Sieden aufgegeben und ein anderer Apparat angefertigt, womit es möglich war, bei einer bestimmten Temperatur vorgewärmte Luft durch die Flüssigkeit zu saugen und den so mitgeführten Dampf aufzufangen und zu analysieren.

Tabelle.

Druck 740 mm			
Siedetemperatur ¹ in °	Atomproz. Cl in der Flüssigkeit	Siedetemperatur in °	Atomproz. Cl in der Flüssigkeit
184	0	103.5	47.76
149.4	9.3	100.9	48.65
132.5	16.84	100.7	48.44
120.5	23.05	98.0	49.63
120.8	23.57	97.4	49.97
114.2	30.94	89.2	51.29
114.7	30.23	84.2—85.2	51.24
113.8	32.94	81	52.7
111.8	39.15	75.5	54.3
107.0	45.74	74	54.8
104.3	47.60	63.5	61.2
103.9	47.61		

Figur 6 zeigt den Apparat.

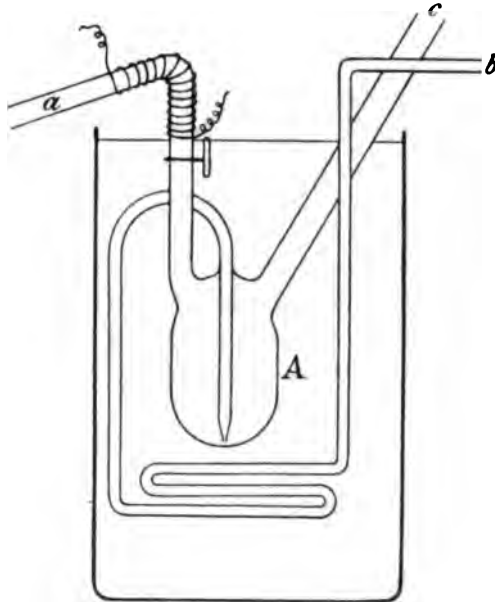


Fig. 6.

Das Gefäß *A* mit einem Inhalt von ± 40 ccm enthielt 55—60 g eines Gemisches, dessen Zusammensetzung genau bestimmt wurde;

¹ Der Siedepunkt für reines Jod bei diesem Druck wurde abgeleitet aus den Bestimmungen von RAMSAY und YOUNG. *Chem. Soc.* 49 (1886), 453.

der Siedepunkt dieses Gemisches wurde aus der Siedepunktkurve abgelesen und das Ölbad $\frac{1}{2}$ — 1° höher erhitzt. Der Kühler mit einem Schliffstück an *c* verbunden und mit Eis versehen, war an seinem oberen Ende in Verbindung mit der konstanten Druckeinrichtung; das Seitenrohr *a*, zur Abfuhr des Dampfes und mit elektrischer Heizung versehen, war mit einem mit KJ-Lösung gefüllten und vorher gewogenen LIEBIGSchen Apparat verbunden, welchem ein ebenfalls gewogenes Chlorcalciumröhrchen folgte, das mit der Wasserluftpumpe verbunden war; das spiralförmige Rohr *C* (in der Figur schematisch angegeben) diente zur Luftzufuhr.

Kurz gefast wurde also annähernd bei der Siedetemperatur des Gemisches (wegen dem Verlust an JCl_3 , das wieder in den Kühler sublimierte, wurde die Temperatur etwas höher genommen als mit der Anfangskonzentration übereinstimmte) Dampf aus dem Innern der Flüssigkeit abdestilliert, also wahrscheinlich mit ihr im Gleichgewicht.

Um die Änderung der Zusammensetzung so viel wie möglich zu reduzieren wurde der Apparat nur kurze Zeit, ± 15 Minuten, in dem vorher auf die Siedetemperatur erhitzten Ölbad gelassen und dann sofort Dampf herausgesogen; dazu wurde der Kühler abgeschlossen, an *a* gelinde gesogen und der Glashahn in *a* kurze Zeit geöffnet; in 10—15 Sekunden war die Destillation abgelaufen und 500 bis 700 mg Dampf überdestilliert. Es wurden darauf das Chlorcalciumröhrchen und der LIEBIGSche Apparat (dieser verschlossen) gewogen und der aufgefangene Dampf analysiert. Ebenfalls wurde eine Probe der Flüssigkeit entnommen und analysiert.

Es stellte sich hierbei heraus, dafs auch jetzt noch die Konzentrationsänderungen ziemlich beträchtlich waren; daher wurde nach der Destillation die Flüssigkeit so schnell wie möglich abgekühlt und die nach dem Versuch bestimmte Zusammensetzung als die zum Dampf gehörige betrachtet und dementsprechend in die graphische Vorstellung eingetragen.

Nur bei den zwei letzten Versuchen, mit mehr als 50 Atomproz. Cl, wurde der Mittelwert genommen, weil hierbei auch nach der Dampfantnahme noch JCl_3 entwichen war. — Die Genauigkeit von diesen beiden Versuchen konnte wegen dem steilen Verlauf der Flüssigkeitskurve zwischen 50 und 55 Atomproz. Cl nicht grofs sein.

Die beträchtlichen Unterschiede in der Damp fzusammensetzung und der Siedetemperatur in Betracht genommen, welche sehr kleine

Änderungen der Flüssigkeitszusammensetzung schon mit sich führten, macht die Ergebnisse jedoch ziemlich befriedigend.

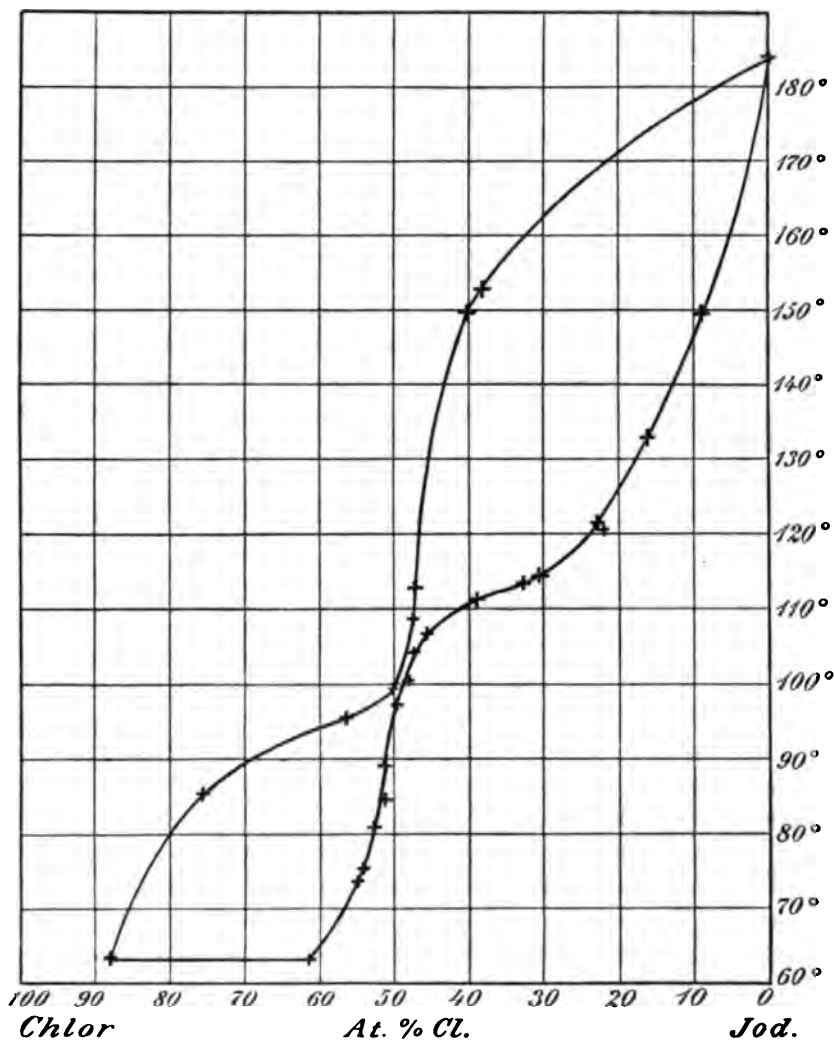


Fig. 7.

Übersehen wir jetzt die Resultate der gesamten Versuche, in der graphischen Vorstellung, Fig. 7, niedergelegt, so ergibt sich, daß das flüssige JCl nicht nur bei 27°, wie STORTENBEKER aus der Schmelzkurve bewiesen hat, sondern auch bei etwa 100° und überdies im Dampfzustande bei dieser Temperatur nur sehr schwach

Tabelle.

Temperatur des Bades in °	Atomproz. Chlor		
	in der Flüssigkeit		im Dampf
	vorher	nachher	
153		8.0	38.24
148.5		9.1	41.09 und 40.09
114	35.1	33.4	47.0
107	44.9	43.04	47.3
98.5	49.60	49.17	50.0
85.5	52.46	50.7	75.8
95.5	50.88	50.02	56.7

dissoziiert ist. — Das starke Auseinanderweichen der Kurven bei zunehmendem Überschuss an Chlor oder Jod ist die natürliche Folge des grossen Unterschiedes zwischen den Siedepunkten von JCl einerseits und J_2 andererseits.

Die Frage nach der Dissoziation des JCl_3 -Dampfes ist jetzt so zu beantworten, dass dieser sich völlig in $JCl + Cl_2$ zerlegt.

Übersicht der Verhältnisse aller Halogenenpaare.

Wir sind jetzt über die Eigenschaften der Halogenenpaare Jod-Chlor, Jod-Brom und Brom-Chlor völlig aufgeklärt, ausserdem ist in den letzten Jahren durch Arbeiten von MOISSAN¹ und seinem Schüler LEBEAU² und von den Engländern GORE,³ MAC IVOR⁴ und PRIDEAUX⁵ das Verhalten vom Fluor zu den anderen Halogenen bekannt geworden.

MOISSAN hat gefunden, dass Fluor, im Überschuss über trockenes Jod geleitet, sich damit zu einer farblosen Flüssigkeit von der Formel JF_5 vereinigt, welche bei $+8^\circ$ fest wird und bei 97° unverändert siedet; erst zwischen 400 und 500° zersetzt sich der Dampf; mit Wasser entstehen J_2O_5 und HF .

LEBEAU hat Fluor über Brom geleitet und erhielt eine ebenfalls farblose Flüssigkeit, die bei 5° fest wurde und bei 130 bis

¹ *Compt. rend.* 135, 563.

² *Compt. rend.* 141, 1018; 143, 425 und *Ann. Chim. Phys.* [8] 9, (1906), 241.

³ *Chem. News.* 24, 291.

⁴ *Chem. News.* 32, 239.

⁵ *Journ. Chem. Soc.* 1906, 316.

140° siedete, also höher als die beiden Komponenten. Bei der Analyse fand er die Zusammensetzung FBr_3 . Sie scheint weniger stabil zu sein als JF_5 , denn sie raucht an der Luft und färbt sich dabei orange-gelb; überdies ist sie fast ebenso reaktionsfähig wie das Fluor selbst.

Mit Jod wird unter Glüherscheinungen das Brom ersetzt und es entsteht $JF_5 + Br$.

Zuletzt hat LEBEAU noch Fluor und Chlor bei niedriger Temperatur (unterhalb -40°) in verschiedenen Verhältnissen zusammengebracht und weiter abgekühlt; von MOISSAN war früher schon gefunden, daß sie sich bei höherer Temperatur nicht verbinden; auch bei dieser niedrigen Temperatur lösten sie sich gegenseitig wohl in allen Verhältnissen, aber eine Verbindung war nicht zu isolieren. Bei Abkühlung von stark fluorhaltigen Mischungen krystallisierte unter Entweichen des Fluors fast reines Chlor.

Die Engländer GORE und MAC IVOR befaßten sich nur mit der Bereitung und Untersuchung von JF_5 , PRIDEAUX bereitete auch BrF_3 ; alle kamen zu denselben Resultaten wie MOISSAN, weshalb ich nicht weiter darauf eingehen will. Nur möchte ich bemerken, daß eine zusammenfassende Untersuchung über die ganze Reihe der Schmelz- und Siedepunkte der Gemische von F mit Cl, Br und J nicht überflüssig wäre, um sicherzustellen, daß es nicht mehr Verbindungen als die angegebenen gibt und inwieweit dieselben auch in flüssiger und Dampfform existieren.

Soweit unsere Kenntnisse reichen, sind wir jedoch imstande, einen Überblick über das Verhalten aller Halogenenpaare zu geben und wollen dazu die bekannten Daten zusammenstellen und in ihrem Zusammenhang näher betrachten.

Jod	dunkelviolet bis schwarz
	F^1 113.6°—113.8°, S 185.5°, SG 4.95;
	mit Brom:
JBr	dunkel bis schwarz
	F scharf 40—41°, S \pm 116°, D größtenteils dissoziiert, SG 4.416,
	$J_f + Br_f = JBr_f + 1.2 \text{ cal};$ (BERTHELOT)

¹ F = Schmelzpunkt.
S = Siedepunkt.

SG = Spec. Gewicht.
D = Dampf.

f = fest.
fl = flüssig.
g = gasförmig.

	mit Chlor:
JCl	dunkel rotbraun F scharf 27.2°, S 97.4°, SG. 3.2, D wenig dissoziiert, $J_r + Cl_g = JCl_r + 5.8 \text{ cal}$; (THOMSEN)
JCl₃	orange F 101° bei 16 Atm. Druck, sehr flüchtig, D total dissoziiert, SG 3.11; $JCl_a + Cl_g = JCl_{3r} + 15.6 \text{ cal}$ $J_r + Cl_{3g} = JCl_{3r} + 21.5 \text{ cal}$; (BERTHELOT)
	mit Fluor:
JF₅	farblos F 8°, S 97°, D bei 400—500° dissoziiert, SG 3.5;
Brom	braun F - 7.3°, S 58.7°, SG 3.187;
	mit Chlor:
	Keine Verbindung. — Mischkrystalle. $Br_a + Cl_g = BrCl_a + 0.7 \text{ cal}$; (BERTHELOT)
	mit Fluor:
BrF₃	farblos F 5°, S 130—140°, D wahrscheinlich dissoziiert;
Chlor	gelb F - 102°, S - 33.6°, SG _a 1.47 bei 0°;
	mit Fluor:
	Keine Verbindung, keine Mischkrystalle, flüssig mischbar;
Fluor	farblos (flüssig blafs gelb) F - 223°, S - 187°.

Es fällt sofort auf, dass nur diejenigen der Halogene stabilere Verbindungen einzugehen vermögen, welche im System der Elemente und daher auch in Eigenschaften sich nicht sehr nahe stehen.

Jod und Fluor, welche sich im System in der größten Entfernung befinden und in allen ihren elementaren Eigenschaften große Unterschiede aufweisen, bilden die meist stabile Verbindung JF₅, welche die einzige bis jetzt bekannte unverändert destillierbare

ist, und worin die Eigenschaften der beiden Komponente: Farbe des Jods, Flüssigkeit und große Reaktionsfähigkeit des Fluors sich gegenseitig am meisten beeinflusst haben.

Das Jod vertritt hier die Stelle eines Metalles; nach der Theorie von ABEGG¹ über die polare Natur der Elemente bindet es hier mit seinen fünf schwachen positiven Valenzen das stark negative einwertige Fluor.

Jod und Chlor, welche sich schon viel näher stehen, haben noch die Eigenschaft, zwei Verbindungen zu geben. JCl_3 , welches im Dampf total dissoziiert ist und sich in Flüchtigkeit mehr dem Chlor nähert, und JCl , welches nicht unverändert destillierbar ist (also schwächere Verbindung als JF_5) und im ganzen Charakter dem Jod nahe steht.

Das JBr wäre vielleicht noch am besten aufzufassen als ein Übergang zwischen Mischkrystall und Verbindung; seine Eigenschaften als Schmelz-, Siedepunkt, Dichte, Farbe liegen zwischen denen seiner beiden Komponenten, mit welchen es kontinuierliche Reihen Mischkrystalle gibt. Es formt einen natürlichen Übergang zu den Gemengen von Chlor und Brom, welche nur noch Mischkrystalle bilden, ohne den scharfen Schmelzpunkt bei der Zusammensetzung von 50 Atomproz. Cl.

Interessant in dieser Hinsicht ist die Vergleichung der Siedekurven von den Systemen Jod-Chlor, Jod-Brom und Brom-Chlor. Die Kurven beim JCl , fast ganz einander berührend, weichen beim JBr schon beträchtlich auseinander und bilden bei 50 Atomproz. Br und Cl den größten Abstand. Auch hier hat man also einen allmählichen Übergang von der stabilen Verbindung über die dissoziierte Verbindung zu den Mischkrystallen.

Aus den Unterschieden zwischen Jod-Brom- und Brom-Chlor-Gemengen scheint es gerechtfertigt, den Schluss zu ziehen, dass Cl und Brom sich in ihren elementaren Eigenschaften näher stehen als Jod und Brom; oder, wie ABEGG² es ausdrückt, mehr homöopolar sind.

Brom und Fluor, welche weiter auseinander stehen als Brom und Chlor und weniger weit als Jod und Fluor, bilden die Verbindung BrF_3 , worüber nur soviel bekannt ist, dass man sagen kann, dass sie weniger stabil ist als JF_5 . Schliesslich haben wir noch das

¹ *Z. anorg. Chem.* 39, 344.

² *Z. anorg. Chem.* 50, 309.

Paar Chlor und Fluor, welche sich wieder sehr nahe stehen und keine Verbindung bilden und sogar, wie es scheint, keine Mischkrystalle.

Es scheint demnach, wie aus untenstehender Aufzählung ersichtlich ist, daß zwischen zwei aufeinanderfolgenden Halogenen das Verbindungstreben zwischen F und Cl am kleinsten, zwischen Br und J am größten ist.

Fluor und Chlor, weder Verbindung noch Mischkrystalle,
wahrscheinlich ein Eutektikum;

Chlor und Brom, nur Mischkrystalle;

Brom und Jod, Mischkrystalle und Verbindung.

Amsterdam, Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Dezember 1906.

Über Vanadinselenverbindungen.¹

Von

WILHELM PRANDTL und FRITZ LUSTIG.

Im Verlaufe einer größeren Untersuchung, welche der eine von uns vor längerer Zeit begonnen, und welche die Darstellung von Verbindungen höherer Ordnung zwischen den Oxyden vom Typus RO_2 mit solchen vom Typus R_2O_5 zum Ziele hat², gingen wir daran, Verbindungen darzustellen, welche Selendioxyd, SeO_2 , und Vanadinpentoxyd, V_2O_5 , enthalten. Derartige Verbindungen (wie überhaupt Vanadinselenverbindungen) waren bis dahin nicht bekannt; ihre Darstellung war für uns von um so größerem Interesse, als einestheils Verbindungen, welche Vanadinsäure und schweflige Säure enthalten, wenigstens aus sauren Lösungen, nicht darstellbar sind,³ und anderenteils das Tellurdioxyd in seinem ganzen chemischen Verhalten dem Zinndioxyd viel näher steht als den Dioxyden seiner Homologen Schwefel und Selen.

Selendioxyd und Vanadinpentoxyd vereinigen sich miteinander in saurer Lösung leicht und in verschiedenen Verhältnissen zu gut krystallisierten Verbindungen höherer Ordnung. Eine von diesen enthält außer SeO_2 und V_2O_5 nur Wasser; sie wurde deshalb als vanadinselenige Säure bezeichnet. Die übrigen enthalten außerdem noch Alkalimetalle oder Ammonium, also basenbildende Oxyde vom Typus R_2O ; sie werden im folgendem als vanadinselenigsaure Salze oder Vanadinselenite bezeichnet und nach ihrer Farbe als rote, gelbe oder orangefarbene unterschieden. In keinem von diesen

¹ Eine vorläufige Mitteilung über diesen Gegenstand erschien in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38 (1905), 1307.

² Vergl. W. PRANDTL, Verbindungen höherer Ordnung zwischen den Oxyden RO_2 und R_2O_5 . Habilitationsschrift. München 1906.

³ Vanadinsäure wird in saurer Lösung durch schweflige Säure zu Vanadylsalz reduziert.

Salzen ist das Verhältnis zwischen SeO_2 und V_2O_5 dasselbe wie in der vanadinselenigen Säure.

1. Die vanadinselenige Säure, $4\text{SeO}_2 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{aq.}$,

kann auf verschiedenen Wegen erhalten werden; stets ist das Verhältnis zwischen SeO_2 , V_2O_5 und dem fester gebundenen Wasser dasselbe, nämlich 4 : 3 : 4. Der Gehalt an locker gebundenem Wasser kann 2, 6 oder 10 Moleküle betragen.

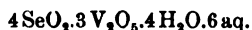
Die vanadinselenige Säure bildet sich

a) durch direkte Vereinigung von Vanadinpentoxyd mit Selendioxyd in wässriger Lösung. — Wenn man pulverförmiges Vanadinpentoxyd (dargestellt durch Rösten von Ammoniummetavanadat) mit einer wässrigen Lösung von überschüssiger seleniger Säure zusammenrührt und dann erwärmt, nimmt die anfangs dünnflüssige Masse eine kleisterähnliche Beschaffenheit an, und nach längerem Kochen enthält die Flüssigkeit lauter goldglänzende, flimmernde Krystallblättchen, die sich bei weiterem Eindampfen zu einer dunkelroten Flüssigkeit lösen. Beim Erkalten scheidet diese Lösung einen Krystallbrei aus, der aus überschüssiger seleniger Säure und aus vanadinseleniger Säure besteht. Auf Zusatz von Wasser erhält man wieder die flimmernden Blättchen, die sich sehr schwer abfiltrieren und auswaschen lassen. Da sie in Wasser nur sehr wenig löslich sind, wurden sie durch Dekantieren gewaschen, dann auf Ton abgeprefst und an der Luft getrocknet.

Die so dargestellte vanadinselenige Säure ist, ebenso wie die auf andere Weise erhaltenen Proben, ein gelbrotes, sehr fein krystallinisches, doppelbrechendes Pulver, das aus lauter kleinen, goldglänzenden Schüppchen besteht. Sie ist in Wasser mit gelber Farbe nur sehr wenig löslich und läßt sich daraus unverändert umkrystallisieren. Erhitzt man aber die wässrige Lösung andauernd zum Sieden, so zersetzt sie sich unter Abscheidung von flockiger rotbrauner Vanadinsäure, während selenige Säure in Lösung bleibt. Erhitzt man die vanadinselenige Säure für sich, so gibt sie zunächst (unter 100°) das schwächer gebundene Wasser ab, wobei sie sich, ohne ihren Glanz zu verlieren, etwas heller färbt. Bei stärkerem Erhitzen entweicht nochmals Wasser, dann Selendioxyd und zuletzt bleibt reines Vanadinpentoxyd zurück.

Analyse einer vanadinselenigen Säure, die aus 2 g V_2O_5 und 30 g SeO_2 nach a) dargestellt und einmal umkrystallisiert worden war:

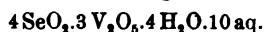
Angew. Substanz 0.2428 g. — Gefunden: Se 0.0666 g; V_2O_5 0.1135 g.
 Angew. Substanz 0.1526 g. — Gef.: Wasserverlust bei 100°: 0.0139 g.



			Gefunden:	
4SeO ₂	444.8	37.95 %	38.51 %	
3V ₂ O ₅	547.2	46.68	46.75	
4H ₂ O	72.06	6.15	5.63 (Diff)	
6aq	108.09	9.22	9.11	
	1172.15	100.00 %	100.00 %	

Analyse einer vanadinselenigen Säure, die aus 5 g V_2O_5 und 5 g SeO_2 dargestellt worden war.

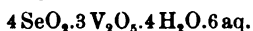
Angew. Substanz 0.7528 g. — Gefunden: Se 0.1914 g; V_2O_5 0.3286 g.
 Angew. Substanz 0.6882 g. — Gef.: Wasserverlust bei 100°: 0.1040 g;
 Glührückstand (V_2O_5) 0.2980 g.



			Gefunden:	
4SeO ₂	444.8	35.75 %	35.70 %	
3V ₂ O ₅	547.2	43.98	43.80	43.65
4H ₂ O	72.06	5.79	—	
10aq	180.15	14.48	15.11	
	1244.21	100.00 %		

β) aus Vanadinselenensäure und Salzsäure. — Wenn man die gelbbraune Lösung von Vanadinpentoxyd (1 g) in Selensäure (10 g) mit Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, so scheiden sich unter gleichzeitiger Entwicklung von Chlor gelbrote, sehr kleine Krystalle von vanadinseleniger Säure aus.

Angew. Substanz 0.4138 g. — Gefunden: Se 0.1104 g; V_2O_5 0.1937 g.
 Angew. Substanz 0.2436 g. — Gef.: Wasserverlust bei 100°: 0.0227 g.
 Angew. Substanz 0.5776 g. — Gefunden: Se 0.1572 g; V_2O_5 0.2697 g.
 Angew. Substanz 0.9550 g. — Gefunden: Se 0.2584 g.



			Gefunden:		
4SeO ₂	444.8	37.95 %	37.46	38.21	37.99 %
3V ₂ O ₅	547.2	46.68	46.81	46.69	
4H ₂ O	72.06	6.15	—		
6aq	108.09	9.22	9.32		
	1172.15	100.00 %			

γ) aus den wässerigen Lösungen der roten und gelben Alkalivanadinselenite (siehe unten) beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure. — Versetzt man die konzentrierte Lösung des roten Ammoniumvanadinselenites $5SeO_2 \cdot 6V_2O_5 \cdot 4(NH_4)_2O \cdot 13H_2O$ (siehe S. 397) mit verdünnter Schwefelsäure, so wird die

dunkelrote Flüssigkeit heller und scheidet nach einiger Zeit einen orangefarbigem flockigen Niederschlag aus. Dieser wurde nach 24-stündigem Stehen abgesaugt und auf Ton an der Luft getrocknet.

Angew. Substanz 0.8600 g. — Gefunden: Se 0.2498 g; V_2O_5 0.4262 g.

Angew. Substanz 0.4808 g. — Gef.: Wasserverlust bei 105°: 0.0138 g;
Glührückstand (V_2O_5) 0.2390 g.

Angew. Substanz 0.6424 g. — Gefunden: Se 0.1854 g; V_2O_5 0.3186 g.

$4SeO_2 \cdot 3V_2O_5 \cdot 4H_2O \cdot 2aq.$			
			Gefunden:
4 SeO_2	444.8	40.43 %	40.78 40.52 %
3 V_2O_5	547.2	49.74	49.56 49.71 49.60
4 H_2O	72.06	6.55	—
2 aq	36.08	3.28	2.87
	1100.09	100.00 %	

Beim Liegen im Schwefelsäureexsikkator verfärbt sich die Säure unter Wasserabgabe und wird schmutzig hellgelb. Ein derartiges Präparat (gleichfalls aus dem roten Ammoniumsalz erhalten) zeigte folgende Zusammensetzung:

Angew. Substanz 0.3950 g. — Gef.: Wasserverlust bei 100°: 0.0108 g = 2.73 %. Glührückstand 0.1978 g = 50.08 % V_2O_5 .

Angew. Substanz 0.7324 g. — Gefunden: Se 0.2164 g = 41.48 % SeO_2 .

Bei einem anderen Versuche wurde das gelbe Ammoniumvanadinselenit $3(V_2O_5 \cdot SeO_2 \cdot (NH_4)_2O) \cdot 2H_2O$ (siehe S. 405) in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Aus der hellgelben Lösung schied sich nach ungefähr 2 Tagen ein orangegelber flockiger Niederschlag aus, der nach weiterem einwöchigem Stehen abgesaugt und auf Ton an der Luft getrocknet wurde.

Angew. Substanz 0.4776 g. — Gefunden: V_2O_5 0.2214 g; Se 0.1282 g.

Berechnet für $4SeO_2 \cdot 3V_2O_5 \cdot 4H_2O \cdot 6aq$:		Gefunden:
SeO_2	37.95 %	37.69 %
V_2O_5	46.68	46.36

2. Vanadinselenigsäure Salze.

Die vanadinselenige Säure löst sich leicht in Ammoniak und in ätzenden Alkalien auf. War die zum Lösen zugesetzte Menge des Alkalihydroxydes hinreichend, um die Lösung alkalisch zu machen, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, aus der sich beim Verdunsten farblose Krystalle ausscheiden, die aus einem Gemenge von Alkalinanat und Alkaliselenit bestehen. War dagegen die Menge des Alkalihydroxydes nicht ausreichend, um die vanadin-

selenige Säure völlig zu neutralisieren, oder setzt man zu der alkalischen farblosen Lösung alsbald Essigsäure hinzu, so erhält man je nach Konzentration und Temperatur orangegelbe bis tiefgelbrote Lösungen, aus denen sich beim Eindunsten bzw. Erkalten im allgemeinen Gemenge von gröfseren dunkelroten (meist rechtwinklig begrenzten) und sehr kleinen schwefelgelben Krystallen ausscheiden. Beide Arten von Krystallen enthalten fünfwertiges Vanadin, vierwertiges Selen, Alkali und Wasser; in den roten Krystallen ist jedoch das molekulare Verhältnis $V_2O_5 : SeO_2$ gröfser, in den gelben dagegen kleiner als in der freien vanadinselenigen Säure. Es zeigte sich, dafs man die Bildung der einen Art der Krystalle vollständig unterdrücken und einheitliche rote oder gelbe Krystalle erhalten kann, je nachdem man der vanadinselenigen Säure einen Überschufs an V_2O_5 oder an SeO_2 zusetzt. Dementsprechend gestaltet sich die

Darstellung der roten und gelben Alkalinanadinselenite im allgemeinen folgendermafsen: Die in jedem Falle genauer angegebenen, als die günstigsten ermittelten, Mengen Vanadinpentoxyd und Selendioxyd wurden mit Wasser einige Zeit gekocht, bis sich die Bildung der vanadinselenigen Säure vollzogen hatte. Dann wurde so viel desjenigen Alkalihydroxydes zugesetzt, dessen Salz dargestellt werden sollte, dafs eben eine klare, farblose Lösung entstand. Diese wurde noch heifs mit soviel Essigsäure versetzt, dafs die Farbe der Mischung bei weiterem Essigsäurezusatz an Intensität nicht mehr zunahm, nötigenfalls filtriert und zur Krystallisation stehen gelassen. Bei der Darstellung der roten Salze ist die essigsäure Lösung tief dunkelrot, bei der der gelben hellgelb.

Aus neutralen oder alkalischen Lösungen konnten keine einheitlichen Salze erhalten werden, die Vanadin und Selen enthielten.

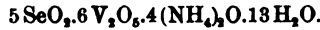
a) Rote Alkalinanadinselenite, $5SeO_2 \cdot 6V_2O_5 \cdot 4Me_2O \cdot xH_2O$.

Rotes Ammoniumvanadinselenit, $5SeO_2 \cdot 6V_2O_5 \cdot 4(NH_4)_2O \cdot 13H_2O$.

Das Ammoniumsalz ist das am leichtesten darstellbare und am besten krystallisierende Salz der roten Reihe. Zur Darstellung verwendet man am besten 16 g V_2O_5 und 12 g SeO_2 . — Grofse, glänzende schwarzrote, würfelförmige Krystalle; doppelbrechend, wahrscheinlich mit paralleler Auslöschung (die Krystalle sind ihrer intensiven Färbung wegen fast undurchsichtig)¹.

¹ Diese und alle späteren kristallographischen Angaben verdanken wir Herrn Dr. H. STEINMETZ.

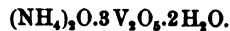
- I. Angew. Substanz 0.6957 g. — Gefunden: Glührückstand (V_2O_5) 0.3629 g.
 Angew. Substanz 0.8471 g. — Gefunden: Se 0.1592 g; $(NH_4)_2O$ entsprechen 3.20 ccm $\frac{1}{1}$ n. Salzsäure.
- II. Angew. Substanz 0.4095 g. — Gefunden: $(NH_4)_2O$ entspr. 13.2 ccm Salzsäure (1 ccm = 0.00316 g $(NH_4)_2O$); V_2O_5 entspr. 12.7 ccm $KMnO_4$ -Lösg. (1 ccm = 0.01700 g V_2O_5).
 Angew. Substanz 0.5863 g. — Gefunden: Se 0.0996 g.



			Gefunden:	
5SeO ₂	556.0	26.50 %	I 26.40	II 26.08 %
6V ₂ O ₅	1094.4	52.36	52.16	52.72
4(NH ₄) ₂ O	208.56	9.96	9.70	10.19
13H ₂ O	234.20	11.18	—	—
2093.16		100.00 %		

Das rote Ammoniumvanadinselenit ist in Wasser mit dunkelrotgelber Farbe löslich und läßt sich daraus leicht umkrystallisieren. Bei gewöhnlicher Temperatur enthält die gesättigte wässrige Lösung etwa 6 %, bei 70° etwa 10 % des festen Salzes. Die wässrige Lösung zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur erst nach mehrwöchigem Stehen, auf dem siedenden Wasserbade schon nach wenigen Stunden. Dabei trübt sich die Lösung unter allmählicher Entfärbung und läßt langsam einen dunkelbraunen, seidenglänzenden Niederschlag fallen, der aus lauter optisch einheitlichen winzigen Nadelchen mit wahrscheinlich paralleler Auslöschung besteht. Die Lösung wird schliesslich ganz farblos und enthält nur noch selenige Säure bezw. Ammoniumselenit. Der Niederschlag besteht aus Ammoniumtrivanadat $(NH_4)_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 2H_2O$ mit geringen, nicht ganz entfernbaren Mengen von seleniger Säure.

- I. Angew. Substanz 0.3082 g. — Gefunden: Glührückstand (V_2O_5) 0.2626 g.
 Angew. Substanz 0.5411 g. — Gefunden: $(NH_4)_2O$ entspr. 13.2 ccm Salzsäure (1 ccm = 0.00322 g $(NH_4)_2O$).
 Angew. Substanz 0.5828 g. — Gefunden: Se 0.0094 g.
- II. (Substanz von einem anderen Versuche, die durch 6-tägiges Erhitzen der Lösung des roten Ammoniumsalses auf dem Wasserbade erhalten worden war).
 Angew. Substanz 0.7038 g. — Gefunden: Se 0.0084 g.
 Angew. Substanz 0.3532 g. — Gefunden: Glührückstand (V_2O_5) 0.3006 g.
 Angew. Substanz 0.7981 g. — Gefunden: $(NH_4)_2O$ entspr. 17.1 ccm Salzsäure (1 ccm = 0.00322 g $(NH_4)_2O$).



			Gefunden:	
(NH ₄) ₂ O	52.14	8.21 %	I 7.85	II 6.89 %
3V ₂ O ₅	547.2	86.12	85.20	85.11
2H ₂ O	36.03	5.67	—	—
SeO ₂	—	—	2.26	1.67
635.37		100.00 %		

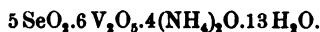
Beim Erhitzen auf 100° verliert das rote Ammoniumsalz $5\text{SeO}_2 \cdot 6\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, ohne seinen Glanz und sein Aussehen zu verändern, 12 Moleküle H_2O , die es bei 24stündigem Verweilen in feuchter Luft wieder vollständig aufnimmt. Das letzte Molekül H_2O entweicht noch nicht bei 120°, sondern erst beim Erhitzen auf 150°. Das Salz verliert aber dann zugleich etwas SeO_2 und büßt seinen Glanz ein.

Das rote Ammoniumvanadinselenit wird auch erhalten, wenn man vanadinselenige Säure mit Wasser und nur so viel Ammoniak versetzt, daß sich die Säure eben mit rotgelber Farbe löst. Beim Verdunsten der Lösung scheiden sich anfangs nur die dunkelroten Würfel des roten Ammoniumsalzes aus; erst später tritt auch das gelbe Ammoniumvanadinselenit (siehe S. 405) auf.

Analyse eines auf diese Weise erhaltenen Salzes:

Angew. Substanz 1.1492 g. — Gefunden: Se 0.2190 g; V_2O_5 entspr. 35.0 ccm KMnO_4 -Lösung (1 ccm = 0.01719 g V_2O_5).

Angew. Substanz 0.9948 g. — Gefunden: $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ entspr. 31.4 ccm Salzsäure (1 ccm = 0.00322 g $(\text{NH}_4)_2\text{O}$).



			Gefunden:
5 SeO_2	556.0	26.50 %	26.76 %
6 V_2O_5	1094.4	52.36	52.35
4 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$	208.56	9.96	10.16
13 H_2O	234.20	11.18	—
	2093.16	100.00 %	

Das rote Ammoniumsalz kann schliesslich auch dargestellt werden, indem man z. B. 25 g Ammoniummetavanadat und 20 g Ammoniumselenit in Wasser löst und die Lösung mit Essigsäure ansäuert, oder, indem man z. B. 25 g NH_4VO_3 mit 10 g $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_3$ in Wasser löst und dann 5 g SeO_2 hinzufügt. In jedem Falle scheidet die gelbrote Lösung das Salz $5\text{SeO}_2 \cdot 6\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ aus.

Angew. Substanz 0.5354 g. — Gefunden: Se 0.1004 g.

Angew. Substanz 0.3652 g. — Gefunden: Wasserverlust bei 100°: 0.0364 g; V_2O_5 0.1908 g.

Angew. Substanz 0.2382 g. — Gefunden: V_2O_5 0.1244 g.

Angew. Substanz 1.7088 g. — Gefunden: $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ entspr. 32.0 ccm Salzsäure (1 ccm = 0.00521 g $(\text{NH}_4)_2\text{O}$)

Angew. Substanz 0.3286 g. — Gefunden: Wasserverlust bei 100°: 0.0326 g; V_2O_5 0.1720 g.



			Gefunden:		
5SeO ₂	556.0	26.50 %	26.33 %		
6V ₂ O ₅	1094.4	52.36	52.25	52.23	52.34
4(NH ₄) ₂ O	208.56	9.96	9.76		
H ₂ O	18.02	10.32	9.97	9.92	
12aq	216.18	0.86	—		
2093.16		100.00 %			

Rotes Kaliumvanadinselenit, 5SeO₂.6V₂O₅.4K₂O.13H₂O.

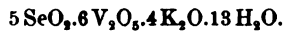
Darstellung analog der des roten Ammoniums Salzes.

Das Kaliumsalz, welches bei weitem nicht so gut krystallisiert wie das entsprechende Ammoniumsalz, bildet kugelige Aggregate von radialstängeligen, dunkelroten Kryställchen. Lufttrocken ist es ein glanzloses rotes Pulver, bestehend aus rechtwinklig begrenzten doppelbrechenden Nadelchen mit paralleler Auslöschung.

Angew. Substanz 0.8678 g. — Gefunden: Se 0.1500 g; K₂SO₄ 0.2664 g; V₂O₅ entspr. 25.0 ccm KMnO₄-Lösung (1 ccm = 0.00170 g V₂O₅).

Angew. Substanz 1.5448 g. — Gefunden: Se 0.2662 g; V₂O₅ 0.7510 g.

Angew. Substanz 0.4618 g. — Gefunden: Wasserverlust bei 100° 0.0478 g.



			Gefunden:	
5SeO ₂	556.0	24.52 %	24.28	24.19 %
6V ₂ O ₅	1094.4	48.46	48.97	48.61
4K ₂ O	377.2	16.67	16.60	
13H ₂ O	234.2	10.35	10.37	
2261.8		100.00 %		

Wenn man bei der Darstellung die Lösung der vanadinselenigen Säure in Kalilauge anstatt mit Essigsäure mit seleniger Säure ansäuert, erhält man gleichfalls reines rotes Kaliumvanadinselenit. Ein auf diese Weise erhaltenes Präparat ergab folgende Zahlen:

Angew. Substanz 1.0041 g. — Gefunden: Se 0.1786 g; V₂O₅ entspr. 28.2 ccm KMnO₄-Lösung (1 ccm = 0.0172 g V₂O₅); K₂SO₄ 0.3063 g.

Angew. Substanz 0.4481 g. — Gefunden: Wasserverlust bei 105° 0.0419 g.

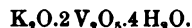


			Gefunden:	
5SeO ₂	556.0	24.52 %	24.97 %	
6V ₂ O ₅	1094.4	48.46	48.28	
4K ₂ O	377.2	16.67	16.50	
H ₂ O	18.02	0.80	—	
12aq	216.18	9.55	9.35	
2261.8		100.00 %		

Im Gegensatz zum analogen Ammoniumsalz läßt sich das rote Kaliumvanadinselenit nicht durch Ansäuern einer Mischung von

Kaliumvanadat und Kaliumselenit mit Essigsäure darstellen. Es krystallisiert in diesem Falle das schon bekannte Kaliumdivanadat $K_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 4H_2O$ in dicken, durchsichtigen, orangeroten, gut ausgebildeten Krystallen aus, daneben nur sehr wenig von dem roten Kaliumvanadinselenit.

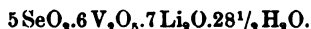
Angew. Substanz 1.3010 g. — Gefunden: V_2O_5 0.9008 g; K_2SO_4 0.4138 g.
 Angew. Substanz 1.1608 g. — Gef.: V_2O_5 entspr. 46.4 ccm $KMnO_4$ -Lösung.
 (1 ccm = 0.0172 g V_2O_5); K_2SO_4 0.3719 g.



			Gefunden:	
K_2O	94.3	68.68 %	69.20	68.71 %
$2V_2O_5$	364.8	17.75	17.20	17.33
$4H_2O$	72.06	13.57	—	—
	531.16	100.00 %		

Rotes Lithiumvanadinselenit, $5SeO_2 \cdot 6V_2O_5 \cdot 4Li_2O \cdot 30H_2O$.

Aus 15 g V_2O_5 und 15 g SeO_2 dargestellt. Die rote essigsaure Lösung scheidet erst bei fast völligem Eindunsten Krystalle des Lithiumvanadinselenites aus. Sie wurden auf Ton getrocknet und zeigten die Zusammensetzung:



Angew. Substanz 1.8982 g. — Gef.: Se 0.3180 g; V_2O_5 0.8782 g; Li_2SO_4 0.6026 g.

Angew. Substanz 0.8012 g. — Gef.: Se 0.1334 g.

Angew. Substanz 0.8223 g. — Gef.: V_2O_5 0.3792 g; Li_2SO_4 0.2632 g.

			Gefunden:	
$5SeO_2$	556.0	23.42 %	23.52	23.38 %
$6V_2O_5$	1094.4	46.10	46.26	46.11
$7Li_2O$	210.42	8.86	8.67	8.74
$28\frac{1}{2}H_2O$	513.43	21.62	—	—
	2374.25	100.00 %		

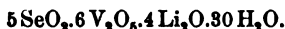
Seiner leichten Löslichkeit wegen läßt sich das rote Lithiumvanadinselenit nur schwierig umkrystallisieren; trotzdem wurde es dreimal umkrystallisiert. Seine Zusammensetzung entsprach dann, abgesehen vom Wassergehalte, der des roten Ammonium- und Kaliumsalzes.

Angew. Substanz 0.7048 g. — Gef.: Se 0.1200 g; V_2O_5 entspr. 19.25 ccm $KMnO_4$ -Lösung (1 ccm = 0.0172 g V_2O_5); Li_2SO_4 0.1464 g.

Angew. Substanz 0.3196 g. — Gef.: Wasserverlust bei 100° 0.0640 g.

Angew. Substanz 0.8042 g. — Gef.: Se 0.1372 g; V_2O_5 entspr. 22.05 ccm $KMnO_4$ -Lösung (1 ccm = 0.0172 g V_2O_5).

Angew. Substanz 0.2048 g. — Gef.: Wasserverlust im Vakuum über konz. Schwefelsäure 0.0344 g, bei 105° 0.0406 g.



			Gefunden:	
5SeO ₂	556.0	24.06 %	23.90	23.95 %
6V ₂ O ₅	1094.4	47.36	46.95	47.13
4Li ₂ O	120.24	5.20	5.67	—
30H ₂ O	540.46	23.38	—	—
2311.10		100.00 %		

Im Vakuum über Schwefelsäure verliert das Salz 22 Mol. H₂O (gef. 16.80 %; ber. 17.14 %), bei 100° 26 Mol. H₂O (gef. 20.02 und 19.82 %; ber. 20.27 %).

Rotes Silberammoniumvanadinselenit,
 $5\text{SeO}_2 \cdot 6\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4(\text{NH}_4, \text{Ag})_2\text{O} \cdot 12$ bzw. 16 oder 22H₂O.

Setzt man zur Lösung des roten Ammoniumvanadinselenites Silbernitratlösung im Überschufs hinzu, so fällt ein flockiger gelbbrauner bis brauner Niederschlag aus, der keine einheitliche Verbindung darstellt und wechselnde Zusammensetzung zeigt. War dagegen die zur Lösung des Ammoniums Salzes hinzugesetzte Silbernitratmenge nur gering, so löst sich der anfangs entstehende Niederschlag langsam wieder auf, und man erhält eine tiefdunkelrote fast undurchsichtige Lösung, aus der sich beim Verdunsten grofse flache, lange, rechteckige Krystalle eines Silbersalzes von schwarzer Farbe und sehr lebhaftem Glanze ausscheiden. Ihr Pulver ist dunkelbraun, etwa von der Farbe des Silberoxyds. Es ergab sich, dafs dieses Silbersalz sich vom roten Ammoniumvanadinselenit ableitet durch Substitution eines Teiles des Ammoniums durch Silber. Das Verhältnis Ag:NH₄ ist in dem neuen Salze annähernd 1:2, gleichviel, ob zur Lösung des Ammoniumvanadinselenits mehr oder weniger Silbernitrat zugesetzt wurde.

Es wurden drei Präparate hergestellt, indem zur Lösung von je 15 g des roten Ammoniums Salzes in ca. 300 ccm Wasser 7.5, dann 10 und zuletzt 15 ccm einer 20 % igen Silbernitratlösung allmählich zugesetzt wurden. In den beiden ersten Fällen lösten sich die entstandenen Niederschläge langsam wieder vollständig auf; nur beim dritten Versuche mußte von einer geringen Menge eines bleibenden Niederschlages abfiltriert werden. Die Silbersalze, die sich beim Verdunsten der drei Lösungen ausschieden, wurden lufttrocken analysiert.

- I. Angew. Substanz 0.6766 g. — Gefunden: AgCl 0.1108; Se 0.1144 g; V_2O_5 entspr. 20.70 ccm $KMnO_4$ -Lösung (1 ccm = 0.01547 g V_2O_5).
 Angew. Substanz 0.9322 g. — Gef.: $(NH_4)_2O$ entspr. 11.20 ccm $\frac{1}{8}$ n. Salzsäure.
- II. Angew. Substanz 0.4600 g. — Gef.: AgCl 0.0762 g; Se 0.0750 g; V_2O_5 entspr. 13.65 ccm $KMnO_4$ -Lösung (1 ccm = 0.01547 g V_2O_5).
 Angew. Substanz 0.8542 g. — Gef.: $(NH_4)_2O$ entspr. 9.2 ccm $\frac{1}{8}$ n. HCl.
- III. Angew. Substanz 1.0192 g. — Gef.: AgCl 0.1648 g; Se 0.1618 g; V_2O_5 entspr. 28.80 ccm $KMnO_4$ -Lösung (1 ccm = 0.01547 g V_2O_5).
 Angew. Substanz 1.0432 g. — Gef.: $(NH_4)_2O$ entspr. 10.65 ccm $\frac{1}{8}$ n. HCl.

$5SeO_2 \cdot 6V_2O_5 \cdot 2\frac{2}{3}(NH_4)_2O \cdot 1\frac{1}{3}Ag_2O \cdot 12H_2O$.

			Gefunden (I):
5SeO ₂	556.0	24.02 %	23.74 %
6V ₂ O ₅	1094.4	47.28	47.32
$2\frac{2}{3}(NH_4)_2O$	139.04	6.01	6.26
$1\frac{1}{3}Ag_2O$	309.16	13.35	13.24
12H ₂ O	216.18	9.34	9.44 (Diff.)
2314.78			100.00 %

$5SeO_2 \cdot 6V_2O_5 \cdot 2\frac{2}{3}(NH_4)_2O \cdot 1\frac{1}{3}Ag_2O \cdot 16H_2O$.

			Gefunden (II):
5SeO ₂	556.0	23.29 %	22.89 %
6V ₂ O ₅	1094.4	45.85	45.90
$2\frac{2}{3}(NH_4)_2O$	139.04	5.83	5.62
$1\frac{1}{3}Ag_2O$	309.16	12.95	13.39
16H ₂ O	342.29	12.08	12.20 (Diff.)
2440.89			100.00 %

$5SeO_2 \cdot 6V_2O_5 \cdot 2\frac{2}{3}(NH_4)_2O \cdot 1\frac{1}{3}Ag_2O \cdot 22H_2O$.

			Gefunden (III):
5SeO ₂	556.0	22.29 %	22.29 %
6V ₂ O ₅	1094.4	43.86	43.71
$2\frac{2}{3}(NH_4)_2O$	139.04	5.57	5.82
$1\frac{1}{3}Ag_2O$	309.16	12.39	13.08
22H ₂ O	396.33	15.89	15.60 (Diff.)
2494.93			100.00 %

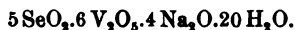
Rotes Natriumvanadinselenit, $5SeO_2 \cdot 6V_2O_5 \cdot 4Na_2O \cdot 20H_2O$.

Darstellung aus 25 g vanadinseleniger Säure. Die erste Kristallisation des sehr leicht löslichen Natriumvanadinselenits war noch stark durch ein saures Natriumvanadat verunreinigt, wie die Analyse ergab. Selbst nach dreimaligem Umkrystallisieren war der Vanadinegehalt des Salzes immer noch etwas zu hoch und dementsprechend der Selengehalt zu niedrig.

Angew. Substanz 0.7534 g. — Gef.: Se 0.1258 g; V_2O_5 entspr. 23.65 ccm $KMnO_4$ -Lösung (1 ccm = 0.01547 g V_2O_5); Na_2SO_4 0.2244 g.

Angew. Substanz 0.6612 g. — Gef.: Se 0.1105 g; V_2O_5 entspr. 20.80 ccm $KMnO_4$ -Lösung (1 ccm = 0.01547 g V_2O_5); Na_2SO_4 0.2024 g.

Angew. Substanz 0.2912 g. — Gef.: Wasserverlust bei 105° 0.0334 g; bei 140° 0.0386 g.



			Gefunden:	
5 SeO_2	556.0	24.61 %	23.44	23.46 %
6 V_2O_5	1094.4	48.44	48.56	48.67
4 Na_2O	248.4	11.00	13.01	13.07
20 H_2O	360.30	15.95	—	—
2259.10		100.00 %		

Bei 105° verlor das Salz 11.47, bei 140° 13.26 % Wasser.

Die großen Differenzen zwischen den gefundenen und den berechneten Werten sind durch einen Gehalt des roten Natriumvanadinselenites an Natriumtrivanadat bedingt gewesen. Als nämlich das Präparat von neuem in Wasser gelöst wurde, hinterblieb eine geringe Menge eines braunen unlöslichen Rückstandes von der Zusammensetzung $Na_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 5H_2O$.

Angew. Substanz 0.1838 g. — Gef.: Se 0.0030 g; V_2O_5 entspr. 16.25 ccm $KMnO_4$ -Lösung (1 ccm = 0.008657 g V_2O_5)

Angew. Substanz 0.3242 g. — Gef.: Se 0.0054 g; Na_2SO_4 0.0676 g.



			Gefunden:	
Na_2O	62.10	8.88 %	9.11 %	
3 V_2O_5	547.2	78.24	78.54	
5 H_2O	90.07	12.88	12.04 (Diff.)	
(SeO_2)	—	—	2.29	2.34
699.37		100.00 %		

Dieses Natriumtrivanadat, das vollkommen dem Zersetzungsprodukte des roten Ammoniumvanadinselenites, $(NH_4)_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 2H_2O$ (siehe S. 398), gleicht, hatte sich zweifellos durch Zersetzung der Lösung des Natriumvanadinselenits bei dem langen Stehen gebildet. Letzteres läßt sich aber nicht vermeiden, da die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten muß und erst bei fast völligem Eintrocknen krystallisiert.

Beim Ansäuern einer Lösung, die Natriumvanadat und Natriumselenit enthielt, mit Essigsäure, krystallisierte ein saures Natriumvanadat in großen orangeroten Krystallen aus.

Angew. Substanz 1.7300 g. — Gef.: V_2O_5 entspr. 61.40 ccm $KMnO_4$ -Lösung. (1 ccm = 0.0172 g V_2O_5).

Angew. Substanz 1.2112 g. — Gef.: Na_2SO_4 0.3369 g.



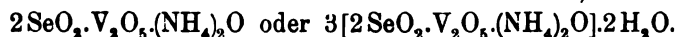
			Gefunden:		
3 Na ₂ O	186.30	12.46 %		12.15 %	
5 V ₂ O ₅	912.0	61.02		61.01	
22 H ₂ O	396.33	26.52		26.84 (Diff.)	
	1494.68	100.00 %		100.00 %	

Dieses Salz ist wohl identisch mit dem Salze $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 23\text{H}_2\text{O}$, das v. REX¹ beschreibt.

b) Gelbe Alkalinanadinselenite, $2\text{SeO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Me}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Über ihre Darstellung siehe S. 397.

Gelbes Ammoniumvanadinselenit,



Dargestellt aus 2 g V₂O₅ und 20 g SeO₂. — Sehr kleine, schwefelgelbe, doppelbrechende Nadeln mit paralleler Auslöschung.

Angew. Substanz 0.1816 g. — Gef.: V₂O₅ 0.0708 g.

Angew. Substanz 0.5642 g. — Gef.: (NH₄)₂O entspr. 21.20 ccm HCl
(1 ccm = 0.00316 g (NH₄)₂O).

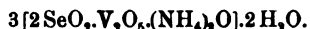
Angew. Substanz 0.3938 g. — Gef.: Se 0.1330 g.

Angew. Substanz 0.5642 g. — Gef.: Se 0.1897 g; V₂O₅ 0.2178 g.

Angew. Substanz 0.9432 g. — Gef.: (NH₄)₂O entspr. 34.00 ccm HCl (Gehalt wie oben).

Angew. Substanz 0.3474 g. — Gef.: Wasserverlust bei 105° 0.0078 g;
V₂O₅ 0.1345 g.

Angew. Substanz 0.4563 g. — Gef.: Se 0.1534 g.



			Gefunden:		
6 SeO ₂	667.2	47.42 %	47.42	47.21	47.20 %
3 V ₂ O ₅	547.2	38.90	38.99	38.60	38.71
3 (NH ₄) ₂ O	156.42	11.12	11.11	11.39	
2 H ₂ O	36.03	2.56	2.25		
	1406.85	100.00 %			

Bei einer Darstellung, bei welcher die ammoniakalische Lösung der vanadinselenigen Säure anstatt mit Essigsäure mit seleniger Säure angesäuert wurde, krystallisierte das gelbe Ammoniumvanadinselenit wasserfrei aus. Sein Aussehen glich völlig dem des wasserhaltigen.

Angew. Substanz 0.3912 g. — Gef.: Se 0.1358 g; V₂O₅ 0.1560 g.

Angew. Substanz 0.3824 g. — Gef.: Se 0.1322 g.

Angew. Substanz 0.3368 g. — Gef.: V₂O₅ 0.1350 g.

¹ Inaugur.-Diss., Bern 1901.

Angew. Substanz 0.9874 g. — Gef.: $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ entspr. 21.4 ccm $\frac{1}{8}$ n. Salzsäure
 Angew. Substanz 0.6374 g. — Gef.: $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ entspr. 13.7 ccm $\frac{1}{8}$ n. Salzsäure.



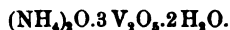
		Gefunden:	
2SeO ₂	222.4	48.67 %	48.74 48.54 %
V ₂ O ₅	182.4	39.92	39.88 40.08
(NH ₄) ₂ O	52.14	11.41	11.30 11.21
	456.94	100.00 %	99.92 99.83 %

Das gelbe Ammoniumvanadinselenit zersetzt sich beim andauernden Erhitzen seiner wässerigen Lösung in gleicher Weise wie das rote Ammoniumsalz. Die gelbe Lösung wird dabei zuerst rotgelb, dann trübt sie sich und scheidet dunkelbraune nadelförmige Kryställchen eines Ammoniumtrivanadates, mit geringen Mengen von SeO₂ verunreinigt, aus.

Angew. Substanz 0.3086 g. — Gef.: Wasserverlust bei 100° 0.0040 g;
 V₂O₅ 0.2574 g.

Angew. Substanz 0.7031 g. — Gef.: Se 0.0220 g.

Angew. Substanz 0.5556 g. — Gef.: $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ entspr. 13.2 ccm Salzsäure
 (1 ccm = 0.00322 g $(\text{NH}_4)_2\text{O}$).



		Gefunden:	
3V ₂ O ₅	547.2	86.12 %	83.41 %
(NH ₄) ₂ O	52.14	8.21	7.65
2H ₂ O	36.03	5.67	4.55 (Diff.)
SeO ₂	—	—	4.39
	635.37	100.00 %	100.00 %

Gelbes Kaliumvanadinselenit, 2SeO₂·V₂O₅·K₂O.

Dargestellt aus 3 g V₂O₅ und 30 g SeO₂. — Hellgelbes kristallinisches Pulver.

I. Angew. Substanz 0.6250 g. — Gef.: Se 0.1976 g; V₂O₅ 0.2277 g; K₂SO₄ 0.2207 g.

II. Angew. Substanz 0.8955 g. — Gef.: Se 0.2832 g; K₂SO₄ 0.3078 g.
 Angew. Substanz 0.5194. — Gef.: V₂O₅ entspr. 11.00 ccm KMnO₄
 (1 ccm = 0.01719 g V₂O₅).

III. Angew. Substanz 0.5594 g. — Gef.: Se 0.1772 g; V₂O₅ entspr. 13.15 ccm
 KMnO₄-Lösung (1 ccm = 0.01547 g V₂O₅); K₂SO₄ 0.1974 g.

Die Analysen I, II und III wurden mit Substanzen von verschiedenen Darstellungen ausgeführt.



		Gefunden:			
2SeO ₂	222.4	44.56 %	I 44.39	II 44.40	III 44.47 %
V ₂ O ₅	182.4	36.55	36.43	36.41	36.36
K ₂ O	94.3	18.89	19.10	18.59	19.08
	499.1	100.00 %	99.92	99.40	99.91 %

Auch aus verdünnten wässerigen Lösungen krystallisierte das gelbe Kaliumsalz wasserfrei aus.

Die gelben Natrium- und Lithiumvanadinselenite konnten nicht isoliert werden. Ihre Lösungen wurden beim Eindunsten sirupös und krystallisierten nicht.

c) Orangefarbene Vanadinselenite.

Versetzt man heisse farblose Lösungen von Alkalivanadaten mit überschüssiger Selenigsäurelösung, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv gelbrot. Dabei entsteht meistens zuerst ein orangefarbener Niederschlag, der sich bei weiterem Zusatz von seleniger Säure oder von Wasser wieder völlig löst. Beim Erkalten bzw. beim Verdunsten der heissen gelbrotten Lösungen scheiden sich orangefarbene krystallinische Niederschläge aus, die optisch vollkommen einheitlich sind;¹ sie enthalten Vanadinsäure, selenige Säure, Alkali und Wasser und werden von uns deshalb vorläufig als orangefarbene Vanadinselenite bezeichnet.

Die Zusammensetzung der orangefarbenen Vanadinselenite ist sehr kompliziert und wechselnd; sie läßt sich deshalb nicht durch allgemeine Formeln wiedergeben. Wir konnten bisher auch keine Gesetzmäßigkeit in ihrer Bildung und Zusammensetzung entdecken. Ehe wir unsere Vermutungen über ihre chemische Natur äußern, sollen die Versuchsergebnisse Platz finden.

a) Orangefarbene Natriumvanadinselenite.

1. Versuch. 5 g V_2O_5 wurden in Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von 30 g SeO_2 versetzt. Der beim Verdunsten der Lösung erhaltene Niederschlag wurde auf Ton getrocknet.

Angew. Substanz 0.6280 g. — Gef.: Se 0.1664 g; V_2O_5 entspr. 14.75 ccm $KMnO_4$ -Lösung (1 ccm = 0.01547 g V_2O_5); Na_2SO_4 0.0496 g.

Angew. Substanz 0.3569 g. — Gef.: Wasserverlust bei 100° 0.0732 g, bei 130° 0.0736 g.

Angew. Substanz 0.5856 g. — Gef.: Se 0.1544 g; V_2O_5 entspr. 13.80 ccm $KMnO_4$ -Lösung (1 ccm = 0.01547 g V_2O_5).

Angew. Substanz 1.3212 g. — Gef.: Na_2SO_4 0.1074 g.



¹ Auf den ersten Blick scheinen die Substanzen zwar aus größeren gelb-roten Partikeln und feineren gelben Kryställchen zu bestehen; zerdrückt man aber die größeren Teile, so lösen sie sich in lauter kleine gelbe Kryställchen auf. H. STEINMETZ.

			Gefunden:	
12 SeO ₂	1334.4	37.63 %	37.20	37.02 %
7 V ₂ O ₅	1276.8	36.01	36.33	36.45
2 Na ₂ O	124.2	3.50	3.45	3.55
5 H ₂ O	99.076	2.54	—	—
40 aq	720.608	20.32		20.62
3546.08 100.00 %				

Bei 100—130° verliert das Salz 40 Mol. H₂O.

2. Versuch. 5 g V₂O₅ in Natronlauge gelöst und mit 40 g SeO₂ versetzt. — Die orangefarbene Ausscheidung wurde lufttrocken analysiert.

Angew. Substanz 0.6233 g. — Gef.: Se 0.1382 g; V₂O₅ entspr. 11.75 ccm KMnO₄-Lösung (1 ccm = 0.01547 g V₂O₅); Na₂SO₄ 0.0430 g.
 Angew. Substanz 0.7035 g. — Gef.: Se 0.1552 g; V₂O₅ entspr. 13.25 ccm KMnO₄-Lösung (1 ccm = 0.01547 g V₂O₅).
 Angew. Substanz 1.4442 g. — Gef.: Na₂SO₄ 0.0989 g.
 Angew. Substanz 0.3200 g. — Gef.: Wasserverlust bei 100° 0.1108 g.
 12SeO₂.7V₂O₅.2Na₂O.5H₂O.85 aq.

			Gefunden:	
12 SeO ₂	1334.4	30.63 %	31.13	30.98 %
7 V ₂ O ₅	1276.8	29.30	29.16	29.13
2 Na ₂ O	124.2	2.85	3.01	2.99
5 H ₂ O	90.08	2.07	—	—
85 aq	1531.29	35.15		34.63
4356.77 100.00 %				

85 Mol. H₂O verliert das Salz bei 100°.

3. Versuch. 5 g V₂O₅ in Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von 50 g SeO₂ versetzt. Aus der intensiv rotgelben Flüssigkeit schied sich erst nach einigen Tagen ein orangefarbener flockiger Niederschlag ab; er wurde auf Ton an der Luft getrocknet.

Angew. Substanz 0.7678 g. — Gef.: Se 0.2196 g; V₂O₅ entspr. 20.95 ccm KMnO₄-Lösung (1 ccm = 0.01719 g V₂O₅); Na₂SO₄ 0.0826 g.
 Angew. Substanz 1.4754 g. — Gef.: Se 0.4212 g; V₂O₅ entspr. 40.25 ccm KMnO₄-Lösung (1 ccm = 0.01719 g V₂O₅); Na₂SO₄ 0.1577 g.
 Angew. Substanz 0.4012 g. — Gef.: Wasserverlust bei 100° 0.0204 g.

			Gefunden:	
10 SeO ₂	1112	40.47 %	40.16	40.08 %
7 V ₂ O ₅	1276.8	46.48	46.90	46.90
2 Na ₂ O	124.2	4.52	4.70	4.67
5 H ₂ O	90.08	3.28	—	—
8 aq	144.12	5.25		5.04
2747.20 100.00 %				

8 Mol. H₂O verliert das Salz bei 100°.

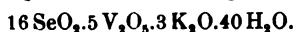
β) Orangefarbene Kaliumvanadinselenite.

Während die orangefarbenen Natriumverbindungen leichter löslich sind und sich deshalb meist erst beim Verdunsten ihrer Lösungen nach längerer Zeit ausscheiden, fallen die schwerer löslichen Kaliumverbindungen gewöhnlich schon beim Erkalten der gelbroten Lösungen aus, die man auf Zusatz von überschüssiger Selenigsäurelösung zu Kaliumvanadat erhält.

4. Versuch. 5 g V₂O₅ wurden in Kalilauge gelöst und mit einer Lösung von 30 g SeO₂ in 60 ccm Wasser in der Hitze versetzt. Der ausfallende Niederschlag wurde auf Ton an der Luft getrocknet.

Angew. Substanz 0.5284 g. — Gef.: Se 0.1818 g; V₂O₅ entspr. 8.5 ccm KMnO₄-Lösung (1 ccm = 0.01547 g V₂O₅); K₂SO₄ 0.0729 g.

Angew. Substanz 0.6596 g. — Gef.: Se 0.2274 g; V₂O₅ entspr. 10.55 ccm KMnO₄-Lösung (1 ccm = 0.01547 g V₂O₅); K₂SO₄ 0.0918 g.



			Gefunden:	
16 SeO ₂	1779.2	48.16 %	48.31	48.40 %
5 V ₂ O ₅	912.0	24.68	24.88	24.74
3 K ₂ O	282.9	7.66	7.46	7.53
40 H ₂ O	720.61	19.50	19.35	19.33 (Diff.)
	3694.71	100.00 %	100.00	100.00 %

5. Versuch. 5 g V₂O₅ wurden in Kalilauge gelöst und mit 40 g SeO₂ versetzt.

Angew. Substanz 0.6980 g. — Gef.: Se 0.2572 g; V₂O₅ entspr. 11.00 ccm KMnO₄-Lösung (1 ccm = 0.01547 g V₂O₅); K₂SO₄ 0.1087 g.

Angew. Substanz 0.6242 g. — Gef.: Se 0.2324 g; V₂O₅ entspr. 9.85 ccm KMnO₄-Lösung (1 ccm = 0.01547 g V₂O₅); K₂SO₄ 0.0985 g.



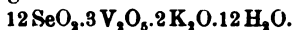
			Gefunden:	
21 SeO ₂	2335.2	52.20 %	52.14	52.27 %
6 V ₂ O ₅	1094.4	24.47	24.37	24.41
4 K ₂ O	377.2	8.43	8.42	8.53
37 H ₂ O	666.56	14.90	—	—
	4473.36	100.00 %		

6. Versuch. 5 g V₂O₅ in Kalilauge gelöst und 50 g SeO₂ hinzugesetzt.

Angew. Substanz 0.8592 g. — Gef.: Se 0.3586 g; V₂O₅ entspr. 12.00 ccm KMnO₄-Lösung (1 ccm = 0.01719 g V₂O₅); K₂SO₄ 0.1265 g.

Angew. Substanz 0.9922 g. — Gef.: Se 0.4126 g; V₂O₅ 0.2406 g K₂SO₄ 0.1486 g.

Angew. Substanz 0.4012 g. — Gef.: Wasserverlust bei 120° 0.0326 g, bei 130° 0.0336 g.



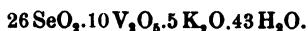
			Gefunden:	
12SeO ₂	1334.4	58.36 %	58.60	58.38 %
3V ₂ O ₅	547.2	23.93	24.01	24.25
2K ₂ O	188.6	8.25	7.96	8.10
12H ₂ O	216.18	9.46	—	—
<hr/>			<hr/>	
	2286.38	100.00 %		

7. Versuch. 5 g V₂O₅ wurden in Kalilauge gelöst und zur farblosen Lösung wurde eine Lösung von 50 g SeO₂ in ca. 100 ccm Wasser allmählich zugesetzt. Der dabei anfangs auftretende Niederschlag löste sich bei weiterem Zusatz von SeO₂ allmählich wieder auf. Um die Azidität der Lösung zu steigern, wurden nun noch 2 ccm Eisessig hinzugefügt (ein dabei entstehender Niederschlag wurde durch heißes Wasser wieder in Lösung gebracht). Die heiße dunkelrote Flüssigkeit schied nach dem Filtrieren beim Erkalten reichliche Mengen eines orangegelben krystallinischen Niederschlages aus; er wurde auf Ton getrocknet.

Angew. Substanz 0.6316 g. — Gef.: Se 0.2173 g; V₂O₅ entspr. 11.25 ccm KMnO₄-Lösung (1 ccm = 0.01719 g V₂O₅); K₂SO₄ 0.0957 g.

Angew. Substanz 0.4623 g. — Gef.: Se 0.1590 g; V₂O₅ entspr. 8.2 ccm KMnO₄-Lösung (Gehalt wie oben); K₂SO₄ 0.0710 g.

Angew. Substanz 0.3168 g. — Gef.: Wasserverlust bei 100° 0.0350 g.



			Gefunden:	
26SeO ₂	2891.2	48.50 %	48.30	48.29 %
10V ₂ O ₅	1824	30.60	30.62	30.49
5K ₂ O	471.5	7.91	8.19	8.31
43H ₂ O	774.65	12.99	12.89	12.91 (Diff.)
<hr/>			<hr/>	
	5961.35	100.00 %	100.00	100.00 %

Bei 100° verliert das Salz 37 Mol. H₂O (gef. 11.05 %, ber. 11.18 %).

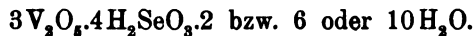
Die Zusammensetzung der von uns erhaltenen Alkalinadinselenite und besonders die der orangefarbenen Verbindungen scheint namentlich auf den ersten Blick sehr verwickelt und keiner Erklärung zugänglich zu sein. Indes ist es auffallend, daß in allen dargestellten Verbindungen das Verhältnis V₂O₅ : Me₂O ein ziemlich einfaches (meist 3 : 2) und stets ein solches ist, wie es in sauren Alkalinadaten vielfach beobachtet wurde. Ferner ist bemerkenswert, daß in den Alkalinadinseleniten die selenige Säure nicht sehr fest gebunden ist. Beim andauernden Kochen mit Wasser

werden die Alkalinanadinselenite in Trivanadate und Alkaliselenite zw. selenige Säure gespalten. Auch Divanadate, $1\frac{1}{2}$ fach vanadinure Salze u. a. zersetzen sich beim Kochen ihrer wässrigen Lösung in Trivanadat und weniger saures Vanadat.

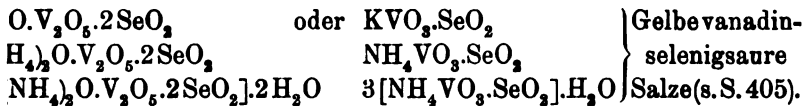
Auf Grund dieser Tatsachen muß man die Alkalinanadinselenite als Verbindungen von Vanadaten mit wechselnden Mengen von seleniger Säure betrachten, und in der folgenden Zusammenstellung der von uns im Vorangehenden geschilderten Verbindungen sind die Formeln dieser Auffassung entsprechend geschrieben; über die Verteilung des Wassers zwischen Vanadat und SeO_2 kann allerdings in den meisten Fällen nichts Bestimmtes ausgesagt werden. Viel ist aber wohl sicher, daß das Selendioxyd stets in Form von SeO_2 vorhanden ist.

Zusammenstellung.

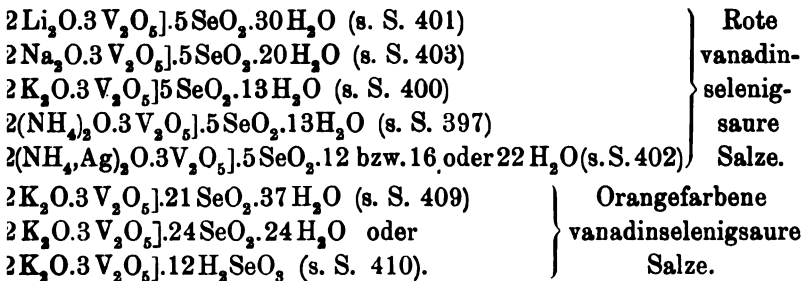
I. Vanadinselenige Säure (vgl. S. 394):



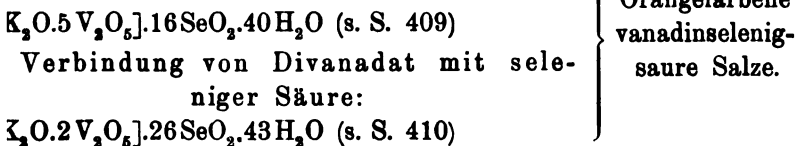
II. Verbindungen von Metavanadaten mit seleniger Säure.



III. Verbindungen von $1\frac{1}{2}$ -fach sauren Vanadaten mit seleniger Säure:



. Verbindungen von $\frac{5}{3}$ fach saurem Vanadat mit seleniger Säure:



VI. Verbindungen von $\frac{1}{2}$ -fach sauren Vanadaten mit seleniger Säure: {

[2Na₂O.7V₂O₅].10SeO₂.13H₂O (s. S. 408)

[2Na₂O.7V₂O₅].12SeO₂.45H₂O (s. S. 407)

[2Na₂O.7V₂O₅].12SeO₂.90H₂O (s. S. 408)

Orangefarbene
vanadinselenig-
saure Salze

Bei der Betrachtungsweise, die in den vorstehenden Formeln zum Ausdruck gebracht wurde, zeigen die Vanadinselenite große Ähnlichkeit mit den phosphormolybdänsauren und phosphorwolframsauren Salzen.

(Die Untersuchung wird fortgesetzt.)

*München, Laboratorium für angewandte Chemie an der kgl. Universität.
Februar 1907.*

Bei der Redaktion eingegangen am 2. März 1907.

Über das Absetzen von Tonemulsionen.

Von

HUGO HERMANN.

Mit 5 Figuren im Text.

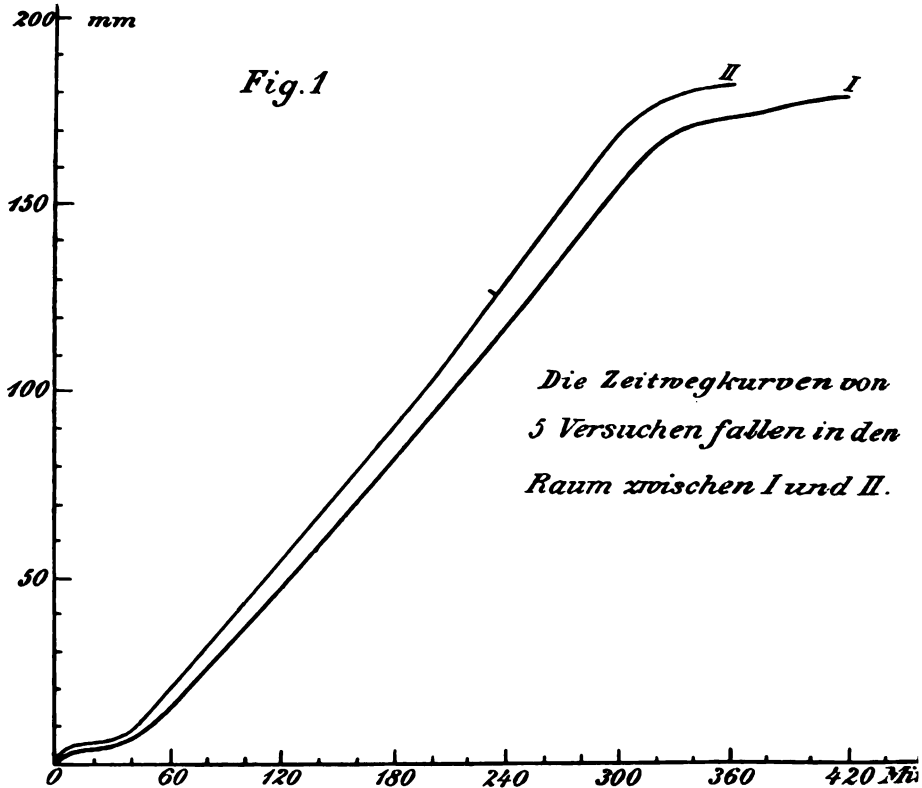
Das Absetzen von Tonemulsionen ist schon oftmals Gegenstand eingehender Studien gewesen.¹ Die meisten dieser Arbeiten beziehen sich auf die Beschreibung der Erscheinungen, die auftreten, wenn kleine Salzmengen den Suspensionen zugesetzt werden.

Ich habe mich mit der Beobachtung von Tonaufschlammungen bei Gegenwart größerer Mengen Elektrolyts beschäftigt. Sie zeigen ein schon von A. MAYER beobachtetes charakteristisches Verhalten. Schüttelt man sie gut durch und überläßt sie dann der Ruhe, so scheidet sich nach einiger Zeit der Ton an der Oberfläche vom Wasser und bildet eine Säule, die immer mehr in sich zusammensinkt und durch eine ebene Trennungsfäche mehr oder weniger scharf von der oberen Schicht geschieden ist.

Diese Erscheinung ist sehr verschieden von der, die bei Abwesenheit von Elektrolyt oder bei Anwesenheit von Alkali eintritt; denn in diesem Fall erfolgt stets Absetzen unter Entmischung. Solche Entmischung zeigen übrigens in neutraler oder saurer Lösung auch sehr schwache Emulsionen. Aber schon bei einem Tongehalt von 2—3 Prozenten tritt die Schichtung auf, wenngleich die über dem Schlamm stehende Flüssigkeit meist noch deutlich getrübt erscheint, und die Grenze besonders anfangs etwas verschwommen ist. Diese Trübung wird bei steigendem Tongehalt geringer, so daß sie bei 5—8prozentigen Emulsionen meist gänzlich verschwunden ist. Bei tonreicheren Aufschwämmungen ist die Trennungsfäche zwischen Wasser und Schlamm oft nicht mehr ganz eben. Charakteristisch ist übrigens für solche Emulsionen die zellige Struktur der unteren Schicht, die sich durch die Glaswand selbst mit freiem Auge leicht erkennen läßt.

¹ G. BODLÄNDER, *Neues Jahrb. f. Mineralogie* 2 (1893), 147. — A. MAYER, *Forschungen auf dem Gebiet der Agrikulturphysik* 2 (1879), 251.

Hat sich der Ton beinahe ganz abgesetzt, so zeigt die Oberfläche eine Anzahl kleiner Krater, welche Mündungen von Kanälen bilden, durch die das Wasser ausgepresst wird. Auf einen solchen Vorgang läßt schon die Form schließen; ich habe dieses Auspressen des Wassers einmal direkt beobachten können. Es hatte sich ein Gang an der Glaswand gebildet. Die Strömung des Wassers



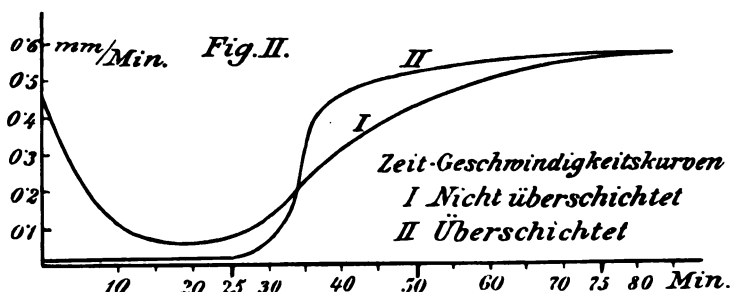
war durch mitgerissene Glimmerteilchen sichtbar gemacht worden und hatte nach meiner Schätzung eine Geschwindigkeit von mehreren Zentimetern in der Sekunde, trotzdem das Absetzen nahezu beendet war. Es scheint demnach ein solcher Tonschlamm unter einem ziemlich bedeutenden Druck zu stehen, der in sein Inneres gerichtet ist.

Um genauere Beobachtungen anzustellen, habe ich die Bewegung der Grenzfläche Lösung - Tonschlamm studiert. Ich verwendete hierzu eine Emulsion, die aus Michelober Ton hergestellt war. Sie wurde erst durch die Siebe 900, 2500, 4900 gegossen

und hierauf durch Dekantation von überschüssigem Wasser befreit. Alle für die Messungen verwendeten Emulsionen wurden aus ihr durch entsprechendes Verdünnen hergestellt.

Ich brachte die Suspensionen in Schüttelzylinder von 1 l Inhalt (Höhe 60—65 ccm) und bestimmte die Lage der Trennungsfäche jeweils mittels eines Kathetometers. Alle Versuche wurden in einem Keller vorgenommen. Trotzdem schwankte die Temperatur zwischen 7 und 12° C.

Wiederholte Messungen an einem Versuchsobjekt ergaben (Fig. 1), daß wohl die Form der Zeit-Wegkurve charakteristisch ist, daß aber keine genau reproduzierbaren Zahlenwerte sich ableiten lassen. So wurde für die maximale Geschwindigkeit 0.675, 0.620, 0.610, 0.655 mm/Min. erhalten. Es dürfen deshalb bei vergleichenden



Versuchen nur erhebliche Abweichungen in Betracht gezogen werden.

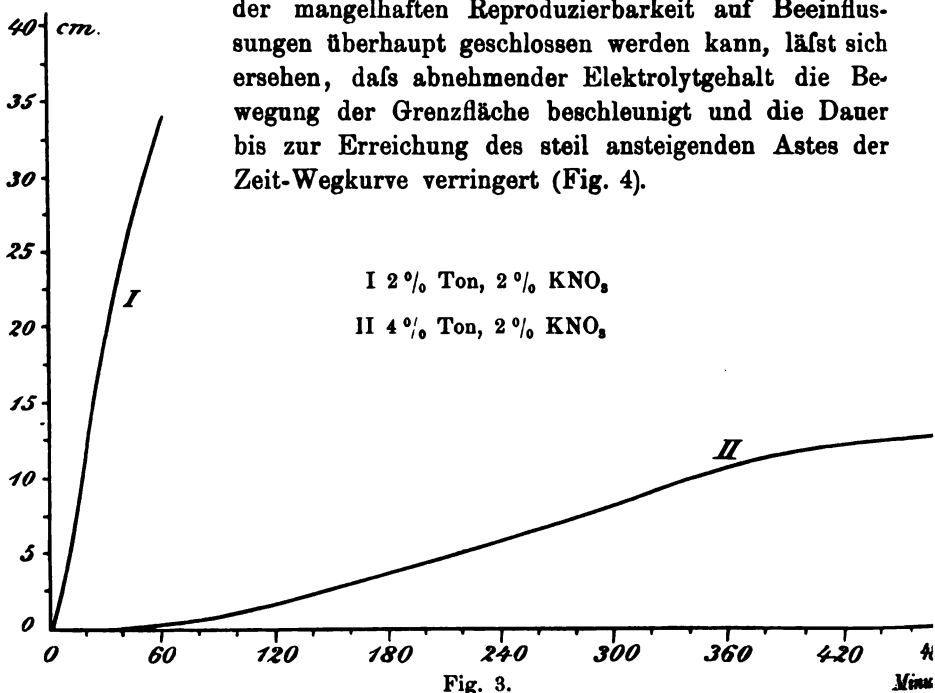
Die eigentümliche Gestalt der Kurve läßt darauf schließen, daß wir es mit einem Vorgang zu tun haben, der das Produkt mehrerer, teils neben, teils nacheinander wirkender Einflüsse ist.

Die Verzögerung am Anfang der Bewegung konnte von Kräften der Oberflächenschicht herrühren. Es wurde deshalb bei einigen Versuchen sofort nach dem Ausschütteln mit Wasser überschichtet (Fig. 2). Das Verschwinden des Minimums der Zeit-Geschwindigkeitskurve mag mit dem Verschwinden des Meniskus zusammenhängen. Die geringe Anfangsgeschwindigkeit bleibt jedoch bestehen.

Abnehmendem Tongehalt der Emulsion entspricht eine Vergrößerung der Geschwindigkeit überhaupt, so daß bei geringem Tongehalt die charakteristische Form der Zeit-Wegkurve weniger deutlich auftritt. Diese Beschleunigung mag ihren Grund in der Vergrößerung des für die relative Strömung des Wassers übrigbleibenden Querschnitts haben (Fig. 3).

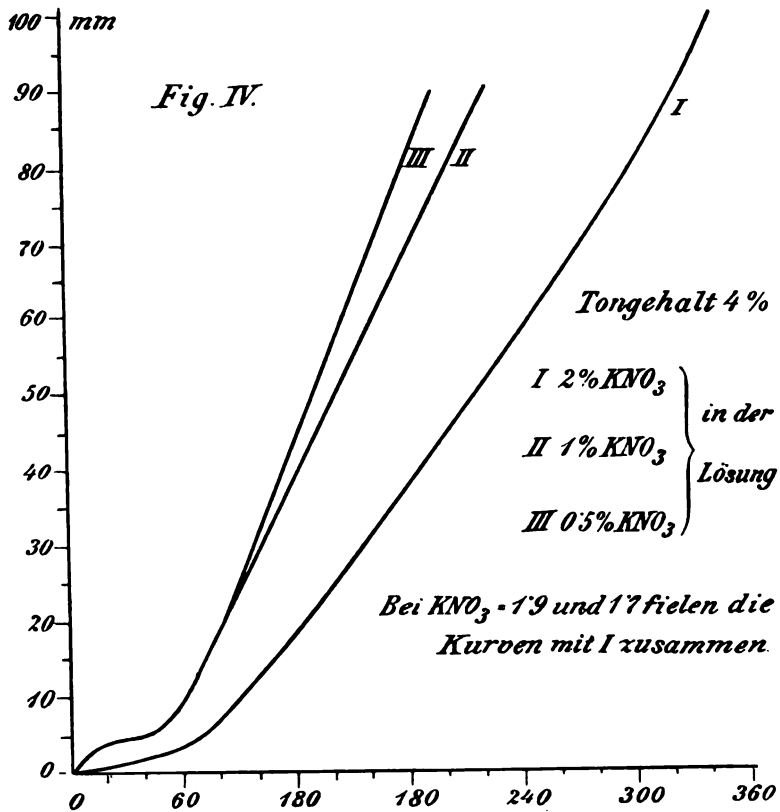
Der Einfluss der Temperatur konnte nur sehr unvollkommen bestimmt werden. Erhöhung der Temperatur verlangsamt das Absetzen, das Endvolum des Schlammes ist gröfser wie bei niedrigerer Temperatur.

Änderungen in der Konzentration des Elektrolyten beeinflussen die Erscheinungen nicht erheblich, solange nicht jene untere Grenze überschritten wird, bei welcher Entmischung eintritt. Soweit bei der mangelhaften Reproduzierbarkeit auf Beeinflussungen überhaupt geschlossen werden kann, lässt sich ersehen, dass abnehmender Elektrolytgehalt die Bewegung der Grenzfläche beschleunigt und die Dauer bis zur Erreichung des steil ansteigenden Astes der Zeit-Wegkurve verringert (Fig. 4).

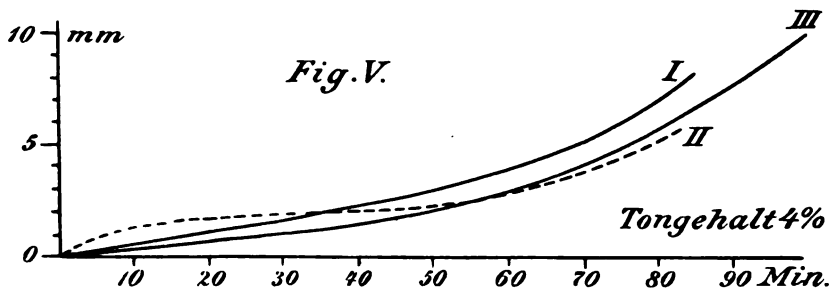


Wird jedoch der Elektrolytgehalt der Lösung allzu klein, dann setzt sich eine Tonsäule ab und hinterlässt eine stark getrübe obere Schichte. Aus dieser entwickelt sich nach einigen Tagen eine neue Säule, und wenn dann noch genug Ton in dem überstehenden Wasser ist, oft nach entsprechender Zeit eine dritte. Geht man mit der Salzkonzentration noch weiter herunter, so tritt eine Schichtung überhaupt nicht mehr auf. Die Tonteile setzen sich nach ihrer Gröfse ab, die Flüssigkeit bleibt durch Wochen trübe, die Oberfläche des Sediments erscheint, wenn endlich doch alles abgesetzt ist, sehr uneben wie große Wellen. Die Emulsion zeigt keinerlei Struktur; Spalten und Gänge, wie man sie sonst durch die Glaswand beobachten kann, fehlen.

Wir schreiben den Tonteilen eine negative elektrische Ladung zu. Aus dieser folgt, daß die Salzkonzentration des überstehenden



Wassers größer sein muß wie die des Schlammes. Ich glaubte deshalb die Bewegung der Trennungsfläche Wasser-Ton beeinflussen



I	sondert KNO_3 -Lösung von 2% ab.	Nicht überschichtet
II	„ „ „ 1.91 „ „	Überschichtet mit 2% iger Lösung
III	„ „ „ 1.71 „ „	„ „ 1.91 „ „

zu können durch Überschichten des Tonschlammes mit einer Lösung, die konzentrierter war wie die, welche beim Absetzen von selbst ausgeschieden wird (Fig. 5). Es zeigte sich jedoch keine besondere Abweichung.

Wenngleich somit auf eine Erklärung der beobachteten Erscheinungen vorläufig verzichtet werden muß, so sprechen doch alle beschriebenen Phänomene dafür, daß die in der Emulsion befindlichen Partikeln bei Gegenwart von genügenden Elektrolytmengen sich so verhalten, wie wenn sie durch Wechselwirkung einen nur auf sie wirkenden Binnendruck erzeugten oder von der Flüssigkeit ein in den Schlamm gerichteter Druck ausgeübt würde.

Wien, Anorg.-technolog. Laboratorium der techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Februar 1907.

Zur Kenntnis der sauren Sulfate II.

Von

J. D'ANS.

Ein saures Calcium-Natriumsulfat.

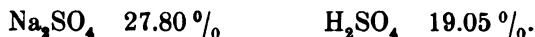
Gelegentlich einer Untersuchung des Wattedillits,¹ bei der sich ergab, daß er wahrscheinlich ein saures Sulfat ist, bin ich im Laboratorium von Prof. VAN'T HOFF auf ein saures Calciumnatriumsulfat gestoßen, das ich nunmehr beschreiben möchte.

Die ursprüngliche Aufgabe war, den Wattedillit künstlich darzustellen, um seine Zusammensetzung zu erforschen. Die von SINGER mitgeteilte Analyse nützte nicht viel, sie ist unzuverlässig, die Summe der Basen = 62.76 Mol. ist nicht der Summe der Säuren = 54.97 Mol. äquivalent. Die kleine Probe von Wattedillit, die mir zur Verfügung steht, ist leider für eine genaue Analyse zu klein, und sie besteht, wie eine mikroskopische Beobachtung zeigte, aus zwei Salzen. Eine direkte Synthese des Wattedillits war bei den ungenügenden Anhaltspunkten beinahe aussichtslos und so habe ich mir zuerst die einfachere Aufgabe gestellt, zu versuchen, ob nicht die zwei Hauptbestandteile des Wattedillits, nach SINGERS Analyse Calciumsulfat und Natriumsulfat, allein befähigt sind ein saures Doppelsulfat zu bilden. — In eine gesättigte Lösung von Na_2SO_4 in H_2SO_4 wurde bei Zimmertemperatur wohlausgebildeter Glauberit eingetragen. Nach einigen Tagen erwies er sich als fast unverändert, nun wurde allmählig die Lösung mit 10 % iger H_2SO_4 verdünnt. Nach einigen Tagen zeigten sich büschelförmig angeordnete Nadeln neben Glauberit, nach einigen weiteren Tagen war der ganze Glauberit in diese Nadeln umgewandelt. Eine kleine Probe wurde abgepresst und unter dem Mikroskop mit Wasser behandelt, sie zersetzte sich fast momentan und es entstand Gips. Es war

¹ S. SINGER, Diss. Würzburg 1879, S. 18; Auszug: *Zeitschr. f. Krystallogr.* 5 (1881), 606. Für die Überlassung einer Originalprobe des Wattedillites, erhalten aus der Würzburger mineralogischen Sammlung, bin ich Herrn Prof. VAN'T HOFF zu vielem Dank verpflichtet.

also ein der äusseren Form nach unbekanntes Calciumdoppelsulfat gefunden, das Lackmus stark rötete.

Die Mutterlauge hatte folgende Zusammensetzung:



700 g dieser Lösung wurden zur Darstellung in grösserem Massstabe benutzt, indem sie mit 40 g Gips längere Zeit stehen gelassen wurden. Das gebildete Salz (IIa und b) wurde abgesaugt mit einer Mischung:

von 90 g Alkohol,
 „ 20 g Schwefelsäure,
 „ 50 g Wasser,

dann mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet.

Das Salz stellt büschelförmig angeordnete, kleine, doppelbrechende Nadeln dar. Mit Wasser ausserordentlich leicht zersetzlich unter Abscheidung von Gips.

Nachdem für das System Natriumsulfat—Schwefelsäure—Wasser einzelne Grenzpunkte¹ bestimmt waren, konnte ich auch leicht das Existenzfeld des sauren Calciumnatriumsulfates für 25° festlegen. Einige orientierende Vorversuche hatten ergeben, dass das saure Doppelsulfat im System Natriumsulfat—Schwefelsäure—Wasser bis in das $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq}$ -Gebiet herübergreift. Zur Bestimmung des Grenzpunktes Gips—Saures Doppelsulfat in einer Lösung, die an $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq}$ gesättigt war, wurde von der früher bestimmten Grenzlösung $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq} - \text{Na}_2\text{SO}_4$ ausgegangen. In diese Lösung wurde Gips gebracht, der sich allmählig in das saure Doppelsulfat umsetzt.

Es wurde so lange Gips zugesetzt und im Thermostaten geführt, bis die Titrationen einen konstanten H_2SO_4 -Gehalt anzeigten und die mikroskopische Beobachtung das Calciumsalz neben $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq}$ und CaSO_4 ² als Bodenkörper erkennen liess. Die Analyse ergab:

Titriert: 4.50 % 4.51 % H_2SO_4 ,
 21.20 % 21.33 % SO_4 als BaSO_4 gewogen,
 0.048 % Ca als CaO gewogen.

I. Daraus berechnet sich auf 1000 g Lösung 1.744 Mol. Na_2SO_4 , 0.459 Mol. H_2SO_4 , 0.012 Mol. CaSO_4 . In dieser Lösung wandelt sich auch Glauberit in das neue Salz um. Noch über den Grenzpunkt $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ hinaus ist das saure Calciumnatrium-

¹ *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 356—361.

² Als Halbhydrat vorhanden, so dass als stabiler Bodenkörper der Anhydrit anzunehmen ist.

sulfat stabil, bei höheren H_2SO_4 -Konzentrationen zerfällt es aber allmählich unter Wasserverlust, wohl unter Bildung von Anhydrit. Da aber dieses Gebiet der Lösungen von Na_2SO_4 in H_2SO_4 und H_2O noch nicht untersucht ist, andererseits aber die kleinen Umsetzungsgeschwindigkeiten die Messung sehr erschweren und das Auftreten von Glauberit nicht ausgeschlossen ist, so war es bis jetzt nicht möglich, hier eine Grenze festzulegen.

Die Bildung von Glauberit in sauren Flüssigkeiten ist von FRITZSCHE¹ schon zur Darstellung von Glauberit benutzt worden. Seine Vorschrift lautet: ein Teil englische Schwefelsäure, zwei Teile Wasser und so viel schwefelsaures Natron, als bei gewöhnlicher Temperatur aufgenommen wird, erhitzt man auf 80° . Man erhält zuerst Nadeln, nach dem Verdünnen mit etwas Wasser bildet sich bald Glauberit. Er bemerkt aber noch ausdrücklich, daß dabei nur neutrale Salze entstehen.

Um das Existenzgebiet des sauren Calciumnatriumsulfates noch weiter zu umschreiben, habe ich einen Grenzpunkt von Gips-Doppelsulfat im Felde, das an Natriumsulfat ungesättigt ist, bestimmt. Nachdem beide Salze mikroskopisch erkennbar waren und Konstanz der Schwefelsäurekonzentration eingetreten war, wurde die Analyse ausgeführt und diese ergab:

Titriert:	17.89 %	17.91 %	H_2SO_4 ,
	32.34 %	32.43 %	SO_4 als BaSO_4 gew. oder

II. auf 1000 g Lösung 1.547 Mol. Na_2SO_4 , 1.825 Mol. H_2SO_4 . Diese Lösung steht der nahe, welche zur ersten Darstellung des Salzes diente; diese wurde auch als Ausgangslösung für den Rührversuch benutzt.

Die äußerst geringe Calciumkonzentration wurde im letzten Versuche nicht bestimmt, sie dürfte der Größenordnung nach der im I. Grenzpunkt bestimmten gleich sein.

Schon bei den ersten Analysen des neuen sauren Doppelsulfates war es aufgefallen, daß der Gehalt an freier Schwefelsäure in den Salzen verschiedener Darstellungen nicht konstant war, so daß die Möglichkeit gar nicht ausgeschlossen war, daß hier eine isomorphe Mischung vorlag. Zur systematischen Untersuchung dieser Frage wurden je etwa 300 g Lösung, die angenähert den Grenzlösungen I, II und der Grenzlösung $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (III) entsprachen, mit 10 g Gips versetzt und mehrere Tage bei öfterem Durchschütteln

¹ Journ. prakt. Chem. [1] 72 (1857), 291—297.

stehen gelassen. Die gewählten Lösungen stellen uns drei möglichst weit auseinanderliegende Punkte des Existenzfeldes unseres Salzes dar. Die Salze wurden filtriert und gewaschen wie schon beschrieben. bei III empfiehlt es sich, zuerst einmal mit der mit gleichen Volumen Wasser verdünnten Mutterlauge zu waschen. Die erhaltenen Analysenzahlen der verschiedenen Präparate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	Ca		H ₂ O		H ₂ SO ₄ aus Glühverlust		H ₂ SO ₄ aus Titration		Na ₂ SO ₄ aus Glühverlust und Ca ber.		SO ₄ aus H ₂ SO ₄ Mol.
	%	Mol.	%	Mol.	%	Mol.	%	Mol.	%	Mol.	
I	10.3	0.257	8.9	0.494	3.86	0.039	3.9	0.040	52.24	0.368	
II	10.08	0.251	9.06	0.503	4.46	0.045	4.60	0.047	52.33	0.367	
IIa	9.46	0.236	8.97	0.498	4.89	0.049	4.69	0.048	54.01	0.380	
IIb	9.56	0.238					4.68	0.048	53.75	0.378	66.65
III	9.77	0.243	9.25	0.513	5.27	0.053	5.56	0.056	52.24	0.368	66.75
IIIa	8.76	0.218	8.96	0.497	6.14	0.062	6.33	0.064	55.17	0.388	

Das Wasser wurde durch Erhitzen auf 170° bis zur Gewichtskonstanz bestimmt, der Gewichtsverlust beim Glühen ergibt dann die H₂SO₄-H₂SO₄ titriert mit Lauge und Phenolphthalein.

Es ist schwer, aus diesen Bestimmungen eine Formel für das Salz abzuleiten, und dessen Komponenten zu bestimmen, die hier die isomorphe Mischung eingehen. Aus der Tabelle ist deutlich ersichtlich, daß der H₂SO₄-Gehalt des Salzes mit steigendem H₂SO₄-Gehalt der Mutterlauge steigt. Der Prozentgehalt an H₂O bleibt fast konstant, während Kalk und Schwefelsäuregehalt voneinander abhängig sind, so daß auf 1 Mol. H₂SO₄, das in die Verbindung eintritt, fast genau 2 Mol. CaSO₄ austreten und 1 Mol. Na₂SO₄ eintritt.

Die Verbindung, die also entsteht und wahrscheinlich den einen Bestandteil der isomorphen Mischung bildet, ist Na₃H(SO₄)₂·H₂O. Am besten läßt sich noch diese isomorphe Mischung durch die empirische Formel $x\text{Ca}_3\text{Na}_6(\text{SO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ausdrücken, wobei x von etwa 3 bis 1.6 im untersuchten Gebiet geht.

Die aus Lösung II erhaltenen Salze zeigen einen deutlich verschiedenen Habitus von dem Produkt aus Lösung III. Letzteres stellt kurze schwere Prismen dar, die aber noch die strahlige Anordnung der Einzelindividuen erkennen lassen.

Darmstadt, Chem. Institut der technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. März 1907.

Revision des Atomgewichtes von Kalium.

II. Die Analyse von Kaliumbromid.

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS und EDWARD MUELLER.¹

Einleitung.

Die frühere quantitative Untersuchung über das Kaliumchlorid von Dr. ARTHUR STAEHLER und dem einen von uns² hat es sehr wahrscheinlich gemacht, daß das Atomgewicht von Kalium ungefähr 39.114 ist, also etwas niedriger liegt als der aus STAS' Untersuchungen abgeleitete Wert. Die Autoren waren sich jedoch durchaus bewußt, daß die Untersuchung einer einzigen Verbindung für die Feststellung einer so wichtigen chemischen Konstanten nicht hinreiche, und deswegen wurde gleichzeitig die vorliegende Untersuchung ausgeführt. Es stand zu erwarten, daß die beiden Untersuchungen sich entweder stützten oder, falls sie miteinander unvereinbare Resultate gäben, zur Auffindung eines konstanten Fehlers in der einen oder anderen Versuchsreihe führen und so den Weg zum weiteren Fortschritt der Erkenntnis ebnen mußten. Es wird sich zeigen, daß die Untersuchung über das Bromid jene über das Chlorid in befriedigender Weise unterstützt.

In dem vorliegenden Falle war die sorgfältige Untersuchung des Kaliumbromids besonders notwendig, weil bereits zwei übereinstimmende Reihen von Versuchen über diesen Stoff von den alten Meistern MARIIGNAC und STAS³ vorhanden sind, die zu einem Wert 39.14 führten, statt der vorher erwähnten Zahl 39.11. In diesem

¹ Aus den *Carnegie Inst. Pub.* 69 (1907) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin. Die Arbeit erscheint auch im *Journ. Amer. Chem. Soc.* 1907.

² TH. W. RICHARDS und A. STAEHLER, Neubest. d. Atomgewichtes des Kaliums. Analyse v. Kaliumchlorid. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39 (1906), 3611.

³ Eine kurze Übersicht über STAS' und MARIIGNAC'S Untersuchungen findet sich in CLARKE'S „Recalculations“ 1897, S. 47.

Falle wird der höhere Wert für Kalium nicht wie beim Chlorid durch eine additive Korrektion im Atomgewicht des Halogens erniedrigt, da BAXTER¹ gezeigt hat, daß STAS' Zahl für das Brom fast genau richtig ist. Deswegen erschien der Unterschied zu groß, als daß er bestehen bleiben konnte.

Eine sorgfältige Prüfung der Arbeiten von STAS und MARIGNAC gibt den überzeugenden Beweis, daß das von ihnen zur Analyse verwendete Kaliumbromid für diesen Zweck nicht hinreichend rein war. STAS gibt an, daß einige seiner Präparate in Wasser nicht vollständig löslich waren und sein Verfahren war derart, daß einige von ihnen wahrscheinlich Platin und Hydroxyd enthielten. Da Spekulationen dieser Art über weit zurückliegende Untersuchungen nur geringen Wert haben, so war es offenbar notwendig, diese Untersuchung mit der jetzt gebräuchlichen Sorgfalt zu wiederholen und die folgenden Seiten enthalten den Bericht über diese Wiederholung.

Ähnlich wie andere Untersuchungen derselben Art teilt sich die vorliegende Untersuchung natürlich in verschiedene Abschnitte, die unter den folgenden Überschriften behandelt werden sollen:

Darstellung der Materialien;

Trocknen und Wägen von Kaliumbromid;

Bestimmung des Verhältnisses von Silberbromid zu Kaliumbromid;

Bestimmung des Verhältnisses von Silberbromid zu Kaliumbromid;

Bestimmung des Verhältnisses von Silber zu Kaliumbromid;

Besprechung der Ergebnisse.

Von den praktischen Arbeiten war die Herstellung des Materials die bei weitem mühevollste und zeitraubendste; während der analytische Teil verhältnismäßig einfach war.

Die Darstellung der Materialien.

Das Ausgangsmaterial des Kaliums.

Die Aufgabe, reines Kaliumbromid zu bereiten, welche ziemlich einfach erscheint, ist keineswegs leicht zu lösen. Im Hinblick auf unsere Versuche ist es wahrscheinlich, daß weder MARIGNAC noch STAS jemals ein Material bereitet hatten, welches hinlänglich rein

¹ BAXTER, *Proc. Am. Acad.* 42 (1906), 201; *Journ. Am. Chem. Soc.* 28 (1906), 1322. Vergl. auch RICHARDS, *Trans. Am. Phil. Soc.* 43 (1904), 116.

war, um ihre anderen Vorsichtsmafsregeln zu rechtfertigen. Wie beim Natriumbromid,¹ so kann auch hier das Salz nach seiner Herstellung nicht mehr wirksam gereinigt werden. In dieser Beziehung unterscheidet es sich sehr vom Chlorid. Wir fanden nach einigen Versuchen, dafs Kalium und Brom für sich allein in solcher Form gereinigt werden müssen, dafs keine fremden Stoffe hineinkommen. Dementsprechend wurden die beiden bereits hinreichend gereinigten Stoffe erst später zu Kaliumbromid vereinigt und dies Salz lieferte nach dem Umkrystallisieren das Material für die Analyse. Die Reindarstellung des Kaliummaterials soll zuerst besprochen werden.

Es war notwendig, ein Kaliummaterial zu beschaffen, welches nicht zu dem Verdacht Veranlassung gab, dafs es noch basische oder saure Verunreinigungen enthielt. Kaliumnitrat, welches sich im Falle des Chlorids gut bewährt hatte, war für den vorliegenden Zweck nicht geeignet, weil die Zersetzung der Salpetersäure ein zu grofses Opfer an mühevoll hergestellter Bromwasserstoffsäure erfordert haben würde. Nach hinreichender Überlegung wurde versuchsweise Kaliumoxalat gewählt. Es war notwendig zu beweisen, dafs dieses Salz leicht und sicher durch Krystallisation gereinigt werden kann und insbesondere zu zeigen, dafs auf diesem Wege die anderen Alkalimetalle abzuscheiden sind. Die folgenden Prüfungen enthalten diesen Beweis.

Eine gesättigte Lösung von Kaliumoxalat mit einem absichtlichen Zusatz von 10 % Natriumoxalat wurde krystallisiert und die Krystalle mit der Zentrifuge getrocknet. Mit der Flammenprobe war ein ausgesprochener Unterschied zwischen der Natriummenge in der Mutterlauge und in den Krystallen nachweisbar. Eine zweite Krystallisation und Abschleudern verlief noch zufriedenstellender. Die Krystalle zeigten dem blofsen Auge kein Natrium mehr, während die Mutterlauge in der Flamme deutliche Gelbfärbung ergab. Dies zeigt, dafs das Natrium eine entschiedene Tendenz hat, in die Mutterlauge hineinzugehen, und dafs es deswegen durch fraktionierte Krystallisation vom Kalium getrennt werden kann.

Hierauf wurde 1 % Lithiumsalz dem Kaliumoxalat hinzugefügt, wobei sich ein ähnliches Resultat ergab. Rubidium und Caesium wurden in analoger Weise geprüft. Eine gesättigte Lösung von Kaliumoxalat wurde mit einem Salz von jedem dieser Metalle in

¹ RICHARDS und WELLS, *Proc. Am. Acad.* 41 (1906), 435; *Zeitschr. phys. Chem.* 56 (1906), 348.

solcher Konzentration gemischt, daß das Rubidium und Caesium mit Hilfe des Spektroskopes leicht auffindbar waren, sodann wurden diese Lösungen bis zur Sättigung eingedampft und abgekühlt. Die Krystalle wurden abgeschleudert; sie zeigten keinerlei Verunreinigung, während die Zusätze in der Mutterlauge nachweisbar waren.

Gegenwart anderer Oxalate war nicht leicht zu befürchten, da die unlöslichen sich ohne weiteres zeigen mußten und durch Filtration entfernt werden konnten, während die löslichen Doppeloxalate kaum mit dem Kaliumoxalat isomorph sein konnten und deswegen in die Mutterlauge übergehen mußten. Spuren von Calciumoxalat zeigten sich tatsächlich in unlöslicher Form, während Spuren von Eisenoxalat in den Mutterlaugen aufzufinden waren.

Mit Rücksicht auf diese zufriedenstellenden Versuche war es natürlich nur notwendig, das Kaliumoxalat hinreichend oft umzukristallisieren, um eine vollständige Trennung zu erreichen, und da Kaliumoxalat seine Löslichkeit mit der Temperatur in geeigneter Weise ändert, so ist die Ausbeute nach einer beträchtlichen Anzahl Krystallisationen gut, besonders, wenn man dafür Sorge trägt, das Verfahren systematisch auszuführen.

Zwei sehr reine Proben von Oxalat wurden hergestellt, welche aus zwei verschiedenen Quellen stammen. Die eine Probe war ein Handelsprodukt von MERCK; es war bezeichnet als „Kaliumoxalicum neutr. puris.“ und enthielt tatsächlich nur Spuren von Calcium und Eisen, wie bereits angeführt ist, aber kein Blei, oder andere auffindbare Verunreinigungen. Eine große Menge der Lösung dieses Salzes wurde heiß in eine Platinschale filtriert, in der es fünfmal systematisch umkristallisiert wurde, wobei die Krystalle jedesmal mit der Zentrifuge getrocknet wurden.

Sorgfältige Beobachtung im Spektroskop zeigte in dem Produkt nur die Kaliumlinien und eine genaue qualitative Prüfung bewies die Abwesenheit von Blei und Eisen. Das Salz löste sich ohne jeden Rückstand in Wasser und war vollkommen rein genug, um als Ausgangsmaterial für weitere Operationen zu dienen, die unter der Überschrift „Kaliumbromid“ beschrieben werden sollen.

Eine zweite Probe von Kaliummaterial wurde von MERCK als Hydroxyd unter der Marke „Kaliumhydroxyd; Gemisch reines Reagens nach den Vorschriften von Dr. KRAUCH“ bezogen. Es war in der Tat sehr rein und gab vor und nach der Neutralisation eine vollkommen klare Lösung. Neutralisiert wurde es mit einer Probe Oxalsäure, welche von Herrn G. E. BEHR jun. für andere

Zwecke sorgfältig gereinigt war. Die Säure enthielt keine Halogene und hinterließ bei der Verflüchtigung auf Platin keinen Rückstand. Es wurde nur wenig mehr als die äquivalente Menge der Säure hinzugefügt, weswegen das erhaltene Oxalat schwach sauer war. Wie sich zeigen wird, war der Säuregehalt später die Ursache vieler Unbequemlichkeiten, so daß er besser vermieden worden wäre. Das Oxalat wurde viermal systematisch in Platin umkrystallisiert und die Krystalle jedesmal mit der Zentrifuge getrocknet. Das schließlich erhaltene Produkt gab wie das frühere keine Anzeichen von Verunreinigungen, abgesehen von einer geringen Menge Säure. Es wurde als Quelle für Kalium für die eine Darstellung des Kaliumbromids verwendet.

Brom.

Obwohl die früher in Harvard verwendeten Methoden bereits in guter Ausbeute ein sehr reines Brom ergaben,¹ war es doch wünschenswert, noch eine andere Methode zu versuchen. Durch das Entgegenkommen der MALLINCKRODT Chemical Works in St. Louis, Missouri, und der Dow Chemical Works in Midland, Michigan, stand uns eine große Menge Kaliumbromat zur Verfügung, welches durch wiederholte Krystallisationen im großen Maßstabe, die jene Werke freundlich ausführten, gereinigt worden waren.

Dies Material, welches uns zum Ausgangspunkt diente, war bereits sehr rein, was sich aus drei Synthesen von Silberbromid ergab, die mit dem reinsten Silber und einem Kaliumbromid ausgeführt wurden, das durch Zersetzung des MALLINCKRODT-Bromats erhalten war. Diese mit aller erforderlichen Sorgfalt ausgeführten Synthesen ergaben die Zahlen 57.441, 57.440, 57.441 als Prozentgehalt des Silbers im Silberbromid; nach BAXTER ist der wirkliche Gehalt 57.445.² Die geringe Differenz deutet eher auf eine Spur Jod als Chlor. Diese Verunreinigung kann jedoch leicht ausgetrieben werden, während Chlor viel störender ist.

Nachdem gezeigt worden war, daß Umkrystallisieren ein wirksames Mittel zur Befreiung des Salzes von Chlorat und Chlorid ist, wurde eine große Menge von Kaliumbromat dreimal aus Porzellan umkrystallisiert und die Krystalle mit der Zentrifuge getrocknet,

¹ Vergl. *Proc. Am. Phil. Soc.* **43** (1904), 119 für Literaturnachweise und STAS, *Mém. Acad. Belgique* **43** II (1882), 38.

² BAXTER, *Journ. Am. Chem. Soc.* **28** (1906), 1932; vergl. auch RICHARDS, *Trans. Am. Phil. Soc.* **43** (1904), 119.

während die ganze Mutterlauge entfernt wurde. Dies gab ein außerordentlich reines Bromat, welches viel reiner war, als es von STAS erhalten werden konnte,¹ weil das Trocknen mit der Zentrifuge in bezug auf die Reinigung einen großen Unterschied bedingt.²

Eine große Menge des Salzes wurde in einer Platinschale mit Hilfe einer Alkohollampe in Kaliumbromid verwandelt. Bei der Zersetzung greift Kaliumbromat das Platin an und das Bromid war etwas braun gefärbt, was jedoch im vorliegenden Falle nicht schädlich war, weil das Brom später destilliert wurde. Um das Halogen frei zu machen, wurde das Bromid in konzentrierter Lösung mit weniger als der berechneten Menge Bromat und einem Überschuss reiner Schwefelsäure behandelt. Die Säure fügten wir Tropfen für Tropfen zu der gemischten Lösung der Salze in einem vollständig aus Jenaer Glas hergestellten Apparat, der durch Eiswasser gekühlt wurde. Das durch die Reaktionswärme verflüchtigte Brom wurde in einem Kühler unter Wasser kondensiert; zu diesem wurde das verbleibende Brom hinzugefügt, welches von der darüber stehenden Flüssigkeit durch einen Scheidetrichter getrennt war.

Das so erhaltene Brom wurde zweimal mit Dampf in das Wasser eines Jenaer Glaskühlers destilliert, der in Eis stand. Es wurde in einer mit doppelten aufgeschliffenen Glasstopfen versehenen Flasche aufbewahrt.

Das Produkt war sicher frei von nicht flüchtigen Materialien und konnte höchstens eine Spur Jod und Schwefelsäure als Verunreinigung enthalten. Es wird sich zeigen, dass diese bei der folgenden Behandlung entfernt wurden. Dieses war die einzige Bromprobe, welche bereitet wurde. Sie wurde bei allen Darstellungen des Bromids verwendet, da die quantitativen Versuche zeigten, dass sie sehr rein war.

Kaliumbromid.

Die Aufgabe, Kaliumbromid aus Oxalat und Brom herzustellen, war vor der Bereitung dieser Stoffe sehr sorgfältig erwogen worden. Es bieten sich hier nur zwei Methoden für diesen Zweck, obwohl das Bromid aus diesen beiden Materialien durch eine ganze Reihe von Reaktionen gewonnen werden kann, die für den gewöhnlichen Fall annehmbar erscheinen würden. Hier jedoch muss Einfachheit, Vollständigkeit und theoretische Richtigkeit gleichzeitig vorhanden

¹ Untersuchungen S. 160.

² RICHARDS, *Journ. Am. Chem. Soc.* 27 (1905), 104.

sein; daß die schließlichen verwendeten Methoden tatsächlich diese Vorzüge besitzen, muß nach sorgfältiger Prüfung der folgenden Beschreibung der Einzelheiten zugegeben werden.

Bei einigen vorläufigen Versuchen wurde gezeigt, daß durch Zusatz von Brom zum Oxalat nach dem Verdampfen des Überschusses ein sehr reines Bromid ganz frei von Oxalat gebildet wird. Dementsprechend wurde eine bestimmte Menge der ersten Probe des fünfmal krystallisierten Kaliumoxalats mit überschüssigem Brom behandelt, wobei dieses in kleinen Mengen aus einem Tropftrichter hinzugegeben wurde. Die Lösung verblieb in einer Quarzschale, die sorgfältig bedeckt war, um das Hineinfallen von Staub zu vermeiden. Nach Aufhören der Reaktion wurde die Lösung auf einem Dampfbad erhitzt, bis alle Spuren von Jod und das überschüssige Brom entfernt waren. Die Lösung erwies sich bei der Prüfung mit Calciumnitrat in schwach essigsaurer Lösung als ganz oxalsäurefrei. Obwohl sie sich in der Quarzschale ganz farblos zeigte, bekam die Lösung nach der Konzentration in Platin eine ganz schwache Gelbfärbung. Beim dreimaligen Umkrystallisieren konzentrierte sich diese Färbung schließlichen in der letzten Mutterlauge, wobei sich ergab, daß sie durch eine Spur Platin bedingt war; Eisen war nicht vorhanden. Sogar die ersten Krystalle waren vollständig weiß, die zweite und dritte Mutterlauge zeigte gleichfalls keine Spur von Färbung und nur in der ersten Mutterlauge liefs sich die Gegenwart von Platin nachweisen.

Das so hergestellte Material wurde nach dreimaliger Krystallisation in Platin und Trocknung mit der Zentrifuge als Probe I bezeichnet und diente für die Analysen 1—11.

Die zweite Probe von Kaliumbromid wurde aus dem zweiten, viermal umkrystallisierten Kaliumoxalat hergestellt. Das Verfahren war das gleiche wie bei der früheren Probe. Ein Überschufs von Brom wurde zu dem Oxalat in Quarz hinzugefügt und nach Aufhören der Reaktion das Brom durch Erhitzen auf dem Dampfbad vertrieben. Bei der Prüfung auf Oxalat zeigte sich jedoch, daß noch eine merkliche Menge nicht zersetzt war. Dieses war unerwartet, da ja bei der ersten Bereitung des Bromids eine solche Schwierigkeit nicht aufgetreten war. Sie war zurückzuführen auf die Gegenwart einer kleinen Menge von saurem Salz im Oxalat; die Säure verhinderte die Einwirkung des Broms auf das Oxalation. Offenbar wäre das einfachste Hilfsmittel Zusatz von reinem Kaliumhydroxyd gewesen. Diesen Weg beschritten wir jedoch nicht, weil

das Material zu jener Zeit nicht zur Hand war. Überdies hielten wir es für das Beste, kein kaustisches Alkali anzuwenden, weil die Reaktion in Quarzgefäßen ausgeführt wurde und dadurch die Schale angegriffen werden konnte. Zusatz einer geringen Menge von reinem umkrystallisiertem Bromat zu dieser schwach sauren Lösung schien vorteilhafter, weil hieraus keine Fehlerquelle zu erwarten war. Die Anwendung dieses Mittels war ganz wirksam, die Wasserstoffionen wurden entfernt und nach Zusatz von mehr Brom und Erhitzen erhielten wir eine Lösung, die keine Spur Oxalat mehr enthielt.

Diese Probe wurde vollständig in Quarzgefäße umkrystallisiert, um die Wiederkehr der bei Probe I auftretenden Schwierigkeiten zu vermeiden und auch um festzustellen, ob die Änderung der Versuchsbedingungen das Atomgewicht beeinflussten. Es wurden zwei Krystallisationen mit Trocknung in der Zentrifuge ausgeführt, wobei alle Vorsichtsmafsregeln eingehalten wurden. Hierbei erhielten wir schliesslich ein sehr reines farbloses Produkt, das für die Analysen 12 und 13 benutzt wurde. Dafs hierbei ein gleichförmig reines Material erhalten war, zeigt sich an der genauen Übereinstimmung dieser zwei Analysen mit dem Mittel aller übrigen.

Als weitere Vorsichtsmafsregel gegen zufällige Irrtümer hielten wir es für das Beste, eine von der soeben beschriebenen vollständig abweichende Methode anzuwenden und deswegen eine dritte Probe des Bromides herzustellen. Das Verfahren bestand im Prinzip darin, getrennt reines Ammoniumbromid und Kaliumhydroxyd herzustellen, und das Kaliumbromid daraus durch Verdampfen der gemischten Lösungen dieser Stoffe zu bereiten. Auf diese Weise wird ein Salz erhalten, das nur mit etwas überschüssigem flüchtigem Ammoniumbromid verunreinigt sein kann.

Die Herstellung von reinem Ammoniumbromid war sehr einfach. Ein von allen Kohlenstoffverbindungen freies Ammoniak wurde in eine Platinschale mit Wasser hineindestilliert. Hierzu wurde das reinste Brom so tropfenweise hinzugefügt, dafs es durch die Flüssigkeit in einen kleinen Porzellantiegel fiel, der auf dem Boden der Schale stand. Auf diese Weise konnte das Brom selbst mit dem Platin nicht in Berührung kommen und es angreifen. Die Reaktion ging sehr schnell vor sich und ergab ein Ammoniumbromid, das von allen nicht flüchtigen Stoffen frei sein mufste, weil die Komponenten frisch destilliert waren.

Die Darstellung von reinem Kaliumhydroxyd war weniger leicht aufzufinden und infolgedessen origineller, aber die Durchführung des

Verfahrens war fast ebenso leicht. Die Aufgabe wurde gelöst durch Anwendung eines elektrolytischen Prozesses, der in seinen Einzelheiten an anderer Stelle beschrieben werden wird. Eine gesättigte Lösung von Kaliumoxalat (Probe I) wurde zwischen einer reinen Quecksilberkathode und einer Platinanode in einer mit Eis gekühlten Porzellanschale elektrolysiert, wobei vier Akkumulatorzellen den Strom lieferten; wenn das Amalgam fest wurde, unterbrachen wir den Strom, gossen die Lösung ab, wuschen das Amalgam und zerrieben es mit einem Achatpistill unter Wasser, bis Oxalat sich nicht mehr nachweisen liefs. Das reine Amalgam wurde in eine Platinschale übergeführt, mit Wasser bedeckt und zur Anode eines dichten Stromes gemacht, bis nur wenig Kaliumamalgam unzersetzt zurückblieb. Auf diese Weise erhielten wir reines Kaliumhydroxyd. Diese Lösung wurde in Ammoniumbromidlösung gegossen, das Gemisch verdampft und kristallisiert und das so erhaltene Salz für die Analysen 14, 15 und 16 verwendet.

Dies Bromid mufs sehr rein gewesen sein. Während der Elektrolyse konnten wegen der hohen Konzentration¹ des Kaliumoxalates nur Abscheidungen von Kalium stattfinden². In jedem Falle konnten weniger leicht entladbare Metalle kaum frei gemacht werden. Während der späteren Zersetzung des Amalgams durch Wasser würden alle Metalle mit geringerer Jonisationstendenz im Quecksilber zurückgeblieben sein, weil ein Teil des Amalgams unzersetzt zurückblieb. Jede Spur Jod, welches das Brom etwa noch enthielt, mufs durch Schmelzen vor der Analyse entfernt worden sein, da das Schmelzen längere Zeit fortgesetzt wurde, um das Ammoniumbromid zu entfernen. Die Resultate der Analysen dieser Probe zeigen, dafs sie im wesentlichen mit den beiden anderen Proben identisch war. Das kann nicht überraschend erscheinen, da keine bekannte Quelle für Verunreinigungen bei einem dieser Präparate vorhanden war.

Obwohl die dauernde Benutzung unlöslicher Gefäfsse die Gegenwart von kolloidaler Kieselsäure unwahrscheinlich machte, so wurde doch der Versuch gemacht, die Probe II auf diese Verunreinigung zu prüfen, indem 3 g Substanz in einem Stickstoffstrom verflüchtigt wurden. Leider wurde durch die hohe Temperatur des elektrischen Ofens das Platinschiffchen, das das Salz enthielt, mit der Folie, welche es in dem Rohr umgab, verschweißt, so dafs kein sicherer

¹ Vergl. BUNGE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 9 (1876), 78.

² BERTHELOT, *Ann. chim. phys.* [5] 18 (1879), 433.

quantitativer Beweis zu erbringen war. Im Schiffchen fanden sich zwei kleine schwarze Flecke, sonst war auch bei sehr sorgfältiger Prüfung nichts zu beobachten. Wenn Kieselsäure vorhanden war, so konnte ihre Menge nur so klein sein, daß sie keinen merklichen Einfluß auf das schließlich erhaltene Atomgewicht ausübte; da Zeit und Material mangelten, wurde der Versuch nicht wiederholt.

Silber.

Die wesentlichen Einzelheiten der Darstellung von reinem Silber, wie sie von RICHARDS und WELLS festgelegt sind, wurden bis ins kleinste befolgt und es sei deswegen für die Einzelheiten nur auf deren Mitteilung sowie auf die von RICHARDS und STAEBLER verwiesen. Zwei Proben von Silber wurden hergestellt; sie verhielten sich in quantitativer Hinsicht vollkommen gleich.

Das Material für das erste Präparat war reines gefälltes Silberchlorid, welches von RICHARDS und WELLS Untersuchung über das Natrium zurückgeblieben war. Es wurde in konzentrierter Lösung von Natriumhydroxyd mit Invertzucker zu Metall reduziert. Das so erhaltene Silber wuschen wir bis zur Entfernung aller löslichen Stoffe aus und lösten es dann in Salpetersäure. Das Silbernitrat wurde nach Krystallisation und Zentrifugieren mit Ammoniumformiat reduziert und gab dabei ein schönes krystallisiertes Metall.

Dieses reine Silber wurde nach vollständigem Auswaschen auf Kalk vor der Gebläselampe geschmolzen, deren Spitze sorgfältig gereinigt war. Die so erhaltenen Stückchen wurden in der reduzierenden Flamme gekühlt, von Kalk befreit, mit reinem Seesand abgescheuert, mit reiner Salpetersäure geätzt und mit dem reinsten Wasser gewaschen. Sie dienten sodann als Anoden bei der folgenden elektrolytischen Reinigung. Die Elektrolyse ist bereits gelegentlich des Berichtes über frühere Untersuchungen in Harvard beschrieben worden, und die Einzelheiten der Arbeitsweise, welche wir hier einhielten, finden sich in den Mitteilungen über Natrium- und Kaliumchlorid.¹ Schließlich wurde das Metall wie gewöhnlich in einem Schiffchen von reinstem Kalk in einer Wasserstoffatmosphäre unter dem Druck von 50 mm geschmolzen. Die größeren Stücke wurden nach dem Ätzen mit Salpetersäure in kleinere von geeigneter Größe

¹ *Proc. Am. Acad.* 38 (1903), 450 und RICHARDS u. WELLS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 27 (1905), 473. — RICHARDS und STAEBLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39 (1906), 3611.

mit einem sauberen Meißel zerteilt. Sie wurden nochmals mit Salpetersäure behandelt, um alle Spuren von Eisen zu entfernen¹ und sodann mit reinem Sand gescheuert, mit einem Wasserstrahl abgewaschen und nochmals mit Salpetersäure behandelt, wobei besondere Sorgfalt auf die Schnittflächen verwendet wurde. Schliesslich wurden die Stücke über einer Alkohollampe getrocknet und in einem Exsikkator über Kaliumhydroxyd zum Gebrauch aufbewahrt.

Dieses Silber kam sowohl bei den meisten Titrationen gegen Kaliumbromid wie auch in Form von Silbernitrat bei der Fällung von Silberbromid zur Verwendung.

Eine zweite Probe von Silber, welche aus etwas weniger reinem Ausgangsmaterial stammte, wurde durch ein ausgedehnteres Reinigungsverfahren, welches im einzelnen nicht beschrieben zu werden braucht, hergestellt. Bei der Bereitung fanden 5 Krystallisationen als Nitrat und zwei Fällungen als Metall mit Formiat statt. Dieses Silber wurde sogleich in Stücke von geeigneter Grösse geschmolzen zur sofortigen Verarbeitung ohne vorheriges Schneiden. Sie wurden gereinigt durch Ätzen und Waschen, sodann getrocknet und in der gewöhnlichen Weise aufbewahrt. Verwendung fanden sie bei den Analysen 7 und 9.

Salpetersäure.

Für die vorläufige Untersuchung kam gewöhnliche chemisch reine Salpetersäure nach Destillation mit einem Platinkühler und einer Vorlage von Jenaer Glas zur Verwendung. Das erste Drittel der Säure wurde bei der Destillation verworfen. Bei den endgültigen Analysen wurde das destillierte Produkt, welches schon sehr rein war, nochmals wie vorher destilliert, wobei gleichfalls das erste Drittel wieder entfernt wurde. Im Nephometer gab das Destillat nach der Verdünnung keine Reaktion.

Wasser.

Wie bei diesen Untersuchungen üblich, wurde alles benutzte Wasser durch doppelte Destillation gereinigt, einmal aus einer ziemlich stark alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat, und dann ohne Zusatz. Das Destillat wurde aufbewahrt in Kolben aus Jenaer Glas, die mit einer besonderen Vorrichtung versehen waren, den

¹ RICHARDS und ARCHIBALD, *Proc. Am. Acad.* 38 (1903), 450. — BAXTER, *Journ. Am. Chem. Soc.* 28 (1906), 1329.

Zutritt von Staub zu vermeiden, Die ersten und letzten Fraktionen wurden immer verworfen und nur die mittlere Fraktion fand Verwendung. Die Verbindung der Kochflasche aus Jenaer Glas mit dem Zinnkühler war ohne Gummi¹ hergestellt. Dieses Wasser erwies sich als hinreichend rein, wie oft gezeigt worden ist.

Das Laboratorium.

Eine sehr wichtige Vorsichtsmaßregel in jedem Stadium dieser Untersuchung war ein wirksamer Ausschluss von Chlorwasserstoff. Dementsprechend wurden alle Darstellungen des Bromides in einem Privatlaboratorium ausgeführt, welches ganz ausschließlich lediglich für diese Untersuchung benutzt wurde, und welches vollkommen frei gehalten wurde von solchen Einflüssen, wie sie durch Unterrichtslaboratorien oder andere Untersuchungen herbeigeführt werden. Es wurde große Sorgfalt darauf verwendet, daß in den Raum keine Chlorwasserstoffsäure hineinkam. In der Tat wurde während der ganzen Untersuchung kein Tropfen benutzt. Eine besondere Ventilationsvorrichtung verhinderte das Eindringen von Dämpfen, welche bei dieser Untersuchung störend sein konnten, aus anderen Laboratorien.

Utensilien.

Wie gewöhnlich wurde große Sorgfalt darauf verwendet, die Anwendung irgendwelcher Gefäße zu vermeiden, welche unter den gegebenen Bedingungen angegriffen werden, und so die behandelten Substanzen verunreinigen konnten. Dort wo Glas und Porzellan nicht schädlich waren, wie bei den ersten Stufen der Silberdarstellung wurden solche Gefäße verwendet. Bei der Reinigung der Substanzen für die Analyse jedoch kamen immer Platin und Quarz zur Anwendung.

Das Trocknen und Wägen von Kaliumbromid.

Aus den bereits in dem Bericht über das Kaliumchlorid erwähnten Gründen muß das untersuchte Salz vor der Wägung geschmolzen werden. Unglücklicherweise greift Kaliumbromid beim Schmelzen in Luft in einem Plattingefäß das Platin beträchtlich an. Obwohl nun später gezeigt werden wird, daß diese Wirkung das Gewicht des zur Fällung des Broms in dem Salz erforderlichen

¹ RICHARDS, *Proc. Am. Acad.* 30 (1894), 380.

Silbers nicht merklich beeinflusst, war es trotzdem wünschenswert, all solche Unregelmäßigkeiten zu vermeiden. Eine solche Wirkung ist viel weniger zu beobachten, wenn die Schmelzung in einer Atmosphäre von reinem trockenem Stickstoff stattfindet. Dementsprechend wurde bei der ganzen Untersuchung das Kaliumbromid während des Schmelzens in einem Platinschiffchen auf diese Weise geschützt und schliesslich mit Hilfe des Füllapparates, wie er in Havard gebräuchlich ist, in ein dichtes Wägegefäß in eine Atmosphäre von reiner trockener Luft gebracht. Die Einzelheiten sind bereits hinreichend ausführlich an verschiedenen Stellen mitgeteilt, besonders in dem Bericht über die neuere Untersuchung des Atomgewichtes von Caesium.¹ Der einzige Unterschied des hier befolgten Verfahrens dem früheren gegenüber wurde durch den hohen Schmelzpunkt von Kaliumbromid (750°) bedingt. Aus diesem Grunde kam zum Erhitzen an Stelle des Glasrohres ein Porzellanrohr zur Anwendung, wie beim Calciumchlorid.²

Jedoch auch bei aller möglichen Sorgfalt wurde das Platinschiffchen merklich angegriffen und erlitt fast immer einen Gewichtsverlust während des Schmelzens. In zwei Fällen — Analyse 1 und 14 — wo das Kaliumbromid eine Zeitlang im Schiffchen geschmolzen wurde, war die Korrosion sehr beträchtlich und verursachte einen Gewichtsverlust von 0.0007 und 0.0014 g. Man könnte geneigt sein, diese Bestimmungen vollkommen zu verwerfen, wenn nicht die Tatsache bestände, daß ihr mittleres Resultat $KBr:Ag = 1.10317$ fast genau identisch ist mit dem Mittel der Werte von 5 und 6, wo das Schiffchen überhaupt kaum angegriffen wurde. Hier ergab sich $KBr:Ag = 1.10318$. Demnach wurden diese Ergebnisse nicht verworfen, sondern beibehalten und als Beweis dafür benutzt, daß auch eine beträchtliche Menge von gelöstem Platin keinen merklichen Einfluß auf das Gewicht des durch das Salz ausgefällten Silbers ausübt. In der Mehrzahl der übrigen Fälle war der Gewichtsverlust des Schiffchens während des Schmelzens geringer als 0.0001 g, der mittlere Verlust bei den Analysen 10, 11, 12 und 16, wo das Silberbromid zur Wägung kam, war geringer als 0.00009 g. Demnach konnte selbst Platin, welches in fein verteilter Form im Kaliumbromid vorhanden wäre, keinen wesentlichen Einfluß auf das Ergebnis dieser Reihe von Analysen ausgeübt haben.

¹ RICHARDS und ARCHIBALD, *Proc. Am. Acad.* **38** (1903), 451; *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 362.

² RICHARDS, *Journ. Am. Chem. Soc.* **24** (1902), 374.

Tatsächlich gab das Kaliumbromid stets eine vollkommen klare wässrige Lösung mit Ausnahme von Analyse 14, wo einige kleine Platinflocken in dem Salz vor und nach dem Auflösen in Wasser zu bemerken waren.

Die Lösungen waren immer vollkommen neutral gegen Phenolphthalein, wodurch bewiesen ist, daß während des Schmelzens alles Brom zurückgehalten wird, und wodurch gleichzeitig Abwesenheit von Oxalat in den Kaliumbromidkrystallen feststeht.

Die dritte Probe von Kaliumbromid enthielt Ammoniumbromid, welches während des Schmelzens ausgetrieben wurde. Während dieser Operation wurde das Schiffchen in die Nähe des hinteren Endes des Porzellanrohres gebracht und dort nach und nach im Stickstoffstrom auf Rotglut erhitzt. Während der ganzen Operation hielten wir den mittleren Teil des Porzellanrohres auf Rotglut, um Diffusion des Ammoniumbromides nach rückwärts zu verhindern, wodurch später eine Verunreinigung des Kaliumbromides hätte verursacht werden können. Nachdem alles Ammoniumbromid sublimiert war, wurde das Schiffchen in die Mitte des Rohres geschoben und das Kaliumbromid in der beschriebenen Weise geschmolzen. Da noch die Möglichkeit vorlag, daß auch beim Schmelzpunkte des Kaliumbromides noch etwas Ammoniumbromid zurückblieb, wurde ein anderer Teil derselben dritten Bromidprobe unter ähnlichen Bedingungen, wie bei der Analyse, geschmolzen und die aus der Schmelze erhaltene Lösung mit NESSLERS Reagens geprüft, durch Vergleich mit einem Rohr mit reinem Wasser, welche dasselbe Reagens in gleicher Menge enthielt. In beiden Röhren trat keine Färbung auf, so daß also keine merkliche Menge von Ammoniumbromid von dem Kaliumsalz zurückgehalten sein konnte.

Das so für die Analyse bereitete Salz wurde in einem Wäagegläschen mit Glasverschluss nach der Substitutionsmethode gewogen, wobei als Tara ein ganz ähnliches Wäagegläschen diente. Aufeinander folgende Wägungen derselben Probe gaben praktisch identische Werte. Wage und Gewichte waren denen beim Natrium- und Kaliumchlorid benutzten ähnlich; die angewendeten Vorsichtsmaßregeln waren dieselben. Bei jeder Wägung wurde der Barometerstand, die Temperatur des Wageraumes und die Feuchtigkeit, wie sie ein Hygrometer anzeigte, bestimmt. Auf diese Weise konnte die Dichte der verdrängten Luft in jedem Fall festgestellt werden. Die Abweichungen vom Mittel waren jedoch nicht groß genug, um die Resultate wesentlich zu beeinflussen, da unter anor-

malen atmosphärischen Bedingungen keine Wägungen ausgeführt wurden. Die Gewichte waren natürlich nach der in Harvard üblichen Methode geeicht.

Das spez. Gewicht von Kaliumbromid muß bis auf 5/100 einer Einheit bekannt sein, um die Wägungen mit hinreichender Genauigkeit auf das Vakuum-reduzieren zu können. Die Bestimmung dieser Größe¹ ist nach sehr verschiedenen Methoden versucht worden und hat zu sehr verschiedenen Resultaten geführt, die von 2.20 bis 2.756 schwanken. Die neueren Ergebnisse nähern sich alle dem höchsten Wert von KRICKMEYER² (2.756). Dieses ist sehr wahrscheinlich, weil die gewöhnlichen Fehler zu niedrige Resultate geben; da jedoch diese Bestimmung nur mit einem einzigen Krystall ausgeführt ist, und da das bei der vorliegenden Untersuchung gewogene Salz geschmolzen war, schien es das Beste zu sein, die Konstante von neuem zu bestimmen. Dementsprechend wurde eine reine Probe von Kaliumbromid durch dreimaliges Umkrystallisieren und Trocknen mit der Zentrifuge weiter gereinigt, worauf es die Flammenreaktion auf Natrium nicht mehr zeigte³. Dies Produkt wurde in Platin geschmolzen, grob pulverisiert und sein spezifisches Gewicht in dem für feste Stoffe modifizierten OSTWALDSchen Pyknometer unter Anwendung von Toluol bestimmt. Das Toluol war destilliert und hatte eine Dichte von 0.8608 bei 25° bezogen auf Wasser von 4°. 8.2568 g Kaliumbromid verdrängten 2.6009 g Toluol bei 25°, woraus sich eine Dichte zu 2.73 ergibt. Für die Wiederholung des Versuches fehlte die Zeit, aber dies vorläufige Resultat reichte aus, um zu zeigen, daß das geschmolzene Salz sich wesentlich in demselben Zustand befindet, wie das krystallisierte Salz. Der Unterschied zwischen den beiden Werten ist zu klein, um die Vakuumkorrektion beeinflussen zu können. Es wurde der Mittelwert von 2.74 angewendet.

Die Darstellung und Wägung von Silberbromid.

Um das Gewicht des aus dem Brom des Kaliumbromides herstellbaren Silberbromides zu bestimmen, wurde das Brom des ersteren durch einen sehr geringen Überschufs von Silbernitrat ausgefällt,

¹ Für die Literatur siehe LANDOLT, BÖRNSTEIN und MEYERHOPFER, Phys.-chem. Tabellen (1905), und CLARKE, Constants of Nature (Teil 6) MACMILLAN (1888).

² KRICKMEYER, *Zeitschr. phys. Chem.* 21 (1896), 81.

³ Vergl. KRICKMEYERS Versuch l. c.

wobei beide Substanzen in einer großen Menge von reinstem Wasser gelöst waren. Das Verfahren unterschied sich nur wenig von dem, welches neuerdings in vielen anderen ähnlichen Fällen Verwendung gefunden hat. Das Silbernitrat wurde hergestellt aus einer gewogenen Menge von reinem Silber. Doch machten wir in dieser Reihe keinen Versuch, die erforderliche Menge des Silbers genau zu bestimmen, da es wünschenswert schien, das Verfahren vor der Wägung des Silberbromides nicht zu komplizieren. Es wurde Sorge dafür getragen, einen Überschuss von Silber, allerdings nur einen kleinen Überschuss anzuwenden. Wir lösten das Silber mit allen üblichen Vorsichtsmaßnahmen in Salpetersäure und führten die Fällungen in einem mit orangerotem Licht beleuchteten Dunkelzimmer aus, das für genaue Arbeiten dieser Art bestimmt ist. Das Kaliumbromid war durch Digerieren in einer großen Platinschale aus dem Schiffchen herausgelöst worden und unter sorgfältigem Nachspülen in einen mit Glasstopfen versehenen 2 Liter-Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas gebracht worden, wobei natürlich jeder Verlust und jede Zunahme an Gewicht vermieden wurde. Nach gutem Umschütteln blieb der Kolben mit dem Silberbromid stehen bis die Mutterlauge klar geworden war. Die Lösung filtrierten wir durch einen GOOCH-MUNROE-Platintiegel,¹ wuschen den Niederschlag durch Dekantieren zuerst mit einer außerordentlich verdünnten Silbernitratlösung, schließlich mit verdünnter Salpetersäure, um kolloidale Lösung zu verhindern. Mit der letzteren schwach sauren Lösung wurde der Niederschlag in den Tiegel übergeführt. Das Silberbromid wurde wenigstens 12 Stunden im Filtertiegel bei 130° im elektrischen Ofen² getrocknet und dann gewogen. Hierauf wurde es in einem Porzellantiegel in einem Ofen, wo es wirksam gegen Flammengase geschützt war, geschmolzen, um die noch festgehaltene Spur Feuchtigkeit zu bestimmen. Die Waschwässer und die Lösung, welche man beim Neutralisieren der ammoniakalischen Spülwässer des Kolbens erhielt gaben beim sorgfältigen Prüfen in dem Nephelometer keine Anzeigen für die Gegenwart von Brom.

Bei der Anwendung des GOOCH-MUNROE-Tiegels wurden alle Vorsichtsmaßnahmen sorgfältig eingehalten, die bereits in der früheren Mitteilung mitgeteilt sind. Eine durchbohrte Platte wurde immer auf den zerreiblichen Schwamm gelegt, um dessen Zerstörung zu vermeiden. Nach jeder Bestimmung wurde das etwa anhaftende

¹ RICHARDS, *Am. Chem. Journ.* 22 (1899), 45.

² Von Heraeus, sogen. „NEUBAUER-Tiegel“.

Bromid mit Kaliumcyanid aufgelöst, welches dann mit Salpetersäure und schliesslich mit reinem Wasser gänzlich fortgewaschen wurde. Die Lösungswirkung des Cyanides lockerte gelegentlich Teile der schwammigen Schicht, doch machte es keine Schwierigkeiten, den Schaden auszubessern. Nach dem Trocknen im elektrischen Ofen war der Tiegel für eine weitere Analyse bereit.

Aufser der Korrektur für den Gewichtsverlust beim Schmelzen kamen noch zwei andere sehr kleine, und überdies unsichere Korrekturen am Gewicht des Silberbromides zur Anwendung, die jedoch praktisch fast vernachlässigt werden konnten, da sie ungefähr von derselben Grösse waren, aber entgegengesetztes Vorzeichen besaßen. Diese Korrektur war folgende: 1. für das während des Schmelzens von Kaliumbromid im Schiffchen korrodierte Platin und 2. für das im Waschwasser gelöste Silberbromid. Weil diese Korrekturen in den meisten Untersuchungen dieser Art nicht berücksichtigt worden sind, mag noch ein Wort über sie gesagt werden.

In der in Rede stehenden Versuchsreihe betrug der mittlere Verlust des Schiffchens bei jeder Bestimmung weniger als 0.00009 g. Diese Spur Platin ist möglicherweise vollständig als unsichtbarer Staub in der Lösung vorhanden, und kann so mit dem Silberbromid zur Wägung kommen, oder sie kann auch vollständig in Lösung sein und dort verbleiben. Wegen dieser Unsicherheit wurde die Hälfte des Gewichtsverlustes des Schiffchens (im Mittel 0.00004 g) von dem Gewicht des Silberbromids abgezogen; da das mittlere Gesamtgewicht des Silberbromids über 4 g betrug, so konnte durch dieses Verfahren kein gröfserer Fehler als 1 Teil zu 100 000 nach beiden Richtungen hervorgerufen werden.

Nach STAS¹ ist Silberbromid in Wasser vollständig unlöslich; neuere Untersuchungen zeigen jedoch, dafs die flockige Form ohne Zweifel in geringem Mafse löslich ist.² Wie beim Chlorid, so wird auch hier die Löslichkeit wesentlich herabgesetzt durch Zusatz von einem der Fällungsmittel im Überschufs. Ob jedoch noch etwas Bromid von einer sehr verdünnten sauren Lösung von Silbernitrat, wie sie bei dem Waschen benutzt wurde, gelöst wird oder nicht, läfst sich praktisch nicht ermitteln. Es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, dafs von dieser Lösung ungefähr ebenso viel aufgenommen wird, wie von der verdünnten Bromwasserstoffsäure, die BAXTER in

¹ STAS, Oeuvres I, p. 89.

² BÖTTGER, *Zeitschr. phys. Chem.* 46 (1903), 602. — KOHLRAUSCH u. ROSE, *Zeitschr. phys. Chem.* 12 (1903), 234. — RICHARDS, *Proc. Am. Acad.* 30 (1894), 385.

seiner bewundernswerten Untersuchung über das Atomgewicht von Brom¹ verwendete, und in dieser Lösung kann die Menge des gelösten Silberbromids leicht bestimmt werden. BAXTER fand in der Tat bei seinen letzten sieben genauesten Synthesen im Mittel je 0.00004 g Silberbromid in jedem Waschwasser. Diese Zahl, fügten wir dem Gewicht unseres Silberbromids in jedem Fall hinzu, weil die anderen Verhältnisse bei der Analyse in beiden Fällen sehr ähnlich waren. Im großen und ganzen hebt diese Korrektur die andere genau auf und, abgesehen von der Vollständigkeit, hätten sie beide ganz vernachlässigt werden können.

Natürlich wurden alle Wägungen für das Vakuum korrigiert und zwar durch Addition von 0.000041 g für jedes scheinbare Gramm Silberbromid und 0.00029 g für jedes scheinbare Gramm Kaliumbromid, wie sich aus den Zahlen 6.473, 2.74 und 8.30 für die Dichten von Silberbromid,² Kaliumbromid und den Messinggewichten berechnen läßt. Alle Bestimmungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Das Verhältnis von Silberbromid zu Kaliumbromid.

Nr. des Versuches	Gewicht d. KBr im Vakuum in g	Korr. Gew. d. AgBr im Vak. in g	Teile KBr für 100.00 Teile AgBr	Atomgewicht des Kaliums (Br = 70.953)
10	2.19027	3.45617	63.3728	39.114
11	4.19705	6.62285	63.3723	39.113
12	2.06723	3.26206	63.3719	39.112
16	2.58494	4.07889	63.3736	39.115
Gesamtmittel	11.0395	17.41997	63.3727	39.1135
		Wahrscheinlicher Fehler	0.0003	0.0004

Die weiteste Abweichung vom Mittel entspricht einem Wägefehler beim Kaliumbromid von 0.00004 g, was eine zufriedenstellende Zahl ist. Der „wahrscheinliche Fehler“ zeigt, daß es unwahrscheinlich ist, daß das Atomgewicht viel unter 39.113, oder viel über 39.114 liegt, wenn konstante chemische Fehler mit Erfolg ausgeschlossen sind. STAS³ fand bei einem einzelnen Versuch die Zahl 63.383 anstatt 63.373.

¹ BAXTER, *Journ. Am. Chem. Soc.* 28 (1906), 1322.

² BAXTER und HINES, *Am. Chem. Journ.* 31 (1904), 220.

³ STAS, Untersuchungen (Übers. ARONSTEIN 1867), S. 340.

Hätte mehr Zeit zur Verfügung gestanden, so würden noch weitere Bestimmungen ausgeführt worden sein, die Übereinstimmung dieser Zahlen ist jedoch so gut, daß eine Wiederholung nicht sehr dringend zu sein schien.

Die Bestimmung des für die Fällung erforderlichen Silbers.

Die Silbertitrationsmethode von GAY-LUSSAC, welche von PELOUZE, MULDER, STAS und besonders durch die neueren Untersuchungen in Harvard ausgebildet worden ist, gibt sehr genaue und übereinstimmende Resultate, wenn die erforderlichen Bedingungen sorgfältig eingehalten werden.¹ Durch die Anwendung des Nephelometers ist die Erkennung des Endpunktes leicht gemacht. Bei dem etwas löslichen Chlorid müssen verschiedene Vorsichtsmaßregeln genau eingehalten werden; bei dem Silberbromid jedoch, welches fast unlöslich ist, liegt die Sache einfacher und ein sehr geringer Überschufs von Bromid oder Silber kann leicht bestimmt werden.

Die im vorliegenden Falle verwendete Methode ist aus früheren ähnlichen Untersuchungen in Harvard leicht abzuleiten. Aus dem Gewicht eines Stückes reinsten Silbers wurde die äquivalente Menge von Kaliumbromid berechnet; sodann wurde etwas mehr als diese Substanzmenge wie früher in einem Platin-Iridiumschieffchen in dem Porzellanrohr des Füllapparates geschmolzen. Aus dem Gewicht des geschmolzenen Bromides berechneten wir die äquivalente Silbermenge. Der größere Teil des Unterschiedes zwischen diesem berechneten Gewicht und dem des ursprünglichen Silberstückes wurde hinzugefügt in Form von reinem Silberdraht² und die schließlich verbleibende Differenz von 0.1 oder 0.2 mg wurde mit einer verdünnten Lösung von Silbernitrat ausgeglichen. Das Silber war in Salpetersäure gelöst und die nitrosen Dämpfe wie gewöhnlich vertrieben worden, worauf die Lösung dann auf ungefähr $\frac{1}{10}$ -normal verdünnt wurde.

Zur verdünnten Bromidlösung fügten wir unter fortwährendem Rühren diese verdünnte Silberlösung, deren Gesamtvolumen einschließlich der Spülwässer gewöhnlich 1.5 Liter betrug. Nachdem das Gemisch 15 Minuten stetig und dann einen Tag lang gelegentlich geschüttelt war, ließen wir während eines weiteren Tages absetzen. Von der klaren Flüssigkeit wurden ungefähr 0.05 Liter entnommen und im Nephelometer geprüft, wobei das eine Rohr mit

¹ RICHARDS und WELLS, *Am. Chem. Journ.* **31** (1904), 235.

² RICHARDS und PARKER, *Proc. Am. Acad.* **32** (1896), 60.

überschüssigem Bromid, das andere mit überschüssigem Silbernitrat behandelt wurden. Zeigte sich nach hinreichender Zeit, wenn die sehr schwachen Wolken ihr Maximum erreicht hatten, ein Unterschied in der Opaleszenz, so wurde der geringe Mangel in dem Kolben mit Hilfe einer Lösung, die ungefähr 1 mg Silbernitrat oder Kaliumbromid im Milliliter enthielt, ausgeglichen. Diese Zusätze wurden so lange gemacht, bis Gleichheit der Opaleszenz erreicht war. Aus der Summe der ursprünglichen Gewichte und der später zugesetzten Mengen Silber und Bromid erhielten wir die Gesamtmenge dieser Stoffe, woraus dann nach Reduktion auf das Vakuum ihr Verhältnis zu berechnen war. Alle ausgeführten Analysen mit Ausnahme von Nr. 2 sind in der Tabelle aufgeführt. Nr. 2 war aus hinreichendem Grunde vor ihrer Beendigung verworfen worden. Als Korrekturen für das Vakuum wurde +0.00029 für jedes Gramm Kaliumbromid und -0.00003 für jedes scheinbare Gramm Silber genommen. Die meisten dieser Versuche wurden vor denen der vorstehenden Tabelle ausgeführt, was von der etwas weniger zufriedenstellenden Übereinstimmung der einzelnen Ergebnisse Rechenschaft gibt. Da die Abweichungen nicht auf eine bestimmte Störungsursache zurückgeführt werden konnten, müssen sie dem Zufall zugeschrieben werden.

Das Verhältnis von Kaliumbromid zu Silber.

Nr. des Versuches	Gewicht d. KBr im Vakuum in g	Gewicht des Ag im Vakuum in g	Teile KBr entsprechend 100.00 Tln. Ag	Atomgewicht von Kalium (Br = 79.953)
1	4.33730	3.93164	110.318	39.113
3	4.18763	3.79587	110.320	39.115
4	4.15849	3.76943	110.321	39.116
5	3.67867	3.33450	110.321	39.116
6	3.60484	3.26776	110.315	39.110
7	4.78120	4.33387	110.322	39.118
8	5.67997	5.14860	110.321	39.116
9	6.41587	5.81571	110.320	39.115
13	2.88134	2.61184	110.318	39.113
14	3.64383	3.30309	110.316	39.111
15	3.12757	2.83504	110.318	39.113
Gesamtmittel			110.3190	39.1143 ¹
Wahrscheinlicher Fehler			0.0004	0.0004

¹ Der Mittelwert 39.1143 ist berechnet aus dem Mittelwert 110.3190, nicht aus dem Mittel der einzelnen Bestimmungen in der obigen Tabelle. Der Unterschied ist natürlich nur sehr gering.

Der „wahrscheinliche Fehler“ ist wegen der größeren Anzahl von Bestimmungen ebenso klein wie früher und die mittlere Abweichung vom Mittelwert beträgt nur eine Einheit der letzten Dezimale. Man sieht, daß diese Zahlen als äußerste Grenzen, zwischen denen das Atomgewicht des Kaliums liegen muß, 39.113 und 39.115 geben, in wesentlicher Übereinstimmung mit dem früheren Ergebnis.

MARIGNAC' 7 Versuche über dies Verhältnis gaben Werte, die von 110.303—110.369 schwanken, während STAS' 14 Zahlen zwischen 110.332 und 110.361 liegen.

Offenbar geben diese Zahlen ein Mittel zur Berechnung des Atomgewichtes von Brom, wenn man sie mit der vorgehenden Reihe vereinigt, und zwar ist diese Berechnung von jeder anderen Untersuchung unabhängig. Demnach ergibt sich $\text{Br} = (110.319 : 63.3727 - 1.00000) \times 107.93 = 79.954$. Dieser Wert ist fast identisch mit BAXTERS Zahl 79.953. Dies ist ein ausgezeichnete Beweis dafür, daß das bei dieser Untersuchung verwendete Brom rein war und daß die Okklusion von Elektrolyten durch Silberbromid nur gering ist.

Das Atomgewicht von Kalium.

Die frühere Mitteilung von RICHARDS und STAHLER und die vorliegende enthalten vier mit moderner Genauigkeit bestimmte Verhältnisse, die zusammen das Atomgewicht des Kaliums so sicher festlegen wie nur zu erwarten ist. Die verschiedenen Werte sind folgende:

Aus dem Verhältnis von Silberchlorid zu Kaliumchlorid	$K = 39.1134$
„ „ „ „ Silber zu Kaliumchlorid	$K = 39.1145$
„ „ „ „ Silberbromid zu Kaliumbromid	$K = 39.1135$
„ „ „ „ Silber zu Kaliumbromid	$K = 31.1143$
Mittleres Atomgewicht von Kalium für ($\text{Ag} = 107.930$)	$K = 39.1139$

Diese Zahlen sind interessant und bezeichnend. Die größte Abweichung vom Mittel beträgt nur einen Teil auf 70.000; und solche Differenzen, wie in den Zahlen vorhanden sind, scheinen erklärlich. Es ist wahrscheinlich, daß der etwas zu niedrige Wert, den das erste Glied jedes Paares der Versuchsreihen gibt, bedingt wird durch die Okklusion einer Spur von Kaliumnitrat durch die Niederschläge, ein Umstand, der nicht absolut vermieden werden kann. Demnach sind die höheren Werte, deren Mittel 39.1144 ist, am wahrscheinlichsten. Die Unterschiede sind jedoch jetzt noch durchaus zu vernachlässigen.

In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, festzustellen, daß CLARKE im Jahre 1897 aus einer Sammlung von teilweise unsicheren Zahlen anderer Forscher sich für den fast identischen Wert 39.112¹ entschied, obwohl er gleichzeitig aus ähnlichen Resultaten für Chlor und Jod viel zu niedrige, für Brom etwas zu niedrige, und für Natrium viel zu hohe Zahlen erhielt.

Die sehr genaue Übereinstimmung der neuen Ergebnisse untereinander, die mit zwei verschiedenen Verbindungen erhalten wurden, ist eine befriedigende Verifizierung der relativen Werte, die durch neuere Untersuchungen über das Atomgewicht von Chlor und Brom² erhalten wurden. Der Wert für Chlor, welcher sich bei der Untersuchung von RICHARDS und STAEHLER über Kaliumchlorid ergab, war 35.475; der Wert für Brom, aus der vorliegenden Untersuchung, ist 79.954. Das Verhältnis von Chlor zu Brom ergibt sich demnach zu 0.44369, während das Verhältnis berechnet aus der Arbeit von RICHARDS und WELLS und von BAXTER 0.44367 ist.

Gegen eine solche Häufung übereinstimmender Zahlen, wie sie hier geboten wird, können die älteren Werte keine entscheidende Bedeutung beanspruchen. Was immer auch die Ursache der Unregelmäßigkeit und mangelnden Übereinstimmung von STAS' Resultaten mit Kaliumchlorid und Kaliumbromid gewesen sein mag, es liegt kein Grund zu zweifeln vor, daß das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung $K = 39.114$ in Wirklichkeit das Atomgewicht des Kaliums darstellt.

Es ist kaum erforderlich zu betonen, daß dieser Wechsel im Atomgewicht von Kalium viele anderen Atomgewichte beeinflusst.

Zusammenfassung.

Die Untersuchung über das Atomgewicht des Kaliums bietet neben anderen Betrachtungen die folgenden Erweiterungen der Kenntnis dieses Gegenstandes.

1. Die Aufgabe, reines Kaliumbromid darzustellen, wurde auf zwei Wegen gelöst.
2. Ein ungewöhnlich zufriedenstellendes Verfahren zur Herstellung von reinem Kaliumhydroxyd wurde aufgefunden. Dies Verfahren ist auf andere Alkalien anwendbar und wird später mit weiteren Einzelheiten beschrieben werden.

¹ Recalculations S. 57.

² RICHARDS und WELLS, l. c. — RICHARDS, *Trans. Am. Phil. Soc.* 43 (1904), 116. — BAXTER, l. c.

3. Das Verhältnis von Silber zu Kaliumbromid wurde neu bestimmt und zu 100:110.319 gefunden. Hieraus ergibt sich das Atomgewicht des Kaliums zu 39.1143, wenn Silber = 107.930 und Brom = 79.953 ist.

4. Das Verhältnis von Silberbromid zu Kaliumbromid fand sich zu 100.000:63.373. Diese Bestimmungen gaben im wesentlichen den gleichen Wert $K = 39.1135$.

5. Diese Werte bestätigen schlagend die gleichzeitig ausgeführte Untersuchung von RICHARDS und STAHLER über Kaliumchlorid; mit der zusammen zeigen sie, daß das Atomgewicht des Kaliums = 39.114 zu setzen ist.

6. Durch diese Übereinstimmung stützen die vier Werte den neuen Wert für das Atomgewicht des Chlors im Verhältnis zu Silber und Brom.

Chemical Laboratory of Harvard College.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. März 1907.

Über den Isomorphismus der Elemente.

Von

G. TAMMANN.

Mit 1 Figur im Text.

Da die Krystallformen eines großen Teils der Elemente in Ermangelung gut ausgebildeter Krystalle nicht sicher oder überhaupt nicht bestimmt sind, so ist die krystallographische Seite der Frage nach dem Isomorphismus der Elemente recht unzugänglich. Dagegen ist man über das Auftreten von Mischkrystallen bei der Krystallisation binärer Schmelzen der Elemente durch das in den letzten Jahren beschaffte Beobachtungsmaterial im allgemeinen orientiert, man kann also den Versuch unternehmen, die Mischbarkeit der Elemente im Krystallzustande zu beschreiben.

Vor allem ist das MITSCHERLICHsche Postulat, nach dem chemisch analog zusammengesetzte Körper Mischkrystalle bilden können, einer Prüfung an den neuen Erfahrungen zu unterziehen. Nun ist aber die Zusammensetzung der Elemente unbekannt, man kann aber an Stelle der analogen Zusammensetzung die chemische Analogie der Elemente einführen und sich die Frage vorlegen, ob die Elemente einer natürlichen Gruppe Mischkrystalle bilden, ferner ob Elementen, welche verschiedenen natürlichen Gruppen des periodischen Systems angehören, diese Fähigkeit abgeht. Dabei darf man aber nicht vergessen, daß die Entfernung der Elemente im periodischen System voneinander im allgemeinen kein Maßstab für die Analogie der Elemente untereinander ist.

Für unseren Zweck müssen wir eine Anordnung des periodischen Systems wählen, durch welche die chemische Analogie der Elemente möglichst durch ihre Abstände voneinander zum Ausdruck gebracht wird, und zwar in der Weise, daß chemisch analoge Elemente einander näherstehen als chemisch voneinander verschiedene.

Verfährt man in dieser Weise, so werden wir erkennen, daß im allgemeinen die Elemente einer natürlichen Gruppe untereinander

Mischkrystalle bilden können, dann aber auch, daß die in dieser Anordnung nicht weit voneinander entfernten Elemente, welche sich im zentralen Teile des Systems befinden, häufig lückenlose Reihen von Mischkrystallen miteinander bilden.

Das erweiterte MITSCHERLICHsche Postulat, welches für die Mischbarkeit im Krystallzustande chemische Analogie fordert, berührt sich mit einer anderen Regel, welche chemisch verwandten Elementen die Verbindungsfähigkeit abspricht. In strenger Durchführung beider Regeln könnte man erwarten, daß, wenn Verbindungen fehlen, Mischkrystalle auftreten, und daß umgekehrt beim Auftreten von Mischkrystallen den beiden Elementen die Verbindungsfähigkeit abgeht; doch die Erfahrung hat gezeigt, daß Isomorphismus und Verbindungsfähigkeit sich im allgemeinen nicht ausschließen, und daß besonders bei höheren Temperaturen sowohl Verbindungen als auch Mischkrystalle aus den binären Schmelzen der Elemente krystallisieren.

Schließlich läßt sich aus den vorhandenen Angaben eine Regel quantitativen Charakters ableiten, welche, soviel bis jetzt zu ersehen ist, von fast allgemeiner Gültigkeit ist. Das Element mit höherem Schmelzpunkt vermag im Krystallzustande immer mehr von dem Element mit dem tieferen Schmelzpunkt zu lösen, als dieses von jenem.

Nachdem wir uns mit dem MITSCHERLICHschen Postulate beschäftigt haben, kommen wir auf diese Regel zurück.

1. Das Mitscherlichsche Postulat.

Nach MENDELEJEW ist das periodische System aus zwei kleinen Perioden und fünf großen Perioden aufgebaut. Dieser Einteilung MENDELEJEWS hat STAIGMÜLLER¹ dadurch Ausdruck gegeben, daß er die Zeichen der Elemente jener sieben Perioden untereinander schrieb, so daß die Elemente einer natürlichen Gruppe in dieselbe Vertikalkolonne zu stehen kommen. Dadurch erreichte STAIGMÜLLER, daß die chemisch-analogen Elemente näher zusammenrücken, während die Abstände der Elemente mit großen Affinitäten zueinander sich vergrößern. Auch in dieser Anordnung sind die Abstände der Elemente ihren Affinitäten zueinander nicht proportional. Man kann aber mit STAIGMÜLLER diesen Mangel dadurch etwas verbessern, daß man eine Grenze zwischen den Metallen und Metalloiden zieht.

¹ STAIGMÜLLER, *Zeitschr. phys. Chem.* 39 (1902), 245.

In der Tabelle 1 ist diese Anordnung wiedergegeben. Unter dem Zeichen jedes Elementes findet man den Schmelzpunkt desselben.

Der Nickelschmelzpunkt ist nach HOLBORN und WIEN zu 1484 angenommen, wenn dieser Punkt zu hoch bestimmt sein sollte, so müssen auch die Schmelzpunkte des Fe, Co, Ni, Mn, Cr und Pd etwas erniedrigt werden. Ordnet man die Elemente der Eisengruppe mit H. BILTZ¹ in die Reihenfolge Fe, Co, Ni, wodurch die Reihenfolge der Atomgewichte 55.9, 59.0, 58.7 eine abnorme wird, so ist die regelmässige Anordnung der Schmelzpunkte in den Gruppen 10, 11 und 12 nicht zu verkennen.

(S. Tabelle 1, S. 449.)

Im allgemeinen ist ein regelmässiges Steigen und Fallen der Schmelzpunkte, wenn man innerhalb einer Periode von einem Element zum anderen geht, nicht vorhanden, obwohl man erkennt, dass die Schmelzpunkte in jeder Periode ein Maximum haben. In der ersten grossen Periode sind zwei Maxima beim Ti und Fe vorhanden, was in den folgenden Perioden weniger deutlich hervortritt. Das absolute Maximum scheint sich mit steigendem Atomgewicht zur Mitte des Systems hin zu verschieben. In den natürlichen Gruppen steigt oder fällt der Schmelzpunkt meist regelmässig. Diese Regelmässigkeit verschwindet aber in denjenigen Gruppen, innerhalb denen ein Übergang von metalloiden zu metallischen Eigenschaften eintritt. Eine merkwürdige Ausnahme findet sich in der 13. Gruppe bei den sicher bekannten Schmelzpunkten des Cu, Ag und Au.

Entsprechend der Regel von MITSCHERLICH wird man zu erwarten haben, dass Elemente, welche in dem System, Tabelle 1, weit voneinander in horizontaler Richtung entfernt sind, wohl Verbindungen bilden, dass aber die Bildung von Mischkrystallen der Verbindungen mit ihren Komponenten nicht stattfindet. Das scheint in der Tat, soviel man weiss, für die Beziehungen der Metalloide zu den Metallen zu gelten. Diese Regel lässt sich ferner auch auf die Beziehungen der den Metalloiden nahestehenden Halbmetalle Bi, Pb, Sn zu den Metallen der 3. und 4. Gruppe, den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden, übertragen. Dagegen finden sich bei den Elementen einer natürlichen Gruppe nur selten Verbindungen; dafür treten aber hier Mischkrystalle auf. Dasselbe gilt ferner auch für die binären Kombinationen der Elemente der zentralen natürlichen

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 35 (1902), 562.

Gruppen, nämlich der 9., 10., 11., 12. und 13. natürlichen Gruppe (Tabelle 1).

Dafs bei den Elementen einer natürlichen Gruppe in der Regel keine Verbindungen vorkommen, ist schon früher¹ gezeigt worden. Dafs solche Elemente häufig miteinander Mischkrystalle bilden, wird durch folgende Befunde bestätigt.

Die Metalle Cu, Ag und Au bilden miteinander Mischkrystalle. Beim Cu und Ag soll die Mischungslücke von 1—99% Ag reichen, beim Cu und Au ist die Mischungslücke kleiner, aber ihre Grenze nicht bestimmt und beim Ag und Au liegt lückenlose Mischbarkeit vor.

Bei der Zn-Gruppe, den Metallen Zn, Cd und Hg, liegen die Verhältnisse wie folgt, Zn und Cd bilden keine Mischkrystalle, Cd und Hg haben eine sehr geringe Mischungslücke von 62—65% Cd und beim Zn und Hg reicht die Mischungslücke von 0—67% Hg.

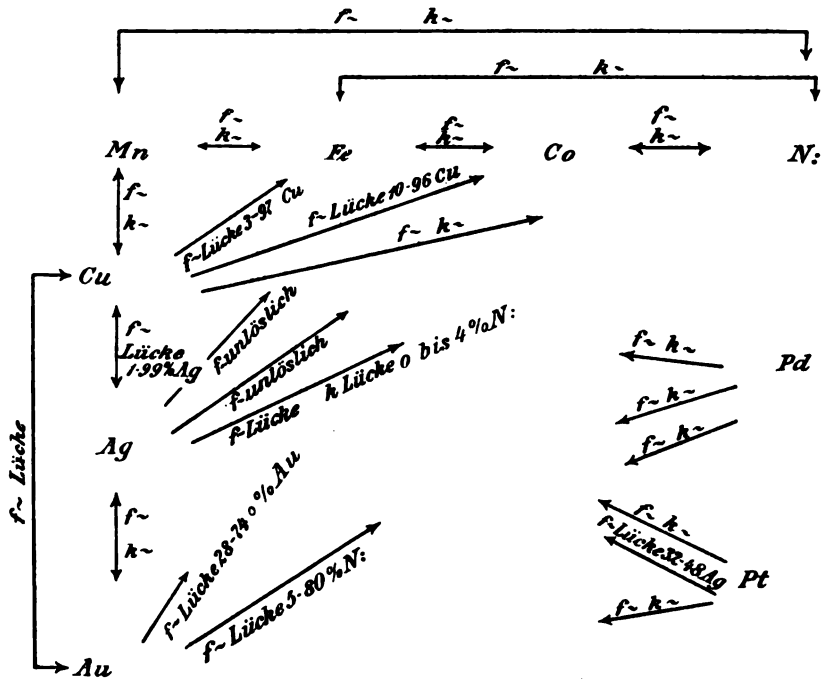
Bei den übrigen Gruppen sind unsere Kenntnisse erst recht lückenhaft. Pb und Sn bilden jedenfalls nur in beschränktem Mafse Mischkrystalle, die Lücke reicht jedenfalls über 10—90% Sn hinaus. Sb und Bi geben eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen, doch ist die Diffusionsgeschwindigkeit von Bi in Sb sehr gering. Schliesslich geben S und Se sowie Br und J Mischkrystalle. Die Fähigkeit, Mischkrystalle miteinander zu bilden, ist aber durchaus nicht auf die Elemente einer natürlichen Gruppe beschränkt, im Gegenteil tritt nicht selten die Fähigkeit, Mischkrystalle zu bilden, bei den Elementen verschiedener natürlicher Gruppen viel ausgeprägter auf als unter den Gliedern derselben Gruppe, und zwar ist diese Fähigkeit besonders dann entwickelt, wenn die betreffenden Elemente chemisch einander nahestehen und hochliegende Schmelzpunkte besitzen.

So sind die Elemente der Eisengruppe Fe, Co und Ni nach dem periodischen System miteinander weniger verwandt als die Elemente einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne, und doch bilden die drei Elemente miteinander lückenlose Reihen von Mischkrystallen, sie stehen also in dieser Beziehung einander näher als die Metalle der Kupfergruppe. Dafür liegen aber auch die Schmelzpunkte der Metalle der Eisengruppe erheblich höher als die der Kupfergruppe.

Eine Übersicht des Verhaltens der Metalle der Eisengruppe und des Mn zu den Metallen der Kupfergruppe und dieser zur Nickel-

¹ *Z. anorg. Chem.* 49 (1906), 119.

gruppe (Ni, Pd, Pb) ist im folgenden Schema zusammengestellt. Die Abkürzung f_{\sim} sagt an, daß die beiden flüssigen Metalle in allen Verhältnissen miteinander mischbar sind, die analoge Bedeutung hat das Zeichen k_{\sim} für den Krystallzustand. Ferner sind noch bei den Pfeilen, welche auf die beiden betreffenden Metalle weisen, die Grenzen eventueller Mischungslücken angegeben.



Cu bildet mit Mn eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen bei den Cu-Fe-Legierungen erstreckt sich die Lücke der Mischungsreihe von 3—97.5% Cu, bei den Cu-Co-Legierungen von 10—96% Cu und beim CuNi findet sich wieder lückenlose Mischbarkeit. Die Fähigkeit des Cu. mit den Metallen der Eisengruppe Mischkrystalle zu bilden, hat also ein Minimum beim Fe.

Das Silber schließt sich in dieser Beziehung dem Kupfer an, doch ist beim Verhalten des Ag zu den Metallen der Eisengruppe die Unlöslichkeit im flüssigen Zustande zu beachten. Weder im flüssigen Fe noch im flüssigen Co ist Ag bei dem Schmelzpunkte jener Metalle löslich und auch Fe und Co lösen sich in flüssigem Ag nicht. Beim Nickel tritt dagegen geringe Löslichkeit im flüssigen Zustande ein, und dementsprechend gibt es auch Ag-arme Misch-

krystalle. Beim Mangan scheint die Löslichkeit für Ag in beiden Zuständen noch erheblicher zu sein. Man kann also das Verhalten des Ag zu den Metallen der Eisengruppe in ähnlicher Weise wie die des Cu charakterisieren. Auch die Fähigkeit des Ag, mit den Metallen der Eisengruppe Mischkrystalle zu bilden, hat beim Fe und Co ein Minimum, hier liegt auch das Minimum der gegenseitigen Löslichkeit im flüssigen Zustande.

Über das Verhalten des Au zu den Metallen der Eisengruppe sind wir noch zu wenig informiert, um die Analogie seines Verhaltens zu den Metallen der Eisengruppe mit dem des Cu und Ag behaupten zu können. Im flüssigen Zustande ist Au mit Fe und Ni in allen Verhältnissen mischbar. Beim Fe und Au reicht die Lücke der Mischkrystalle von 28—78% Au und beim Ni und Au von etwa 5—80% Ni, es wäre möglich, daß das Minimum der Mischungsfähigkeit beim Co oder beim Ni läge.

Das Pd ist nach RUEB¹ mit den Metallen der Kupfergruppe sowohl als Flüssigkeit als auch als Krystall in allen Verhältnissen mischbar; dasselbe gilt nach DÖRINCKEL auch für Cu und Au in ihren Beziehungen zum Pt, während Pt und Ag sich flüssig ebenfalls in allen Verhältnissen mischen, existiert hier von 32—48% Ag eine Mischungslücke. Die beiden natürlichen Gruppen Ni, Pd, Pt und Cu, Ag, Au sind also einander ganz außerordentlich nahe verwandt, da die Glieder einer Gruppe mit den Gliedern der anderen Gruppe keine Verbindungen geben, sondern Mischkrystalle bilden, so daß es hier 6 lückenlose Reihen von Mischkrystallen und 3 Reihen von Mischkrystallen mit einer Lücke gibt. In flüssigem Zustande sind sie bis auf Ni und Ag in allen Verhältnissen miteinander mischbar.

Im allgemeinen gilt also die Regel, daß Elemente einer natürlichen Gruppe oder solcher Gruppen, welche in der Anordnung der Tabelle 1 einander benachbart sind, die Fähigkeit besitzen, miteinander Mischkrystalle zu bilden; vergleicht man diese Regel mit der von MITSCHERLICH über das Auftreten von Mischkrystallen bei Verbindungen, so drängt sich uns die Vermutung auf, daß die Elemente, welche miteinander Mischkrystalle bilden, einander ähnlich aufgebaut sind. Zu dieser Vermutung ist man auf Grund der Analogie im Bau des Spektrums der Elemente einer natürlichen Gruppe schon früher gelangt. Ob eine Analogie in den Spektren der Elemente der Kupfergruppe mit denen der Fe-, Pd- und Pt-Gruppe

¹ *Z. anorg. Chem.* 51 (1906), 223. 315. 391.

und schliesslich mit dem des Mangans vorhanden ist, mag dahingestellt bleiben. Vielleicht tritt der Isomorphismus dieser Elemente nur deshalb so deutlich hervor, weil die Temperatur, bei der die Krystallisation der entsprechenden Gemenge vor sich geht, eine so hohe ist.

2. Eine Regel über die Lage der Mischungslücken.

Bei der Krystallisation aus binären Schmelzen löst sich in den Krystallen des Elementes mit dem höheren Schmelzpunkt mehr von dem Element mit dem tieferen Schmelzpunkt, als umgekehrt vom Element mit höherem Schmelzpunkt sich in den Krystallen des Elementes mit dem tieferen Schmelzpunkt löst. Dabei ist es gleichgültig, ob die Konzentration der Mischkrystalle in Atom- oder in Gewichtsprozenten gemessen wird.

Zur Prüfung dieser Regel steht uns ein Material von etwa 100 binären Kombinationen zur Verfügung. Eine vollständige Bearbeitung des hier in Betracht kommenden Versuchsmaterials ist aus verschiedenen Gründen nicht angestrebt worden, fast ausschließlich sind die Resultate der in meinem Institute ausgeführten veröffentlichten, sowie nichtveröffentlichten Untersuchungen benutzt worden.

Drei Gruppen von binären Kombinationen müssen ausgeschieden werden, da sich bei diesen keine Mischungslücken finden.

1. Die Kombinationen derjenigen Elemente, welche lückenlose Reihen von Mischkrystallen bilden:

CuMn, CuNi, AgAu, MgCd, BiSb, MnFe, MnNi, MnCo, FeCo, FeNi, NiCo, PtCu, PtAu, PdCu, PdAg, PdAu, InPb und BrJ.

Man findet unter den 18 aufgezählten Fällen nur einen: InPb (KURNAKOW und PUSCHIN), wo zwei Elemente von relativ tiefen Schmelzpunkten eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen bilden und dabei nicht zu derselben natürlichen Gruppe gehören, während lückenlose Mischbarkeit bei den Elementen mit hohem Schmelzpunkte viel häufiger vorkommt, auch wenn dieselben verschiedenen natürlichen Gruppen angehören.

2. Eine Reihe von Elementen sind als Flüssigkeiten beim Schmelzpunkt des schwerer schmelzenden Elementes ineinander so wenig löslich, dass die aus den beiden Schichten sich ausscheidenden Krystalle nur sehr geringe Beimengungen des anderen Stoffes enthalten können. In diesen Fällen ist die Entscheidung, welcher der beiden Mischkrystalle die höhere Konzentration besitzt, durch die

thermische Analyse nicht ausführbar. Andere Methoden sind aber zu diesem Zweck bei diesen Fällen bisher nicht herangezogen. Paare von Elementen, welche sich beim Schmelzpunkt des schweren schmelzenden Elementes als Flüssigkeiten wenig ineinander lösen, sind:

AgFe, AgCo, ZnPb, ZnTl, ZnBi, CdAl, AlTl, AlPb, AlBi, FeTl, FePb, FeBi, MnBi, MnPb, NaMg, NaAl, NaZn.

3. Häufig scheiden sich die beiden Elemente, obwohl sie als Flüssigkeiten in allen Fällen miteinander mischbar sind, ohne nachweisbare Beimengung aus. In diesen Fällen nähert sich die Konzentration der ausgeschiedenen Krystalle wie bei den Elementen der vorigen Gruppe dem Nullwert, und deshalb ist auch hier wieder die Frage nach dem Konzentrationsverhältnis der beiden gesättigten Mischkrystalle nicht zu entscheiden. Es gehören hierher Metallpaare, die miteinander sich nicht verbinden, und solche, welche Verbindungen bilden. Zur ersten Untergruppe gehören die Paare CuBi, ZnCd, HgBi, AlSn und PbSb. Diese Gruppe ist also im Gegensatz zu früheren Annahmen eine kleine. Paare, welche Verbindungen bilden, die sich aber aus ihren Schmelzen als fast reine Elemente ausscheiden, sind:

CuAg, AuPb, AuSb, MgZn, AlMg, MgSn, MgPb, MgSb, MgBi, SbZn, SbCd, SnCo, TeCu, NaHg, NaSn und NaCd.

Diesen Paaren, ca. 50, bei denen die Elemente aus ihren Schmelzen sich als fast reine Krystalle ohne Beimengungen ausscheiden, stehen reichlich dieselbe Zahl von Paaren gegenüber, bei denen mindestens eines der Elemente so viel vom anderen im Krystallzustande löst, daß die Existenz einer Reihe von Mischkrystallen sicher festgestellt werden kann.

In 36 Fällen lösen sich in dem Element mit höherem Schmelzpunkt mehr Atomprocente vom Element mit niedrigerem Schmelzpunkte als umgekehrt: nur bei drei Paaren findet man eine Ausnahme von dieser allgemeinen Regel und in 21 Fällen kann über das Zutreffen dieser Regel nicht entschieden werden, weil die Konzentrationen der Endglieder der beiden Reihen von Mischkrystallen nicht bestimmt sind.

Es folgen die erwähnten 36 Paare nebst Angaben über die Konzentration der gesättigten Mischkrystalle, welche die Grenzkonzentration angeben, von der an bis zum reinen Element eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen hergestellt werden kann.

Die Grenzen der Mischungslücke sind in folgender Weise bezeichnet: CuPb, das bedeutet, daß im kristallisierten Cu sich 3 Gewichts-
3 0

prozente Pb lösen, während im kristallisierten Pb ein Gehalt an Cu nicht nachzuweisen ist. Die Paare der ersten Gruppe bilden keine Verbindungen, die der zweiten Gruppe bilden Verbindungen.

1) CuTl, CuPb, CuFe, CuCo, AgTl, AgSn, AgBi, AgNi, AuBi, ZnHg,
10 0 3 0 2.5 3 4 10 10 0 20 0 5 0 0 4 5 0 33 0

ZnAl, HgPb, PbNi, MnBi.

0 < 0 35 0 4 > 0

2) CuZn, CuCd, CuAl, CuSn, AgMg, AgZn, AgAl, AgSb, Au Zn,
30 2.5 1-2 0 10 4 5 0 28 0 22 4 16 0 15 0 30 At-% 8 At-%

AuCd, AuSn, MgTl, MgSn, AlFe, BiTl, SnMn, SnFe, SnNi, PbNi, SbNi.
18 0 4 0 8 0 0 5 0 35 0 7 0 4 0 19 0 15 0 4 0 7.5

Diesen 34 Fällen, in denen die Regel bestätigt ist, stehen drei Ausnahmen gegenüber:

AuFe,	Cd	Hg,	TlSb.
26 28	28 At-%	75 At-%	22 0

Eisen, dessen Schmelzpunkt bedeutend höher als der des Goldes liegt, löst erheblich weniger Atomprozente Gold, als dieses Eisen. Ebenso verhalten sich die Paare CdHg und TlSb.

Schließlich bleiben etwa 22¹ binäre Kombinationen übrig, für welche das Auftreten von Mischkristallen entweder unsicher ist, oder bei denen die Zusammensetzung der Endglieder der beiden Reihen von Mischkristallen nicht sicher genug bekannt ist. Es gilt das von folgenden Paaren:

CuAg, CuAu, CuSb,² CuCd, AuAl, AuTl, AuNi, ZnSn,¹ ZnBi, CdTl, CdSn,¹ CdPb, CdBi, HgTl, AlSn, AlBi, TlSn, SnPb,¹ PbBi, SnBi, NaBi, NaSb.

Während aus den binären Schmelzen die Metalle mit hohem Schmelzpunkte in der Regel nicht als reine Metalle, sondern als

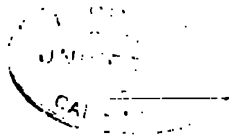
¹ Nach der Abhängigkeit des elektrischen Leitvermögens von der Zusammensetzung der Legierungen zu urteilen, bilden Sn Pb, Zn Sn, Cd Zn und Sn Cd keine Mischkristalle.

² Aus der Abhängigkeit des elektrischen Leitvermögens folgt, daß Cu wohl Sb, Sb aber kein Cu im Kristallzustande löst. W. GUERTLER, *Z. anorg. Chem.* 51 (1906), 396.

Mischkrystalle krystallisieren, scheiden sich die Metalle mit niedrigen Schmelzpunkten in der Regel als praktisch reine Krystalle aus. Wenn die Schmelzpunkte beider Metalle hoch liegen, so tritt häufig lückenlose Mischbarkeit auf. Bestimmender als die chemische Analogie auf die Fähigkeit der Elemente, Mischkrystalle zu bilden, ist die Temperatur der Krystallisation. Die Gründe hierfür können in der größeren kinetischen Energie der bei höherer Temperatur in der Schmelze vorhandenen Moleküle des gelösten Stoffes und in den größeren Molekularabständen in den Krystallen des schwerer schmelzenden Stoffes bei höheren Temperaturen gesucht werden. Die praktische Bedeutung der Regel über den Einfluss des Schmelzpunktes auf die Bildung von Mischkrystallen ist wohl auch ohne Kommentar verständlich.

Göttingen, Institut für anorg. Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. März 1907.



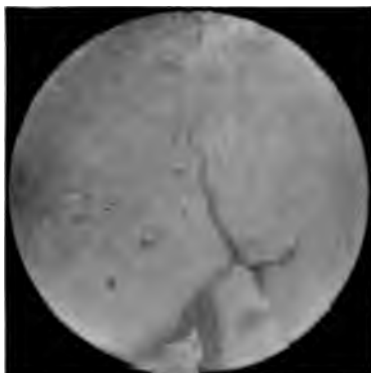


Fig. 1.



Fig. 2.

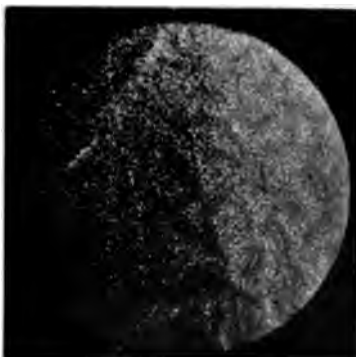


Fig. 3.

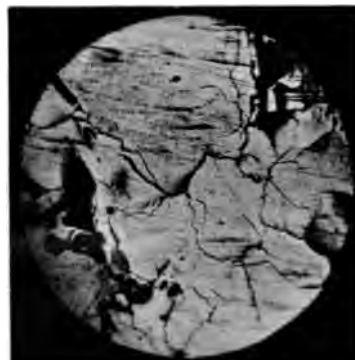


Fig. 4.

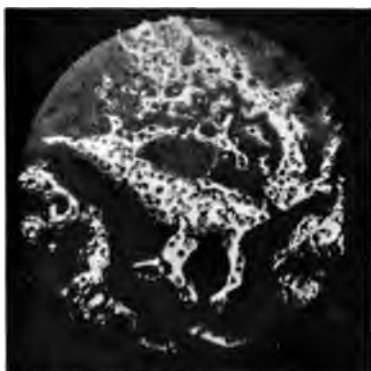
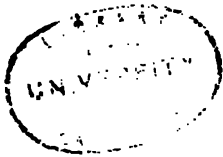


Fig. 5.



Fig. 6.



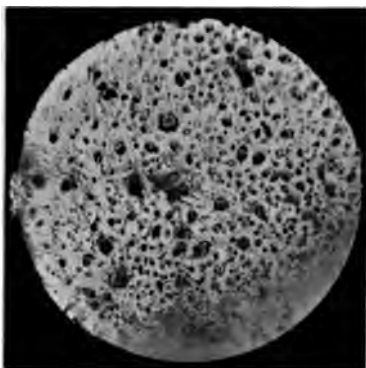


Fig. 7.



Fig. 8.

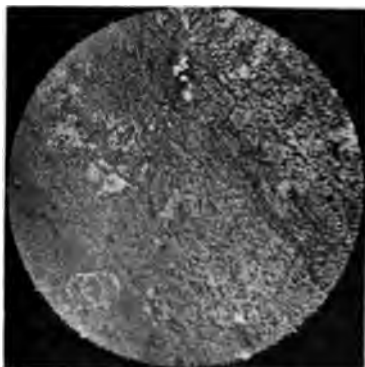


Fig. 9.

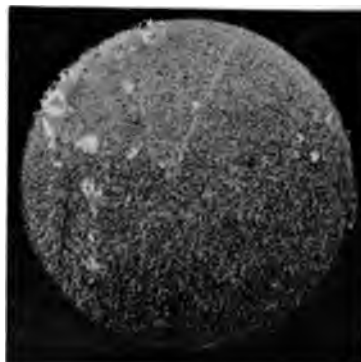
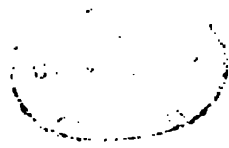


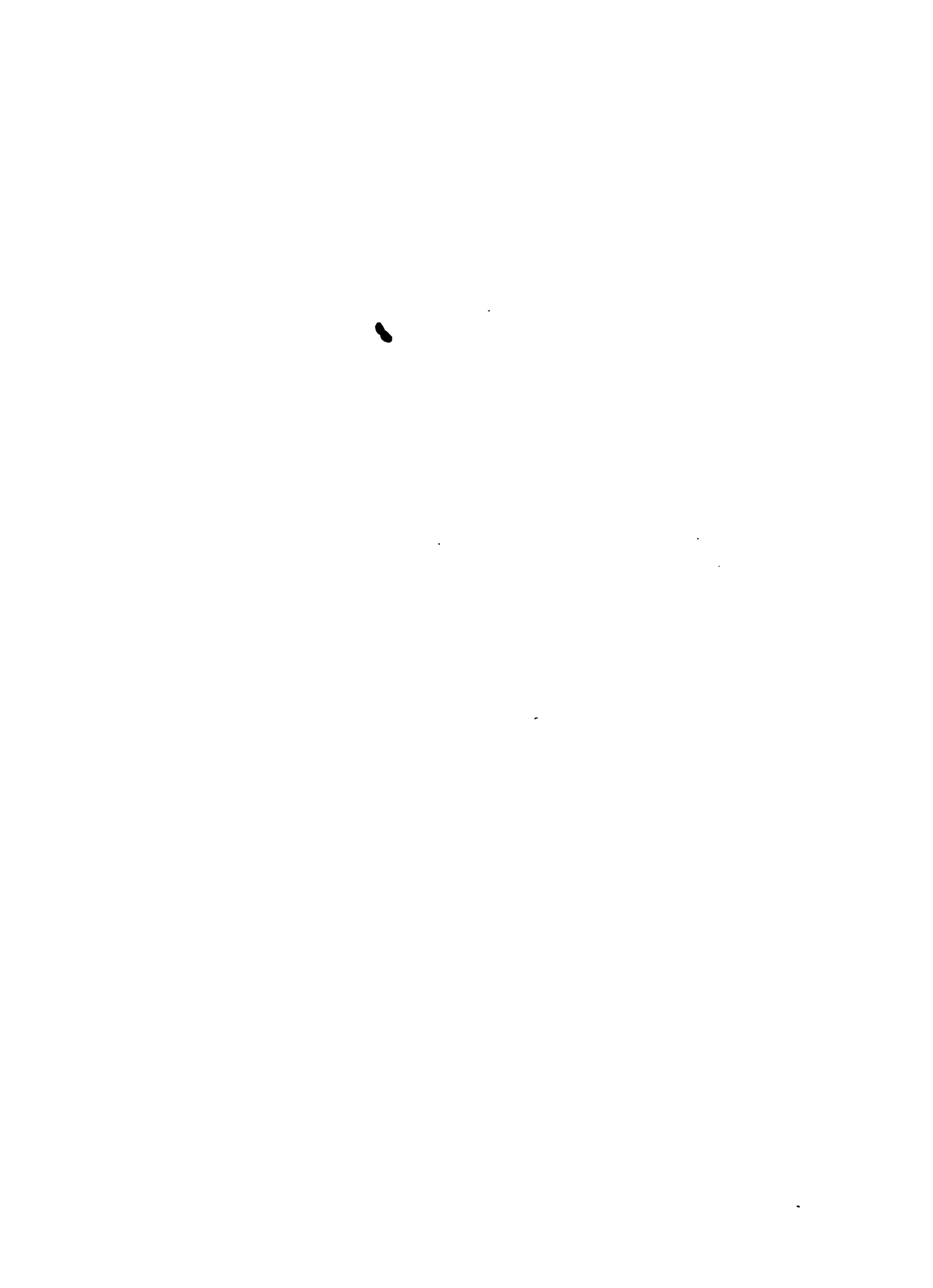
Fig. 10.





•

•







C036236688

1117

