



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 3 959 097

CHEMISTRY
LIBRARY

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Class



•

•

•

•

•

•

•

•

•

•



.



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**-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, **D. MENDELJEFF**-St. Petersburg, **H. MOISSAN**-Paris,
L. MOND-London, **W. NERNST**-Berlin, **TH. W. RICHARDS**-Cambridge,
Mass., **H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM**-Amsterdam, **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 31. März 1906. — Die Zeitschrift erscheint in unangefüllten Heften von
verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—,
Einzelpreis dieses Heftes M. 6.50.*

Inhalt.

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

	Seite
Arthur Rosenheim und Wilhelm Stadler, Über Verbindungen des Thiokarbamids und Xanthogenamids mit Salzen des einwertigen Kupfers (20. Februar 1906.)	1
Arthur Rosenheim und Victor J. Meyer, Über die Thiokarbamidverbindungen zweiwertiger Metallsalze. (20. Februar 1906.)	13
Arthur Rosenheim u. Victor J. Meyer, Notiz über die Absorptionsspektren von Lösungen isomerer komplexer Kobaltsalze. Mit 1 Tafel. (20. Februar 1906.)	28
Boris N. Menshutkin, Über die Ätherate des Brom- und Jodmagnesiums. Erste Abhandlung: Über die Diätherate des Brom- und Jodmagnesiums. Mit 2 Figuren im Text (9. Februar 1906.)	34
Jaroslav Milbauer, Die Einwirkung einiger Gase auf Sulfocyanalkalium bei höheren Temperaturen. Mit 2 Figuren im Text. (9. Februar 1906.)	46
K. Lossew, Über die Legierungen des Nickels mit Antimon. XXIV. Mit 1 Figur im Text und 2 Tafeln. (16. Februar 1906.)	58
G. Grube, Über die Legierungen des Magnesiums mit Cadmium, Zink, Wismut und Antimon. XXV. Mit 4 Figuren im Text und 1 Tafel. (16. Februar 1906.)	72
W. Guertler und G. Tammann, Die Silicide des Nickels. XXVI. Mit 3 Figuren im Text und 2 Tafeln. (16. Februar 1906.)	93
G. Tammann, Über die Fähigkeit der Elemente miteinander Verbindungen zu bilden. Mit 1 Figur im Text. (3. März 1906.)	113
Wilhelm Wild, Über quantitative Bestimmung von Cyanaten neben Cyaniden. (26. Januar 1906.)	122

Dieses Heft ist ausgegeben am 31. März 1906.

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagshandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 23. März 1906):

- W. Nernst, Über die Bildung von Stickoxyd bei hohen Temperaturen. (22. März 1906.)
K. Jellinek, Über Zersetzungsgeschwindigkeit von Stickoxyd und Abhängigkeit desselben von der Temperatur. (22. März 1906.)
Max Gröger, Über die Chromate des Kobalts. (23. März 1906.)

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, **M. BERTHELOT**-Paris,
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, **D. MENDELEJEFF**-St. Petersburg, **H. MOISSAN**-Paris,
L. MOND-London, **W. NEBNS**-Berlin, **TH. W. RICHARDS**-Cambridge,
Mass., **H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM**-Amsterdam, **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.

Neunundvierzigster Band.

Mit 37 Figuren im Text und 14 Tafeln.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von **Leopold Voss.**

1906.

CHEMISTRY
LIBRARY



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 31. März 1906.

	Seite
ARTHUR ROSENHEIM und WILHELM STADLER, Über Verbindungen des Thiokarbamids und Xanthogenamids mit Salzen des einwertigen Kupfers. (20. Februar 1906.)	1
ARTHUR ROSENHEIM und VICTOR J. MEYER, Über die Thiokarbamidverbindungen zweiwertiger Metallsalze. (20. Februar 1906.)	13
ARTHUR ROSENHEIM und VICTOR J. MEYER, Notiz über die Absorptionsspektren von Lösungen isomerer komplexer Kobaltsalze. Mit 1 Tafel. (20. Februar 1906.)	28
BORIS N. MENSCHUTEIN, Über die Ätherate des Brom- und Jodmagnesiums. Erste Abhandlung: Über die Diätherate des Brom- und Jodmagnesiums. Mit 2 Figuren im Text. (9. Februar 1906.)	34
JAROSLAV MILBAUER, Die Einwirkung einiger Gase auf Sulfocyanalkalium bei höheren Temperaturen. Mit 2 Figuren im Text. (6. Februar 1906.)	46
K. LOSSEW, Über die Legierungen des Nickels mit Antimon. XXIV. Mit 1 Figur im Text und 2 Tafeln. (16. Februar 1906.)	58
G. GRUBE, Über die Legierungen des Magnesiums mit Kadmium, Zink, Wismut und Antimon. XXV. Mit 4 Figuren im Text und 1 Tafel. (16. Februar 1906.)	72
W. GUERTLER und G. TAMMANN, Die Silicide des Nickels. XXVI. Mit 3 Figuren im Text und 2 Tafeln. (16. Februar 1906.)	93
G. TAMMANN, Über die Fähigkeit der Elemente miteinander Verbindungen zu bilden. Mit 1 Figur im Text. (3. März 1906.)	113
WILHELM WILD, Über quantitative Bestimmung von Cyanaten neben Cyaniden. (26. Januar 1906.)	122

Heft 2.

Ausgegeben am 14. Mai 1906.

J. M. VAN BEMMELN, Über den Unterschied zwischen Hydraten und Hydrogelen und die Modifikationen der Hydrogele (Zirkonsäure und Metazirkonsäure). (23. Februar 1906.)	125
ARTHUR ROSENHEIM und MORDECH KOSS, Untersuchungen über die Halogenverbindungen des Molybdäns und Wolframs (3. März 1906.)	148
R. F. WEINLAND und REINHOLD KREBS, Über violette Chromisulfate. (9. März 1906.)	157
RALPH NELSON MAXSON, Die kolorimetrische Bestimmung geringer Mengen von Gold. (10. März 1906.)	172
CHARLES L. PARSONS und WM. O. ROBINSON, Gleichgewichte im System: Berylliumoxyd, Oxalsäure und Wasser. Mit 2 Figuren im Text. (26. Februar 1906.)	178
E. RUPPIN, Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Meerwassers. (5. März 1906.)	190
MAX GRÖGER, Über die Chromate des Kobalts. (23. März 1906.)	195

	Seite
BORIS N. MENSCHUTKIN, Über die Ätherate des Brom- und Jodmagnesiums. II. Über das Monoätherat des Brommagnesiums. Mit 1 Figur im Text. (23. März 1906.)	207
W. NERNST, Über die Bildung von Stickoxyd bei hohen Temperaturen. Mit 3 Figuren im Text. (22. März 1906.)	213
KARL JELLINEK, Über Zersetzungsgeschwindigkeit von Stickoxyd und Abhängigkeit derselben von der Temperatur. (22. März 1906.)	229

Heft 3.

Ausgegeben am 31. Mai 1906.

G. BRUHNS, Über die Titerstellung von Jod- bzw. Thiosulfatlösungen. (14. März 1906.)	277
CARL BENEDICKS, Über die Deduktion der stöchiometrischen Gesetze. Mit 1 Figur im Text. (2. April 1906.)	284
ERNST DEUSSEN, Zur Kenntnis der Flußsäure. III. Teil. Mit 1 Figur im Text. (27. März 1906.)	297
R. SAHMEN, Über Kupfer-Kadmiumlegierungen. XXVII. Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel. (1. April 1906.)	301
A. G. C. GWYER, Über Aluminium-Wismut- und Aluminium-Zinnlegierungen. XXVIII. Mit 2 Figuren im Text. (1. April 1906.)	311
W. TREITSCHKE und G. TAMMANN, Über das Zustandsdiagramm von Eisen und Schwefel. XXIX. Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel. (1. April 1906.)	320
M. DUKELSKI, Über eine neue Art der Entstehung von Quecksilberoxychloriden. (5. März 1906.)	336
O. LUTZ, Über den Brochweinstein als Urtitersubstanz in der Jodometrie. (12. April 1906.)	338
W. MATTLAND und R. ABEGG, Über die Thalliumjodide, ihre Existenzbedingungen und ihre Wertigkeit. Ein Fall von anorganischer Tautomerie. (31. März 1906.)	341
J. D'ANS, „Zur Kenntnis der sauren Sulfate I.“ „Zwei saure Sulfate des Natriums.“ Mit 1 Figur im Text. (23. März 1906.)	356
L. DOERMER, Beobachtungen über die Struktur des elektrolytischen Calciums. Mit 1 Figur im Text. (14. April 1906.)	362

Heft 4.

Ausgegeben am 16. Juni 1906.

RUDOLF RUER, Über Bleioxychloride. Mit 3 Figuren im Text und 2 Tafeln. (2. April 1906.)	365
S. F. ŽEMCZUŹNYJ, Zink-Antimonlegierungen. Mit 4 Figuren im Text und 2 Tafeln. (10. März 1906.)	384
S. F. ŽEMCZUŹNYJ, Über die Legierungen des Magnesiums mit Silber. Mit 1 Figur im Text und 2 Tafeln. (10. März 1906.)	400
GREGORY PAUL BAXTER, MURRAY ARNOLD HINES und HARRY LOUIS FREVERT, Revision des Atomgewichtes von Kadmium. Zweite Mitteilung. (14. April 1906.)	415
A. GUTBIER und R. BÜNZ, Über die Peroxyde des Wismuts. Dritte Mitteilung: Die Oxydation von Wismutverbindungen mittels Kaliumpersulfat in alkalischer Suspension und das sogen. „wasserfreie Wismut-Tetroxyd“. (4. Mai 1906.)	432
P. PFEIFFER u. M. TAPUACH, Chlorostibanate von Dichlorosalzen. (8. Mai 1906.)	437
RUD. WEGSCHEIDER, Vorlesungsversuch über Kobaltnitrite. (1. April 1906.)	441
MORITZ KOHN, Bemerkung über die Reduktion der blauen Eisencyanverbindungen. (28. Mai 1906.)	443

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 49.

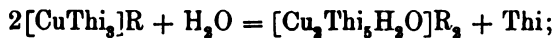
Über Verbindungen des Thiokarbamids und Xanthogenamids mit Salzen des einwertigen Kupfers.

Von

ARTHUR ROSENHEIM und WILHELM STADLER.

Vor drei Jahren haben A. ROSENHEIM und W. LOEWENSTAMM eine grössere Reihe von Thiokarbamidverbindungen einwertiger Metallsalze dargestellt¹, um die Fähigkeit stark elektropositiver Ionen, wie der von Alkalimetallen, zur Bildung komplexer Kationen zu ermitteln. In erster Linie wurden hierbei die Verbindungen des einwertigen Kupfers studiert, die schon viel früher in einer ausführlichen Arbeit von RATHKE² beschrieben waren. Es existierten hier die folgenden drei Hauptverbindungstypen³. I. CuThi_3R . II. CuThi_2R . III. CuThiR ; dazu kamen noch einige Verbindungen der Zusammensetzung IV. $\text{Cu}_2\text{Thi}_5\text{R}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Es gelang jedoch nicht die Konstitution der in diesen Verbindungen unzweifelhaft vorhandenen komplexen Kationen mit Sicherheit zu deuten. Die ersten Verbindungsreihen enthalten zwar, wie mit Bestimmtheit aus dem ganzen chemischen Verhalten gefolgert werden kann, das komplexe Kation $[\text{CuThi}_3]$; jedoch ergeben die Bestimmungen der äquivalenten Leitfähigkeit der Verbindungen anormal hohe Werte für die Differenz $\lambda_{1024} - \lambda_{32}$ und die Annahme einer Hydrolyse unter Bildung von Verbindungen der IV. Reihe etwa nach der Gleichung:



die ROSENHEIM und LOEWENSTAMM damals machten, liess sich nicht direkt beweisen. Eine Hydrolyse der Stoffe aber unter Abspaltung

¹ *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 62.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24**, 3960.

³ R = einwertiges Anion; Thi = Thiokarbamid.

von Säure war ausgeschlossen, da die Lösungen schwach alkalisch reagieren. Aus diesen Lösungen erhielt man ferner, sowohl durch Eindampfen, wie auch bei Zusatz von konzentrierten Lösungen von Salzen mit dem gleichen Anion die angewandten Verbindungen $[\text{CuThi}_3]\text{R}$ unverändert wieder.

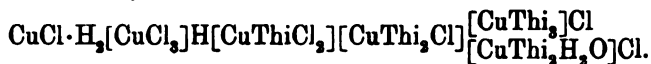
Einige Zeit später veröffentlichte V. KOHLSCHÜTTER¹ eine Untersuchung über denselben Gegenstand, in der er im wesentlichen die Ergebnisse von ROSENHEIM und LOEWENSTAMM bestätigte, in einigen Punkten aber zu einer abweichenden Auffassung kam. Die Verbindungen des Typus $[\text{Cu}_2\text{Thi}_6]\text{R}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erklärte er als gemischte Salze, bestehend aus $[\text{CuThi}_3]\text{R}$ und $[\text{CuThi}_2\text{H}_3\text{O}]\text{R}$; und tatsächlich erhielt er ein Nitrat des zweiten Typus. Die anormalen Leitfähigkeitswerte von $[\text{CuThi}_3]\text{R}$ will er ähnlich der von ROSENHEIM und LOEWENSTAMM diskutierten Umsetzung erklären, indem er annimmt, daß in verdünnter wässriger Lösung sich das Salz $[\text{CuThi}_2\text{H}_3\text{O}]\text{R}$ bilde, das seinerseits unter Abspaltung von Säure hydrolysiere. Der in der Lösung dann vorhandene freie Thioharnstoff genüge aber vollständig, um die Säure zu neutralisieren; daher die alkalische Reaktion der Lösung. Der letzte Teil dieser Erklärung dürfte jedoch kaum annehmbar sein, da Thioharnstoff bekanntlich so schwach basisch ist, daß seine Salze in wässriger Lösung selbst vollständig hydrolysieren, also eine Neutralisation starker Mineralsäuren selbst durch größere Überschüsse desselben nicht möglich ist.

Ferner will KOHLSCHÜTTER im Gegensatz zu RATHKE sowie zu ROSENHEIM und LOEWENSTAMM bei Zusatz von gesättigten Lösungen von Chloriden zu der Lösung von $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$ nicht diese Verbindung, sondern das Salz CuThi_3Cl erhalten haben. Er erblickt in dieser Tatsache eine schöne Bestätigung der unzweifelhaft sehr fruchtbaren Anschauungsweise, daß Komplexbildung und Jonisationsvorgänge einfacher Elektrolyte analog verlaufende, ähnlichen Gesetzmäßigkeiten gehorchende Vorgänge sind. Der vorliegende Fall soll beweisen, „daß in der Lösung eines Salzes mit komplexem Kation durch Zusatz eines Elektrolyten mit gleichem Anion nicht nur die Dissoziation, sondern auch die Komplexbildung des Kations rückgängig gemacht werden kann“.

Endlich ordnet KOHLSCHÜTTER sämtliche erhaltenen Verbindungstypen der WERNERSchen Koordinationshypothese unter, indem er folgende Erwägungen anstellt. Die Koordinationszahl des einwertigen

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 1151.

Kupfers ist 3, wie aus der Zusammensetzung der Kuprochloriddoppelverbindungen z. B. $H_2[CuCl_2]$ hervorgeht. Demgemäß sind die Verbindungen des Typus $[CuThi_3]Cl$ und $[CuThi_3H_2O]Cl$ als Salze eines koordinativ gesättigten einwertigen komplexen Kations aufzufassen. Die Verbindungen des Typus $[CuThi_2Cl]$ würden einer elektrolytisch nicht dissoziierenden Reihe angehören. Die Formel von $CuThiCl \frac{1}{2}, H_2O$ wäre zu verdoppeln und dann wäre diese Verbindung aufzufassen, als das Aquothiokarbamidkuprosalz einer Thiokarbamidchlorokuprosäure: $[CuThiH_2O][CuThiCl_2]$. Es würde sich dann für diese komplexen Kupferverbindungen die folgende lückenlose Reihe¹ von Typen ergeben:



Die Voraussetzung hierfür ist, daß, wie WERNER selbst annimmt, der Thioharnstoff eine Koordinationsstelle ersetzt.

So bestechend eine derartige übersichtliche Reihe ist, so scheint uns doch, daß in vorliegendem Falle die experimentellen Grundlagen zur Aufstellung derselben noch recht wenig fundiert sind, und wir haben deshalb die Versuche von ROSENHEIM und LOEWENSTAMM, soweit sie mit diesen Annahmen von KOHLSCHÜTTER nicht in Einklang standen, nochmals revidiert und durch eine Untersuchung über Xanthogenamidverbindungen des Kupfers, die zur Klärung der Konstitutionsfragen besonders geeignet erschienen, ergänzt.

Die Verbindungen des Typus $[CuThi_3]R$ sind unzweifelhaft Salze des komplexen Kations $[CuThi_3]^+$; das ergibt sich mit Sicherheit aus den chemischen Eigenschaften wie aus den doppelten Umsetzungen der Stoffe. Daß diese Verbindungsreihe den „Grenztypus“ darstellt, daß wie KOHLSCHÜTTER annimmt, die Koordinationszahl des einwertigen Kupfers 3 ist und daß ferner in diesen Verbindungen der Thioharnstoff trotz der zwei in ihm enthaltenen Amidgruppen nur eine Koordinationsstelle besetzt, wie auch WERNER fordert, das wird durch die Untersuchung der analogen Xanthogenamidverbindungen bestätigt, auf die unten eingegangen wird.

Zur Erklärung der anormalen Leitfähigkeitswerte der Verbindungen $[CuThi_3]R$ wurden nun die folgenden Messungen angestellt.

¹ In dieser Reihe findet allerdings das „koordinativ ungesättigte Kation $[CuThiH_2O]^+$ “ der eben erwähnten Verbindung keinen Platz.

War die Annahme richtig, daß aus den Verbindungen $[\text{CuThi}_3]\text{R}$ in wässriger Lösung unter Abspaltung von Thioharnstoff sich Stoffe der Zusammensetzung $[\text{CuThi}_3\text{H}_2\text{O}]\text{R}$ bilden, und daß dieser Übergang die Ursache der hohen Leitfähigkeitswerte sei, so mußten, da Thioharnstoff selbst fast gar nicht leitet, diese letzteren Verbindungen höhere Werte ergeben als die Salze $[\text{CuThi}_3]\text{R}$. Es wurden deswegen die Leitfähigkeitsmessungen von ROSENHEIM und LOEWENSTAMM mit ganz reinem, dreimal umkristallisiertem $\text{Cu}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}$ bei 25° wiederholt und die erhaltenen Werte mit Messungen verglichen, die an dem von KOHLSCHÜTTER beschriebenen, bei 100° schmelzenden Nitrate $[\text{Cu}(\frac{\text{CSN}_2\text{H}_4}{\text{H}_2\text{O}})]\text{NO}_3$ ausgeführt wurden. Es wurden hierbei die folgenden Werte für die molekulare Leitfähigkeit erhalten.

v	$\text{Cu}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}$		$[\text{Cu}(\frac{\text{CSN}_2\text{H}_4}{\text{H}_2\text{O}})]\text{NO}_3$			
	k_{25}	μ	I		II	
			k_{25}	μ	k_{25}	μ
16	$0.511 \cdot 10^{-3}$	81.7				
32	$0.275 \cdot 10^{-3}$	88.0	$0.271 \cdot 10^{-3}$	86.7	$0.267 \cdot 10^{-3}$	85.5
64	$0.146 \cdot 10^{-3}$	93.5	$0.144 \cdot 10^{-3}$	92.1	$0.145 \cdot 10^{-3}$	92.6
128	$0.764 \cdot 10^{-3}$	97.8	$0.764 \cdot 10^{-3}$	97.8	$0.767 \cdot 10^{-3}$	98.1
256	$0.394 \cdot 10^{-3}$	100.9	$0.403 \cdot 10^{-3}$	103.0	$0.413 \cdot 10^{-3}$	105.7
512	$0.207 \cdot 10^{-3}$	105.9	$0.217 \cdot 10^{-3}$	110.8	$0.216 \cdot 10^{-3}$	110.4
1024	$0.113 \cdot 10^{-3}$	115.3	$0.111 \cdot 10^{-3}$	113.5	$0.108 \cdot 10^{-3}$	110.6

Die zu den Messungen verwendete Lösung von $\text{Cu}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}$ war frisch bereitet, die Lösung II von $[\text{Cu}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$ ebenfalls, die Lösung I jedoch war 24 Stunden alt. Die hier für das Chlorid erhaltenen Werte stimmen ziemlich gut mit den Resultaten von ROSENHEIM und LOEWENSTAMM überein, sind aber zuverlässiger, da das verwendete Material unzweifelhaft reiner war. Mit dem Chlorid $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$ mußte das Nitrat $[\text{CuThi}_3\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$ verglichen werden, da das diesem entsprechende Chlorid bisher nicht isoliert werden konnte. Nitrate haben nun der geringeren Wanderungsgeschwindigkeit des NO_3' ($l_{18} = 61.78$) im Vergleich zum Cl' ($l_{18} = 65.44$) entsprechend¹ niedrigere Leitfähigkeitswerte wie die entsprechenden Chloride. Bei Salzen einwertiger Kationen stehen die Werte der äquivalenten Leitfähigkeiten der Nitrate im allgemeinen 6—7 Ein-

¹ KOHLRAUSCH, *Berl. Akad. Ber.* 26 (1902), 586.

heiten hinter denen der Chloride zurück¹. Addiert man nun zu den in obiger Tabelle für das Nitrat gefundenen Werten ca. 6—7 Einheiten, so findet man, daß in den konzentrierten Lösungen die Zahlen die für die Verbindung $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$ gemessenen Leitfähigkeitswerte etwas übersteigen, daß aber beide Reihen mit wachsender Verdünnung nahezu identisch werden. Man kann also in diesen Werten, ohne sie allerdings als scharf beweisend zu betrachten, wohl mit großer Wahrscheinlichkeit eine weitere Stütze dafür erblicken, daß die Verbindung $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$ in wässriger Lösung die oben angegebene Veränderung erleidet.

Nun zeigen allerdings auch die Leitfähigkeitswerte für die Verbindung $[\text{CuThi}_3\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$ bei steigender Verdünnung eine anormal große Zunahme. Eine einfache Schuld daran, wie der Vergleich der Versuchsreihe I und II und die dauernd schwach alkalische Reaktion der Lösung beweist. Jedoch scheint es, daß in den wässrigen Lösungen aller dieser Kupferthioharnstoffverbindungen allmählich kompliziertere Zersetzungen vor sich gehen: sie nehmen erst eine gelbliche Färbung an und scheiden schliesslich nach mehreren Tagen Schwefelkupfer ab. Höchst wahrscheinlich bildet sich, wie man es bei der Einwirkung von Silber- oder Bleisalzen auf Thioharnstoff weiß, dabei in der Lösung Cyanamid. —

Während diese Ergebnisse die Annahmen von ROSENHELM und LOEWENSTAMM sowie von KOHLSCHÜTTER über die Veränderungen der Salze $[\text{CuThi}_3]\text{R}$ in Lösung zu bestätigen scheinen, ist die Tatsache der Ausfällung des Chlorides $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$ durch Chloride aus seinen Lösungen noch unaufgeklärt. ROSENHELM und LOEWENSTAMM geben in Übereinstimmung mit RATHKE an, daß bei Zusatz der Metallchloride zu den Lösungen dieses Salzes dasselbe unverändert sich ausscheidet; KOHLSCHÜTTER dagegen will, wie oben erwähnt, hierbei die Verbindung $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$ erhalten haben. Um diesen Widerspruch zu klären, wurden zu Lösungen des Trithiokarbamidchlorids von verschiedener Konzentration konzentrierte Kaliumchloridlösung und bei anderen Versuchen Bariumchloridlösungen zugesetzt und die ausgeschiedenen schönen Kristallnadeln durchanalysiert. Umkristallisiert wurden die Produkte nicht, da die Verbindung $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$, die sich nach KOHLSCHÜTTER bilden soll, sich dabei in $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$ und $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$ zersetzt. Aber auch der Schmelzpunkt der erhaltenen

¹ Vergl. KOHLRAUSCH-HOLLBORN, „Das Leitvermögen d. Elektrolyte“ S. 162 ff.

Produkte, die KOHLSCHÜTTER als Kriterium angibt, kann nicht maßgebend sein, da die Substanzen stets etwas Metallchlorid enthalten, wie die Analysen zeigen. Es wurden bei der Untersuchung verschiedener Darstellungen die folgenden Werte erhalten.

I. Kristallnadeln ausgefällt durch Kaliumchloridlösung.

	Gefunden: ¹		Berechnet für	
	I	II	Cu(CSN ₂ H ₄) ₂ Cl	Cu(CSN ₂ H ₄) ₂ Cl
Cu	20.11	19.50	19.39	25.26 %
Cl	11.95	11.60	10.86	14.14
S	29.81	30.08	29.39	25.50
N	25.06	24.95	25.69	22.31

II. Kristallnadeln ausgefällt durch Bariumchloridlösung.

	Gefunden:		Berechnet für	
	I ²	II	Cu(CSN ₂ H ₄) ₂ Cl	Cu(CSN ₂ H ₄) ₂ Cl
Cu	18.49	20.10	19.39	25.26 %
Cl	11.54	10.14	10.86	14.14
S	29.34	29.08	29.39	25.50
N		25.50	25.69	22.31
C	11.65		11.01	9.58
H	3.36		3.67	3.21

Diese Resultate sprechen unzweifelhaft für die Angaben von ROSENHEIM und LOEWENSTAMM und gegen die Schlusfolgerungen von KOHLSCHÜTTER.

Das Xanthogenamid $\text{CS} < \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ bildet, wie schon DEBUS³ feststellte, mit Salzen des einwertigen Kupfers Komplexverbindungen, die denen des Thioharnstoffes ganz entsprechen. Da über die Basizität des Xanthogenamids, das nur eine Amidgruppe enthält, im Gegensatz zu der des Thioharnstoffes Zweifel nicht bestehen können und ferner diese Verbindungen zum Unterschied von den Thioharnstoffverbindungen in organischen Solventien löslich sind, so wurde angenommen, dafs eine Untersuchung derselben Aufschluss geben würde, einerseits über den „Grenztypus“ der komplexen Kationen des einwertigen Kupfers, andererseits über die Molekulargröße von

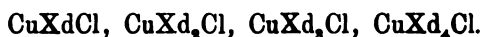
¹ Nr. I enthielt ca. 2 %, II 1.5 % KCl.

² Nr. I enthält 1.35 % BaCl₂.

³ *Lieb. Ann.* 82 (1852), 262.

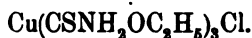
Verbindungen, die analog zusammengesetzt sind wie $\text{CuThiCl } \frac{1}{2}, \text{H}_2\text{O}$, dem KOHLSCHÜTTER, wie oben angegeben, die doppelte Molekulargröße zuschreibt. Leider hat sich nur der erste Teil dieser Annahme realisieren lassen.

DEBUS hat hauptsächlich die Verbindungen des Cuprochlorides mit Xanthogenamid untersucht und hat bei der Einwirkung verschiedener Mengen aufeinander die folgenden vier Verbindungen erhalten¹:



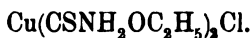
Bei vorliegenden Versuchen konnte die letzte dieser Verbindungen nicht erhalten werden und es bildete sich bei allen Versuchen, bei denen ein beliebig großer Überschuss des Xanthogenamids angewendet wurde, stets nur eine Verbindung der Zusammensetzung CuXd_3Cl .

In eine auf dem Wasserbade siedende Lösung von 4—6 Mol. Xanthogenamid in absolutem Alkohol wurde unter häufigem Umschwenken 1 Mol. Kuprochlorid gelöst. Aus der klaren schwachgelblichen Lösung schied sich beim Érkalten farblose Kristallblättchen aus, die in Alkohol und Benzol leicht, in Äther etwas weniger löslich, aus Benzol umkristallisiert wurden. Smp. 111°.



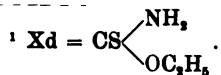
Berechnet:	Cu	15.32		N	10.12 %
Gefunden:	Cu	15.16	15.33	N	9.76 10.13

Löst man Kuprochlorid in einer alkoholischen Lösung von 2 Mol. Xanthogenamid, so erhält man eine weiße Kristallmasse, die aus Benzol in feinen weißen Nadeln herauskommt. Smp. 119°. Die Verbindung verhält sich in ihrer Löslichkeit wie die vorige; zersetzt sich jedoch viel leichter als diese unter Abscheidung von Schwefelkupfer.



Berechnet:	Cu	20.58		N	9.16 %
Gefunden:	Cu	21.43	21.13	N	9.06

Sättigt man endlich eine alkoholische Xanthogenamidlösung mit Kuprochlorid ab, so kristallisieren aus der filtrierten Lösung perlmutterglänzende kleine Pyramiden aus. Die Verbindung löst sich

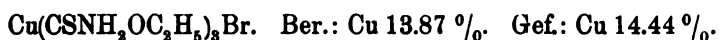


in Alkohol (bei 15° 0.5 %) Aceton, Äther und Benzol (in der Siedehitze 0.3 %), jedoch viel schwerer als die vorigen beiden Salze. Sie wurde aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 126—127°.



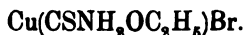
Berechnet:	Cu	31.18		N	6.86		S	15.69 %
Gefunden:	Cu	31.00	31.32	N	6.78	7.16	S	15.45

Die diesen drei Chloriden entsprechenden Bromide wurden auf demselben Wege dargestellt. Die Trixanthogenamidverbindung kristallisiert aus Benzol in kleinen Platten. Smp. 94—95°.



Die Dixanthogenamidverbindung besteht aus kleinen Nadeln und zersetzt sich selbst in Benzollösung sehr leicht unter Bildung von Schwefelkupfer.

Auch die Monoxanthogenamidverbindung ist viel zersetzlicher als das analoge Chlorid. Sie kristallisiert in mikroskopischen Prismen.



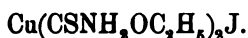
Berechnet:	Cu	25.59		N	5.63 %
Gefunden:	Cu	25.39	25.45	N	5.79

Die Jodide sind zum Teil beständiger als die Bromide. Die Monoxanthogenamidverbindung erhält man durch Absättigung einer 5 %igen alkoholischen Xanthogenamidlösung in der Siedehitze mit Kupferjodid. Die kleinen feinen Nadeln wurden aus Alkohol umkristallisiert.



Berechnet:	Cu	21.54		N	4.74
Gefunden:	Cu	21.00	21.49	N	4.84

Durch Lösung äquimolekularer Mengen dieser Verbindung und der weiter unten beschriebenen Trixanthogenamidverbindung in absolutem Alkohol erhält man in prismatischen, bei 118° schmelzenden Nadeln, das Dixanthogenamidsalz.



Berechnet:	Cu	15.88 %
Gefunden:	Cu	16.10

Die Trixanthogenamidverbindung kristallisiert aus absolutem Alkohol stets unter Beimengung von etwas Kuprojodid als blätterige bei ca. 112° schmelzende Masse aus.

$\text{Cu}(\text{CSNH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{J}$. Ber.: Cu 12.58. Gef.: 14.19 %.

Sucht man die Substanz aus Benzol umzukristallisieren, so zerfällt sie in ein weißes schwerlösliches Kristallpulver, die Monoxanthogenamidverbindung und einen löslichen in Nadeln kristallisierenden Teil, die bei 118° schmelzende Dixanthogenamidverbindung.

Diese Versuche zeigen, daß nicht mehr wie 3 Mol. Xanthogenamid mit einwertigem Kupfer zu einem komplexen Kation sich vereinigen, daß also die Voraussetzung, die KOHLSCHÜTTER bei den Thioharnstoffverbindungen machte, den Tatsachen entspricht, und daß das einwertige Kupfer die Koordinationszahl 3 hat. Die vorliegenden Trixanthogenamidverbindungen sind, wie sich ferner besonders beim Jodid zeigt, in Lösung nur bei Gegenwart von überschüssigem Xanthogenamid beständig und zerfallen sonst in Di- und Monoxanthogenamidverbindungen. Dieses Verhalten, das für eine schwach komplexe Substanz übrigens nach dem Massenwirkungsgesetz natürlich nicht verwunderlich ist, tritt besonders in stark dissoziierenden Lösungsmitteln zutage und wurde auch schon von DEBUS bei alkoholischen Lösungen dieser Stoffe beobachtet. Es macht aber auch in nicht oder schwach dissoziierenden Lösungsmitteln die Resultate von Molekulargewichtsbestimmungen meist illusorisch, wie die folgenden Versuchsreihen zeigen.

Es wurde nach der BECKMANNschen Methode eine Reihe von Siedepunkterhöhungen bestimmt für die Verbindungen CuXd_3Cl und CuXd_2Cl . Die Methode der Gefrierpunktserniedrigung war wegen der geringen Löslichkeit der Stoffe bei niedriger Temperatur nur in einem Falle anwendbar und aus demselben Grunde konnte die Molekulargröße von Monoxanthogenamidverbindungen überhaupt nicht bestimmt werden.

(S. Tabelle, S. 10.)

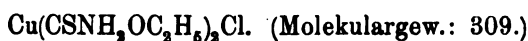
Von diesen vier Versuchsreihen muß die zweite mit Äthylenbromid als Lösungsmittel ausgeschaltet werden, da hierbei, wie an der Ausscheidung von Kupfersulfid und einem deutlichen Geruch von organischen Sulfiden kenntlich war, Zersetzung eintrat. Die Resul-

$\text{Cu}(\text{CSNH}_2\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}$. (Molekulargew.: 414.)

Angew. Substanz in g	Siedepunktserhöhung in °	Molekulargewicht gefunden
I. Lösungsmittel: Benzol 18.24 g (molekulare Siedep.-Erhöhung = 2610.)		
0.2275	0.200	163
0.4291	0.385	160
0.5844	0.490	171
0.8550	0.640	191
1.2199	0.900	194
1.7107	1.01	242
2.3119	1.64	202
3.3680	2.26	215
II. Lösungsmittel: Äthylbromid 50.60 g (molekulare Siedepunktserhöhung = 6450.)		
0.1931	0.135	182
0.6366	0.255	318
0.9307	0.345	344
1.8439	0.555	423
III. Lösungsmittel: Äthylacetat 18.18 g (molekulare Erhöhung = 2680.)		
0.4764	0.140	502
0.8719	0.255	504
1.2600	0.500	371
2.0733	0.905	398
IV. Lösungsmittel: Eisessig 24.21 g (mol. Gefrierpunktserniedrigung = 3900.)		
0.2026	0.182	179
0.4982	0.405	198
0.8349	0.655	205

tate der ersten und vierten Versuchsreihe lassen sich so auslegen, daß die Trixanthogenamidverbindung in den verdünnten Lösungen in Monoxanthogenamid-, bzw. Dixanthogenamidverbindungen und Xanthogenamid zerfällt und daß dieser Zerfall mit steigender Konzentration allmählich abnimmt. Diese Auslegung stimmt mit den oben angeführten, bei den Jodiden gemachten Beobachtungen überein und wird dadurch bestätigt, daß, wie analytisch festgestellt wurde, aus der erkalteten Benzollösung die Trixanthogenamidverbindung wieder unverändert auskristallisierte. Die Annahme, daß in einem nicht ionisierenden Lösungsmittel, wie Benzol, eine Ionisation etwa in $[\text{CuXd}_3]^+$ und Cl^- erfolge, erscheint nicht statthaft. Nicht erklärlich sind bisher die Resultate der dritten Versuchsreihe in Äthylacetat als Lösungsmittel, zumal eine Zersetzung der Substanz nicht beobachtet wurde.

In etwas anderem Lichte erscheinen diese Beobachtungen, wenn man die folgenden Bestimmungen am Dixanthogenamidkuprochlorid berücksichtigt.



Angew. Substanz in g	Siedepunktserhöhung in °	Molekulargewicht gefunden
I. Lösungsmittel: Benzol 17.44 g.		
0.2862	0.055	643
0.5864	0.160	502
0.9989	0.315	471
1.6898	0.500	506
2.4278	0.665	546
II. Lösungsmittel: Äthylacetat 21.15 g.		
0.9945	0.385	328
III. Lösungsmittel: Eisessig 27.46 g.		
Gefrierpunktserniedrigung in °		
0.3076	0.137	319
0.4285	0.178	342

Hier ergeben die Versuche in Äthylacetat und Eisessig annähernd das normale Molekulargewicht. Leider konnten beide Reihen nicht weiter durchgeführt werden, da mit steigender Konzentration sofort Zersetzung eintrat. Die Versuchsreihe in Benzol ergibt aber trotz ziemlich schwankender Werte annähernd das doppelte Molekulargewicht. Ist diese Beobachtung richtig, so müßte man die für die Trixanthogenamidverbindung oben angeführten Werte derart erklären, daß der Zerfall in benzolischer Lösung teilweise nach folgender Gleichung verlaufe: $2\text{CuXd}_3\text{Cl} = (\text{CuXd}_3\text{Cl})_2 + 2\text{Xd}$. Auch diese Annahme würde mit den erhaltenen Werten im Einklange stehen.

Ebensowenig schlüssige Folgerungen über die Konstitution dieser Xanthogenamidverbindungen, wie aus diesen Molekulargewichtsbestimmungen, ließen sich aus dem Vergleich der molekularen Leitfähigkeitswerte der verschiedenen Verbindungstypen ziehen. Immerhin seien die erhaltenen Resultate angeführt. Die molekularen Leitfähigkeiten von absolut alkoholischen Lösungen von Xanthogenamid CuXd_3Cl , CuXd_2Cl und CuXdCl wurden bei 25° in der üblichen Weise bestimmt.

ν	CSNH ₂ OC ₂ H ₅		CuXd ₃ Cl		CuXd ₂ Cl		CuXdCl	
	k	μ	k	μ	k	μ	k	μ
16	$1.15 \cdot 10^{-5}$	0.18	$0.715 \cdot 10^{-4}$	1.14	$0.440 \cdot 10^{-4}$	0.70	—	—
32	$0.629 \cdot 10^{-5}$	0.20	$0.359 \cdot 10^{-4}$	1.15	$0.259 \cdot 10^{-4}$	0.83	—	—
64	$0.342 \cdot 10^{-5}$	0.22	$0.184 \cdot 10^{-4}$	1.18	$0.151 \cdot 10^{-4}$	0.97	$0.557 \cdot 10^{-4}$	3.56
128	$0.199 \cdot 10^{-5}$	0.26	$0.988 \cdot 10^{-5}$	1.27	$0.937 \cdot 10^{-5}$	1.20	$0.384 \cdot 10^{-4}$	4.91
256	$0.114 \cdot 10^{-5}$	0.29	$0.554 \cdot 10^{-5}$	1.42	$0.597 \cdot 10^{-5}$	1.58	$0.209 \cdot 10^{-4}$	5.35
512	$0.071 \cdot 10^{-5}$	0.37	$0.334 \cdot 10^{-5}$	1.71	$0.382 \cdot 10^{-5}$	1.96	$0.125 \cdot 10^{-4}$	6.40
1024	$0.051 \cdot 10^{-5}$	0.52	$0.210 \cdot 10^{-5}$	2.15	$0.255 \cdot 10^{-5}$	2.61	$0.068 \cdot 10^{-4}$	6.97

Von diesen Reihen ist die letzte der Verbindung CuXdCl nicht ganz zuverlässig, da die schwerlösliche Verbindung sich auch in Alkohol etwas zersetzt. Ein Vergleich der zweiten und dritten Reihe zeigt, daß für größere Verdünnungen die Werte sich sehr nähern, was mit den aus den Molekulargewichtsbestimmungen gezogenen Schlüssen im wesentlichen übereinstimmen würde. Jedenfalls scheint die Monoxanthogenamidverbindung am stärksten von den gemessenen Salzen in Alkohol elektrolytisch dissoziiert zu sein.

Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 16. Februar 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Februar 1906.

Über die Thiokarbamidverbindungen zweiwertiger Metallsalze.

Von

ARTHUR ROSENHEIM und VICTOR J. MEYER.¹

Im Anschlusse an die Untersuchung von A. ROSENHEIM und W. LOEWENSTAMM² über Thiokarbamidverbindungen einwertiger Metallsalze sollte durch die folgenden Versuche festgestellt werden, inwieweit bei den zweiwertigen Metallen die Neigung zur Komplexbildung mit Thioharnstoff von der Elektroaffinität gesetzmäßig beeinflusst wird. Es wurden in dieser Richtung die Verbindungen des Quecksilbers, Bleis, Kadmiums, Zinks, Nickels, Kobalts, Eisens, Mangans und der Erdalkalien studiert.

I. Quecksilberverbindungen.

In der älteren Literatur sind die folgenden hierher gehörenden Verbindungen kurz beschrieben: das Cyanid $\text{Hg}(\text{CSN}_2\text{H}_4)(\text{CN})_2$ von NENCKI³, die Chloride $\text{Hg}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ und $\text{Hg}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_4\text{Cl}_2$ sowie das Jodid $\text{Hg}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2\text{J}_2$ von CLAUS⁴ und MALY⁵. Ferner erwähnt KOHLSCHÜTTER⁶, daß es ihm gelungen sei, zwei isomere Cyanide der Zusammensetzung $\text{Hg}(\text{CSN}_2\text{H}_4)(\text{CN})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ zu erhalten.

Wie schon aus diesen Angaben hervorgeht und wie die folgenden Versuche bestätigen, existieren mindestens drei Typen von Quecksilberthiokarbamidverbindungen, nämlich solche, die 1, 2 und 4 Mol. Thioharnstoff enthalten. Bei der ausgesprochenen Neigung des Quecksilbers zur Bildung von Komplexsalzen war von vornherein zu

¹ Vergl. Inaug.-Dissert. von V. J. MEYER, Berlin 1905.

² *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 62.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **6** (1873), 598.

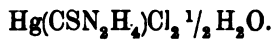
⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **9** (1876), 226.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **9** (1876), 172.

⁶ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 1151.

erwarten, daß die hier erhaltenen Komplexe sehr beständig sein würden. Im wesentlichen, jedoch mit einigen Einschränkungen, hat sich diese Annahme bestätigt.

Quecksilberchloridverbindungen. Erhitzt man molekulare Mengen von Quecksilberchlorid und Thioharnstoff in Wasser gelöst kurze Zeit auf dem Wasserbade, so erhält man kleine, gut ausgebildete, in Wasser schwerlösliche Nadeln. Die Verbindung läßt sich kaum umkristallisieren, da sie in siedendem Wasser unter Abscheidung von Quecksilbersulfid sich zersetzt. Schmelzpunkt 234° unter Zersetzung.



Ber.:	Hg	56.18	C	3.37	H	1.40	N	7.87%	
Gef.:	Hg	56.60	56.72	C	3.89	H	1.27	N	7.97

Setzt man zu einer Lösung von Thioharnstoff eine wässrige Quecksilberchloridlösung, so entsteht, wenn auf 2 Mol. Thioharnstoff 1 Mol. des Chlorids in der Lösung vorhanden sind, ein mikrokristallinischer Niederschlag; derselbe ist in Wasser sehr schwer, in Salzsäure leichter löslich. Schmelzpunkt: 250° unter Schwarzfärbung. Die Substanz ist die schon von MALY beschriebene Verbindung.



Ber.:	Hg	47.29			N	19.26%
Gef.:	Hg	49.52	49.06	48.67	N	19.19

Diese Substanz wird durch wässrige Thioharnstofflösung klar gelöst, und erhält man hieraus beim Einengen große, weiß-prismatische Kristalle. Dieselben sind leicht in Wasser löslich, sintern bei 140° und zersetzen sich bei 182°.



Ber.:	Hg	34.78			N	19.50%
Gef.:	Hg	34.70			N	19.83

Quecksilberjodidverbindungen. Trägt man in eine siedende Lösung von 4 Mol. Thioharnstoff 1 Mol. Quecksilberjodid ein, so kristallisiert beim Erkalten der klaren Lösung eine weißliche Verbindung aus, die sich aus Alkohol unzersetzt umkristallisieren läßt.



Ber.:	Hg	33.03			N	9.26%
Gef.:	Hg	33.83	33.94		N	9.34

Wendet man nur 2 Mol. Thioharnstoff an, so geht das rote Quecksilberjodid in der siedenden Lösung in eine in Wasser unlöslich gelbe, mikrokristallinische Substanz über, die sich auch aus Alkohol umkristallisieren läßt. Sie schmilzt unzersetzt bei 135°.



Ber.: Hg	37.78	N	5.30 %
Gef.: Hg	37.54	N	5.85 5.58

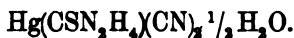
Eine Verbindung mit 4 Mol. Thioharnstoff bildet das Quecksilberjodid nicht.

Quecksilbercyanidverbindungen. Auch das Cyanid bildet keine Verbindungen mit 4 Mol. Thioharnstoff. Löst man aber 2 Mol. Thioharnstoff in einer Lösung von 1 Mol. Quecksilbercyanid, so scheiden sich aus der erkalteten Lösung lange, weiße Nadeln aus, die, ziemlich schwer löslich, sich unzersetzt umkristallisieren lassen. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 181°.



Ber.: Hg	49.49	N	20.81 %
Gef.: Hg	50.12 50.03	N	21.03

Löst man molekulare Mengen beider Komponenten in siedendem Wasser, so erhält man beim Erkalten weiße Kristallschuppen, die sich aus heißem Wasser umkristallisieren lassen, aber sich dabei leicht unter Entwicklung von Blausäure etwas zersetzen. Bei ca. 160° zersetzt sich die Substanz ohne zu schmelzen.



Ber.: Hg	59.35	N	16.62	C	10.69	H	1.49 %
Gef.: Hg	59.14	N	16.79 16.82	C	10.85 10.60	H	1.42 1.21

Ein Isomeres dieser Verbindung, das KOHLSCHÜTTER erhalten haben will, konnten wir bisher nicht beobachten.

Quecksilberrhodanidverbindung. Trägt man in eine siedende Lösung von 2 Mol. Thioharnstoff 1 Mol. Quecksilberrhodanid allmählich ein, so scheidet sich ein gelblichweißes Öl ab, das beim Stehen der Lösung im Eisschrank nach 12 Stunden zu einem Kristallkuchen erstarrt ist. Die Masse wird aus absolutem Alkohol umkristallisiert, in weißen, zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten.



Ber.: Hg	42.72			N	17.97 %
Gef.: Hg	43.27	43.22		N	17.91 18.23

Diese Substanz ist ein Isomeres des Ammoniumquecksilber-rhodanids $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$.

Bei Einwirkung eines größeren Überschusses von Thioharnstoff auf Quecksilberrhodanid wurden bisher Thioharnstoffverbindungen anderer Zusammensetzung nicht erhalten.

Die Quecksilbersalze der Sauerstoffsäuren erlitten bei direkter Behandlung mit wässrigen Thioharnstofflösungen, teils unter Abscheidung basischer Salze, teils unter Bildung von Schwefelquecksilber Zersetzung. Dagegen ließen sich gut charakterisierte Verbindungen durch Umsetzung von Lösungen des leicht löslichen $\text{Hg}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_4\text{Cl}_2$ mit Alkalisalzen gewinnen. Es wurden so erhalten ein in gelben Nadeln kristallisierendes Chromat, ein in Nadeln sich ausscheidendes Nitrat und in quadratischen Tafeln ein Sulfat. Die Analyse des letzteren ergab die Formel



Ber.: Hg	38.16	SO_4	18.30	N	16.05 %
Gef.: Hg	37.82	37.75	SO_4	18.59 18.61	N 15.77

Alle Eigenschaften dieser Quecksilberverbindungen, so z. B. die Löslichkeitsverhältnisse des in Wasser fast unlöslichen Jodids und Rhodanids in Thioharnstofflösungen, zeigen, daß hier auch in wässriger Lösung stark komplexe Kationen vorliegen. Dasselbe wird bewiesen durch die folgenden Werte für die molekulare Leitfähigkeit von $\text{Hg}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_4\text{Cl}_2$ bei 25° verglichen mit der des reinen Quecksilberchlorids.

ν	64	128	256	512	1024
HgCl_2 ¹	2.31	3.55	5.66	—	—
$\text{Hg}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_4\text{Cl}_2$	164	181	200	216	244

Die abnorme starke Zunahme der Werte für die Thioharnstoffverbindung zeigen, ähnlich wie ROSENHEIM und LOEWENSTAMM² für $\text{Cu}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_3\text{Cl}$ gefunden haben, daß jedenfalls das Kation $\text{Hg}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_4^+$ in wässriger Lösung nicht ganz beständig ist, sondern eine weitere Zersetzung erleidet.

¹ Nach LEY, *Zeitschr. phys. Chem.* 30, 247.

² *Z. anorg. Chem.* 34, 65.

II. Bleiverbindungen.

In der älteren Literatur sind bisher nur die folgenden zwei Thioharnstoffverbindungen des Bleis von CLAUS¹ beschrieben: $\text{Pb}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ und $\text{Pb}(\text{CSN}_2\text{H}_4)(\text{SCN})_2$.

Bleihalogenverbindungen. Sättigt man eine siedende Thioharnstofflösung mit Bleichlorid ab, solange das Chlorid noch leicht in Lösung geht, so scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit lange weiße Kristallnadeln ab. Das Salz hat die schon von CLAUS angegebene Zusammensetzung



Ber.: Pb	48.10	Cl	16.48%
Gef.: Pb	48.27	Cl	16.74

Aus thioharnstoffreicheren Lösungen kristallisiert dieselbe Verbindung aus; es scheinen also Verbindungen anderer Zusammensetzung sich hier nicht direkt zu bilden.

Ein Bromid wird auf demselben Wege in gelblichweißen Kristallnadeln erhalten.



Ber.: Pb	39.85	Br	30.80	N	10.82%
Gef.: Pb	39.80	Br	30.26	N	11.24

Das Jodid endlich kristallisiert in tiefgelben Nadeln, war aber von einer geringen Beimengung von Bleijodid nicht ganz zu befreien.



Ber.: Pb	30.03	N	12.22%
Gef.: Pb	30.92 30.89	N	11.56

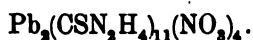
Bleirhodanidverbindung. Dieses Salz scheidet sich aus einer mit Bleirhodanid in der Siedehitze abgesättigten wässrigen Thioharnstofflösung in weißen Nadeln aus. Es enthält stets eine Beimengung von Thioharnstoff; ist aber von derselben weder durch Umkristallisation aus reinem Wasser noch aus Rhodanwasserstoffsäure zu befreien, da hierbei stets Zersetzung unter Abscheidung von Bleirhodanid eintritt. Abweichend von den Angaben von CLAUS kommt der Verbindung die Formel zu:



¹ *Lieb. Ann.* 179, 132.

Ber.: Pb	32.96				N	22.36 %
Gef.: Pb	31.19	31.10			N	23.30

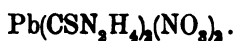
Bleinitratverbindungen. Aus einer wässerigen warmen Lösung von 2 Mol. Thioharnstoff und 1 Mol. Bleinitrat scheiden sich beim Erkalten große Mengen verfilzter, langer, weißer Kristallnadeln ab. Diese Verbindung ist außerordentlich beständig und läßt sich unzersetzt beliebig oft sowohl aus reinem Wasser, wie aus schwach salpetersaurer Lösung umkristallisieren. Die Analyse führte zu einer merkwürdig komplizierten Formel, und wurde deswegen mit Präparaten verschiedener Darstellung teils auf verschiedene Weise umkristallisierten, teils nicht umkristallisierten Salzen, stets mit demselben Resultate wiederholt.



Ber.: Pb	27.61					N	24.28 %
Gef.: Pb	27.58	27.53	27.58	27.31	27.52	N	24.18 24.27 24.20 24.26

Die Annahme, daß hier ein basisches Bleinitrat der Formel $\text{Pb}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_6\text{NO}_3(\text{OH})$ (berechnet Pb: 27.85 N: 24.57%) vorliege, dessen Entstehung auf die schwach alkalische Reaktion von Thioharnstoff sich hätte zurückführen lassen, war nicht haltbar, da die Verbindung auch aus salpetersaurer Lösung unverändert wieder herauskam.

Aus den Mutterlaugen dieses Salzes schieden sich beim Stehen über Schwefelsäure große, schön ausgebildete Prismen aus der Verbindung



Ber.: Pb	42.81				N	17.43 %
Gef.: Pb	42.85	42.88	42.92		N	17.45

Wässrige Lösungen von Bleiacetat ergeben bei Zusatz von Thioharnstoff eine Abscheidung von Bleisulfid. Ebenso wenig konnten Thioharnstoffverbindungen des Karbonats, Sulfats und Chromats erhalten werden.

In den hier beschriebenen Bleiverbindungen sind die komplexen Kationen offenbar in wässrigen Lösungen wesentlich unbeständiger als in den zuerst besprochenen Quecksilbersalzen. Mit Ausnahme des einen kompliziert zusammengesetzten Nitrats lassen sie sich nicht unzersetzt umkristallisieren. Dieselbe geringe Komplexneigung

beweist qualitativ der folgende Vergleich der molekularen Leitfähigkeit bei 25° von Lösungen von Bleinitrat einerseits, mit Lösungen von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{CSN}_2\text{H}_4$ andererseits. Bei den konzentrierteren Lösungen ruft Thioharnstoff eine geringe Verminderung der Werte hervor, die mit wachsender Verdünnung jedoch ganz verschwindet; ein Beweis für den vollständigen Zerfall etwa vorhandener Komplexe.

"	64	128	256	512	1024
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	210	230	245	259	272
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{CSN}_2\text{H}_4$	203	226	243	257	272

III. Kadmiumverbindungen.

Bekannt ist bisher nur ein von MALY¹ beschriebenes Sulfat der Zusammensetzung $\text{Cd}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2\text{SO}_4$.

Kadmiumthioharnstoffchlorid kristallisiert aus einer warmen wässerigen Lösung von 2 Mol. Thioharnstoff und 1 Mol. Kadmiumchlorid beim Erkalten in langen weißen Nadeln.



Ber.: Cd	33.49	N	16.73 %
Gef.: Cd	33.20	N	17.23

Das Rhodanid scheidet sich unter denselben Bedingungen in kurzen gelblichen weißen Nadeln aus.



Ber.: Cd	29.51	N	22.11 %
Gef.: Cd	29.09	N	22.92

Das Sulfat kristallisiert aus wässriger Lösung in weißen Prismen. Die Analyse ergab die von den Angaben MALYS abweichende Formel



Ber.: Cd	25.72	SO_4	21.98 %
Gef.: Cd	25.75	SO_4	22.21 22.48

Schwerlösliche und unlösliche Kadmiumsalze wie das Karbonat und Phosphat reagieren in wässerigen Lösungen nicht mit Thioharnstoff.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 172.

IV. Zinkverbindungen.

MALY¹ hat das Chlorid $\text{Zn}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ erhalten.

Zinkthioharnstoffnitrat kristallisiert aus der wässerigen Lösung beider Komponenten in glänzenden weissen Blättchen. Auch aus Lösungen, die nur 2 Mol. Thioharnstoff auf 1 Mol. Zinknitrat enthalten, wird diese Verbindung erhalten.



Ber.: Zn	13.25	N	28.46 %
Gef.: Zn	13.43	N	28.85

Das Rhodanid scheidet sich aus wässerigen Lösungen zuerst als ein gelbes Öl ab, das nach einigem Stehen zu einem aus feinen Nadeln bestehenden Kristallkuchen erstarrt.



Ber.: Zn	19.58	N	25.23 %
Gef.: Zn	19.52	N	24.52 24.75

Das Sulfat hat die der entsprechenden Kadmiumverbindung analoge Zusammensetzung. Es kristallisiert in weissen Tafeln.



Ber.: Zn	16.77	SO ₄	24.63 %
Gef.: Zn	16.66 16.66	SO ₄	24.70 24.82

Die unlöslichen Zinksalze, das Karbonat und Phosphat, bilden keine Komplexverbindungen mit Thioharnstoff.

Die beschriebenen Kadmium- und Zinkverbindungen enthalten komplexe Kationen, deren Beständigkeit in wässerigen Lösungen recht gering ist. Sie zersetzen sich sämtlich bei Versuchen, die Salze aus reinem Wasser umzukristallisieren. Diese Unbeständigkeit tritt auch in den Werten der molekularen Leitfähigkeit zutage, wie ein Vergleich der wässerigen Lösungen der reinen Salze mit den thioharnstoffhaltigen Lösungen zeigt: $t = 25^\circ$.

ν	64	128	256	512	1024
CdCl_2	167	193	217	236	254
$\text{CdCl}_2 + 4\text{CSN}_2\text{H}_4$	170	195	219	238	256
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	215	225	233	239	245
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{CSN}_2\text{H}_4$	216	226	235	239	244

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 172.

Beim Kadmiumchlorid ist eine geringe Zunahme der Leitfähigkeit festzustellen, während das Zinknitrat in rein wässriger und in thioharnstoffhaltiger Lösung annähernd dieselben Werte ergibt.

Dagegen haben die Zinkthioharnstoffkationen, wie auch zu erwarten war, in absolut alkoholischen Lösungen offenbar eine wesentlich größere Beständigkeit, wie der Vergleich der folgenden beiden in absolut alkoholischen Lösungen bei 25° ausgeführten Messungsreihe der molekularen Leitfähigkeit zeigt.

ν	64	128	256	512	1024
Zn(NO ₃) ₂	18.3	21.3	24.6	27.5	30.2
Zn(NO ₃) ₂ + 4 CSN ₂ H ₄	25.3	28.0	30.9	33.3	34.3

Thioharnstoff selbst ist in alkoholischer Lösung, ebenso wie TRÜBSBACH¹ schon für wässrige Lösungen nachgewiesen hat, praktisch ein Nichtleiter. Es wurde gefunden: $\mu_0 = 0.018$.

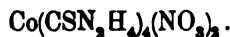
V. Kobaltverbindungen.

Kobaltthioharnstoffchlorid. Läßt man eine wässrige Lösung von 2 Mol. Thioharnstoff und 1 Mol. Kobaltchlorid möglichst langsam auskristallisieren, so scheidet sich erst überschüssiger Thioharnstoff und dann die Kobaltverbindung in prachtvollen, blauschwarzen Kristallen aus.



Ber.:	Co	14.88			N	24.78 %
Gef.:	Co	14.65	14.20	14.52	N	25.21 24.96

Kobaltothioharnstoffnitrat. Das Salz scheidet sich ganz analog wie das Chlorid aus wässriger Lösung, nachdem der überschüssige Thioharnstoff auskristallisiert ist, in tief blaugrünen Kristallen ab.



Ber.:	Co	12.10			S	26.65 %
Gef.:	Co	11.70	12.00	11.71	S	26.61

Das Sulfat kann aus wässriger Lösung nicht erhalten werden; vielmehr scheiden sich aus dieser beide Komponenten getrennt ab. Trägt man dagegen in eine siedende alkoholische Thioharnstoff-

¹ Zeitschr. phys. Chem. 16, 709.

lösung feingepulvertes Kobaltsulfat ein, so erhält man ein homogenes tiefblaues Kristallpulver, das in Wasser mit roter Farbe löslich ist. Die Analysen verschiedener Darstellungen führen zu der Formel



Ber.:	Co	21.91			N	15.64 %
Gef.:	Co	21.14	21.49	21.95	N	14.19 14.64

Kobaltothioharnstoffrhodanid wurde aus dem komplexen Kobaltoammoniumrhodanid¹ dargestellt, da dieses Salz durch Ausschütteln einer wässrigen Lösung eines Kobaltsalzes und überschüssigen Rhodanammons mit Äthylacetat äußerst bequem darstellbar ist. Statt des Ammoniumkobaltorhodanids kann naturgemäß auch das etwas umständlicher darzustellende einfache Kobaltorhodanid verwendet werden. Die wässrige Lösung des ersteren Salzes wird soweit verdünnt, bis der Übergang der tiefblauen Farbe in eine rotbraune Permanganatfarbe, die teilweise Zersetzung des komplexen Anions anzeigt, und dann unter Zusatz von 3—4 Mol. Thioharnstoff kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung seidenglänzende, braune Nadeln der Thioharnstoffverbindung ab.



Ber.:	Co	18.00			N	25.72 %
Gef.:	Co	18.29	18.20	18.01	N	25.43

Die Verbindung ist in Wasser mit kobaltroter, in absolutem Alkohol mit tiefblauer Farbe löslich. Aus letzterer Lösung scheidet sie sich unverändert in braunen Nadeln wieder ab. Die Isomerie dieser Thioharnstoffverbindung mit dem Kobaltammonrhodanid $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SCN})_4$ wird weiter unten diskutiert werden.

VI. Nickelverbindungen.

Nickelthioharnstoffchlorid scheidet sich in schönen, gelbbraunen Kristallen ab, wenn man die beiden Komponenten (etwas mehr als 2 Mol. Thioharnstoff auf 1 Mol. Nickelchlorid) in Wasser löst. Das Salz, das nach Abscheidung des überschüssigen Thioharnstoffs auskristallisiert, ist durch Umkristallisieren nicht zu reinigen, da es in wässriger Lösung in seine Komponenten zerfällt.

¹ Vergl. ROSENHEIM und COHN, *Z. anorg. Chem.* 27, 280.

Seine Zusammensetzung ist ganz analog der des entsprechenden Kobaltsalzes



Ber.:	Ni	14.82			S	28.82	N	24.80 %
Gef.:	Ni	14.61	14.29	14.87	S	28.80	N	25.00 25.05

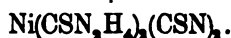
Nickelthioharnstoffnitrat. Nickelnitrat wird in gleicher Weise wie das Nickelchlorid mit Thioharnstoff behandelt und gibt, nachdem ebenfalls erst der überschüssige Thioharnstoff auskristallisiert ist, grüngelbe Prismen.



Ber.:	Ni	10.41			S	28.44 %
Gef.:	Ni	10.54	10.67	10.45	S	28.78 28.85

Nickelsulfat verbindet sich weder in wässriger noch alkoholischer Lösung mit Thioharnstoff. Wenn man, wie bei der analogen Kobaltverbindung, die beiden Komponenten in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler kocht, so erhält man grünblaue Kristalle, die aber aus reinem Nickelsulfat bestehen.

Nickelthioharnstoffrhodanid wurde aus dem Nickelammoniumrhodanid dargestellt, das in amyalkoholischer Lösung mit Thioharnstoff reagiert. 1 g-Mol. kobaltfreies, chemisch reines Nickelnitrat wurde mit geringem Überschuss über die äquivalente Menge Ammoniumrhodanid in möglichst wenig Wasser gelöst und wiederholt mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Die amyalkoholische Schicht wurde von der noch stark grünen, wässrigen Lösung abgehoben, 24 Stunden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, dann abgegossen und mit einem Überschusse von Thioharnstoff auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei ging der Thioharnstoff in Lösung, und es schied sich alsbald ein aus feinen, grüngelben Nadeln bestehender Niederschlag ab, während sich die Lösung fast vollständig entfärbte. Das Nickelthioharnstoffrhodanid ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und wird durch siedendes Wasser zersetzt.



Ber.:	Ni	17.94			N	25.74 %
Gef.:	Ni	18.01			N	25.88

Weder die unlöslichen Kobaltsalze noch die entsprechenden Nickelverbindungen, wie die Karbonate, Phosphate oder Oxalate reagieren in wässriger Lösung mit Thioharnstoff.

Die Komplexität der bei den hier beschriebenen Kobalt- und Nickelsalzen enthaltenen Kationen wird durch die Färbung der Verbindungen bewiesen. Die Kobaltsalze sind blau bis blaugrün, die Nickelsalze gelb bis gelbgrün; in rein wässrigen Lösungen zerfallen die Komplexe sofort und es treten die Ionenfarben der betreffenden Metalle auf. Eine Ausnahmestellung scheint die Kobaltrhodanidverbindung einzunehmen, die in braunen Kristallen sich ausscheidet und deren Komplex in wässriger Lösung, wie die blau-rote Farbe derselben zeigt, relativ beständig ist.

Die Nichtexistenz der komplexen Kationen in wässrigen Lösungen wird durch folgende Leitfähigkeitswerte bei 25° belegt.

ν	64	128	256	512	1024
CoCl_2, μ	221	233	245	252	259
$\text{CoCl}_2 + 4 \text{CSN}_2\text{H}_4, \mu$	220	233	246	252	259
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, \mu$	213	226	238	240	246
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 4 \text{CSN}_2\text{H}_4, \mu$	214	226	234	241	246

In alkoholischen Lösungen dagegen besteht ein deutlicher Unterschied zwischen der Leitfähigkeit der reinen Salze und der thioharnstoffhaltigen Lösungen, wie folgende Tabelle der bei 25° erhaltenen Werte zeigt.

ν	64	128	256	512	1024
CoCl_2, μ	8.8	10.8	13.6	16.3	20.0
$\text{CoCl}_2 + 4 \text{CSN}_2\text{H}_4, \mu$	9.7	10.1	11.0	13.0	16.9
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, \mu$	19.5	22.5	26.2	29.1	31.5
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 4 \text{CSN}_2\text{H}_4, \mu$	21.4	24.1	27.1	30.7	32.8

Diese Werte sprechen dafür, daß die komplexen Kationen dieser Verbindungen in alkoholischen Lösungen ziemlich beständig sind. Auffallend ist es, daß die molekulare Leitfähigkeit von CoCl_2 in alkoholischer Lösung bei Zusatz von Thioharnstoff zurückgeht, während die anderer Salze, wie Zinknitrat, Nickelnitrat usw., unter denselben Bedingungen zunimmt.

Umgekehrt verhält sich jedenfalls Kobaltrhodanid in alkoholischer Lösung wie folgende Werte zeigen.

ν	32	64	128	256	512
$\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \mu$	1.6	2.0	2.9	3.9	5.3
$\text{Co}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2(\text{SCN})_2, \mu$	2.4	4.3	6.7	9.2	—

VII. Eisen- und Manganverbindungen.

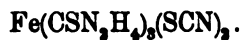
Diese bilden sich nicht in wässrigen Lösungen, da aus solchen die Bestandteile getrennt auskristallisieren. Sie werden jedoch aus absolut alkoholischen Lösungen leicht erhalten; doch sind demgemäß nur diejenigen Salze darstellbar, bei denen das reagierende Metallsalz schon an und für sich etwas in Alkohol löslich ist.

Eisenthioharnstoffchlorid. In eine am Rückflusskühler kochende Lösung von Thioharnstoff in absolutem Alkohol wird Eisenchlorür eingetragen, so lange sich noch alles löst. Beim Erkalten der filtrierten Lösung scheidet sich die Verbindung in grünen Kristallen ab.



Ber.: Fe	12.95	N	26.03 %	
Gef.: Fe	13.66	13.53	N	25.44

Eisenthioharnstoffrhodanid. Eine äthylalkoholische Lösung von Natriumeisenhexarhodanid wird beim Kochen unter Zusatz von Thioharnstoff reduziert, indem sich Schwefel ausscheidet. Aus der heiss filtrierten Lösung kristallisieren beim Erkalten hellgrüne feine Nadeln der Thioharnstoffverbindung aus.



Ber.: Fe	13.95	N	28.04 %
Gef.: Fe	13.32	N	28.55 %

Manganthioharnstoffchlorid. In eine alkoholische Thioharnstofflösung wird unter Kochen am Rückflusskühler Manganchlorür eingetragen. Man erhält weisse, glitzernde Blättchen der gesuchten Verbindung.



Ber.: Mn	12.77	N	26.08 %
Gef.: Mn	12.87	N	26.73

Manganthioharnstoffrhodanid. Aus einer alkoholischen Lösung von Manganrhodanid und Thioharnstoff kristallisiert zuerst der überschüssige Thioharnstoff und dann diese Verbindung in gelblichweissen feinen Nadeln aus.



Ber.: Mn	17.00	N	26.04 %
Gef.: Mn	16.75	N	26.13

Die molekularen Leitfähigkeiten wurden hier nur bei den Mangansalzen gemessen, da die Verbindungen des zweiwertigen Eisens sich sowohl in wässriger wie alkoholischer Lösung hydrolytisch zersetzten. Die folgenden Werte zeigen, daß die komplexen Kationen des zweiwertigen Mangans sowohl in wässriger wie alkoholischer Lösung wenig beständig sind.

ν	64	128	256	512	1024
In wässriger Lösung:					
MnCl ₂ , μ	224	235	247	253	263
MnCl ₂ + 4CSN ₂ H ₄ , μ	226	237	248	254	263
In alkoholischer Lösung:					
MnCl ₂ , μ	11.5	14.5	17.6	21.2	24.9
MnCl ₂ + 4CSN ₂ H ₄ , μ	12.7	15.2	18.3	21.8	25.1

VIII. Erdalkaliverbindungen.

Die einzige Verbindung, die bisher in gut charakterisierter Form erhalten wurde, war die des Calciumchlorids; sie kristallisiert aus einer absolut alkoholischen Lösung von 1 Mol. CaCl₂.6H₂O und 1 Mol. Thioharnstoff in langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus. Sie wird durch Wasser in die Komponenten gespalten und läßt sich daher nicht umkristallisieren. Verschiedene Darstellungen lieferten übereinstimmende Analysenresultate.



Ber.:	Ca 6.69	Cl 11.82	N 23.40	H 5.39	C 10.00
Gef.:	Ca 6.46 6.20	Cl 11.56 11.45	N 23.72 23.93	H 5.99	C 9.33

Die Leitfähigkeitswerte sprechen auch hier für Nichtexistenz eines Komplexes in wässriger und sehr geringe Komplexität in alkoholischer Lösung.

ν	64	128	256	512	1024
In wässriger Lösung:					
CaCl ₂ , μ	214	229	244	251	260
CaCl ₂ + 4CSN ₂ H ₄ , μ	215	229	244	251	259
In alkoholischer Lösung:					
CaCl ₂ , μ	14.6	17.9	21.2	25.3	28.7
CaCl ₂ + 4CSN ₂ H ₄ , μ	16.2	18.9	22.7	26.4	29.8

IX.

Die in den vorstehenden Abschnitten beschriebenen Verbindungen beweisen, daß auch die Salze zweiwertiger Elemente ebenso, wie es früher für die einwertiger Metalle gezeigt wurde, mit Thioharn-

stoff Verbindungen komplexer Kationen bilden. Die Beständigkeit dieser Komplexe nimmt, soweit aus den allgemeinen Eigenschaften wie den Löslichkeitsverhältnissen der Verbindungen im Vergleiche mit denjenigen der Komponenten sowie den Werten für die molekulare Leitfähigkeit in wässriger und alkoholischer Lösung qualitativ gefolgert werden kann, in folgender Reihe ab:

Hg, Pb, Cd, Zn, Co, Ni, Fe, Mn, Ca.

Nach der **ABEGG-BODLÄNDERSCHEN**¹ „Elektroaffinitätstheorie“ sollte die Reihenfolge mit abnehmender Zersetzungsspannung der Metalle folgendermaßen sein:

Hg, Pb, Ni, Co, Fe, Cd, Zn, Mn, Ca.

Die hier beobachteten Abweichungen von dieser Reihe, die im wesentlichen durch die Stellung von Fe²⁺, Cd²⁺ und Zn²⁺ hervorgerufen werden, treten bei anderen Reihen von Komplexverbindungen in ähnlicher Weise wiederholt zutage.²

Die Zusammensetzung der erhaltenen Verbindungen entspricht in den meisten Fällen einfachen Typen, ohne daß sich jedoch für sie bestimmte Gesetzmäßigkeiten ergeben. Einige derselben haben sehr komplizierte Formeln, die sich ohne weiteres kaum in die **WERNERSCHEN** „Koordinationshypothesen“ einordnen lassen werden, z. B. $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]_2(\text{CSN}_2\text{H}_4)_{11}$ oder $(\text{CoCl}_2)_2(\text{CSN}_2\text{H}_4)_7$.

¹ *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 62.

² Vergl. **ROSENHEIM** und **DAVIDSON**, Über thioglykolsaure Salze. *Z. anorg. Chem.* **41**, 231.

Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 16. Februar 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Februar 1906.

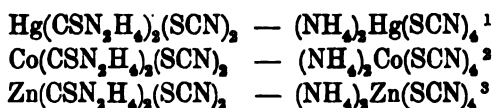
Notiz über die Absorptionsspektren von Lösungen isomerer komplexer Kobaltsalze.

Von

ARTHUR ROSENHEIM und VICTOR J. MEYER.

Mit 1 Tafel.

Die in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Metallthioharnstoffrhodanide sind teilweise isomer einigen schon länger bekannten Ammoniummetallrhodaniden. Es sind dies die Quecksilber-, Kobalt- und Zinkverbindungen:



Der Isomerie dieser Verbindungen liegt die Isomerie des Thioharnstoffes mit dem Ammoniumrhodanid zugrunde, und die Verschiedenheit dieser beiden Stoffe bewirkt es, daß die eine Reihe komplexe Kationen, die andere Reihe komplexe Anionen enthält.

Diese Tatsache gab die Veranlassung zwei dieser Stoffe, nämlich die Kobaltverbindungen, etwas eingehender vor allem in bezug auf die Absorptionsspektren ihrer alkoholischen Lösungen zu untersuchen. Sowohl die braune Thioharnstoffverbindung wie das Ammoniumkobaltrhodanid lösen sich mit tiefblauer Farbe spielend in absolutem Alkohol und beide Verbindungen kommen aus diesen Lösungen wieder unverändert heraus. ROSENHEIM und COHN haben durch qualitative Überführungsversuche nachgewiesen, daß letztere Lösung

¹ EHRENBURG, *Journ. prakt. Chem.* [1] 30, 61. — FLEISCHER, *Lieb. Ann.* 179, 225.

² TREADWELL, *Z. anorg. Chem.* 26, 108. — ROSENHEIM und COHN, *Z. anorg. Chem.* 27, 280.

³ ROSENHEIM und HULDSCHINSKY, *Ber. deutsch. chem. Chem.* 34. 3913.

das komplexe Anion $\text{Co}(\text{SCN})_4$ “ enthält; in der blauen Lösung der Thioharnstoffverbindung ist unzweifelhaft, wie man aus den in vorstehender Abhandlung beschriebenen Versuchen wohl folgern kann, das komplexe Kation $\text{Co}(\text{CSN}_2\text{H}_4)$ “ vorhanden.

Die Absorptionsspektren von Kobaltsalzen und ihren Lösungen sind in einer sehr umfangreichen Literatur schon vielfach behandelt.¹ Veranlaßt waren diese Untersuchungen zum Teil durch den Farbenwechsel von Rot in Blau, den die Lösungen von Kobaltsalzen mit steigender Konzentration oder bei Zusatz gewisser Salze und Lösungsmittel zeigten. In der neuesten eingehenden Arbeit hierüber kommen F. G. DONNAN und H. BASSET² auf Grund von Überführungsversuchen Molekulargewichtsbestimmungen usw. zu dem Resultate, daß die Blaufärbung durch Bildung komplexer Anionen hervorgerufen seien und daß z. B. die blauen Kobaltchloridlösungen die Anionen CoCl_3 ‘ oder CoCl_4 “ enthalte. Dieser allerdings durch zahlreiche Messungen gestützten Annahme stehen mehrere ältere Hypothesen entgegen, nach denen die Blaufärbung u. a. durch Bildung undissoziierter Moleküle oder Entstehung wasserfreier Verbindungen erklärt wird. Da in den alkoholischen Lösungen der beiden angeführten Isomeren einmal nachweislich ein komplexes Kobaltanion, das andere Mal ein komplexes Kation vorlag, so konnte der spektroskopische Vergleich beider Lösungen möglicherweise zur Klärung dieser Frage beitragen.

Es wurde ein Universalapparat von KRÜSS (großes Modell) benutzt³. Derselbe ist mit einem Mikrometerspalt mit symmetrischer Bewegung ausgerüstet. Die Messungen geschahen derart, daß das Fadenkreuz des Fernrohrökulars auf die Grenzen der Absorptionsgebiete eingestellt wurde. Das Beobachtungsfernrohr wird durch eine Mikrometerschraube bewegt, und die Größe dieser Bewegung durch eine geteilte Trommel gemessen. Das Prisma war ein einfaches Flintglasprisma von 60° mit einer Dispersion $A - H_\beta = 4^\circ 18'$. Der Apparat war durch Festlegung einer Reihe von Metall- und Gaslinien auf Wellenlängen tariert worden. Die alkoholischen Lö-

¹ Vergl. die Zusammenstellung derselben H. KAYSER, Handbuch der Spektroskopie 3, 409 und G. RUDOLF, AHNENS chemisch-technische Vorträge, 9, 911.

² Journ. chem. soc. 81 (1902), 939.

³ Bei den spektroskopischen Untersuchungen unterstützte uns Herr Privatdozent Dr. R. J. MEYER mit seinen reichen Erfahrungen auf diesen Gebiete. Wir sagen ihm unseren herzlichsten Dank.

sungen wurden in kleinen Küvetten in einer Schichtdicke von 1 cm beobachtet. Als Lichtquelle diente eine Auerlampe. — Da die beiden zu prüfenden Lösungen sich in vergleichbarer Konzentration befinden mußten, so wurden äquivalente Mengen gelöst, und zwar ging man in beiden Fällen von einer $\frac{1}{16}$ -Normallösung aus, die sich gerade noch als durchsichtig genug erwies, um Details der Spektren erkennen zu können.

Ein Rückschluss aus der Lichtabsorption auf den Dissoziationszustand war aber nur denkbar, wenn man die beiden Lösungen in steigenden Verdünnungen untersuchte, und dann den ganzen Gang der Farbänderung in Vergleich stellte. — Es wurde daher nach jeder Beobachtung und Aufzeichnung die Lösung auf die Hälfte ihrer Konzentration gebracht, in derselben Weise wie bei Leitfähigkeitsbestimmungen nach der KOHLRAUSCH-OSTWALDSchen Methode, und die Verdünnung so lange fortgesetzt, bis die Absorptionen dem Auge nur noch unklar erkennbar waren.

Vergleicht man auf der folgenden Spektraltafel, auf der die gewonnenen Bilder schematisch aufgezeichnet sind, die beiden Spektralkolonnen *A* und *B* miteinander, so zeigt sich zunächst, daß sie einen wesentlich verschiedenen Charakter haben. Die Spektren des Ammoniumkobaltorhodanids zeigen bei allen Verdünnungen, von $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{612}$ normal, ein durchaus harmonisches Bild. Sie sind qualitativ identisch miteinander, und die Veränderungen, die man mit steigender Verdünnung wahrnimmt, sind offenbar nur abhängig von der Menge der in der Volumeinheit der Lösung befindlichen Licht absorbierenden Molekeln resp. Ionen, d. h. es findet keine Verschiebung der Absorptionsgebiete statt, es verschwinden keine Absorptionen und es treten keine neuen auf, vielmehr blassen nur die am wenigsten intensiven Regionen ab, und die intensivsten bleiben schliesslich übrig; mit anderen Worten: es tritt mit der Verdünnung keine Änderung der Farbe ein, sondern nur eine Änderung ihrer Intensität. Hieraus darf man vielleicht schliessen, daß in den Lösungen des Ammoniumkobaltorhodanids bei allen Verdünnungen im wesentlichen dasselbe färbende Ion besteht, daß konstitutive Veränderungen nicht vor sich gehen, daß das Kobaltrhodanion, $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$, dessen Beständigkeit schon ROSENHEIM und COHN¹ nachgewiesen haben, bei allen Verdünnungen in alkoholischen Lösungen annähernd stabil bleibt.

¹ l. c.

Die Thioharnstoffverbindung zeigt ein wesentlich anderes Spektralbild; während bei der Rhodanverbindung, von der Verdünnung $\frac{1}{16}$ an, zwei streng gesonderte Absorptionsgebiete vorhanden sind, die durch einen Zwischenraum in rot μ 739—670 scharf getrennt werden, sehen wir hier bei $\frac{1}{16}$ normal ein zusammenhängendes Absorptionsgebiet, das sich von der Grenze des sichtbaren Teiles bis μ 534 erstreckt, und eine Maximalintensität bei ungefähr μ 540 aufweist. — Die nächste Verdünnung schon zeigt ein auffallendes Zurückweichen dieser Absorption nach dem roten Ende zu und bei $\frac{1}{64}$ normal hat sich das Spektralbild völlig verändert. Das Absorptionsgebiet hat sich differenziert, das Maximum nach dem violetten Ende zu ist verschwunden, dafür hat sich eine neue Bande bei μ 705—678 eingestellt, die von Gebieten schwacher Intensität beiderseits begrenzt wird. Bei $\frac{1}{128}$ normal schliesslich sind für das Auge überhaupt nur noch Spuren der Absorption übrig geblieben, während bei dieser Verdünnung das Ammonkobaltrhodanid noch sehr kräftige Absorptionen zeigt.

Es ergibt sich also, dass die Intensität der Blaufärbung bei der Thioharnstoffverbindung im ganzen bedeutend schwächer ist als bei dem Ammondoppelrhodanid, wie auch der Augenschein bei Betrachtung beider Lösungen lehrt.

Ferner treten bei der Thioharnstoffverbindung schon bei der zweiten Verdünnung ($\frac{1}{64}$) neue Maxima auf. Das Spektralbild gewinnt einen anderen Charakter; es ändert sich nicht nur der Intensität nach, wie bei der Rhodanverbindung, sondern auch der Qualität nach. Hieraus wiederum lässt sich vielleicht schliessen, dass bei der Thioharnstoffverbindung schon bei relativ starker Konzentration neue färbende Ionengattungen auftreten, oder, dass sie in Lösung weniger beständig ist als die Doppelrhodanverbindung.

Ein Zerfall der komplexen Thioharnstoffverbindung könnte nun, wenigstens im Beginn, nur derartig vor sich gehen, dass das komplexe Anion sich zersetzt und als färbender Stoff in der Lösung nunmehr das einfache Kobaltrhodanid $\text{Co}(\text{SCN})_2$ vorhanden wäre. Es wurde deswegen das Absorptionsspektrum von reinem Kobaltrhodanid $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in alkoholischer Lösung untersucht in der Erwartung, dass sich Beziehungen zu dem Spektrum der Thioharnstoffverbindungen zeigen würden. Ferner wurde das Spektrum alkoholischer Lösungen von $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zum Vergleich herangezogen in der Annahme, dass diese Lösungen, die nach der Beweisführung von DONNAN und BASSET komplexe Anionen CoCl_4^{2-} oder CoCl_3^- ent-

hielten, ein ähnliches Bild ergeben würden, wie die Lösungen von $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{CSN})_4$.

Die Beobachtungen ergaben jedoch gerade das umgekehrte Resultat. Wie aus der Spektraltafel ersichtlich, ist das Kobaltorhodanid in seinem Spektrum (vergl. Spektralreihe *C* der Tafel) ganz außerordentlich ähnlich dem komplexen Ammoniumkobaltorhodanid, während das Spektrum der Kobaltchloridlösung hiervon ganz verschieden (vergl. Spektralreihe *D* der Tafel I) sich dem Spektrum des Kobalothioharnstoffrhodanids ganz anschließt.

Der wesentliche Unterschied zwischen *C* und *A* besteht darin, daß das einfache Rhodanid viel schwächer gefärbt ist wie das Ammoniumkobaltorhodanid; denn die $\frac{1}{4}$ -Normallösung des ersteren entspricht in der Intensität des Bildes ungefähr der $\frac{1}{16}$ -Normallösung des letzteren. Mit wachsender Verdünnung verschwinden beim einfachen Rhodanid ferner die Absorptionsgebiete außerordentlich schnell, und die $\frac{1}{32}$ -Normallösung des Kobaltorhodanids ist mit dem Spektralbild des Ammoniumkobaltorhodanids kaum noch vergleichbar.

Ebenso besteht auffallende Gleichheit zwischen dem Spektrum des Kobaltchlorids und dem des Kobalothioharnstoffrhodanids, die sich hier sowohl auf die Lage der Absorptionsgebiete wie auf die Intensität derselben erstreckt.

Die Analogie der Spektren des Ammonkobaltrhodanids und des einfachen Kobaltrhodanids werden leicht erklärlich, wenn man für letzterer eine Polymerisation in $\text{Co}_2(\text{CSN})_4$ und eine Dissoziation in Co^{++} und $\text{Co}(\text{SCN})_4^{--}$ annimmt analog der Beweisführung von DONNAN und BASSET für das Chlorid. Gerade aber in Anbetracht dieser sehr beweiskräftigen Untersuchung bleibt die Ähnlichkeit des Spektrums der Kobaltchloridlösung mit dem der Verbindung des komplexen Kations $\text{Co}(\text{CSN}_2\text{H}_4)^{++}$ unerklärbar. Nach dieser Analogie müßte man schließen, daß die Chloridlösung ein komplexes Kation, etwa ein Hydrat $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x]^{++}$ enthielte, ein Schluß der angesichts der übrigen Resultate nicht genügend begründet erscheint, zumal die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution chemischer Stoffe wissenschaftlich noch nicht hinlänglich erforscht sind, als das man hier Analogien als definitiv beweisend betrachten könnte.

Auch die Werte für die molekulare Leitfähigkeit der hier untersuchten Verbindungen in alkoholischen Lösungen, gaben keine weiteren Vergleichspunkte für ihre Konstitution. Das Ammondoppelrhodanid erwies sich, wie zu erwarten war, auch in alkoholischer Lösung als starker Elektrolyt:

ν	32	64	128	256	512	$t=25^\circ$
$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SCN})_4 \mu$	39.1	48.2	57.9	66.3	72.9	

Das Kobaltchlorid ist unter denselben Bedingungen wesentlich schwächer dissoziiert, aber immerhin noch ein guter Leiter, während das Kobaltrhodanid sehr viel weniger, das komplexe Kobaltthioharnstoffrhodanid wieder etwas besser als dieses letztere leitet. Die erhaltenen Werte sind auf Seite 24 der vorangehenden Abhandlung angeführt.

Berlin N, Wissenschaftlich-chem. Laboratorium, 16. Februar 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Februar 1906.

Über die Ätherate des Brom- und Jodmagnesiums.¹

Erste Abhandlung:

Über die Diätherate des Brom- und Jodmagnesiums.²

Von

BORIS N. MENSCHUTKIN.

Mit 2 Figuren im Text.

Den Namen „Ätherat“ schlage ich für die Verbindungen, welche einige anorganische Salze mit Äthyläther bilden, vor. Die Eigenschaften solcher Verbindungen sind bis jetzt fast ganz unbekannt; die Zahl der bekannten Ätherate ist auch sehr beschränkt. Die vorliegende Abhandlung enthält die Beschreibung der Verbindungen, welche Brom- und Jodmagnesium mit 2 Molekeln Äthyläthers bilden, und ihrer Verhältnisse zum Äthyläther.

I. Das Diätherat des Brommagnesiums, $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$.

Diese Verbindung kann man nach verschiedenen Methoden bereiten. Ich habe sie zuerst bei einer Wiederholung der Reaktion von TISSIER und GRIGNARD³ (Einwirkung von Magnesium auf eine ätherische Lösung von Äthylenbromid) bekommen; am besten ist es indessen, das Diätherat direkt aus Magnesium, Brom und Äther (N. ZELINSKY⁴) darzustellen. Die Bereitung führe ich so aus: zu

¹ Unter diesem Titel wird eine Reihe Abhandlungen erscheinen, die die Ätherate von Brom- und Jodmagnesium und deren Umwandlungen in andere Verbindungen mit verschiedenen organischen Substanzen behandeln sollen. Die Ergebnisse dieser Arbeit habe ich seit 1903 im Journal der russischen chemischen Gesellschaft und in den Nachrichten des Polytechnikums zu St. Petersburg veröffentlicht.

² Der russisch. chem. Gesellschaft am 8. Mai 1903 vorgetragen. Siehe *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 35, 177 u. 610.

³ *Compt. rend.* 132, 835.

⁴ *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 35, 401.

Magnesiumpulver, das sich in einer Kochflasche unter trockenem Äther befindet, wird unter guter Kühlung tropfenweise trockenes Brom hinzugefügt. Die Reaktion, nachdem sie einmal angefangen hat, verläuft etwas stürmisch; allmählich bildet sich eine schwere, sich mit Äther nicht mischende Schicht, welche beim Abkühlen zum Kristallisieren gebracht werden kann. Die Kristallisation verläuft eigenartig: der zuerst entstandene Kristall sinkt zu Boden; indem er wächst und um ihn neue Kristalle entstehen, entweichen von ihren Flächen äußerst feine Tröpfchen der ätherischen Lösung, welche durch die untere Schicht ziehen und sich mit der oberen ätherischen Schicht mischen. Wie aus den in Tabelle 2 mitgeteilten Zahlen zu sehen ist, enthält die untere Schicht, aus welcher das Diätherat kristallisiert, ungefähr 71 % von $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$: es werden also bei der Kristallisation 29 % Äther frei. Während des Kristallisierens bleibt die Zusammensetzung der unteren Schicht konstant, und der sich ausscheidende Äther vermehrt die obere Schicht; dies dauert so lange fort, bis die ganze untere Schicht sich in Kristalle umgewandelt hat. Bei langsamer Kristallisation bilden sich oft schöne, große Kristalle, die wahrscheinlich zur pinakoidalen Klasse des triklineren Systemes gehören; ihre Zusammensetzung entspricht genau der Formel $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$:

	Gefunden:			Berechnet:	
Br	47.9	47.8	47.76 %	Br	48.09 %
Mg	7.32			Mg	7.35
C	28.48			C	28.88
H	6.1			H	6.06
MgO	11.87			MgO	12.15

Das Diätherat des Magnesiumbromids ist sehr hygroskopisch und nur unter seiner ätherischen Lösung beständig; von Wasser wird es mit lautem Zischen zerlegt, wobei Äther aus der Verbindung ausgetrieben wird. Es reagiert ferner mit sehr vielen organischen Verbindungen, wie Alkohole, Säuren, Ketone, Ester, Aldehyde usw.; die dabei entstehenden Additionsprodukte bilden den Gegenstand meiner Untersuchung und werden in weiteren Aufsätzen beschrieben.

Gleichgewicht im System $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ — Äthyläther.

Zur Ermittlung der hier herrschenden Verhältnisse wurde die Löslichkeit des Diätherats in Äther studiert. Die Löslichkeitsbestimmungen bei niederen Temperaturen (nicht über 30°) wurden

nach dem gewöhnlichen Verfahren ausgeführt; es wurde besonders darauf geachtet, daß die Lösungen vollkommen gesättigt seien. Bei jeder Temperatur wurden mindestens zwei Proben entnommen; ihre Zusammensetzung wurde immer analytisch, durch Titrieren des Halogens mittels Silbernitrat, ermittelt.

Bei höheren Temperaturen benutzte ich das Verfahren, welches W. F. ALEXEJEFF¹ für die Löslichkeitsbestimmungen bei sich nur teilweise mischenden Flüssigkeiten vorgeschlagen hatte. Die Substanzen werden hier in kleine Röhren eingeschmolzen, und es wird die Temperatur des Verschwindens der beiden Schichten beim Erwärmen bestimmt; bei der Abkühlung trübt sich die Lösung, sobald wieder zwei Schichten auftreten: die mittlere dieser zwei Temperaturen ist die Temperatur der gesättigten Lösung. Für Flüssigkeiten eignet sich diese Methode vorzüglich; schwerer ist es bei festen Körpern, die Temperatur des Auflörens und beginnender Kristallisation festzustellen, aber nach einiger Übung kann man auch hier übereinstimmende Resultate bekommen. Da ich fast ausschließlich mit sehr hygroskopischen Substanzen zu tun hatte, so benutzte ich vorzugsweise ALEXEJEFFS Methode, da die in den Röhren eingeschmolzenen Substanzen vollständig vor der Feuchtigkeit geschützt sind. Nach den Temperaturbestimmungen wurden die Röhren geöffnet und der Inhalt analysiert.

Tabelle 1.

Löslichkeit des Diätherats $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ in Äthyläther ² .		
Gehalt der gesättigten Lösung an		
Temperatur in °	MgBr_2 in %	$\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ in %
− 8	0.6	1.08
0	0.8	1.44
+ 10	1.27	2.8
14	1.64	2.95
16	1.98	3.48
18	2.3	4.14
20	2.7	4.86
22	3.22	5.80

Diese Löslichkeitskurve endigt bei 22.8°: hier schmelzen die Kristalle des Diätherats unter der ätherischen Lösung. Diese Tem-

¹ Über die Lösungen, 1885, S. 6 u. 85. Auch in *Wied. Ann.* 1885.

² Der Raumersparnis wegen habe ich in dieser und folgenden Tabellen nicht alle Versuchsergebnisse, sondern nur solche, die zur Charakterisierung der Löslichkeitskurve genügen, angeführt.

peratur ist aber nur an Kristallen, die unmittelbar vor den Versuchen bereit waren, zu beobachten; Kristalle, die schon einige Zeit unter der Lösung gelegen haben, zeigen gewöhnlich eine niedrigere Temperatur des Schmelzens, was ich dem Einflusse der Feuchtigkeit, die in die Gefäße eindringen kann, zuschreibe. Es waren darum alle Bestimmungen dieser (und folgenden) Tabelle ausschließlich mit frischer, soeben zubereiteter Substanz ausgeführt.

Das unter seiner ätherischen Lösung geschmolzene Diätherat bildet eine schwere untere Schicht, die sich mit der oberen nicht mischt; ich werde sie weiter auch als die „untere Lösung“ bezeichnen. Frisch bereitete diese untere Lösung ganz farblos, wird aber mit der Zeit gelblich; sie besitzt ein beträchtliches spezifisches Gewicht: $d_{17}^{17} = 1.1628$; $d_{30}^{30} = 1.1492$. Die Zusammensetzung dieser unteren und oberen Schichten bei verschiedenen Temperaturen ist in folgenden zwei Tabellen 2 und 3 gegeben.

Tabelle 2.

Zusammensetzung der unteren Lösung.

Temperatur in °	Gehalt der gesättigten Lösung an	
	MgBr ₂ in %	MgBr ₂ ·2C ₄ H ₁₀ O in %
-10	42.0	75.7
0	41.0	73.9
+10	40.1	72.2
20	39.3	70.8
30	38.7	69.8
40	38.2	68.8
50	37.8	68.0
60	37.6	67.7
70	37.6	67.7
80	37.8	68.0
90	38.1	68.6

Tabelle 3.

Zusammensetzung der oberen Schicht.

Temperatur in °	Gehalt der gesättigten Lösung an	
	MgBr ₂ in %	MgBr ₂ ·2C ₄ H ₁₀ O in %
-10	1.8	3.2
0	2.3	4.1
+10	2.8	5.0
20	3.3	5.9
30	3.8	6.8
40	4.3	7.7
50	4.7	8.5
60	5.1	9.2
70	5.4	9.7
80	5.6	10.0
90	5.7	10.2

Wie aus diesen Daten ersichtlich, ändert sich die Zusammensetzung beider Schichten mit der Temperatur: der Gehalt an MgBr_2 nimmt in der unteren Schicht bis 65° ab, dann wieder zu; in der oberen nimmt er zu, aber der Zuwachs wird mit steigender Temperatur immer kleiner. Beide Schichten können unter 22.8° (der Temperatur, bei welcher sie entstehen) beträchtlich abgekühlt werden, ohne zu kristallisieren: hier befinden sie sich aber im metastabilen Gleichgewichte, und es genügt eine Spur der Verbindung $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, um die Kristallisation hervorzurufen; dabei steigt die Temperatur bis 22.8° . Diese Erscheinung ist also vollkommen dem überkalteten Zustande der Flüssigkeiten analog. Unterhalb 22.8° können, wie aus den Tabellen 1, 2 und 3 klar ist, drei verschiedene gesättigte Lösungen von MgBr_2 in Äther existieren; von diesen ist nur eine (welche als feste Phase $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ hat) stabil.

Die Bildung von zwei flüssigen Schichten beim Schmelzen des Ätherats unter seiner Lösung kann nur bei einem gewissen Gehalt von $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ im System erfolgen: enthält das System mehr als 70.5% $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, so bildet sich nur eine flüssige Schicht und die Temperatur des Schmelzpunktes fängt an zu steigen (Tabelle 4).

Tabelle 4.

Schmelzpunkte von $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ mit verschiedenem Gehalte an Äther.

Temperatur in $^\circ$	Gehalt im System an	
	MgBr_2 in $\%$	$\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ in $\%$
23	40.1	72.3
24	41.8	75.3
26	44.08	79.5
28.5	46.7	84.2
30	47.4	85.5

Diese Tabelle müßte im Schmelzpunkte des reinen Diätherats endigen; tatsächlich aber ist es unmöglich, höher als 30° , bei einem Gehalt von 85.5% $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, zu gehen: bei dieser Temperatur findet eine Zersetzung des Diätherats statt. Es verläuft diese Zersetzung in der Art, daß sich das Monoätherat $\text{MgBr}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ bildet und Äther frei wird. Diese Erscheinung werde ich näher in der zweiten Abhandlung, welche die Löslichkeit dieses Monoätherats in Äther behandeln soll, beschreiben.

Alle Beobachtungsergebnisse sind in Fig. 1 zusammengebracht. Hier sind die Konzentrationen in Gewichtsprozenten von MgBr_2 .

$2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ angegeben, so daß 0% — reiner Äther, 100% — reines Diätherat darstellt. Die Kurve AB entspricht der Löslichkeit des Diätherats im Äther; bei B schmilzt es unter seiner ätherischen Lösung und es bilden sich zwei flüssige Schichten. Die Änderung der Zusammensetzung dieser Schichten ist durch Kurven HE (untere Schicht) und FE (obere Schicht) veranschaulicht; die Kurventeile

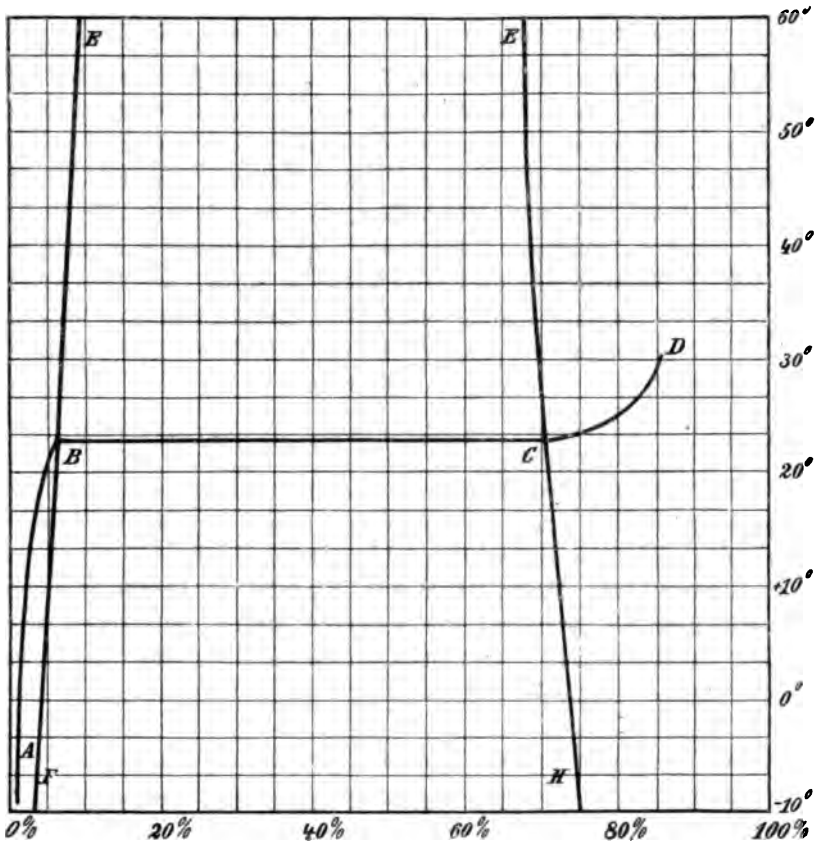


Fig. 1. Löslichkeit von $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ in Äthyläther.

unterhalb 22.8° (BF und CH) beziehen sich auf Systeme, die sich im metastabilen Gleichgewichte befinden. Die gerade CB gibt die Schmelztemperatur des Diätherats (22.8°) bis zum Punkte C , von wo an diese Temperatur mit der Konzentration steigt und es bildet sich nur eine Schicht; die Kurve nimmt ihr Ende im Punkte D , wo Zersetzung eintritt.

Im ganzen Gebiet unter $ABCD$ ist das Diätherat als feste Phase stabil und sind die flüssigen Schichten metastabil; im Gebiet $EBCE$ sind stabil die zwei flüssigen Schichten; rechts von EH und links von EF haben wir Systeme mit einer flüssigen Schicht. Ausführlicher werde ich ein ähnliches Diagramm der Löslichkeit von $MgJ_2 \cdot 2C_4H_{10}O$ in Äther im zweiten Abschnitte besprechen.

II. Das Diätherat des Jodmagnesiums, $MgJ_2 \cdot 2C_4H_{10}O$.

Diese Verbindung habe ich bei vielen Reaktionen erhalten; am besten ist es, dieselbe durch Einwirkung von Jod auf Magnesium, das unter trockenem Äther liegt, zu bereiten. Die Reaktion verläuft nicht so heftig, wie bei der Einwirkung von Brom; am Ende haben sich, wie dort, zwei flüssige Schichten gebildet, deren untere schon bei geringer Abkühlung schöne weisse, nadelförmige Kristalle ausscheidet. Das Wachsen dieser Kristalle ist auch, wie bei $MgBr_2 \cdot 2C_4H_{10}O$, von einem Emporsteigen der Äthertröpfchen begleitet. Da diese Verbindung vor meiner Arbeit von ZELINSKY¹ präpariert war, habe ich nur das Jodgehalt bestimmt.

Gefunden J 59.05; 59.3 %. Berechnet für $MgJ_2 \cdot 2C_4H_{10}O$ 59.5 % J.

Die sehr hygroskopischen Kristalle des Diätherats von Jodmagnesium werden durch Wasser zersetzt, wobei Äther mit Zischen entweicht; es ist ebenso reaktionsfähig mit verschiedenen organischen Verbindungen, wie $MgBr_2 \cdot 2C_4H_{10}O$. $MgJ_2 \cdot 2C_4H_{10}O$ ist aber viel unbeständiger als letzteres: die Kristalle färben sich schon nach einigen Stunden gelblich, und nach einem Tage sind sie braun, was wahrscheinlich durch Jodausscheidung verursacht wird.

Gleichgewicht im System $MgJ_2 \cdot 2C_4H_{10}O$ — Äthyläther.

Alle Löslichkeitsbestimmungen waren, wie im ersten Abschnitte angegeben, hauptsächlich nach W. F. ALEXEJEFFS Methode, ausgeführt.

(S. Tabelle 1, S. 41.)

Wie man sieht, steigt hier mit der Temperatur die Löslichkeit viel schneller, als beim Diätherat des Brommagnesiums, besonders in der Nähe des Schmelzpunktes von $MgJ_2 \cdot 2C_4H_{10}O$ unter seiner ätherischen Lösung, der bei 23.6° liegt. Bei dieser Temperatur ent-

¹ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 35, 400.

Tabelle 1.
Löslichkeit von $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ im Äthyläther.

Temperatur in °	Gehalt der gesättigten Lösung an	
	MgJ_2 in %	$\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ in %
5.4	1.45	2.2
11.8	2.43	3.7
15.6	3.46	5.3
18.1	5.4	8.3
20.4	7.55	11.6
22.2	11.28	17.3

stehen wieder zwei flüssige Schichten; die untere kann man als eine Lösung von Äther im Diätherat betrachten, die obere als eine Lösung der unteren Schicht in Äther. Bei der Untersuchung ihrer gegenseitigen Löslichkeit hat sich die interessante Tatsache erwiesen, daß es eine Temperatur gibt, wo beide Schichten sich in allen Verhältnissen mischen und eine homogene Lösung geben. Diese Temperatur, die 38.5° beträgt, ist die kritische Temperatur für die gegenseitige Löslichkeit der beiden Schichten. In folgenden Tabellen sind die experimentellen Daten gegeben.

Tabelle 2.
Zusammensetzung der unteren Schicht.

Temperatur in °	Gehalt der gesättigten Lösung an	
	MgJ_2 in %	$\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ in %
14.8	35.5	54.4
17.6	35.5	54.4
20	35.8	54.8
28.4	35.5	54.4
33	35.7	54.7
35	35.3	54.1

Tabelle 3.
Zusammensetzung der oberen Schicht.

Temperatur in °	Gehalt der gesättigten Lösung an	
	MgJ_2 in %	$\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ in %
18.6	13.57	20.8
23.2	14.4	22.1
24.4	14.6	22.4
32.4	15.82	24.2

Tabelle 4.
Zusammensetzung der Lösungen im kritischen Gebiete.

Temperatur in °	Gehalt an	
	MgJ_2 in %	$\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ in %
37.3	19.4	29.3
38.5	22.45	34.4
38.5	26.07	39.9
38.5	29.8	45.7
38	32.8	50.3

Die Zusammensetzung der unteren Schicht ändert sich kaum mit der Temperatur und entspricht ungefähr der Formel $\text{MgJ}_2 \cdot 6.8 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$; die obere hat mit steigender Temperatur einen zunehmenden Gehalt an MgJ_2 . Es können beide Schichten unterhalb 23.6° abgekühlt werden, aber nur bis etwa $+15^\circ$ — hier fängt fast immer eine spontane Kristallisation des Diätherats an, und es steigt die Temperatur des Systems auf 23.6° . Diese grofse Neigung zur Kristallisation ist wahrscheinlich durch den beträchtlichen Unterschied der Zusammensetzung der gesättigten Lösungen des Diätherats und der unteren Schicht in Äther verursacht: bei 15° z. B. beträgt die Differenz am Gehalte an $\text{MgJ}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ 15%, während der Unterschied bei $\text{MgBr}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ kaum 2.1% erreichte.

In der kritischen Gegend (wie überhaupt bei diesem sich leicht zersetzenden Diätherate) sind die Beobachtungen ziemlich schwer zu machen, da einerseits häufig Opaleszenzerscheinungen¹ eintreten, andererseits sich bei diesen Temperaturen in der Lösung eine weifse Substanz, deren Natur ich noch nicht klargelegt habe, bildet. Macht man aber die Versuche so rasch wie möglich, so bildet sich wenig von dieser Substanz und kann man die Beobachtungen ziemlich genau ausführen. Die kritische Konzentration habe ich nach dem Gesetze des geraden Durchmessers von CAILLETET und MATHIAS bestimmt; sie beträgt ungefähr 40.3% $\text{MgJ}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ und liegt bei 38.5° .

Enthält das System mehr als 54% $\text{MgJ}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, so schmilzt das Diätherat unter der ätherischen Lösung höher als bei 23.6° ;

Tabelle 5.

Schmelzpunkte von $\text{MgJ}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ mit verschiedenem Gehalt an Äther.

Temperatur in °	Das System enthält	
	MgJ_2 in %	$\text{MgJ}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ in %
24.5	47.65	73.0
26	50.1	76.7
28	50.9	78.0
31.5	54.5	83.6
35.5	57.4	87.95
40.5	58.5	89.6
45	61.0	93.5
50	64.3	98.5
51	64.99	99.55

¹ Über diese Opaleszenz, vergl. D. KONOWALOFF, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 34, 738.

diese Kurve habe ich bis zum Schmelzpunkte des Diätherats, der bei 51.0° liegt, verfolgen können¹ (s. Tabelle 5, S. 42).

Alle Versuchsergebnisse sind in Fig. 2 zusammengestellt. Dieses Diagramm ist vollkommen den Fällen analog, die zuerst W. F. ALEXEJEFF² für die Löslichkeit der Benzoesäure in Wasser aufstellte; es haben ferner ähnliche Diagramme W. ROTHMUND³ (für

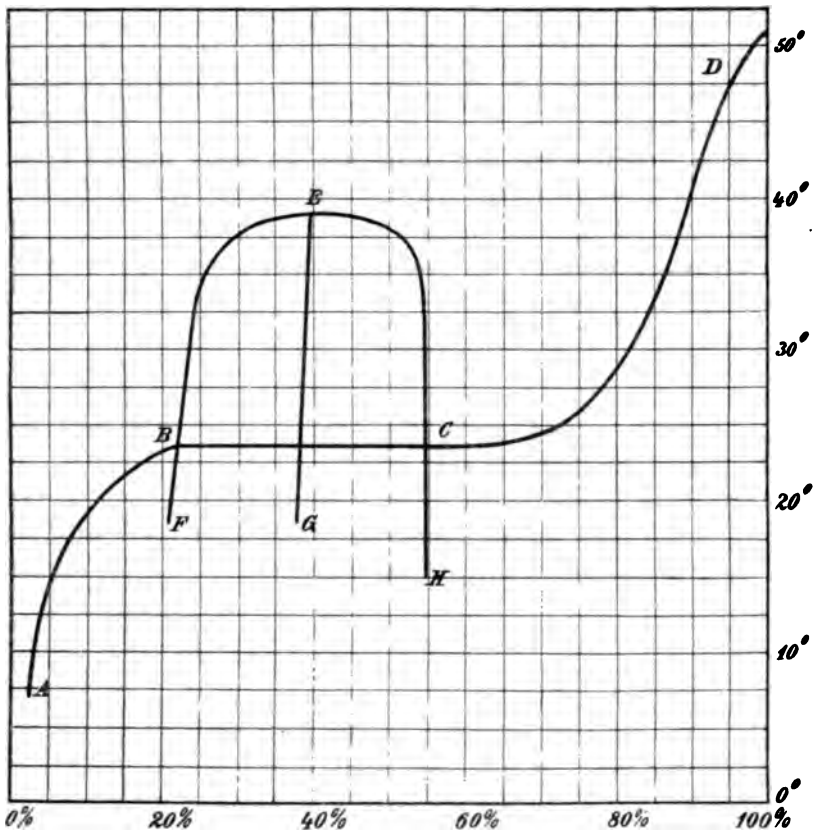


Fig. 2. Löslichkeit von $MgJ_2 \cdot 2C_4H_{10}O$ in Äthyläther.

die Löslichkeit von Resorzin in Benzol), P. J. WALDEN und M. H. ZENTNERSZWER⁴ (bei dem System $KJ-SO_2$) u. a. gegeben.

¹ E. BLAISE, der das Diätherat Ende 1904 erhielt, gibt den Schmelzpunkt 52° . Siehe *Compt. rend.* 139, 1211.

² Über die Lösungen, 1885, S. 41.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 26 (1898), 484.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* 42 (1903), 432.

Betrachten wir nun Fig. 2 etwas näher. AB ist die Löslichkeitskurve des Diätherats in Äther, die mit dem Schmelzpunkte (B) unter seiner ätherischen Lösung endigt. Hier haben wir eine feste Phase ($MgJ_2 \cdot 2C_4H_{10}O$), zwei flüssige (die untere und obere Lösung) und eine gasförmige, also im ganzen vier Phasen, was bei zwei Komponenten ein nonvariantes System macht. Bei weiterem Erhitzen vermehrt sich nun die untere Schicht und die Temperatur bleibt konstant (BC), bis in C eine Phase (die obere Schicht) verschwindet und das System wieder monovariant wird: letzteres wird durch die Kurve CD charakterisiert, wo D der Schmelzpunkt des Diätherats ist.

Beim Kristallisieren des Diätherats aus seiner unteren Lösung geht der eben beschriebene Vorgang umgekehrt: wir haben zuerst ein nonvariantes System, welches in B endigt, wo die letzte Spur der unteren Schicht verschwindet; dann wird das System monovariant (BA). Dieser Fall wird immer bei der Bereitung des Diätherats beobachtet.

Die Konzentration der oberen Schicht ändert sich mit der Temperatur längst FBE , der unteren — längst HCE ; bei E , wo die Löslichkeitskurve durch den geraden Durchmesser GE geschnitten wird, liegt der kritische Punkt.

Bei allen Temperaturen und Konzentrationen kann oberhalb $ABECD$ nur eine flüssige Phase, im CEB deren zwei existieren. Die feste Phase $MgJ_2 \cdot 2C_4H_{10}O$ ist nur unterhalb $ABCD$ existenzfähig.

Alles hier Gesagte läßt sich ohne weiteres auch auf das Diätherat des Brommagnesiums übertragen: bei den Fig. 1 und 2 sind die Buchstaben dieselben, nur muß man nicht außer acht lassen, daß im Systeme $MgBr_2 \cdot 2C_4H_{10}O$ -Äther sich die zwei flüssigen Schichten bei keiner Temperatur mischen.

Die Untersuchung der Ätherate und anderer komplexer Verbindungen von Brom- und Jodmagnesium wird fortgesetzt.

Zusammenfassung der Resultate.

Die Diätherate des Brom- und Jodmagnesiums, $MgBr_2 \cdot 2C_4H_{10}O$ und $MgJ_2 \cdot 2C_4H_{10}O$, werden am besten durch die Einwirkung von Br und J auf Mg in Gegenwart von trockenem Äther bereitet.

Der Gang der Löslichkeit beider Verbindungen im Äthyläther verläuft analog: es lösen sich die Diätherate bis zum Schmelzpunkte

unter ihrer Lösung; hier bilden sich in gewissen Grenzen der Zusammensetzung zwei flüssige Schichten, die sich gegenseitig etwas lösen können; mit steigender Temperatur gehen die Kurven, welche ihre Zusammensetzung angeben, bei $\text{MgBr}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ auseinander, bei $\text{MgJ}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ gibt es dagegen eine kritische Temperatur, oberhalb deren sich die beiden Schichten vollkommen mischen. Hat das System weniger Äther, als in der unteren Schicht enthalten ist, so schmilzt das Diätherat (unter Bildung nur einer Schicht) immer höher mit abnehmendem Gehalt an Äther; diese Kurve endet bei $\text{MgBr}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ bei 30° , wo Zersetzung eintritt, und bei $\text{MgJ}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ im Schmelzpunkte (51°).

Sosnowka bei St. Petersburg, Laboratorium für organische Chemie des Polytechnikums, 22. Januar 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Februar 1906.

Die Einwirkung einiger Gase auf Sulfocyankalium bei höheren Temperaturen.

Von

JAROSLAV MILBAUER.

Mit 2 Figuren im Text.

In einer früheren Arbeit¹ wurde darauf hingewiesen, daß die Temperatur, bei welcher geschmolzenes Sulfocyankalium sich blau färbt, bei 405° liegt. In der nachfolgenden Studie soll diese Erscheinung noch eingehender behandelt werden.

Schon NÖLLNER² hat darauf hingewiesen, daß Sulfocyankalium beim Schmelzen blau wird und daß diese Färbung dem Schwefel zuzuschreiben sei, der in einer besonderen Modifikation durch Zersetzung des Schwefelcyanids entsteht.

Nach GILLES³ dissoziiert Sulfocyankalium in der Wärme und es entstehen Cyankalium und Schwefel, letzterer erscheint unter besonderen Verhältnissen blau. Wird zu schmelzendem Sulfocyankalium ein wenig Schwefel zugesetzt, so wird die blaue Färbung dunkler; bei Zusatz von Kaliumhydroxyd oder Kaliumkarbonat zur Schmelze verschwindet die Färbung alsbald.

Die blaue Schwefelmodifikation bemerkte zuerst WÖHLER⁴ bei Reduktion von Eisenoxydsalzen mit Schwefelwasserstoff. VOGEL, SCHIFF u. a. bestätigten diese Erscheinung.

In neuer Zeit führte ORLOW⁵ einige Fälle der Entstehung der blauen Schwefelmodifikation an und nahm als Grund ein Schwefelmolekül S₃ analog Ozon O₃ an.

¹ *Z. anorg. Chem.* 1904, 433.

² *Chem. News* 83, 373.

³ *Lieb. Ann.* 108, 20.

⁴ *Lieb. Ann.* 86, 373.

⁵ *Chem. Centrbl.* 1901 II, 522.

Um die Frage zu entscheiden, ob beim Schmelzen von Sulfo-
cyankalium Dissoziation stattfindet, würde im folgenden dieses in
verschiedenen indifferenten Gasen bei Rotglut und höher erhitzt,
um zu bewirken, daß der entstehende Schwefel leichter vom Cyan-
kalium getrennt und nachgewiesen werden könnte. Auch durch
Erhitzen unter vermindertem Drucke suchte ich diesem Ziele näher
zu kommen. Endlich dehnte ich meine Studien auch auf Gase aus,
die bei Rotglut auf Sulfocyankalium einwirken.

Erhitzen von Sulfocyankalium unter vermindertem Drucke.

Die Versuche wurden mit vollkommen reinem, zweimal aus
96%igen Alkohol umkristallisierten, im Vakuum bei 100° bis zum
konstanten Gewicht getrockneten Sulfocyankalium ausgeführt. Eine
bestimmte Menge kam in eine an einem Ende zugeschmolzene
Röhre A (Fig. 1) aus schwerschmelzbarem Glase, diese wurde dann

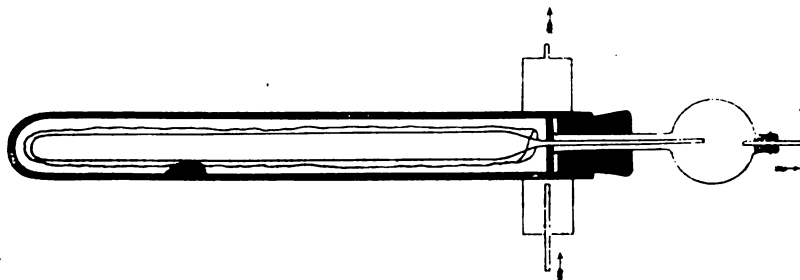


Fig. 1.

am anderen Ende zu einer offenen Spitze ausgezogen, mit Asbest-
papier umwickelt und in ein eisernes, einseitig geschlossenes Rohr
gesteckt. An das offene Ende des letzteren war ein hohler, zylinder-
förmiger Metallkühler angelötet, um das Röhrenende abzukühlen
und den Kautschukpfropfen zu schützen. Mittels einer Glasröhre
mit kugelförmiger Erweiterung wurde die Verbindung des ganzen
Apparates mit einer guten Luftpumpe vermittelt. Die beigelegte
Figur 1 zeigt die Einrichtung. Auf diese Weise war es möglich,
die Glasröhre sogar während eines halbtägigen Glühens intakt zu
erhalten. Zum Glühen diente ein kleiner ERLÉNMYERScher Ofen.
Die Operation wurde einmal bei einem Drucke von 150 mm während
5 Stunden, das zweite Mal bei einem Drucke von 60 mm während
4 Stunden durchgeführt. Der nach der Gleichung: $KSCN = KCN + S$

entstehende Schwefel sollte am Röhrenende, resp. in der kugelförmigen Erweiterung aufgefangen werden. Eine Ablagerung von Schwefel wurde im Verlaufe der Versuche erst bei Steigerung der Temperatur zur hellen Rotglut beobachtet, also bei einer Temperatur, die weit über jener liegt, bei welcher das schmelzende Schwefelcyankalium sich blau färbt. Nach beendeter Erhitzung wurden in beiden Fällen im ausgezogenen Röhrenende unwägbare Mengen eines weißlichen Sublimats und gelber Kügelchen beobachtet, welche Schwefel enthielten und in Schwefelkohlenstoff löslich waren. Der Rückstand enthielt neben unzersetztem Sulfoeyankalium Spuren von Sulfid und Cyankalium.

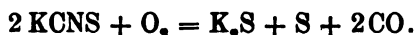
Abgewogen: 1.002 g KCNS. Im Rückstande
Gefunden: 0.0208 g KCN
0.0246 g K_2S und
0.9273 g KCNS; es wurden mithin 7.46 % Sulfoeyan-
kalium zerlegt.

Ähnlich war der Vorgang im zweiten Falle.

Verwendet: 2 g KCNS. Nach dem Erhitzen im Rückstande gefunden 0.0091 g KCN, 0.0105 g K_2S und 1.960 g KCN, wurde also 2.0 % KCNS zerlegt.

Diese Beobachtungen führten zu folgenden Schlusfolgerungen:

1. Eine vollständige Dissoziation im Vakuum findet unter diesen Umständen nicht statt.
2. Die unbedeutende Menge des so gebildeten Kaliumsulfids und Schwefels kann auf Rechnung einer kleinen, nicht entfernten Sauerstoffmenge gesetzt werden nach der Gleichung:



3. Das gebildete Cyankalium dürfte darauf hindeuten, daß entweder eine geringe Dissoziation stattfand, oder daß das so gebildete Kohlenoxyd im später auszuführenden Sinne reagiert.

Erhitzung im Stickstoffstrom.

Reiner Stickstoff wurde nach TISHBORN¹ dargestellt und durch ein Gemisch von konzentrierter Schwefel- und Chromsäure geleitet und im Gasometer gesammelt. Aus diesem wurde das Gas durch alkalische Pyrogalllösung geleitet, weiter mit Chlorcalcium und

¹ *Chem. News* 59, 171.

konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und endlich durch eine kurze, mit glühenden Kupferspiralen gefüllte Röhre geführt.

Die Röhre, in welcher das Sulfoeyankalium geglüht wurde, war an einer Stelle etwas ausgezogen; beide Enden waren ein wenig erhöht, so dafs auf das Sulfoeyankalium das Gas in einer grofsen Fläche einwirken konnte. Die entweichenden Gase wurden durch Wasser und Kalilauge geleitet.

Nach halbstündiger Erhitzung zur hellen Rotglut im Stickstoffstrome wurde gleichfalls im Stickstoffstrome abkühlen gelassen. Aufser der schneeweissen Schmelze enthielt die Röhre am nicht erhitzten Ende eine unbedeutende Menge von gelben aus Schwefel bestehenden Tropfen. Die Röhre wurde quantitativ ausgespült und die so erhaltene Lösung analysiert. Dieselbe enthielt Sulfoeyankalium nebst Spuren von Kaliumcyanid. Aus 2 g KCNS resultierten 1.9732 g KCNS und 0.0184 g KCN. Es wurden demnach unbedeutende Mengen Schwefelcyankalium 1.35 % im ersten, 2.62 % im zweiten Versuche zersetzt.

Aus diesen Resultaten kann geschlossen werden, dafs Stickstoff in der Rotglut auf Sulfoeyankalium nicht einwirkt, es fand nur eine unbedeutende Dissoziation gemäfs der Gleichung $KCNS = KCN + S$ statt.

Erhitzen im Kohlenoxydstrome.

Kohlenoxyd, durch Zersetzung von Ameisensäure durch Schwefelsäure gewonnen, wurde aus einem Gasometer durch Kalilauge und alkalische Pyrogalllösung gewaschen, und mittelst Calciumchlorid und Schwefelsäure getrocknet. Die Röhre wurde vorerst im vorderen Teile, wo das Kohlenoxyd eintrat, hierauf in der Mitte, wo das eingewogene Sulfoeyankalium sich befand, erhitzt. Der letzte Teil der Röhre wurde überhaupt nicht erhitzt. Die Röhre wurde mit einem Aspirator mit Wasser, das mit reinem Paraffinöl überschichtet war, verbunden; nachdem die Luft durch Kohlenoxyd verdrängt war, wurde eine halbe Stunde lang zur intensiven Rotglut erhitzt.

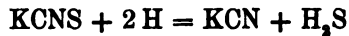
5 g des untersuchten KCNS ergaben in der Schmelze 4.992 g KCNS und Spuren von KCN. Das entweichende Gas enthielt eine Schwefelverbindung. Dasselbe wurde mit Sauerstoff gemischt und die Mischung durch eine mit erhitztem Platinasbest gefüllte Röhre geleitet; die Verbrennungsprodukte wurden durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche geleitet. Der Inhalt der Waschflasche, als auch das zum Ausspülen der Röhre verwendete Wasser wurde auf Schwefelsäure geprüft. Es wurden 5.2 mg Baryumsulfat erhalten, entsprechend 0.7 mg Schwefel.

Aus der Anwesenheit einer gasförmigen Schwefelverbindung, wahrscheinlich COS, kann auf eine unbedeutende Dissoziation des Sulfoeyankaliums geschlossen werden.

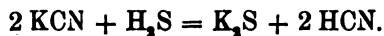
Erhitzung im Wasserstoffstrome.

Nach J. PLAYFAIR¹ resultiert beim Erhitzen von Sulfoeyankalium im Wasserstoffstrome Cyankalium mit einer fast gleichen Menge von Kaliumsulfid.

CONROY, HESLOP und SHORES² teilen mit, dafs Wasserstoff in der Hitze auf Sulfoeyankalium nach der Gleichung



einwirkt und dafs auf diese Weise ca. 70% Kaliumcyanid resultieren. Dabei reagiert auch, wie SANDMANN³ beobachtete, der Schwefelwasserstoff auf Cyankalium:



In den gasförmigen Produkten wurde auch Ammoniak aufgefunden, dessen Bildung durch Verwendung feuchten Sulfoeyankaliums verursacht wurde.

Zu den folgenden Versuchen wurde trockenes Sulfoeyankalium verwendet. Das Wasserstoffgas wurde durch Chromschwefelsäure, hierauf durch alkalische Kupferlösung gereinigt, dann über glühende Kupferspiralen geleitet und endlich durch Calciumchlorid und hierauf durch Schwefelsäure getrocknet. Später wurde das Gas durch Alkalilauge, konzentrierte Schwefelsäure und Überleiten über metallisches Natrium, das sich in einer kurzen, schwach bis zur Hydridbildung erhitzten Röhre befand, gereinigt. Es wurde bei lichter Rotglut über eine Schicht von Sulfoeyankalium während 3 Stunden geleitet. Die flüchtigen Produkte wurden in konzentrierter Natronlauge aufgefangen. Nach stattgefundener Abkühlung im Wasserstoffstrome wurde der lichterrote Rückstand analysiert und die in der Lauge absorbierten Produkte bestimmt. Der Rückstand war ein Gemisch von Cyankalium und Kaliumsulfid. Unter den flüchtigen Produkten wurden Schwefel- und Cyanwasserstoff, aber kein Ammoniak nachgewiesen.

¹ *J. Soc. Chem. Ind.* 11, 16.

² *J. Soc. Chem. Ind.* 20, 320—322; vergl. *Chem. Centrbl.* 1901 I, 1278.

³ *J. Soc. Chem. Ind.* 20, 820; vergl. *Chem. Centrbl.* 1902 II, 18.

Verwendet wurden 1.8824 g KCNS.

Im Rückstande waren 0.582 g K₂S und 0.455 g KCN.

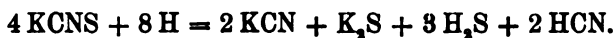
An gasförmigen Produkten wurde bestimmt:

0.3675 g H₂S und 0.1951 g HCN.

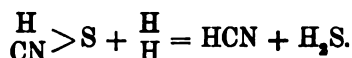
Ein ähnliches Resultat ergab ein zweiter Versuch:

Verwendet 1.501 g KCNS; im Rückstande gefunden 0.5026 g KCN und 0.4524 g K₂S; in dem gasförmigen Produkten: 0.3961 g H₂S und 0.2181 g HCN.

In den Schmelzen waren Cyankalium und Kaliumsulfid im Molekularverhältnis 2:1 enthalten, in den gasförmigen Produkten ist das Verhältnis von Schwefelwasserstoff zum Cyanwasserstoff 3:2, woraus die Reaktionsgleichung sich ergibt:



Von Interesse ist, dafs nach A. W. HOFFMANN bei Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi auf Rhodanwasserstoffsäure ähnliche Produkte entstehen



Einwirkung von Wasserdampf auf Sulfoeyankalium bei höherer Temperatur.

Vorläufige Versuche in Röhren von schwerschmelzbarem Glase, die jedoch durch den über 400° erhitzten Wasserdampf durchwegs zersprangen, ergaben, dafs Sulfoeyankalium durch Wasserdampf völlig zersetzt wird, und flüchtige Produkte resultieren, unter denen Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und Ammoniak konstatiert werden konnten. Der nichtflüchtige Rückstand enthielt Kaliumsulfid und Kaliumkarbonat. Während der Arbeit konnte beobachtet werden, wie die Schmelze eine Weile sich blau färbt, nach und nach dunkler und endlich dunkelbraun wurde. Nach der Abkühlung ist die Reaktionsmasse rot.

Für die weiteren Versuche wurde ein eigens dazu konstruierter Apparat verwendet.

In einem Autoklav wurde Wasser unter einem Druck von zwei Atmosphären zum Kochen erhitzt, der Dampf wurde durch den kupfernen, zur Rotglut erhitzten Vorwärmer (a) geleitet; dann durch die gebogene Porzellanröhre (b)¹ auf einen kleinen Porzellantiegel (c),

¹ Die Verbindung des Metallrohres (a) mit dem Porzellanrohre (b) wurde durch eine über die zusammenstossenden Enden geschobene anliegende Messinghülse und die Abdichtung durch umwickeltes mit Wasser benetztes Asbestpapier erzielt.

der in einem größeren Tontiegel auf einer Schicht ausgeglühten reinen Sandes stand. Der Porzellantiegel war mit einer durchbohrten Glimmerscheibe (*a*) bedeckt, der große Tontiegel mit einer größeren (*e*), die in den Tiegel mit Gips derart gedichtet war, daß eine unbedeckte runde Öffnung zur Beobachtung der stattfindenden Reaktion übrig blieb. Endlich war der Tontiegel mit dem Hauptdeckel (*f*) versehen. Gegenüber der Eintrittsöffnung des Dampfrohres befand sich eine Öffnung zum Einsatz der Porzellanröhre (*g*).

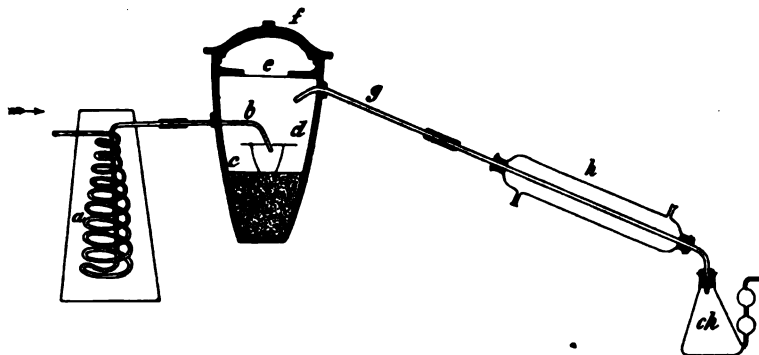


Fig. 2.

Die Dichtung der beiden Porzellanröhren in der Tiegelwand geschah durch Gips. Die flüchtigen Produkte gelangten durch einen kurzen LIEBIGSchen Kühler (*h*) in Absorptionsgefäße, von denen nur das erste VOLHARDSche in der Abbildung gezeichnet ist.

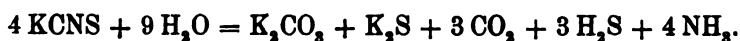
Beim ersten Versuch wurden in den Porzellantiegel 3.4166 g Sulfocyankalium abgewogen, der ganze Apparat zusammengestellt und alle Teile, durch welche der Dampf geleitet werden sollte, erwärmt; der Tontiegel wurde durch einen Revolverbrenner erhitzt. Sobald das geschmolzene Sulfocyanid die blaue Färbung annahm, wurde der stark überhitzte Dampf eingelassen. Während der erfolgten Zersetzung entwickelten sich Gase und die Schmelze färbte sich fast schwarz; die Erhitzung dauerte etwa 40 Minuten.

Die Reaktionsmasse enthielt 0.9681 g K_2S und 1.2155 g K_2CO_3 . Das Molekularverhältnis dieser so gebildeten Stoffe war 1:1.

Im zweiten Falle wurden 7.5502 g KCNS verwendet und die flüchtigen Produkte in konzentrierter Kalilauge und wässriger Schwefelsäure aufgefangen. Der feste Rückstand enthielt 2.6801 g K_2CO_3 und 2.132 g K_2S . Im Destillat wurden gefunden: 2.5605 g CO_2 , 1.9766 H_2S und 1.3107 g NH_3 .

Das Verhältnis zwischen K_2S und K_2CO_3 erwies sich wie im ersten Falle, im Destillat näherte sich das Molekularverhältnis $NH_3 : CO_2 : H_2S = 4 : 3 : 3$.

Hieraus folgt nachfolgender Verlauf der Reaktion:



Diese Versuche erklären die schon früher bemerkte Zersetzung von feuchtem¹ Sulfozyankalium und die Bildung von alkalischem Sulfide bei der Schmelzung.

Sodann wurde eine Reihe weiterer Versuche über den Einfluss von Wasser unter Druck auf Sulfozyankalium ausgeführt. Einerseits wurde versucht, festzustellen, wie sich $\frac{1}{10}$ n. KCNS-Lösung unter Druck verhält, andererseits wurde eine grössere Menge von Sulfozyankalium mit einigen Tropfen Wasser in einer geschlossenen Röhre im Bombenofen erhitzt. Eine $\frac{1}{10}$ n. Sulfozyankaliumlösung wurde beim fünfständigen Erhitzen in einem geschlossenen Glasrohr auf 170° — 180° C nicht im geringsten zersetzt, ebenso auch zeigte eine Lösung, deren 1 ccm 24.8 mg jener Verbindung enthielt auf 180 — 190° C nach fünfständigem Erhitzen keinerlei Zersetzung.

Die Versuche, die Erhitzung über 200° zu steigern, mislangen, da jedesmal die Glasröhren während des Versuches zertrümmert wurden.

Beim Erhitzen in einem geschlossenen Rohre von 2 g 100 %igen Sulfozyankalium mit $\frac{1}{2}$ ccm Wasser sechs Stunden auf 200° wurde nach erfolgter Abkühlung beim Öffnen der Röhre ein unbedeutender Druck bemerkt. Gefunden waren Sulfid, Ammoniak neben überschüssigem Sulfozyankalium.

Es wurden gefunden: 0.0182 g K_2S , 0.0095 g $(NH_4)_2S$ und 1.9733 g KCNS.

Die Zersetzung erlitt nur eine unbedeutende Menge (1,34 %) des Sulfozyankaliums und dies wahrscheinlich nach der Gleichung



Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Sulfozyankalium.

Schwefelwasserstoff wurde aus Antimonglanz mittelst Salzsäure hergestellt. Das sich entwickelnde Gas wurde durch einen Kühler,

¹ Z. anorg. Chem. 42 (1904), 434.

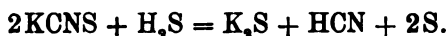
durch eine mit Schwefelnatrium beschickte Waschflasche, hierauf durch eine lange, mit Chlorcalcium gefüllte U-Röhre und endlich durch eine in einen Verbrennungsofen gelegte Röhre aus schwerschmelzbarem Glase geleitet. Die flüchtigen Reaktionsprodukte wurden in konzentrierter Natronlauge aufgefangen. Erhitzt wurde nur die Stelle, wo sich das Sulfoeyankalium befand und, der Teil der Röhre vor demselben. Der Rückstand nach dem Erhitzen war in der Hitze dunkelbraun, nach dem Erkalten rot; in dem kühlen Röhrenteil war ein gelber Anflug von Schwefel zu beobachten, in den Waschflaschen wurde Cyanwasserstoff aufgefunden.

In einem Falle wurden: 1.7275 g KCNS verwendet; die Erhitzung dauerte bei heller Rotglut fast 4 Stunden. Der Rückstand erhielt 0.9706 g K_2S und Spuren von KCNS. In den Waschflaschen waren 0.4722 g HCN.

Ein zweites Mal wurden 0.2159 g KCNS verwendet; die Erhitzung dauerte in Rotglut etwa 1 Stunde. Der Rest enthielt 0.081 g K_2S und 0.0719 g KCNS. In der Absorptionsflüssigkeit wurde 0.0417 g HCN gefunden.

Das im Reste gefundene Kaliumsulfid und der im Destillat enthaltene Cyanwasserstoff waren im Molekularverhältnis 1 : 2.

Die Reaktion verläuft mithin folgendermaßen:



Es ist jedoch auch möglich, daß die Reaktion in zwei Phasen verläuft: nämlich

1. $KCNS = KCN + S.$
2. $2KCN + H_2S = K_2S + 2HCN.^1$

Schmelzung von Sulfoeyankalium im Kohlendioxydstrome.

Eine abgewogene Menge von Sulfoeyankalium würde im Porzellanschiffchen zu gelinder Rotglut im trockenen Kohlendioxydstrome erhitzt.

Nach $\frac{1}{2}$ stündiger Erhitzung war die Schmelze nach dem Abkühlen reinweiß und enthielt neben überschüssigem Sulfoeyankalium Kaliumcyanat; im kalten Ende des Rohres war eine geringe Menge gelber Schwefeltropfen.

Verwendet: 1.1575 g KCNS; in dem Rückstande wurden gefunden 1.0916 g KCNS und 0.0405 g KCNO; der Zersetzung verfielen mithin 5.7% KCNS.

In einem zweiten Falle resultierte eine Schmelze mit 96.53% KCNS und 3.40% KCNO.

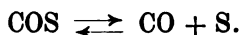
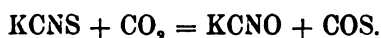
¹ SANDMANN, *J. Soc. Chem. Ind.* 20, 120; vergl. *Chem. Centrbl.* 1900 II, 18.

Das Kaliumcyanat konnte auf zweierlei Weise entstehen:

a) entweder durch teilweise Dissoziation, wobei das Cyankalium mit Kohlendioxyd unter Bildung von Kaliumcyanat und Kohlenoxyd reagierte:¹



b) oder es fand blofs die folgende Reaktion statt:



In den nachfolgenden Versuchen wurden auch die flüchtigen Produkte berücksichtigt.

0.7171 g KCNS wurden 1 Stunde hindurch im Kohlendioxydstrome erhitzt, das Gas aufgefangen und nach Entfernung des überschüssigen Kohlendioxyds das gebildete Kohlendioxyd mit saurer Kupferchlorürlösung absorbiert.

Die Schmelze enthielt: 0.6182 g KCNS und 0.0685 g KCNO. Absorbiert wurden 19 ccm Kohlenoxyd bei 22.5° und 748 mm Barometerstand, was einem Quantum von 20.9 mg CO entspricht.

Die Molekularmengen des resultierenden Kaliumcyanats und Kohlenoxyds sind annähernd proportional. In einem analog ausgeführten Versuch wurde nur die Stelle, wo das Sulfoeyankalium sich befand, erhitzt, und dies aus dem Grunde, um die Zersetzung des Karbonsulfids in Kohlenoxyd und Schwefel zu verhüten. Die Erhitzung in heller Rotglut dauerte etwa 2 Stunden.

Verwendet: 0.4729 g KCNS. Das Karbonsulfid wurde nach Entfernung des überschüssigen Kohlendioxyds im KLASOWSchen Absorptionsmittel² absorbiert und wurden 100.7 ccm COS beim Barometerstande von 748 mm und 22.5° gefunden, entsprechend 0.2393 g COS.

Die Reaktionsschmelze enthielt: 0.0295 g Schwefel

das erhaltene COS enthielt: 0.1276 g Schwefel

Im ganzen 0.1571 g Schwefel

Das in Verwendung gekommene

Sulfoeyankalium enthielt: 0.1559 g Schwefel

Differenz: 0.0012 g Schwefel

Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Sulfoeyankalium.

Die Versuche wurden wie bei Anwendung von Kohlendioxyd ausgeführt. Die Erhitzung fand bei heller Rotglut statt. Die

¹ EILOART, *Chem. Centrbl.* 1886, 770.

² *Zeitschr. analyt. Chem.* 1882, 79.

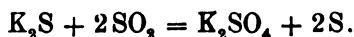
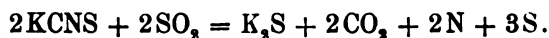
flüchtigen Produkte wurden in eine VOLHARDSche Waschflasche geleitet.

Beim ersten Versuche wurden 0.3958 g KCNS verwendet. Die Erhitzung dauerte 1 Stunde.

Das Sulfoeyankalium schmolz kurze Zeit hindurch mit blauer Farbe, färbt sich hierauf dunkelbraun und wurde endlich wieder hell. Die Reaktionsmasse wurde im Schwefeldioxydstrome erkalten gelassen. Dieselbe ist reinweifs. Am kühlen Ende des Glasrohres war ein mächtiger Anflug von Schwefel. Das Reaktionsprodukt ist reines Kaliumsulfat. Gewonnen wurden 0.3528 g K_2SO_4 .

Bei einem weiteren Versuche wurden 10 g KCNS verwendet und nur kürzere Zeit (etwa eine $\frac{1}{2}$ Stunde) geglüht, so dafs der Rückstand braungefärbt blieb; derselbe enthielt Kaliumsulfid und geringere Mengen an Kaliumsulfat und Sulfoeyankalium.

Hieraus folgt, dafs die Reaktion in wenigstens zwei Stufen verläuft. In der ersten entsteht Kaliumsulfid neben Schwefel, in der zweiten reagiert das Kaliumsulfid mit dem Schwefeldioxyd nach den Gleichungen:



Hiernach mufs es möglich sein, durch Bestimmung des freien Stickstoffes das Mafs der Zersetzung nach der ersten Gleichung zu bestimmen. Die zweite Gleichung ist direkt zu beweisen.

4.03 g Sulfoeyankalium wurden eine $\frac{1}{2}$ Stunde im Schwefeldioxydstrome geglüht und die gebildeten Gase in einem mit konzentrierter Salzlösung gefüllten Gasometer gesammelt. Die Menge des Gases betrug 794.5 ccm bei 750 mm Druck und 22°. Aus 50 ccm wurde vorerst mittels Kalilauge, Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd entfernt, und der Rest mit salzsaurem Kuprochlorid behandelt; es erfolgte jedoch keine Absorption. Der Rest von 28.8 ccm bestand aus Stickstoff. Durch Umrechnung auf die ursprüngliche Gasmenge resultierten 492.8 ccm. Im festen Rückstande war nur eine kleine Menge von unzersetztem KCNS, dessen Stickstoffmenge nach der KJELDAHLSchen Methode bestimmt wurde.

Die ursprüngliche Sulfoeyankaliummenge enthielt: 0.577 g N.

Im Gasform gefunden:	0.553 g N	}	0.5784 g N.
Im unzersetzten KCNS:	0.0254 g N		

Differenz: +0.0084 g N.

Um auch die zweite Stufe der Reaktion zu beweisen, wurde eine abgewogene Menge wasserfreien Natriumsulfids im Porzellanschiffchen in einem raschen Schwefeldioxydstrome zum Rotglühen erhitzt. Nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen und Abkühlung im Schwefel-

dioxydstrome resultierte als Rückstand eine weiße Masse und als Sublimat Schwefel.

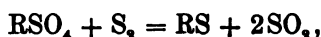
Verwendet wurden: 0.4358 g Na₂S
Die Schmelze enthielt: 0.4470 g SO₂
0.3465 g Na₂O

welches Verhältnis der Zusammensetzung von Natriumsulfat entspricht.

Die Reaktion verlief mithin in der oben angedeuteten Weise (2. Stufe).

In der Literatur findet sich nur die umgekehrte Reaktion angeführt: Erhitzt man nämlich das Sulfat mit überschüssigem Schwefel, entweicht SO₂ und bildet sich Sulfid.

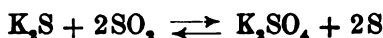
SESTINI¹ beobachtete diese Reaktion beim Erhitzen von Calciumsulfat mit Schwefel bei 450° und VIOLI² verwies darauf, daß die Reaktion allgemeinerer Natur sei; es gelte die schematische Gleichung:



und zwar für die Sulfate der Metalle Al, Cr, Zn, Mn, Fe, Cd, Pb, Bi, Cu, Sb und Hg.

Doch hatte schon vorher STOLBA³ gefunden, daß durch Schmelzung von wasserfreiem Eisensulfat mit Schwefel reines Eisensulfid dargestellt werden kann.

Es gilt demnach die Gleichung:



je nachdem Schwefel oder Schwefeldioxyd im Überschusse vorhanden ist.

Durch diese umkehrbare Reaktion finden die UHLschen⁴ Versuche über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Metalle bei Rotglut eine Erklärung. Es entstanden Sulfide, eventuell aber auch Sulfate. Die Reaktion dürfte wohl auch hier in zwei Phasen verlaufen, vorerst bildet sich das Sulfid und hierauf entstand aus dem Sulfid durch überschüssiges Schwefeldioxyd das betreffende Sulfat.

¹ *Bull. soc. chim. Paris* (N. S.) 24. 490.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 10 a, 293; *Chem. Contrbl.* 1877, 273.

³ *Journ. prakt. Chem.* 99, 54.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23 II, 2151.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Februar 1906.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut
für anorganische Chemie der Universität Göttingen.**

XXIV.

Über die Legierungen des Nickels mit Antimon.

Von

K. LOSSÉW.

Mit 1 Figur im Text und 2 Tafeln.

Angaben über die Legierungen des Antimons mit dem Nickel fehlen fast vollständig. RÖSSLER¹ erwähnte beiläufig, daß beim Zusammenschmelzen von Nickel mit Antimon und darauf folgender Auflösung der Legierung kleine nadelförmige Kristalle zurückbleiben, die aus Nickel und Antimon bestehen. Wenn man diesen Hinweis mit der Tatsache des Vorkommens des Breithauptits NiSb in der Natur zusammenbringt, so kann man schon vermuten, daß Nickel in geschmolzenem Antimon sich lösen wird. Vorläufige Versuche haben diese Vermutung bestätigt. Schon auf dem Gebläse bei etwa 1200° kann man leicht eine 50%ige Lösung erhalten.

Um die Zusammensetzung der Nickel-Antimon-Verbindungen zu bestimmen, suchte ich ein vollständiges Zustandsdiagramm auszuarbeiten.

Die Legierungen bis 80% Nickel erhielt man auf dem Gebläse im hessischen Tiegel, in welchem die Nickelstückchen mit Antimonstückchen überschüttet waren.

Die Legierungen mit 80 Gewichtsproz. Nickel, die zu nahe der Grenztemperatur des Gebläses vollkommen schmilzt, erhielt man im elektrischen Ofen und schmolz dann dieselbe von neuem auf dem Gebläse, so daß für diese Konzentration die Abkühlungskurve unter denselben Bedingungen aufgenommen wurde wie auch für die Legierungen niederer Nickelkonzentrationen. Die Abkühlungskurven

¹ RÖSSLER, *Z. anorg. Chem.* 9 (1895), 31; *Chem. Centrbl.* 1895 II, 179.

der Legierungen von 90.5 Gewichtsproz. Nickel und für reines Nickel wurden erhalten, indem man im elektrischen Ofen arbeitete.

Als Ausgangsmaterial diente das reine Antimon KAHLBAUMS und Nickel in Gestalt eines dicken Drahtes, der die Zusammensetzung hatte:¹

Ni . . .	97.9 %
Co . . .	1.5 %
Fe . . .	0.6 %

Zum Zwecke der Übertragung der erhaltenen Temperaturen auf die Skala des Luftthermometers wurden die von mir erhaltenen Daten für die Schmelztemperaturen des Antimons, des Goldes, des Nickels mit den Daten HOLBORNs und DAYs verglichen.

	HOLBORN und DAY	von mir gefunden	Differenz
Antimon . . .	630.6°	620°	+10.6°
Gold	1064	1053	+11
Nickel	1484	1435	+49

Wie aus der Tabelle ersichtlich, bleibt die Differenz in den Temperaturgrenzen 620—1053° konstant; für den Schmelzpunkt des Nickels 1435° steigt sie stark an. Demgemäß nehmen wir diese Korrektur für Temperaturen von 620—1053° als konstant an; für Temperaturen zwischen 1053° und 1435° aber als geradlinig wachsend mit der Temperatur von 11—49°.

In den Legierungen bis 33 % Nickel trat eine ziemlich starke Verflüchtigung des Antimons ein, so daß die Oberfläche der Legierung und die inneren Wände des Tiegels nach zwei aufeinander folgenden Schmelzungen sich mit einer zarten Kristallschicht von Antimonsäure bedeckten. Von 33 Gewichtsproz. Nickel an ist diese Schicht schon nicht mehr bemerkbar. Die folgende Tabelle gibt für je 30 g Schmelze die Gewichtsabnahme an Metall nach einer Schmelzung, woraus sich der Nickelgehalt nach der Schmelzung unter Annahme der Nichtflüchtigkeit des Nickels leicht berechnet:

(S. Tabelle, S. 60.)

Die Bestimmungen der Abkühlungskurven wurden für jede Legierung zweimal nacheinander an derselben Schmelze ausgeführt; wobei die Temperaturen der Haltepunkte für zwei Parallelversuche

¹ Nach der Analyse, die im hiesigen Laboratorium von Dr. GUERTLER ausgeführt wurde.

Ursprüngliche Zusammensetzung in Gewichtsproz. Nickel vor der Schmelzung	Gewichtsverlust in g	Nickelgehalt nach d. Schmelzung in %
7	2.62	7.67
10	0.96	10.33
16.6	1.93; 1.99	17.83
20	3.03	22.25
25	3.28	28.07
40	0.97	41.33
50	0.25	50.42

stets dieselben waren, die Zeitdauer der Haltepunkte wichen für größere Werte nicht mehr als 10 Sekunden voneinander ab, für kleine fielen sie gewöhnlich zusammen. In den Tabellen sind die arithmetischen Mittel von je zwei Beobachtungen aufgeführt. Die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation zeigten infolge von Unterkühlung Differenzen von 10—15°. In den Tabellen werden im Falle von Unterkühlungen nicht die Mittelwerte, sondern nur die höchsten Temperaturen verzeichnet.

Die Analysen wurden nur für die ausgezeichneten Punkte der Schmelzkurve ausgeführt, und zwar für die Konzentrationen 25, 30, 47, 55 und 65 Gewichtsproz. Nickel. Bei den niedrigeren Konzentrationen des Nickels zeigt die Verflüchtigung des Antimons einen zu starken Einfluss auf die Zusammensetzung der Legierung, als daß man ihn vernachlässigen könnte, und deshalb wurde an der Konzentration der Legierung eine durch geradlinige Interpolation ermittelte Korrektur angebracht. So verfuhr man für Legierungen von 25—47 %. Für Konzentrationen unter 25 Gewichtsproz. wurde auf Grund der Bestimmungen der Gewichtsverluste des Regulus eine Korrektur vorgenommen. In den Tabellen sind die durch eine Analyse des Regulus ermittelten Konzentrationen mit einer einfachen Asteristik bezeichnet.

(S. Tabelle 1—4, S. 61.)

Für die Legierungen mit mehr als 55 % Ni, wo eine Verflüchtigung fast nicht vorhanden ist, brauchten keine Korrekturen angebracht zu werden. In den Tabellen 1, 2, 3 sind beide Zusammensetzungen gegeben: in der ersten Kolumne ist die ursprüngliche Zusammensetzung von der Schmelzung, in der zweiten die Zusammensetzung nach zwei aufeinanderfolgenden Bestimmungen der Abkühlungskurven gegeben.

Tabelle 1.

Ni-Gewichtsprozent		Beginn der Kristallisat.	Erster Haltepunkt		Zweiter Haltepunkt	
Abgewogen	Korrigiert		Temperatur	Zeitdauer	Temperatur	Zeitdauer
0 %	0 %	631°	—	—	Kristallisationszeit 230''	
1	1.1	624	—	—	Unterkühl. 613°	75''
2	2.2	622	—	—	Geimpft 615	210
3	3.3	—	—	—	Unterkühl. 615	230
4	4.3	698	612°	5''	„ 612	225
5	5.4	722	Unterkühl. 610	15	„ 610	190
6	6.6	774	613	15	„ 613	190
7	7.67	820	611	20	„ 613	190
10	11.0	896	610	30	„ 607	155
20	22.25	1058	Unterkühl. 616	45	„ 608	90
22.5	25.1	1075	613	50	„ 608	80
24.64	27.5	1096	Unterkühl. 616	55	„ 611	60
25	27.96*	1125	„ 613	55	„ 608	60
27.5	30.3	1145	613	30	„ 593	30
30	32.72*	1150	—	—	Kristallisationszeit 180''	
			Mittel 612°		Mittel 611°	

Tabelle 2.

Ni-Gewichtsprozent		Beginn der Kristallisation	Ende der Kristallisation
Abgewogen	Korrigiert		
32.83	35.1	1158°	—
35	37.1	1158	1143°
37.5	39.3	1154	1120

Tabelle 3.

Ni-Gewichtsprozent		Beginn der Kristallisation	Erster Haltepunkt		Zweiter Haltepunkt der Umwandlung	
Abgewogen	Korrigiert		Temp.	Zeitdauer	Temperatur	Zeitdauer
40 %	41.5 %	1148°	—	—	578°	15''
42.5	43.7	1124	1068°	25''	581	30
45	45.8	1102	1071	60	580	40
47.0	47.60*	—	1072	120	576	50
47.5	48.1	1090	1074	90	579	55
50	50.4	1131	1076	45	582	70
52.5	52.8	Unterkühl. 1157	1071	20	583	75
55	55.12*	„ 1170	Krist.-Zeit 90''		Intervall 581-571°	
			Mitt. 1072°		Mittel 580°	

Tabelle 4.

Ni-Gewichtsprozent	Beginn der Kristallisation	Ende der Kristallisation	Erster Haltepunkt		Zweiter Haltepunkt der Reaktion im festem Zustande	
			Temperatur	Zeitd.	Temperatur	Zeitd.
57.5 %	1166°	—	—	—	—	—
60	Unterk. 1154	—	1096°	10"	672°	25"
65.21 *	—	—	1103	95	673	50
70	1179	—	1103	60	679	40
80	1320	—	1102	35	680	25
90	1393	—	1100	10	679	5
95	1433	1409°	—	—	—	—
reines Ni	Unterk. 1484	—	Kristallisationszeit 80"		—	—
			Mittel 1100°		Mittel 677°	

Auf der Schmelzkurve hat man zwei deutlich ausgesprochene Temperaturmaxima *D* und *F*, die den beiden Verbindungen: NiSb (32.83 Gewichtsproz. Nickel) und Ni₅Sb₃ (54.97 Gewichtsproz. Nickel) entsprechen.

NiSb, das dem Minimum *D* bei 1158° entspricht, besitzt eine kupferrote Farbe und eine bedeutende Härte und Sprödigkeit. Während NiSb sich in Salpetersäure leicht löst, wirken die Säuren HCl, H₂SO₄, wie auch die starken Basen nicht auf diese Verbindung ein.

Dafs wir es hier mit der Verbindung NiSb zu tun haben, ersieht man aus folgenden Tatsachen:

1. Die Abkühlungskurve der Legierung mit 32.72 Gewichtsproz. Nickel hat das für eine Verbindung charakteristische Aussehen und besitzt nur einen Haltepunkt.

2. Die Zeitdauer des Haltepunktes für den Übergangspunkt *C* vermindert sich mit wachsendem Nickelgehalt und wird schliesslich bei 33 % Ni = 0.

3. Auf dem Schlitze der Legierung von 32.72 Gewichtsproz. Nickel sieht man nur eine Art von Kristallen, die durch feine Linien voneinander geschieden sind.

Die dem anderen Maximum *F* bei 1170° entsprechende Verbindung Ni₅Sb₃ ist noch härter, aber nicht so spröde wie die Verbindung NiSb, obwohl man auch sie verhältnismässig leicht pulverisieren kann; der Bruch ist feinkörnig von der Farbe des Gusseisens.

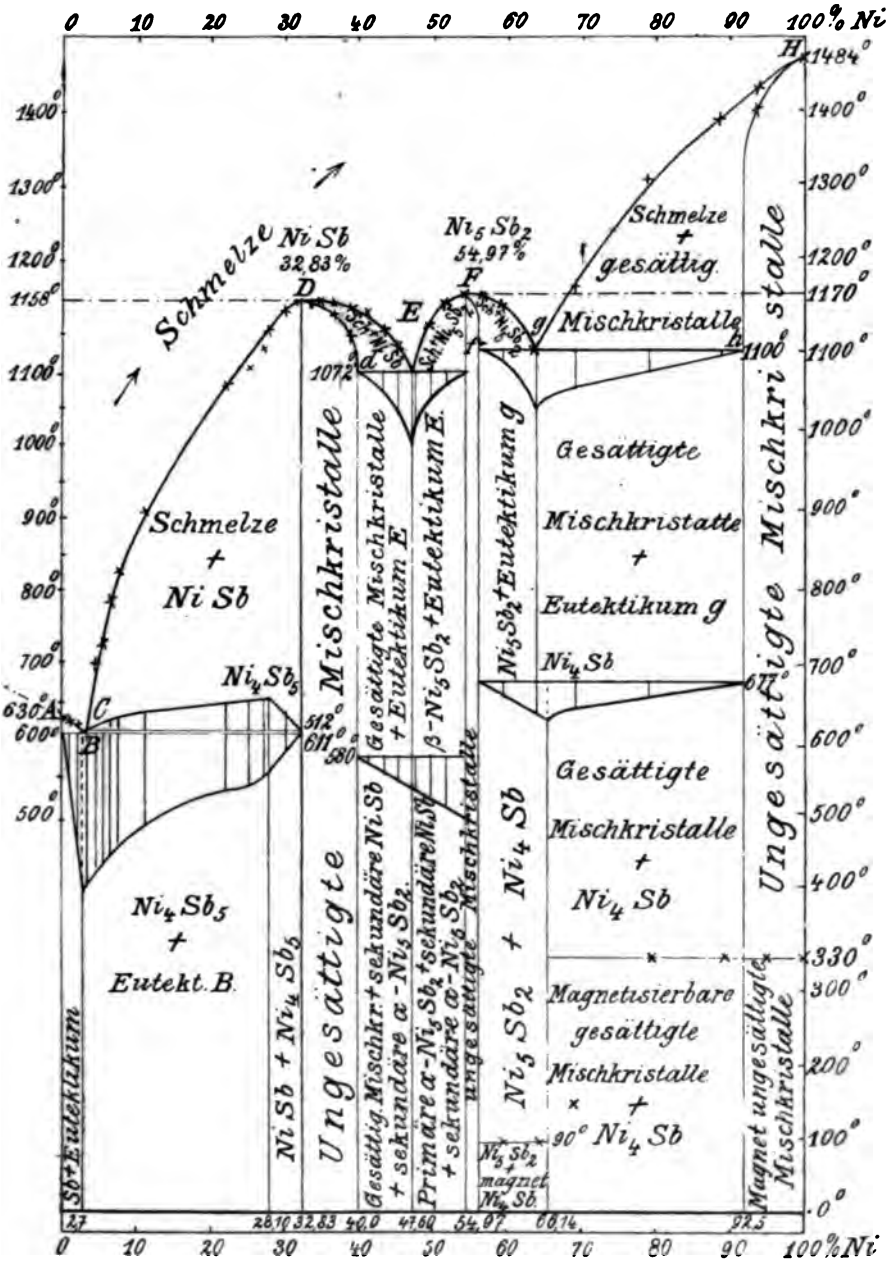


Fig. 1.

Gegen Reagentien verhält sich die Verbindung Ni_5Sb_3 ebenso wie die vorhergehende, nur wird sie von Salpetersäure schwerer aufgelöst. Die Gründe, welche die Existenz dieser Verbindung beweisen, sind folgende:

1. Die Zeitdauer des eutektischen Haltepunktes bei 1072° wird bei 55.0 % Ni gleich Null.

2. Die Zeitdauer der polymorphen Umwandlung bei 580° nimmt von 40.0 % bis 54.97 Gewichtsproz. Nickel beständig zu und erreicht für die Zusammensetzung Ni_5Sb_3 ihr Maximum.

3. Schliesslich ist auf dem Schlitze die Legierung mit 55.12 % Ni nur eine Art von Kristallen zu sehen, die durch dünne Linien voneinander getrennt sind.

Die polymorphe Umwandlung der Kristalle Ni_5Sb_3 wird auf den Abkühlungskurven durch einen deutlich ausgebildeten Haltepunkt kenntlich gemacht. Wenn der Nickelgehalt der ursprünglichen Schmelze denjenigen der Kristallart Ni_5Sb_3 etwas überschreitet, so wird hierdurch erstens die Zeitdauer der Umwandlung ganz ausserordentlich verkürzt und der Haltepunkt nimmt den Charakter eines Umwandlungsintervalles an. Die Legierung mit 55.12 % Ni, welche nur 0.15 % Ni mehr enthält, als der Verbindung Ni_5Sb_3 entspricht, besitzt eine Umwandlungsdauer von 20 Sekunden, während dieselbe etwa 70 Sekunden betragen sollte. Bei den folgenden Legierungen von 55—66.1 % Ni ist von dem thermischen Effekt, welcher dieser Umwandlung entspricht, überhaupt nichts mehr wahrzunehmen. In diesem Falle liegen die Verhältnisse ganz ähnlich wie bei der Umwandlung der Kristallart Zn_5Sb_3 ¹. Es scheint eine geringe Menge von Nickel, welche die Kristalle Ni_5Sb_3 gelöst enthalten, die Umwandlung zu verhindern oder sehr stark zu erniedrigen.

Die Streifung der Kristalle ist sowohl an den langsam, als auch an den schnell abgekühlten Schlitzen wahrzunehmen. Man ersieht, daß die Streifung auf den Schliffflächen der schnell abgekühlten Kristalle eine sehr regelmässige ist, während dieselbe auf den Schliffflächen der langsam abgekühlten Kristalle, wie auf Fig. 7, bedeutend weniger regelmässig verläuft. Erwärmt man den langsam abgekühlten Schliff 7 Stunden lang auf $570\text{—}575^\circ$, so ist die Streifung auf einem Teil der Kristalle verschwunden.

¹ MÖNKEMEYER, *Z. anorg. Chem.* 43, 192.

Nehmen wir nun das Zustandsdiagramm der Antimon-Nickellegierungen genauer durch.

Von reinem Antimon an erniedrigt sich mit Vergrößerung der Nickelmenge die Temperatur des Beginnes der Kristallisation auf der Kurve *AB* um etwa 19° . Bei der Abkühlung scheidet sich zuerst das Antimon in Gestalt teils abgerundeter, teils eckiger, bei schwachem Ätzen rosenfarbig anlaufender Kristalle aus, und darauf die körnige Masse des Eutektikums *B*, das die Kristallzwischenräume ausfüllt, wie dies auf der Photographie des Schliffes in 1.1 Gewichtsproz. Nickel ersichtlich ist (Fig. 1).

Der eutektische Punkt *B* selbst liegt bei der Temperatur 611° zwischen 2 und 3 Gewichtsproz. Nickel. — Dies beweist der Umstand, daß 1. das Zeitmaximum des eutektischen Haltepunktes auf 3% Nickel fällt, und 2. daß die Strukturen der Schliffe mit 2% und 1% Ni nicht wesentlich verschieden sind. — Bei 3% Ni ist das primär ausgeschiedene Antimon nicht mehr vorhanden, dafür tritt auf dem gelben Fond des Eutektikums eine neue Art von primär ausgeschiedenen Kristallen in Form von weissen, glänzenden Nadeln auf. Ein solches Aussehen der Kristalle ist der neuen Verbindung eigen, die sich unmittelbar aus der Schmelze auf dem Kurvenast *BC* ausscheidet. Für dieselbe Verbindung, welche sich aber aus NiSb und der Schmelze bildet, ist die Dendritenform charakteristisch (Fig. 2).

Da die Zeitdauer der Kristallisation bei 612° ihren maximalen Wert, welcher dem Punkte *B* entspricht, bei 3.3% Ni hat, so muß auch der Übergangspunkt *C* in unmittelbarer Nähe dieser Konzentration liegen.

Von 4 Gewichtsproz. Nickel an findet man auf den Abkühlungskurven zwei Haltepunkte. Das erste Halten der Temperatur tritt gewöhnlich ohne Unterkühlung ein, während dem zweiten Halten immer eine Unterkühlung, wie sie für die Ausscheidung des Antimons charakteristisch ist, vorausgeht. Der Betrag dieser Unterkühlung erreicht zuweilen 80° . Unter dem Mikroskop sind bei stärkerer Vergrößerung auf allen Schliffen zwischen 3 und 32.83% drei Strukturelemente zu erkennen: eine gelbe Kristallart, deren Farbe bei wachsender Konzentration des Ätzmittels (Salpetersäure) in blau umschlägt, diese Kristallart ist mit einer weissen Schicht umhüllt; in den Zwischenräumen befinden sich graue, unregelmäßig geformte Massen von eutektischer Struktur. Die gelben, weissumhüllten Kristalle treten, wie auch in Fig. 3 zu erkennen ist, relief-

artig über dem Eutektikum hervor, das Eutektikum ist also das weichste Strukturelement.

Diese Struktur der Legierungen weist darauf hin, daß die Kristalle von NiSb, welche sich auf der Kurve *CD* abgeschieden haben, bei der Temperatur des Punktes *C*, bei 612° mit der 3.3% Ni enthaltenden Schmelze unter Bildung einer neuen Verbindung, welche die gelb- oder blaugeätzten Kristalle NiSb als heller Saum umgibt (Fig. 3), reagieren. Diesen Umhüllungserscheinungen entsprechen bekannte Abnormitäten in den thermischen Erscheinungen, welche die Bestimmung der Formel der bei 612° gebildeten Verbindung erschweren.¹ In solchen Fällen wird die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation nicht bei der Zusammensetzung der reinen Verbindung Null, sondern hat noch über diese hinaus merkbare Werte, wodurch wir eines wertvollen Hilfsmittels zur Feststellung der Formel der reinen Verbindung beraubt sind, infolgedessen ist auch aus der Lage des Maximums der Menge, welche bei 612° reagieren, die Zusammensetzung der Verbindung nicht mit derjenigen Sicherheit, wie in normalen Fällen abzuleiten. Das Maximum der Zeitdauer des Haltepunktes bei 612° liegt bei der Zusammensetzung 27.96% Ni. Der Formel Ni_4Sb_5 würden 28.10% Ni entsprechen.

Um diese Formel sicherer zu ermitteln, wurden folgende Versuche angestellt. Legierungen zwischen 25 und 30% Ni wurden lange Zeit auf 612° erhitzt, doch verschwand hierbei das Eutektikum nicht, offenbar ist die Umhüllung der Kristalle NiSb für Antimon impermeabel. Erhitzt man das zusammengepresste Gemenge von pulverförmigem Sb mit pulverförmigem Ni (etwa 28% Ni), so beginnt bei etwa 600° eine Reaktion, durch welche sich auch nach Entfernung des Bunsenbrenners die Temperatur auf 800° bis 900° hob. Pulverisierte man den Regulus mit 27.96% Ni, um die Hülle der NiSb-Kristalle zu zerbrechen, und erwärmte man das zusammengepresste Pulver 8 Stunden lang auf 600 – 608° , so konnte man auf dem Schliffe des zusammengepressten und erhitzten Konglomerats das Eutektikum nicht mehr erkennen; das Konglomerat war aber sehr porös, so daß sich wohl merkliche Mengen des Eutektikums der Auffindung entzogen haben können. Es schlugen also die Versuche zur Sicherung der Formel Ni_4Sb_5 fehl.

Die Verbindung NiSb vermag im kristallisierten Zustande einerseits kein Antimon aufzunehmen, was aus der Tatsache, daß die

¹ G. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 24.

Umwandlung bei 612° und die eutektische Kristallisation bei 611° bis zur Zusammensetzung, welche der Verbindung NiSb entspricht, sich verfolgen lassen, folgt; andererseits bildet die Verbindung NiSb eine Reihe von nickelreicheren Mischkristallen bis zum gesättigten Mischkristalle *d* mit 40.0 % Ni bei 1072° .

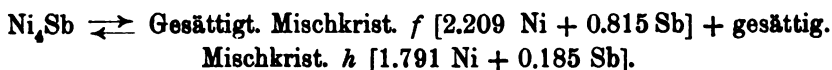
Die Existenz dieser Reihe von Mischkristallen folgt sowohl aus der Form der Abkühlungskurven, auf denen sich deutliche Kristallisationsintervalle finden, als auch aus der Struktur der Kristallkonglomerate; dieselben bestehen aus einer einzigen Kristallart, deren einzelne Individuen voneinander durch feine Linien getrennt sind. Diese Linien haben auf der Schlißfläche des Regulus mit 41.5 % Ni (Fig. 4) schon deutlich an Dicke zugenommen, offenbar weil hier schon etwas Eutektikum vorhanden ist. Auf den Schlißflächen des gesättigten Mischkristalles (Fig. 4) sieht man parallel geordnete Streifen, deren Deutlichkeit mit wachsendem Sb-Gehalt abnimmt.

Bei weiterer Vergrößerung der Konzentration des Nickels wächst die Zeitdauer des eutektischen Haltepunktes; man sieht, daß auf den Schlißflächen die Menge des sekundär ausgeschiedenen Eutektikums zunimmt. Bei 47.60 % Ni erreicht die Zeitdauer des eutektischen Haltepunktes ihr Maximum. Die Abkühlungskurve für diese Legierung hat keinen Knick, sondern nur einen Haltepunkt. Unter dem Mikroskop sieht man nur ein Strukturelement — ein Eutektikum von selten schöner lamellarer Struktur (Fig. 5).

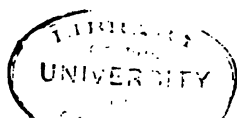
Auf dem Aste *EF* wächst die Temperatur des Beginnes der Kristallisation, und die Zeitdauer des eutektischen Haltepunktes bei 1072° nimmt von 47.60 % bis zu 54.97 % Ni ab. Auf dem Fond des Eutektikums erscheint eine immer größer werdende Menge der primär ausgeschiedenen Verbindung Ni_5Sb_2 in Form abgerundeter Kristalle, die mit braunen Streifen bedeckt sind (Fig. 6). Bei steigendem Nickelgehalt scheint sich in den Kristallen der Verbindung Ni_5Sb_2 etwas Nickel zu lösen. Hierfür sprechen folgende Umstände: erstens, daß die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 1100° schon bei 57.0 % Ni anstatt bei 55.0 % Ni Null wird, und zweitens daß der Haltepunkt bei 580° , wenn der Nickelgehalt den der Verbindung Ni_5Sb_2 auch nur wenig überschreitet, sich in ein undeutliches Umwandlungsintervall verwandelt. Die Konzentration des gesättigten Mischkristalles *f* muß bei etwa 57.0 % Ni liegen, da im Schliff mit 57.5 % Ni schon eine kleine Menge des Eutektikum *G* zu erkennen ist. Mit steigendem Nickelgehalt gelangt man dann zum eutektischen Punkte *G*, von dem aus die Temperatur des Be-

gines der Kristallisation bis zum Schmelzpunkt des Nickels H steigt. Auf dem Aste der Schmelzkurve FG kristallisieren Mischkristalle, deren Zusammensetzung durch die Linie Ff gegeben ist. Auch auf dem Aste GH scheiden sich Mischkristalle aus, deren Konzentration den Punkten der Kurve Hh entspricht. Die Gestalt dieser Kurve ist etwas ungewöhnlich; dieselbe wurde auf Grund der Lage des Punktes h , des Endes der Kristallisation der Schmelze, mit 95 % Ni und des Nickelschmelzpunktes angenommen. Die Konzentration des gesättigten Mischkristalles h ergibt sich aus der Abhängigkeit der Zeitdauer der eutektischen Kristallisation von der Konzentration zu 92.5 % Ni. Dieses Resultat wird durch die Struktur der Legierungen bestätigt, denn der Schliff mit 90 % läßt noch ein wenig Eutektikum, von dem ein Teil auf Fig. 12 schwarz erscheint, der andere aber eine später zu besprechende Umwandlung erlitten hat, erkennen, dagegen besteht die Legierung mit 95 % Ni aus unter sich homogenen Kristallen, welche durch feine Linien voneinander getrennt sind.

Bei 677° tritt in den Legierungen von 57—92.5 % Ni ohne Unterkühlung eine Reaktion ein, welche auf den Abkühlungskurven einen deutlichen Haltepunkt hervorruft, die Zeitdauer desselben hat bei 66.0 % Ni ein Maximum. Die mikroskopische Beobachtung lehrt, daß sich bei jener Temperatur aus zwei verschiedenen Kristallarten eine neue gebildet hat, welche — wie wir auf Fig. 8 sehen — die primär ausgeschiedenen Kristalle des gesättigten Mischkristalles f umgibt, und diese von dem dunkeln Eutektikum trennt. Man kann sich bei der Betrachtung von Fig. 8 wohl kaum des Eindrucks erwehren, daß sich die Kristallart, welche die primär ausgeschiedenen gestreiften Kristalle umgibt, sich aus diesen und dem Eutektikum G gebildet hat. Diese erst später bei 677° gebildete Kristallart erkennt man auf Fig. 10 in einer Menge direkt aneinander grenzender Polygone wieder. Da zwischen denselben sich kein Eutektikum befindet, der Regulus also fast nur aus der sich bei 677° bildenden Verbindung besteht, so kann die Zusammensetzung derselben nur wenig vom Gehalt 65.21 % abweichen. Das Maximum der Zeitdauer der Reaktion bei 677° liegt in Übereinstimmung hiermit bei 66.0 % Ni. Der Formel Ni_4Sb würde ein Nickelgehalt von 66.14 % Ni entsprechen. Da die Zeitdauer der Haltepunkte bei 677° einerseits bei 57.0 % Ni und andererseits bei 92.5 % Ni Null wird, so hat sich die Verbindung Ni_4Sb bei 677° aus den beiden gesättigten Mischkristallen f und h , mit 57.0 % und 92.5 % Ni, nach folgender Gleichung gebildet:



Diese Reaktion ist reversibel, denn erhitzt man den langsam gekühlten Regulus mit 65.2% Ni, Fig. 10, der fast nur aus der Verbindung Ni_4Sb besteht, kurze Zeit auf 700° und schreckt dann denselben in Wasser ab, so ändert sich seine Struktur vollständig. Die Schliffflächen des abgeschreckten Regulus gibt Fig. 9 wieder. Man sieht hier ein faseriges Gefüge; die Legierung besteht offenbar aus zwei Strukturelementen, den gesättigten Mischkristallen *f* und *h*. Außerdem finden sich auf den Abkühlungskurven der bis 700° wieder erhitzten Reguli dieselben Haltepunkte, welche man das erste Mal bei der Abkühlung der Schmelze fand, wieder. Beim Erhitzen vollzieht sich also die Reaktion nach der obigen Gleichung von links nach rechts und bei der Abkühlung von rechts nach links. Durch Abschrecken in Wasser kann die Reaktion übersprungen werden und der Zustand der Legierungen über 677° fixiert werden. Läßt man die Legierung mit 65.2% Ni frei an der Luft sich abkühlen, so sieht man auf der Schlifffläche eines solchen Regulus, daß die Bildung der Verbindung Ni_4Sb nur in einigen Punkten eingetreten ist, während die Grundmasse noch aus dem Eutektikum *G*, dem Gemenge der beiden gesättigten Mischkristalle *f* und *h* besteht. Die im Tiegel langsam abgekühlten Legierungen mit 57—66.1% Ni enthalten außer dem gesättigten Mischkristall *f*, die denselben umhüllende Verbindung Ni_4Sb und das Eutektikum *G* mit einem kleinen Überschuss des gesättigten Mischkristalles *f*, da die Verbindung Ni_4Sb etwas nickelreicher als das Eutektikum *G* ist. Die ebenso gekühlten Legierungen mit 66.1—92.5% Ni enthalten aber den unveränderten, primär abgeschiedenen Mischkristall *h*, welcher von der Verbindung Ni_4Sb und dann noch einem kleinen Rest des Eutektikums *G* umgeben ist. In Fig. 11 sind die hellen Teile der gesättigte Mischkristall *h*, dessen Konturen durch dunkle Schatten verbreitert sind, weil der Mischkristall *h* als weiches Strukturelement tief ausgeschliffen ist. Die weissen, dunkel umrandeten Mischkristalle sind von der Verbindung Ni_4Sb , zwischen der sich wenig dunkelgefärbtes Eutektikum befindet, umgeben. Auf der Schlifffläche der Legierung mit 90% Ni, Fig. 12, hat die Menge des Mischkristalles *h* bedeutend zugenommen, während die Menge der Verbindung Ni_4Sb stark abgenommen und die des Eutektikums sich nicht wesentlich geändert hat. Bei langsamerer Kühlung nimmt die



Menge des Eutektikums ab, indem sich die Menge Ni_4Sb vermehrt. Offenbar tritt durch die Verbindung Ni_4Sb hindurch ein Stoffaustausch zwischen dem Eutektikum und dem Mischkristall h ein.

Die Legierungen von 100—57 % Ni sind bei Zimmertemperatur magnetisierbar. Die magnetische Permeabilität nimmt mit abnehmendem Nickelgehalt bis 70 % stark ab, bei 57 % Ni ist dieselbe fast verschwunden, und die Legierungen, welche weniger als 55 % Ni enthalten, wirken auf eine empfindliche Magnetnadel nicht mehr ein. Die Temperaturen, bei denen die Magnetisierbarkeit der magnetisch permeablen Legierungen fast vollständig verschwindet, wurden mit Hilfe einer ziemlich empfindlichen Magnetnadel bestimmt, es ergaben sich folgende Temperaturen:

Ni-Gewichtsproz.	Temp. des Verschwindens der Magnetisierbarkeit	Temp. der Wiederkehr der Magnetisierbarkeit
100	330	325
95	330	325
90	320	310
80	320	310
70	160	150
65	90	80
60	90	80

Die Temperatur des starken Abfalles der Magnetisierbarkeit ändert sich bei den nickelreichen Legierungen innerhalb der Versuchsfehler nicht merklich. Die Verbindung Ni_4Sb verliert bei 90° ihre geringe Magnetisierbarkeit. Man könnte daher erwarten, daß die Legierungen von 66—92 % Ni, da dieselben alle aus dem Mischkristall h und der Verbindung Ni_4Sb bestehen, den größten Teil ihrer magnetischen Permeabilität bei 330° und den geringen Teil derselben, der von der Gegenwart der Verbindung Ni_4Sb herrührt, bei 90° verlieren werden. Da aber nur eine qualitative Methode zur Anwendung kam, so liefs sich natürlich diese Forderung nicht erweisen.

Nickel bildet mit Antimon vier Verbindungen, nämlich: NiSb , Ni_5Sb_2 , Ni_4Sb_5 (?) und Ni_4Sb . In den beiden ersten Verbindungen treten Ni und Sb mit Valenzen, die ihnen auch in ihren Sauerstoffverbindungen zukommen auf. In der Verbindung NiSb könnte sowohl Ni als auch Sb dreiwertig sein, in der Verbindung Ni_5Sb_2 würde das Nickel zweiwertig und das Antimon fünfwertig sein. Diese Verbindungen schmelzen zu homogenen Flüssigkeiten, während die

Verbindung Ni_4Sb_5 beim Schmelzen in eine Flüssigkeit und die Verbindung NiSb zerfällt. Die Verbindung Ni_5Sb_3 besitzt bei 580° einen Umwandlungspunkt.

Besonders interessant ist die Verbindung Ni_4Sb , die nur unterhalb 677° existiert und oberhalb dieser Temperatur in zwei gesättigte Mischkristalle mit 57 und 92.5% Ni zerfällt.

Zum Schlusse erachte ich es für meine Pflicht, Herrn Prof. G. TAMMANN für die Anregung zu dieser Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Februar 1906.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische
Chemie der Universität Göttingen.**

XXV.

**Über die Legierungen des Magnesiums mit Kadmium, Zink,
Wismut und Antimon.**

Von

G. GRUBE.

Mit 4 Figuren im Text und 1 Tafel.

I. Magnesium-Kadmiumlegierungen.

Eine eingehende Untersuchung der Magnesium-Kadmiumlegierungen ist in den letzten Jahren durch BOUDOUARD¹ ausgeführt worden, welcher ein Schmelzdiagramm auszuarbeiten gesucht hat. BOUDOUARD fand 3 Maxima auf der Schmelzkurve bei Konzentrationen von 10.0, 55.0 und 85.0 % Kadmium. Diesen Maximis sollen Verbindungen der Formeln CdMg_{30} (Theor. Geh. 13.2 % Cd) CdMg_4 (Theor. Geh. 53.5 % Cd) und CdMg (Theor. Geh. 82.1 % Cd) entsprechen.

Da nun BOUDOUARD in seiner Arbeit nur die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation der Legierungen angibt, und außerdem seine Angaben über das Kleingefüge so wenig vollständig sind, daß man sich über dasselbe kein klares Bild machen kann, so habe ich die Untersuchung der Magnesium-Kadmiumlegierungen auf Grundlage der bereits in meinen früheren Arbeiten² angewandten Methoden nochmals ausgeführt. Hierbei stellte sich heraus, daß nur eine Magnesium-Kadmiumverbindung existiert, deren Zusammenhang der Formel MgCd entspricht.

¹ *Compt. rend.* 134 (1902), 1431.

² *Z. anorg. Chem.* 44, 117.

Die Legierungen wurden derart dargestellt, daß die Metalle bis auf 680° erhitzt und durch Röhren mit einem eisernen Rührer innig miteinander gemischt wurden. Es wurde darauf die Temperatur noch 5—10 Minuten unter dauerndem Röhren bei 680° gehalten und dann abgekühlt. Nur auf diese Weise konnte eine vollkommene Homogenität der Schmelze erzielt werden. Ein Steigern der Temperatur über 700° mußte sorgfältig vermieden werden, da sonst das Kadmium zu sieden begann, wobei der Korkstopfen aus dem Schmelzrohr herausgeschleudert wurde und der über die Schmelze geleitete Wasserstoff sich entzündete. Der eiserne Rührer wurde von der Schmelze nicht angegriffen. Die Abkühlungskurven sämtlicher Legierungen wurden in einem Temperaturintervall von 680—150° aufgenommen. Der Abbrand betrug auch bei diesen Legierungen, wenn sie auf die angegebene Weise dargestellt waren, nicht mehr als 0.1 %, wie aus einer Analyse sich ergab.

Tabelle 1.

Kadmiumgehalt der Legierungen		Temperatur des Beginn u. Endes d. Kristallisat.	Kristallisationszeit in Sekunden	Temp. des Umwandlungsintervalls	Umwandlungszeit in Sekunden
Gew.-%	Atom-%				
0.00	0.00	650.9	125	—	—
10.00	2.85	639—589 [650]	120	—	—
20.00	5.14	631—536 [635]	113	—	—
30.00	8.50	623—514 [590]	105	—	—
40.00	12.62	580—528 [575]	95	—	—
50.00	17.81	552—498 [560]	97	—	—
55.00	21.38	539—487 [565]	105	—	—
60.00	24.53	519—484 [525]	100	—	—
65.00	28.70	502—476 —	100	—	—
70.00	33.58	481—463 [480]	105	181—141	40
75.00	39.40	457—444 [400]	100	208—192	50
80.00	46.43	437—430 [440]	98	242—234	72
82.19	50.00	427	115	245.5	85 [MgCd]
85.00	55.11	416—397 [500]	110	230—216	60
90.00	66.10	399—367 [410]	108	—	—
95.00	80.45	365—335 —	125	—	—
100.00	100.00	321	150	—	—

Die den Abkühlungskurven entnommenen Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt. In dieser finden sich verzeichnet: erstens der Kadmiumgehalt der Legierungen in Gewichts- und Atomprozenten, zweitens die Temperaturen des Beginnes und des Endes

der Kristallisation. Die in Klammer beigefügten Zahlen geben die von BOUDOUARD mitgeteilten Temperaturen des Kristallisationsbeginnes. Da die spezifischen Gewichte von Kadmium und Magnesium so sehr verschieden sind und zur Bestimmung der Abkühlungskurven immer gleiche Mengen (20 g) Legierung angewandt wurden, so war die Höhe der Schmelze in Röhren von gleichem Durchmesser bei verschiedener Konzentration eine sehr verschiedene. Infolgedessen sind die in der Tabelle angegebenen Kristallisationszeiten nicht proportional den Schmelzwärmen.

Während die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation in allen Fällen auf den Abkühlungskurven gut ausgeprägt waren und direkt daraus abgelesen werden konnten, waren die unteren Knicke sehr undeutlich. Die Bestimmung der Temperatur des Endes der Kristallisation wurde in der von Herrn Prof. TAMMANN¹ angegebenen Weise ausgeführt.

Da keine Unterkühlungen eintraten, konnten die oberen Knicke der Abkühlungskurven in allen Fällen mit einer Genauigkeit von $\pm 1^{\circ}$ abgelesen werden. Figur 1 gibt das aus den Werten von Tabelle 1 zusammengestellte Schmelzdiagramm der Magnesium-Kadmiumlegierungen². Die Kurve des Beginnes der Kristallisation *ABC* besteht aus den Ästen *AB* und *BC*. Beim Punkte *B* hat die Kurve einen undeutlichen Knick, den man wohl kaum finden könnte, wenn man sich nur auf die Bestimmung des Beginnes der Kristallisation beschränkte. Die Kurven des Beginnes und die des Endes der Kristallisation berühren oder richtiger schneiden sich im Punkte *B*. Außerdem sind noch die Umwandlungsintervalle in das Diagramm eingetragen, die bei den Legierungen zwischen 70 und 90° Kadmium beobachtet wurden. Die Temperaturen des Beginnes und Endes der Umwandlungen sind ebenfalls durch Kurvenzüge miteinander verbunden. Diese haben den gemeinsamen Schnittpunkt *F*. Beim Punkte *F* findet die Umwandlung bei einer bestimmten Temperatur statt, d. h. es liegt die Umwandlung eines reinen Stoffes vor.

Das Minimum des Schmelzintervalles, welches beim Punkt *B* liegt, weist auf die Existenz einer Verbindung zwischen Magnesium und Kadmium hin und zwar haben wir es mit einer Verbindung zu tun, die mit beiden Komponenten eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bildet.

¹ *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 308.

² Die von BOUDOUARD angegebenen Erstarrungstemperaturen sind als kleine Kreise eingezeichnet.

Um die Formel der Verbindung zu bestimmen, benutzen wir die von Herrn Professor TAMMANN¹ angegebene Methode, nämlich:

1. Das Minimum des Schmelzintervalles wurde bei einer Konzentration von 82.19 % Kadmium gefunden. Die Abkühlungskurve dieser Legierung zeigt die Form der Kurve eines reinen Stoffes.

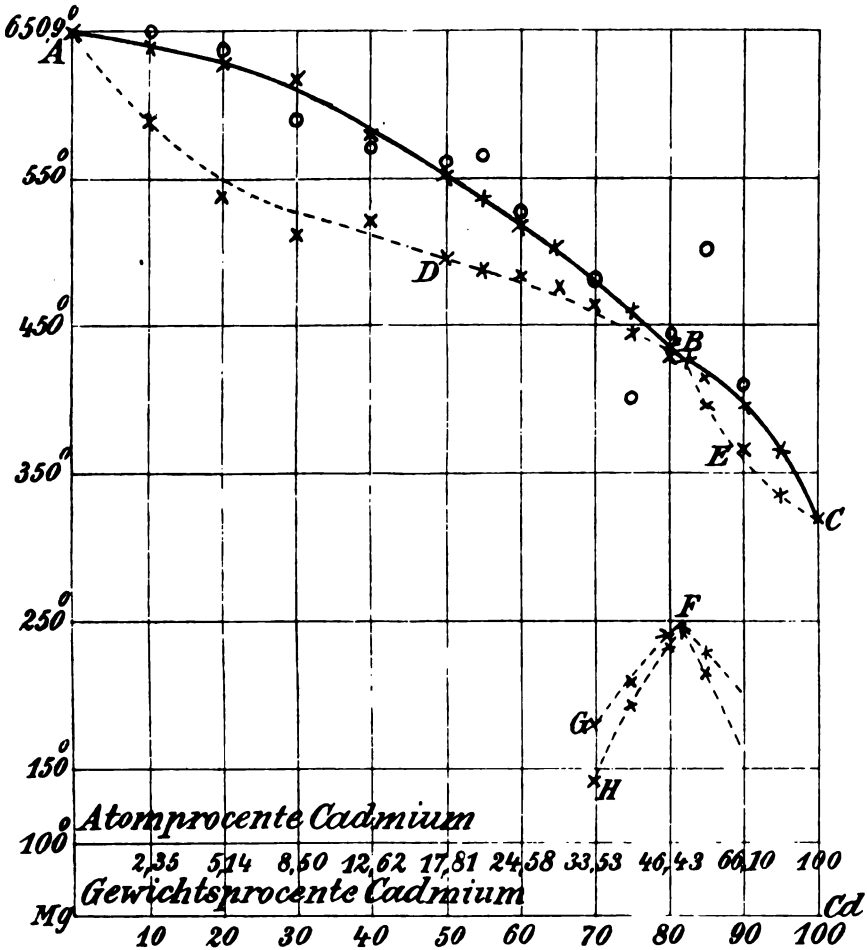


Fig. 1. Schmelzdiagramm der Magnesium-Kadmiumlegierungen.

2. Die Abkühlungskurve einer Legierung mit 82.19 zeigt einen wohlausgeprägten Umwandlungspunkt, kein Umwandlungsintervall, wie er nur bei einem reinen Stoff, aber nicht bei Mischkristallen beobachtet wird.

¹ Z. anorg. Chem. 47 (1905), 809.

3. Die graphische Interpolation der durch Versuche ermittelten Schmelzintervalle von 70, 75 und 80 % Kadmium liefert für das Intervall Null einen Wert von 83.00 % Kadmium.

Die nach verschiedenen Methoden ermittelten Werte für die Konzentration der reinen Verbindung stimmen in den Grenzen der Versuchsfehler überein. Einer Konzentration von 82.19 % Kadmium entspricht eine Verbindung CdMg, deren Existenz wir nach obigen Ausführungen annehmen müssen.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, nimmt die Umwandlungszeit von der Konzentration der reinen Verbindung aus nach beiden Seiten hin ab. Bei den Legierungen mit einem Gehalt von über 90 und unter 70 % Kadmium konnte überhaupt keine Umwandlung mehr beobachtet werden, weil, da das Umwandlungsintervall immer größer wird, die durch Freiwerden der Umwandlungswärme bedingte Verzögerung der Abkühlung sich auf ein immer größeres Temperaturintervall verteilt, und sich dadurch der Beobachtung entzieht. Die mikroskopische Untersuchung der Magnesium-Kadmiumlegierungen ergab nun, daß die Legierungen von 0—20 % Kadmium vollständig homogene Schlißflächen besitzen, auf denen auch nach dem Ätzen mit 5 % Ammonchloridlösung keine Zeichnung hervortrat. Von 20 % Kadmium an sieht man nach dem Ätzen schwarze Kristalle, deren Menge bis zu der Legierung, die der reinen Verbindung MgCd entspricht, zunimmt, bei weiter steigendem Kadmiumgehalt abnimmt und schließlich bei 95 % Cd verschwindet. Die Legierungen von 95—100 % Cd bestehen wie die magnesiumreichen Legierungen aus unter sich homogenen Kristallen. Die Struktur der Legierungen von 20—95 % Cd ist also eine abnorme, insofern sie nicht einem Kristallkonglomerat, welches sich so gebildet hat, daß während seiner Bildung immer Gleichgewicht zwischen Schmelze und Kristallen vorhanden war, entspricht.

Es entsteht nun die Frage, ob diese Struktur sich während der Kristallisation der Legierungen aus den Schmelzen oder bei der polymorphen Umwandlung, welcher die Verbindung Cd Mg unterliegt, gebildet hat. Diese Frage konnte durch folgenden Versuch entschieden werden: Wenn jene Struktur sich während der Kristallisation aus der Schmelze bildete, so müßte dieselbe verschwinden, wenn die Temperatur der Legierung langsam durch das Kristallisationsintervall hindurchgeführt würde. Im anderen Falle dagegen, wenn dieselbe auf die polymorphe Umwandlung zurückzuführen wäre, so müßte die Struktur bei langsamem Durchschreiten des Umwand-

lungintervalles homogen werden. Nun ergab der Versuch, daß die Struktur der Legierung mit 55 % Kadmium fast vollständig homogen wurde, wenn die Geschwindigkeit der Abkühlung so stark verlangsamt wurde, daß das Kristallisationsintervall in einer Stunde durchschritten würde. Fig. 1 Tafel IV gibt die Struktur einer unter gewöhnlichen Bedingungen kristallisierenden Legierung, während Figur 2 die der langsam abgekühlten Legierung darstellt. Auf den Schlißflächen der langsam gekühlten Legierung sind die schwarz geätzten Strukturelemente bis auf einen geringen Rest verschwunden.

Auf Tafel IV Fig. 3 und 4 sind die Photogramme der Schliße der Legierungen mit 80 und 85 % Kadmium dargestellt. Auf beiden Bildern sieht man die durch das Ätzmittel geschwärzten Kristalle der Verbindung MgCd, umgeben von der hellen Masse der Mischkristalle, welche auf dem Schliß mit 80 % Kadmium eine feste Lösung von Magnesium in der Verbindung MgCd und auf der Schlißfläche mit 85 % Kadmium eine solche von Kadmium in der Verbindung sind. Da die Verbindung 82.2 % Kadmium enthält, so ist ihre Menge in beiden Legierungen mit 80 und 85 % Kadmium fast dieselbe und ungefähr gleich der Hälfte der ganzen Menge. Diesen quantitativen Beziehungen entsprechen auch die von den dunklen und hellen Strukturelementen bedeckten Flächen der Schliße mit 80 und 85 % Kadmium.

Die Eigenschaften der Magnesium-Kadmiumlegierungen sind bedingt durch die Eigenschaften der Verbindung CdMg. Diese ist frisch dargestellt, von grauweißer Farbe. An feuchter Luft bedeckt sie sich sofort mit einer Oxydschicht. Wasser wird ziemlich lebhaft von derselben zersetzt. Die Härte der Verbindung ist nicht viel größer wie die des Kadmiums. Die Magnesium-Kadmiumlegierungen sind an der Luft ziemlich beständig, nur diejenigen Legierungen, die sehr viel Verbindung CdMg enthalten, oxydieren sich schnell an feuchter Luft. Die Legierungen werden mit zunehmendem Kadmiumgehalt immer weicher, sie lassen sich infolgedessen sehr schlecht schleifen und polieren.

II. Magnesium-Zinklegierungen.

Von HEYCOCK und NEVILLE¹ sind verdünnte Lösungen von Magnesium in Zink mit einem Zinkgehalt bis zu 1 % untersucht.

¹ *Journ. Chem. Soc.* 71 (1897), 383.

Diese stellten fest, daß in dem von ihnen untersuchten Gebiet die Schmelzkurve geradlinig verläuft.

Eine eingehende Untersuchung der Magnesium-Zinklegierungen verdanken wir BOUDOVAR¹. Dieser arbeitete ein Zustandsdiagramm der Legierungen aus und unterzog die Schiffe einer mikroskopischen Prüfung. Hierbei kommt BOUDOVAR zu folgendem Resultat: Durch ein Maximum in der Schmelzkurve ist die Existenz einer Verbindung der Formel $MgZn_2$ erwiesen, die Struktur der Schiffe bestätigt das Vorhandensein dieser Verbindung. Außerdem glaubt BOUDOVAR auf Grundlage der Struktur gewisser Schiffe auf die Existenz einer zweiten Verbindung von der Formel $ZnMg_4$ schließen zu dürfen. Diese soll in Form von dendritischen Kristallen auf einem Schiffe mit 50% Zink deutlich zu erkennen sein.

Es ist von vornherein auffallend, daß aus dem Verlauf der von BOUDOVAR bestimmten Schmelzkurve das Vorhandensein einer Verbindung von der Formel $ZnMg_4$ nicht ersichtlich ist. Da aber von BOUDOVAR die thermischen Erscheinungen bei der eutektischen Kristallisation nicht genauer verfolgt wurden, so war es immerhin möglich, daß dieser Verbindung ein verdecktes Maximum der Kurve entspricht. Es schien mir ferner gegen die Existenz der Verbindung $ZnMg_4$ der Umstand zu sprechen, daß ich bei der Untersuchung der Magnesium-Aluminiumlegierungen Magnesiumkristalle von derselben dendritischen Form nachweisen konnte, wie sie bei der Zinklegierung auftreten. Es war also möglich, daß auch hier die Dendriten aus Magnesium bestanden.

Somit ist die Frage, wieviel Verbindungen zwischen Magnesium und Zink existieren, noch nicht völlig geklärt. Ich suchte daher durch die Ausarbeitung eines vollständigen Schmelzdiagramms die in dieser Hinsicht bestehenden Zweifel aufzuklären.

Die Legierungen wurden dargestellt bei einer Temperatur von 700°. Die Mischung der Metalle ging schnell von statten. Der Abbrand war bei allen Legierungen ein sehr geringer, die hierdurch veranlaßten Konzentrationsverschiebungen betragen nach Schätzung nie mehr als 0.05%. Die Oxydation beschränkte sich nur auf die Oberfläche der Reguli, diese waren mit einer dünnen Oxydschicht überzogen. Die Abkühlungskurven der Legierungen wurden in einem Temperaturintervall von 650—250° aufgenommen. Die Temperaturen konnten bei diesem und den folgenden Diagrammen mit

¹ Bull. de la Soc. d'Encouragement pour l'industrie nationale 106, 545.

einer Genauigkeit von $\pm 1^\circ$ und die Kristallisationszeiten mit einer Genauigkeit von ± 5 Sekunden abgelesen werden.

Tabelle 2.

Zinkgehalt der Legierungen		Temp. der Knicke	Temp. der eutektischen Haltepunkte	Zeitdauer der eutektischen Kristallisation in Sekunden	Unterkühlg. des Eutektikums in $^\circ\text{C}$
Gew.-%	Atom-%				
0.00	0.00	Smp. des reinen Mg 650.9° ; Kristallisationszeit 125.			
10.00	4.16	623 [600]	344	15	1
20.00	8.52	566 [558]	337	45	2
30.00	13.77	530 [495]	347	75	3
40.00	19.89	448 [430]	344	100	3
50.00	27.14	356 [366]	346	140	2
60.00	35.88	437 [340]	346	115	3
70.00	46.51	517 [495]	347	70	2
80.00	59.84	577 [570]	342	20	—
84.32	66.67	Ausschdg. d. rein. Verbdg. MgZn ₂ bei 595° ; Krist.-Zeit 185.			
90.00	77.04	557 [547]	368	85	—
95.00	87.64	456 [355]	367	145	—
97.50	93.55	379 —	368	145	—
100.00	100.00	Smp. des reinen Zinks bei 419° ; Kristallisationszeit 160".			

In Tabelle 2 findet man die Resultate der Abkühlungskurven verzeichnet. In der zweiten Spalte der Tabelle 2 sind hinter den von mir ermittelten Temperaturen die von BODOUARD angegebenen Erstarrungstemperaturen in Klammer beigegefügt. In der letzten Kolumne sind die bei dem einen Eutektikum auftretenden Unterkühlungen in Graden angegeben. Es zeigte sich nämlich, daß trotz eifrigen Rührens diese Unterkühlungen sich nicht vermeiden ließen. Bei reinem Magnesium, bei reinem Zink und auch bei der reinen Magnesium-Zinkverbindung wurden keine Unterkühlungen beobachtet. Es ist daher sehr auffällig, daß bei dem Eutektikum, das aus Magnesium und der Magnesium-Zinkverbindung besteht, Unterkühlungen auftreten. Der Umwandlungspunkt, den man bei reinem Zink bei einer Temperatur von 321° findet, wurde nicht weiter beobachtet, da bei der Umwandlung beim reinen Zink ein merkbarer thermischer Effekt erst hervortritt, wenn die Menge über 50 g beträgt.

In Fig. 2 ist das aus den Werten der Tabelle 2 zusammengestellte Zustandsdiagramm der Magnesium-Zinklegierungen

gebildet.¹ Die Schmelzkurve besteht aus den drei Ästen *AB*, *BCD* und *DE*. Der Ast *BCD* hat ein deutlich ausgeprägtes Maximum

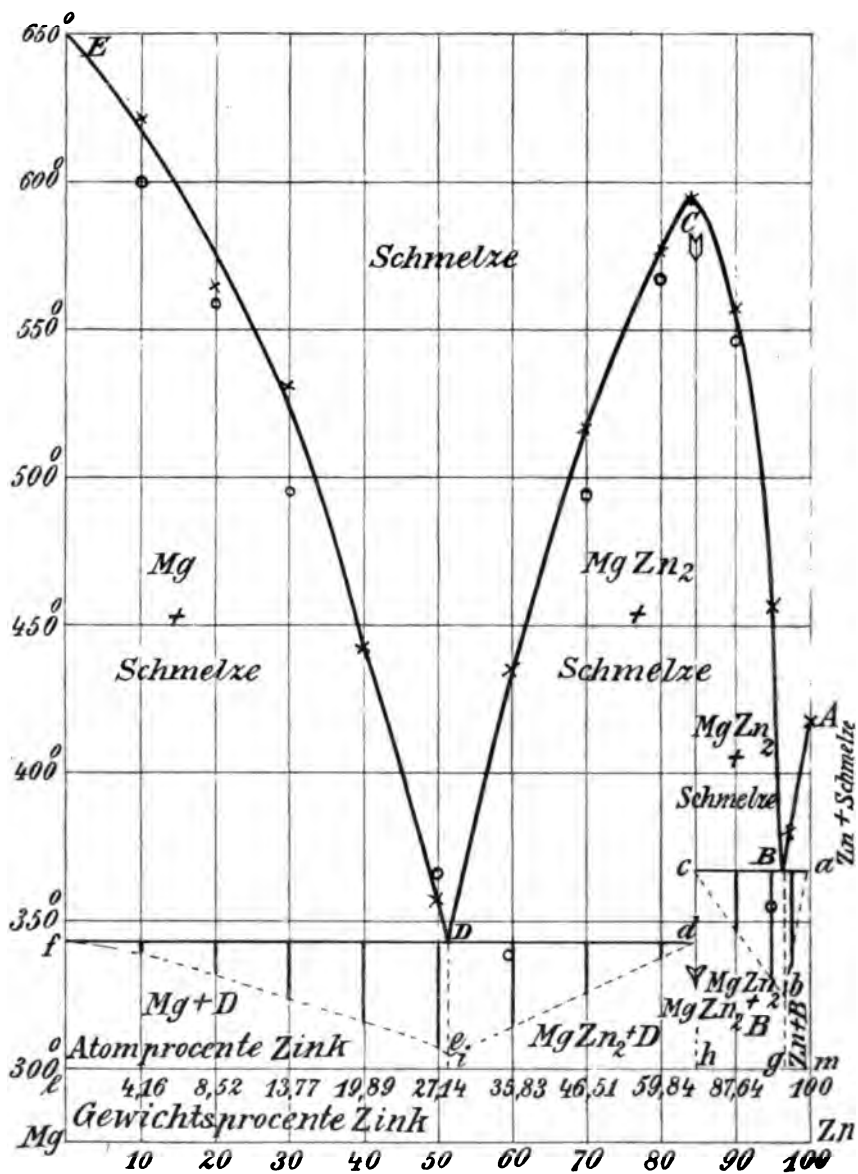


Fig. 2. Zustandsdiagramm der Magnesium-Zinklegierungen.

¹ Die Temperaturwerte Boudouards sind als kleine Kreise in die Figur eingezeichnet.

beim Punkte *C*. Die Äste *AB* und *BCD* schneiden sich im eutektischen Punkte *B* bei einer Konzentration von 3.2 Gewichtsproz. Zink. Die Äste *ED* und *BCD* schneiden sich im eutektischen Punkte *D* bei 48.3 Gewichtsproz. Magnesium. Die Temperaturen der eutektischen Punkte sind, wenn wir aus den in der Tabelle angegebenen Werten die Mittel nehmen, für *B* 368° und für *D* 344°.

Durch das Maximum *C* in der Schmelzkurve werden wir auf die Existenz einer Verbindung zwischen Zink und Magnesium hingewiesen. Um die Formel der Verbindung festzustellen, kommt es darauf an, genau die Konzentration des Maximums zu ermitteln. Wir können dieses, obwohl nur wenig Bestimmungen in unmittelbarer Nähe des Maximums vorliegen, in befriedigender Weise ausführen:

1. Die Kurven der eutektischen Zeiten schneiden auf der dem Maximum zugewandten Seite die eutektischen Horizontalen im Punkte *c* bei 15.6 und im Punkte *d* bei 15.8 Gewichtsproz. Magnesium.

2. Einer Konzentration von 15.6—15.8 Gewichtsproz. Magnesium entspricht sehr gut die Formel Zn_2Mg , die einen Magnesiumgehalt von 15.68 % Magnesium verlangt. Die Abkühlungskurve einer Legierung mit 15.68 % Magnesium zeigt die Form der Kurve eines reinen Stoffes, sie zeigt nur einen sehr gut ausgeprägten Haltepunkt.

Die Kurven der eutektischen Zeiten schneiden die eutektischen Horizontalen andererseits bei den Punkten *a* und *f*, die bei den Konzentrationen von 100 % Zink und 100 % Magnesium liegen. Da also beide Eutektika bis in unmittelbarer Nähe der reinen Metalle auftreten, ist die Existenz von Mischkristallen zwischen der Verbindung Zn_2Mg einerseits und Magnesium oder Zink andererseits ausgeschlossen.

Die Zustandsfelder der verschiedenen Gleichgewichte sind im Diagramm (Fig. 2) zu übersehen.

Wie aus den obigen Ausführungen ersichtlich ist, ergab die erneute Ausarbeitung des Schmelzdiagramms bei gleichzeitiger Beobachtung der thermischen Erscheinungen der Kristallisation der Eutektika, daß nur eine Verbindung zwischen Magnesium und Zink vorhanden ist von der Formel Zn_2Mg .

Die Existenzmöglichkeit der von BOUDOUARD angegebenen Verbindung $ZnMg_4$ dagegen ist nach der Lehre vom Gleichgewicht

heterogener Systeme ausgeschlossen, da die zu der Verbindung Zn_2Mg gehörigen Eutektika sich über das ganze Diagramm erstrecken. Es wurde nun noch eine mikroskopische metallographische Untersuchung der Legierungen ausgeführt, um die in bezug auf die Verbindung $ZnMg_4$ von BOUDOUARD aus der Betrachtung der Schiffe gezogenen Schlüsse zu widerlegen. Hierbei zeigte sich folgendes: Auf den Schliffflächen der Legierungen des Astes DE (siehe Fig. 2) sah man nach dem Ätzen mit 5% Ammonchlorid geschwärzte Magnesiumkristalle, umgeben von weißem Eutektikum D . Mit abnehmendem Magnesiumgehalt zeigten die Magnesiumkristalle das Bestreben, sich in dendritischer Form auszuschcheiden, wie es auch schon bei den Magnesium-Aluminiumlegierungen¹ beobachtet wurde. In der Nähe des eutektischen Punktes D , wo die Konzentration der Legierungen an primär ausgeschiedenem Magnesium gering ist, erhält man Bilder, wie es auf Tafel IV Fig. 5 wiedergegeben ist. Man sieht hier dendritisch geformte, primär ausgeschiedene schwarze Kristalle, die, wie die systematische Untersuchung der Legierungen zeigt, nur aus Magnesium bestehen können. Für die Annahme einer Verbindung bei dieser Konzentration liegt gar kein Grund vor, da die Eigenschaft, sich dendritisch auszuschcheiden, dem Magnesium überhaupt zukommt, wie es schon bei den Magnesium-Aluminiumlegierungen gezeigt wurde, und weil, wie oben erwähnt, die Form des Schmelzdiagramms das Vorhandensein einer Verbindung der Formel $ZnMg_4$ ausschließt.

Man sieht auf dem Photogramm (Fig. 5) neben den Dendriten noch zwei hellere geradlinig begrenzte Kristalle, die aus Verbindung Zn_2Mg bestehn. Wir haben hier denselben Fall, der von LEVIN schon bei den Gold-Thalliumlegierungen² gefunden ist, nämlich, wenn ein mit Unterkühlung kristallisierendes Eutektikum auftritt, in der Nähe des eutektischen Punktes sich beide Bestandteile des Eutektikums teilweise primär ausscheiden können. Das weiße Eutektikum, welches die primär ausgeschiedenen Kristalle umgibt, ist sehr feinkörnig und ist deshalb nur durch stärkere Vergrößerung (300fach) in seine Strukturelemente zu zerlegen.

Auf Tafel IV Fig. 6 sieht man das Photogramm eines Schliffes mit 90% Zink. Die geradlinig begrenzten, teilweise Einschlüsse enthaltenden Kristalle der Verbindung Zn_2Mg sind durch das Ätz-

¹ Z. anorg. Chem. 45, 225.

² Z. anorg. Chem. 45, 31.

mittel geschwärzt, während das Eutektikum bei relativ schwacher Vergrößerung gleichmäßig grau erscheint. Bei stärkerer Vergrößerung zeigt das Eutektikum *B* eine schöne lamellare Struktur, die auch von BOUDOUARD reproduziert ist.

Es bleibt noch übrig, einige Angaben über die allgemeinen Eigenschaften der Magnesium-Zinklegierungen zu machen. Nach dem Diagramm (siehe Fig. 2) haben wir drei Gruppen von Legierungen zu unterscheiden, nämlich erstens die Legierungen, die primär ausgeschiedenes Magnesium enthalten, zweitens Legierungen mit primär ausgeschiedener Verbindung Zn_2Mg und drittens solche mit primär kristallisiertem Zink. Die Legierungen der ersten Gruppe zeigen eine mit Zunahme des Zinkgehaltes wachsende Brüchigkeit. Die Legierung mit 10 % Zink unterscheidet sich nicht wesentlich von reinem Magnesium, sie läßt sich gut sägen, hämmern und feilen. Die Legierungen mit 40 und 50 % Zink zerbrechen leicht im Schraubstock, sie zeigen einen ziemlich feinkörnigen Bruch. Die Legierungen der zweiten Gruppe mit primär ausgeschiedener Verbindung sind außerordentlich brüchig. Sie haben einen muscheligen Bruch und sind von glänzend silberweißer Farbe.

Die Verbindung Zn_2Mg zeigt große Ähnlichkeit mit der Aluminiumverbindung Al_3Mg_4 . Sie ist glänzend weiß und härter als ihre beiden Komponenten. Gegen äußere Einflüsse ist die Verbindung weit beständiger als Magnesium oder Zink. Von feuchter Luft oder Wasser wird sie nicht angegriffen. Nachdem die Verbindung zwei Wochen unter Wasser aufbewahrt war, war sie noch ebenso glänzend wie vorher. Eine praktische Verwendung der Verbindung zu mechanischen Zwecken erscheint wegen der großen Brüchigkeit ausgeschlossen, dieselbe läßt sich weder schleifen noch polieren.

III. Magnesium-Wismutlegierungen.

Über Magnesium-Wismutlegierungen liegen in der Literatur keine Angaben vor.

Um eine gute Mischung der beiden im spezifischen Gewicht sehr verschiedenen Metalle zu erzielen, mußten die flüssigen Metalle gut umgerührt werden und die Temperatur bis auf 800° gesteigert werden. Der zum Rühren verwandte eiserne Rührer wurde nicht angegriffen. Trotz guten Rührens waren Saigerungen nicht ganz zu vermeiden.

Die den Abkühlungskurven entnommenen Resultate sind in Tabelle 3 wie früher geordnet.

Tabelle 3.

Wismutgehalt der Legierungen		Temp. der Knicke	Temp. der eutektischen Haltepunkte	Zeitdauer der eutekt. Kristalli- sation in Sek.	Unterkühlg. bei der eutektischen Kristallisation
Gew.-%	Atom-%				
—	—	Smp. des reinen Mg 650.9°; Kristallisationszeit 125.			
10.00	1.28	640	552	5	—
20.00	2.84	626	553	20	—
30.00	4.77	623	552	40	—
40.00	7.39	604	554	60	—
50.00	10.46	583	551	80	—
60.00	14.46	594	553	95	—
70.00	21.42	610	551	75	—
80.00	31.85	677	552	30	—
82.50	35.51	698	550	15	—
88.50	37.16	710	—	—	—
85.09	40.00	Smp. der reinen Verb. Bi ₂ Mg ₃ 715°; Kristallisationszeit 72.			
87.50	44.98	699	269	55	2
90.00	51.26	612	268	120	4
95.00	66.92	527	268	150	8
97.50	81.97	492	268	230	7
100	100	Smp. des reinen Wismuts bei 268°; Kristallisationszeit 250.			

Auf Grund der in Tabelle 3 zusammengestellten Werte wurde das in Fig. 3 wiedergegebene Schmelzdiagramm entworfen. Die Kurve *ABCD* stellt die Schmelzkurve der Magnesium-Wismutlegierungen dar. Sie besteht aus den Ästen *AB* und *BCD*. Die Äste *AB* und *BCD* schneiden sich im eutektischen Punkt *B* bei einer Konzentration von 65 Gewichtsproz. Wismut; die Temperatur des Punktes *B* beträgt, wenn man aus den in Tabelle 4 angeführten Werten der Eutektika das Mittel nimmt, 552°. Der Ast *BCD* hat ein Maximum, welches das Vorhandensein einer chemischen Verbindung anzeigt. Die Konzentration des Maximums ermitteln wir wie früher:

1. Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisationen bei 552° und 268° verschwindet bei den Konzentrationen von 85.0—85.2 % Wismut, im Mittel 85.1.

2. Die Interpolation der durch Versuche ermittelten Stücke der Schmelzkurve ergibt für das Maximum eine Konzentration von 85 % Wismut.

3. Die Abkühlungskurve einer Legierung mit 85.09% Wismut zeigt die Form der Kurve eines reinen Stoffes, sie hat nur einen Haltepunkt.

Einer Konzentration von 85.09% Wismut entspricht eine Ver-

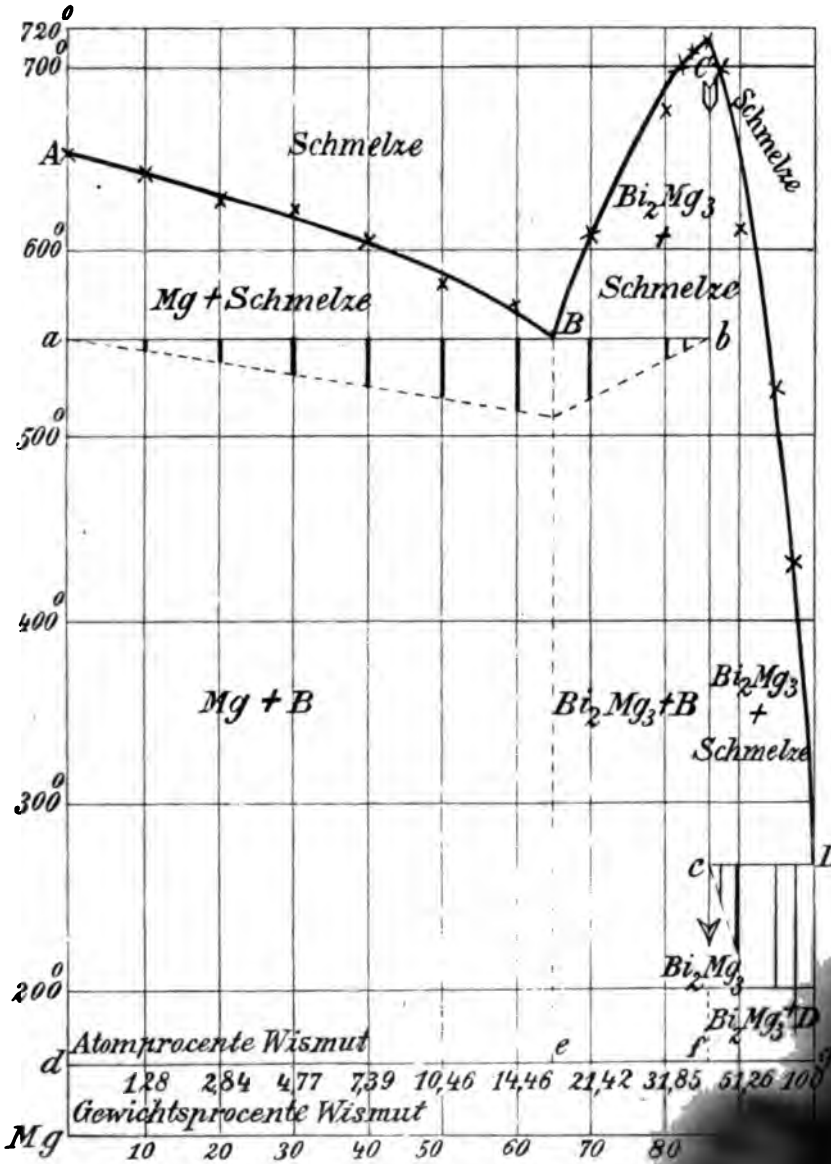


Fig. 3. Zustandsdiagramm der Magnesium-Wismutlegierung.

bindung der Formel Bi_2Mg_3 . Da die nach verschiedenen Methoden ermittelten Werte für die Zusammensetzung der Verbindung gut übereinstimmen, ist somit nachgewiesen, daß zwischen Magnesium und Wismut nur eine chemische Verbindung von der Formel Bi_2Mg_3 unter den vorliegenden Versuchsbedingungen sich bildet.

Die eutektische Horizontale ab wird von den zugehörigen Kurven der eutektischen Zeiten einerseits bei der Konzentration der reinen Verbindung Mg_3Bi_2 , andererseits bei der Konzentration des reinen Magnesiums geschnitten. Deshalb ist die Existenz eines Mischkristalles zwischen der Verbindung Mg_3Bi_2 und Magnesium ausgeschlossen.

Die Temperatur des Eutektikums, welches die Verbindung Mg_3Bi_2 mit Wismut bildet, fällt praktisch mit dem Schmelzpunkt des reinen Wismuts zusammen, das heißt, die Löslichkeit der Verbindung in Wismut ist eine außerordentlich geringe und das Eutektikum besteht fast aus reinem Wismut.

Durch die mikroskopische Untersuchung der Legierungen wurden die aus dem Schmelzdiagramm gezogenen Schlüsse in jeder Beziehung bestätigt. In den Konzentrationen von 0—65 % Wismut sah man auf den mit 5 % Ammonchloridlösung geätzten Schlifflinien primär ausgeschiedene, geschwärzte Magnesiumkristalle, umgeben von einem grauen Eutektikum, das aus kleinen Kristallen der Verbindung und Magnesiumkristallen bestand. Zwischen 65 und 85 % Wismut enthielten die Legierungen primär ausgeschiedene Kristalle der Verbindung, ebenfalls durch das Ätzmittel schwarz gefärbt, umgeben von demselben Eutektikum. Die Legierungen zwischen 85 und 100 % Wismut bestanden aus primär ausgeschiedener Verbindung und sekundär kristallisiertem Eutektikum, welches sehr viel Wismut und sehr wenig Verbindung enthielt. Auf Tafel IV Fig. 7 ist das Photogramm eines Schliffes mit 95 % Wismut wiedergegeben. Man sieht die durch das Ätzmittel geschwärzten Kristalle der Verbindung, umgeben von einer Masse, die die Farbe des Wismuts hat. In dieser Masse sind nur einige kleine schwarze Kristalle der Verbindung Bi_2Mg_3 vorhanden.

Die allgemeinen Eigenschaften der Magnesium-Wismutlegierungen sind durch die Eigenschaften der Verbindung Bi_2Mg_3 bedingt. Man stellt die reine Verbindung dar, indem man die entsprechenden Mengen der Komponenten im Wasserstoffstrom auf 800° erhitzt und die flüssigen Metalle gut durcheinander mischt. Bei der Bildung der Verbindung tritt eine bedeutende Wärmetönung auf. Die Tem-

peratur des Thermoelementes stieg dabei von 780 auf 900°. Der Regulus der Verbindung ist, frisch dargestellt, von stahlgrauer Farbe, ziemlich grobkristallinisch, von zahlreichen Bläschen durchsetzt und sehr spröde. An feuchter Luft oxydiert sich die Verbindung nach einiger Zeit zu einem schwarzen Oxydpulver, an trockener Luft ist sie beständig.

IV. Magnesium-Antimonlegierungen.

Die Magnesium-Antimonlegierungen sind, aufser von PARKINSON¹, der nur eine Legierung mit 10 % Magnesium darstellte, noch nicht weiter untersucht. Es erschien interessant, zu ermitteln, ob das dem Wismut seinen chemischen Eigenschaften nach nahestehende Antimon dieselben Verbindungen mit Magnesium eingeht wie ersteres, und ob die Schmelzkurve der Magnesium-Antimonlegierungen eine analoge Gestalt hat wie die der Wismutlegierungen. Die Untersuchung ergab, dafs durchaus analoge Verhältnisse bei den Antimon- und Wismutlegierungen vorliegen. Magnesium und Antimon bilden nur eine Verbindung, welche die Zusammensetzung Sb_2Mg_3 hat und die Schmelzkurve ist der Schmelzkurve der Wismutlegierungen sehr ähnlich.

Bei der Aufnahme der Abkühlungskurve traten zunächst einige experimentelle Schwierigkeiten auf. Es zeigte sich nämlich, dafs eine vollkommene Mischung der beiden Metalle erst bei etwa 900° eintrat. Legierungen, die nicht so hoch erhitzt waren, bildeten zuerst zwei Schichten. Bei den ersten Versuchen waren die Metalle bis auf 700—750° erhitzt und die Legierungen von 10 zu 10 % dargestellt. Bei den Legierungen mit einem Antimongehalt von 20—70 % trat bei diesem Verfahren Schichtenbildung, wie sich beim Anschleifen der Reguli ergab, ein. Es wurde nun etwas näher untersucht, ob die Verbindung Sb_2Mg_3 sich auch schon bei einer Temperatur von 700°, bei welcher, wie oben gesagt, die Metalle nur teilweise miteinander mischbar sind, bilden kann. Zu diesem Zwecke wurde eine Legierung mit 70 % Antimon in der Weise dargestellt, dafs die beiden flüssigen Metalle bis auf 700° erhitzt, dann kurz umgerührt, wobei die Temperatur um etwa 50° stieg, und schliesslich abgekühlt wurden. Die Struktur des angeschliffenen Regulus zeigte, dafs sich eine kleine Menge Verbindung gebildet hatte, die sich in der unteren Schicht befand. Bei einem zweiten Versuch wurde

¹ Journ. Chem. Soc. 1867, 117.

Legierung derselben Zusammensetzung eine Stunde lang unter stetem Umrühren bei einer Temperatur von 700—750° erhalten. Hierbei wurde die Menge der Verbindung allmählich gröfser, was man beim Rühren bemerken konnte, da der Kristallbrei durch die Ausscheidung der Verbindung allmählich steifer wurde. Ferner war an dem Schliff der Legierung die Zunahme der Menge der Verbindung deutlich zu sehen. Die Schichten waren noch nicht vollkommen verschwunden, jedoch war die untere Schicht sehr viel kleiner geworden, die Verbindung befand sich jetzt in beiden Schichten. Die Dauer der Erhitzung konnte nicht noch erhöht werden, da die zu den Versuchen verwandten doppelten Glasgefäße nicht widerstandsfähig genug waren. Dagegen zeigte es sich, dafs bei Steigerung der Temperatur die Bildungsgeschwindigkeit der Verbindung rasch wuchs. Dieses kann man aus der Zunahme der Reaktionswärme schliessen. Während

Tabelle 4.

Antimongehalt der Legierungen		Temperatur der Knicke	Temperaturen der eutektischen Haltepunkte	Zeitdauer der eutekt. Kristalli- sation in Sekunden
Gew.-%	Atom-%			
—	—	Smp. des reinen Mg 650.9°; Kristallisationszeit 125.		
10.00	2.21	642	625	25
20.00	4.83	636	626	40
30.00	8.00	634	630	60
40.00	11.92	639	626	110
50.00	16.87	752	626	82
60.00	28.59	860	626	50
70.00	32.14	926	626	20
76.69	40.00	Smp. d. Verb. Sb ₂ Mg ₃ 961°; Kristallisationszeit 45.		
80.00	44.81	926	596	30
85.00	53.50	846	595	60
90.00	64.64	769	593	115
95.00	79.43	—	594	165
97.50	88.81	610	591	90
100.00	100.00	Smp. des reinen Sb 630°; Kristallisationszeit 150.		

durch diese beim Mischen der beiden flüssigen Metalle (70% Antimon) bei 700° die Temperatur nur um 50° erhöht wurde, betrug die Temperatursteigerung bei 800° etwa 150° und bei 900° endlich erfolgte die Bildung der Verbindung quantitativ in kurzer Zeit unter Spritzen und Zischen während die Temperatur um 300—400° stieg.

Es liegen hier also etwas andere Verhältnisse vor wie bei den Antimon-Aluminiumlegierungen.¹ Bei letzteren konnte trotz langen Erhitzens auf 1200° der Gleichgewichtszustand nicht erreicht werden, während bei den Magnesium-Antimonlegierungen dank der größeren Reaktionsgeschwindigkeit bei Bildung der Verbindung nach dem explosiven Vorgange der Reaktion die Endzustände vollkommen erreicht waren, d. h. es hatte sich die maximal mögliche Menge der Verbindung gebildet.

Bei den folgenden Versuchen wurden die Metalle in Jenenser Glasröhren im Wasserstoffstrom auf 900° erhitzt, dann gemischt, wobei die vollständige Vereinigung der Metalle vor sich ging und schliesslich die Abkühlungskurve aufgenommen.

Die Oxydation war bei allen Legierungen sehr gering, so dass analytisch eine Verschiebung der Konzentration durch Abbrand nicht nachgewiesen werden konnte.

In Fig. 4 ist das Zustandsdiagramm der Magnesium-Antimonlegierungen wiedergegeben. Die Schmelzkurve *ABCDE* sinkt geradlinig vom Schmelzpunkt des Magnesiums bis zum Punkte *B*, steigt dann steil an bis zum maximalen Punkt *C*, fällt darauf bis zum Punkt *D* und steigt wiederum geradlinig bis zum Punkt *E*, dem Schmelzpunkt des reinen Antimons. Der eutektische Punkt *B* ergibt sich durch Interpolation aus den beobachteten Punkten der Schmelzkurve zu 39.5% Antimon, der eutektische Punkt *D* wurde bei 97.5% Antimon beobachtet. Der eutektische Punkt *B* liegt, wenn man aus den Zahlen der Tabelle 4 die Mittel nimmt, bei einer Temperatur von 627°, *B* bei 594°.

Die Konzentration des Maximums und damit die Formel der Verbindung wurde ermittelt:

1. aus den beiden Kurven der eutektischen Zeiten, zu 76.5 und 76.7% Antimon.
2. durch graphische Interpolation der durch Versuche ermittelten Stücke der Schmelzkurve zu 76.0—77.0%.

Das Mittel aus diesen Konzentrationswerten beträgt 76.55% Sb, während der Formel Sb_2Mg_3 76.69% Sb entsprechen.

Die eutektischen Horizontalen erstrecken sich auf beiden Seiten bis zur Konzentration der reinen Stoffe. Es liegt deshalb kein Grund vor, in irgendeinem Gebiet des Zustandsdiagramms die

¹ *Z. anorg. Chem.* 48 (1905), 58.

Existenz von Mischkristallen zwischen der Verbindung Mg_3Sb_2 , einerseits und Magnesium oder Antimon andererseits anzunehmen.

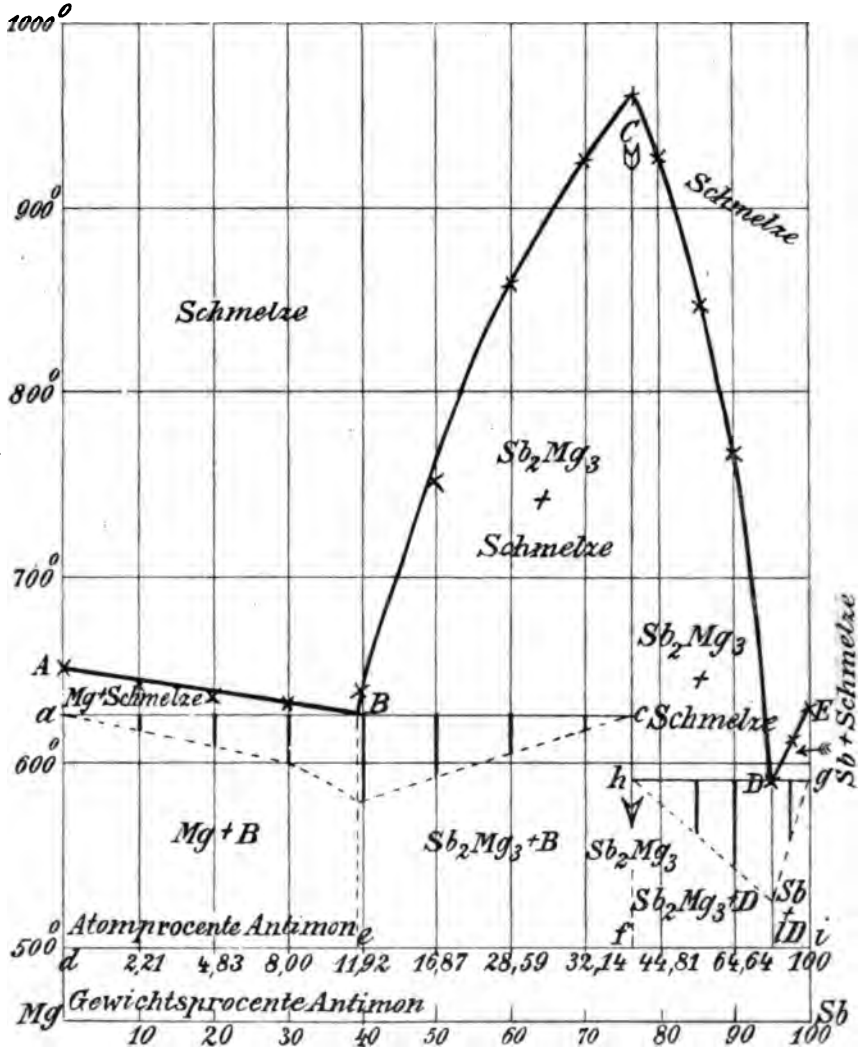


Fig. 4. Zustandsdiagramm der Magnesium-Antimonlegierungen.

Die Verbindung besteht aus stahlgrauen Kristallnadeln, die eine Länge von $\frac{1}{2}$ cm erreichen. Der Regulus der frisch dargestellten Verbindung ist von zahlreichen Bläschen durchsetzt und läßt sich infolgedessen in der Hand zerbröckeln. An der Luft zerfallen die

Kristalle der Verbindung nach einiger Zeit unter Bildung eines grauschwarzen Oxydpulvers.

Die Legierungen zwischen 0 und 49.5% Antimon enthielten primär ausgeschiedenes Magnesium, welches nach dem Ätzen mit Ammonchlorid schwarz erschien, umgeben von einem helleren Eutektikum. Die Legierungen der Konzentrationen zwischen *B* und *C* [Fig. 4] enthielten primär ausgeschiedene nadelförmige Kristalle der Verbindung Mg_3Sb_2 , umgeben von Eutektikum *B*. Die Legierungen mit einem Antimon Gehalt von 76.69—95.0% Antimon bestehen aus primär kristallisierter Verbindung Sb_2Mg_3 und sekundär gebildetem Eutektikum *D*. Das Eutektikum *D* zeigt eine schöne lamellare Struktur. Die Legierungen zwischen 95 und 100% Antimon endlich enthalten primär kristallisiertes Antimon, ebenfalls umgeben von Eutektikum *D*.

Auf Tafel IV Fig. 8 ist das Photogramm eines Schliffes mit 95% Antimon in 50 facher Vergrößerung wiedergegeben. Der Schliff ist mit 5%iger Ammonchloridlösung geätzt. Man sieht die primär ausgeschiedenen schwarzgeätzten nadelförmigen Kristalle der Verbindung Sb_2Mg_3 , umgeben von Eutektikum *B*, welches aus Verbindung und reinem Antimon besteht. Die lamellare Struktur des Eutektikums ist auf dem Photogramm deutlich zu erkennen. Die Schlifffläche ist, wie man auch auf dem Photogramm sieht, von Blasen durchsetzt.

Über die physikalischen Eigenschaften der Magnesium-Antimonlegierungen ist folgendes zu bemerken. Die Legierungen mit einem Antimon Gehalt von 0—49.5% Antimon werden mit zunehmendem Antimon Gehalt spröder; sie lassen sich gut sägen und feilen. Die Legierungen mit 49.5—95% Sb, welche primär ausgeschiedene Verbindung Mg_3Sb_2 enthalten, sind außerordentlich spröde und sehr brüchig. Die Brüchigkeit dieser Legierungen wird einerseits durch die grobkristallinische Struktur der Verbindung, andererseits durch das Auftreten zahlreicher kleiner Bläschen bedingt.

Ergebnisse der Arbeit.

1. Es wurden die Schmelzdiagramme der Legierungen des Magnesiums mit Kadmium, Zink, Wismut und Antimon genau ausgearbeitet.

2. Aus den Schmelzdiagrammen ergab sich die Existenz der Verbindungen $CdMg$, Zn_2Mg , Bi_2Mg_3 und Sb_2Mg_3 .

3. Das Vorhandensein dieser Verbindungen wurde durch eine mikroskopisch-metallographische Untersuchung der Legierungen bestätigt.

4. Es wurde nachgewiesen, daß die von BOUDOUARD angegebenen Verbindungen CdMg_4 , CdMg_{30} und ZnMg_4 nicht existieren.

5. Betreffs des chemischen Verhaltens der Verbindungen wurde festgestellt, daß die Verbindungen MgCd , Bi_2Mg_3 , Sb_2Mg_3 Wasser zersetzen und dem Einflusse feuchter Luft gegenüber weniger widerstandsfähig sind als die einzelnen Komponenten. Dagegen werden die Verbindungen Zn_2Mg und Al_2Mg_4 von diesen Agentien weniger angegriffen als ihre Komponenten.

Herrn Prof. TAMMANN spreche ich für die Anregung zu dieser Arbeit und das stete, fördernde Interesse meinen herzlichsten Dank aus.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Februar 1906.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische
Chemie der Universität Göttingen.**

XXVI.

Die Silicide des Nickels.

Von

W. GÜEBTLER und G. TAMMANN.

Mit 3 Figuren im Text und 2 Tafeln.

Über die Legierung von Nickel mit Silicium findet sich in der Literatur nur eine Angabe von VIGOUROUX¹, welcher 10 Teile Nickel und 1 Teil Silicium in gesonderten Stücken nebeneinander auf etwa 1200° erhitzte, wobei beide Stoffe zu einem Regulus zusammenschmolzen, obwohl sie, jeder einzeln für sich erhitzt, bei jener Temperatur nicht geschmolzen wären. Durch Behandeln dieses Regulus mit verdünnter Salpetersäure wurde ein Rückstand von der Formel Ni₃Si erhalten.

Zur Ausarbeitung des vollständigen Zustandsdiagrammes der Legierungen von Nickel mit Silicium wurden die Metalle im elektrischen Kurzschlußofen in der früher bei den Eisensiliciumlegierungen² beschriebenen Weise zusammengesmolzen. Die Porzellanrohre wurden von den Nickelsiliciumschmelzen etwas weniger angegriffen als von den Eisensiliciumschmelzen und erst bei den hohen Siliciumkonzentrationen, welche Silicium in freiem Zustande enthalten, begann die Einwirkung auf das Porzellan sich störend bemerkbar zu machen. Es gelang dieses Mal jedoch, selbst das reine Silicium zu schmelzen und seine Abkühlungskurve zu bestimmen, ohne das Porzellanschutzhohr des Thermoelementes mit einer Hülle von Magnesia und Platin zu schützen. Dadurch traten alle Details auf den Abkühlungskurven viel deutlicher hervor.

¹ *Compt. rend.* 121 (1895), 686.

² *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 163.

Das angewandte Nickel enthielt 1.86 % Co, 0.47 % Fe und eine Spur Cu. Der Schmelzpunkt desselben lag im Mittel aus mehreren Bestimmungen bei 1482°, während der des Nickel „purissimum“ von KAHLBAUM bei 1486° und der eines pulverförmigen Nickels „purissimum“ von DE HAEN bei 1483° lag. Diesen Bestimmungen ist die Angabe von HOLBORN und WIEN¹ zugrunde gelegt.

Es kamen drei verschiedene Siliciumpräparate zur Anwendung, von denen wir I und II dem Konsortium für elektrochemische Industrie in Nürnberg verdanken, während III als „Silicium purissimum crystallisatum“ von E. DE HAEN bezogen war.

Zur Analyse wurde in warmer Natronlauge gelöst, der Rückstand abfiltriert und das Filtrat angesäuert. Der Rückstand, welcher stets durch Wirkung der Lauge gebildetes Eisenhydroxyd, Magnesiumhydroxyd und Kieselsäurehydrat enthielt, wurde zuerst mit Salzsäure ausgezogen und das Filtrat mit dem ersten vereinigt, worin nach den üblichen Methoden Kieselsäure, Eisen, Magnesium und Aluminium bestimmt wurden. Der nach dem Ausziehen mit Salzsäure hinterbleibende Rückstand wurde mit Flußsäure zur Entfernung der Kieselsäure bis zu konstantem Gewicht abgeräucht.

Da bei der Probe des Stückes II der Rückstand 2.97 % betrug, so war es nötig, dessen Bestandteile genau zu bestimmen, zu welchem Zwecke eine besondere Portion von 20 g Silicium in Behandlung genommen wurde. Der Rückstand wurde im Chlorstrome erhitzt und die Dämpfe von Eisenchlorid und Siliciumtetrachlorid in vorgelegtem Wasser aufgefangen. Der so gefundene Gehalt des Rückstandes an Silicium und Eisen wurde der vorher gefundenen Hauptmasse zuaddiert. Der im Chlorstrome nicht flüchtige Rest des Rückstandes wurde bis zu konstantem Gewicht geglüht, und der Gewichtsverlust als Kohlenstoff, der Glührückstand als Karborundum zur Gesamtzusammensetzung hinzugeschlagen.

Die Gesamtzusammensetzung der 3 Siliciumproben ist in Tabelle 1 zusammengestellt:

(S. Tabelle 1, S. 94.)

Die Korrektur der aus den eingewogenen Mengen Si und Ni berechneten Konzentration wurde in folgender Weise ausgeführt. Die Reguli wurden nach Entfernung der Schlacke gewogen und der Gewichtsverlust als in die Schlacke übergegangenes Silicium von

¹ *Wied. Ann.* 56 (1900), 63.

Tabelle 1.

	I.	II.		III.
		Gesamtzusammensetzung	Zusammensetzung des Rückstandes	
Fe	0.95	3.09	54.2	0.42
Al	0.39	0.60		0.10
Mg		1.19		Spur
C		0.33	18.9	
Si	98.07	94.83	26.9	98.86
	aufserdem			aufserdem
	1.27			0.57
	Rückstand			Rückstand

der eingewogenen Menge subtrahiert. Bis zu etwa 35 Atomproz. Si ist der Abbrand nicht merklich, von 35—60 Atomproz. Si schwankte er von 0.5—2% des Siliciums je nach der zufälligen Zeitdauer des Schmelzens der Legierung. Bei noch höherem Siliciumgehalt erreichte der Abbrand 3—4% und konnte bei 85, 90 und 100% Atomproz. Si durch Zurückwägen nicht mehr bestimmt werden, da die Schlacke fest am Regulus haftete. Ferner wurde der Gehalt des eingewogenen Siliciums an Al, Mg und Kohlenstoff von diesem abgezogen, während die im Nickel vorhandenen Mengen von Co und Fe, wie die von Fe im Silicium als Nickel verrechnet wurden.

Zur Kontrolle wurden noch drei Reguli analysiert. Die Resultate der Analysen sind in folgender Tabelle 2 unter „abgewogen“ und die wie beschrieben berechneten Mengen unter „berechnet“ zusammengestellt.

Tabelle 2.

Gewichtsproz. Si			Gewichtsproz. Ni		
abgewogen	gefunden	berechnet	abgewogen	gefunden	berechnet
18.67	18.53	18.6	81.33	81.44	81.4
32.34	31.93	31.8	67.66	67.99	68.2
68.12	67.81	68.5	31.88	32.36	31.5

Durch wiederholte Bestimmung der Schmelzpunkte des Nickels, des Goldes und des Antimons wurden die Angaben des Thermoelements kontrolliert und auf die Skala des Luftthermometers bezogen.

0—50 Atprozente Si

Gewichts- prozent	Atom- prozent	Angew. Silicium- präparat	Beginn der Kristallisation				Eutekt. Kristallisiert		Umwandlungen			
			Temp. t_0	Intervall $t_0 - t_0'$	Temp. $t_0 - \Delta t$	Zeit- dauer	Temp. $t_0 \checkmark$	Zeit- dauer	Temp. $t_0 \checkmark$	Intervall $t_0 - t_0'$	Zeit- dauer	
0,0	0,0	I, II, III	1485	80	1485	100	—	—	—	—	—	—
2,8	4,7	II	1459	40	1449	100	—	—	—	—	—	—
5,1	10,0	I	1889	95	1918	100	—	—	—	—	—	—
6,2	12,3	II	1847	—	—	—	1167	19	—	—	—	—
7,0	13,8	II	1807	—	—	—	1150	88	—	—	—	—
7,7	14,8	I	1296	—	—	—	1150	51	—	—	—	—
9,0	17,2	III	1217	—	—	—	1154	86	1128	6	—	22
10,7	20,2	I	—	—	—	—	1157	121	1124	5	—	28
11,9	22,6	III	1308	—	—	—	1156	89	1127	8	—	30
18,5	24,7	I	1238	—	—	—	1150	46	1136	8	—	21
18,7	24,8	III	1241	—	—	—	1152	38	1125	8	—	22
14,2	25,6	II	1255	—	1267	170	1154	32	1123	8	—	19
16,2	28,6	I	1284	47	1300	160	—	—	—	—	—	—
18,6	32,0	II	1305	85	1309	160	—	—	—	—	—	—
19,1	33,1	II	1809	80	1808	160	—	—	—	—	—	—
19,5	33,8	I	1808	80	1808	170	—	—	—	—	—	—
20,2	34,6	II	1298	40	1288	160	—	—	766	5	—	14
20,6	35,1	II	1302	70	1262	180	—	—	793	4	—	25
20,9	35,6	II	1285	80	1255	160	—	—	792	7	—	28
21,5	36,3	II	1259	185	1154	150	—	—	818	6	—	34
21,8	36,8	II	1256	130	1156	140	—	—	821	8	—	40
23,0	38,3	I	1196	160	1066	150	—	—	831	12	—	56
25,6	41,9	I	1073	—	—	—	956	78	832	7	—	57
26,8	43,4	II	984	—	—	—	957	127	880	5	—	51
27,8	44,6	I	972	—	—	—	959	125	832	1	—	40
28,9	46,1	I	986	—	—	—	958	96	824	2	—	26
31,8	49,4	I	998	—	—	—	959	12	—	—	—	—
33,8	50,8	III	1000	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Bei den Schmelzversuchen wurde auch dieses Mal stets die Abkühlungs- und Erhitzungskurve doppelt aufgenommen, wobei sich immer Übereinstimmung innerhalb der Versuchsfehler ergab, sofern nur die Schmelze genügend gemischt war. Eine Wirkung der geringen Beimengungen, welche die Ausgangsmaterialien enthielten, trat auf den Abkühlungskurven nicht merklich hervor. Sowohl die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation als auch die eutektische Kristallisation wurde durch dieselben nicht merklich geändert. Die Abkühlungs- und Erhitzungsgeschwindigkeiten a und e , die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation (und Endes der Schmelzung) t_0 , die Kristallisationsintervalle $t_0 - t'_0$ und Δt und die Kristallisationszeiten Δx_a und Δx_e haben dieselbe Bedeutung und sind in derselben Weise wie früher¹ ermittelt. In Tabelle 3 finden sich diese Werte für die Konzentrationen von 0—50 Atomproz. Si und zwar in 3 Rubriken: zunächst für die primäre Ausscheidung, dann für das Eutektikum und zuletzt für die Umwandlungen im kristallisierten Zustande.

Die unter der Rubrik „Zeitdauer“ angegebenen Daten geben die Produkte aus der beobachteten Zeitdauer und den betreffenden Abkühlungsgeschwindigkeiten, und sind also auch bei verschiedenen Temperaturen proportional den Wärmemengen.

Wir wollen die Nickelsiliciumlegierungen in 3 verschiedene Gruppen:

1. Von 0—33.3 Atomproz. Si (0—19.3 Gewichtsproz.);
2. 33.3—50.0 Atomproz. Si (19.3—32.6) und
3. Von 50.0—100 Atomproz. Si (32.6—100);

einteilen, und das thermische Verhalten sowie die Struktur in den 3 Gruppen im folgenden beschreiben.

I. Die Gruppe der Legierungen von 0—33.3 Atomproz. Silicium.

Die Formel Ni₃Si, mit 33.3 Atomproz. Si, folgt erstens aus der Lage des Maximums der Schmelzkurve, welche nach den Bestimmungen der Temperaturen des Beginnes der Kristallisation zwischen 32.0 und 33.8 Atomproz. Si liegen muß, und welches man durch graphische Interpolation bei 33.5 Atomproz. Si findet; zweitens folgt dieselbe aus der Tatsache, daß die Zeitdauer der Umwandlung in den Legierungen von 33.3—50 Atomproz. Si im Punkte h (Fig. 1) bei der Konzentration 33.4 Atomproz. Si verschwindet.

¹ *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 168 u. 170.

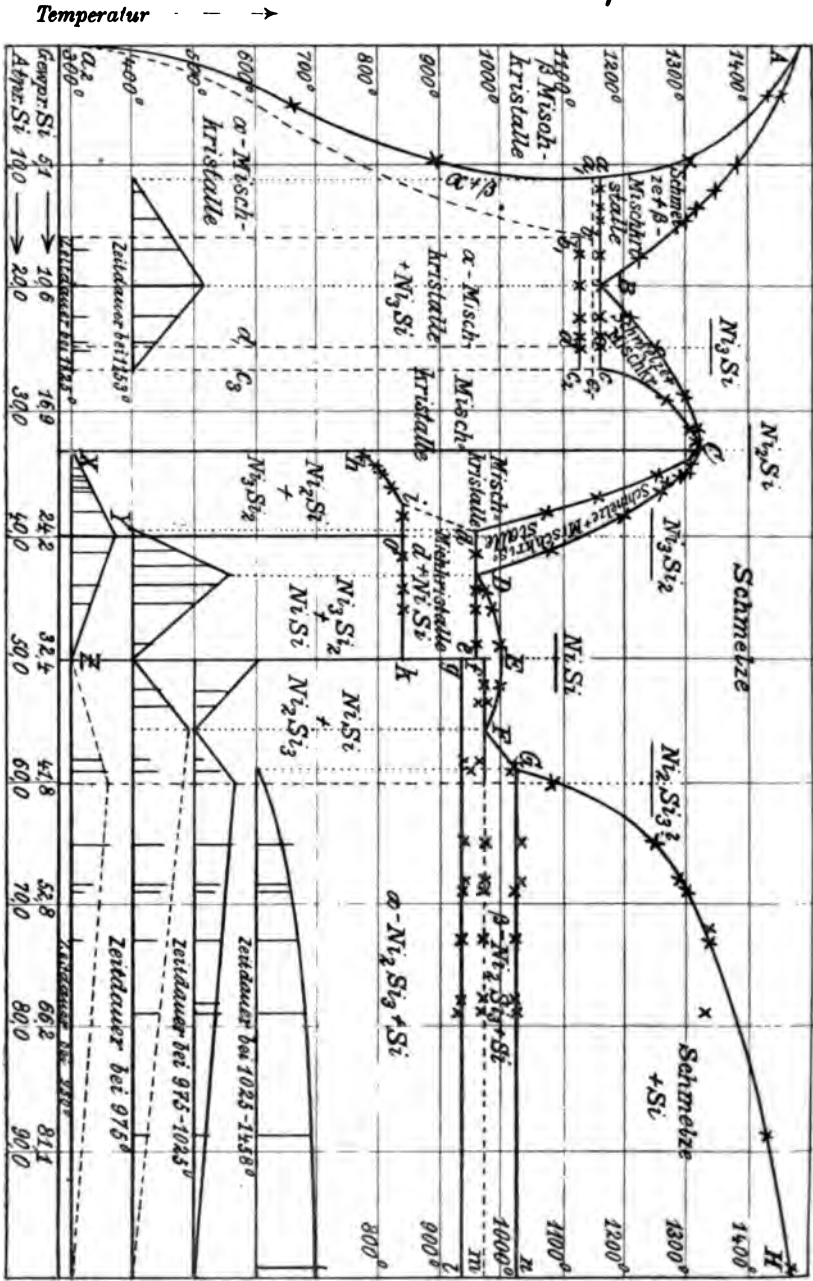


Fig. 1.

Die Verbindung Ni_3Si bildet mit Ni eine Reihe von Mischkristallen, welche bei 1153° eine sehr erhebliche Lücke von 11.6 bis 27.6 Atomproz. besitzt. Die Grenzen dieser Lücke, die Konzentrationen der gesättigten Mischkristalle a und c , ergeben sich aus der Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 1053° zu 11.6 Atomproz. Si für den nickelreichen gesättigten Mischkristall a und zu 27.6 Atomproz. Si für c den nickelarmen gesättigten Mischkristall.

Die Kristallisation der Legierungen zwischen 0 und 33.3 Atomproz. Si ist also durch die Schmelzkurven AB und Aa , sowie durch die Kurven CB und Cc vollständig beschrieben. Dementsprechend ist zu erwarten, wenn nicht bei tieferen Temperaturen weitere Zustandsänderungen eintreten, daß die Legierung von 0.0—11.6 und von 27.6—33.3 Atomproz. Si bei tieferen Temperaturen aus homogenen Mischkristallen bestehen werden, während die Legierungen von 11.6—27.6 Atomproz. aus einem Gemenge der beiden gesättigten Mischkristalle a und c bestehen müßten.

In der Tat besitzen aber nur die Legierungen von 27.6—33.3 Atomproz. Si, die aus den thermischen Erscheinungen bei der Kristallisation abgeleiteten Strukturen¹, gleichgültig, ob dieselben langsam abgekühlt oder von 1000° in kaltem Wasser abgeschreckt wurden. Dieselben sollten, ihrer Kristallisation nach zu urteilen, aus unter sich homogenen Mischkristallen bestehen, was auch der Fall ist. Fig. 6 Tafel V zeigt, daß diese Legierungsgruppe aus unregelmäßig begrenzten Polyedern, deren Schnittflächen je nach der Richtung des Schnittes durch das Polyeder mit ziemlich verschiedener Geschwindigkeit durch das Ätzmittel angegriffen sind, besteht.

In den Legierungen von 0—27.6 Atomproz. Si vollziehen sich dagegen unterhalb der eutektischen Temperatur 1150° noch weitere Umwandlungen, wodurch ihre primäre Struktur zum Teil vollständig verändert wird.

Die Legierungen von 0—11.6 Atomproz. Si müssen nach den thermischen Erscheinungen bei der Kristallisation Konglomerate, bestehend aus homogenen Mischkristallen, darstellen. Diese Forderung ist auch erfüllt, wie sich aus den von 1000° an in kaltem Wasser abgeschreckten Legierungen mit 4.7 und 10.0 Atomproz. Si ergibt. Fig. 1 Tafel V zeigt uns die geätzte Schlißfläche eines Regulus mit 4.7 Atomproz. Si, welcher von 1000° an in kaltem Wasser

¹ Um die Struktur deutlich hervortreten zu lassen, wurde als Ätzmittel Salzsäure mit ein wenig Salpetersäure und einer Spur Platinchlorid angewandt.

abgeschreckt war. Auf der rechten Hälfte sieht man zwei Strukturelemente. Die linke Hälfte ist fast homogen, die Umwandlung ist hier nur an einigen Stellen erst eben eingetreten, dann aber durch Erniedrigung der Umwandlungsgeschwindigkeit während der schnellen Abkühlung unterdrückt worden. Kühlt man aber die Reguli mit 4.7 und 10.0 Atomproz. Si an der Luft ab, so bestehen sie durchweg aus 2 Strukturelementen wie die rechte Hälfte von Fig. 1. Läßt man die in kaltem Wasser abgeschreckten Reguli an, indem man den Regulus mit 4.7 Atomproz. Si bis 1000° erhitzt, und dann im Tiegel an der Luft abkühlt, so bestehen dieselben aus zwei Strukturelementen. Die Umwandlungskurve bei deren Überschreitung sich die beiden Strukturelemente bilden, liegt also unterhalb jener Temperaturen.

Die beiden Strukturelemente in den Reguli mit 4.7 und 10 Atomproz. Si wie auf der rechten Seite von Fig. 1 haben sich wohl dadurch gebildet, daß sich während der Umwandlung die dem Gewichtszustande entsprechenden Konzentrationen nicht schnell genug einstellen konnten. Läßt man die Abkühlung langsamer in einer größeren Menge Sand vor sich gehen, so reduziert sich das Netzwerk des hellen Strukturelementes auf ein System von feinen hellen Linien, welche die dunkelgeätzten Polygone voneinander trennen.

Die Temperatur, bei welcher die Magnetisierbarkeit fast vollständig verschwindet, konnte mittels einer ziemlich empfindlichen Magnetnadel für die Legierungen mit 4.7 und 10% Silicium festgestellt werden, dagegen war das bei den Legierungen mit 14.8 und 20.2 Atomproz. Si nicht möglich; eine ganz schwache Magnetisierbarkeit verblieb hier wie bei den Si-ärmeren Legierungen noch bei 1100°.

Tabelle 4.

Silicium- gehalt Atomproz.	Magnetisierbarkeit		
	Verlust beim Erhitzen noch vorhanden bei	verschwunden bei	Wiederkehr bei der Abkühlung
0	315°	325°	315°
4.7	640	670	640
10.0	880	910	900

Die siliciumarmen Reguli sind bei Zimmertemperatur so wie das Nickel magnetisierbar; von etwa 15 Atomproz. an nimmt aber diese Eigenschaft merklich ab und verschwindet zwischen 25 und 30 Atomproz. Si vollständig.

Während beim Nickel der Verlust und die Wiederkehr der Magnetisierbarkeit ganz unvermittelt eintritt, vollzieht sich dieselbe bei den siliciumhaltigen Legierungen ganz allmählich. Bei der Abkühlung werden die letzteren Legierungen zuerst sehr schwach, dann allmählich stärker magnetisierbar.

Die Struktur der Reguli von 11.8—27.6 Atomproz. Si entspricht nur nach dem Abschrecken von etwa 1150° den Vorgängen bei ihrer Kristallisation aus der Schmelze; die langsam abgekühlten Reguli zeigen aber mit steigendem Siliciumgehalt von ungefähr 20—25 Atomproz. eine ganz andere Struktur als die abgeschreckten Reguli. Der Grund dieser Strukturänderung ist in einer Reaktion zwischen den Kristallarten, die sich aus der Schmelze gebildet haben, zu suchen, und da sich auf den Abkühlungskurven bei 1125° ein deutlich ausgesprochener Haltepunkt mit kleiner Zeitdauer findet, so liegt es nahe, die Wärmeentwicklung bei 1125° mit jener Strukturänderung in Zusammenhang zu bringen.

Da der langsam gekühlte Regulus mit 24.8 Atomproz. Si aus großen, plattenförmigen Kristallen, welche sich nicht selten durch den ganzen Regulus erstrecken, besteht und die Menge des zweiten die großen Platten miteinander verklebenden Strukturelementes sehr gering ist (Tafel V, Fig. 5), während der schnell gekühlte Regulus mit 24.8 aus kleinen abgerundeten Polyedern mit wenig Eutektikum von undeutlicher Struktur besteht, so muß man annehmen, daß die Zusammensetzung der großen Platten der Formel Ni_3Si entspricht und daß sich dieselben aus einer großen Menge des gesättigten Mischkristalles *c* und einer kleinen Menge des gesättigten Mischkristalles *a* bei 1125° gebildet haben.

Diese Annahme wird durch folgende Beobachtungen gestützt:

1. Die Menge der plattenförmigen Kristalle Ni_3Si nimmt mit abnehmendem Siliciumgehalt schnell ab, auf der Schlifffläche des Regulus mit 22.6 Atomproz. Si (Tafel V Fig. 4) sind noch zwei große senkrecht durchschnittene Platten zu erkennen. Die übrigen hellen, zum Teil langgestreckten Kristalle, sind aber wohl ebenfalls als die Verbindung Ni_3Si anzusprechen, und dasselbe gilt auch von den hellen Teilen auf Fig. 3 sowie von den hellen Teilen des in Fig. 2 bei stärkerer Vergrößerung sehr deutlichen Eutektikums, das mit dem auf Fig. 3 abgebildeten identisch ist.

2. Mit weiter abnehmendem Si-Gehalt muß das charakteristische Strukturelement, Fig. 3, verschwinden und gleichzeitig die Wärme, welche bei seiner Bildung frei wird, sich der Beobachtung entziehen.

Diese Forderungen bestätigt auch die Beobachtung. Doch könnte man erwarten, daß die Zeitdauer der Haltepunkte bei 1125° proportional mit abnehmendem Siliciumgehalt sich verkleinern wird, doch diese bleibt, wie im Diagramm dicht über der Konzentrationsachse zu ersehen ist, zuerst konstant und verschwindet dann plötzlich. Doch ist hierauf wohl keine besondere Rücksicht zu nehmen, da bei dem geringen Wert der Zeitdauer die Beobachtung ein solches Verhalten zutage fördern kann, auch wenn die Zeitdauer in Wirklichkeit mit der Konzentration sich proportional ändert.

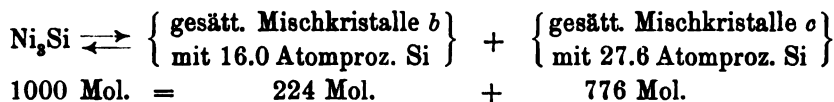
3. Lehrten Abschreckungsversuche, daß die Struktur, von der angenommen wurde, daß sie sich erst bei 1125° bildet, nicht verschwindet, wenn nicht vor der Abschreckung diese Temperatur überschritten wurde.

4. Vergleicht man die Struktur der von einer Temperatur über 1125° abgeschreckten Reguli mit der der Struktur der langsam gekühlten Reguli, so findet man, daß die Struktur des Regulus mit 20.2 Atomproz. Si sehr viel feinkörniger geworden ist und die charakteristische Zeichnung der Schlißfläche des langsam gekühlten Regulus verschwunden ist; auch in all den anderen Reguli ist das so leicht erkennbare Strukturelement des Regulus mit 20.2 Atomproz. Si (Taf. V, Fig. 3) gewöhnlich verschwunden, nur in einzelnen Fällen war ein Rest desselben im Innern des Regulus wahrzunehmen, während in den äußeren schneller gekühlten Teilen nicht eine Spur desselben zu entdecken war.

Die Annahme, daß sich aus zwei gesättigten Mischkristallen die charakteristischen Kristalle der Zusammensetzung Ni_3Si bilden, scheint daher, so weit es anging, gestützt. Die Bestimmung der Zusammensetzung dieser beiden gesättigten Mischkristalle ist aber nicht mit der möglichen Genauigkeit ausgeführt worden; immerhin lassen sich ziemlich enge Grenzen für dieselbe angeben.

In den Reguli von 11.6—14.8 Atomproz. Si ist von der charakteristischen Struktur (Taf. V, Fig. 3) nichts zu entdecken, dieselben bestehen sowohl nach der Abschreckung als auch nach langsamer Kühlung aus großen, primär abgeschiedenen Kristallen, umgeben von wenig sekundär gebildeter Masse, die eine sehr feine, undeutliche eutektische Struktur besitzt. Da der erste Regulus, in dem diese Struktur, Fig. 3, auftritt, die Gesamtkonzentration 17.2 Atomproz. Si besitzt, und der letzte, in dem dieselbe nicht mehr vorhanden ist, 14.8 Atomproz. Si hat, so muß die Konzentration des einen gesättigten Mischkristalles, der an der Bildung von Ni_3Si teilnimmt, bei 16.0 Atom-

proz. Si liegen. Die Konzentration des anderen gesättigten Mischkristalles kann sich von derjenigen des gesättigten Mischkristalles *c* mit 27.6 Atomproz. nur sehr wenig unterscheiden. Man gelangt also zur Reaktionsgleichung:



Die Gesamtheit aller Beobachtungen, welche die Silicium-Nickelmischungen von 0—33.3 Atomproz. Si betreffen, können wir im Zustandsdiagramm in folgender Weise zusammenfassen.

Die experimentell festgestellte Kurve des Endes der polymorphen Umwandlung der magnetisierbaren in die nichtmagnetisierbaren Mischkristalle α_2, α_1 kann, wie die Kurve des Endes dieser Umwandlung α_2, b , die eutektische Horizontale *ac* nicht scheiden, da sonst absolute Stabilität aller Kristallarten vorausgesetzt, vier Kristallarten mit der Schmelze *B* und ihrem Dampf im Gleichgewicht wären, deshalb muß notwendigerweise ein drittes nonvariantes Gleichgewicht, dessen Temperatur sich von der des Gleichgewichtes bei 1150° nicht merklich unterscheidet, angenommen werden. Es handelt sich hier um das Gleichgewicht zwischen dem Mischkristall *b* und den Mischkristallen α_1 und c_1 , deren Konzentration von denen der Mischkristalle *a* und *c* nicht merklich verschieden sein können. Die Konzentration des Kristalles *b* kann ebenfalls von der des Kristalles b_1 nicht merklich verschieden sein. Tragen wir diese Punkte in das Zustandsdiagramm ein und verbinden dieselben, soweit es sich um experimentell gefundene Kurven oder Horizontale handelt, durch voll ausgezogene Linien, während wir die theoretisch notwendigen Linien gestrichelt zeichnen, so gibt uns das Diagramm die eigentümlichen Vorgänge in den Nickel-Silicium-Schmelzen beim Erkalten wieder.

I. Die homogenen β -Mischkristalle, deren Existenz durch Abschreckungsversuche erwiesen wurde, zerfallen, wenn ihre Temperatur das Intervall zwischen den beiden Kurven α_2, α_1 und α_2, b schnell durchschreitet, in siliciumreichere und siliciumärmere Mischkristalle; wenn die Abkühlung langsam vor sich geht, so bildet sich aus dem homogenen β -Mischkristalle ein homogener α -Mischkristall von demselben Siliciumgehalt. Man kann also je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit die Nickel-Silicium-Legierungen von 0—11 Atom-

proz. Si in drei verschiedenen Modifikationen bei Zimmertemperatur erhalten:

1. Als β -Kristalle von unter sich übereinstimmender Zusammensetzung;
2. als α -Kristalle von unter sich übereinstimmender Zusammensetzung und
3. als Gemenge von β -Kristallen, deren Zusammensetzung eine verschiedene ist.

II. Die Reguli von 11.6—16.0 Atomproz. müssen hauptsächlich aus dem gesättigten Mischkristall b , nebst Resten der Kristalle a und c , aus denen sich b gebildet hat, bestehen. Der Nachweis, daß hier hauptsächlich b -Kristalle, nicht a -Kristalle vorliegen, ist auf mikroskopischem Wege nicht gut ausführbar, da die a -Kristalle sich von den b -Kristallen nur sehr wenig unterscheiden können.

Die Abkühlungsgeschwindigkeit ist bei diesen Legierungen von nicht erheblichem Einfluß auf die Struktur, was darauf zurückgeführt werden kann, daß hier ein kleineres Umwandlungsintervall bei höherer Temperatur zu durchlaufen ist, was auf die Herstellung des Gleichgewichts günstig wirken muß.

III. Die Legierungen von 16.0—27.6 Atomproz. Si enthalten das charakteristische Strukturelement (Tafel V Fig. 3), dessen Menge bis etwa 20 Atomproz. Si zunimmt, dann aber unter Auftreten von plattenförmigen Kristallen bis zu 25.0 Atomproz. abnimmt. In den gegen das Ätzmittel widerstandsfähigeren Teilen des Strukturelementes (Tafel V Fig. 3) sind wohl Elemente, welche mit den plattenförmigen Kristallen ihrer Zusammensetzung nach identisch sind, zu erkennen, und das stärker geätzte Strukturelement entspricht wohl dem Mischkristall b_1 .

Der strukturelle Unterschied zwischen sehr schnell und langsamer gekühlten Legierungen fällt sofort auf. Die Struktur der sehr schnell gekühlten Reguli entspricht der Kristallisation aus der Schmelze, während die Struktur der langsamer gekühlten Reguli nur durch Annahme der Bildung einer Kristallart von der Zusammensetzung Ni_3Si verständlich wird.

Die Gruppe der Legierungen von 33.3—50 Atomproz. Silicium.

Diese Reihe von Legierungen wird durch die Verbindungen Ni_2Si und $NiSi$ begrenzt. Die Gründe, welche für die Existenz der ersten Verbindung sprechen, sind früher dargelegt. Hier mögen die

Gründe, aus denen sich das Vorhandensein der Verbindung NiSi ergibt, folgen. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung ist der Maximalpunkt eines sehr flach verlaufenden Kurvenastes. Durch die beiden Punkte auf der Schmelzkurve bei 49.4 und 50.8 Atomproz. Si ist die Lage jenes Maximums eingeschlossen. Ferner wird die Zeitdauer bei der eutektischen Temperatur von 958° bei 49.0 Atomproz. Ni und schließlich tritt bei 830° noch eine Reaktion ein, bei der die Menge des reagierenden Systems bei 49.9 Atomproz. Si Null wird. Die Zusammensetzung der Verbindung ergibt sich also im Mittel zu 49.7, während der Formel NiSi 50.0 Atomproz. Si entsprechen würden.

Schreckt man die Reguli zwischen 33.3 und 50.0 Atomproz., nachdem man sie zuvor auf 860° abkühlen liefs, plötzlich in kaltem Wasser ab, so entspricht die Struktur der abgeschreckten Reguli den thermischen Erscheinungen, welche sich bei der Kristallisation derselben vollziehen. Dagegen ist nach langsamer Kühlung die Struktur dieser Reguli wiederum vollständig verändert, weil sich zwischen 760 und 830° in diesen Legierungen eine chemische Reaktion vollzieht.

Wir wollen uns zuerst mit der Struktur der abgeschreckten Reguli beschäftigen. Die Legierungen von 33.3—39.7 Atomproz. Si bestehen aus Packeten kleiner, untereinander parallel geordneter Blättchen, ein Eutektikum zwischen denselben war nicht zu entdecken. Die Legierungen von 39.7—50.0 Atomproz. haben alle dasselbe Eutektikum, dessen Struktur auf Fig. 11 Taf. VI deutlich zu sehen ist. Dasselbe besteht aus dem gesättigten Mischkristall *d* (helles Strukturelement) und der Verbindung NiSi (dunkelgeätztes Element), dessen Menge mit wachsendem Gehalt an Si zunimmt. Auf der Schlifffläche der Legierung mit 46.1 Atomproz. Si (Fig. 12) ist nur wenig von diesem Eutektikum vorhanden, die Hauptmengen bestehen aus den großen dunkelgeätzten Kristallen der Verbindung NiSi.

Die Struktur dieser Legierungsgruppe ändert sich aber vollständig bei langsamer Abkühlung. Werden die Temperaturen der Linie *ih* von den Legierungen zwischen 33 und 37.5 Atomproz. Si langsam überschritten, so bildet sich aus den früher homogenen Mischkristallen eine neue Kristallart, nämlich die glänzenden Nadeln in Fig. 7 und 8. In Fig. 7 sind die Nadeln in drei Richtungen, welche untereinander unter einen Winkel von 60° schneiden, angeordnet. Mit steigendem Siliciumgehalt ändert sich die Anordnung der hellen Nadeln, indem der Winkel zweier Nadelrichtungen kleiner

wird (Fig. 8), bis dieselben schließlic bei 38.3 Atomproz. einander parallel sind (Fig. 9).

Von 33.3—40.0 Atomproz. nimmt in den Reguli die Menge der hellen Nadeln zu, von 40.0—50.0 Atomproz. dagegen ab. So ist auf Fig. 9 bei 38.3 Atomproz. aufer dem hellen Strukturelement noch die Gegenwart von einer geringeren Menge des dunkleren Strukturelementes ersichtlich. Ein Regulus mit 40 Atomproz. Si, dessen Zusammensetzung zufällig nicht getroffen wurde, müfste ausschließlic aus dem hellen Strukturelement bestehen, dessen Menge dann bei höherem Siliciumgehalt wieder abnehmen müfste, was auch auf Fig. 10 mit 43.4 Atomproz. Si deutlich zu sehen ist. Dieser Änderung der Menge des hellen Strukturelementes mit dem Siliciumgehalt entspricht dieselbe Abhängigkeit der Zeitdauer der Haltepunkte, welche sich bei den Temperaturen der gebrochenen Geraden *hik* auf den Abkühlungskurven finden.

Die Existenz dieser Haltepunkte beweist, dafs es sich um eine Reaktion im nonvarianten System handelt, es müssen also hier drei Kristallarten miteinander reagieren. Die Zusammensetzung dieser drei Kristallarten kann aus der Zeitdauer der Haltepunkte in folgender Weise bestimmt werden. Konstruiert man mit den Werten der Zeitdauer über der Konzentrationsachse das Dreieck *XYZ*, so geben die Konzentrationen der drei Eckpunkte des Dreiecks die Zusammensetzungen der drei miteinander reagierenden Kristallarten.¹ Es muß sich also aus den Verbindungen Ni_2Si mit 33.3 und NiSi mit 50.0 Atomproz. die Verbindung Ni_3Si_2 mit 40.0 Atomproz. Si bilden. Durch die Mischbarkeit von Ni_2Si und NiSi im kristallisierten Zustande werden die hier vorliegenden Verhältnisse etwas kompliziert. Aus den Mischkristallen von 33.3 bis 37.5 Atomproz. Si bildet sich die Verbindung Ni_3Si_2 , indem der Überschufs an Ni als Ni_2Si zurückbleibt. Die Legierungen von 37.5 bis 50 Atomproz. Si bestehen über 830° aus einem Gemenge des gesättigten Mischkristalls δ mit 37.5 Atomproz. Si und der Verbindung NiSi . In diesen gesättigten Mischkristallen vollzieht sich die Bildung von Ni_3Si_2 , während das gebildete Ni_2Si sofort mit den Kristallen NiSi in Wechselwirkung unter Bildung des gesättigten Mischkristalls tritt. Die primäre Reaktion, welche sich bei den Temperaturen der gebrochenen Geraden *hik* im nonvarianten System vollzieht, ist also auf dem steigenden und horizontalen Stück der Linie *hik* dieselbe,

¹ Z. anorg. Chem. 47 (1905), 299.

deshalb müssen sich auch die Mengen der gebildeten Verbindung wie die Ordinaten der Geraden XY und ZY ändern, und die Struktur der Legierungen dieser Gruppe muß sich im wesentlichen, wie beschrieben, ändern.

Die Gleichgewichtstemperatur der nonvarianten Systeme, in denen sich je ein Mischkristall variabler Konstruktion beteiligt, ändert sich mit der Gesamtkonzentration. Diejenige der Systeme, in denen der gesättigte Mischkristall i vorhanden ist, ist konstant, weil hier die Zusammensetzung der am Gleichgewicht beteiligten Kristallarten unveränderlich ist. Hierdurch ist auch die Möglichkeit gegeben, die Konzentration des gesättigten Mischkristalls zu bestimmen; dieselbe muß dem Schnittpunkt der beiden Geraden hi und ki , also dem Punkte i entsprechen. Bei 960° enthielt der gesättigte Mischkristall d 40.2 Atomproz. Si, während derselbe bei 830° nur noch 37.5 Atomproz. Si enthält; die Löslichkeit von NiSi nimmt also, indem die Entmischung bei der Abkühlung sich auf der Linie id vollzieht, mit der Temperatur recht schnell ab. Ein thermischer Effekt, der dieser Entmischung entspricht, ist bei den Punkten der Linie id nicht wahrzunehmen.

Die Bildung von Ni_3Si_2 aus den Mischkristallen von Ni_2Si und NiSi tritt immer mit einer geringen Unterkühlung von $10-25^\circ$ ein, worauf die Temperatur des Thermoelementes langsam ansteigt, kurze Zeit sich konstant erhält und dann wieder fällt. Die Reaktion zwischen den drei Kristallarten vollzieht sich also, sowie die Kristallisation aus dem Schmelzfluß oder die polymorphe Umwandlung mit einer Geschwindigkeit $\left(\frac{\text{Menge}}{\text{Zeit}} \text{ nicht } \frac{\text{Strecke}}{\text{Zeit}}\right)$, welche nur durch die Geschwindigkeit des Wärmeflusses reguliert wird.

Die Gruppe der Legierungen von 50.0—100.0 Atomproz. Silicium.

Die thermischen Erscheinungen, welche bei der Kristallisation dieser Legierungen auftreten, sind im Diagramm zusammengestellt. In Fig. 2 ist eine Abkühlungskurve und eine Erhitzungskurve der Legierung mit 68.5 Atomproz. Si dargestellt, um den Charakter dieser Kurven für das Konzentrationsgebiet von 50—100 Atomproz. Si zu veranschaulichen. Im Punkte a auf der Abkühlungskurve beginnt die Kristallisation; auf den Erhitzungskurven tritt dieser Punkt, das Ende der Schmelzung, erst bei den Si reicheren Legierungen hervor. Den Punkten bc und d auf der Abkühlungskurve entsprechen die Punkte $b^1c^1d^1$ auf den Erhitzungskurven.

Tabelle 5.
50—100 Atomprocente Si.

Gehalt an Si		Beginn der Kristallisation		Erster Haltepunkt		Zweiter Haltepunkt		Dritter Haltepunkt					
Gew.-%	Atom-%	t_0	Zeitdauer $\Delta x_a \Delta x_e$		t_0	Zeitdauer $\Delta x_a \Delta x_e$		t_0	Zeitdauer $\Delta x_a \Delta x_e$				
34.6	52.5	—	—	—	998	70	35	973	70	30	—	—	
35.7	53.7	—	—	—	968	25	—	965	70	—	—	—	
40.3	58.6	—	—	—	1002	—	8	972	—	80	944	55	30
41.0	59.2	—	—	—	1017	55	10	974	45	20	957	65	50
41.8	60.1	1089	15	6	1036	80	30	975	80	30	946	70	35
47.4	65.3	1271	100	20	1029	50	—	975	80	15	951	80	45
50.9	68.5	1290	70	8	1026	45	20	978	65	30	953	35	35
51.6	69.0	1302	70	—	1018	40	10	977	60	25	946	40	35
56.0	72.7	1326	80	—	1023	65	20	969	55	25	936	25	20
64.2	78.5	1313	100	60	1020	45	15	964	45	20	942	15	10
78.5	88.4	1414	75	—	1026	30	25	955	20	15	—	—	—
99.0	99.5	1458	125	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
99.9	99.8	1458	105	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

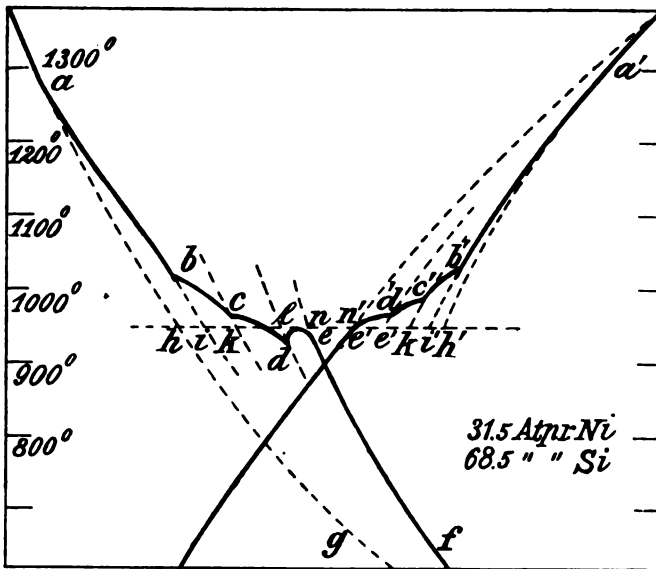


Fig. 2.

Um über die Mengen, welche bei den Temperaturen der Punkte *b*, *c*, *d* und *e*, welche als Haltepunkte aufzufassen sind, eine Anschauung

zu erhalten, wurde bei den Abkühlungs- und Erhitzungskurven zuerst der Konvergenzpunkt der verlängerten Abkühlungskurve der Flüssigkeit ag und der Kurve ef ermittelt und dann aus diesem den Kurven ag und ef ähnliche Strahlen zu den Punkten b , c und d gezogen, die Stücke hi , ik , kl und ln , welche durch diese Strahlen auf der Horizontale hn abgeschnitten werden, sind dann jenen Mengen proportional, da die Länge der Strecke hn bei allen Schmelzen ungefähr dieselbe war. Die Mittel aus diesen Werten der Zeitdauer für die Erhitzungs- und Abkühlungskurven sind im Diagramm Fig. 1 für die primäre Ausscheidung zwischen der Kurve GH und der Horizontalen Gn , für diese und die Horizontalen Fm und gl in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt. Die Menge des Siliciums, welche sich aus den Schmelzen von 60—70 Atomproz. Si primär aus den Schmelzen ausscheidet, ist sehr gering, die ersten Knicke auf den Abkühlungskurven sind daher sehr schwach ausgebildet, doch sind diese Punkte durch Beobachtung der Temperatur, bei welcher das Schutzrohr des Thermoelementes in der Schmelze einzufrieren beginnt, gesichert.

Da man bei 1022° einen deutlichen Wärmeeffekt wahrnimmt, so reagiert hier wohl ein Teil des ausgeschiedenen Siliciums mit der Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes G , indem sich eine neue Silicium-Nickelverbindung bildet. Die Zusammensetzung dieser Verbindung könnte der Formel Ni_2Si_3 entsprechen, worauf der Umstand, daß die Zeitdauer des entsprechenden Wärmeeffektes von 60 bis 100 Atomproz. Si abnimmt, schliessen läßt. Diese Auffassung würde durch die Tatsache, daß der Wärmeeffekt bei 950° ebenfalls in der Nähe von 60 Atomproz. Si einen Maximalwert aufweist, gestützt werden. Es wäre dann der Wärmeeffekt bei 950° einer polymorphen Umwandlung der Kristalle Ni_2Si_3 zuzuschreiben. Würde der Wärmeeffekt bei 974° , entsprechend der Eutektischen Fm , bei 60 Atomproz. Null werden, so wäre jene Auffassung nach allen Seiten geschützt. Dieser Wärmeeffekt nähert sich aber erst bei sehr viel höheren Konzentrationen dem Nullwert. Der Grund könnte in einer Umhüllung der Siliciumkristalle durch die Verbindung gesucht werden.

Auch auf dem Wege der Rückstandsanalyse gelang es nicht, die fragliche Zusammensetzung der Verbindung zu ermitteln. Läfst man auf das Pulver der Reguli mit 70, 80 und 90 Atomproz. Si kalte Natronlauge wirken, so wird das Si ziemlich schnell aufgelöst, aber auch die Verbindung zersetzt sich. Nach 14tägiger Wirkung ent-

hielt der Rückstand 57 Atomproz. Si und 43 Atomproz. Ni, liefs man dann zwei Stunden lang kochende Natronlauge auf denselben wirken, so bestand der letzte Rückstand seiner Hauptmenge noch aus Ni. Es ist also nicht möglich, durch kalte Natronlauge das Si von der Silicium-Nickelverbindung scharf zu trennen.

Die Struktur der Reguli dieser Gruppe bestätigt im allgemeinen die aus dem Zustandsdiagramm zu ziehenden Schlüsse, doch konnte leider die wichtigste Frage in diesem Teile des Diagramms, die nach der Existenz der Verbindung Ni_2Si_3 , nicht auf Grund deutlicher mikroskopischer Bilder entschieden werden, denn die Reguli von 60 bis 70 Atomproz. Si sind besonders vergänglich; dieselben sind von grofsen und kleinen Rissen, die sich vielleicht bei der polymorphen Umwandlung gebildet haben, durchsetzt, beim Schleifen und Polieren erhält man nur ganz unebene Flächen, weil besonders das Strukturelement, welches als Ni_2Si_3 anzusprechen wäre, vollständig aus der Schlißfläche entfernt wird. Die Reguli mit 49.4 und 50.8 Atomproz. Si sind Konglomerate aus langen unter sich parallelen säulenförmigen Kristallen. Makroskopisch sind viereckige Säulen zu sehen, welche besonders in einem Hohlraum schön ausgebildet waren.

Der Regulus mit 53.7 Atomproz. Si hat ein recht feinkörniges Gefüge und enthält in etwas überwiegender Menge das Strukturelement, welches als NiSi anzusprechen wäre, während das Element Ni_3Si_2 aus der Schlißfläche vollständig entfernt ist, und an seiner Stelle nur Löcher zu sehen sind. Von 70 Atomproz. Si an treten auf den Schlißflächen die primär ausgeschiedenen Siliciumsäulen mikroskopisch sehr deutlich hervor, und man sieht, dafs ihre Menge mit wachsendem Si-Gehalt zunimmt.

Zum Schlufs mögen noch Bemerkungen über einige Eigenschaften der Nickel-Siliciumverbindungen hier ihren Platz finden.

Die Legierungen mit 5.10 und 15 Atomproz. Si lassen sich, wie das Nickel, kalt gut schmieden, dagegen nicht bei Rotglut. Während die Legierungen von 0—22 Atomproz. Si wiederholten Schlägen gut widerstehen, nimmt die Brüchigkeit von 22 Atomproz. an schnell zu; der Regulus mit 25 Atomproz. Si blättert leicht in dünne Platten auf, man könnte denselben als metallischen Glimmer bezeichnen. Bei 30 Atomproz. ist der Bruch feinkörnig und wird bei mehr als 33 Atomproz. Si muschelrig und glänzend, dieser Glanz verschwindet etwas über 40 Atomproz. Von 50—75 Atomproz. ist die Brüchigkeit besonders grofs, so dafs sich diese Legierungen ganz leicht

pulverisieren lassen, von 75 Atomproz. nimmt dann die Pulverisierbarkeit etwas ab.

Die Farbe der Legierungen bis etwa 15 Atomproz. Si ist der des Nickels ganz ähnlich, dann erhält dieselbe einen Stich ins Gelbe, der für die Verbindung Ni_3Si am deutlichsten ist, bei 33 Atomproz. ist die Farbe grau, bei 40 Atomproz. bemerkt man einen Stich ins Rötliche, dann werden die Legierungen auf dem Bruch matt grau und bei 50 Atomproz. ist die Farbe der mikroskopischen Kristalle der des Nickels wieder ähnlich. Bei 55 Atomproz. Si tritt eine violett-graue Farbe auf, welche bei 70 Atomproz. fast überall dem Grau des Siliciums Platz gemacht hat.

Die Härte der langsam gekühlten und abgeschreckten Ni-reicheren Legierung ist bis ungefähr 20 Atomproz. Si sehr verschieden, und zwar ist diese Differenz gerade die entgegengesetzte, wie bei dem Kohlenstoffstahl; während bei diesem die Härte beim Abschrecken zunimmt, werden die Nickel-Siliciumlegierungen von 0—20 Atomproz. Si durch das Abschrecken erheblich weicher. Diese Legierungen dürften ihrer Härte und Festigkeit, sowie ihrer Schmiedbarkeit wegen besondere Aufmerksamkeit verdienen.

Fig. 3 gibt die Härte der Nickel-Siliciumlegierungen, gemessen nach der Mohr'schen Skala, für die langsam und schnell gekühlten Legierungen in Abhängigkeit von der Konzentration. Während die

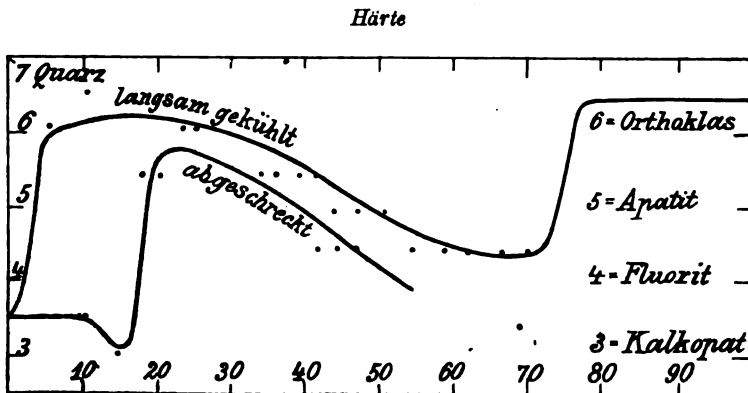


Fig. 3.

langsam gekühlten Reguli bei ungefähr 15 Atomproz. Si ein Maximum der Härte besitzen, haben die abgeschreckten Reguli hier ein Minimum. Bei höherem Si-Gehalt verschwindet der Härteunterschied in den

schnell und langsam gekühlten Legierungen. Zwischen 60 und 70 Atomproz. Si findet sich ein Minimum der Härte.

Silicium und Nickel gehen fünf Verbindungen miteinander ein. Zwei derselben, Ni_2Si und NiSi , welche auch beim Eisen aufgefunden wurden, bilden sich direkt aus der Schmelze, eine dritte Verbindung, wahrscheinlich Ni_2Si_3 , bildet sich aus Siliciumkristallen und der Schmelze mit 59 Atomproz. Si. Außerdem gibt es noch zwei weitere Verbindungen, welche sich durch Reaktionen zwischen Kristallen in Abwesenheit einer Flüssigkeit bilden. Nämlich die Verbindungen Ni_3Si und Ni_3Si_2 . Die erste bildet sich bei 1125° aus den beiden gesättigten Mischkristallen mit 16.0 und 26.5 Atomproz. Si und die zweite kristallisiert aus der Reihe der Mischkristalle von 33.3 bis 37.5 Atomproz. Si.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen 16. Februar 1906.

Über die Fähigkeit der Elemente miteinander Verbindungen zu bilden.

Von

G. TAMMANN.

Mit 1 Figur im Text.

Über diese Fähigkeit waren wir bisher sehr mangelhaft unterrichtet, weil über die Verbindungen, welche die Mehrzahl der Elemente, die Metalle, untereinander bilden, höchst widersprechende und unvollständige Angaben vorlagen. Die Entscheidung der Frage, ob zwei Metalle miteinander eine Verbindung bilden und welches die Zusammensetzung der betreffenden Verbindung ist, stiefs auf gewisse Schwierigkeiten, welche die Entscheidung dieser Frage auf dem Wege, den der Chemiker gewöhnlich einzuschlagen gewohnt ist, nicht zuliefs, denn eine mechanische Trennung der kristallisierten Verbindungen von der Schmelze, in der sie sich gebildet haben, ist nicht auszuführen. Auch die chemische Trennung der verschiedenen Kristallarten in einem erkalteten Regulus durch Einwirkung von Säuren usw., wobei die resistanteste der kristallisierten Verbindungen zurückbleibt, deren Analyse dann nach den gewöhnlichen Methoden ausgeführt werden kann, führt nur selten zum Ziel, da die Resistenz der verschiedenen Verbindungen gewöhnlich nicht soweit voneinander verschieden ist, dafs die eine vollständig intakt bleibt, während die andere sich vollständig löst. Daher besteht das Produkt, an dem die Rückstandsanalyse schliesslich ausgeführt werden soll, gewöhnlich aus zwei Kristallarten, deren Mengen von der Zeitdauer der Einwirkung des Lösungsmittels abhängen. Deshalb hat man alle Formeln, welche auf Grund von Rückstandsanalysen aufgestellt wurden, mit grösster Reserve aufzunehmen, und es ist auch nicht zu hoffen, dafs man mit Hilfe der Rückstandsanalyse zu einer Kenntnis der binären, geschweige denn der höheren

Verbindungen der Elemente gelangen wird. Zu diesem Ziel kann nur die thermische Analyse führen, über welche Methode und ihre Anwendung in der Zeitschrift für anorg. Chemie wiederholt berichtet ist.

Durch die thermische Analyse wird aber nur die Anzahl und die Zusammensetzung der kristallisierten Phasen ermittelt, von denen wir annehmen wollen, daß jede derselben nur aus einer einzigen Molekelart besteht. In Vergleich zu diesem einfachen Aufbau binär zusammengesetzter Kristalle kann der Aufbau der ganzen Reihe von Flüssigkeiten, welche aus zwei Elementen bestehen, ein viel komplizierter sein, da in der Regel jede der Flüssigkeiten aus mehreren Molekelarten bestehen wird. Bei der Kristallisation wird nun in der Regel eine Verringerung der Anzahl von Molekelarten eintreten: aus den vorhandenen Molekelarten in der Flüssigkeit bilden sich nur diejenigen, aus denen die beiden aus der Flüssigkeit sich ausscheidenden Kristallarten bestehen.

Die Frage nach der Verbindungsfähigkeit der Elemente könnte in ihrem vollen Umfange nur nach Feststellung aller in den flüssigen Mischungen vorhandenen Molekelarten gelöst werden; da aber einer solchen Forderung unsere Kenntnisse noch lange nicht entsprechen werden, so muß sich die Beurteilung der Verbindungsfähigkeit der Elemente, soll dieselbe auf dem Boden sicherer Erfahrung vorgenommen werden, auf die Verbindungen im kristallisierten Zustande beschränken.

Bei der Beurteilung der Verbindungsfähigkeit der Elemente hat man sich noch einer weiteren Unvollständigkeit unserer Kenntnisse zu erinnern. Die chemische Zusammensetzung der Kristallarten, welche sich aus einer binären Flüssigkeit bei deren Abkühlung ausscheiden, kann von der Temperatur, auf welche dieselbe vor der Abkühlung erhitzt worden ist, abhängen; es können nach höherer Erhitzung neue Kristallarten auftreten. Mischt man flüssigen Sauerstoff und flüssigen Stickstoff, oder flüssigen Wasserstoff und Sauerstoff und unterwirft eine Reihe dieser Mischungen der thermischen Analyse, so würde man zum Resultat gelangen, daß weder Stickstoff noch Wasserstoff mit Sauerstoff eine Verbindung eingehen; ganz anders würde das Resultat, wenn man die Mischungen vor Bestimmung ihrer Abkühlungskurven hoch erhitzt hätte. Ein solcher Fall trat uns beim Al und Sb entgegen; ob solche Fälle häufiger auftreten, ist bisher nicht genügend untersucht worden.

Indem wir jene beiden Beschränkungen im Auge behalten,

wollen wir im folgenden zu Regeln zu gelangen suchen, welche die Fähigkeit der Elemente, binäre, kristallisierte Verbindungen miteinander einzugehen, zu übersehen gestatten.

Das Tatsachenmaterial, auf welches wir uns hierbei stützen können, ist den Arbeiten von LE CHATELIER, HEYCOCK und NEVILLE, ROBERTS AUSTEN, ROOZEBOOM und seiner Schüler, KURNAKOFFS und dessen Schüler, sowie den metallographischen Arbeiten des Instituts für anorganische Chemie an der Universität Göttingen entnommen.

1. Die aufeinanderfolgenden Elemente einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne bilden untereinander keine Verbindungen.

Schalten wir fürs erste die beiden ersten kleinen Perioden aus, so zerfällt das periodische System in eine Reihe von natürlichen Gruppen im engeren Sinne, von denen in der Regel nur je drei Glieder bekannt sind; diesen Elementen scheint die Fähigkeit, sich miteinander zu verbinden, abzugehen. Die Gruppen, von denen bewiesen ist, daß die einzelnen aufeinanderfolgenden Glieder sich miteinander nicht verbinden können, sind folgende:

Cu	Zn	(Ge)	(As)
Ag	Cd	Sn	Sb
Au	Hg	Pb	Bi

Dazu käme noch die Gruppe der Edelgase, denen ja die Verbindungsfähigkeit überhaupt abgeht.

Für die Metalle der Eisengruppe ergab sich ein hoher Isomorphismus, nur Nickel und Eisen gehen miteinander die Verbindung Ni_3Fe ein, welche sich sowohl mit Ni als auch mit Fe isomorph mischt, doch Co gibt weder mit Ni noch mit Eisen eine Verbindung, infolgedessen ist es wahrscheinlich, daß diese Elemente mit denjenigen Platinmetallen, mit denen sie eine natürliche Gruppe bilden, keine Verbindungen eingehen werden.

Ob sich die Regel dahin wird erweitern lassen, daß nicht nur die aufeinanderfolgenden Elemente einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne, sondern alle Elemente einer solchen Gruppe untereinander keine Verbindungen miteinander bilden, ist fraglich, da uns die Erfahrung bei Beurteilung dieser Frage fast vollkommen in Stich läßt. Für Cu und Au hat ROBERTS AUSTEN¹ nachgewiesen, daß keine Verbindung existiert, für Zn und Hg ist es nach der

¹ *Annual Mint Report 1900*, 70.

Untersuchung von PUSCHIN¹ wahrscheinlich, wenn auch nicht streng erwiesen.

Jene Regel unterliegt aber noch einer Beschränkung. In der natürlichen Gruppe der Halogene im engeren Sinne, welche zurzeit aus den beiden Gliedern Br und J besteht, hat MEERUM TERWOGT² die allerdings wenig stabile Verbindung JBr gefunden. Es erhält sich also die Verbindungsfähigkeit der chemisch so aktiven Halogene noch bei den letzten bekannten Gliedern dieser Reihe; in Analogie hiermit wäre auch noch eine Verbindung von K und Rb zu erwarten. Wie aber dem auch sei, die Verbindung JBr beschränkt die Regel in der Weise, daß man am Fehlen der Verbindungsfähigkeit nur bei den zentralen natürlichen Gruppen im engeren Sinne festhalten darf.

Berücksichtigt man nun noch die Beziehungen der analogen Elemente, der beiden ersten kleinen Perioden zueinander, welche wie Fl und Cl, O und S, C und Si, B und Al wohlbekannte Verbindungen miteinander eingehen, so kommt man zum Schluß, daß den analogen randständigen Elementen des Systems die Verbindungsfähigkeit nicht abzusprechen ist, wohl aber den zentralstehenden natürlichen Gruppen im engeren Sinne.

2. Wir wollen ferner die Verbindungsfähigkeit eines beliebigen Elementes mit den Gliedern einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne untersuchen. Man findet, daß die Glieder einer solchen Gruppe mit dem beliebigen Element entweder alle Verbindungen bilden, oder daß sich keines der Elemente der natürlichen Gruppe mit jenem Elemente verbindet.

Bei den Sauerstoff-, Schwefel- und Halogenverbindungen findet man zahlreiche Bestätigungen dieser Regel, allerdings fast ausschließlich nach der positiven Seite der Regel hin. Auch eine Ausnahme ist für diese Elemente bekannt, nämlich die, daß Sauerstoff mit Fl keine Verbindung eingeht, während derselbe mit den übrigen Halogenen solche bildet.

Wenden wir uns zur Prüfung der Regel an den Verbindungen der Metalle untereinander, so ergibt sich folgendes:

Die natürliche Gruppe Cu, Ag und Au ist bezüglich ihrer Verbindungsfähigkeit mit acht Metallen untersucht worden. Mit Tl und Bi bildet das Cu keine Verbindung, dementsprechend können

¹ *Z. anorg. Chem.* 36 (1903), 201.

² *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 202.

jener Regel nach auch Ag und Au mit Tl und Bi keine Verbindung eingehen, was auch die folgenden Untersuchungen bestätigen:

	Tl	Bi
Cu	keine Verbindung	
	DOERINCKEL	R. AUSTEN
Ag	keine Verbindung	
	PETRENKO	PETRENKO
Au	keine Verbindung	
	LEVIN	VOGEL

Von den folgenden fünf Elementen Zn, Cd, Al, Sn und Sb sind Kupferverbindungen bekannt und dementsprechend gehen diese Elemente auch noch mit Ag und Au Verbindungen ein. Die Analogie der Elemente Cu, Ag und Au, welche betreffs der Verbindungsfähigkeit dieser Elemente im allgemeinen zu erkennen ist, tritt aber in Hinsicht auf die Formeln der Verbindungen nicht deutlich zutage. Man kann nicht behaupten, daß die Formeln der Verbindungen von Cu, Ag und Au mit einem anderen Metalle einigen wenigen Typen entsprechen, sogar die Formeln der Verbindungen von Cu, Ag und Au mit einem Element von metalloidem Charakter, dem Antimon, lassen eine solche Regelmäßigkeit nicht erkennen.

	Zn	Cd	Al	Sn	Sb
Cu	Verbindungen vorhanden	Cu_2Cd_3 Cu_3Cd	Cu_3Al CuAl + 3 Verbindg.	Cu_4Sn Cu_3Sn CuSn	Cu_3Sb Cu_2Sb
Ag	Ag_3Zn_2 AgZn Ag_2Zn_3 Ag_3Zn_5	Verbindg. vorhanden	AlAg_3 AlAg_2	Verbindg. vorhanden	Ag_3Sb
Au	AuZn Au_2Zn_3 AuZn_3	Au_4Cd_3 AuCd_3	Au_4Al Au_5Al_2 Au_2Al AuAl AuAl_2	AuSn AuSn_2 AuSn_4	AuSb_2

Die Formeln der Cu-Zn der Ag-Cd, der Cu-Sn und Ag-Sn-Verbindungen, sowie die Formeln der drei wahrscheinlich existierenden Cu-Al-Verbindungen, sind bisher nicht bestimmt worden, weil auf diese Fälle noch nicht die Methode der Formelbestimmung mittels der Zeitdauer der Kristallisation angewandt worden ist.

Von der Regel über die Verbindungsfähigkeit der Elemente Cu, Ag und Au gibt es aber noch eine Ausnahme. Blei, welches weder mit Cu noch mit Ag eine Verbindung gibt, dürfte auch mit Gold keine Verbindung geben, es bildet aber mit Gold, wie von R. VOGEL¹ erwiesen wurde, die beiden Verbindungen Au_2Pb und $AuPb_2$.

Dieselbe Regel findet man bei dem Zinn und Blei, welche zu derselben natürlichen Gruppe im engeren Sinne gehören, bestätigt. Zn, Cd und Al bilden mit beiden Metallen keine Verbindung, während Na, Au und Mg Verbindungen mit beiden Metallen eingehen. Die Formeln dieser Verbindungen sind folgende:

MATHEWSON		VOGEL		GRUBE	
Na_4Sn	Na_4Pb	$AuSn$	Au_2Pb	Mg_2Sn	Mg_2Pb
Na_2Sn	Na_2Pb	$AuSn_2$	$AuPb_2$		
Na_4Sn_2	—	$AuSn_4$			
$NaSn$	$NaPb$				
$NaSn_2$	—				
	Na_2Pb_2				

Da Kupfer und Zinn eine Reihe von Verbindungen miteinander eingehen, so wäre etwas Ähnliches auch bezüglich des Verhaltens von Cu zu Pb zu erwarten, nach den Angaben von HEYCOCK und NEVILLE und ROBERTS AUSTEN bilden aber Blei und Kupfer keine Verbindung, es liegt hier der Fall unvollkommener Mischbarkeit der beiden flüssigen Metalle vor.

Ferner bilden mit den Elementen Zn und Cd, welche einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne angehören, die Metalle Bi, Pb und Al keine Verbindungen, während Antimon und Na Verbindungen bilden. Zu derselben natürlichen Gruppe gehört das Hg, welches nach KURNAKOFF und PUSCHIN² mit Tl die Verbindung Hg_2Tl bildet, während es mit Cd nach demselben Verfasser keine Verbindung eingeht. Ferner geben Zink und Cd mit Sn keine Verbindung, während nach VAN HETEREN³ eine Sn-Hg-Verbindung existiert. Wir konstatieren hier also zwei Ausnahmen von der Regel. Noch mehr Ausnahmen sind bei den beiden analogen Elementen Sb und Bi festzustellen, wie sich aus folgender Zusammenstellung, in der die Formeln der Verbindungen, welche diese beiden Elemente mit den anderen Elementen bilden, verzeichnet sind, ergibt.

¹ *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 11.

² *Z. anorg. Chem.* 30 (1902), 86.

³ *Z. anorg. Chem.* 42 (1904), 129.

	Pb	Sn	Al	Zn	Au	Ag	Na	Mg
Sb	0	0	AlSb	ZnSb Zn ₂ Sb ₂	AuSb ₃	SbAg ₃	Na ₂ Sb NaSb	Mg ₃ Sb
Bi	0	0	0	0	0	0	Na ₂ Bi NaBi	Mg ₃ Bi

Hier finden sich ebensoviel Ausnahmen von der Regel als Bestätigungen derselben, die Verbindungsfähigkeit ändert sich in der Gruppe, zu der Sb und Bi gehören, vom Sb zu Bi hin besonders stark. Es sind Anzeichen dafür vorhanden, daß bis zum vierten Gliede einer kleinen Periode die Verbindungsfähigkeit (Anzahl und Stabilität von Verbindungen) mit steigendem Atomgewicht wächst, während vom vierten Gliede an dieselbe mit wachsendem Atomgewicht abnimmt.

Die Regel, daß ein beliebiges Element entweder mit allen Elementen einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne Verbindungen bildet, oder mit keinem derselben eine Verbindung eingeht, trifft in 43 Fällen achtmal nicht zu, dabei sind alle Metalloide von der Zählung ausgeschlossen worden, würde man deren Verbindungen mitzählen, so würde sich das Resultat der Statistik erheblich günstiger gestalten. Die Ausnahmen liegen besonders auf der Seite des periodischen Systems, auf welcher bei steigendem Atomgewicht innerhalb der natürlichen Gruppe ein Übergang von metalloiden zu metallischen Eigenschaften stattfindet.

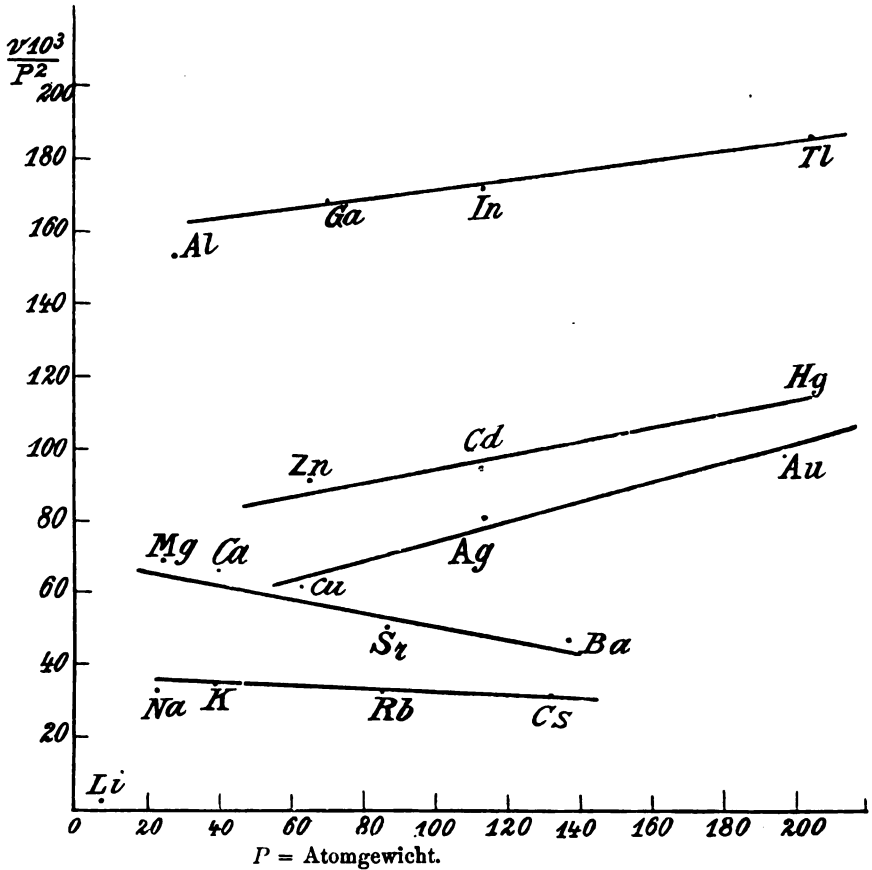
3. Den beiden obigen Regeln korrespondiert eine von KAYSER und RUNGE¹ und RYDBURG² gefundene Regel über die Spektren der Glieder einer natürlichen Gruppe.

Die Linien der Spektrallinien rücken mit wachsendem Atomgewicht in einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne nach dem roten Ende des Spektrums hin, und die Differenz ν der Schwingungszahlen einer Doppellinie sind dem Quadrate des Atomgewichtes proportional. Streng genommen, sind die Werte $\frac{\nu}{I^2}$ nicht für eine natürliche Gruppe im engeren Sinne konstant, sondern liegen, wie man aus der graphischen Darstellung Fig. 1 der Werte $\frac{\nu}{I^2}$ in Abhängigkeit vom Atomgewicht erkennt, für jede natürliche Gruppe

¹ CHWOLSON, Lehrbuch der Physik II, S. 459, 1904.

² Rapports de Congrès international de Physique II, p. 217, 1900.

im engeren Sinne auf einer geraden Linie. Dafs die Werte für Li, Na und Al von den Geraden ihrer nächst verwandten natürlichen Gruppen im engeren Sinne zum Teil erheblich abweichen, entspricht der engeren Fassung des Begriffes der natürlichen Gruppe, zu der wir auf Grund der Verbindungsfähigkeit der Elemente einer natür-



lichen Gruppe unter sich und mit anderen beliebigen Elementen gelangten.

Die Analogie im Aufbau der Spektren der Elemente einer natürlichen Gruppe hat man dahin gedeutet, dafs auch der Aufbau der Atome solcher Elemente ein ganz analoger ist. Von diesem Gesichtspunkte sind auch die Regeln über die Verbindungsfähigkeit der Elemente verständlich. Dafs sich Systeme von ganz analogem Bau gegenüber ein und demselben System gleich verhalten werden,

insofern als sie sich alle entweder mit dem fremden System verbinden oder alle mit demselben nicht verbinden werden, erscheint plausibel.

Analog aufgebaute Atome werden sich untereinander nicht verbinden, wenn die Atome ein und desselben Elementes unter sich keine Verbindungsfähigkeit besitzen. Das trifft bei den Edelgasen und den Metallen, welche als Gase vielfach einatomig sind, zu. Daher geben auch ganz analog gebaute Atome verschiedener Metalle untereinander keine Verbindungen. Bei den Metalloiden, deren Atome sich untereinander verbinden, treten auch Verbindungen unter den Elementen einer natürlichen Gruppe auf.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. März 1906.

Über quantitative Bestimmung von Cyanaten neben Cyaniden.

Von

WILHELM WILD.

In Gemischen von Cyanaten und Cyaniden macht die Bestimmung der letzteren keine Schwierigkeit; sie erfolgt zweckmäßig durch Titration mit Silberlösung nach VOLHARD oder LIEBIG; dagegen herrscht über die Bestimmung der Cyanatgehalte unter den verschiedenen Bearbeitern dieses Gegenstandes keine Übereinstimmung.

Die hierfür vorgeschlagenen Methoden lassen sich in zwei Gruppen teilen, deren erste auf der Ausfällung des Cyanats in neutraler Lösung mittels Silbernitrat, sowie der Löslichkeit des Silbercyanats in verdünnten Säuren beruht, während die Methoden der zweiten Gruppe auf der Überführung der Cyansäure in Ammoniak Kohlensäure basieren.

Zur ersten Gruppe gehören die Verfahren von FELDTMANN und BETHEL¹ sowie von VICTOR², zur zweiten Gruppe das Verfahren von EWAN³, während das Verfahren von MELLOR⁴ eine Mittelstellung einnimmt, indem es sowohl die Ausfällung von Silbercyanat, als auch die Überführung des Cyanats in Kohlensäure und Ammoniak verlangt.

EWAN folgerte aus seiner Untersuchung, daß allgemein die auf Ausfällung von Silbercyanat beruhenden Methoden unbrauchbar seien, weil die Löslichkeit des Silbercyanats in reinem Wasser zu groß sei (0.006 g in 100 ccm H₂O von 12°).

Freilich ist auch die von EWAN befürwortete Methode der Überführung der Cyansäure in Ammoniak und Kohlensäure und Be-

¹ *Proceed of the Chemical and Metallurgical Society of South Africa* 1, 174.

² *Z. anorg. Chem.* 40, 462.

³ *J. Soc. Chem. Ind.* 23, 244.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 40, 17—21.

stimmung der letzteren wenig genau, da seine eigenen Analysen mehrere Prozent Abweichung aufweisen.

Zur Prüfung des Einwandes von EWAN bestimmte ich zunächst die Löslichkeit des Silbercyanats in Wasser in der Weise, daß frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Silbercyanat acht Stunden mit reinem Wasser geschüttelt wurde; in der filtrierten Lösung wurde der Silbergehalt mit $\frac{1}{100}$ n. Rhodanammonium nach VOLHARD titriert.

Bei 22° C lösen 100 ccm Wasser 0.0075 g Silbercyanat, also, in Übereinstimmung mit EWAN, eine beträchtliche Menge. Die Löslichkeit ist größer als die des Silberchromats; durch Zusatz von Kaliumchromat zur klaren Lösung wird eine deutliche Fällung von Silberchromat hervorgerufen.

VICTOR¹ hat konstatiert, daß die Methode von FELDTMANN und BETHEL, nämlich Titration von Alkalicyanat in neutraler Lösung mit Silbernitrat unter Zusatz von Kaliummonochromat als Indikator keine scharfen Resultate gibt. Nach obigem leuchtet ihre Unbrauchbarkeit ein.

Anfänglich fällt dabei allerdings reinweißes Silbercyanat aus. Die Ausscheidung von Silberchromat beginnt aber, selbst wenn noch so wenig Kaliumchromat zugesetzt wurde, lange bevor alles Cyanat ausgefällt ist, und der Cyanatgehalt wird daher stets zu niedrig gefunden. Einen scharfen Punkt, bei dem die Silberchromatfällung beginnt, gibt es nicht; die Ausscheidung von Silberchromat und die Farbe des Niederschlages hängt auch von der Menge des zugesetzten Kaliumchromats ab, da natürlich auch die Löslichkeit des Silberchromats durch Kaliumchromat beeinflusst wird.

Während also für diese Methode der Einwand von EWAN zutrifft, ist derselbe nicht gerechtfertigt bei einer Methode, bei welcher die Silbercyanatabscheidung mittels eines Überschusses von Silbernitrat bewirkt wird, wie z. B. der Methode von VICTOR. Dies geht leicht aus folgender Überlegung hervor. Wenn Silbercyanat in Lösung zum großen Teil dissoziiert ist, muß es durch beträchtliche Vermehrung der Silberionen, also z. B. durch Zusatz von Silbernitrat, möglich sein, die Menge der Cyansäureionen bedeutend herabzudrücken, d. h. die Cyansäure bedeutend vollständiger auszufällen. Eine Herabdrückung der Löslichkeit auf den 10.—20. Teil würde praktisch wöllig genügen.

In der Tat wird in einer gesättigten Lösung von Silbercyanat in reinem Wasser durch Zusatz von Silbernitratlösung eine zwar

¹ *Z. anorg. Chem.* 40, 464.

schwache, aber besonders beim Durchblicken längerer Schichten unverkennbare Trübung von Silbercyanat erzeugt.

Quantitativ wurden die Verhältnisse bestimmt, indem frisch gefälltes und völlig ausgewaschenes Silbercyanat mit gemessenen Mengen $\frac{1}{50}$ n. Silbernitratlösung und soviel Wasser versetzt wurde, daß die genannte Flüssigkeitsmenge jeweils 100 ccm betrug. Nachdem acht Stunden geschüttelt war, wurden jeweils 25 oder 50 ccm der filtrierten Flüssigkeit mit $\frac{1}{100}$ n. Rhodanammonlösung unter Zusatz von Eisenoxydammonsulfat und etwas Salpetersäure titriert.

In nachstehender Tabelle ist gleich der aus den gefundenen Zahlen jeweils für die gesamten 100 ccm berechnete Verbrauch an Rhodanammon eingesetzt. Die Temperatur war stets 22° C.

$\frac{1}{50}$ AgNO ₃ ccm	H ₂ O ccm	$\frac{1}{100}$ NH ₄ CNS ccm	Überschuß ccm	Gehalt an AgCNS in 100 ccm g
0	100	5.0	5.0	0.0075
10	90	21.4	1.4	0.0021
40	60	80.4	0.4	0.0006
80	20	160.2	0.2	0.0003

Die Methode von VICTOR beruht somit auf richtiger Grundlage.

Nach derselben werden je 100 ccm einer etwa 10%igen Lösung des Cyanat-Cyanydgemischs in einem etwa 100 ccm fassenden Kölbchen mit einem Überschuß von neutraler $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{20}$ n. Silbernitratlösung versetzt, wodurch beide Cyanverbindungen als schwer lösliche Silbersalze ausfallen; es wird auf 100 aufgefällt, filtriert und eine aliquote Menge des Filtrats nach VOLHARD zurücktitriert. In einem zweiten sonst gleichen Versuch wird durch Zusatz von einigen Kubikzentimetern verdünnter Salpetersäure die Ausfällung von Silbercyanat verhindert, bzw. bereits ausgefälltes wieder gelöst, was spielend leicht geht, während Silbercyanid unlöslich bleibt. Der Mehrverbrauch an Silbernitrat beim ersten Versuch gegenüber dem zweiten entspricht dem Cyanatgehalt. Sind kohlen saure Salze zugegen, so müssen sie zuvor durch Calciumnitrat ausgefällt werden, da sonst, bei der neutralen Titration, auch Silberkarbonat ausfallen würde.

Karlsruhe, Chem. Laboratorium der techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Januar 1906.

1

1

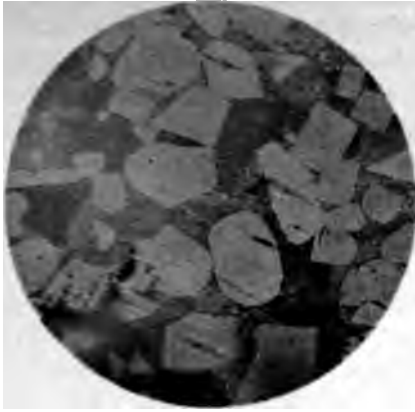


Fig. 1. 1,1% Ni. + 98,9% Sb.
65fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO_3 .

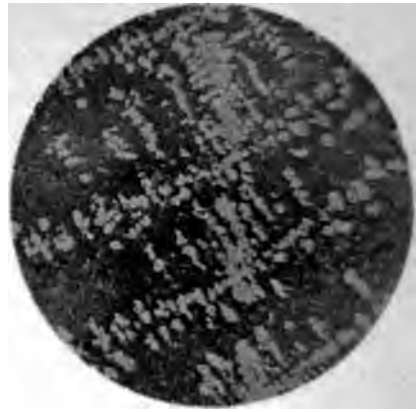


Fig. 2. 5,4% Ni. + 94,6% Sb.
65fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO_3 .

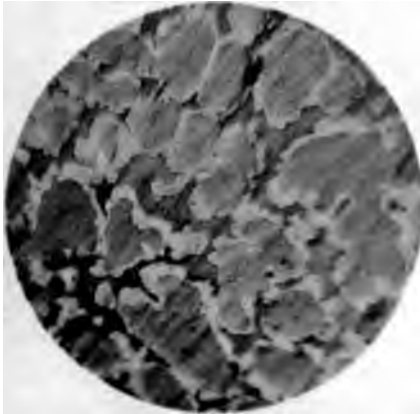


Fig. 3. 22,25% Ni. + 77,75% Sb.
190fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO_3 .



Fig. 4. 41,5% Ni. + 58,5% Sb.
65fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO_3 .

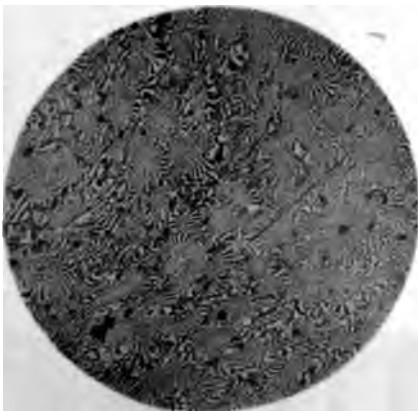


Fig. 5. 47,80% Ni. + 52,20% Sb.
65fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO_3 .



Fig. 6. 50,4% Ni. + 49,6% Sb.
190fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO_3 .



Fig. 7. 55,12% Ni. + 44,88% Sb.
Bei gewöhnlichen Bedingungen abgekühlt.
65fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO₃.

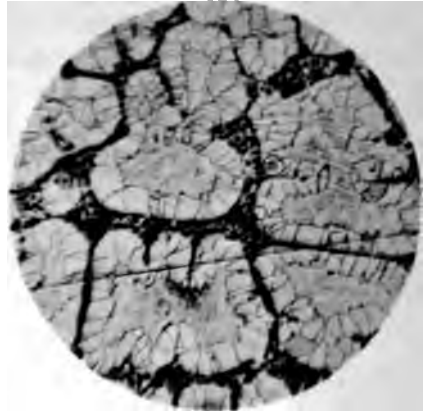


Fig. 8. 60% Ni. + 40% Sb.
145fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO₃.

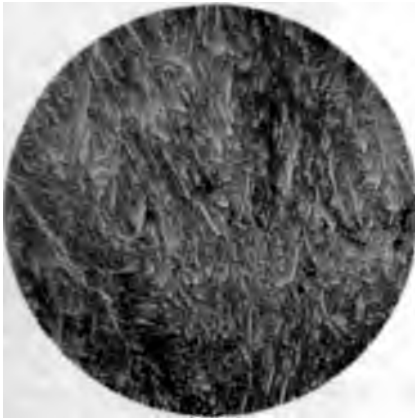


Fig. 9. 65,21% Ni. + 34,79% Sb.
Abgeschreckt.
190fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO₃.

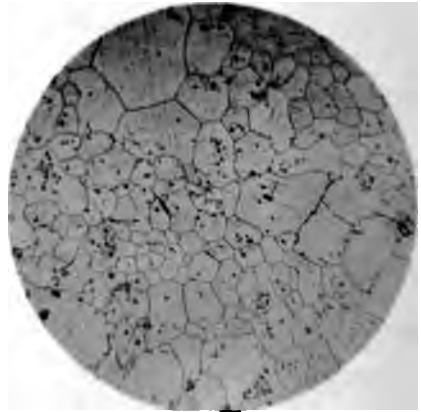


Fig. 10. 65,21% Ni. + 34,79% Sb.
Sehr langsam abgekühlt.
190fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO₃.

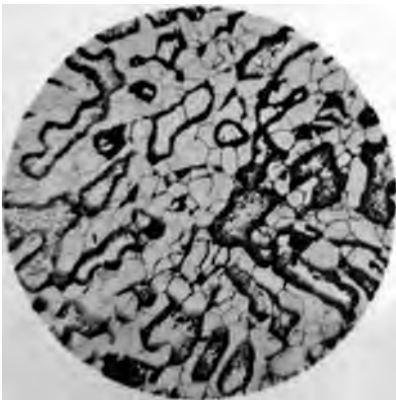


Fig. 11. 70% Ni. + 30% Sb.
190fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO₃.

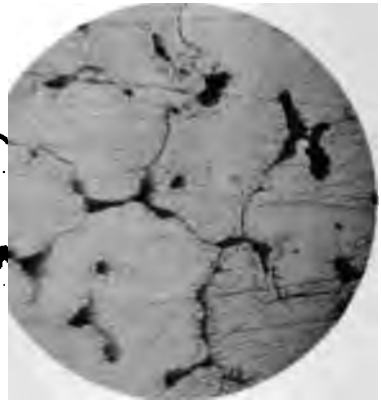
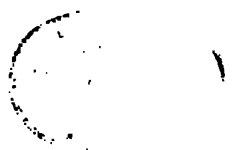


Fig. 12. 90% Ni. + 10% Sb.
190fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO₃.



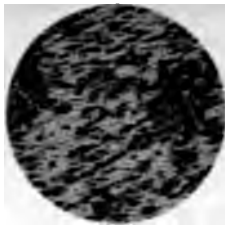


Fig. 1.
55% Cd. 45% Mg.
50 fache Vergrößerung.

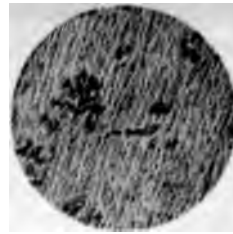


Fig. 2.
55% Cd. 45% Mg.
50 fache Vergrößerung.
Besonders langsam abgekühlt.



Fig. 3.
80% Cd. 20% Mg.
50 fache Vergrößerung.

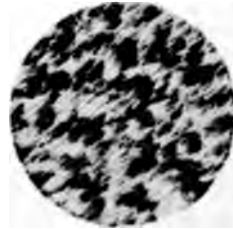


Fig. 4.
80% Cd. 15% Mg.
50 fache Vergrößerung.



Fig. 5.
50% Zn. 50% Mg.
100 fache Vergrößerung.

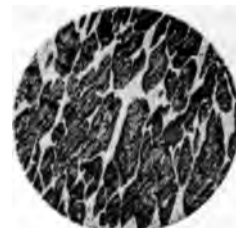


Fig. 6.
80% Zn. 10% Mg.
30 fache Vergrößerung.



Fig. 7.
95% Bi. 5% Mg.
50 fache Vergrößerung.



Fig. 8.
90% Sb. 10% Mg.
100 fache Vergrößerung.

rube.

Vorleser von Leonaid Voss in Hamburg (und Leipzig).



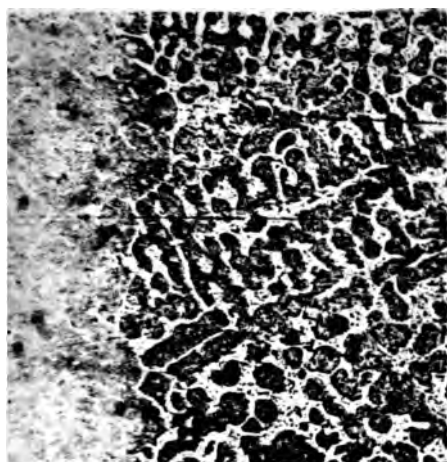


Fig. 1.
Si. = 4,7 Atompr., Ni. = 95,3 Atompr.,
35fache Vergrößerung.
Abgeschreckt.



Fig. 2.
Si. = 17,2 Atompr., Ni. = 82,8 Atompr.,
35fache Vergrößerung.



Fig. 3.
Si. = 20,2 Atompr., Ni. = 79,8 Atompr.,
70fache Vergrößerung.

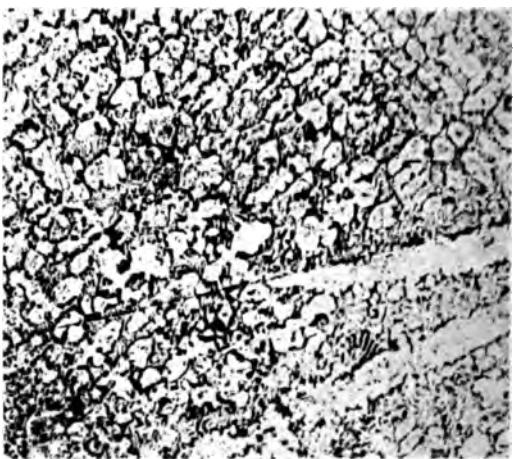


Fig. 4.
Si. = 22,6 Atompr., Ni. = 77,4 Atompr.,
35fache Vergrößerung.

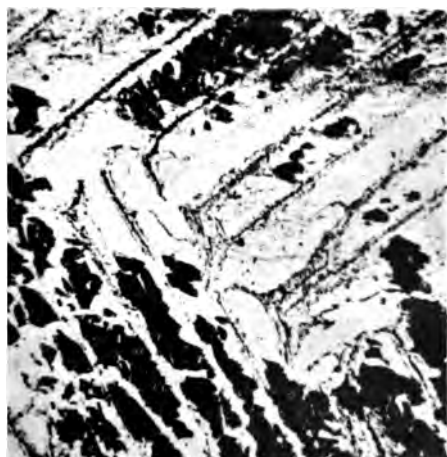


Fig. 5.
Si. = 24,8 Atompr., Ni. = 75,2 Atompr.,
90fache Vergrößerung.

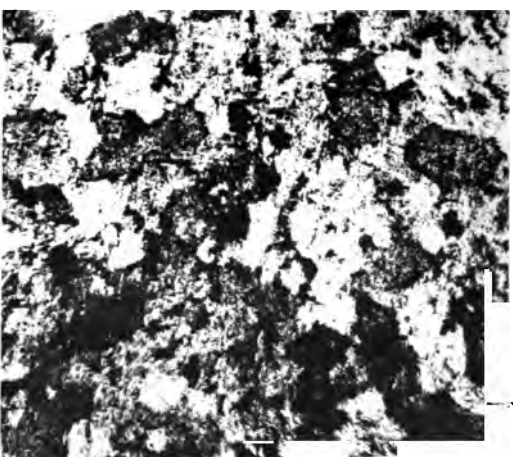


Fig. 6.
Si. = 26,1 Atompr., Ni. = 73,9 Atompr.,
120fache Vergrößerung.

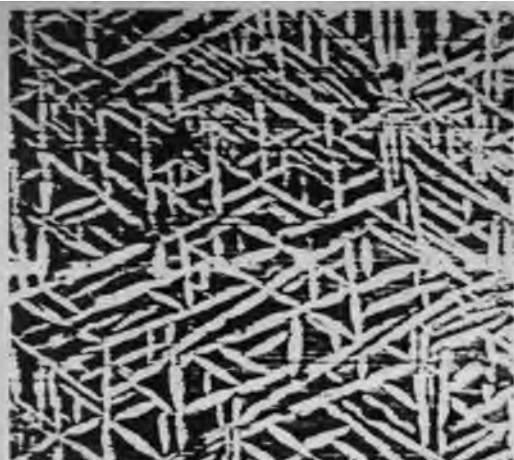


Fig. 7.
Si. = 34,6 Atompr. Ni. = 65,4 Atompr.
70fache Vergrößerung.
Langsam abgekühlt.

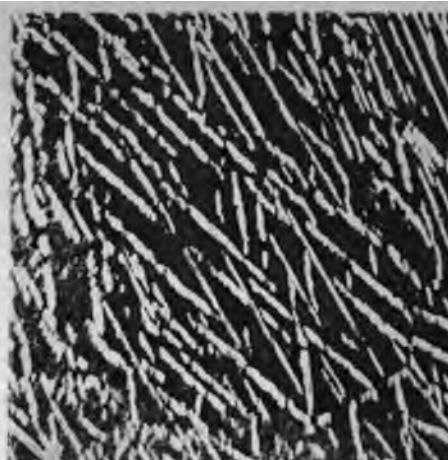


Fig. 8.
Si. = 35,6 Atompr. Ni. = 64,4 Atompr.
70fache Vergrößerung.
Langsam abgekühlt.

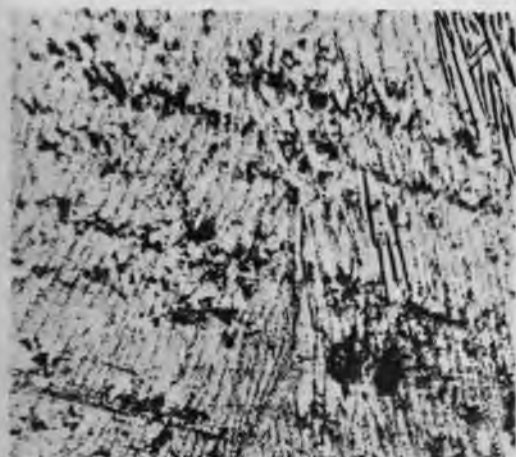


Fig. 9.
Si. = 38,9 Atompr. Ni. = 61,7 Atompr.
70fache Vergrößerung.
Langsam abgekühlt.

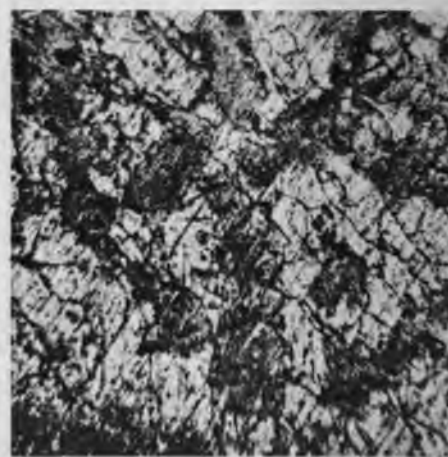


Fig. 10.
Si. = 43,4 Atompr. Ni. = 56,6 Atompr.
200fache Vergrößerung.
Langsam abgekühlt.

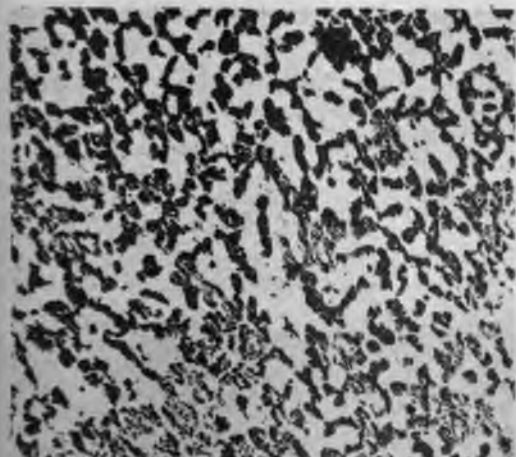


Fig. 11.
Si. = 43,4 Atompr. Ni. = 56,6 Atompr.
70fache Vergrößerung.

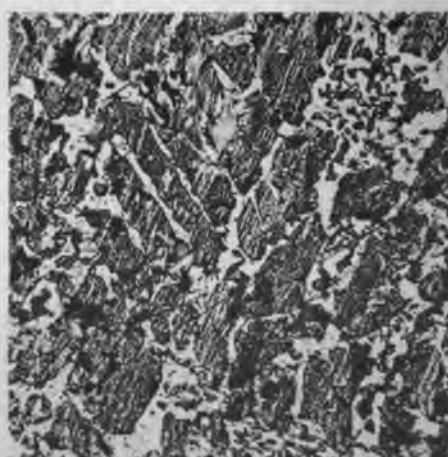
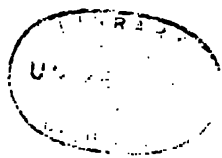


Fig. 12.
Si. = 45,1 Atompr. Ni. = 54,9 Atompr.
70fache Vergrößerung.



Die Absorptionsverbindungen.

9. Abhandlung.

Über den Unterschied zwischen Hydraten und Hydrogelen und die Modifikationen der Hydrogele (Zirkonsäure und Metazirkonsäure).

Von

J. M. VAN BEMMELIEN.

Vor einiger Zeit habe ich die Wahrscheinlichkeit betont¹, daß die durch RUDOLF RUEB bereitete und beschriebene Metazirkonsäure, welche er als ein Isomeres der Zirkonsäure betrachtet, kein Isomeres im gewöhnlichen Sinne ist, sondern eine Modifikation der Zirkonsäure im kolloidalen Zustande (Hydrogel). Nach dieser Ansicht muß das Hydrogel von ZrO_2 eine ununterbrochene Reihe von Modifikationen bilden können, welche sämtlich zur Metazirkonsäure gehören; anders gesagt: die Metazirkonsäure ist Zirkonsäure-Hydrogel in einem weniger oder mehr fortgeschrittenen Stadium der Modifikation. Dasselbe habe ich früher bei Zinnsäure und Metazinnsäure gefunden², und ist später durch VIGNON und vor kurzem durch BIRON³ bestätigt.

Diese Änderung oder Modifikation kann die Zirkonsäure erfahren im Zustande von Sol, von Gel, und auch in wässriger Salzlösung, weil diese hydrolysiert sind. Es ist nun die Frage:

Entsteht durch die Modifikation ein Gemisch von zwei bestimmten chemischen Verbindungen, welche eine konstante Zusammensetzung haben und einer chemischen Formel entsprechen (z. B. $ZrO_2 \cdot H_2O$ und $3ZrO_2 \cdot 2H_2O$), und wovon die erste beim fortschreitenden

¹ *Z. anorg. Chem.* 45, 83.

² *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 7 (1888), 87.

³ *Chem. Centrbl.* 1905 I, 142.

Prozesse abnimmt, indem die zweite zunimmt, so daß schliesslich alle Zirkonsäure $ZrO_2 \cdot H_2O$ in Metazirkonsäure umgesetzt wäre — oder: erhält jedes Teilchen Zirkonsäure (Hydrosol- oder Hydrogel) während des Prozesses eine Reihe Modifikationen, so daß die chemische Zusammensetzung sich fortwährend ändert, und in keinem Stadium des Prozesses einer chemischen Formel entspricht?

Bei einer hydrolysierten Salzlösung kann auch die umgekehrte Wirkung stattfinden, weil die freigewordene Säure wieder einige modifizierte Teilchen in Zirkonsäure zurückverwandelt; in diesem Falle können nicht in jedem Augenblick alle Teilchen im selben Stadium der Modifikation sich befinden.

Es kam mir darum erwünscht vor, die Zusammensetzung des Hydrogels von ZrO_2 in verschiedenen Stadien der Modifikation, unter verschiedenen Dampfdrücken und bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen, und dabei nachzuspüren, ob sich dabei auch ein chemisches Hydrat von konstanter Zusammensetzung bildet. Die Hydrosols und Hydrogels sind ja, meiner Ansicht nach, keine chemischen Verbindungen mit Wasser (Hydrate), sondern Absorptionsverbindungen¹, die von Dampfdruck und Temperatur kontinuierlich abhängig sind. Auch bleibt es die Frage, ob ein Kolloid ein Hydrogel eines Oxyds oder eines Hydroxyds (= Hydrat) ist, wie ich immer betont habe.

Die Beantwortung dieser Fragen hängt zusammen mit unseren Ansichten über den Unterschied zwischen wahren Hydraten und Hydrogels, im allgemeinen zwischen chemischen Verbindungen und Absorptionsverbindungen. Es sei mir erlaubt auf diesen Unterschied bei dieser Gelegenheit noch einmal zurückzukommen, obgleich obige Fragen durch die folgende Untersuchung noch gar nicht erledigt sind.

Die Zirkonsäure.

Die frisch bereitete Lösung von Zirkonkarbonat in Salzsäure wurde mit Ammoniak im Übermaß versetzt und der Niederschlag mit viel Wasser durch dekantieren ausgewaschen. Nach dem Abtropfen des Gels auf einem Filter enthielt dieser ± 150 Mol. H_2O (95 %) und nach dem Trocknen an der Luft noch ± 6 Mol. H_2O (47 %).

¹ Siehe über die von mir angenommenen Absorptionsverbindungen meine früheren Abhandlungen; zuletzt in *Z. anorg. Chem.* 36 (1903), 381.

Die Zusammensetzung des Gels bei der Entwässerung, Wiederwässerung und Wiederentwässerung ($\pm 15^\circ$) unter verschiedenen Dampfdrucken fand ich wie folgt:

Tabelle 1.

Ver- such		Dampfdruck in mm Hg	12'	Luft ¹	9	8	6	4	2	Über Schwefels.
Ia	Ent- wässerung	Mol. H ₂ O auf 1 Mol. ZrO ₂	→	6 ³	6 ¹	5 ⁵	5 ⁰	4 ³	3 ⁰	2.7
Ib	Wieder- wässerung	„	4 ⁶	←	4 ⁰	3 ⁰	3 ³	3 ⁶	3 ³	←
Ic	Wiederent- wässerung	„	→	4 ⁰					→	2.7

Der Wassergehalt bei höheren Temperaturen betrug in 3 Versuchen, wobei die Entwässerung langsam stattfand, erst an der Luft nachher über Schwefelsäure zunehmender Stärke während 3—4 Wochen:

Tabelle 2.

(Versuch II—VI.)

		Über Schwefels. 65°	80°	100—110°	140°	200°	260 bis 280°	Über 280° ²	Glüh- hitze
Entwässern	Mol. H ₂ O auf 1 Mol. ZrO ₂	2.7	± 2.0	1.9—1.6(4)	0.98 1.08 0.98	— 1.0 0.98	0.7—0.6	0.6—0.2(4)	0
iederwässern n der Luft	„	↓ 3.9		↓ 2.7 (3)	↓ 2.0(2) 2.1		↓ 1.8		↓ 0.08
iederwässern ber Wasser	„	↓ 4.6							↓ 0.6

(2) (3) (4) Zahl der Versuche.

¹ Der Wasserdampfdruck der Zimmerluft beträgt gewöhnlich 8—10 mm, im Mittel also 9 mm Quecksilber.

² Erhitzung in einem Platintiegel, auf Kupferdrahtgewebe gestellt, über einem Argandbrenner. Die Flamme wurde erst sehr niedrig gestellt (Temperatur des Tiegels nicht über 300°), nachher allmählich höher. Dadurch wurde z. B. erhalten:

Bei 300° im Thermostat war die Zusammensetzung 0.7 H₂O erreicht.

Erster Stand: 0.7 H₂O (also nicht über 300°)

Zweiter Stand: 0.58 H₂O

Dritter Stand: 0.43 H₂O

Vierter Stand: 0.25 H₂O

Fünfter Stand: 0.18 H₂O.

Als das Hydrogel in einer geschlossenen Flasche ein halbes Jahr alt geworden war, wurden etwas höhere Zahlen erhalten, nämlich $1.3\text{H}_2\text{O}$ bei 140° und $1.16\text{H}_2\text{O}$ bei 160° . Zu Versuch VII wurde über Schwefelsäure entwässert, im Versuch VIII sogleich bei 100° .

Ver- such		15° über Schwefels.	104°	140°	160°	200°	260°	290°	± 300° und höher*
VII	Mol. H_2O	3.2	1.8	—	1.16	1.07	0.8	0.7	0.7—0.18
VIII	Mol. H_2O	—	1.8 ^o	1.3		0.97	0.8	0.7	0.7—0.16

* noch nicht zur Glühhitze.

Die Vorgeschichte des Gels hat also einigen Einfluss auf den Wassergehalt bei einer bestimmten Temperatur. Aus diesen Versuchen ergibt sich:

Die kolloidale Zirkonsäure, bereitet wie oben beschrieben, verhielt sich wie ein Gel bis zu einer Temperatur von $\pm 130^\circ$. Ihr Wassergehalt ist kontinuierlich vom Dampfdruck und von der Temperatur abhängig. Die große Menge Wasser, die das Gel bei der Entwässerung verliert, kann man ganz oder größtenteils als Absorptionswasser (Gelwasser) betrachten.

Das Gel gehört zu den nicht reversiblen Gels, die nach der Entwässerung nicht wieder in Wasser aufquellen (wie Gelatine, Agar usw.), sondern noch ein beschränktes Absorptionsvermögen behalten¹. Bei der Entwässerung wird der Bau des Gels fortwährend geändert, denn sein Absorptionsvermögen hat nach jeder Dampfdruckerniedrigung und jeder Temperaturerhöhung abgenommen, wie die Zahlen der Wiederwässerung in Tab. 1 und 2 anzeigen.

Indem bei Entwässerung der Dampfdruck von 9 mm bis 0 mm und der Gehalt von 6^1 — $2.7\text{H}_2\text{O}$ abnimmt, nimmt bei Wiederwässerung unter einem von 0 mm bis 9 mm Dampfdruck der Gehalt von 2.7 nur bis 4.0 zu (Tab. 1). Nach der Erhitzung bei darauffolgenden höheren Temperaturen, von 15° bis Glühhitze, nehmen die Zahlen der jedesmaligen Wiederwässerung an der Luft ab von $3.9\text{H}_2\text{O}$ bis Null (Tab. 2). Diese Abnahme kann allein erklärt werden durch eine Änderung im kolloidalen Bau, wodurch die Absorptionskräfte an der Oberfläche oder in den kleinen Hohlräumen des Gewebes abnehmen.

¹ Wie im allgemeinen die anorganischen Gels z. B. die Hydrogels von BeO , SnO_2 , Al_2O_3 usw.

Ist das frische Gel langsam bei $\pm 15^\circ$ entwässert, so wird der Wasserverlust nachher bei $\pm 140^\circ$ unbedeutend und bleibt es bis 200° und etwas darüber. Der Wassergehalt wird also zwischen diesen Temperaturgrenzen über eine Strecke von reichlich 60° annähernd konstant und entspricht der chemischen Formel $ZrO_2 \cdot H_2O$. Als jedoch das Gel ein halbes Jahr alt geworden war, scheint dabei wieder eine Modifikation stattgefunden zu haben, denn der Gehalt von $1 H_2O$ wurde erst bei etwas höherer Temperatur als 140° erhalten.

BERZELIUS und PAYKULL haben auch nach dem Trocknen auf 100° ein Molekül H_2O gefunden. Die älteren Bestimmungen geben allen ungewisse Zahlen für den Wassergehalt¹.

RUER² bereitete die Zirkonsäure auf dieselbe Weise wie oben beschrieben (S. 126). Er bekam jedoch beim Trocknen über Schwefelsäure und bei 100° einen kleineren Gehalt als ich.

	Über Schwefels.	100°	110°	$\pm 140-200^\circ$	
RUER	1.3	1.03			
v. B.	2.7	1.9	1.6	1.0	Frisches Gel
v. B.	3.2		1.7	1.3—1.0	Gel $\frac{1}{2}$ Jahr alt

¹ In der Literatur kommen die folgenden Angaben vor:

Analysiert ist immer der gallertartige Niederschlag aus einer Salzlösung durch Ammoniak erhalten. Die ältesten Bestimmungen sind von KLAPROTH $33\% = 2.95 H_2O$, und DAVY $20\% = 1.7 H_2O$. Es ist aber unsicher, bei welcher Temperatur und wie lange sie getrocknet haben. HERMANN, *Journ. prakt. Chem.* 81 (1845), 75, fand $22.89\% = 2.02 H_2O$ nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure; PAYKULL fand dagegen durch Trocknen in vacuo $19.38\% = 1.64 H_2O$; ich erhielt über Schwefelsäure $\pm 2.8 H_2O$, und RUER $1.3 H_2O$. Diese vier so weit voneinander abweichenden Zahlen $\pm 2.8, 2.0, 1.64, 1.3$ beweisen, daß kein bestimmtes Hydrat bereitet war. Sie sind zufällige von dem verschiedenen Bau des Gels abhängige Zahlen. HERMANN hat also das Hydrat $ZrO_2 \cdot 2H_2O$ nicht bereitet.

BERZELIUS und PAYKULL haben den Niederschlag bei 100° getrocknet und, wie RUER, darin 1 Mol. H_2O gefunden:

BERZELIUS	$12.89\% = 1.01 H_2O$
PAYKULL	$13.19\% = 1.03 H_2O$
RUER	$\left\{ \begin{array}{l} 13.19\% = 1.03 H_2O \\ 13.20\% = 1.03 H_2O \end{array} \right.$
v. B.	$\left\{ \begin{array}{l} 12.6 = 0.98 \\ 12.6 = 0.98 \\ 12.8 = 1.0 \end{array} \right.$
au. $140-200^\circ$ getrocknet	

² *Z. anorg. Chem.* 43, 297.

Indem also RUBE schon bei 100° die Zusammensetzung $ZrO_2 \cdot H_2O$ bekam, erreichte ich dieselbe erst bei $\pm 140^\circ$, und in einem anderen Fall bei einer Temperatur über 140°. Auch beim Trocknen über Schwefelsäure ist der Wassergehalt sehr verschieden. Diese Differenzen lassen sich allein erklären durch die Annahme, daß der kolloidale Bau des Gels verschieden gewesen ist. Also würden wir genau die Vorgeschichte jedes analysierten Gels (von BERZELIUS, PAYKULL, RUBE) kennen müssen¹.

Ist die Zusammensetzung mit 1 Mol. H_2O bei $\pm 140^\circ$ erreicht, so bleibt diese bis $\pm 200^\circ$; bei höheren Temperaturen geht die Zersetzung wieder kontinuierlich mit der Temperaturzunahme fort. Bei $\pm 300^\circ$ ist noch 0.7—0.6 H_2O anwesend. Nach jeder Erhitzung hat das Absorptionsvermögen abgenommen, wie die Wiederwässerungszahlen in Tab. 2 ausweisen. Nach RUBE verglimmt die Zirkonsäure bei ungefähr 300° und erfährt also einen Verlust an potentielle Energie. Diese plötzliche Umsetzung unter eine bedeutende Wärmeentwicklung entspricht einer Modifikation, die verschieden ist von der Änderung des Zirkonsäure-Gels in den Metazirkonsäure-Gels. Merkwürdig ist es, daß die Zirkonsäure noch Wasser enthält, wenn sie diese Umsetzung erfährt, und dabei nicht alles Wasser verliert. RUBE fand, daß die Eigenschaft des Verglimmens gänzlich verloren geht, wenn das Wasser bis 1% ausgetrieben ist, und daß der geringste Wassergehalt, wobei sich die Glimmerscheinung noch zeigt, 1.9% beträgt. Die von mir bereitete Zirkonsäure enthielt bei $\pm 300^\circ$ etwa $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser (= 7%) und erfährt bei einer viel stärkeren Erhitzung als 300° eine plötzliche kleine Explosion. Sie wird zu einem höchst feinen Pulver auseinander gesprengt². Zwischen einem Wassergehalt von $\pm 0.4 H_2O$ (= 5.5%) und von $0.25 H_2O$ (= 3 $\frac{1}{2}$ %) fand die Explosion statt, wie in 4 Versuchen konstatiert wurde³. Es blieb also noch eine

¹ Es ist merkwürdig, daß RUBE denselben Wassergehalt bekommen hat im Gel der kalt bereitet war, als in bei Siedehitze bereiteten Gel. Hier müßte auch die Vorgeschichte genau bekannt sein.

² Die Operation wurde darum in einem geschlossenen Tiegel ausgeführt. Die Explosion war nicht so heftig, daß für einen Gewichtsverlust zu fürchten war

* Versuch	Wassergehalt	
	vor der Umsetzung	nach der Umsetzung
I	0.50 H_2O	0.25 H_2O
II	0.51 H_2O	0.18 H_2O
III	0.46 H_2O	0.22 H_2O
IV	0.43 H_2O	0.18 H_2O

Menge von $\pm 0.3\text{H}_2\text{O}$ in der Substanz zurück, die erst bei Glühhitze ausgetrieben wurde.

Wie können wir uns die Entwässerung der Zirkonsäure vorstellen?

Die Zirkonsäure ist im Zustande eines Hydrogels bereitet. Nun ist ein Hydrogel ein Übergangszustand zwischen einer Flüssigkeit (in casu Wasser), die einen zweiten Komponent gelöst hat, und einer amorph-festen Substanz¹, die beide Komponenten enthält. Der zweite Komponent ist hier ZrO_2 oder ein Hydroxyd (ein wahres Hydrat) von ZrO_2 . Ich betrachte die Gels als Absorptionsverbindungen, um damit anzudeuten, 1. dafs sie durch die Wirkung von anderen (kapillaren) Kräften entstehen, als durch chemische Kräfte, welche die chemischen Verbindungen bilden und anderen Gesetzen gehorchen, 2. dafs sie also nicht chemisch homogen sind und nicht aus Atomen oder Molekülen nach einfachen Äquivalentverhältnissen zusammengesetzt sind, 3. dafs ihre Bildung Analogie besitzt mit der Absorption von Gasen in Flüssigkeiten oder in porösen Körpern, mit der Absorption von Farbstoffen in Geweben usw.

Nun ist es die Frage, ob das Hydrogel von ZrO_2 eine Absorptionsverbindung vom Oxyd oder vom Hydroxyd ist; ob man also neben Gelwasser noch Hydratwasser in demselben annehmen muß. Wir wissen noch zu wenig vom Bau der Kolloiden, vom Wesen der Absorptionskräfte, von der Konstitution der Absorptionsverbindungen, bei verschiedenen Temperaturen, um diese Frage mit einiger Gewifsheit zu beantworten. Ob ein Hydrat $\text{ZrO}_2\text{H}_2\text{O}$ (oder mit mehreren Mol. H_2O) im Hydrogel ursprünglich anwesend ist, oder ob es bei der Entwässerung sich daraus bilden kann, ist uns unbekannt, wenn auch nicht wahrscheinlich. Doch können wir sicher annehmen, dafs das Hydrogel von ZrO_2 wie alle Hydrogels, viel Gelwasser enthält, welches absorptiv gebunden ist. Denn mit einem Gehalt von 6.1, 5.5, 5.0, 4.1, 3, $2.7\text{H}_2\text{O}$ bildet er Gleichgewicht mit den Dampfdrucken von 9, 8, 6, 4, 2 mm (Quecksilber) bei 15° und ist also kontinuierlich vom Dampfdruck abhängig (Tab. 1).

Doch lehrt die Tab. 2, dafs zwischen bestimmten höheren Temperaturgrenzen eine annähernd konstante Zusammensetzung erhalten wird,

¹ Also nicht eine kristallinische Substanz. Ich unterscheide immer kristallinisch fest von amorph fest. In der letzten Zeit wird oft das Wort fest, ohne Zusatz, auf kristallinische Körper beschränkt, und die Bedeutung des Wortes dadurch geändert, was immer sehr unwünschlich ist.

nämlich $ZrO_2 \cdot H_2O$. Diese Temperatur ist jedoch von der Vorgeschichte des Gels und also von dessen kolloidalen Bau abhängig, sonst könnte sie nicht $\pm 40^\circ$ und mehr bei den Versuchen von BERZELIUS, PAYKULL, RUEB und von mir verschieden gefunden sein. Obgleich diese Zusammensetzung einer chemischen Formel entspricht, sind wir dann auch noch nicht berechtigt, diese Verbindung ohne mehr zu den echten Hydraten zu rechnen. Das Molekül Wasser kann: entweder ursprünglich stärker gebunden gewesen sein als das Gelwasser — oder bei der Entwässerung von Gelwasser in Hydratwasser übergegangen sein — oder dieses eine Mol. Wasser ist nicht chemisch als Hydratwasser, sondern auf eine uns noch unbekannte Weise an ZrO_2 gebunden.

In dieser Beziehung ist es vom Gewicht, daß die fortgesetzte Untersuchung das folgende gelehrt hat: Ein Hydrogel, daß bei der Entwässerung zwischen bestimmten Temperaturen eine konstante (oder annähernd konstante) Zusammensetzung bekommen hat, welches der chemischen Formel eines Hydroxyds entspricht, hat dadurch noch nicht den Bau und die Eigenschaften des ursprünglich kristallinisch gebildeten Hydroxyds bekommen.

Die kristallinischen Hydrate, von $BeOH_2O$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ z. B., verlieren kein Wasser über Schwefelsäure und absorbieren kein Wasserdampf im damit gesättigten Raum. Sie sind beständig respekt. bis 200° und 170° . Sie absorbieren keine Salze aus Salzlösungen¹.

Dagegen: Das Hydrogel von BeO , wenn es bei 180° die Zusammensetzung $BeOH_2O$ bekommen hat, und das Hydrogel von Al_2O_3 ,² wenn es durch langes Stehen unter Wasser die Zusammensetzung

¹ *Journ. prakt. Chem.* 26 (1882), 237; *Recueil* 7 (1888), 84.

In 100 ccm Wasser gelöst	Durch 100 mg-Mol. Beryll oxyd absorbiert	
	Amorph-Koll.	Kristallin. Hydrat
10 mg-Mol. K_2SO_4	0.5 mg-Mol. K_2SO_4	nichts
25 mg-Mol. K_2SO_4	0.9 mg-Mol. K_2SO_4	„

Aus 100 ccm Lösung mit 25 mg-Mol. K_2SO_4 absorbierte 100 mg-Mol. kristallinisches Aluminiumoxydhydrat nichts.

² Ich fand, daß Hydrogel von MgO über Schwefelsäure getrocknet die konstante Zusammensetzung $MgOH_2O$ bis 350° bekommt, *Journ. prakt. Chem.* 26 (1882), 238, und daß das Hydrogel von Al_2O_3 , welches längere Zeit unter Wasser gestanden hat, und darnach über Schwefelsäure getrocknet ist, die konstante Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ bekommt bis $\pm 170^\circ$, *Recueil trav. chim. Pays-Bas* 7 (1888), 76.

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bekommen hat, absorbieren noch immer Wasserdampf, und zwar in Abhängigkeit von Dampfdruck und Temperatur. So enthalten sie danach wieder Absorptionswasser. Auch absorbieren beide Salz aus Salzlösungen¹.

Sie haben also ihr Absorptionsvermögen, wobei kapilläre Kräfte ohne Zweifel im Spiele sind, nicht verloren. Auch verhalten sie sich bei Erhitzung auf höhere Temperaturen auf eine andere Weise als die kristallinen Hydrate. So z. B. wird die kolloidale Alaunerde, welche lange unter Wasser gestanden hat, bei einer viel niedrigeren Temperatur zersetzt als die kristallinische². Man kann also nicht behaupten, daß die amorphen Substanzen, welche aus dem Hydrogel entstanden sind, den kristallinen Hydraten in ihre Zusammensetzung gleich geworden sind und denselben Bau bekommen haben, sobald sie derselben Formel entsprechen, oder besser gesagt, sobald sie einen gleichen Wassergehalt bekommen haben. Sie sind also nicht identisch.

Auf diese Verschiedenheit in Bau und Eigenschaften ist früher nie acht gegeben. Sie weisen jedoch auch (nach meiner Ansicht) auf die Differenz zwischen chemisch gebundenem Hydratwasser und Wasser, welches unter der Wirkung von Kapillarkräften (wenigstens teilweise) absorbiert ist. Es kommt mir erwünscht vor, daß näher untersucht wird, inwiefern solche Verbindungen, die vielleicht als Pseudo-Hydrate zu betrachten sind, mit amorph-festen Lösungen übereinkommen.

¹ S. Anmerk. 1, S. 132.

² Zusammensetzung bei höheren Temperaturen. Die Zersetzung der amorphen fängt schon an unter 100°, der kristallinen erst zwischen 160° und 170°.

	amorph	kristallinisch
15°	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
100°	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.9\text{H}_2\text{O}$	"
115°	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$	"
140°	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	"
160°	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$	"
170°	—	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.9\text{H}_2\text{O}$
180—200°	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.2—1.8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.7—2.2\text{H}_2\text{O}$
220—225°	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$	
240—256°	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
280—320°	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$

Auch das Hydrogel von ZrO_2 , welches bei $\pm 140^\circ$ die Zusammensetzung $ZrO_2 \cdot H_2O$ bekommen und bis $\pm 200^\circ$ behalten hat, hat sein Absorptionsvermögen noch nicht verloren. Es absorbierte schon aus der Luft noch reichlich 1 Mol. H_2O (siehe Tab. 3). Es hat also noch einen kolloidalen Bau behalten. Das kristallinische Hydrat, falls es bereitet wäre, würde einen anderen Bau besitzen.

Umgekehrt, wenn ein kristallinisch-chemisches Hydrat, wie z. B. $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $BeOH_2O$ usw. (die zwischen weiten Temperaturgrenzen beständig sind) bei einer gewissen Temperatur zersetzt und dabei amorph wird, dann wird es im Gange seiner weiteren Entwässerung und in seinen Eigenschaften denen des getrockneten Hydrogels ähnlich. Sein Wassergehalt nimmt kontinuierlich mit der Temperaturzunahme¹ ab und es bekommt ein Absorptionsvermögen für Wasserdampf². Sein Bau muß also ein amorpher sein und dem der festen Lösungen ähnlich.

¹ Siehe oben S. 133 und die Tabelle 18 in meiner 3. Abhandlung. *Z. anorg. Chem.* 18 (1898), 146. Zusammensetzung vom Hydrogel und vom kristallinischen Hydrat von BeO und von Al_2O_3 bei höheren Temperaturen.

Nach Erhitzung zu einer Temperatur von	Hydrogel		Kristallin. Hydrat	
	Initealer Gehalt	Gehalt in gesättigt. Wasserdampf b. 15°	Initealer Gehalt	Gehalt in gesätt. Wasserdampf b. 15°
Berylloxyd				
15°	1.47 H_2O	3.5 H_2O	1.0	1.0
18°	1.0 H_2O	1.8 H_2O	1.0	1.0
220°	0.54 H_2O	1.8 H_2O	0.5	1.5
$220-280^\circ$	0.36 H_2O	1.6 H_2O	0.14	1.2
Glühhitze	0.00 H_2O	1.1 H_2O	0.00	0.07
Aluminiumoxyd				
15°	4.4 H_2O	5.8 H_2O	3.0	3.0
170°	1.8 H_2O	4.2 H_2O	3.0	3.0
Kurze Glühhitze	0.06 H_2O	3.0 H_2O	0.05	3.75
Stärkere und längere Glühhitze	0.00 H_2O	1.6 H_2O		

Wie man sieht, hat das Hydrogel von BeO sein Absorptionsvermögen behalten, als es bei 180° die Zusammensetzung $BeO \cdot 1H_2O$ bekommen hat, denn es absorbiert in gesättigtem Wasserdampf bei 15° noch 0.8 H_2O . Das kristallinische Hydrat, das kein Absorptionsvermögen besitzt, hat dieses bekommen, nachdem es bei 200° zersetzt ist. Der Wassergehalt betrug bei 220° 0.5 H_2O , bei 280° 0.14 H_2O und stieg durch Absorption wieder auf 1.5 und 1.2 H_2O . Nach starker Glühhitze war das Absorptionsvermögen vernichtet. (Siehe über

Den Vorgang der Entwässerung des Hydrogels und der amorph gewordenen kristallinen Hydrate bei höheren Temperaturen können wir uns noch gar nicht befriedigend erklären. Die Zirkonsäure beträgt sich bei einer Erhitzung über 200° (wie es auch der Fall ist bei den Hydrogels von Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SnO_2 , BeO usw., wenn diese auf höhere Temperaturen erhitzt werden) wie eine amorphe Substanz, die durch eine steigende Hitze kontinuierlich in seinem Bau modifiziert (Zunahme in Dichte) und wasserärmer wird. Man hat das früher durch die Hypothese zu erklären gesucht, daß die Substanz bei jeder Temperatur ein verschiedenes Gemisch von chemischen Hydraten war, welche bei weiterer Zersetzung niedriger und niedriger wurden, doch immer noch einer chemischen Formel entsprachen, — oder durch die Hypothese, daß das Oxyd sich allmählich polymerisierte, und daß dieses Polymer jedesmal mit einem Mol. Wasser eine chemische Verbindung bildete¹. Auf diese Weise wurde eine große Menge sogenannte Pyrohydrate von Säuren und Basen angenommen. Diese Hypothese ist mir immer unwahrscheinlich vorgekommen. Es scheint mir auf unserem jetzigen Standpunkte noch immer erwünschter, die Hydrogels bei höheren Temperaturen als amorphe-feste Lösungen zu betrachten, und nicht als Pyrohydrate. Als feste Lösungen sollten es Verbindungen (keine chemische) sein, die das Wasser in unbestimmten Verhältnissen enthalten, dasselbe bei Entwässerung verlieren und bei Wiederwässerung wieder absorbieren — alles in Abhängigkeit von ihrem Bau, vom Dampfdruck und von der Temperatur — wie solches bei Lösungen der Fall ist. Die Vergleichung mit Lösungen scheint mir viel annehmbarer als mit chemischen Verbindungen, welche anderen Gesetzen gehorchen. Freilich bleibt die Frage noch unbeantwortet, wann und wie eine chemische Verbindung in eine feste Lösung übergehen kann, und umgekehrt eine feste Lösung in eine chemische Verbindung.

Das Problem, wie man sich den Gang der Zersetzung vorstellen muß, 1. von Hydrogels, 2. von chemischen Hydraten, welche dabei

den Verlust des Absorptionsvermögens durch die Hitze Tabelle 17, S. 145 in der 3. Abhdlg.; *Z. anorg. Chem.* 18 (1898) und: Die Einwirkung von höheren Temperaturen auf das Gewebe des SiO_2 -Hydrogels, *Z. anorg. Chem.* 30 (1902), 265, infolge der Verdichtung des Gewebes. Das kristallinische Hydrat von Al_2O_3 hat kein Absorptionsvermögen, doch bekommt es nach seiner Zersetzung.

¹ Z. B.: $(\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$, $(\text{ZrO}_2)_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ usw. Selbst Strukturformeln wurden darauf angewandt!

amorph werden oder schon amorph sind, und welche nicht sprunghaft, sondern kontinuierlich Wasser verlieren, — dieses Problem, das ich schon in 1882¹, in 1888² ausführlich und später noch in 1898³ gestellt habe, ist noch fern davon gelöst zu sein.

Doch scheinen mir die Untersuchungen schon zu erlauben, die Hydrate von den Hydrogels auf folgende Weise zu unterscheiden.

1. Chemische Hydrate, kristallisiert, nach einer chemischen Formel zusammengesetzt, umkehrbar (nach Dehydratation wieder hydratierbar), von konstanter Zusammensetzung zwischen bestimmten Grenzen von Dampfdruck und Temperatur. Wenn ein höheres Hydrat in ein niedrigeres Hydrat übergeht, oder umgekehrt, ist die Geschwindigkeit der Dehydratierung oder Rehydratierung konstant, weil die chemische Verbindung ganz homogen ist, im höheren sowohl wie im niedrigeren Hydrat. Wenn das Hydrat eine Dampfspannung besitzt, bei einer gewissen Temperatur, so ist diese eine konstante, weil die Stärke der Verbindung zwischen den zwei Komponenten eine konstante ist. Jedes Molekül desselben verliert oder nimmt wieder auf eine bestimmte Zahl Moleküle Wasser. Beispiele sind: Hydrate von BaO, von Salzen wie CuSO₄, Na₂HPO₄ usw.

2. Chemische Hydrate, kristallisiert, nicht umkehrbar. Diese haben auch eine konstante Zusammensetzung zwischen bestimmten Grenzen von Dampfdruck und von Temperatur. Sie gehen jedoch bei ihrer Dehydratierung nicht in ein kristallinisches niedrigeres Hydrat über, sondern werden amorph. Die Entwässerung dieses amorphen Stoffes findet nicht mit konstanten, sondern mit abnehmender Geschwindigkeit statt, und ist sowohl von dem restierenden Wassergehalt wie von der Temperaturzunahme kontinuierlich abhängig, weil der Bau der amorph gewordenen Substanz durch die Entwässerung und durch die Hitze kontinuierlich modifiziert wird, und weil die Verbindung des Oxyds mit dem Wasser dementsprechend eine stärkere wird. Bei jeder Temperatur ist die Zusammensetzung

¹ *Journ. prakt. Chem.* 26, 245. Die Hydrate des Beryllloxyds. Ich schrieb damals: „Es ist aber auch möglich, ja wahrscheinlich, daß derartige Verbindungen (die Hydrogels von Beryllloxyd und von Magnesiumoxyd) nicht die Gesetze der chemischen Dissoziation folgen, sondern daß die Erscheinung dem noch unerforschten Gebiete angehören, wo die chemische Verbindung in die Kohäsion übergeht, so daß die Verbindung nicht nach bestimmten Verhältnissen stattfindet, und sich bei jedem Temperaturwechsel ändert.“

² *Recueil* 7, 37—68; namentlich 55—61. 63. 68.

³ *Z. anorg. Chem.* 18, 126—128.

also eine andere. Die Verbindung ist nicht mehr homogen. Bei Wiederwässerung wird Wasser absorbiert mit abnehmender Geschwindigkeit, insofern eine Absorptionsverbindung sich bildet, die nicht homogen ist. Ob dabei auch eine chemische Verbindung gebildet wird, muß fortgesetzten Untersuchungen überlassen bleiben. Bei höheren Temperaturen der Entwässerung betragen sie sich wahrscheinlich als feste Lösungen, nicht als chemische Verbindungen.

3. Oxyde oder Hydroxyde im kolloidalen Zustande, als Hydrogels oder Hydrosols. Sie bilden Absorptionsverbindungen mit Wasser, deren Zusammensetzung abhängig ist: 1. vom kolloidalen Bau und allen Modifikationen, welche dieser erfahren hat, 2. kontinuierlich vom Dampfdruck und von der Temperatur. Der Bau wird durch die Entwässerung selbst modifiziert. Diese findet mit abnehmender Geschwindigkeit statt, weil die Stärke der Absorptionsverbindung zunimmt, je nachdem mehr Wasser ausgetreten ist. Umgekehrt, bei der Wiederwässerung nimmt die Stärke der Absorptionsverbindung ab, je nachdem mehr Wasser schon absorbiert ist. Wenn das Gelwasser bei der Entwässerung ausgetrieben ist, verhält sich die Substanz wie eine feste Lösung. Bei jeder höheren Temperatur ändert sich die Zusammensetzung und entstehen höchstwahrscheinlich unbestimmte Verbindungen, früher als Pyrohydrate angenommen, wobei Verzögerungen und Beschleunigungen auftreten.

Der Grund dieser Unterschiede zwischen Hydraten und Hydrogels oder Hydrosols — im allgemeinen zwischen Chemischen und Absorptionsverbindungen — besteht nach meiner Hypothese darin, daß bei chemischen Verbindungen die Atome oder Moleküle sich in einem einfachen Verhältnis durch chemische konstante Anziehung zu einer homogenen Körpersubstanz verbunden haben, welche Anziehung für jedes Molekül der Verbindung dieselbe gewesen ist¹. Bei den Absorptionsverbindungen dagegen ist die Verbindung nicht durch chemische Kräfte zwischen den Atomen oder Molekülen gebildet, sondern durch Molekularkräfte (Oberfläche-, kapillare Wirkungen) zwischen Molen (Molekülkomplexen). Auf der Oberfläche oder in den kleinsten Hohlräumen der absorbierenden Substanz sind aufeinanderfolgende Schichtchen der absorbierten Substanz verdichtet,

¹ Wenn das Hydrat eine Dampfspannung besitzt, ist diese auch eine konstante, sie bleibt bei der Entwässerung dieselbe, so lange noch nicht alle Teile in ein niederes oder höheres Hydrat übergegangen sind.

in Abhängigkeit von der spezifischen Absorptionskraft und von der Distanz zwischen beiden. Die absorbierte Substanz ist um so stärker gebunden, je nachdem sie tiefer ins Gelgewebe durchgedrungen ist, oder der Oberfläche näher liegt¹. Die erste Schicht ist also am stärksten gebunden und hat die kleinste Dampfspannung (wenn der absorbierte Stoff eine solche besitzt), die folgenden Schichten haben aufeinanderfolgend grössere Dampfspannung und sind immer schwächer gebunden. Durch diese Vorstellung läßt sich erklären:

1. Dafs die Geschwindigkeit der Entwässerung und der Wiederwässerung abnimmt, je nachdem schon mehr Wasser verdampft oder absorbiert ist².

2. Dafs der Wassergehalt des Gels von der Dampfspannung im umgehenden Raum abhängig ist; das Gel verliert oder absorbiert so lange Wasser, bis die Schicht an die Oberfläche gekommen ist, welche dieselbe Dampfspannung (oder im allgemeinen Konzentration) besitzt, als die des umgebenden Raumes, und also mit ihr ins Gleichgewicht kommt.

3. Dafs jede Modifikation im kolloidalen Bau des Gels oder des Sols, also in ihrer Struktur, ihrer Dichte usw., eine Änderung in der Wirkung der Molekularkräfte in denselben hervorruft, wodurch das Absorptionsvermögen abnimmt oder zunimmt. Darum ändert sich der Gehalt an Wasser (im allgemeinen an absorbierter Substanz) kontinuierlich durch die Wirkung der Zeit, durch Verbleiben unter Wasser, durch Erhitzen, durch die Einwirkung von anderen Stoffen usw.

Die modifizierte Zirkonsäure (Metazirkonsäure).

Wenn eine verdünnte wässerige Lösung von Zirkonoxychlorid ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) gekocht wird, so wird sie nach einigen Stunden trübe. Die Trübung ist eine Folge davon, dafs das Oxychlorid zersetzt wird und sich allmählich trennt in eine kolloidale Substanz im Solzustande und in freie Salzsäure, welche die Lösung sauer macht.

Wenig Wasser ist für diese Zersetzung nicht beförderlich. Wenn das Oxychlorid im Verhältnis von 1 g auf 10 cbm Wasser wiederholt

¹ Die noch unbekannte Funktion, nach welcher die Anziehung mit dem Abstände sich ändert, hängt von der Natur und dem Zustande des Kolloids und der absorbierten Substanz ab, sie muß höheren Potenzen des Abstandes proportional sein.

² Wenn nicht Wasser, sondern ein beliebiges Gas, oder eine gelöste Substanz absorbiert ist, gilt dasselbe.

zu einem kleinen Volum eingekocht und dann auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht wird, dann löst es sich wieder in Wasser auf, und erst nach einer siebenmaligen Eindampfung, wozu 9 Stunden erforderlich waren, fing die kolloidale Trübung als Opaleszenz an. Zuviel Wasser ist auch nicht beförderlich. Eine Menge von ungefähr 25 ccm Wasser auf 1 g Oxychlorid, die bei dem Kochen fortwährend wieder angefüllt wurde, und wobei also keine Eindampfung zur Trockne stattfand, zeigte sich als das günstigste Verhältnis¹.

Wenn das Kochen fortgesetzt wird, geht die opaleszierende Flüssigkeit allmählich zu einer dichten Milch über; wenn das Kochen 20—30 Stunden gedauert hat, und die Lösung zu einem kleinen Volum (etwa 10—15 ccm) eingeeengt ist, dann setzt sich eine kolloidale Schicht (Substanz) aus einer ganz klaren Lösung ab. Diese Lösung ist stark sauer und enthält nur sehr wenig Zirkon; dagegen den größten Teil der freigewordenen Salzsäure. Diese freie Salzsäure, bei der erhaltenen Konzentration, ist die Ursache, daß das Kolloid sich absetzt. Wird Wasser wieder zugefügt und die Salzsäure also verdünnt, dann verteilt sich das Kolloid wieder zu einem Sol in der Flüssigkeit² und setzt sich nach längerem Stehen nicht

¹ Bei den folgenden Versuchen wurden Lösungen von 5 g Oxychlorid von verschiedener Stärke, unter fortwährender Erhaltung des Volums, einige Stunden gekocht, und der Anfang der Trübung und das Fortschreiten derselben beobachtet. Das Sol, das sich bildete, wurde allmählich dicker und klärte sich beim Stehen nicht.

1 g Oxychlorid auf	Nach 6 Stunden	Nach 10 Stunden	Nach 14 Stunden	Nach 18 Stunden	Nach 21 Stunden
10 ccm Wasser	Keine Opalisation	Opalis.	Starke Trübung	Trübung noch stärker	Noch viel stärker
25 ccm Wasser	Anfang der Opalis.	Opalis.	Starke Trübung	Trübung noch stärker	Noch viel stärker
50 ccm Wasser	Keine Opalis.	Anfang Opalis.	Schwache Opalis.		
100 ccm Wasser	Keine Opalis.	Keine Opalis.	Anfang Opalis.		

Erst nach 30—40 Stunden kochen setzte sich aus der dicken milchartigen Flüssigkeit eine gewisse Menge Solteilchen ab.

² Unter Sol verstehe ich die Flüssigkeit mit den darin schwebenden (sich nicht absetzenden) kolloidalen Teilchen im Solzustande. Man muß unterscheiden: die Solflüssigkeit von den Kolloidal-Solteilchen, die zusammen das Sol bilden.

ab. Wird kein Wasser zugefügt, sondern die klare Flüssigkeit, woraus das Kolloid abgesetzt ist, so weit möglich abgegossen und entfernt, und wird dann das zurückbleibende Kolloid auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, dann verdampft die übrige freie Säure noch zum größten Teile. Eine wiederholte Behandlung mit Wasser und ein Einkochen zu einem kleinen Volum kann die obige Erscheinung nicht wieder hervorbringen, das Kolloid setzt sich nicht mehr aus einer geklärten Lösung ab. Das beweist, daß es die konzentrierte freie Salzsäure war, welche die Absetzung bewirkte. Die Menge derselben ist jetzt zu gering geworden.

Die ebengenannte kolloidale Substanz (*a*), welche sich aus der sauren Flüssigkeit abgesetzt hat, wird durch RÜBER Metazirkonchlorid genannt. Sie ist ein Oxychlorid, worin der größte Teil seines Chlorgehalts durch Sauerstoff ersetzt ist. Überdies hält sie noch Salzsäure absorbiert. Es ist merkwürdig, daß der ganze Chlorgehalt durch dialysieren aus dem Sol, welche dieses Metazirkonchlorid mit Wasser bildet, entfernt werden kann. Das macht wahrscheinlich, daß die kolloidale Substanz eine Absorptionsverbindung von ZrO_2 mit Salzsäure ist.

In dieser Substanz *a*, die nach 35 Stunden kochen, abgießen der sauren Flüssigkeit und wiederholtes Eindämpfen zur Trockne bereitet war (siehe S. 144 Versuch V), fand ich auf 1 Mol. ZrO_2 , 0.23 Atom Chlor. Um zu untersuchen, ob ein fortgesetztes Kochen mit Wasser die Umsetzung des Oxychlorids in eine modifizierte Zirkonsäure noch weiterführt (und also den Chlorgehalt noch mehr verringert), wurde die Substanz von Versuch V noch etwa 20 Stunden mit 25 t Wasser eingekocht und dabei 6 mal zur Trockne eingedämpft. Dabei wurde die Trübung immer dicker. Allmählich agglutinierten sich Solteilchen, so daß sie mehr und mehr sich aus der Flüssigkeit (die jetzt keine freie Salzsäure mehr enthielt) absetzten. Nach dieser langen Zeit wurde das Chlor bestimmt in der Portion von größerer Dichte, welche sich absetzte (II), und in der Portion I, welche noch im Wasser schweben blieb.

Gefunden I. ZrO_2 0.27 Cl.
„ II. ZrO_2 0.09⁴ Cl.

Die Umsetzung vom Oxychlorid in eine chlorärmere Substanz durch Kochen mit Wasser geht also immer langsamer, je nachdem

⁴ Als AgCl bestimmt, nach Behandlung des Sols mit Ammoniak, in der vom Niederschlag abfiltrierten Flüssigkeit.

mehr Chlor durch Sauerstoff schon ersetzt ist. Die Substanz verliert Cl als Salzsäure, indem sie dichter wird. Wenn das Kochen mit Wasser noch während sehr vielen Stunden fortgesetzt wäre, dann würde wahrscheinlich die ganze Menge sich abgesetzt haben, und chlorfrei geworden sein.¹ RUEB hat den Chlorgehalt bestimmt im Niederschlag, den Salzsäure im Sol seines Metazirkonsäurechlorids hervorbringt², nachdem er denselben über Kali und Schwefelsäure getrocknet hatte. Es hat also die schwächer gebundene (absorbierte) Salzsäure- und Wassermenge verloren, doch enthielt noch 5.05 bis 5.40 % Cl (Mittel aus 4 Analysen 5.16 %) = $ZrO_2 \cdot 0.20^5 Cl$. Bei 130° wurde diese Menge Cl noch festgehalten. Dies ist darum befremdend, weil die Substanz, wie sie durch RUEB bereitet war, bei der gewöhnlichen Temperatur durch Dialyse von Chlor fast ganz befreit wurde³. Er fand darin nicht mehr als 0.026 Atom Cl⁴.

Die im Wasser noch schwebenden Solteilchen, wie sie nach der oben beschriebenen Methode bereitet sind, können koaguliert, d. h. zum Gel werden, durch Sättigung der Salzsäure (in der Flüssigkeit gelöst und im Sol absorbiert) mit Ammoniak, weil dadurch Ammoniumchlorür entsteht, welches koagulierend wirkt. Dieses Gel kann ausgewaschen werden, weil es dadurch nicht wieder zum Sol wird.

Es wurde nun die Zusammensetzung dieses Gels untersucht in verschiedenen Stadien seiner Modifikation.

In den nachfolgenden Versuchen I und II⁵ war die Zeit des

¹ Nach 80 Stunden kochen, wobei 16 mal Eindampfen zur Trockne auf dem Wasserbade stattfand, war die Menge fast ganz in Wasser abgesetzt. Sie muß noch analysiert werden.

² S. 293 seiner Abhandlung.

³ Darum drängt sich die Hypothese auf, daß der Band zwischen dem kolloidalen ZrO_2 und der Salzsäure beim Trocken und Erwärmen stärker wird. Eine nähere Untersuchung der Absorptionsverbindungen von ZrO_2 mit HCl ist sehr erwünscht. Ich hoffe darauf später zurück zu kommen.

⁴ S. 294 seiner Abhandlung.

⁵ Versuch I. 2 g Zirkonoxychlorid wurden zehnmal mit 20 ccm Wasser in einer Platinschale eingekocht und bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand löste sich unter geringer Trübung noch in Wasser. Dabei setzte sich 5 % (auf ZrO_2 berechnet) als unlöslich ab; diese Substanz enthielt nur wenig Chlor.

Versuch II. 5 g Zirkonoxychlorid wurden fünfmal mit 500 ccm Wasser eingekocht, jedesmal zu einem kleinen Volum. Dauer des Kochens: 8 Stunden. Nur 2 % (auf ZrO_2 berechnet) blieb schließlich als unlöslich in Wasser zurück. Aus der Lösung wurde die Salzsäureverbindung niedergeschlagen, und der Niederschlag auf einem Trichter austropfen gelassen, darnach wieder in Wasser zu einem Sol gelöst.

Kochens mit Wasser ungenügend, um die oben beschriebene Abscheidung genügend zu erreichen. Im Versuche III war das wohl der Fall, und wurde das Produkt bereitet und erhalten (siehe S. 139), welches von RÜER beschrieben ist, und woraus er seine Metazirkonsäure bereitet hat. Im Versuche IV wurde nach jeder Einkochung noch zur Trockne eingedampft, um freigewordene Salzsäure zu entfernen. Die folgenden Tabellen enthalten die Zahlen des Wassergehaltes bei verschiedenen Dampfdrucken und Temperaturen. Zur Vergleichung sind die Zahlen der Zirkonsäure (aus der Tab. 2 S. 127) hinzugefügt.

Entwässerung bei $\pm 15^\circ$.

Tabelle 3.

Dampfdruck in mm		9	8	6	4	2	Üb. Schwefelsäure getrock.	
Hydrogel der Zirkonsäure	Mol. H ₂ O	6.1	5.5	5	4.8	3.6	2.7	
Hydrogel der Metazirkonsäure	Mol. H ₂ O	I	5.5	—	—	3.4	—	1.8
		II	5.1	4.5	4.1	3.1	2.6	1.7
		III	1.8	1.5	—	1.2	—	0.78
		IV	1.8	—	1.3	1.06	—	0.71

Das Gel der Zirkonsäure hat also durch die Modifikation bedeutend an Absorptionsvermögen verloren. Unter gleichem Dampfdruck, bei 15° , ist der Wassergehalt von III und IV nur $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ vom Wassergehalt der Zirkonsäure. Gleiches gilt für höhere Temperaturen, wie sich aus Tab. 4 ergibt.

Versuch III. 5 g Zirkonoxychlorid wurden mit 200 cem in einen Jenenser Glaskolben zehnmal eingekocht, jedesmal zu einem kleinen Volum (nicht zur Trockne). Dauer 40 Stunden. In der sauren Flüssigkeit, die abgegossen wurde, war nur eine sehr kleine Menge ZrO₂ gelöst. Siehe die Beschreibung S. 139.

Versuch IV wie III. Dauer des Kochens 41 Stunden. Doch wurde jedesmal ganz zur Trockne eingedampft, wobei auch jedesmal Salzsäure entwich, zuerst viel, später nur sehr wenig. Aus dem Sol der letzten Eindampfung setzte sich schliesslich ungefähr 5% (auf ZrO₂ berechnet) als in Wasser Solartig unlöslich ab, was also nicht zum Sol wurde, und wenig Chlor enthielt.

Versuch I—IV. Die in diesen 4 Versuchen schliesslich erhaltenen Sols wurden nach Verdünnung mit Ammoniak niedergeschlagen, einige Zeit gerührt und dann stehen gelassen, das Gel ausgewaschen durch Dekantation, und an verschiedenen Dampfdrucken ausgesetzt.

Entwässerung bei höheren Temperaturen.

Tabelle 4.

Temperatur	± 15° üb. Schwefels.	85°	100—110°	± 140°	± 200°	260 bis 280°	über 300°	Glüh-hitze
Mol. H ₂ O in Zirkonsäure	2.7	± 2.0	1.9—1.6	1.0 (konstant)		0.7—0.6	0.6—0.2	0.0
Mol. H ₂ O in Metazirkon-säure	I	1.8	1.1—1.0	0.7	0.6	0.4	0.4—0.13	0.0
	II	1.7	1.1	0.7	0.4	0.3	0.3—0.12	0.0
	III	0.78	0.66	0.57	0.56	0.3	0.26—0.11	0.0
	IV	0.71		0.50	0.38	0.25	0.20—0.1	0.0

Bei 15° Wiederwässerung, nach höheren Temperaturen, an der Luft

Mol. H ₂ O Zirkons.	4.6		↓	↓		↓		↓
Mol. H ₂ O in Meta-zirkon-säure	I	3.4	2.1	1.8				0.44
	II	2.9	2.1	1.8		0.95		
	III	2.1	1.3	1.2		1.05		0.14

Wie man sieht, enthält die am meisten modifizierte Zirkonsäure von IV nur $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ des früheren Wassergehaltes, bei der Entwässerung; III bei der Wiederwässerung $\pm \frac{1}{2}$ (siehe Tab. 2). Schon im Versuch I, wo die Zirkonsäure weniger modifiziert war als in Versuch II—IV, hatte sie das Vermögen gatz verloren, um bei Erhitzung über 300° auseinander gesprengt zu werden. Der Wassergehalt war im Versuche I bei 280° schon auf 0.4 Mol. herabgekommen, in den Versuchen III und IV schon bei 200° auf 0.3 bis 0.25 Mol. Die Zirkonsäure war also schon im Versuch I im ganzen modifiziert. Unveränderte Zirkonsäure bestand nicht mehr oder wenigstens wenig. Für die Zusammensetzung der schwefelsäuretrocknen Substanz erhielt ich dieselben Zahlen wie RUEB, jedoch bei 100° einen niedrigeren Wassergehalt:

(S. Tabelle 5, S. 144.)

Also haben RUEB und ich durch Einkochen des Oxychlorids während 20—30 Stunden ein Kolloid im Solzustande bekommen, das noch ± 0.25 Atom Chlor auf 1 Mol. ZrO₂ enthielt, und woraus Ammoniak eine Metazirkonsäure abschied von der Zusammensetzung:

	Über Schwefel-säure getrocknet	100°	140°	200°	300°
Mol. H ₂ O	0.77	0.65—0.60	0.56	0.3	0.26

10*

Tabelle 5.

	Schwefelsäure trocken bei 15°	85°	100°	140°	200°	300°
	Mol. H ₂ O	Mol. H ₂ O				
RUER {	0.77 ¹		0.63			
	0.71		0.65			
v. B. { III	0.78	0.66	0.57	0.56	0.3	0.26
IV	0.71		0.50	0.38	0.25	0.21

Die folgenden Analysen V, VI a und VII b² bestätigen die Analysen III und IV:

v. B. { V			0.6	0.45	0.3	0.26
VI a	0.77		0.56	0.47		0.20
VI b	0.70		0.50	0.42		0.20

Durch ein längeres Kochen (40—50 Stunden) und wiederholtes Eindämpfen bis zur Trockne, wurde das Kolloid allmählich dichter,

¹ In meiner Notiz, *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 83, ist durch einen Druckfehler irrtümlich angegeben 0.99 und 0.91 H₂O.

RUER hat seine Metazirkonsäure im Solzustande mit Salzsäure niedergeschlagen, die salzsaure Verbindung zentrifugiert, um sie noch von der anwesenden Zirkonsäure zu befreien, und dann erst mit Ammoniak als Hydrogel abgeschieden. Es kommt mir vor, daß die Überführung in die salzsaure Absorptionsverbindung nicht nötig ist, weil so wenig Zirkonsäure im Hydrosol gelöst war; und der größte Teil dieser kleinen Menge schon durch Abgießen entfernt wird. Ich habe dann auch in den Versuchen III und V keine höheren Zahlen als RUEER bekommen, sondern dieselben, oder wie in den Versuchen IV und VI niedrigere Zahlen.

² 10 g Oxychlorid wurden mit 250 ccm Wasser, unter Erhaltung des Volums, gekocht (24 Stunden); danach noch viermal zu einem kleinen Volum eingekocht (11 Stunden) und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Ein Teil wurde analysiert (Versuch V) und ergab Zahlen wenig von Versuch III verschieden.

Die übrige Menge von Versuch V wurde noch zehnmal mit 250 ccm Wasser während 17 Stunden eingekocht und jedesmal auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, wobei keine merkbare Menge Salzsäure mehr entwich. Dabei wurde allmählich mehr eines dichteren, sich absetzenden Kolloids gebildet. Schliesslich wurde die Substanz getrennt in einem im Wasser schwebenden Teil VI a, und einem in Wasser sich absetzenden Teil V b. Die Mengen von beiden waren ungefähr gleich. (625 mg und 660 mg als ZrO₂ berechnet.)

Mit Ammoniak versetzt, wurde aus dem Sol ein Gel gebildet, der sich nicht mehr so gut von der Flüssigkeit trennte und auswaschen liefs, wie bei I—IV. Selbst wenn etwas Chlorammonium zugefügt war, enthielt der Niederschlag noch Teile, die in Wasser schwebten und 1—2 Tage brauchten, um sich abzusetzen.

und eine zunehmend gröfsere Menge setzte sich aus Wasser ab. Der Chlorgehalt wurde dadurch schon herabgebracht zu ± 0.1 Atom, und der Wassergehalt der Metazirkonsäure zu (Versuch IV und VIb):

	Über Schwefels. getrocknet	100°	140°	200°	300°
Mol. H ₂ O	0.7	0.5	0.4	0.25	0.2

Indem RUER das Verhältnis von H₂O zu ZrO₂ bei 100° gefunden hatte = 0.63 : 1, erhielt ich dieses Verhältnis schon bei $\pm 85^\circ$ für die Metazirkonsäure, welche nach RUEBS Methode bereitet war. Durch fortgesetztes Kochen sank das Verhältnis noch mehr und erreichte schon $\pm 0.5 : 1$. Die Modifikation der Metazirkonsäure schreitet also noch fort, und das Verhältnis von H₂O zu ZrO₂ nimmt dementsprechend ab.

Die Metazirkonsäure, in jedem Stadium ihrer Bildung aus Zirkonsäure, ist ein Hydrosol. Sie ändert dabei fortwährend ihren kolloidalen Bau. Sie wird durch das fortgesetzte Kochen dichter und allmählich zu einem Gel. Dabei nimmt ihr Wassergehalt ab. Wenn man unter Absorptionsvermögen versteht, sowohl den Widerstand, den das Hydrosol oder Hydrogel bei der Entwässerung durch Dampfdruckabnahme und durch Hitze leistet, als die Reabsorption von Wasserdampf (nach der Entwässerung) durch Wiederwässerung unter höheren Dampfdrucken, so kann man sagen: Das Absorptionsvermögen der Metazirkonsäure bei der gewöhnlichen und bei höheren Temperaturen wird um so kleiner, je nachdem das Kochen mit Wasser länger fortgesetzt und die Modifikation weiter fortgeschritten ist.

Eine Andeutung auf einen konstanten Wassergehalt zwischen bestimmten Temperaturen würde nur Versuch III geben, nämlich 0.59—0.56H₂O zwischen ± 100 und $\pm 140^\circ$; jedoch dieses Verhältnis ist kein einfaches, und die Versuche IV und VI weisen auf eine weitergehende Modifikation. Der Wassergehalt bei der gewöhnlichen und auch bei höheren Temperaturen (140°, 200° usw.) entspricht einer unbestimmten Verbindung mit Wasser, wie diese bei Sols und Gels vorkommen. Diese Absorptionsverbindung bietet einen um so gröfseren Widerstand bei ihrer Zersetzung, je nachdem die Menge Wasser, die sie noch enthält, kleiner wird. Das gilt auch für ihren Chlorgehalt, bei der Umsetzung des Kolloids durch das Kochen mit Wasser, um die letzte Menge Chlor durch Sauerstoff zu ersetzen.

Wenn die Solteilchen in einigem Stadium der Metazirkonsäurebildung durch Ammoniak ihren Chlorgehalt abgegeben haben und zu einem Gel koaguliert sind, dann darf man annehmen, daß sie die Modifikation, welche die Zirkonsäure erfahren hat, bewahrt haben. Darf man nun ein Hydrat darin annehmen oder nur Gelwasser?

Gewiß ist es, daß das Hydrogel von Versuch I und II noch viel Gelwasser in seinem Gewebe enthält, das vom Dampfdruck und von der Temperatur kontinuierlich abhängig ist, und daß dieses Gelwasser mit der fortschreitenden Modifikation abnimmt. Nun kann man zwar die Hypothese aufstellen, daß nach der Verdampfung dieses Gelwasser noch echte Hydrate, die im Hydrogel verborgen waren, übrig bleiben (z. B. $ZrO_2 \cdot H_2O$ welches durch die weitere Modifikation etwa in $3ZrO_2 \cdot 2H_2O$ übergeht), jedoch die Beobachtungen geben dafür keinen Beweis, denn in Versuch I und II war keine (oder wenigstens wenig) unveränderte Zirkonsäure mehr anwesend. In den Versuchen IV und VI wäre nach der obigen Hypothese die Zersetzung bei 100° noch weiter gegangen als $2(H_2O) \cdot 3(ZrO_2)$. Wenn darin noch ein echtes Hydrat sich befand, so müßte es $3(ZrO_2 \cdot H_2O)$ oder $4(ZrO_2) \cdot H_2O$ gewesen sein¹.

RUER hat ausführlich untersucht, wie die durch Dialyse bereiteten Sols von Zirkonsäure und von Metazirkonsäure und die hydrolysierten Lösungen von Zirkonsalzen (die letztere um so mehr je nachdem mehr Metazirkonsäure gebildet ist) sich verschieden verhalten gegenüber Reagentien, wie Oxalsäure, oxalsaures Ammoniak, Natriumsulfat, Schwefelsäure, Salzsäure, Überschufs des Fallungsmittels usw., was die Löslichkeit, die Präzipitierbarkeit usw. angeht (siehe RUEB S. 282—296). Doch scheint es mir, daß alle diese Differenzen mehr auf eine Modifikation im Bau des Hydrosols und Hydrogels² — größere Dichte, Wasserverlust usw. — weisen als auf die Bildung eines zweiten Hydrats. Man denke an die Hydrogels

¹ Es ist bis jetzt nicht streng zu beweisen, daß in der Metazirkonsäure, in einigem Stadium ihrer Bildung, kein Hydratwasser anwesend ist. Wenn das wohl der Fall wäre, dann ist unbekannt, wieviel Wasser als Gelwasser, wieviel als Hydratwasser zu betrachten ist. Wenn man weiter annimmt daß das Hydrogel der Metazirkonsäure bei höheren Temperaturen in eine feste Lösung übergeht, dann ist es wahrscheinlich, daß dieser Übergang allmählich stattfindet.

² Diese Änderung im Bau muß die Folge sein von einer Änderung der Molekularkräfte zwischen den Teilchen: 1. der Lösung, 2. des Sols oder des Gels, 3. zwischen den Teilchen von beiden.

des Eisenoxyds, des Aluminiumoxyds, des Zinnoxys usw. Je mehr diese durch längeres Verbleiben unter Wasser oder durch die Zeit allein, durch Wasserverlust bei niederen Dampfdrucken, durch Erhitzung auf höhere Temperaturen, dichter geworden und modifiziert sind, um so schwerer löslich sind sie in Säuren geworden.

Alle diese Beobachtungen und Betrachtungen scheinen es annehmbar zu machen, daß die Bildung der Metazirkonsäure aus Zirkonsäure auf der kontinuierlichen Modifikation beruht, welche das von Druck und Temperatur kontinuierlich abhängige Hydrogel in seinem kolloidalen Bau erfährt, wobei es Absorptionsvermögen verliert und (unter sonst gleichem Druck und gleicher Temperatur) wasserärmer wird. Darin kommt es mit anderen Hydrogels, von SnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 usw. überein.

Die Hypothese, daß Metazirkonsäure entsteht durch eine kontinuierliche Modifikation der Zirkonsäure, und daß sie in ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften sich bei der gewöhnlichen Temperatur verhält wie ein Hydrogel und bei höheren Temperaturen wie eine feste Lösung, diese Hypothese scheint mir mehr zu versprechen (wie auch für die Metazinnssäure und alle dergleichen kolloidalen Oxyden) als die Hypothese, daß bei ihrer Bildung ein Gemisch entsteht von echten Hydraten, welche einer chemischen Formel entsprechen und sprungweise ineinander übergehen¹. Es ist sehr erwünscht, daß die Hydrogels und die kristallinen Hydrate, welche bei Erhitzung amorph werden und sich dann als feste Lösungen scheinen zu betragen, mit Rücksicht auf diese beiden Hypothesen näher untersucht werden. Dabei kommt die Frage in Betracht, ob amorphe Pyrophydrate als chemische Verbindungen bestehen können.

In der obigen Untersuchung habe ich versucht, einen Beitrag zu geben zur Unterscheidung der kristallisierbaren Hydrate (als chemische Verbindungen) von den Hydrosols und Hydrogels, welche als Absorptionsverbindungen zu betrachten sind. Die Zirkonsäure und sogenannte Metazirkonsäure ergab ein Beispiel der Modifikationen, welche ein Hydrosol oder Hydrogel erfahren kann, wodurch sein Wassergehalt und sein Absorptionsvermögen kontinuierlich geändert werden.

¹ $\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in $\text{ZrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Leiden, Anorganisches Universitätslaboratorium, Februar 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Februar 1906.

Untersuchungen über die Halogenverbindungen des Molybdäns und Wolframs.

II. Mitteilung.¹

Von

ARTHUR ROSENHEIM und MORDUCH KOSS.

Verbindungen des fünf- und vierwertigen Molybdäns.

Die bekannte Farbenreaktion des Molybdäns mit Rhodansalzen wurde im Jahre 1863 von C. D. BRAUN² entdeckt, der beobachtete, daß eine mineralsaure Molybdänlösung, die mit Rhodanalkalien versetzt ist, sich blutrot färbt, falls die Wertigkeit des Molybdäns niedriger als sechs ist. Saure Lösungen der Molybdänsäure sollen daher nur eine Gelbfärbung ergeben und die Farbenreaktion tritt bei ihnen erst auf, wenn man durch Zusatz von Zink die Reduktion herbeiführt. Die rotfärbende Substanz geht bei Schütteln der Lösung mit Äther fast quantitativ in diesen über. Der aus dieser Beobachtung gezogene Folgerung, daß die Reaktion durch Rhodanverbindungen des drei- oder vierwertigen Molybdäns hervorgerufen werde, schlossen sich bei späteren Untersuchungen SKEYS³ sowie PECHARD⁴ an, ohne daß es jedoch gelang, gut charakterisierte Stoffe zu isolieren. In allerneuester Zeit haben SAND und BURGER⁵ aus elektrolytisch reduzierten Lösungen einige Rhodanverbindungen des vierwertigen Molybdäns erhalten, deren Eigenschaften dafür zu sprechen schienen, daß ihre Entstehung die von BRAUN beobachtete Farbenreaktion verursacht.

¹ I. Mitteilung: *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 311.

² *Zeitschr. analyt. Chem.* **2**, 36; *Journ. prakt. Chem.* **89**, 125.

³ *Bull. soc. chim.* **2**, 30.

⁴ *Compt. rend.* **118**, 806.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **38**, 3384.

Tatsächlich ist jedoch die Beobachtung von BRAUN insofern nicht ganz vollständig, als bei Einwirkung von Rhodaniden auf Verbindungen des sechswertigen Molybdäns zum Eintritte der Farbenreaktion nicht erst der Zusatz eines Reduktionsmittels notwendig ist, vorausgesetzt nämlich, daß man mit hinlänglich konzentrierten Alkalirhodanidlösungen arbeitet. Versetzt man eine Lösung von Alkalimolybdaten, beliebiger Konzentration mit einer 20—25 %igen Alkalirhodanidlösung, so entsteht beim Ansäuern mit Schwefelsäure eine Gelbfärbung, die beim Erhitzen zunimmt und in rotbraun übergeht. Schüttelt man die Lösung mit Äther aus, so geht den Angaben von BRAUN entsprechend die Rotfärbung in den Äther über. Die Reaktion ist noch bei Anwendung von 0.1 mg Mo sehr deutlich.

Diese Beobachtung hat auf die Veranlassung des einen von uns schon vor längerer Zeit B. KALISCHER¹ verfolgt. Trägt man in eine 10 %ige wässrige Rhodanwasserstoffsäure einen Überschufs von chemisch-reinem Molybdänsäureanhydrid ein, so zeigt sich schon in der Kälte eine schwache Rotfärbung, die beim Erwärmen schnell zunimmt. Die Mischung wurde am Rückflusskühler gekocht, solange noch eine Reaktion eintrat und dann von der überschüssigen Molybdänsäure und den beigemengten Oxydationsprodukten der Rhodanwasserstoffsäure abfiltriert. Es wurde so eine tiefpurpurrote Lösung erhalten, die beim Einengen auf dem Wasserbade oder über Schwefelsäure einen schwarzen grünlänzenden amorphen Rückstand hinterläßt. Dieser ist in Äther, sowie in Wasser löslich, ergibt aber wechselnde Analysenwerte und war niemals ganz rein zu erhalten.

Versetzt man die ursprünglich erhaltene tiefrote wässrige Lösung tropfenweise mit Pyridin, so verursacht jeder Zusatz, solange kein Überschufs von Pyridin angewendet ist, die Abscheidung eines schwarzroten Oles, das nach kurzem Stehen in eine schwarze Kristallmasse sich verwandelt. Filtriert man diese Kristalle ab, so scheiden sich aus der Lösung nach ca. 24stündigem Stehen schöne braunrote Kristallnadeln ab. Diese beiden Kristallisationen haben die gleichen Zusammensetzungen, doch konnte bisher nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob sie als zwei chemisch-isomere Stoffe oder lediglich als dimorphe Formen desselben Stoffes zu betrachten sind. Löst man die schwarze Kristallmasse in heißem Wasser, in dem sie schwer löslich ist, so erhält man beim Stehen die braunroten Kristallnadeln. Schüttelt man endlich die rote wässrige Lösung von Molybdänsäure in Rhodanwasserstoffsäure mit Äther aus, ver-

¹ Inang.-Dissert., Berlin 1902.

setzt die über Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung mit Pyridin und kocht das hierbei sich abscheidende rotviolette Öl nach dem Abgießen des Äthers einige Minuten mit absolutem Alkohol, so erhält man ebenfalls die braunroten Nadeln.

Diese Verbindung, in beiden Formen, ist schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Beim Kochen mit Alkali zersetzt sie sich unter Abscheidung von braunem Molybdänpentoxydhydrat¹. Die rotbraunen Kristalle schmelzen unscharf bei ca. 180° unter Zersetzung, die schwarzen Kristalle ergaben keinen deutlich fixierbaren Schmelz- oder Zersetzungspunkt.



	Berechnet:	Gefunden:						
		Schwarze Kristalle			Rote Kristalle			
Mo	20.78	20.00	20.22	20.46	20.38	20.41	20.92	20.40 %
C ₁₂	33.77	33.22	33.35			34.54	34.06	
H ₁₀	2.60	2.69	2.73			3.25	2.91	
N ₅	15.15	15.15	15.13			15.28	15.10	
S ₃	20.78		20.79				20.67	
O ₂	6.92							

Der Analyse nach liegt hier unzweifelhaft eine Verbindung des fünfwertigen Molybdäns vor und diese Annahme wird durch die weiter unten beschriebenen Umsetzungen bewiesen². Direkte Bestimmungen der Wertigkeitsstufe des Molybdäns, etwa durch Titration mit Permanganat, waren hier wegen des Gehaltes an organischer Substanz nicht ausführbar.

Analog wie diese Pyridinverbindung erhält man eine Chinolinverbindung aus absolutem Alkohol in dunkelbraunroten Nadeln. Hier wurde eine zweite Form nicht beobachtet.

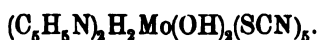


	Berechnet:	Gefunden:
Mo	17.07	16.63 %
N	12.46	12.71

¹ P. KLASON, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 34 (1901), 150.

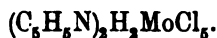
² Wir sind fast geneigt zu glauben, daß SAND und BURGER (l. c.) dieselbe Verbindung in Händen gehabt haben. Das Molybdänrhodanidpyridin, das sie als eine Verbindung des vierwertigen Molybdäns formulieren $\text{Mo}(\text{SCN})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2$, stimmt sowohl in den äußeren Eigenschaften, wie in den Analysenwerten (bis auf eine Rhodanbestimmung) ganz mit den obigen Resultaten überein. Sie erhalten Mo: 20.11, 19.91 %; C: 34.29 %; H 3.74 %; N 14.83 %; S 26.00 %.
— Während der Drucklegung dieser Arbeit bestätigte Herr SAND durch eine briefliche Mitteilung an den einen von uns diese Vermutung. Herr SAND wird demnächst selbst hierüber berichten.

Löst man die Pyridinverbindung in Rhodanwasserstoffsäure oder setzt man direkt zu der wässerigen Lösung von Molybdän-säure in Rhodanwasserstoffsäure Pyridiniumrhodanid, so erhält man schwarze, glänzende rhombische Kristalle, die von Wasser zersetzt werden, in Alkohol sowie in Chloroform aber mit dunkelroter Farbe sich lösen.



Berechnet:		Gefunden:		
Mo	16.55	17.15	16.87	16.62 %
C ₁₅	31.04		31.10	
H ₁₄	2.40		2.80	
N ₇	16.89		16.46	
S ₆	27.58	27.70	28.15	
O ₂	5.54			

Löst man eine der beschriebenen Pyridinverbindungen in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure, läßt so lange sieden, als man das Entweichen von Rhodanverbindungen wahrnimmt und dampft dann auf dem Wasserbade ein, so erhält man beim Erkalten der bräunlichen konzentrierten Lösung hellgrüne Kristallnadeln der schon von NORDENSKJÖLD¹ beschriebenen Pyridiniumverbindung des Molybdänoxytrichlorids.



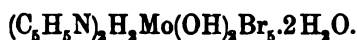
Berechnet:		Gefunden:	
Mo	21.86	21.43 %	
Cl	39.49	39.57	

Behandelt man in ganz analoger Weise die Pyridinmolybdänrhodanverbindungen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, so erhält man leicht die beiden vor kurzem von WEINLAND und KNÖLL² beschriebenen Pyridiniumdoppelbromide des fünfwertigen Molybdäns, deren interessante Übergänge ineinander die beiden Autoren eingehend beschrieben haben. Die hier vorliegenden Präparate, die lufttrocken analysiert wurden, gaben in bezug auf den Wassergehalt etwas von den Resultaten von WEINLAND und KNÖLL abweichende Resultate, doch möchten wir diesem Umstände, den wir nicht eingehender verfolgt haben, da er für die hier zur Entscheidung stehenden Fragen keine Bedeutung hatte und unser Aus-

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 34 (1901), 1574.

² Z. anorg. Chem. 44 (1905), 114.

gangsmaterial ziemlich beschränkt war, keine Bedeutung beilegen. Aus der heißen bromwasserstoffsäuren Lösung kristallisierte bei schnellem Abkühlen in gelbgrünen Nadeln eine Verbindung aus, die beim längeren Liegen an der Luft in die weiter unten beschriebene rote Verbindung überging. Derselbe Übergang tritt beim Umkristallisieren aus Wasser ein. Das aus konzentrierter Bromwasserstoffsäure umkristallisierte und schnell auf Ton getrocknete Präparat wurde analysiert.



	Berechnet:	Gefunden:	
Mo	18.25	18.51 %	
Br	55.27	56.40	56.60
N	3.86	3.47	3.52

Beim langsamen Erkalten der bromwasserstoffsäuren Lösung und bei den angegebenen Übergängen aus dem grünen Salze werden rote prismatische Nadeln erhalten. Die an der Luft auf Ton getrocknete Substanz ergab folgende Analysenwerte¹:



	Berechnet:	Gefunden:	
Mo	18.11	17.22 %	
Br	60.37	61.02	
N	2.64	2.82	

Aus der oben beschriebenen Chinolinverbindung erhält man durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure, das ebenfalls schon von WEINLAND und KNÖLL beschriebene Chinoliniumdoppelbromid in rotbraunen Nadeln²:



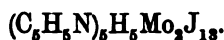
	Berechnet:	Gefunden:	
Mo	12.25	12.12 %	
Br	50.63	50.94	
N	3.54	3.34	

¹ WEINLAND und KNÖLL finden für die beiden Verbindungen die Formeln: $(C_5H_5N)_2H_2MoOBr_5$ bzw. $(C_5H_5N)HM_oOBr_4$.

² Auch hier weicht die Formel von den Angaben von WEINLAND und KNÖLL ab, die $(C_9H_7N)_2H_2MoOBr_5 \cdot 2H_2O$ berechnen. Doch liegt hier offenbar ein Rechenfehler dieser beiden Autoren vor, da ihre gefundenen Werte auf die oben angegebene Formel besser stimmen, als auf ihre eigene Formel, für die die theoretischen Werte irrtümlich berechnet sind.

Hier wurde die zweite grüne von WEINLAND und KNÖLL beschriebene Chinolinverbindung, die der grünen Pyridiniumverbindung in der Zusammensetzung entspricht, nicht erhalten.

Bei der Einwirkung von konzentrierter wässeriger Jodwasserstoffsäure auf die Rhodanverbindung tritt offenbar eine Reduktion ein. Dieselbe ist dadurch kenntlich, daß beim Kochen die entweichende Rhodanwasserstoffsäure stark nach Schwefelwasserstoff riecht. Kocht man hier so lange, bis nur noch Jodwasserstoffsäure entweicht, und dampft dann auf dem Wasserbade ein, so scheiden sich beim Erkalten aus den konzentrierten schwarzbraunen Lösungen sowohl bei Anwendung der Pyridin- wie der Chinolinverbindung schöne schwarze, glänzende Nadeln aus. Dieselben sind sowohl in Wasser wie in den üblichen organischen Solventien unlöslich und wurden aus konzentrierter Jodwasserstoffsäure umkristallisiert. Nach der Analyse liegen hier Verbindungen des vierwertigen Molybdäns von ziemlich komplizierter Zusammensetzung vor:



	Berechnet:	Gefunden:
Mo	8.56	8.07 %
J	73.60	73.29
N	3.11	3.01



	Berechnet:	Gefunden:
Mo	11.03	11.50 10.69 %
J	65.65	65.77 65.32
N	2.41	2.25 2.05

Das Molybdänoxytrirhodanidpyridin löst sich spielend leicht in konzentrierter wässeriger Kaliumcyanidlösung. Man erhält hierbei bald bräunliche, bald tiefblaue Lösungen, aus denen sich hellgelbe, blaue und violettrote Kristalle abscheiden. Es zeigte sich, daß der Reaktionsverlauf im wesentlichen von der Menge des Kaliumcyanids und der bei der Auflösung angewandten Temperatur abhängt.

Setzt man zu 1 g-Mol. der Rhodanverbindung allmählich eine möglichst konzentrierte wässerige Lösung von 8—10 g-Mol. reinem Kaliumcyanid und erwärmt dabei vorsichtig auf dem Wasserbade, so erhält man, während mit den Wasserdämpfen Pyridin und etwas Blausäure entweicht, meist eine braungelbe mitunter eine grünliche

Lösung. Aus dieser scheiden sich nach starkem Einengen beim Stehen im Exsikkator goldgelbe Kristalle in Form von Blättchen aus. Beim langsamen Kristallisieren erhält man dieselbe Verbindung als schön ausgebildete bernsteingelbe Säulen. Aus den grünlichen Lösungen kristallisiert daneben in kleinen Mengen ein blauer Stoff. Die gelbe Verbindung ist außerordentlich leicht in Wasser löslich und daraus umkristallisierbar. Sie enthält das Molybdän sekr stark komplex gebunden, so daß durch Schwefelwasserstoff das Molybdän-sulfid erst gefärbt wird, nachdem durch wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure das Cyan vertrieben ist. Bei der Analyse der Verbindung konnte die Wertigkeit des Molybdäns durch Titration mit Permanganat bestimmt werden, da, wie HOFFMANN und v. D. HEIDE¹ gefunden haben, in verdünnt schwefelsaurer Lösung diese Methode auch bei Anwesenheit von Blausäure gut anwendbar ist. Es ergab sich hierbei, daß eine Verbindung des fünfwertigen Molybdäns vorliegt.



	Berechnet:	Gefunden:
K	36.58	36.87 36.76 %
Mo	18.01	18.29 18.46
N	21.01	20.79
O zur Oxydation	1.50	1.82 1.83

Die wässrige Lösung dieser Verbindung ist außerordentlich beständig — auch gegen Alkalien — und gibt mit den Lösungen von Metallsalzen doppelte Umsetzung. Silber- sowie Quecksilbersalze veranlassen braungelbe flockige Niederschläge der entsprechenden Salze des Molybdäncyanokomplexes.

Die vorliegende Verbindung hat offenbar A. CHILESOTTI² durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf ein Salz des dreiwertigen Molybdäns K_3MoCl_6 erhalten, jedoch als Cyanid des vierwertigen Molybdäns mit der Formel $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ belegt. Die Wertigkeit des Molybdäns konnte er nicht bestimmen, da nach seinem Befund die Permanganattitration hier versagte, eine Angabe, die wir nicht bestätigen können; bei richtiger Ausführung verläuft die Reaktion scharf und eindeutig.

Behandelt man das Molybdänoxytrirhodanidpyridin mit der wässrigen Lösung eines größeren Überschusses von Kaliumcyanid

¹ *Z. anorg. Chem.* 12, 277.

² *Rivista Tecnica* 4 (1904), 7.

und erhitzt dabei zum Kochen, oder macht man die Lösungen durch Zusatz von Ätzkali stark alkalisch, so erhält man tiefhimmelblaue Lösungen, aus denen bei schnellem Eindampfen und schnellem Abkühlen, besonders bei weiterem Zusatz von Alkali, prachtvolle violettrote Blättchen, bei langsamer Kristallisation tiefblaue Nadeln sich abscheiden.

Diese Stoffe sind Verbindungen des vierwertigen Molybdäns und schon vor längerer Zeit von HOFFMANN und v. D. HEIDE¹ eingehend untersucht worden. Ihre Angaben haben sich in allen wesentlichen Punkten bestätigt. Die violettrote Verbindung $\text{MoO}_3(\text{KCN})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ gibt nicht nur an der Luft, sondern auch beim Stehen unter ihrer Mutterlauge ein Teil des Wassers ab und geht in blaue Verbindungen über. Diese letzteren wechseln in ihrer Zusammensetzung trotz gleicher äußerer Eigenschaften und gleicher Darstellungsweisen ganz außerordentlich, sind aber sämtlich Verbindungen des vierwertigen Molybdäns. HOFFMANN und v. D. HEIDE haben besonders die Verbindung $\text{MoO}_3(\text{KCN})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ beschrieben. Wir haben wiederholt neben ganz gleich aussehenden Verbindungen anderer Zusammensetzung das Folgende in tiefblauen Nadeln kristallisierende Salze erhalten, ohne daß es gelang, die besonderen Darstellungsbedingungen festzulegen.



	Berechnet:	Gefunden:	
K	30.30	30.30	30.84 %
Mo	25.50	25.68	25.19
N	18.60	18.20	18.42
O zur Oxydation	4.24	4.20	4.18

Bei der Einwirkung von Kaliumcyanid auf die Molybdänrhodanverbindung erhält man mitunter auch grüne Lösungen, aus denen grüne Kristallnadeln sich abscheiden, eine Beobachtung, die auch schon CHILESOTTI machte. Diese grünen Kristalle sind Gemische oder Mischkristalle der gelben und blauen Verbindungen und lassen sich durch Umkristallisieren in beide Komponenten zerlegen.

Aus diesen Resultaten kann man unseres Erachtens die Folgerung ziehen, daß, entgegen früheren Annahmen, die Farbreaktion des Molybdäns mit Rhodanverbindungen auf Bildung eines

¹ l. c.

Salzes des fünfwertigen Molybdäns beruht. Die Anwendung eines besonderen Reduktionsmittels bei dieser Reaktion ist nicht notwendig; die Rhodanwasserstoffsäure wirkt an und für sich reduzierend auf sechswertiges Molybdän.

Dafs die entstehenden Molybdänrhodanverbindungen Derivate des fünfwertigen und nicht etwa des vierwertigen Molybdäns sind, wird durch die Darstellung der Verbindungen $\text{Mo}(\text{OH})_2(\text{SCN})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ und $\text{Mo}(\text{OH})_2(\text{SCN})_2(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2$ bewiesen, die durch Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure, also durch Reaktionen, bei denen eine Oxydation ganz ausgeschlossen erscheint, in bekannte Doppelverbindungen des fünfwertigen Molybdäns übergeführt werden. Konzentrierte Jodwasserstoffsäure wirkt weiter reduzierend auf die Rhodanverbindung und führt zu den Derivaten des vierwertigen Molybdäns



Durch Kaliumcyanid werden in annähernd neutraler Lösung die Molybdänrhodanverbindungen in das sehr stark komplexe Cyanid des fünfwertigen Molybdäns $\text{K}_5\text{Mo}(\text{OH})_2(\text{CN})_6$ übergeführt, während dieselbe Reaktion in stark alkalischer Lösung eine auch schon in anderen analogen Fällen häufiger beobachtete Zerlegung der Verbindungen fünfwertigen Molybdäns in solche des vierwertigen und sechswertigen Elementes verursacht und zur Isolierung der schon bekannten Doppelcyanide des vierwertigen Elementes führt.

Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 2. März 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. März 1906.

Über violette Chromisulfate.

Von

R. F. WEINLAND und REINHOLD KREBS.

Es wurde früher von uns¹ über zwei isomere Chromchloridsulfate, ein grünes und ein violettes, berichtet. Während das grüne sich unzersetzt aus Wasser umkristallisieren liefs, erhielten wir aus der wässerigen Lösung des violetten ein Chromisulfathydrat in langen Tafeln, bezw. bei Zusatz von Alkohol in flachen Nadeln. Wir schrieben dem Salz 18 Mol. Wasser zu, unsere weitere Untersuchung ergab jedoch, dafs es nur 17 Mol. Wasser enthält.

Von violetten Chromisulfathydraten war bis jetzt nur das von SCHROETTER² zuerst erhaltene, in Oktaedern kristallisierende mit 18 Mol. Wasser bekannt. Wir suchten dieses Salz, um es mit dem unsrigen zu vergleichen, nach den von den verschiedenen Autoren (SCHROETTER³, LOEWEL⁴, TRAUBE⁵, HIGLEY⁶) angegebenen Verfahren darzustellen. Bei diesen Versuchen konnten wir bis jetzt weder ein in Oktaedern kristallisierendes Salz, noch eines mit 18 Mol. Wasser erhalten, sondern stets nur das oben erwähnte langtafelige mit 17 Mol. Wasser. Und ausserdem beobachteten wir, als wir das Salz nach den Angaben von HIGLEY (Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Lösungen von Chromalaun in verdünnter Schwefelsäure) darzustellen versuchten, die Bildung mehrerer saurer Sulfate, nämlich:

¹ *Z. anorg. Chem.* 48 (1906), 251.

² *Pogg. Ann.* 53 (1841), 513.

³ l. c.

⁴ *Journ. Pharm. Chim.* [3] 4, 321.

⁵ *Ann. Chem. u. Pharm.* 66 (1848), 168.

⁶ *Journ. Am. Chem. Soc.* 26 (1904), 622.

1. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, Dichromtetrasulfat,
2. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, Dichromtetrasulfat,
3. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, Dichrompentasulfat.

Die vorliegende Abhandlung enthält die Beschreibung des Chromisulfathydrats mit 17 Mol. Wasser, sowie diejenige der sauren Sulfate und außerdem unsere (vergeblichen) Versuche zur Darstellung des oktaedrischen Salzes mit $18\text{H}_2\text{O}$.

Nachdem wir, wie erwähnt, bei unseren Versuchen, Chromisulfat nach dem Verfahren von HIGLEY darzustellen, beobachtet hatten, daß hierbei saure Sulfate entstehen, untersuchten wir die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kaliumchromalaunlösungen systematisch.

Wir fügten zu einer Lösung von Chromalaun in der stets gleichen Menge Wasser gesteigerte Mengen Schwefelsäure, und beobachteten, welche Salze sich aus diesen Lösungen bei Kellertemperatur über Schwefelsäure ausschieden. Wir fanden, daß aus Lösungen, welche auf 1 Mol. Chromalaun bis zu 40 Mol. Schwefelsäure enthielten, Chromalaun unverändert wieder auskristallisiert. Bei Zusatz von 60—80 Mol. erhält man das neutrale, tafelige Sulfat mit 17 Mol. Wasser, bei 100 Mol. das saure Sulfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ in vierseitigen Säulen. Bei 140 Mol. scheidet sich sofort das saure Pentasulfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ in beinahe rechtwinkligen, gleichseitigen Täfelchen aus. Es sei hier bemerkt, daß wir für die Darstellung dieser Salze weiter unten bequemere und ausgiebigere Verfahren angeben werden. Das obenangeführte Tetrasulfat mit 24 Mol. Wasser, welches rechtwinklige, gestreckte Tafeln bildet, erhält man nicht auf die angegebene Weise. Hierzu muß eine wässrige Lösung bestimmten Gehaltes an Chromalaun und Schwefelsäure auf -15° abgekühlt werden.

Sämtliche so erhaltenen Sulfate sind violett. Ihnen stehen die von RECOURA¹ dargestellten, den unsrigen bis auf den Wassergehalt gleich zusammengesetzten grünen Sulfate gegenüber. Da RECOURA nur Verdampfungsrückstände untersuchte, ist der Wassergehalt der grünen kristallisierten Sulfate bis jetzt noch nicht bekannt. Es gelang uns, aus einer wässrigen Lösung des durch Erwärmen grün gemachten Tetrasulfats ein Hydrat desselben mit 16 Mol. Wasser in feinen, büschelförmig aggregierten Nadelchen zu

¹ *Ann. Chim. Phys.* [7] 4 (1895), 494.

erhalten. Dieses ist somit ein Isomeres des violetten Tetrasulfats mit 16 Mol. Wasser.

Bekanntlich ist die Schwefelsäure in den Lösungen aller grünen Sulfate mittels Baryumchlorid nicht sogleich fällbar; in den violetten sauren Sulfaten und im neutralen Sulfat mit 17 Mol. H_2O dagegen wird sie durch Baryumsalze sogleich quantitativ gefällt.

Beim violetten Chloridsulfat¹ hatten wir gefunden, daß aus seiner neutralen Lösung Baryumsalze die Schwefelsäure sogleich fast vollständig fällen, daß jedoch bei Gegenwart von Salpetersäure die Fällbarkeit durch Baryumnitrat so sehr zurückgedrängt wird, daß bei einem Zusatz von 40 Mol. Salpetersäure auf 1 Mol. Chloridsulfat Baryumnitrat erst nach einigen Sekunden eine Trübung erzeugt, die langsam fortschreitet. Diese fällungshemmende Wirkung hat die Salpetersäure in den angegebenen Mengen bei den violetten Sulfaten nicht. Nur wenn sehr große Mengen Salpetersäure zugesetzt werden (auf 1 Mol. Sulfat etwa 300 Mol. Säure), erzeugt Baryumnitrat nicht sogleich eine Fällung. Dies ist indes nicht nur bei den Chromisulfaten der Fall, sondern, wie wir uns überzeugten, auch bei anderen Sulfaten. Fügt man z. B. zu einer wässrigen Lösung von 1 Mol. Kaliumsulfat 200 Mol. 18%ige Salpetersäure hinzu, so tritt auf Zusatz von Baryumnitrat erst ganz allmählich eine Abscheidung von Baryumsulfat ein. Diese Mengen Salpetersäure braucht man bei Zusatz von etwa der anderthalb bis doppelten Menge des berechneten Baryumnitrats. Fügt man weniger hinzu, so genügt eine viel kleinere Menge von Salpetersäure zur Verhinderung der sofortigen Fällung. Andererseits muß bei Zusatz von mehr Baryumnitrat auch mehr Salpetersäure vorhanden sein, damit keine Fällung eintritt. Diese Nichtfällbarkeit der Schwefelsäure unter diesen Umständen ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Salpetersäure die Ionisation der schwächeren Schwefelsäure und somit die Konzentration der SO_4 -Ionen so sehr zurückdrängt, daß das Löslichkeitsprodukt $SO_4 \cdot Ba$ nicht mehr überschritten wird.

Als wir den Ionisationsgrad der neuen Sulfate durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung der Salze in wässriger Lösung bestimmen wollten, fanden wir, daß die Depression bei allen, mit Ausnahme des Pentasulfats und des Tetrasulfats mit 24 Mol. Wasser mit der Zeit beträchtlich zunahm. Hiernach wäre zu erwarten ge-

¹ *Z. anorg. Chem.* 48 (1906), 258.

wesen, daß auch die elektrische Leitfähigkeit mit der Zeit anstiege. Als wir sie jedoch beim violetten neutralen Sulfat und Tetrasulfat bei 0° bestimmten, fanden wir bei beiden Salzen, daß sie mit der Zeit nicht zunimmt.

Wir möchten an dieser Stelle auf die von uns in der letzten Abhandlung¹, über die Konstitution der Chloridsulfate gemachte Annahme zurückkommen. Wir hatten nämlich beim violetten Chloridsulfat, ähnlich wie bei den Chromisulfaten, beobachtet, daß die Gefrierpunktserniedrigung mit der Zeit zunahm. Dies hatte uns im Verein mit der Nichtfällbarkeit der Schwefelsäure in angesäuerter wässriger Lösung veranlaßt, den Sulfatrest in die Koordinationssphäre zu schreiben: $[\text{Cr} \text{SO}_4 \text{6H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}] \text{Cl}$.

Nachdem wir jedoch bei den Chromisulfaten gefunden hatten, daß bei einer Zunahme der Gefrierpunktserniedrigung nicht auch eine solche der Leitfähigkeit stattzufinden braucht, ermittelten wir nachträglich die Leitfähigkeit des violetten Chromchloridsulfats. Um eine eventuelle Ionisierung des Schwefelsäurerestes durch Hydratation nachzuweisen, bestimmten wir nach dem Vorgange WERNERS² die Leitfähigkeit bei + 1° und $\nu = 125$. Unter diesen Umständen zeigt nach den Versuchen WERNERS ein in zwei Ionen gespaltenes Salz etwa den Wert 77, ein in drei Ionen zerfallenes etwa 131 und ein in vier Ionen gespaltenes etwa 212.

Wir fanden bei dem violetten Chloridsulfat unter diesen Umständen den Wert 116, was hiernach einem nicht ganz in drei Ionen zerfallenen Salz entspräche. Auch bei diesem Salz nahm die Leitfähigkeit mit der Zeit nur ganz unbedeutend zu. Hieraus würde zu schließen sein, daß auch der Schwefelsäurerest sich nicht in der Koordinationssphäre befände, daß man daher das Salz bezeichnen müßte als Hexaquochromisulfatchlorid $[\text{Cr6H}_2\text{O}] \text{SO}_4 \text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$.

In einer privaten Mitteilung an den einen von uns spricht sich A. WERNER für diese Auffassung des Salzes aus. Wir waren durch die Nichtfällbarkeit der Schwefelsäure in salpetersaurer Lösung und durch die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung, welche zunächst Werte ergab, die einem in zwei Ionen zerfallenen Salze entsprachen und allmählich zu einem in drei Ionen zerfallenen an-

¹ *Z. anorg. Chem.* 48 (1906), 251.

² *Z. anorg. Chem.* 6 (1895), 167; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 34 (1901), 1579.

wuchsen, zu der Annahme gekommen, daß der Schwefelsäurerest innerhalb der Koordinationssphäre sich befinde. WERNER glaubt, daß die Nichtfällbarkeit der Schwefelsäure bei Gegenwart von Salpetersäure auf einer Veränderung der Salze eben durch die Salpetersäure beruhe. Indessen wird die violette Farbe der Lösung durch die hinzugefügte Säure nicht verändert und außerdem ist ihre Menge keineswegs so groß, daß hierdurch allein die Nichtfällbarkeit der Schwefelsäure wie oben beim Kaliumsulfat bedingt sein könnte. Andererseits fanden wir, daß die Salpetersäure in der Tat hier eine Sonderstellung einnimmt, denn man braucht z. B. viel mehr Salzsäure, um die Fällbarkeit der Schwefelsäure beim violetten Chromisulfathydrat zu verhindern, als Salpetersäure.

Für das grüne Chloridsulfat hatten wir auf Grund der Nichtfällbarkeit des Chlors und der Schwefelsäure in schwach salpetersaurer Lösung und der beobachteten Gefrierpunktserniedrigung, die mit der Zeit zunahm, die Formel eines Chlorosulfatopentaquochroms

$\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{CrSO}_4 \\ 5\text{H}_2\text{O} \end{array} + 3\text{H}_2\text{O} \right]$ aufgestellt. Auch hier ergab die Bestimmung der

molekularen Leitfähigkeit Werte, die mit dieser Auffassung nicht im Einklange stehen. Wir fanden bei $+1^\circ$ und $\nu = 125$ den Wert 76.5, welcher langsam auf 100 anstieg. Dies entspricht nach den WERNERSchen Zahlen (s. o.) einem zunächst in zwei, dann in drei Ionen zerfallenen Salze und es wäre hiernach auch im grünen Chloridsulfat der Schwefelsäurerest extraradikal zu schreiben:

$\left[\text{Cr} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ 5\text{H}_2\text{O} \end{array} + 3\text{H}_2\text{O} \right] \text{SO}_4$. Dem steht jedoch die Nichtfällbarkeit der Schwefelsäure schon bei Zusatz von 10 Mol. Salpetersäure auf 1 Mol. Salz entgegen. Auch bei diesem Salze konstatierten wir, daß man bedeutend mehr Salzsäure zur Verhinderung der Fällung braucht, als Salpetersäure. Wir beabsichtigen, um die Wirkung der Salpetersäure in diesen Fällen zu verfolgen, die Chrominitrate näher zu untersuchen.

Das Verhalten der sauren Sulfate im Vakuum über Schwefelsäure ist folgendes:¹

Das Tetrasulfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ verliert bemerkenswerterweise unter diesen Umständen kein Wasser, das Tetrasulfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

¹ Beim normalen Sulfat sind unsere diesbezüglichen Versuche noch im Gange.

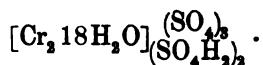
$\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ gibt 8 Mol. ab, unter Übergang in das vorige Salz. Das Pentasulfat wird in Vakuum über Schwefelsäure unter Wasserverlust allmählich graugrün, woraus geschlossen werden muß, daß es unter diesen Umständen eine Konstitutionsänderung erleidet. Gewichtskonstanz war bis jetzt im Laufe von zwei Monaten nicht zu erreichen.

Auf Grund der im vorhergehenden mitgeteilten Eigenschaften der violetten Sulfate wird man wohl annehmen müssen, daß bei allen die Schwefelsäurereste ionisiert sind, d. h. nach der WERNERschen Hydrattheorie extraradikal stehen, während nach den Untersuchungen von RECOURA¹ und WHITNEY² in den grünen Sulfaten die Schwefelsäurereste innerhalb der Koordinationssphäre sich befinden. Die violetten sauren Sulfate sind hiernach folgendermaßen zu formulieren:

Das Tetrasulfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ als $[\text{Cr}_2 16\text{H}_2\text{O}] (\text{SO}_4)_3 (\text{SO}_4\text{H})_2$
oder als $[\text{Cr} 8\text{H}_2\text{O}] \text{SO}_4 \text{SO}_4\text{H}$.

Das Tetrasulfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ als $[\text{Cr}_2 16\text{H}_2\text{O}] (\text{SO}_4)_3 (\text{SO}_4\text{H})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ oder als $[\text{Cr} 8\text{H}_2\text{O}] \text{SO}_4 \text{SO}_4\text{H} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Beim Pentasulfat wird man wohl sämtliche Wassermoleküle intraradikal schreiben müssen, da es im Vakuum über Schwefelsäure nur unter Änderung der Farbe Wasser verliert:



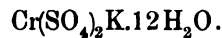
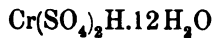
Wie bei vielen Sulfaten wird auch bei diesen sauren Sulfaten die Koordinationszahl sechs vom Wasser überschritten, was WERNER den Schwefelsäureresten zuschreibt. Damit stimmt überein, daß mit Zunahme der Schwefelsäure in den sauren Salzen auch die Zahl der im Vakuum nicht entweichenden Wassermoleküle wächst.

Das violette Tetrasulfat mit $24\text{H}_2\text{O}$ könnte man als die dem gewöhnlichen Chromalaun zugrunde liegende Säure betrachten, da beide gleichviel Moleküle Wasser enthalten und in beiden die Schwefelsäure durch Baryumsalze sogleich vollständig niedergeschlagen wird.³

¹ l. c.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 20 (1896), 40.

³ MILLER u. VENABLE, *Journ. Am. Chem. Soc.* 20 (1898), 484, fanden zwar, daß Chlorbaryum aus der wässrigen Lösung des Chromalauns in der Kälte



Indessen verliert der Chromalaun im Vakuum über Schwefelsäure 6 Mol. Wasser, das Tetrasulfat aber nur 4.

Erhitzt man die sauren Salze einige Zeit auf 100°, so werden sie unter Wasserverlust grün und in der wässrigen Lösung dieser grünen Salze wird die Schwefelsäure durch Baryumchlorid nicht mehr gefällt. Aus der wässrigen Lösung des grünen Tetrasulfats erhielten wir, wie oben erwähnt, ein nadeliges Salz mit 16 H₂O, also isomer mit dem violetten Cr₂(SO₄)₃ · SO₄H₂ · 16 H₂O. Es ist wahrscheinlich, daß dieses mit dem von RECOURA durch Zusatz von 1 Mol. Schwefelsäure zur wässrigen Lösung von 1 Mol. des grünen Chromisulfats und Verdampfen zur Trockne erhaltenen, nichtkristallisierten Salze identisch ist, insofern unser grünes Salz und das von RECOURA in der Nichtfällbarkeit der Schwefelsäure miteinander übereinstimmen. Indes bedarf dies noch der Untersuchung.

Für dieses Salz, sowie für das violette normale Sulfat können Konstitutionsformeln erst aufgestellt werden, wenn das Verhalten des Wassers untersucht sein wird.

Experimenteller Teil.

1. Violettes neutrales Chromisulfat, Cr₂(SO₄)₃ · 17 H₂O.

Läßt man eine wässrige Lösung des violetten Chromchloridhydrats, CrClSO₄ · 8 H₂O, über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so scheidet sich ein tafeliges violettes Salz aus, dessen Analyse ergibt, daß es neutrales Chromisulfat mit 17 Mol. Wasser ist. Fügt man zu der wässrigen Lösung des Chloridsulfats Alkohol, so scheidet sich sofort ein flachnadeliges violettes Salz aus, das ebenfalls neutrales Salz mit 17 H₂O ist. Was den Wassergehalt dieses Sulfats, sei es auf die angegebene Weise oder auf eine der folgenden dargestellt, betrifft, so zeigen aus Wasser bei gewöhnlicher Temperatur umkristallisierte, mit Alkohol gewaschene und luft-

die Schwefelsäure nicht vollständig fällt. Wir konstatierten jedoch, daß dies nicht der Fall ist: die Schwefelsäure des Alauns wird durch Baryumchlorid sogleich quantitativ gefällt. Der gegenteilige Befund von MILLER und VENABLE ist wohl darauf zurückzuführen, daß es ihnen nicht gelang, das kalt gefällte Baryumsulfat ohne Trübung abzufiltrieren. Man erreicht dies, indem man ein quantitatives Filter benützt, dessen Poren durch kalt gefälltes Baryumsulfat bereits verstopft sind.

trockene unverwitterte Präparate stets einen Gehalt von 17 Mol. Analysiert man jedoch die mit Alkohol gefällten, feinnadeligen Salze, so findet man zwischen 16 und 18 Mol. Wasser, da man an den feinen Salzen schwer unterscheiden kann, ob sie trocken oder schon etwas verwittert sind.

Bei dieser und den folgenden Darstellungsmethoden beobachtet man nicht selten das Auftreten von Oktaedern. Diese erwiesen sich bei der Untersuchung stets als Kalium- oder Ammoniumchromalaun. Das Alkali bzw. das Ammonium stammt aus den Ausgangsmaterialien, und da der Alaun groÙe Kristallisationskraft besitzt, genügen schon sehr geringe Mengen Alkali zur Bildung einiger Kristalle.

a) Analyse von $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, aus Chlorsulfat durch Umkristallisation erhalten:

0.0750 g Substanz gaben 0.0165 Cr_2O_3 und 0.0755 BaSO_4 .

b) durch Fällen mit Alkohol dargestellt:

0.1811 g Substanz gaben 0.0397 Cr_2O_3 und 0.1834 CaSO_4 .

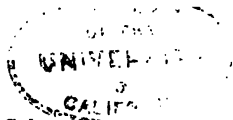
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	Ber.: Cr 14.92	SO_4 41.24		
	Gef.: 15.06	15.01	41.41	41.6

Wir suchten nun das gewöhnliche, nach SCHROETTER oktaedrische Sulfat mit $18\text{H}_2\text{O}$ nach den Angaben von HIGLEY¹ darzustellen. Hierzu löst man 100 g Kaliumchromalaun in einem abgekühlten Gemisch von 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 330 ccm Wasser und fügt bei + 15—20° allmählich 250 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu dieser Lösung. Die sich bald auscheidende Kristallmasse wird mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Bei der Analyse dieses Salzes fand HIGLEY, dafs es normales Salz mit 18 Mol. Wasser sei.

Analysiert man das sorgfältig auf Ton von der Mutterlauge befreite Salz, ohne es mit Alkohol zu waschen, so findet man Chrom und Schwefelsäure in Mengen, wie sie sauren Sulfaten entsprechen. Wie wir später feststellten, ist das so erhaltene Salz entweder reines Pentasulfat, oder ein Gemenge von Penta- und Tetrasulfat mit $24\text{H}_2\text{O}$. Diese Salze gehen durch Waschen mit Alkohol in normales Sulfat über und daher der Befund HIGLEYS.

Auch das nach dem Verfahren von HIGLEY dargestellte Salz bildet beim Umkristallisieren aus Wasser lange Tafeln mit $17\text{H}_2\text{O}$. Bei den mit Alkohol gewaschenen Salzen findet man wiederum einen schwankenden Wassergehalt.

¹ l. c.



- a) Analyse eines nicht mit Alkohol gewaschenen Salzes:
 0.2906 g Substanz gaben 0.0474 Cr_2O_3 und 0.8450 BaSO_4 . Hiernach verhält sich $\text{Cr}:\text{SO}_4$ wie 1:1.887.
- b) Analyse eines mäßig mit Alkohol gewaschenen Salzes:
 0.2863 g Substanz verbrauchten 21.9 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung¹
 0.2169 g Substanz gaben 0.2574 BaSO_4 . Hiernach verhält sich $\text{Cr}:\text{SO}_4$ wie 1:1.99.
- c) Analyse eines wiederholt mit Alkohol gewaschenen Salzes:
 0.2746 g Substanz verbrauchten 23.3 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung.
 0.1844 g Substanz gaben 0.1810 g BaSO_4 . Hiernach verhält sich $\text{Cr}:\text{SO}_4$ wie 1:1.481.

Man kann das neutrale Sulfat direkt aus Chromalaun und Schwefelsäure darstellen, wenn man auf 1 Mol. Alaun in wässriger Lösung 60—80 Mol. Schwefelsäure hinzusetzt. Hierzu löst man 6 g Alaun in 45 g Wasser, fügt unter Kühlung 45 g konzentrierte Schwefelsäure von 95% hinzu und läßt im evakuierten Exsikkator bei ca. +10° verdunsten. Auf diese Weise erhält man das Salz am schönsten kristallisiert. Es bildet teils langgestreckte, annähernd rechtwinklig abgeschnittene Platten mit zuweilen abgestumpften Ecken, teils durch kräftigere Ausbildung der Abstumpfungsf lächen, kürzere, spitzwinkelige Tafeln von bis $\frac{1}{2}$ cm Länge. Aus wässriger Lösung kristallisiertes Salz ist meistens schlecht begrenzt.

- a) Salz, aus einer 60 Mol. SO_4H_2 enthaltenden Lösung auskristallisiert:
 0.2464 g Substanz brauchten 20.8 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung; 0.2194 g Substanz gaben 0.2207 BaSO_4 .
- b) Salz, aus einer 70 Mol. SO_4H_2 enthaltenden Lösung auskristallisiert:
 0.5837 g Substanz brauchten 50.0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung; 0.1614 g Substanz gaben 0.0359 g Cr_2O_3 ; 0.1838 g Substanz gaben 0.1851 g BaSO_4 .
- c) Salz, aus einer 80 Mol. SO_4H_2 enthaltenden Lösung auskristallisiert:
 0.4316 g Substanz gaben 0.0931 Cr_2O_3 und 0.4329 BaSO_4 .

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	Ber.: Cr	14.92			
	Gef.:	14.70	14.89	15.23	14.77
	Ber.: SO_4	41.24			
	Gef.:	41.38	41.43	41.27	

¹ Zur Bestimmung des Chroms lösten wir die Substanz in wenig Wasser, fügten ca. 10 ccm 20% Kalilauge und Wasserstoffsperoxyd in mäßigem Überschuß hinzu, zersetzten das nicht verbrauchte Wasserstoffsperoxyd durch Erwärmen, verdünnten die Lösung auf ca. 200 ccm, säuerten mit Salzsäure an, fügten Kaliumjodid hinzu und titrierten das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung. Eine solche Chrombestimmung läßt sich leicht in 1 Stunde ausführen.

Fügt man weniger als 60 Mol. Schwefelsäure auf 1 Mol. Chromalaun hinzu, so scheidet sich dieser als solcher wieder aus.

Wir versuchten sodann, das oktaedrische Salz nach dem Verfahren von LOEWEL¹ darzustellen. Nach diesem Autor erhält man das Sulfat, wenn man Chromhydroxyd mit verdünnter Salpetersäure kocht, nach dem Erkalten Schwefelsäure in der berechneten Menge hinzufügt und mit Alkohol fällt. Das abgeschiedene und mit Alkohol gewaschene Kristallpulver, bei welchem wir etwa $16\frac{1}{2}$ Mol. Wasser fanden, besteht unter dem Mikroskop aus feinen Nadeln und enthält aus Wasser umkristallisiert 17 Mol. H_2O . Analyse des nach LOEWEL dargestellten Sulfats:

0.1996 g Substanz gaben 0.0446 g Cr_2O_3 und 0.2019 g $BaSO_4$.
 $Cr = 15.30\%$, $SO_4 = 41.61\%$.

Auch die beiden von TRAUBE² angegebenen Verfahren lieferten uns nur das flachnadelige Salz mit $17H_2O$. Nach dem ersten läßt man in eine Lösung von Chromsäure in der berechneten Menge Schwefelsäure unter Kühlung Alkohol tropfen und fällt nach beendigter Reduktion mit absolutem Alkohol. Nach dem zweiten stellt man eine Lösung von Chromsäure in der berechneten Menge Schwefelsäure und etwas Wasser unter eine Glasglocke und daneben ein Gefäß mit Äther; in einigen Stunden ist die Reduktion beendet und das Ganze zu einer Salzmasse erstarrt. Dieses letztere Verfahren liefert das Salz schnell und in vorzüglicher Ausbeute.

a) Salz, nach der ersten Methode von TRAUBE mit Alkohol gefällt:
 0.3679 g Substanz verbrauchten 30.2 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thioisulfatlösung; 0.1340 g Substanz gaben 0.1278 g $BaSO_4$.

$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ Ber.: Cr 14.54 SO_4 40.21
 Gef.: 14.30 39.51

b) Salz, nach der zweiten Methode von TRAUBE dargestellt:
 0.1606 g Substanz gaben 0.0356 g Cr_2O_3 und 0.1608 g $BaSO_4$.

$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$ Ber.: Cr 14.92 SO_4 41.24
 Gef.: 15.18 41.20

Der verschiedene Wassergehalt dieser beiden Sulfate erklärt sich, wie wir schon oben erwähnten, dadurch, daß es schwer ist, zu entscheiden, ob das Salz bereits trocken oder noch feucht ist.

Nach SCHROETTER³, von dem, wie bemerkt, erstmals die Angabe stammt, daß das normale Sulfat oktaedrisch sei und mit

¹ l. c.

² l. c.

³ l. c.

18 Mol. Wasser kristallisiere, wird es so dargestellt, daß man Chromoxydhydrat in der genau berechneten Menge mäßig verdünnter Schwefelsäure löst; diese Lösung erstarrt in einigen Wochen zu einer grünblauen Kristallmasse, aus deren wässriger Lösung Alkohol ein blaufiolettes Kristallpulver fällt. Löst man dieses Salz in Wasser und versetzt mit soviel Alkohol, daß nicht sogleich ein Niederschlag entsteht, so soll es nach SCHROETTER in schönen Oktaedern auskristallisieren. Auch nach diesem Verfahren erhielten wir bei einem ersten Versuche nur langtafeliges Salz mit $17\text{H}_2\text{O}$, das Ergebnis eines zweiten steht noch aus.

Analyse des mit Alkohol gefällten Salzes:

0.3081 g Substanz gaben 0.0668 Cr_2O_3 und 0.3001 BaSO_4 .

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ Ber.: Cr 14.92 SO_4 41.24
Gef.: 14.97 40.73

In der wässrigen Lösung des tafelligen Chromisulfats wird durch Baryumchlorid sogleich die gesamte Schwefelsäure gefällt und dies ist auch in sauren Lösungen der Fall. Erst bei Zusatz von sehr viel Salpetersäure (300 Mol. auf 1 Mol. Sulfat) wird, wie wir oben ausgeführt haben, die Schwefelsäure nicht mehr durch Baryumnitrat gefällt.

Fügt man z. B. bei 0° zu einer Lösung von 0.1 g Sulfat in 5 g Wasser und 15 ccm 18 % Salpetersäure 3 ccm 5 % Baryumnitratlösung, so tritt nicht sogleich eine Fällung auf und die Lösung trübt sich nur ganz allmählich. Dies ist aber auch bei anderen Sulfaten der Fall, wenn so große Mengen Salpetersäure hinzugesetzt werden, denn auch eine Lösung von 0.05 g Kaliumsulfat in 30 ccm 18 % Salpetersäure wird durch 2 ccm 5 % Baryumnitratlösung nicht sogleich gefällt.

0.0764 g $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ in 15.6936 g Wasser gelöst, bewirkten bei der ersten Beobachtung eine Depression des Gefrierpunktes von 0.037° , nach $1\frac{1}{2}$ Stunden von 0.052° . Somit gefundenes Mol.-Gew. 243.4 und 173.2. Ber. für $\frac{1}{2}\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 233.9, für $\frac{1}{4}$ 174.8.

Zur Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit wurden 0.2804 g Substanz in 50 ccm Wasser von $+1^\circ$ gelöst, was einer Verdünnung von 1 Mol. auf 124.6 Liter entspricht. Die Leitfähigkeit der Lösung betrug 158, welcher Wert sich mit der Zeit nicht änderte.

2. Violettes Tetrasulfat, $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$.

Fügt man zu einer Lösung von 6 g Alaun in 50 g Wasser unter Kühlung 60 g 95 % Schwefelsäure (rund 100 Mol. auf 1 Mol. Alaun), so erhält man beim Verdunsten über Schwefelsäure das Tetrasulfat mit $16\text{H}_2\text{O}$. Rascher und in besserer Ausbeute erhält man das

Salz folgendermaßen: 15 g Alaun löst man in einem erkalteten Gemisch von 110 g Wasser und 50 g Schwefelsäure und fügt langsam und indem man so abkühlt, daß die Temperatur + 20° nicht überschreitet¹, 100 g Schwefelsäure hinzu. Die Menge des sich bald ausscheidenden Salzes läßt sich vermehren, wenn man die Flüssigkeit einige Zeit bei 0° stehen läßt. Man befreit das Salz, indem man es auf Ton bringt, möglichst von der anhängenden Mutterlauge, wäscht mit Alkohol und trocknet im Exsikkator. Wäscht man ein noch mutterlaugehaltiges Salz mit Alkohol, so wird aus dieser normales Sulfat sehr fein kristallinisch ausgefällt, welches dann das Tetrasulfat verunreinigen kann.

Das Salz bildet sehr schöne, vierseitige, schräg abgeschnittene Säulen, welche bei langsamer Kristallisation nach der zuerst angegebenen Methode bis zu 1 cm lang werden. Das Salz verwittert nicht im Vakuum über Schwefelsäure. Aus Wasser läßt es sich nicht unzersetzt umkristallisieren. Läßt man seine wässrige Lösung über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so erhält man das neutrale Salz mit 17 Mol. Wasser in schönen Tafeln. Baryumchlorid fällt aus der wässrigen und angesäuerten Lösung sogleich die gesamte Schwefelsäure.

0.0628 g Substanz in 9.4192 g Wasser gelöst, bewirkten bei der ersten Beobachtung eine Depression des Gefrierpunktes von 0.086°, nach 2 Stunden von 0.106°, nach 5 Stunden von 0.126°. Somit gefundenes Mol.-Gew. 143.4, 116.3 und 97.9. Ber. für $\frac{1}{6}$ $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ 155.7, für $\frac{1}{6}$ 97.3.

Zur Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit wurden 0.3132 g Substanz in 50 ccm Wasser von +1° gelöst, was einer Verdünnung von 1 Mol. auf 124.3 entspricht. Die Leitfähigkeit dieser Lösung betrug 479, welcher Wert sich mit der Zeit nicht änderte.

Im Vakuum über Schwefelsäure verlor das Salz im Laufe eines Monats kein Wasser.

Analysen:

0.1101 g Substanz gaben 0.0213 Cr_2O_3 und 0.1312 BaSO_4 .

0.1556 g Substanz gaben 0.0306 Cr_2O_3 und 0.1870 BaSO_4 .

0.7274 g Substanz verbrauchten 58.1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung.

0.2924 g Substanz gaben 0.3498 BaSO_4 .

Die letzte Analyse stammt von dem im Vakuum über Schwefelsäure aufbewahrten Salze.

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$	Ber.:	Cr	13.39				SO_4	49.84
	Gef.:	13.24	13.46	13.89	49.06	49.44	49.21	

¹ Bei höherer Temperatur erhält man Pentasulfat, siehe unten.

3. Violettes Tetrasulfat, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

Man löst 15 g Alaun in einem abgekühlten Gemisch von 50 g konzentrierter Schwefelsäure und 140 g Wasser und fügt bei + 20 bis 30° 100 g konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Kühlt man diese Flüssigkeit auf - 15° ab, so erhält man das Tetrasulfat mit 24 Mol. Wasser in guter Ausbeute. Man trennt das Salz von der Mutterlauge durch Absaugen und nachheriges Aufstreichen auf Ton und läßt es kurze Zeit an der Luft trocknen. Mit Alkohol darf es nicht gewaschen werden, da es hierbei in normales Sulfat übergeht. Es bildet unter dem Mikroskop lange, anscheinend rechtwinklig abgeschnittene Tafeln.

Im Vakuum über Schwefelsäure verliert es 8 Mol. Wasser unter Übergang in das Tetrasulfat mit $16\text{H}_2\text{O}$. Bestimmungen des Mol.-Gew. durch Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung in wässriger Lösung ergaben folgendes:

0.0736 g Substanz in 12.1808 g Wasser gelöst, bewirkten eine Depression von 0.072°, was einem Mol.-Gew. von 155.4 entspricht. Ber. für $\frac{1}{6} \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$: 153.8.

Analyse:

0.4471 g Substanz verbrauchten 29.7 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung; 0.4068 g Substanz gaben 0.4107 BaSO_4 .

0.6580 g Substanz verbrauchten 42.8 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung; 0.1850 g Substanz gaben 0.1882 BaSO_4 .

0.4942 g Substanz verbrauchten 32.7 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung; 0.2200 g Substanz gaben 0.2210 BaSO_4 .

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Ber.:	Cr	11.80			SO_4	41.63
	Gef.:	11.55	11.32	11.51		41.54	41.85 41.33

Analyse des über Schwefelsäure verwitterten Sulfates:

0.2402 g Substanz gaben 0.0470 Cr_2O_3 und 0.2838 BaSO_4 .

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Ber.:	Cr	13.39	SO_4	49.34
	Gef.:	13.40		48.61	

Zum Vergleich des Tetrasulfats mit dem gleichfalls 24 Mol. Wasser enthaltenden Kaliumchromalaun haben wir eine Probe des letzteren im Vakuum über Schwefelsäure verwittern lassen. Hierbei verlor er 12 Mol. H_2O :

0.4460 g Substanz verbrauchten 33.9 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung; 0.1828 g Substanz gaben 0.2182 BaSO_4 .

$\text{K}_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Ber.:	Cr	13.81	SO_4	49.08
	Gef.:	13.22		49.11	

4. Dichrompentasulfat, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz erhält man, wie in der Einleitung angegeben, aus einer Lösung von Chromalaun unter Hinzufügen von 140 Mol. Schwefelsäure. Man löst 15 g Alaun in einem abgekühlten Gemisch von 125 g Wasser und 50 g konzentrierter Schwefelsäure und fügt 160 g konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Man hält die Temperatur bei Zusatz der einen Hälfte der Schwefelsäure zunächst zwischen $25\text{--}35^\circ$ und läßt sie beim Hinzufügen der anderen Hälfte, um vorzeitiges Auskristallisieren zu verhindern, bis auf 45° ansteigen; will man schöne Kristalle erhalten, so läßt man die Flüssigkeit sich möglichst langsam abkühlen. Schon bei ca. 30° beginnt das Salz sich reichlich auszuscheiden. Ist die Temperatur bis auf 20° gesunken, so muß man absaugen, da bei niedrigerer Temperatur neben Pentasulfat auch das Tetrasulfat mit $16\text{H}_2\text{O}$ auskristallisiert. Das abgeseugte Salz wird durch Aufstreichen auf Ton von der Mutterlauge befreit und, da es hygroskopisch ist, sogleich in trockene Gefäße gebracht. Mit Alkohol darf es nicht gewaschen werden, da es hierbei in das normale Sulfat übergeht.

Bringt man Chromalaun, Wasser und Schwefelsäure in den beim Tetrasulfat mit 16 Mol. Wasser an zweiter Stelle angegebenen Mengen (15 g Alaun, 110 g Wasser mit 50 g Schwefelsäure und 100 g Schwefelsäure) zusammen, läßt jedoch beim Zusatz der Schwefelsäure die Temperatur bis auf $+35^\circ$ steigen, so scheidet sich beim Erkalten bei ca. 25° zunächst reines Pentasulfat aus. Kühlt man die Flüssigkeit auf 0° ab, so findet allmählich vollständige Umwandlung des Pentasulfats in das Tetrasulfat mit $16\text{H}_2\text{O}$ statt. Diese Umwandlung ist sehr von der Menge des vorhandenen Wassers abhängig. Tritt die Umwandlung nicht ein, so wird sie durch Zusatz von wenigen Kubikzentimetern Wasser bewirkt. Fügt man zu dieser Lösung noch 30 ccm Wasser hinzu, so hat sie genau die Zusammensetzung jener Lösung, aus der das Tetrasulfat mit 24 Mol. H_2O beim Abkühlen auf -15° auskristallisiert.

Das Pentasulfat bildet gleichseitig-vierseitige, beinahe rechtwinkelige Blättchen mit zuweilen abgestumpften Ecken. Aus Wasser läßt sich das Salz nicht umkristallisieren, seine wässrige Lösung liefert beim Verdunsten normales und saures Sulfat.

0.0542 g Substanz in 9.2230 g Wasser gelöst, bewirkten eine Depression von 0.100° . Dies entspricht einem Mol.-Gew. von 108.7. Ber. für $\frac{1}{6} \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$: 101.4.

Analyse:

0.2744 g Substanz gaben 0.0454 Cr_2O_3 und 0.3496 BaSO_4 .

0.3206 g Substanz gaben 0.0528 Cr_2O_3 und 0.4084 BaSO_4 .

0.2629 g Substanz gaben 0.0442 Cr_2O_3 und 0.3349 BaSO_4 .

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{SO}_4\text{H}_2) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	Ber.: Cr 11.42	SO_4 52.62			
	Gef.: 11.32	11.17	11.51	52.42	52.40 52.41

5. Grünes Tetrasulfat, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$.

Erhitzt man violettes Tetrasulfat eine Stunde lang auf ca. 100° , so wird es unter Wasserverlust grün. Dieses grüne Salz löst sich reichlich in Wasser, aber erst nachdem es längere Zeit damit in Berührung war. Die wässrige Lösung liefert beim Verdunsten über Schwefelsäure ein in grünen, büschelförmig aggregierten Nadelchen kristallisierendes Salz der Zusammensetzung $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Seine wässrige Lösung wird durch Baryumchlorid nicht sogleich gefällt.

0.1009 g Substanz gaben 0.0198 Cr_2O_3 und 0.1212 BaSO_4 .

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Ber.: Cr 13.39	SO_4 49.34
	Gef.: 13.43	49.41

6. Leitfähigkeit vom violetten und grünen Chromchloridsulfat, $\text{CrClSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

0.1314 g violettes Salz wurden in 50 ccm Wasser von $+1^\circ$ gelöst, was einer Verdünnung von 1 Mol. auf 124.7 Liter entspricht. Die Leitfähigkeit dieser Lösung betrug 116, welcher Wert sich mit der Zeit nicht änderte.

0.1317 g grünes Salz wurden in 50 ccm Wasser von $+1^\circ$ gelöst, was eine Verdünnung von 1 Mol. auf 124.4 Liter entspricht. Die Leitfähigkeit dieser Lösung betrug unmittelbar nach dem Auflösen gemessen 76.5, nach 2 Stunden 80.8. Nach weiterem 5 stündigen Stehen bei Zimmertemperatur 93.2 und nach 24 Stunden 101.8.

Tübingen, Chemisches Laboratorium der Universität, 8. März 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. März 1906.

Die kolorimetrische Bestimmung geringer Mengen von Gold.

Von

RALPH NELSON MAXSON.¹

Anwendungen der kolorimetrischen Methode für die Bestimmung geringer Goldmengen, basiert auf Bildung von Cassius Purpur, sind vorgeschlagen worden von CARNOT², ROSE³, SONSTADT⁴, CASSEL⁵, PRISTER⁶, MOIR⁷ u. a.; doch sind diesen Verfahren verschiedenen Einwänden ausgesetzt. Nach den Angaben anderer Chemiker wechselt die gedachte Färbung außerordentlich in Intensität und Ton, je nach den Verhältnissen der Lösung und des Fällungsmittels; überdies ist die Substanz nicht stabil, und künstliche Standlösungen sind erforderlich, wenn genaue Resultate erzielt werden sollen.

Es ist nun die Vermutung ausgesprochen worden, daß die Färbung der roten kolloidalen Goldlösungen in quantitativer Beziehung zu der vorhandenen Metallmenge stände und demnach für eine kolorimetrische Bestimmungsmethode benutzt werden könnte, die von den erwähnten Fehlern frei ist. Es wurde deswegen die folgende Untersuchung unternommen, um festzustellen, ob jene roten Kolloide nicht ein geeignetes Mittel zur Bestimmung geringer Mengen von Gold wären.

Zuerst handelte es sich natürlich um die Darstellung der roten kolloidalen Lösungen. BLAKE⁸ hat gezeigt, daß Acetylen das beste

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Compt. rend.* 97, 105. 169.

³ *Chem. News* 66, 271.

⁴ *Chem. News* 26, 159.

⁵ *Eng. and Min. Journ.* 76, 18. 661.

⁶ *Journ. Chem. Met. and Min. Soc. of South Africa* 4 (1903), 235.

⁷ Ebenda Sept. 1903.

⁸ *Am. Journ. Sc. (Sill.)* 16 (1903), 381.

Reduktionsmittel für Aurisalze sei. Das Verfahren zur Reduktion bestand darin, daß das Chlorid bei 170° getrocknet, sodann im Äther gelöst, und die ätherische Lösung in ätherhaltiges, mit Acetylen gesättigtes Wasser hineingegossen wurde. Die Anwendung von Äther war für die vorliegenden Zwecke hinderlich und das weiterhin beschriebene, einfachere Verfahren gab gleichfalls gute Resultate.

Eine gemessene Menge der Standlösung des Goldsalzes wurde in eine kalibrierte Flasche gebracht und mit einer passenden Menge einer wässerigen Lösung von Acetylen übergossen. Die Acetylenlösung war hergestellt durch Auflösen von gewaschenem Gas in Wasser, das in Zinn destilliert und abgekühlt war. Nachdem die Farbe sich entwickelt hatte, wurde die Lösung geschüttelt und das Gefäß bis zur Marke aufgefüllt. Die bei diesen Versuchen verwendeten Goldlösungen wurden aus gewöhnlichem, chlorwasserstoffhaltigen Goldchlorid hergestellt das vorher nicht getrocknet war. Den Gehalt dieser Lösungen bestimmte ich gewichtsanalytisch durch Magnesium oder durch Elektrolyse mittels der rotierenden Kathode. Lösungen geringerer Konzentration wurden durch passende genaue Verdünnung erhalten.

Eine vorläufige Reihe von qualitativen und quantitativen Versuchen gab den Beweis, daß die Färbung quantitativen Charakter hat, und daß die Lösungen unter geeigneten Bedingungen hinreichend stabil sind.

Für die folgenden quantitativen Versuche wurde das Gallenkamp-Kolorimeter verwendet. Die Empfindlichkeit der Ablesungen vermehrte ich dadurch, daß ich das Instrument in einen mit passenden Löchern versehenen lichtdichten Kasten setzte. Der Einfluß äußerer Farben wurde in der Weise vermieden, daß das Licht von einer geschliffenen Glasplatte kam, was sehr wirkungsvoll war.

Es ist wohl bekannt, daß geringe Mengen eines Elektrolyten sehr schnell das rote Gold in die blaue Modifikation überführen. Deswegen ist es erforderlich, den Vergleich in einem dampffreien Raum auszuführen und alle benutzten Gefäße von löslichem Material zu säubern. Es zeigte sich, daß mit einem Dampfstrom behandelte Flaschen die besten Resultate ergaben. In solchen Gefäßen zeigten rote Suspensionen auch nach mehreren Wochen keine Spur von Blaufärbung.

Unter den angegebenen Maßregeln wurden die in der folgen-

den Tabelle enthaltenen Resultate erhalten. Der Fehler der persönlichen Gleichung wurde bestimmt durch eine Reihe von Vergleichen verschiedener Konzentrationen derselben Suspension. Hierbei fanden alle Konzentrationen Berücksichtigung, welche bei den weiterhin angeführten Versuchen vorkamen.

Die 49 Analysen der folgenden Tabelle wurden unter sehr verschiedenen Bedingungen ausgeführt. Das Alter der Suspensionen wechselte von wenigen Minuten bis zu mehreren Wochen. Um Messungsfehler zu vermeiden, wurden von Zeit zu Zeit neue Standlösungen hergestellt, deren Konzentration in der letzten Kolumne der Tabelle 1 angeführt ist.

Bei den Analysen wurden sehr verschiedene Goldmengen in Arbeit genommen und es wurde unter sehr wechselnden Beleuchtungsverhältnissen operiert. Die Resultate zeigen ziemliche Regelmäßigkeit und die Fehler haben überall ungefähr dieselbe Größe.

(S. Tabelle 1, S. 175.)

Das bei den verschiedenen Versuchen benutzte Gallenkamp-Kolorimeter ist nicht nur teuer, sondern auch kompliziert in der Konstruktion und schwierig zu handhaben. Außerdem ist das Instrument für die genauen Bestimmungen sehr geringer Goldmengen nicht geeignet, da die Farbe wegen der Kürze der Flüssigkeitssäule für einen genauen Vergleich zu schwach wird. Eine modifizierte Form des von PENFIELD für die kolorimetrische Bestimmung des Titans vorgeschlagenen Apparates wurde deswegen in Anwendung gebracht. Dieser Apparat besteht aus Vergleichsröhren, die vertikal in einen dunklen Kasten gesetzt und von unten beleuchtet werden. Die bei diesen Vergleichen benutzten Röhren hatten einen Durchmesser von 1 cm, eine Länge von 13 cm und enthielten bis zur Marke gerade 10 ccm.

Ein in geeigneter Weise angebrachter Spiegel unterhalb des Kastens mit den Röhren gab eine wirksame Beleuchtung. Dieser Apparat ist nicht nur billig und leicht herzustellen, er ist auch, wenn Röhren der angegebenen Dimensionen benutzt werden für die genaue Bestimmung sehr kleiner Goldmengen geeignet.

Der Vergleich wurde in der folgenden Weise ausgeführt: Eine gemessene Menge der Suspension wurde in die linke Röhre eingefüllt und bis zur Marke mit Wasser verdünnt, dann wurde in die rechte Röhre eine geeignete Menge Wasser hineingebracht und nun die Standsuspension hinzugefügt, bis die Farben gleich zu sein

Tabelle 1.

Nr.	Stärke der Lösung in %	Angew. Gold in g	Gefundenes Gold in g	Fehler in g	Gold in 1 ccm Standlösgn. in g
1	99.6	0.00080	0.00086	+0.00006	0.000086
2	95.5	0.00077	0.00082	+0.00005	
3	90.9	0.00075	0.00078	+0.00003	
4	85.7	0.00073	0.00074	+0.00001	
5	84.3	0.00071	0.00073	+0.00002	
6	67.6	0.00062	0.00058	-0.00004	0.000086
7	63.4	0.00058	0.00055	-0.00003	
8	56.0	0.00054	0.00048	-0.00006	
9	52.0	0.00052	0.00045	-0.00007	
10	47.9	0.00047	0.00041	-0.00006	
11	98.6	0.00081	0.00085	+0.00004	
12	88.2	0.00075	0.00076	+0.00001	
13	78.8	0.00070	0.00068	-0.00002	
14	71.6	0.00065	0.00062	-0.00003	
15	66.1	0.00059	0.00057	-0.00002	
16	60.4	0.00054	0.00052	-0.00002	
17	57.8	0.00048	0.00050	+0.00002	
18	49.8	0.00043	0.00043	±0.00000	
19	44.1	0.00038	0.00038	±0.00000	
20	36.4	0.00032	0.00031	-0.00001	
21	98.6	0.00081	0.00085	+0.00004	0.000086
22	88.2	0.00075	0.00076	±0.00001	
23	78.8	0.00070	0.00068	-0.00002	
24	71.6	0.00065	0.00062	-0.00003	
25	66.1	0.00059	0.00057	-0.00002	
26	60.4	0.00054	0.00052	-0.00002	
27	57.8	0.00048	0.00050	+0.00002	
28	49.8	0.00043	0.00043	±0.00000	
29	44.1	0.00038	0.00038	±0.00000	
30	36.4	0.00032	0.00031	-0.00001	
31	87.8	0.00030	0.00030	±0.00000	0.000034
32	79.1	0.00028	0.00027	-0.00001	
33	71.7	0.00026	0.00024	-0.00002	
34	63.1	0.00024	0.00022	-0.00002	
35	57.6	0.00022	0.00020	-0.00002	
36	46.6	0.00019	0.00016	-0.00003	0.000034
37	44.6	0.00017	0.00015	-0.00002	
38	35.8	0.00015	0.00012	-0.00003	
39	28.9	0.00013	0.00010	-0.00003	
40	16.4	0.00004	0.00006	+0.00002	0.000034
41	21.9	0.00007	0.00007	±0.00000	
42	25.9	0.00009	0.00009	±0.00000	
43	36.9	0.00011	0.00013	+0.00002	
44	46.5	0.00013	0.00016	+0.00003	
45	38.3	0.00015	0.00013	-0.00002	
46	47.3	0.00017	0.00016	-0.00001	
47	—	—	—	—	
48	56.8	0.00022	0.00019	-0.00003	
49	66.1	0.00024	0.00023	-0.00001	

schienen. Die erforderliche Menge Wasser kann durch einen vorläufigen Versuch bestimmt werden. Die Stellung der Röhren wurde immer vor der endgültigen Messung vertauscht.

Die folgenden Versuche wurden ausgeführt, um den Fehler und die Mengen Goldes zu bestimmen, die in dem beschriebenen Apparat mit Röhren von den angegebenen Dimensionen noch mit Genauigkeit gemessen werden konnten. Die Vergleiche wurden mit einer roten Suspension gemacht, die hergestellt war durch sorgfältige Verdünnung einer konzentrierteren Standardsuspension, die 0,000010175 g Metall im Kubikzentimeter enthielt.

Die mit verschiedenen Konzentrationen der erwähnten Standardsuspension erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Nr.	Angew. Goldsusp. in ccm	Verbrauchte Goldsusp. in ccm	Verbraucht. Gold in g	Gefundenes Gold in g	Fehler in g
1	9.50	9.05	0.000102	0.000097	-0.000005
2	8.00	7.59	0.000086	0.000082	-0.000004
3	7.00	6.89	0.000075	0.000074	-0.000001
4	6.00	5.83	0.000065	0.000063	-0.000002
5	5.00	4.84	0.000054	0.000052	-0.000002
6	4.00	3.88	0.000043	0.000042	-0.000001
7	3.00	2.47	0.000032	0.000027	-0.000005
8	2.00	1.82	0.000022	0.000020	-0.000002
9	1.00	0.93	0.000011	0.000010	-0.000001

Die Intensität der Farbe bei den angeführten Versuchen wechselte von einem tiefen Rot zu schwachen Gelbrot. Weitere Vergleiche mit verdünnteren Lösungen als oben angeführt, gaben Fehler, deren Gröfse mit der Verdünnung wuchs. Die hier verwendeten Mengen sind demnach die geringsten, die in dem beschriebenen Apparat mit Genauigkeit gemessen werden können. Es ist klar, dafs bei Bestimmung gröfserer Goldmengen auch Röhren von gröfseren Abmessungen zu verwenden sind.

Die Anwendung dieser Methode zur Bestimmung von Gold beginnt natürlich mit dem Element. Die abgewogene Metallmenge wird in einem reinen Porzellantiegel leicht durch Chlorwasser oder Königswasser in Lösung gebracht und der Überschufs des Lösungsmittels auf dem Wasserbade verdampft. Versuche haben gezeigt,

dafs schwaches vorheriges Erhitzen der Lösung des Goldsalzes die Geschwindigkeit der Reduktion erhöht, es darf dabei jedoch das Gold nicht reduziert werden.

Wenn Spuren eines Elektrolyten vorhanden sind, kann die Ausflockung des roten Goldes bisweilen durch Zusatz einiger Tropfen Äther zur kalten Lösung verhindert werden. Wenn geringe Mengen von Gold zu behandeln sind, darf das Volumen der Lösung einige Kubikzentimeter nicht übersteigen und es darf auch nur eine geringe Menge der wässrigen Acetylenlösung zugesetzt werden, andernfalls kann die Färbung teilweise oder gänzlich verhindert werden.

Es ergibt sich aus den angeführten Zahlen der oben beschriebenen Versuche, dafs die kolorimetrische Bestimmung geringer Goldmengen quantitativ möglich ist, wenn geeignete Mafsregeln getroffen werden, das Maximum der Färbung zu entwickeln und wenn Elektrolyte ferngehalten werden. Die Methode ist schnell und ohne Schwierigkeiten ausführbar und mit den oben benutzten Goldmengen erhält man, wie die Resultate zeigen, eine hinreichende Genauigkeit für die zuverlässige Bestimmung geringer Metallmengen.

Der Verfasser möchte nicht unterlassen, Herrn Professor GOOCH, auf dessen Anregung diese Versuche ausgeführt worden sind, für seine wirksame Unterstützung und seine Ratschläge bei dieser und der früheren Arbeit seinen Dank auszusprechen.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 10. März 1906.

Gleichgewichte im System: Berylliumoxyd, Oxalsäure und Wasser.

Von

CHARLES L. PARSONS und WM. O. ROBINSON.¹

Mit 2 Figuren im Text.

I. Die Berylliumoxalate.

Bei den Versuchen zur Darstellung von normalem Berylliumoxalat erhielten VAUQUELIN 1798² und DEBRAY 1855³ nur glasige Massen, was darauf zurückzuführen ist, daß bestimmte kristallisierte Berylliumverbindungen nur herstellbar sind, wenn genau äquivalente Mengen von Kation und Anion vorhanden sind oder wenn letzteres überwiegt. ATTERBERG⁴ erhielt 1873 gleichfalls nur nicht kristallisierte basische Verbindungen, denen er aber bestimmte Formeln $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{Be}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot 6 \text{Be}(\text{OH})_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zuschrieb. Im Jahre 1897 stellten ROSENHEIM und WÖGE⁵ zuerst das normale Oxalat $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ dar und beschrieben ein saures Salz $2 \text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, welches, falls es existierte, das erste mit Sicherheit bekannte saure Salz des Berylliums wäre. WYROUBOFF⁶ bestätigte die Resultate von ROSENHEIM und WÖGE in bezug auf das normale Oxalat, dem er jedoch eine Formel mit dreiwertigem Beryllium erteilte. Auch Doppeloxalate des Berylliumoxalats mit Alkalimetallen sind mehrfach beschrieben worden. Wir haben nun versucht, alle

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Allg. J. d. Chem.* 1, 590.

³ *Am. chim. phys.* [3] 44, 37.

⁴ *Kgl. Svenska Handl.* 12, 51.

⁵ *Z. anorg. Chem.* 15, 283.

⁶ *Bull. soc. franc. min.* 25, 71.

die oben erwähnten Substanzen und eventuell vorhandene andere Verbindungen der genannten drei Komponenten herzustellen und zu untersuchen.

Reinigung des Materials.

In einer früheren Mitteilung hatte PARSONS¹ gezeigt, das das von URBAIN und LACOMBE² hergestellte basische Acetat des Berylliums sehr charakteristische Eigenschaften besäße, die es zur Trennung dieses Elementes von Eisen und Aluminium geeignet erscheinen lassen. Es ist leicht sublimierbar und mehr oder weniger in fast alle organischen Lösungsmitteln löslich. Eisen und Aluminium bilden keine ähnlichen Verbindungen und HABER und VAN OORDT³ haben bereits vorgeschlagen, ihre normalen Acetate von dem basischen Acetat des Berylliums auf Grund der Löslichkeit des letzteren in Chloroform zu trennen. PARSONS⁴ hat nun gezeigt, das heisser Eisessig selbst ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für basisches Berylliumacetat ist, welches beim Abkühlen der Lösung in schönen Oktaedern auskristallisiert. Dieses Lösungsmittel ist nun besser als alle übrigen zur Trennung des Berylliums von Eisen und Aluminium geeignet, da es die Acetate der letzteren zwar löst, aber beim Erkalten nicht wieder auskristallisieren läßt.

Käufliches Berylliumhydroxyd mit merklichen Mengen von Eisen und Aluminium wurde in Essigsäure gelöst und die Lösung zur Trockne verdampft. Der pulverige Rückstand wurde dann mit Eisessig gekocht und die Lösung durch einen mit Dampf geheizten Trichter filtriert. Beim Abkühlen schied sich basisches Berylliumacetat aus, welches abgesaugt und zweimal mit kaltem Eisessig ausgewaschen wurde. Den Rückstand behandelten wir mit derselben Essigsäure. Dies kann jedoch nicht fortdauernd geschehen, weil das zuerst gebildete Berylliumacetat immer etwas hydrolysiert, so das der Rückstand auch nach sorgfältigem Trocknen immer noch Berylliumhydroxyd enthält, welches etwas Wasser an den Eisessig abgibt, wodurch stets ein Verlust an Beryllium in den Mutterlaugen entsteht. Die Kristalle von basischem Berylliumacetat wurden zur Reinigung aus Eisessig umkristallisiert.

¹ *Journ. Am. Chem. Soc.* 26, 721.

² *Compt. rend.* 133, 874.

³ *Z. anorg. Chem.* 40, 465.

⁴ *Journ. Am. Chem. Soc.* 26, 738.

Die bei weitem zweckmässigste Verbindung zur Verarbeitung im Laboratorium auf andere Salze ist das basische Berylliumkarbonat. Da es eine nicht bestimmte Zusammensetzung hat, so muß sein Berylliumgehalt in jeder Darstellung bestimmt werden, was durch Verglühen im Platintiegel geschieht. Zur Darstellung dieser Substanz wurde das basische Acetat durch heißes Wasser hydrolysiert, durch Zusatz eines geringen Überschusses reiner Essigsäure in Lösung gebracht und die Lösung dann durch Ammoniak gefällt, worauf das Hydroxyd abfiltriert, in Ammoniumkarbonat gelöst und als basisches Karbonat durch Kochen mit Dampf ausgefällt wurde. Der vollkommen weiße und körnige Niederschlag wurde gewaschen und getrocknet. Die Analyse ergab $\text{BeO} = 43.03\%$ und 43.08%

Berylliumoxalat-3-Hydrat, $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Basisches Berylliumkarbonat wurde mit einem geringen Überschuss Oxalsäure behandelt, worin es sich leicht unter Erwärmen löst. Beim Verdampfen schieden sich zuerst nadelförmige Kristalle von Oxalsäure aus, nach deren Entfernung beim weiteren Einengen orthorhombische Kristalle von Berylliumoxalat auskristallisierten, die jedoch beträchtliche Mengen Oxalsäure enthielten. Die Kristalle enthielten auch nach 9 maligem Umkristallisieren unter stetiger Entfernung der mitkristallisierenden Oxalsäure noch einen Überschuss der letzteren, wie zahlreiche Analysen zeigten. Sowohl ROSENHEIM und WOGÉ als auch WYROUBOFF gaben an, daß sie zwei Kristallformen des normalen Berylliumoxalats beobachtet hätten; einmal Nadeln und zweitens Platten. Es ist bemerkenswert, daß wir nur die letzteren Kristalle erhielten, und daß die ersten Ansätze derselben immer mit nadelförmig kristallisierter Oxalsäure verunreinigt waren. Wir konnten nach den beschriebenen Verfahren nicht zu reinem Oxalat kommen.

Dieses Salz erhielten wir jedoch in schönen orthorhombischen Kristallen durch Zusatz der genau zur Neutralisation der freien Oxalsäure erforderlichen Menge von basischem Berylliumkarbonat zu dem schwach sauren Oxalat. Die Kristalle gaben bei der Analyse Werte die genau auf die Formel $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ stimmten.

Es muß sehr darauf geachtet werden, daß kein Überschuss des Karbonats verwendet wird, da dieser die Kristallisation vollständig verhindert, so daß beim Verdunsten nur dicke, gummiartige Massen entstehen. Schon 0.1% überschüssiges Oxyd hebt das

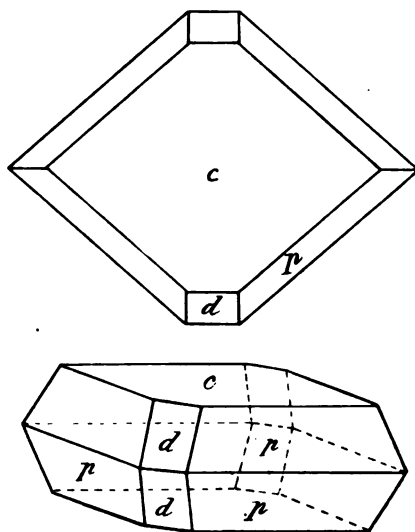
Kristallisationsvermögen auf und bisweilen genügte schon der sehr geringe Oxalsäureverlust beim Lösen und Eindampfen des normalen Oxalats, die Kristallisation völlig zu verhindern. Zusatz kleiner Kristalle des normalen Oxalats zu der nicht kristallisierten Masse beeinflussten die Resultate in keiner Weise.

Berylliumoxalat ist bei gewöhnlicher Temperatur stabil. Es löst sich in weniger als seinem eigenen Volumen Wasser bei 100° und ist nur etwas weniger löslich bei gewöhnlicher Temperatur. Seine Reaktion ist, wie die aller normalen Berylliumsalze, stark sauer; es hat einen ziemlich scharfen süßen Geschmack und zersetzt sich leicht in der Hitze. Es löst leicht eine große Menge Berylliumkarbonat, wobei sich die später beschriebenen flüssigen und festen basischen Lösungen bilden.

Durch die Freundlichkeit von Prof. SAMUEL L. PENFIELD und F. H. HEATH, welche für uns die Kristalle freundlichst untersuchen, sind wir in der Lage die folgende kristallographische Charakteristik hinzuzufügen:

Kristalle von $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Die Kristalle sind orthorhombisch, ihre allgemeine Entwicklung zeigt die beistehende Figur. Folgende Formen wurden beobachtet: c (001), d (101) und p (111).



Die Kristalle waren nicht sehr gut für die Messung geeignet, doch konnten die folgenden Beobachtungen gemacht werden:

$$\begin{aligned}
 p \wedge p'', 111 \wedge 1\bar{1}1 &= 74^\circ 16' * \\
 p \wedge p', 111 \wedge \bar{1}11 &= 90^\circ 6' * \\
 c \wedge p, 001 \wedge 111 &= 68^\circ 30' \\
 \text{Berechnet } &68^\circ 20'.
 \end{aligned}$$

Die mit einem Stern bezeichneten Zahlen ergeben das Achsenverhältnis $a:b:c$ 0.853:1.645.

Die d -Flächen waren so klein und schlecht entwickelt, daß sie keine genügenden Reflexe gaben. An einen zweiten Kristallanschuß fehlten die d -Flächen ganz und die Basis war stärker entwickelt wie gezeichnet ist, so daß die Kristalle als flache Tafeln mit abgeschrägten Ecken erschienen.

Bestimmte Spaltbarkeit war nicht zu erkennen. An einem flachen Kristall zeigte sich unter dem Polariskop, daß die c -Achse Bisectrix ist und daß die Ebene der optischen Achsen mit dem Brachypinacoid zusammenfällt. Die Interferenzfigur war jedoch sehr unbestimmt und der Achsenwinkel so groß, daß die Hyperbeln sich außerhalb des Gesichtsfeldes öffneten.

Berylliumoxalat-1-Hydrat, $\text{BeC}_2\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$.

Dieses Oxalat wird leicht erhalten durch Erhitzen des 3-Hydrats auf 100 — 105° , bei welcher Temperatur es ebenso wie bei tieferen Temperaturen in trockener Luft beständig ist. Erhitzt man es über diese Temperatur, so beginnt es langsam Wasser zu verlieren, während bei 220° etwa schneller Wasserverlust eintritt. Oberhalb 220° beginnt Zersetzung und bei 350° ist alles in Oxyd umgewandelt. Zwischen der Bildung des wasserfreien Oxalats und seiner Zersetzung liegt kein bestimmtes Intervall; vielmehr beginnt die Zersetzung bereits, bevor alles Wasser ausgetrieben ist, ebenso wie beim Sulfat.

Saures Berylliumoxalat.

Das von ROSENHEIM und WOGÉ¹ beschriebene saure Oxalat konnte nicht erhalten werden, obwohl wir ihren Angaben genau folgten und mehrfach Abänderungen trafen. Ein einziger Versuch genügt zur Charakteristik. Berylliumkarbonat wurde in der doppelt äquivalenten Menge Oxalsäure gelöst und die Lösung über Schwefelsäure fraktioniert kristallisiert. Zuerst schied sich Oxalsäure aus,

¹ Z. anorg. Chem. 15, 283.

sodann Oxalsäure neben normalem Oxalat, welches höchstens 1.18 Mol. Oxalsäure auf 1 Mol. BeO enthielt, was durch Einschluss bedingt war. Da die Kristallarten leicht zu trennen waren, erübrigte sich die Untersuchung der Gleichgewichte, die über die Existenz des sauren Oxalats Auskunft gegeben hätte.

Demnach scheint ein Oxalat $2\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ nicht zu existieren.

Basische Berylliumoxalate.

PARSONS¹ hat bereits auf die Fähigkeit der Lösungen aller Berylliumsalze hingewiesen, große Quantitäten von Berylliumhydroxyd lösen zu können, wobei sich stark basische Lösungen bilden, die allerdings noch saure Reaktion zeigen und welche meistens durch Verdünnen mit Wasser gefällt werden, nachdem eine bestimmte Konzentration an BeO erreicht ist. Das Oxalat verhält sich ebenso wie das Sulfat in dieser Beziehung und gibt sowohl lösliche als unlösliche basische Substanzen unbestimmter Zusammensetzung.

Lösliche basische Oxalate.

Wird eine heisse gesättigte Lösung von Oxalsäure mit einem Überschuss von basischem Berylliumkarbonat oder Hydroxyd behandelt, so werden diese gelöst, bis eine Konzentration von 2.85 BeO auf 1 C_2O_3 erreicht ist, wobei Kohlendioxyd frei wird und eine dicke syrupöse Lösung entsteht, welche gegen Lakmus noch sauer reagiert. Beim Trocknen wird sie mehr und mehr viskos und schliesslich glasig. Beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein weißer voluminöser Niederschlag. Je geringer die Konzentration der benutzten Oxalsäurelösung ist, um so geringer ist auch die relative Menge der gelösten Basis. Alle basischen Lösungen aber geben beim Verdampfen glasige Rückstände, die sich nur dadurch unterscheiden, dass die basischeren Verbindungen nur in sehr wenig Wasser löslich sind, während die Verbindungen mit weniger als 1.5 BeO auf 1 C_2O_3 sich in jeder beliebigen Menge Wasser lösen.

Diese Verhältnisse werden durch den folgenden Versuch klar gelegt. 2 ccm einer Lösung mit 2.85 Mol. BeO auf 1 C_2O_3 wurden mit je 10 ccm Wasser behandelt, bis die Konzentration von 1 auf 0.01 gesunken war, dann mit je 100 ccm Wasser. Jeder Wasserzusatz

¹ Journ. Am. Chem. Soc. 26, 1437.

bewirkte eine Fällung, bis eine Konzentration von 0.001 erreicht war, worauf weitere Verdünnung ohne Einfluss zu sein schien und das Verhältnis von Basis zu Säure ungefähr 1.5:1 blieb. Beim Verdampfen der Lösungen irgendwelcher Konzentration bildete sich eine leimige Haut, die dann erhärtete und glasartig wurde.

Die folgende Tabelle zeigt die Zusammensetzung dieser löslichen Oxalate. Die Konzentration ist in der ersten Kolumne dargestellt durch das Verhältnis der Kubikzentimeter der gesättigten Lösung zu den Kubikzentimetern Wasser.

Konzentration	Verhältnis $\frac{\text{BeO}}{\text{C}_2\text{O}_3}$
1 : 5	2.1 : 1
1 : 50	1.9 : 1
1 : 100	1.74 : 1
1 : 1000	1.5 : 1

Diese Resultate wurden bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, und da die Reaktion mit der Verdünnung immer langsamer wird, so ist es wahrscheinlich, dass nirgends völliges Gleichgewicht erreicht war.

Das Oxalat 2:1 ist dasjenige, dem ATTERBERG¹ die Formel $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{Be}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zuerteilt; es ist jedoch in keinem Fall eine bestimmte chemische Verbindung.

Unlösliche basische Oxalate.

ROSENHEIM und WOGGE konnten keine basischen Oxalate erhalten, in denen das Verhältnis BeO zu C_2O_3 größer als 2.8 zu 1 war. Dies kann nur an mangelhaften Versuchsbedingungen gelegen haben, denn diese hochbasischen Niederschläge werden beim Verdünnen mit Wasser aus jeder Oxalatlösung ausgefällt, die mehr als 1.5 BeO auf 1 C_2O_3 enthält. Die für den Beginn der Fällung erforderliche Verdünnung ändert sich umgekehrt, wie die Basizität der Lösung. Die Wirkung ist in jeder Beziehung ähnlich, wie bei den basischen Sulfaten, nur findet die Fällung nicht, wie dort, scheinbar stufenweise statt.

Die Analysen dieser basischen Fällungen ergaben eine wechselnde Zusammensetzung. Gleich nach der Herstellung zeigten sie ein Verhältnis 10:1, welches sich jedoch beim Waschen mit Wasser vergrößerte, obwohl sich die Säure weniger leicht auswaschen ließ, als früher bei den Sulfaten.

¹ Kgl. Svenska Akad. Handl. 12, 51.

Ebenso wie dort, ergab sich bald, daß die Niederschläge nicht vollständig von der Mutterlauge zu trennen waren und deswegen war es durchaus nicht sicher, ob ein einziges basisches Salz oder zwei verschiedene Salze vorhanden wären, die sich durch Wasser zersetzen. Diese Frage kann jedoch leicht durch Anwendung der Phasenregel gelöst werden, wie MILLER und KENDRICK¹ gezeigt haben.

Es liegt hier ein System von drei Komponenten vor, und wenn dieses bei bestimmter Temperatur zum Gleichgewicht gekommen ist, so sind aller Wahrscheinlichkeit nach nicht mehr als drei Phasen vorhanden, wenn man die Gasphase nicht berücksichtigt. Wenn also bei einer Reihe von Versuchen die Mutterlauge eine konstante Konzentration hat, während die Zusammensetzung der Niederschläge wechselt, so ist der Bodenkörper ein Gemisch zweier Phasen. Wechselt die Zusammensetzung der Mutterlauge, während die des Bodenkörpers konstant bleibt, so ist der letztere eine chemische Verbindung. Ändern Lösung und Bodenkörper gleichzeitig ihre Zusammensetzung, so liegt eine feste Lösung, d. h. eine homogene feste Phase variabler Zusammensetzung vor.

Um den fraglichen Punkt aufzuklären, wurde eine Reihe von Versuchen in derselben Weise, wie bereits beim Berylliumsulfat beschrieben, ausgeführt. Die Versuche begannen am 13. April 1905 und das Gleichgewicht war nicht vor dem 10. Juni erreicht. Die Gefäße wurden während dieser ganzen Zeit bei 25° geschüttelt, während von Zeit zu Zeit Proben für die Analysen entnommen wurden.

(S. Tabelle, S. 186.)

Das angewandte Verhältnis von BeO zu C_2O_3 ist in der zweiten Kolumne angegeben.

Bei der Prüfung dieser Zahlen ist zu erwähnen, daß Verhältnisse von BeO : C_2O_3 zwischen 1.5 : 1 und 1 : 1 nicht benutzt werden konnten, weil in diesem Intervall flüssige und feste Phasen nicht nebeneinander bestehen können.

Aus den angeführten Werten ergibt sich, daß die Konzentration der Mutterlauge in weiten Grenzen wechselt, weswegen der Niederschlag nicht aus einem Gemisch zweier bestimmter basischer Salze bestehen kann. Es zeigt sich auch, daß die Konzentration der Mutterlauge fast immer genau proportional der Anfangskonzentration ist, woraus ebenso wie aus dem Verhältnis von Basis zu

¹ *Trans. Roy. Soc. of Canada* 7 III, 35.

Nr.	Ver- hältnis BeO : C ₂ O ₃	Angewandt			Gefunden		
		BeO in g	C ₂ O ₃ in g	H ₂ O in g	g BeO in 10 g Mutter- lauge	g C ₂ O ₃ in 10 g Mutter- lauge	g BeO g C ₂ O ₃ in der Mutterlauge
1	2 : 1	0.6972	1	50	Feste Phase tritt bei dieser Ver- dünnung und Temperatur nicht auf		
2	2 : 1	1.0458	1.5	50			
3	2 : 1	0.6972	1	100			
4	2 : 1	1.0458*	1.5	100	0.0958	0.1501	0.64*
5	2 ¹ / ₂ : 1	0.8715	1	50	0.1108	0.1847	0.60
6	2 ¹ / ₂ : 1	1.3073	1.5	50	0.1765	—	—
7	2 ¹ / ₃ : 1	1.7430	2	50	0.2254	0.3818	0.59
8	2 ¹ / ₃ : 1	0.8715	1	100	0.0567	0.0969	0.58
9	2 ¹ / ₂ : 1	1.3073*	1.5	100	0.0867	0.1466	0.59*
10	2 ¹ / ₂ : 1	2.1788	2.5	100	0.1302	0.2361	0.55
11	3 : 1	1.0458	1	75	0.0750	0.1243	0.60
12	3 : 1	1.5687	1.5	75	0.1228	0.2000	0.61
13	3 : 1	2.0916	2	75	0.1598	—	—
14	3 : 1	1.0458	1	100	0.0562	0.0969	0.58
15	3 : 1	1.5687*	1.5	100	0.0887	0.1460	0.61
16	3 : 1	1.8302	1.75	100	0.0901	0.1529	0.59
17	4 : 1	1.3944	1	75	0.0667	0.1257	0.53
18	4 : 1	2.0916	1.5	75	0.0953	0.1793	0.53
19	4 : 1	1.3944	1	100	0.0480	0.0935	0.51
20	4 : 1	2.0916*	1.5	100	0.0787	0.1465	0.54
21	6 : 1	2.0916	1	75	0.0505	0.1180	0.43
22	6 : 1	2.0916	1	100	0.0390	0.0916	0.43

Säure hervorgeht, daß bei diesen Konzentrationen und bei 25° die Fällung nur wenig zunimmt, wenn die Verdünnung von 50 auf 100 ccm steigt. Beim Vergleich von Nr. 8, 14, 19 u. 23; von 11, 17 u. 21, sowie von 4, 9, 15, 20 ergibt sich, daß die Zusammensetzung der Mutterlauge fast allein von der Anfangskonzentration der Säurekomponenten abhängt und nahezu unabhängig von der Basis ist, obwohl eine relativ große Zunahme der anfänglichen Basismenge das Verhältnis der Basis in der Mutterlauge herabmindert. Es zeigt sich auch, daß fast die ganze Säure in Lösung verbleibt, während zunehmend größere Beträge Basis in den Niederschlag übergehen, wobei in den meisten Fällen eine Lösung von ungefähr 1.7 BeO zu 1 C₂O₃ verbleibt. Diese Tatsachen stehen alle in Einklang damit, daß als feste Phase das Hydroxyd und nicht irgend ein basisches Salz auftritt.

Schon bald hatte sich gezeigt, daß ebenso, wie bei den basischen Sulfaten, die Fehler bei der Analyse der Flüssigkeit sich bei der Berechnung so multiplizierten, daß daraus nichts für die Zusammensetzung der festen Phase zu folgern war. Es ist jedoch zu erwähnen, daß solche Berechnungen in jedem Falle Resultate ergaben, die eine viel höhere Basizität anzeigten, als durch direkte Analyse gefunden war, wobei zu berücksichtigen ist, daß in keinem Falle der Niederschlag vollständig von der Mutterlauge getrennt werden konnte. Die Niederschläge wurden einmal mit Wasser gewaschen, dann zwischen Filtrierpapier gepreßt, getrocknet und analysiert. Die Resultate der Analysen an 13 dieser Niederschläge folgen in einer Tabelle.

Nr.	% BeO	% C ₂ O ₃	Verhältnis $\frac{\text{BeO}}{\text{C}_2\text{O}_3}$	Nr.	% BeO	% C ₂ O ₃	Verhältnis $\frac{\text{BeO}}{\text{C}_2\text{O}_3}$
8	53.2	6.2	23	17	50.5	6.0	26
11	49.7	5.5	26	18	48.3	6.3	22
12	47.8	6.5	21	19	49.6	6.4	22
13	46.3	5.1	26	20	51.2	5.6	26
14	50.6	4.4	34	21	51.0	5.2	28
15	50.1	5.3	27	22	52.8	4.2	35
16	53.2	7.0	22				

Man erkennt, daß alle diese Niederschläge beträchtliche Mengen Oxalsäure enthalten, die jedoch nach Analyse der Lösungen wahrscheinlich durch eingeschlossene Mutterlauge bedingt ist. Dieser Schluss wird auch dadurch gestützt, daß das vorhandene Wasser in jedem Falle mehr als hinreichend zur Bildung des Hydroxyds ist. Durch das Vorhandensein von Mutterlauge muß notwendigerweise die feste Phase weniger basisch erscheinen als sie wirklich ist. Nimmt man die Daten wörtlich, so erhält man Formeln, die zwischen 20 Be(OH)₂.BeC₂O₄ und 34 Be(OH)₂.BeC₂O₄ wechseln, wobei in jedem Falle ein geringer Überschuss von Wasser vorhanden ist. Die Analysen sind jedoch mit Fehlern behaftet, welche bei der Berechnung solcher stark basischer Produkte einen großen Einfluss ausüben müssen. Da die Möglichkeit der Gegenwart zweier bestimmter basischer Salze durch Wechsel der Konzentration der Lösungen ausgeschlossen ist, so bleiben noch zwei Fälle übrig. Erstens können die Niederschläge eine feste Phase bestimmter Zusammensetzung sein, die entweder das Hydroxyd selbst oder ein

basisches Salz von mindestens 25 BeO auf 1 C₂O₃ ist; zweitens kann die Zusammensetzung des Niederschlages wechseln und demnach eine feste Lösung geringer Mengen des Oxalats im Hydroxyd vorstellen. Mit Rücksicht auf die bekannte Eigenschaft der Hydroxyde, andere Substanzen mit niederzureißen, und im Hinblick auf die äußerste Unwahrscheinlichkeit einer Verbindung mit so großem Verhältnis von Basis zu Säure, scheint nur die Annahme der letzten Möglichkeit gerechtfertigt.

Die sogenannten „basischen Berylliumverbindungen“.

Wir haben auf den vorhergehenden Seiten den Versuch gemacht, klarzulegen, daß niemals basische Oxalate oder Sulfate des Berylliums dargestellt sind, und daß die unbestimmten Gemische, die als solche betrachtet wurden, in der Tat nur feste Lösungen im Hydroxyd seien. Wir zeigten weiter, daß die beiden Stoffe sich wie Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen unter Bildung einer festen homogenen Phase mischen. Aus einer Untersuchung der Einwirkung anderer Säuren auf Berylliumhydroxyd, sowie der Reaktion zwischen Wasser und dem echten basischen Acetat, Formiat, Butyrat, Valerianat usw. sowie durch sorgfältiges Studium aller Originalarbeiten, glauben wir uns zu dem Ausspruch berechtigt, daß niemals basische Salze des Berylliums dargestellt wurden und niemals dargestellt werden können, wenn Wasser zugegen ist oder wenigstens, wenn es in solcher Menge zugegen ist, daß es einen merkbaren Einfluß auf das System ausüben kann. Es kann mit Sicherheit gesagt werden, daß keine Bemühungen zur Herstellung bestimmter basischer Salze des Berylliums erfolgreich sein werden, wo man eine Säure mit Berylliumhydroxyd absättigt, wie das in den meisten Fällen geschehen ist, wo man die sogenannten basischen Verbindungen beschrieben hat.

Demnach müssen alle sogenannten basischen Berylliumsalze, die in Gegenwart von Wasser hergestellt worden sein sollen, aus der Literatur gestrichen werden.¹

Andererseits darf jedoch nicht vergessen werden, daß die wirklichen basischen, schön kristallisierenden Salze der allgemeinen Formel Be₄O(Ac)₆, worin die Säure entweder Ameisensäure oder

¹ Ein Verzeichnis dieser Verbindungen findet sich in der Arbeit von PARSONS und ROBINSON, *Journ. Am. Chem. Soc.* 1906.

eine ihrer Homologen ist, zu den interessantesten Verbindungen der anorganischen Chemie gehören, da sie, obwohl basisch, aus wasserfreien Säuren kristallisieren.

Schlussfolgerungen.

Die folgenden Schlüsse erscheinen gesichert: Die einzigen bestimmten Hydrate des Berylliumoxalats sind $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ein saures Oxalat des Berylliums existiert nicht.

Es ist schwierig, wenn nicht unmöglich, das wasserfreie Berylliumoxalat herzustellen, weil die letzten Spuren Wasser erst dann fortgehen, wenn sich das Oxalat bereits zersetzt.

Die sogenannten basischen Oxalate des Berylliums existieren nicht als besondere chemische Verbindungen, sondern sind in Wirklichkeit feste Lösungen des Oxalats im Hydroxyd. Sie sind viel basischer, nachdem Gleichgewicht mit der Mutterlauge erreicht ist, als nach der ersten Fällung.

Durham, N. H., New Hampshire College, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Februar 1906.

Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Meerwassers.

Von

E. RUPPIN.¹

G. KARSTEN² hat auf Grund von Versuchen von LEONH. WEBER die Vermutung ausgesprochen, daß man aus der elektrischen Leitfähigkeit des Meerwassers seinen Salzgehalt berechnen könnte. Im Jahre 1900 hat dann M. KNUDSEN³ eine Methode veröffentlicht, um Temperatur und Salzgehalt zu bestimmen, ohne Wasserproben an Bord zu bringen. Er bestimmte zu diesem Zwecke die elektrolytische Leitfähigkeit des Meerwassers in situ und eines bekannten Flüssigkeitswiderstandes, der in die gleiche Tiefe heruntengelassen wurde wie das Leitfähigkeitsgefäß. Die Methode leistete ihm besonders gute Dienste bei der Untersuchung der Sprungschichten in den dänischen Gewässern d. h. der Schichten, in denen sich Temperatur oder Salzgehalt oder beide stark mit der Tiefe ändern.

Da weder KARSTEN noch KNUDSEN die absoluten Werte für die Leitfähigkeit angegeben haben, so wurde mir von Herrn Prof. Dr. KRÜMMEL der Auftrag, diese Konstante des Meerwassers zu bestimmen. Es wurde Meerwasser gewählt, das ca. 7, 14, 21, 28, 35 und 42 ‰ Salzgehalt hatte. Die Wasserproben wurden auf der Terminfahrt im Mai 1905 geschöpft und während des Juni die Leitfähigkeit bestimmt. Das Wasser war in Flaschen von sehr widerstandsfähigem Glase, die sich schon lange im Gebrauch befunden hatten, aufbewahrt worden.

Probe 1 hatte 7.17 ‰ Salzgehalt und war in der Danziger Bucht, Station 12 geschöpft,

Probe 2 hatte 14.19 ‰ Salzgehalt von Ostseestation 4,

¹ Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen, herausgegeben von der Kommission zur Untersuchung der deutschen Meere in Kiel und der Biologischen Anstalt auf Helgoland. N. F. Bd. 9, S. 180.

² Ebendas., Bd. 1, Heft II.

³ Beretning fra Kommissionen for Videnskabelig Undersøgelse af de danske Farvande, II. Bd., Heft 2.

- Probe 3 hatte 20.14 ‰ Salzgehalt gemischt aus Wasser der Ostseestation 2 und 3,
 Probe 4 hatte 28.08 ‰ Salzgehalt gemischt aus Wasser der Nordseestation 9 und 10,
 Probe 5 hatte 34.93 ‰ Salzgehalt und stammt von der Nordseestation 10,
 Probe 6 hatte 42.1 ‰ Salzgehalt und war aus Wasser der Nordseestation 9

von ca. 35 ‰ durch vorsichtiges Eindunsten auf dem Wasserbad hergestellt. Ausscheidungen waren dabei nicht beobachtet worden. Die Salzgehalte sind nach MOHR bestimmt worden, als Vergleichsflüssigkeit diente Normalwasser 6 d aus Christiania ($Cl = 19.460 ‰$).¹

Als Temperaturen, bei denen die Leitfähigkeit bestimmt wurde, sind 0°, 15° und 25° gewählt worden. Die Messungen bei 15° sind mit einem etwas größeren Fehler behaftet als die bei 0° und 25°, da sich die Temperatur, die unter der des Laboratoriums lag, nicht so gut konstant halten liefs, wie die beiden anderen.

Die Messungen wurden in der bekannten Weise ausgeführt, wie sie im Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen von W. OSTWALD und R. LUTHER S. 395 ff. beschrieben sind. Als Gefäfs diente eines von der Form S. 402 Fig. 301. Als Mefsdraht wurde ein auf einem Meterstab gezogener Platindraht benutzt. Die Messungen wurden vorgenommen für jede Konzentration bei drei verschiedenen Elektrodenstellungen mit je drei verschiedenen Widerständen, die so gewählt wurden, dafs die Stellung des Zeigers möglichst zwischen 300 und 500 mm fiel. Als Eichflüssigkeiten, um die Konstante des Gefäßes zu bestimmen, dienten normale und $\frac{1}{10}$ normale Chlorkaliumlösungen, für die folgende Werte angenommen wurden:

	n KCl	n/10 KCl ²
0°	0.0654	0.00716
25°	0.1118	0.01289.

Die Konstante des Gefäßes war

¹ Normalwasser oder standardwater ist nach dem Vorschlag von M. KNUDSEN Meerwasser, dessen Chlorgehalt im Zentrallaboratorium in Christiania möglichst genau bestimmt wird. Es wird allen an der internationalen Meeresforschung beteiligten Laboratorien zur Verfügung gestellt und dient dazu, alle benutzten Silbernitratlösungen in den verschiedenen Ländern einheitlich einzustellen.

² Hand- und Hilfsbuch.

bei Elektrodenstellung 1 ca. 20
 „ „ 2 „ 10
 „ „ 3 „ 6.

Um einen Überblick über die Art der Versuchsanstellung zu geben, teile ich im folgenden eine Seite meines Protokolles mit.

Tabelle 1.

25° C S = 20.14 ‰.

Vergleichs- widerstand	Zeigerstellung	Elektrodenstellung	Leitfähigkeit
300	323.0	1	0.03248
400	389.0	1	0.03251
500	443.5	1	0.03256
150	325.5	2	0.03282
170	354.2	2	0.03248
200	391.8	2	0.03237
100	352.6	3	0.03250
120	395.8	3	0.03258
150	450.0	3	0.03256

Mittel: 0.03248

In der nächsten Tabelle findet man die Ergebnisse der Messungen in reziproken Ohm, die Salzgehalte sind in ‰ angegeben.

Tabelle 2.

Salz ‰	Leitfähigkeit bei 0°			Leitfähigkeit bei 15°			Leitfähigkeit bei 25°		
	beob.	ber.	Diff.	beob.	ber.	Diff.	beob.	ber.	Diff.
	0.0	0.0	0.000	0.0	0.0	0.000	0.0	0.0	0.000
42.1	346	3469	+09	507	5089	+19	628	6293	+13
34.93	293	2922	-08	492	4295	-25	532	5314	-06
28.08	240	2397	-03	355	3537	-13	439	4374	-16
20.14	1774	1773	-01	2615	2626	+11	325	3250	0
14.19	1274	1284	+10	1899	1907	+08	2351	2364	+13
7.17	0675	0672	-03	1007	1004	+03	1249	1245	-04

Die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit I von der Konzentration läßt sich hiernach durch folgende Gleichungen ausdrücken.

$$\begin{aligned} \text{für } 0^\circ I_0 &= 0.000978 S - 0.00000596 S^2 + 0.0000000547 S^3 \\ \text{„ } 15^\circ I_{15} &= 0.001465 S - 0.00000978 S^2 + 0.0000000876 S^3 \\ \text{„ } 25^\circ I_{25} &= 0.001823 S - 0.00001276 S^2 + 0.0000001177 S^3. \end{aligned}$$



Unter „Leitfähigkeit berechnet“ sind in der Tabelle die nach diesen Formeln berechneten Werte angegeben, unter Differenz die Abweichungen von den beobachteten Werten.

Die durchschnittliche ‰-Abweichung ist: die Maximale:
 für 0° 0.33 ‰ 0.78 ‰
 „ 15° 0.41 ‰ 0.58 ‰
 „ 25° 0.22 ‰ 0.44 ‰.

Die Abweichungen halten sich in den im Hand- und Hilfsbuch angegebenen Fehlergrenzen.

Daraus geht hervor, daß im Laboratorium die Bestimmung des Salzgehaltes aus der Titration genauer ist, daß aber die Bestimmung der Leitfähigkeit bei 25° vielleicht geeignet ist, an Bord die Bestimmung mittels des Aräometers zu ersetzen.

Anschließend gebe ich noch eine Tabelle der Leitfähigkeit wieder, die nach den obigen Formeln berechnet ist für die Temperaturen von 0°, 15° und 25° fortschreitend von 5 zu 5 ‰ Salzgehalt.

Tabelle 3.

Salz ‰	0°	15°	25°
5	0.00475	0.00709	0.00881
10	0.00923	0.01376	0.01707
15	0.01351	0.02008	0.02488
20	0.01761	0.02609	0.03230
25	0.02156	0.03189	0.03948
30	0.02544	0.03752	0.04689
35	0.02925	0.04307	0.05323
40	0.03309	0.04857	0.06005

In seiner oben zitierten Arbeit gibt KNUDSEN eine Formel, um den bei einer beliebigen Temperatur gemessenen Widerstand auf 15° reduzieren zu können. Er nennt den Widerstand m und setzt

$$k_1 dt = \frac{dm}{m},$$

woraus nach Integration folgt

$$k = \frac{\log m - \log m_{15}}{t - 15}.$$

Setze ich in diese Gleichung die Leitfähigkeit I ein,

$$I = \frac{1}{m}$$

so folgt:

$$k = \frac{\log I_{15} - \log I}{t - 15}$$

k hat für verschiedene Temperaturen verschiedene Werte und ändert sich nur unbedeutend mit dem Salzgehalt.

Für 0° findet KNUDSEN zwischen den Konzentrationen 9.2‰ und 32.7‰ , $k = 0.0113$, bei 22° $k = 0.0093$, aus meiner Tabelle berechne ich im Mittel zwischen den Konzentrationen 5‰ und 40‰

bei 0° $k = 0.01135$

bei 25° $k = 0.00928$.

Rechnen wir mit diesen Werten ausgehend von der Tabelle 3 die Leitfähigkeit bei 15° aus für die Konzentrationen 5, 10 . . . bis 40‰ , nach den Leitfähigkeiten bei 0° und 25° , so erhalten wir:

Tabelle 4.

Salz ‰	I_{15} berechn. aus I_0	Differenz ‰	I_{15} aus Tabelle 3	Differenz ‰	I_{15} berechn. aus I_{25}
5	0.00703	-0.85	0.00709	+0.42	0.00712
10	0.01367	-0.65	0.01376	+0.15	0.01378
15	0.01999	-0.43	0.02008	+0.05	0.02009
20	0.02606	-0.11	0.02609	-0.04	0.02608
25	0.03191	+0.06	0.03189	-0.16	0.03184
30	0.03765	+0.35	0.03752	-0.16	0.03746
35	0.04329	+0.51	0.04307	-0.21	0.04298
40	0.04898	+0.85	0.04857	-0.23	0.04846

Aus der Tabelle ersieht man, daß man nach der KNUDSENschen Formel die Reduktion auf 15° mit ausreichender Genauigkeit ausführen kann. Noch größere Genauigkeit läßt sich erzielen, wenn man je nach der Konzentration wechselnde Werte für k einsetzt, wobei man einen voraussichtlichen Salzgehalt annimmt. Da man sich dabei wohl nie um 10‰ irren wird, so wird der Fehler, den man bei der Rechnung begeht, immer kleiner werden als die Beobachtungsfehler.

Kiel, *Laboratorium für internationale Meeresforschung. Hydrograph. Abtlg.*

Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1906.

Über die Chromate des Kobalts.

Von

MAX GRÖGER.

Das für die nachstehend beschriebenen Versuche¹ verwendete Kobaltchlorid wurde aus käuflichem Kobaltchlorür, welches neben Kobalt eine ziemliche Menge Nickel und kleine Mengen Kupfer und Eisen enthielt, bereitet. Zur Entfernung des Kupfers wurde durch die mit Salzsäure angesäuerte Lösung Schwefelwasserstoff geleitet, die filtrierte Lösung von überschüssigem Schwefelwasserstoff durch Kochen befreit, Ferrochlorid durch Chlorwasser in Ferrichlorid übergeführt und nach Vertreibung des Chlorüberschusses Eisen durch Digestion mit Kobaltokarbonat (aus einem Teile der Lösung durch Fällung mit Ammoniumkarbonat erhalten) als Hydroxyd ausgefällt. Aus dem Filtrat wurde nach Zusatz verdünnter Salpetersäure durch einen großen Überschuss einer klaren Lösung von Kaliumnitrit Kaliumkobaltinitrit ausgefällt und durch Auswaschen mit kaltem Wasser von der nickelhaltigen Mutterlauge befreit. Durch Kochen mit Oxalsäurelösung wurde daraus Kobaltooalat und aus diesem durch Glühen schwammiges Kobaltmetall dargestellt. Nachdem durch wiederholtes Auskochen mit Wasser dem Metall anhaftendes Kaliumkarbonat entzogen worden war, wurde es durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure in Lösung gebracht, die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, überschüssige Salzsäure durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser vertrieben, eine kleine Menge basischen Kobaltochlorids, die sich abgeschieden hatte, durch Filtration beseitigt und die klare Lösung zur Kristallisation verdampft.

Aus einer konzentrierten Lösung des so gewonnenen reinen Kobaltochlorids, deren Gehalt an Kobalt gewichtsanalytisch festgestellt

¹ Vergl. auch MAX GRÖGER, *Z. anorg. Chem.* 44 (1905), 467.

worden war, wurden durch entsprechende Verdünnung mit Wasser Einfach- und Dreifachnormallösungen hergestellt (in 1 l 29.5, bzw. 88.5 g Kobalt enthaltend), die im folgenden mit n. CoCl_2 , bzw. 3 n. CoCl_2 bezeichnet werden sollen.

Auch von den Alkalichromaten wurden ebensolche Lösungen benutzt.

Die Fällungen erfolgten stets in der Weise, daß in jene Lösung, die im Überschusse zur Verwendung kam, die andere unter Umschwenken langsam eingetropft wurde. Alle Fällungen, bei deren Beschreibung im folgenden nähere Temperaturangaben fehlen, wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt.

1. Fällungen mit Natriumchromat.

Vorerst gelangten zur Vermischung:

- a) 2 Vol. n. CoCl_2 und 1 Vol. n. Na_2CrO_4 ,
- b) 1 Vol. n. CoCl_2 und 2 Vol. n. Na_2CrO_4 ,
- c) 1 Vol. n. CoCl_2 und 1 Vol. 3 n. Na_2CrO_4 .

Die ausgeschiedenen Niederschläge wurden, nachdem sie mehrere Tage unter der Mutterlauge gestanden hatten, mikroskopisch geprüft: a) und b) bestanden aus sehr kleinen im durchfallenden Lichte dunkelbraun durchscheinenden Körnchen, c) enthielt neben diesen undurchsichtige braunschwarze Klümpchen.

Niederschlag a) und ein Teil des Niederschlages b) wurden vor der Saugpumpe abfiltriert und mit kaltem Wasser rasch mehrmals ausgewaschen, der andere Teil von b), sowie c) wurden auf gehärtetem Filter abgesaugt und, ohne sie vorher auszuwaschen, durch Aufstreichen auf Platten von porösem Ton von der anhaftenden Mutterlauge so gut als möglich befreit. Von den Mutterlaugen war nur die von c) kobaltfrei.

Lufttrocken geworden zeigten a) und b) eine rötlich dunkelbraune Färbung, c) war fast schwarz.

Ferner wurden gleiche Volume der Normallösungen von Kobaltchlorid und Natriumchromat heiß vermischt und der ausgefallene braunschwarze Niederschlag auf kochendem Wasserbade mit heißem Wasser durch Dekantation tagelang ausgewaschen. Die Gelbfärbung der aufeinanderfolgenden Abgüsse nahm anfangs rasch, dann sehr langsam ab, vollständige Farblosigkeit der Waschwässer konnte nicht erreicht werden, auch die letzten enthielten noch

Spuren eines löslichen Kobaltochromats. Nachdem an Waschwasser das 60fache des ursprünglichen Flüssigkeitsvolums verbraucht worden war, wurde das Auswaschen unterbrochen und der Niederschlag d) abfiltriert. Noch feucht war der Niederschlag braunschwarz, getrocknet dunkel schokoladebraun, unter dem Mikroskop zeigte er rundliche, trübe, rauchbraune Körnchen.

Die Analyse der lufttrockenen Niederschläge ergab:

	Prozente				Atomverhältnis			
	Co	Cr	Na	Cl	Co	Cr	Na	Cl
für a	40.07	16.76	0.19	0	1	0.478	0.112	0
„ b ₁	39.35	16.04	0.35	0	1	0.461	0.022	0
„ b ₂	44.99	17.17	2.08	1.00	1	0.431	0.115	0.037
„ c	29.23	22.35	6.24	1.05	1	0.866	0.546	0.060
„ d	47.74	18.66	0	0	1	0.326	0	0

Daraus ist ersichtlich, daß die Zusammensetzung der mit der verdünnteren Chromatlösung erhaltenen Niederschläge fast unabhängig davon ist, ob das Chromat oder das Kobaltosalz im Überschuß angewendet wird und daß rasches Auswaschen mit kaltem Wasser sie nur wenig ändert. Der Natriumgehalt von a) und b) ist unwesentlich, sehr beträchtlich aber der des mit der Dreifachnormallösung gefällten Niederschlages c). Daß dieser nicht etwa von anhaftender Mutterlauge herrührt, zeigt der geringe Chlorgehalt des Niederschlages.

Um nachzuweisen, ob die Niederschläge als basische Kobaltochromate betrachtet werden können, wurde ihr Gehalt an wirksamen Sauerstoff direkt bestimmt und mit dem aus dem Chromgehalt unter dieser Annahme berechneten verglichen. Es ergab sich:

	Direkt bestimmt	Berechnet	Verhältnis
w. O in a	7.80	7.72	1.01
b ₁	7.54	7.39	1.02
b ₂	8.05	7.90	1.02
c	10.40	10.30	1.01
d	6.76	6.29	1.08

Es ist demnach in den Niederschlägen a), b) und c) ein geringer, in d) ein bedeutend größerer Teil des Kobalts in höherer Oxydationsstufe anzunehmen. Dementsprechend ist auch ihr Verhalten gegen überschüssige verdünnte kalte Schwefelsäure, welches schon bei der eingangs zitierten Arbeit über die Manganochromate als Kriterium für die Chromatnatur benutzt worden ist. Die Nieder-

schläge sind darin nicht vollständig löslich, es bleibt bei a), b) und c) eine geringe, bei d) eine sehr beträchtliche Menge eines braunschwarzen Niederschlages ungelöst, welcher, abfiltriert und ausgewaschen, beim Erwärmen mit schwefeliger Säure die rosenrote Lösung des Kobaltosulfats, beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure unter Chlorentwicklung die dunkelblaue Lösung des Kobaltchlorids gibt.

Der Mehrgehalt an wirksamem Sauerstoff muß der Luft entstammen, da aus den Mutterlaugen und Waschwässern durch Bleiacetat das gesamte Chrom als Bleichromat ausgefällt wird, Chromverbindungen also darin nicht enthalten sind. Auch die Schwefelsäureauszüge enthalten kein Chromisulfat, im Gegensatz zu den aus den auf gleiche Art dargestellten Manganverbindungen erhaltenen, denn nach Ausfällung der Chromsäure und Schwefelsäure durch Bleiacetat, Filtration, Entbleiung durch Schwefelwasserstoff, nochmalige Filtration und Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure bleibt nur Kobaltosulfat zurück.

Hiernach ist anzunehmen, daß die Niederschläge im wesentlichen aus basischen Kobaltochromaten bestehen, denen mit zunehmender Basizität steigende Mengen eines höheren Kobaltoxyds (das frei oder an Chromioxyd gebunden gedacht werden kann) beigemischt sind. Auch Farbe und mikroskopisches Bild der Verbindungen entsprechen dieser Annahme.

In den aus den verdünnteren Lösungen ausfallenden Niederschlägen ist als Hauptbestandteil

das Chromat $2\text{CoO}\cdot\text{CrO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CrO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

enthalten, welches durch Hydrolyse in das stärker basische

Chromat $3\text{CoO}\cdot\text{CrO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Co}_3(\text{OH})_4\text{CrO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$

übergeht. Der natriumchromathaltige Niederschlag aus sehr konzentrierten Lösungen enthält ein weniger basisches Chromat.

2. Fällungen mit Kaliumchromat.

Zunächst wurden wieder

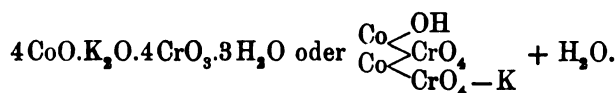
- a) 2 Vol. n. CoCl_2 und 1 Vol. n. K_2CrO_4 ,
- b) 1 Vol. n. CoCl_2 und 2 Vol. n. K_2CrO_4 ,
- c) 1 Vol. n. CoCl_2 und 1 Vol. 3 n. K_2CrO_4

miteinander vermischt. Die ausgefallenen dunkelrotbraunen Niederschläge blieben einige Tage mit der Mutterlauge in Berührung, worauf a) und ein Teil von b) vor der Saugpumpe abfiltriert und rasch mit kaltem Wasser mehrmals ausgewaschen wurden. Ein anderer Teil von b), sowie c) wurden ohne vorheriges Auswaschen durch porösen Ton von der anhaftenden Mutterlauge möglichst befreit. Die Mutterlaugen von b) und c) waren kobaltfrei.

Die Farbe der trocken gewordenen Niederschläge a) und b) war dunkelrotbraun, die von c) ziegelrot. Bei mikroskopischer Prüfung zeigte a) kleine durchscheinende dunkelbraune Körnchen, ebenso b), c) hingegen durchsichtige rotbraune Kristallnadelchen. Die Analyse der Niederschläge ergab:

	Prozente				Atomverhältnis			
	Co	Cr	K	Cl	Co	Cr	K	Cl
für a	28.06	24.37	9.33	0	1	0.980	0.502	0
„ b ₁	27.80	24.59	9.55	0	1	1.002	0.522	0
„ b ₂	26.08	24.56	11.29	0.36	1	1.066	0.652	0.023
„ c	16.50	25.67	18.43	0.15	1	1.762	1.683	0.015

Man sieht, daß die Niederschläge Kaliumverbindungen sind, ihr Kaliumgehalt ist um so größer, je reicher an Kaliumchromat die Mutterlauge ist. An Wasser geben sie Kaliumchromat ab. Die Zusammensetzung der mit kaltem Wasser eben chloridfrei gewaschenen Niederschläge a) und b₁) entspricht der Formel:



Ganz analoge Formeln wurden für die auf gleiche Art dargestellten Kaliumdoppelchromate von Kupfer¹, Zink und Kadmium² gefunden. Die Angabe von MALAGUTI und SABZEAU³, daß sich die Zusammensetzung des aus Kobaltosalzen mit Kaliumchromat gefällten Niederschlages durch die Formel $3 \text{CoO} \cdot \text{CrO}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$ ausdrücken läßt, kann sich nur auf einen durch langes Auswaschen mit Wasser bereits zersetzten und dadurch kalifrei gewordenen Niederschlag beziehen.

¹ Monatshefte f. Chem. 24 (1903), 433.

² Monatshefte f. Chem. 25 (1904), 520.

³ GRAHAM-OTTO, Lehrbuch, 5. Aufl., S. 939.

Dafs diese Verbindungen als basische Kaliumkobaltochromate zu betrachten sind, ergibt sich aus der Übereinstimmung der unter dieser Annahme aus dem Chromgehalt berechneten Mengen wirksamen Sauerstoffes mit den direkt bestimmten:

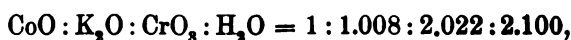
	Direkt bestimmt	Berechnet
w. O in <i>a</i>	11.25	11.28
<i>b</i> ₁	11.38	11.33
<i>b</i> ₂	11.85	11.82
<i>c</i>	11.86	11.88

In verdünnter kalter Schwefelsäure sind sie klar löslich.

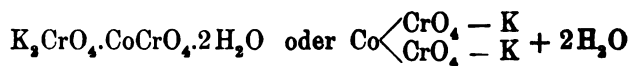
Weiter wurde in 3 Vol. 3 n. K₂CrO₄, 1 Vol. 3 n. CoCl₂ einfließen gelassen. Zuerst entstand ein brauner Niederschlag, bald aber verdickte sich die Reaktionsmasse unter gleichzeitiger Rotfärbung zu einem Brei, der allmählich wieder dünnflüssiger wurde. Nach mehreren Stunden war der Niederschlag lebhaft ziegelrot geworden, darüber stand eine reingelbe Mutterlauge. Gleichzeitige mikroskopische Beobachtung zeigte, dafs der anfangs feinkörnige Niederschlag rasch in ein ganz homogenes Haufwerk von kurzen Kristallnadeln überging. Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag auf gehärtetem Filter abgesaugt und auf poröser Tonplatte von der Hauptmenge der anhaftenden Mutterlauge befreit. Der lufttrockene Niederschlag enthielt:

	Prozente	Molekularverhältnis
CoO	18.01	1
K ₂ O	23.28	1.026
CrO ₃	49.04	2.040
KCl	0.63	0.085
H ₂ O (a. d. Diff.)	9.09	2.100

Die Mutterlauge war kobaltfrei und enthielt neben Kaliumchlorid nur Kaliummonochromat und zwar kamen auf 0.035 Mol. KCl 0.018 Mol. K₂O und 0.018 Mol. CrO₃. Somit ergibt sich für den von Mutterlauge freien Niederschlag das Molekularverhältnis



welches einem normalen Kaliumkobaltochromat von der Formel



entspricht.

Diese bisher nicht beobachtete Verbindung gleicht in Farbe und Kristallform ganz dem analog dargestellten und zusammengesetzten Kaliummanganochromat.

In Berührung mit Wasser unterliegen alle diese Kaliumkobaltochromate der Hydrolyse. Um deren Verlauf zu verfolgen, wurde wieder aus gleichen Volumen der Normallösungen von Kobaltchlorid und Kaliumchromat in der Kochhitze ein Niederschlag gefällt und mit heißem Wasser, genau so wie früher beschrieben, andauernd ausgewaschen. Lange nach Beginn des Auswaschens waren die aufeinanderfolgenden Dekantate immer nahezu gleich stark gelb gefärbt, erst gegen Ende desselben wurden sie plötzlich blasser. Völlige Farblosigkeit wurde nicht abgewartet. Die letzten Abgüsse waren kaliumfrei, alle aber kobalthaltig.

Der ungelöst gebliebene Rückstand hatte noch feucht eine dunkelbraune, lufttrocken geworden eine heller braune Färbung. Unter dem Mikroskop zeigte sich, daß er aus kleinen rundlichen hellgelben durchsichtigen Körnchen bestand. Seine Analyse ergab:

Prozente			Atomverhältnis		
Co	Cr	w. O	Co	Cr	w. O
48.42	11.90	5.54	1	0.278	0.422

Er hinterließ bei Behandlung mit überschüssiger kalter verdünnter Schwefelsäure nur eine ganz kleine Menge braunschwarzen Rückstandes.

Der Niederschlag ist also im wesentlichen ein basisches Kobaltochromat, welchem eine viel kleinere Menge eines höheren Kobaltoxyds (frei oder an Chromoxyd gebunden) beigemischt ist, wie jenem, welches durch Hydrolyse des aus der Natriumchromatlösung gefällten Kobaltochromats erhalten wurde. Dementsprechend ist auch der direkt bestimmte Gehalt an wirksamen Sauerstoff dem aus dem Chromgehalt berechneten nahezu gleich. Da die Hydrolyse des zu großen Zeitaufwandes halber nicht bis zu Ende geführt worden, so ist nicht völlig sicher, welches Endprodukt sie liefert, nach obiger Analyse zu schließen vermutlich das basische Chromat $4\text{CoO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

3. Fällungen mit Ammoniumchromat.

Wieder wurden

- a) 2 Vol. n. CoCl_2 mit 1 Vol. n. $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$,
- b) 1 Vol. n. CoCl_2 mit 2 Vol. n. $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$,
- c) 1 Vol. n. CoCl_2 mit 1 Vol. 3 n. $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$

gefällt. Die Niederschläge blieben mehrere Tage mit der Mutterlauge in Berührung und wurden hierauf mikroskopisch geprüft, sie bestanden alle aus kleinen dunkelbraunen Körnchen.

a) und die Hälfte von b) wurden abgesaugt und mit kaltem Wasser mehrmals rasch ausgewaschen. Die andere Hälfte von b), sowie c) wurden, ohne sie auszuwaschen, auf poröser Tonplatte von der anhaftenden Mutterlauge tunlichst befreit. Alle Mutterlaugen waren kobalthaltig. Die lufttrocken gewordenen Niederschläge hatten eine dunkel bräunlichkirschrote Färbung. Die Analyse ergab:

	Prozente				Atomverhältnis			
	Co	Cr	NH ₄	Cl	Co	Cr	NH ₄	Cl
für a	29.59	26.30	4.41	0	1	1.006	0.488	0
„ b ₁	28.25	25.51	6.81	0	1	1.060	0.816	0
„ b ₂	25.70	25.44	7.08	0.30	1	1.120	0.892	0.019
„ c	23.77	26.33	8.50	0.22	1	1.255	1.164	0.015

Die Niederschläge sind also Ammoniumverbindungen. Ihre Zusammensetzung ist derjenigen der auf gleiche Art erhaltenen Kaliumverbindungen nicht ganz entsprechend, nur für den aus überschüssiger Kobaltochloridlösung gefällten Niederschlag a) ergibt sich wieder die Formel $4\text{CoO} \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, alle übrigen aber sind reicher an Ammoniumchromat. Eine der Kaliumverbindung $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{CoCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ analoge Ammoniumverbindung konnte auch durch Eintropfen einer sehr konzentrierten Kobaltochloridlösung in einen großen Überschufs kaltgesättigter Ammoniumchromatlösung nicht erhalten werden. Es entsteht auf diese Art ein dunkel kirschroter Niederschlag von gleichem mikroskopischen Aussehen wie die eben beschriebenen. Ein Übergang der Körnchen in prismatische Kriställchen, wie ein solcher in der konzentrierten Kaliumchromatlösung beobachtet wurde, tritt auch bei langer Berührung mit der Mutterlauge nicht ein.

In kalter verdünnter Schwefelsäure sind die Verbindungen klar löslich. Ihr Gehalt an wirksamen Sauerstoff entspricht der Annahme, dafs sie aus basischen Ammoniumkobaltochromaten bestehen:

	Direkt bestimmt	Aus Cr berechnet
w. O in a	12.20	12.12
b ₁	11.82	11.75
b ₂	11.80	11.72
c	12.19	12.18

Oftmals wiederholte Behandlung eines aus gleichen Volumen der heifsen Normallösungen von Kobaltochlorid und Ammonium-

chromat gefällten Ammoniumkobaltochromats mit kochendem Wasser, genau so ausgeführt wie früher beschrieben, ergab schliesslich einen schwarzbraunen ammoniumfreien Rückstand von gleichem mikroskopischen Aussehen und nahezu derselben Zusammensetzung wie der aus der Natriumchromatlösung dargestellte:

Prozente			Atomverhältnis		
Co	Cr	w. O	Co	Cr	w. O
48.53	13.20	6.89	1	0.308	0.485

Die Gegenwart einer höheren Oxydationsstufe des Kobalts gibt sich wieder kund durch die Ausscheidung einer kleinen Menge eines schwarzen Rückstandes bei der Auflösung des Niederschlages in kalter verdünnter Schwefelsäure und durch den Mehrgehalt an wirksamen Sauerstoff gegenüber dem aus dem Chlorgehalt berechneten von 6,08 %.

Die Ursache der Bildung basischer Salze bei der Fällung der Kobaltosalze mit normalen Alkalichromaten ist wieder darin gelegen, daß normales Kobaltochromat in Lösung nur bei gleichzeitiger Gegenwart freier Chromsäure besteht.

Zur Darstellung einer solchen alkalichromatfreien Lösung wurde basisches Kobaltokarbonat (aus Chloridlösung durch überschüssiges Ammoniumkarbonat gefällt und mit kaltem Wasser gewaschen) mit einer dem darin enthaltenen Kobalt äquivalenten Menge Chromsäurelösung von normaler Konzentration andauernd geschüttelt. Die dunkelrote Lösung, von ungelöst gebliebenem basischem Chromat abfiltriert, enthielt Kobalt und Chrom im Molekularverhältnis $\text{CoO} : \text{CrO}_3 = 1 : 1.72$.

Beim Eindampfen der Lösung blieb ein fast schwarzer amorpher Rückstand, der mit so viel kaltem Wasser übergossen, daß das ursprüngliche Volum der Lösung wieder erreicht wurde, nicht mehr vollständig in Lösung ging, es blieb ein braunschwarzer Niederschlag ungelöst, der abfiltriert, mit kaltem Wasser oftmals ausgewaschen und hierauf im Wasserbade getrocknet wurde. Dessen Analyse ergab:

Prozente			Atomverhältnis		
Co	Cr	w. O	Co	Cr	w. O
36.06	24.75	11.45	1	0.777	1.171

Diese Zusammensetzung wird durch die Formel $4\text{CoO} \cdot 3\text{CrO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sehr annähernd ausgedrückt.

Sodasalpeterschmelzmethode, welche die Plattingefäße stark beschädigt, vorgezogen.

2. Bestimmung des Chroms. Ungefähr 0.2 g der fein zerriebenen Substanzen wurden mit 1 g eines Gemisches von 1 Gewichtsteil Kaliumpermanganat mit 5 Gewichtsteilen Natriumkarbonat auf dem Boden einer geräumigen Platinschale, um Verstäubung zu vermeiden erst vorsichtig mit kleiner Bunsenflamme, schliesslich direkt über der Gebläseflamme zum Schmelzen erhitzt. Die erkaltete Schmelze wurde mit heissem Wasser aufgenommen, in Lösung gegangenes Alkalimanganat durch Alkohol reduziert, der hierdurch entstandene Niederschlag abfiltriert und im Filtrat, welches das gesamte Chrom als Alkalichromat enthielt, Chromsäure jodometrisch bestimmt.

3. Bestimmung von Natrium und Kalium. Die Probe wurde durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure gelöst, aus der verdünnten Lösung Kobalt und Chrom durch Schwefelammonium ausgefällt und das Filtrat vom Niederschlag zur Trocknis verdampft. Die zurückgebliebenen Chloride wurden in bekannter Art in die wasserfreien Sulfate übergeführt und als solche gewogen.

4. Bestimmung von Ammonium. Aus der schwefelsauren Lösung der Proben wurde durch Kochen mit Ätzkali Ammoniak ausgetrieben und in überschüssiger titrierter Schwefelsäure aufgefangen.

5. Bestimmung des wirksamen Sauerstoffes. Diese erfolgte nach der BUNSENSchen Chlordestillationsmethode.

Wien, Chem. Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. März 1906.

Über die Ätherate des Brom- und Jodmagnesiums.

II. Über das Monoätherat des Brommagnesiums.¹

Von

BOBIS N. MENSCHUTKIN.

Mit 1 Figur im Text.

Meine erste Arbeit² über das Diätherat des Brommagnesiums enthielt die Beschreibung der Einwirkung von Brom auf Magnesium in Gegenwart von Äther. Bei dieser Reaktion bilden sich zwei flüssige Schichten, deren untere bei der Abkühlung das Diätherat ausscheidet: aus dieser unteren Schicht kann man auch das Monoätherat $\text{MgBr}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ darstellen. Dazu genügt es schon, trockenes Benzol oder Ligroin zuzufügen, es fällt dann aus der Lösung die Verbindung $\text{MgBr}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ aus. Wie ich auch dort gezeigt habe, endigt die Schmelzkurve des Diätherats bei 30° , indem eine Zersetzung, etwa im Sinne der Gleichung $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} = \text{MgBr}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, eintritt. Nach dieser Erfahrung sollte man die Bildung des Monoätherats bei der Verdunstung der unteren Schicht oberhalb 30° erwarten; tatsächlich zeigten die Versuche, daß sich unter diesen Umständen das Monoätherat in kleinen Nadeln bildet. Dieses Verfahren habe ich auch immer zur Darstellung dieses Ätherats benutzt.

Bei langsamer Kristallisation können die Nadeln des Monoätherats die Länge von 8—9 mm erreichen; im Exsikkator verliert es langsam Äther, durch Wasser wird es unter stürmischer Ausscheidung von Äther zersetzt. Die Analyse gab Zahlen, die genau der Formel $\text{MgBr}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ entsprechen.

¹ Der russischen chemischen Gesellschaft am 1. Februar 1906 vorgetragen.

² *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 34.

Löslichkeit des Monoätherats $MgBr_2 \cdot C_4H_{10}O$ im Äthyläther.

Zuerst wurden hier die Beziehungen zwischen dem Monoätherat und der unteren Schicht, aus welcher es sich bildet, studiert; es

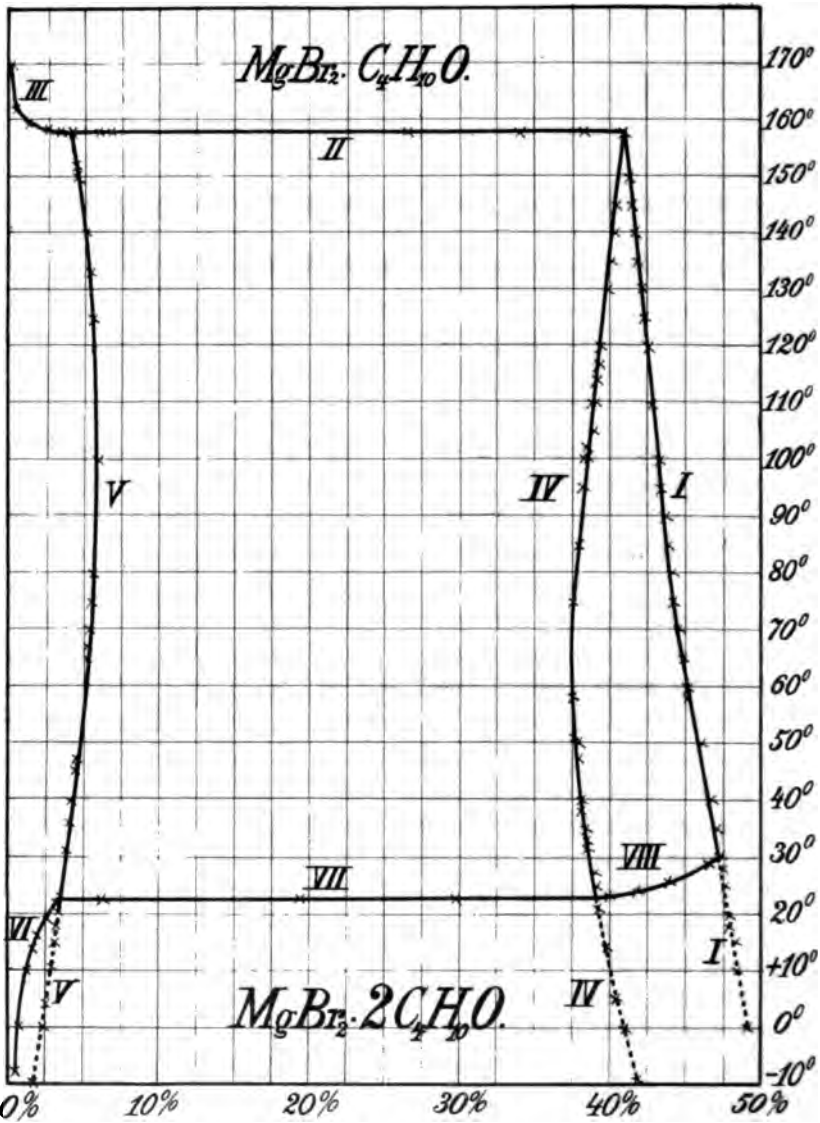


Fig. 1. Löslichkeit von Magnesiumbromid im Äthyläther. Als Ordinaten sind die Temperaturen, als Abszissen die Zusammensetzung in Gewichtsprozenten $MgBr_2$, ausgedrückt aufgetragen. Punktierte Kurven beziehen sich auf Systeme, die sich in metastabilen Gleichgewichte befinden. Durch Kreuze \times sind die experimentell bestimmten Punkte bezeichnet.

wurde namentlich die Zusammensetzung der letzteren beim Kristallisieren des Monoätherats (wenn wir also eine gesättigte Lösung des Monoätherats haben) bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Diese Versuche wurden nach W. F. ALEXEJEFFS Methode in zugeschmolzenen Röhren und mit unmittelbar vor dem Versuche dargestellter Substanz ausgeführt. Da es sich bei einigen Vorversuchen zeigte, daß die Löslichkeit des Monoätherats mit steigender Temperatur abnimmt und daß die Kristallisation des Monoätherats bei der Erhöhung der Temperatur öfters ausblieb, so verfuhr ich folgendermaßen, um dieses zu vermeiden: die zugeschmolzenen Röhren wurden zuerst bis zur Temperatur, wo man die Ausscheidung des Monoätherats erwarten konnte, erwärmt; dann wurden sie aus dem Bade herausgenommen und das zugeschmolzene Ende einer sehr kleinen Flamme genähert; in dem erwärmten Punkte traten sofort Kristalle des Monoätherats auf. Die Resultate von 61 Versuchen sind in folgender Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Zusammensetzung der gesättigten Lösung des Monoätherats in Äther.

(Fig. 1, Kurve D).

Temperatur in °	Gehalt an MgBr ₂ in Gewichtsprozenten	Gehalt an MgBr ₂ in Molekularprozenten
0	49.1 %	28.1 %
20	47.9	27.1
40	46.7	26.1
60	45.5	25.1
80	44.3	24.2
100	43.3	23.5
120	42.5	22.9
140	41.7	22.3
158	41.0	21.9

Die Löslichkeit des Monoätherats wächst mit der Erniedrigung der Temperatur so bedeutend, daß eine Lösung, die bei 100° einen Kristallbrei darstellt, bei 0° fast ganz klar wird. Die Kristallisation des Monoätherats bei der Erhöhung der Temperatur ist durch ganz dieselben Erscheinungen wie diejenige des Diätherats begleitet; von den Oberflächen der Kristalle heben sich kleine Blasen von Äther auf, welche (da dieser Vorgang am besten bei Temperaturen über 100° geht) gasförmig in die Atmosphäre des Röhrens entweichen. Unterhalb 30° ist das System im Zustande des meta-

stabilen Gleichgewichts und es genügt die geringste Spur des Diätherats, um alles in das Diätherat zu verwandeln.

Ungefähr bei 158° ist die gesättigte Lösung des Monoätherats nicht mehr existenzfähig: es fällt festes Monoätherat aus und es bildet sich eine zweite leichte flüssige Schicht. Da in diesem Punkte vier Phasen nebeneinander auftreten (zwei flüssige, eine kristallinische und eine gasförmige), so wird das System nonvariant. Die letzte Spur der unteren Schicht verschwindet beim Gehalt in der flüssigen Phase von 4.3% $MgBr_2$: hier bekommt das System einen Freiheitsgrad und ist nun wieder monovariant. Die Zusammensetzung dieser Lösung des Monoätherats habe ich bis 170° bestimmt.

Tabelle 2.

Löslichkeit des Monoätherats im Äther oberhalb 158°.

(Fig. 1, Kurve III).

Temperatur in °	Gehalt an $MgBr_2$ in Gewichtsprozenten	Gehalt an $MgBr_2$ in Molekularprozenten
158	4.15 %	1.60 %
158	3.4	1.36
159	1.4	0.56
162	0.27	0.12
170	0.13	0.05

Mit steigender Temperatur wird auch hier der Gehalt an Magnesiumbromid immer kleiner. Da aber der in diesen Systemen herrschende Druck über 20 Atmosphären beträgt, habe ich diese Versuche nur in kleinen Röhrchen ausgeführt, so daß bei der geringen Menge des anwesenden Bromids die Analysen nicht als absolut sicher betrachtet werden können.

Die gesättigte Lösung des Monoätherats kann (bei Abwesenheit des Monoätherats) Äther auflösen; Äther löst auch etwas von dieser Lösung auf. Die sich bildenden zwei flüssigen Schichten waren schon bis 90° in der ersten Abhandlung untersucht: die untere dieser Schichten scheidet beim Abkühlen das Diätherat, beim Erwärmen das Monoätherat aus. Hier war ihre Zusammensetzung bei höheren Temperaturen festgestellt; wie aus den Tabellen 3 und 4 zu sehen ist, entsprechen bei beiden Kurven gewisse Konzentrationen zwei Temperaturen, einer höheren und einer niedrigeren.

Tabelle 3.

Zusammensetzung der unteren Schicht¹.

(Fig. 1, Kurve IV).

Temperatur in °	Gehalt an MgBr ₂ in Gewichtsprozenten	Gehalt an MgBr ₂ in Molekularprozenten
-10	42.0 %	22.5 %
+70	37.6	19.5
100	38.5	20.1
120	39.3	20.7
140	40.15	21.3
158	41.0	21.9

Tabelle 4.

Zusammensetzung der oberen Schicht¹.

(Fig. 1, Kurve V).

Temperatur in °	Gehalt an MgBr ₂ in Gewichtsprozenten	Gehalt an MgBr ₂ in Molekularprozenten
-10	1.8 %	0.75 %
+70	5.4	2.24
100	5.8	2.41
120	5.6	2.33
140	5.1	2.12
158	4.3	1.75

Alle diese Versuche waren mit ganz reinen, soeben vor dem Versuche dargestellten Präparaten gemacht; bei vor längerer Zeit bereiteten Substanzen treten störende Nebenerscheinungen auf. Beide Kurven IV und V endigen bei 158°, indem der Endpunkt der Kurve IV mit dem Endpunkte der Zusammensetzungskurve (I) der gesättigten Lösung des Monoätherats zusammenfällt, und die Kurve V im Anfangspunkte der Kurve III endigt.

Fassen wir nun alle Resultate zusammen, so erhalten wir das Zustandsdiagramm (Fig. 1), welches die Beziehungen zwischen Brommagnesium und Äthyläther von -10° bis +170° darstellt. Hier beziehen sich die Kurven I, II und III auf das Monoätherat; IV und V geben die Zusammensetzung der unteren und oberen Schichten; VI ist die Löslichkeit des Diätherats im Äther und VII und VIII geben die Schmelzpunkte des Diätherats unter seiner Lösung.

Die gesättigte Lösung des Monoätherats (I) ist von 30—158° stabil; hier geht das System in ein nonvariantes über, indem sich eine zweite flüssige Schicht unter Ausscheidung des Monoätherats bildet. Diese Umwandlung (II) vollzieht sich um so schneller, je höher die Temperatur ist; sobald die ganze untere Schicht verschwunden ist, wird das System wieder monovariant und ändert sich

¹ Die Zusammensetzung bei niedrigen Temperaturen ist in der I. Abhandlung gegeben. Siehe *Z. anorg. Chem.* 49 (1906), 34.

ihre Zusammensetzung längst der Kurve III. Die Lösung des Äthers in der gesättigten Lösung des Monoätherats und letzterer in Äther bilden zwei flüssige Schichten (IV und V), die von 22.8—158° im stabilen Gleichgewichte sind; unterhalb 22.8°, wie auch die Lösung I, sind sie beide metastabil und scheiden, beim Impfen mit einem Kristalle des Diätherats, dieses aus, bis die flüssige Phase der Zusammensetzung der Lösung des Diätherats (VI) entspricht. Diese letzte ist die einzige stabile von den vier gesättigten Lösungen von Magnesiumbromid im Äthyläther, die unterhalb 22.8° existieren können.

Das System Diätherat-Äther ist durch die Kurven VI, VII und VIII veranschaulicht. VI ist die Löslichkeit des Diätherats im Äther; dieses monovariante System ist bis 22.8° existenzfähig — hier schmilzt das Diätherat unter seiner Lösung (VII) unter Bildung eines nonvarianten Systems, welches so lange herrscht, bis das ganze Diätherat geschmolzen ist und das System wieder monovariant (zwei flüssige Phasen und eine gasförmige) geworden ist. Ist in diesem System der Gehalt an $MgBr_2$ größer, als 39.4%, so schmilzt das Diätherat unter seiner Lösung höher als bei 22.8° — längst der Kurve VIII, die im Zersetzungspunkte bei 30° endigt.

Das ganze Diagramm wird durch die Kurven in mehrere Zustandsfelder geteilt. Das Zustandsfeld I, IV, VIII hat nur eine flüssige Phase — die gesättigte Lösung des Monoätherats und die Lösung von Äther in ihr. Im ganzen Zustandsfelde IV, II, V, VII existieren zwei flüssige Phasen im stabilen Gleichgewichte. In VI, V, III gibt es wieder nur eine flüssige Phase. Im Zustandsfelde unterhalb VII und VIII ist das Diätherat als kristallinische Phase stabil; rechts von I und oberhalb II — das Monoätherat.

Soviel mir bekannt ist, ist ein solches Diagramm für ein System aus einem Salz und seinen Lösungen bestehend noch nicht beobachtet worden. Das geschilderte System von $MgBr_2$ und Äthyläther ist besonders durch die Eigenschaft, zwei sich nicht mischende Lösungen zu geben und durch den rückläufigen Gang einiger Kurven charakterisiert; diese Ursachen bedingen die Kompliziertheit dieses Systems.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

St. Petersburg-Sosnowka, Laboratorium für organische Chemie des Polytechnikums, Mai 1904/März 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. März 1906.

Über die Bildung von Stickoxyd bei hohen Temperaturen.

Von

W. NERNST.¹

Mit 3 Figuren im Text.

Die Herren MUTHMANN und HOFER haben vor einiger Zeit² eine interessante Studie über das Gleichgewicht zwischen Stickstoff und Sauerstoff bei hohen Temperaturen veröffentlicht. Insbesondere findet sich in dieser Arbeit ein wohl in jeder Hinsicht überzeugender Nachweis, daß es sich bei der Bildung des Stickoxyds aus atmosphärischer Luft infolge elektrischer Funken oder einer Lichtbogenentladung um eine reine Wärmewirkung handelt, daß also diese Versuchsanordnung den bekannten Experimenten DEVILLES mit der kalt-warmen Röhre im Prinzip völlig analog ist.

Lediglich was die Temperaturbestimmung der von den genannten Autoren hauptsächlich benutzten Lichtbogenentladung anlangt, stiegen mir Bedenken auf; aus vielen Erfahrungen scheint hervorzugehen, daß die Temperatur des Lichtbogens außerordentlich hoch ist. So gelingt es, dünne Fäden von Zirkonoxyd im elektrischen Lichtbogen zu schmelzen. Wenn ein in den Lichtbogen gebrachtes Thermoelement relativ niedrige Werte der Temperatur anzeigt, so ist daran zu erinnern, daß das gleiche bei der Temperaturmessung gewöhnlicher Flammen durch Thermoelemente der Fall ist; die große Wärmeleitung und starke Wärmeausstrahlung lassen die Lötstelle des Thermoelementes nicht entfernt die hohe Temperatur der Flamme annehmen. Übrigens spricht der Umstand, daß nicht zu dicke Platindrähte mit größter Leichtigkeit in der Flamme des Lichtbogens geschmolzen werden können, wohl ohne

¹ Der wesentliche Inhalt ist bereits mitgeteilt in den *Gött. Nachr.* 1904, Heft 4.

² *Berl. Ber.* 36 (1903), 438.

weiteres für eine erheblich über dem Schmelzpunkte des Platins gelegene Temperatur. Aus Erfahrungen, die ich über die Bildung von Stickoxyden vermittelt elektrolytischer Glühkörper schon vor längerer Zeit gesammelt hatte¹, schätzte ich die Reaktionstemperatur, die einer Konzentration von Stickoxyd im Betrage von 3.6 Volumprozenten entspricht, erheblich über 2500°, während die Herren MUTHMANN und HOFER den Wert von nur 1800° in ihre Rechnungen einführen, allerdings im Einklang mit obigen Erwägungen auch bereits ihrerseits bemerken, daß die Temperatur sehr wohl merklich höher sein könnte. Behufs einer genaueren Festlegung der Gleichgewichtstemperaturen stellte ich die nachfolgend beschriebenen Erwägungen und Versuche an, die, wie ich glaube, zu einer relativ recht genauen Kenntnis der fraglichen Gleichgewichtsverhältnisse geführt haben.

Die Untersuchung des besprochenen Gleichgewichtes bietet übrigens vielleicht ein allgemeines Interesse auch insofern, als die Untersuchung von Gasgleichgewichten und speziell auch die Bildung endothermischer Verbindungen bei hohen Temperaturen überhaupt theoretische Wichtigkeit beanspruchen dürfte und daher eine Weiterbildung der experimentellen Methoden auf diesem Gebiete wünschenswert erscheint. Die Aktivierung des atmosphärischen Stickstoffes ist aber ferner bekanntlich auch in technischer Beziehung ein so bedeutsames Problem, daß eine quantitative Durcharbeitung dieser Reaktion nicht unwillkommen sein wird.

1. Zur Theorie der Devilleschen Versuchsanordnung.

Den mathematisch-physikalischen Ansatz hierzu glaube ich bereits vor einiger Zeit gegeben zu haben²; hier möchte ich diese Frage lediglich vom experimentellen Standpunkte aus behandeln.

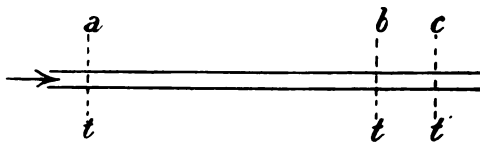


Fig. 1.

¹ Derartige Versuche hat auf meine Anregung E. Rossi im W.-S. 1902/03 ausgeführt; vergl. *Gazz. chim. ital.* 35 I (1905), 89—110.

² Festschrift BOLTZMANN, Leipzig 1904, S. 904.

Die anschaulichste Versuchsanordnung dürfte beiliegende kleine Skizze (Fig. 1) erläutern; durch ein langes Rohr ströme das zu untersuchende Gasgemisch hindurch. Zwischen den Punkten a und b herrsche die Temperatur t , bei der das Gleichgewicht untersucht werden soll; von b bis c falle die Temperatur, und zwar möglichst rasch, ab; es sei beim Punkte c die Temperatur t' bereits soweit gesunken, daß die Reaktionsgeschwindigkeit einen praktisch verschwindenden Betrag erreicht hat. Offenbar müssen folgende beide Bedingungen erfüllt sein, damit das austretende Gasgemisch eine der Gleichgewichtstemperatur entsprechende Zusammensetzung besitzt: erstens muß die Strecke ab hinreichend lang sein, damit das Gas Zeit hat, sich ins Gleichgewicht zu setzen, und zweitens muß die Abkühlungsperiode von b bis c hinreichend kurz sein, damit das Gleichgewicht sich nicht wieder verschiebt.

Die erste Bedingung läßt sich theoretisch stets dadurch beliebig gut realisieren, daß man die Strecke ab hinreichend groß wählt; praktisch erzielt man dies natürlich am einfachsten dadurch, daß man das Rohr zwischen a und b gefäßförmig erweitert. Man kann zuweilen auch dadurch sich helfen, daß man zwischen a und b eine katalytisch wirkende Substanz bringt, wofür die bekannte Untersuchung von KNIETSCHE¹ über die Bildung von Schwefeltrioxyd ein Beispiel bildet. Die Frage, ob die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Temperatur t nicht gar zu klein ist, wird sich experimentell übrigens in allen Fällen leicht dadurch entscheiden lassen, daß man Gemische durch das Rohr hindurchsendet, die einmal nach der einen, das andere Mal nach der anderen Seite hin vom Gleichgewichte abweichen.

Die zweite Bedingung wird sich dadurch am besten erfüllen lassen, daß man das Stück bc in Gestalt einer engen Kapillare wählt, um möglichst große Gasgeschwindigkeiten zu erzielen und ferner das Wärmegefälle möglichst groß zu machen. Freilich kommt man hier wegen der Wärmeleitfähigkeit des Materials des Rohres nicht über eine gewisse Grenze und man kann keineswegs schließen, daß, wenn das austretende Gasgemisch eine von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängige Zusammensetzung besitzt, notwendig diese Fehlerquelle vermieden sei. Es geht dies schon einfach aus der Tatsache hervor, daß keineswegs eine unendlich hohe Durchströmungsgeschwindigkeit ein unendlich rasches Wärmegefälle zur

¹ *Berl. Ber.* 34 (1901), 4069.

Folge hat. Selbstverständlich müssen katalytisch wirkende Stoffe in dem Stück bc möglichst vermieden werden.

Prinzipiell wichtig scheint die Bemerkung, daß bei hoher Temperatur und entsprechend sehr großer Reaktionsgeschwindigkeit zwar im Raume ab das Gleichgewicht sich sicher herstellt, aber ebenso sicher sich im Raume bc verschiebt. Die austretenden Gase haben dann zwar die gleiche Zusammensetzung, gleichgültig, ob sie vorher in der einen oder anderen Richtung vom Gleichgewicht abwichen, können aber trotzdem weit vom Gleichgewicht liegende Werte liefern.

Beistehende kleine Kurvenzeichnung trägt vielleicht zur Verdeutlichung der obwaltenden Verhältnisse bei; die ausgezogene Kurve möge die Gleichgewichtskurve (z. B. Prozente NO) repräsentieren, während die punktierte

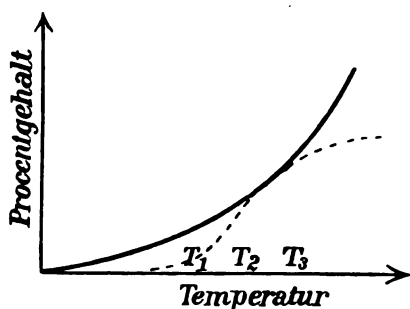


Fig. 2.

Kurve die beobachteten Zahlen darstellen möge. Im allgemeinen wird man infolge der obigen Fehlerquellen zu kleine Ausbeuten erhalten. Wenn aber nur die Länge ab groß gegen bc ist, wird es immer ein Gebiet geben müssen, wo man die richtigen Zahlen erhält. Aufgabe des Experimentators ist

also, das Temperaturgebiet von T_2 bis T_3 ausfindig zu machen, welches sich offenbar nach links um so weiter ausdehnen wird, je größer ab gewählt wird. Eine sehr wichtige Kontrolle dafür, daß man in diesem Gebiete sich befindet, besteht darin, daß nur in diesem Gebiete die Tangente der beobachteten Kurve mit derjenigen der Gleichgewichtskurve zusammenfällt und, da die letztere bekanntlich aus der Wärmetönung des Prozesses sich in den meisten Fällen theoretisch wird berechnen lassen, so besitzen wir ein sehr zuverlässiges Kriterium dafür, ob die beobachteten Werte innerhalb eines gewissen Intervalles mit den wahren Werten des Gleichgewichtes zusammenfallen.

Im nachfolgenden findet sich übrigens auch eine Methode durchgeführt, welche die Gleichgewichtswerte in der Gegend von T_1 zu ermitteln gestattet, woselbst die Reaktionsgeschwindigkeit zwar noch merklich, aber doch zu klein ist, als daß im Raume ab sich das Gleichgewicht in den zur Verfügung stehenden Zeiten herstellen könnte. Dieselbe beruht darauf, daß man durch Benutzung ver-

schiedener Strömungsgeschwindigkeiten die beiden entgegengesetzten Reaktionsgeschwindigkeiten ermittelt und nach GULDBERG und WAAGE durch Berechnung derjenigen Konzentration, bei welcher sie gleich werden, das Gleichgewicht ableitet¹.

Genau die gleichen Betrachtungen sind nun offenbar auf eine scheinbar sehr verschiedene Versuchsanordnung anwendbar. Im Falle einer Explosion wird nämlich das betreffende Gasgemisch auf eine hohe Temperatur gebracht, auf der es eine, wenn auch nur sehr kurze Zeit verweilt, um dann sich äußerst rasch abzukühlen. Ein Beispiel hiervon werden wir weiter unten in Versuchen finden, bei denen Knallgas unter Beimengung von atmosphärischer Luft zur Explosion gebracht wurde. Da es sich bei dieser Methode um sehr kurze Zeiten handelt, so ist sie nur in Gebieten so hoher Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. bei so hohen Temperaturen, anwendbar, bei welchen die vorher beschriebene Methode gänzlich versagen würde. Es scheint, daß mittels der hier dargelegten Gesichtspunkte sich aus dem Studium der Explosionen chemische Gleichgewichte bei Temperaturen ermitteln lassen, die unseren sonstigen experimentellen Hilfsmitteln gänzlich unzugänglich sind, freilich nur dann, wenn sich der Nachweis führen läßt, daß die Explosions-temperatur tiefer als T_g liegt (s. a. w. u.).

Wie schon oben erwähnt, kann im Raume ab (Fig. 1) die Einstellung des Gleichgewichts durch Katalysatoren beschleunigt werden; besonders einfach liegt die Sache, wenn die Reaktion ohne Katalysator überhaupt nur sehr langsam sich abspielt. Es genügt dann nämlich offenbar, den Katalysator im Gasraum auf die gewünschte Temperatur zu bringen und nach einiger Zeit die Zusammensetzung des Gasgemisches zu bestimmen; dieselbe muß dann dem Gleichgewicht bei der Temperatur des Katalysators entsprechen. Sehr bequem wird die Versuchsanordnung, wenn ein elektrisch geheizter Leiter, z. B. ein glühender Platindraht, hinreichend katalytisch wirkt und so beobachteten WARTENBERG und ich², daß auf diesem Wege sich

¹ Es ist mir übrigens nicht bekannt, daß man die Methode der Messung der entgegengesetzten Reaktionsgeschwindigkeiten praktisch zur Ermittlung des Gleichgewichtes bereits benutzt hat; bereits vor Beginn dieser Arbeit schlug mir Herr Dr. J. SAND gelegentlich einer gemeinsamen Untersuchung diese Methode zur Ermittlung des Gleichgewichtes der Chloratbildung vor; vergl. *Zeitschr. phys. Chem.* 50 (1904), 465.

² Die Fortsetzung dieser Versuche überliefern wir Herrn LANGMUIR, der demnächst darüber berichten wird.

die Dissoziation des Wasserdampfes bestimmen läßt. Ein glühender Platindraht erfüllt tatsächlich nach einiger Zeit ein beliebiges Wasserdampfvolum gleichsam mit der seiner Temperatur und dem Drucke des Dampfes entsprechenden Dissoziation, wohl das denkbar einfachste Beispiel für die von mir (Festschrift BOLTZMANN l. c.) angestellten allgemeinen Betrachtungen über die Fortleitung chemischer Kraft durch Diffusion.

Eine wertvolle Prüfung der Zuverlässigkeit der nach den obigen Methoden gewonnenen Gleichgewichtswerte kann das Gesetz der Massenwirkung liefern, indem man die betreffenden Versuche unter passender Variation der Zusammensetzung des Gasgemisches ausführt.

2. Versuche mit Iridiumöfen.

Da es von vornherein klar war, daß die Herstellung des Gleichgewichts nur bei sehr hohen Temperaturen erfolgen werde, so wurden die ersten Versuche unter Verwendung von elektrisch geheizten Iridiumöfen der von mir neulich beschriebenen Form angestellt¹. Es wurde in die eine Seite des horizontalgestellten Ofens eine Quarzkapillare eingedichtet, die natürlich wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes nicht bis in den eigentlichen Heizraum hineinragen durfte. Bekannte Volumina Luft wurden mittelst einer mit Wasser gefüllten und mit einem Abflusshahn am Boden versehenen Flasche unter möglichst konstanter Abflusgeschwindigkeit während gemessener Zeiträume aspiriert. Die Luftmenge, welche den Iridiumofen passiert hatte, wurde ferner durch ein mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Schwefelsäure gefülltes Schlangentröhrchen hindurchgesaugt und nach Beendigung des Versuches wurde die Schwefelsäure in dem von LUNGE angegebenen Apparat² mit Quecksilber geschüttelt und die entwickelte Menge Stickoxyd gemessen.

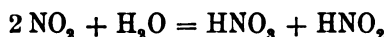
Es ist dies wohl die beste analytische Methode, die wir in unserem Falle besitzen, und sie ist auch nach einiger Übung einfach in der Handhabung. Freilich stellte sich im Laufe der Untersuchung heraus, daß für die Entscheidung gewisser Fragen die erwähnte für alle technischen Zwecke vollkommen hinreichende Methode doch nicht in jeder Hinsicht genügte. Auch bei langsamstem Durchleiten durch ein Schlangentröhr riecht das austretende

¹ *Zeitschr. f. Elektrochem.* 1903, 623.

² TREADWELL, *Analyt. Chemie* II, S. 523.

Gas noch merklich nach Stickoxyden und so fand sich denn auch, leider erst, nachdem bereits eine Anzahl Versuche ausgeführt waren, daß ein zweites hinter das erste gelegte Schlangenrohr noch ca. 10 % derjenigen Stickoxydmenge lieferte, welche vom ersten absorbiert war; ferner stellte sich heraus, daß die Schlangenröhrchen mehrere Male auf das sorgfältigste mit konzentrierter Säure nachgespült werden mußten, ehe wirklich alle überraschend fest am Glase haftende aktive Säure in das Nitrometer gelangte. Dies bedingte aber wiederum, daß die Mengen Schwefelsäure, welche in das Nitrometer kamen, häufig das dreifache bis fünffache Volum des entwickelten Gases betrug. Unter diesen Bedingungen ist nun die Löslichkeit des Gases, die nach LUNGE¹ 3.5 Volumprocente der 98 %igen Schwefelsäure beträgt, keineswegs zu vernachlässigen. Die Herren JELLINEK und LANGMUIR haben auf meine Veranlassung zur Kontrolle der LUNGESchen Zahl eine Reihe von Versuchen angestellt, bei denen zu einer kleinen im Nitrometer befindlichen Menge Stickoxyd weitere Mengen Schwefelsäure hinzugefügt wurden. Das Löslichkeitsgleichgewicht stellt sich erst nach sehr energischem, lange fortgesetztem Schütteln ein. Die Messungen lieferten übrigens eine mit dem LUNGESchen Werte praktisch identische Zahl (3 %).

Versuche, die stickoxydhaltige Luft durch verdünnte Barytlösung, der Phenolphthalein zugesetzt war, bis zur Entfärbung des letzteren zu leiten, lieferten um 30—50 % zu kleine Werte. Es hat den Anschein, als ob die Reaktion



bei gewöhnlicher Temperatur zu langsam sich abspielt, als daß das gelöste NO_2 sämtlich zurückgehalten würde. Eine nähere Untersuchung der Geschwindigkeit obiger Reaktion, die sich mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen gut durchführen ließe, erscheint wünschenswert und würde vielleicht zur Auffindung geeigneter Zusätze führen, die vorstehende Reaktion hinreichend zu beschleunigen. Wenn es gelingen würde, in der angegebenen Weise direkt auch sehr kleine Mengen von Stickoxyden in der Luft gleichsam titrimetrisch im Schlangenröhrchen zu analysieren, so würden sich manche interessante Fragen, die bei vorliegender Untersuchung auftauchten, mit vollster Exaktheit beantworten lassen.

Was nun die Versuche selber anlangt, so wurden zwei Iridium-

¹ *Berl. Ber.* 18 (1885), 1391; vergl. auch nachfolgende Arbeit.

öfen verwandt, von denen der erste bei einer Länge von 13 cm ein Lumen von 0.8 cm, der zweite gröfsere bei einer Länge von 16 cm ein Lumen von 1.3 cm besafs. Die Temperaturen wurden teils durch Thermoelemente von HERÄUS, teils durch Bestimmung der spezifischen Helligkeit mit Hilfe photometrierter elektrolytischer Glühstifte, wie früher beschrieben¹, gemessen. Die spezifische Helligkeit wurde für 1780° zu 0.91 HK und für höhere Temperaturen als mit der 13. Potenz der absoluten Temperatur fortschreitend angenommen. Durch eine Reihe von Vorversuchen wurde zunächst festgestellt, dafs bei einer Temperatur von über 1700° die Reaktion hinreichend rasch sich abspielt, so dafs bei sehr langsamen Durchleiten das Gleichgewicht im Innern des Ofens offenbar sehr nahe erreicht wird; wenn die Geschwindigkeit der durch den kleinen Iridiumofen strömenden Luft auf etwa 20 Minuten pro Liter gesunken war, wurden die Resultate von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängig. Damit war dann gleichzeitig gezeigt, dafs bei dieser Temperatur während der kurzen Abkühlungsperiode das Gleichgewicht sich nicht merklich verschieben kann. Erheblich schneller stellte sich das Gleichgewicht, wie zu erwarten, bei ca. 1900° ein, aber auch hier immerhin nicht so rasch, dafs der ebengenannte Fehler erheblich ins Gewicht hätte fallen können.

Die nachfolgenden Tabellen enthalten die definitiven Versuchsergebnisse, bei denen die analytische Bestimmung des gebildeten Stickoxyds mit größter Sorgfalt vorgenommen und insbesondere zwei Absorptionsschlangen zur Benutzung kamen. Einige der mehr zur ersten Orientierung und mit geringerer Übung angestellten Vorversuche sind ebenfalls mit aufgenommen, doch, weil sie Fehler von 10—20% enthalten können, mit der Bezeichnung (ca.) versehen. Es wurde in allen Fällen ein Liter Luft hindurchgesogen; unter *t* sind die dazu erforderlichen Zeiten (Minuten) vermerkt. *T* bedeutet die absolute Temperatur des Ofens.

Tabelle 1.

Nr.	Kleiner Iridiumofen.		ccm NO pro Liter
	<i>T</i>	<i>t</i>	
1	2033	10	3.0 (ca.)
2	2033	23	6.4
3	2195	9.5	8.8
4	2195	12	9.6
5	2195	24	8.7
6	2195	26	8.0

¹ l. c. S. 624; vergl. ferner W. NERNST, *Physik. Zeitschr.* 4 (1903), 733.

Tabelle 2.

Großser Iridiumofen.

Nr.	T	t	ccm NO pro Liter
7	2033	5.2	4.8 (ca.)
8	2195	5.6	8.5
9	2195	9	9.8
10	2195	14	7.3

Selbstverständlich dürfen an die obigen Versuchsergebnisse betreffs der Genauigkeit nicht gar zu große Anforderungen gestellt werden; neben den Unsicherheiten der Analyse, die besonders bei den Versuchen, wo die Ausbeute nur wenige Kubikzentimeter betrug, ins Gewicht fallen, ist es schließlich nicht ganz einfach, bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Platins völlig exakt zu arbeiten. Zweifellos würde man durch Verwendung größerer Luftmengen und daher zeitlich länger ausgedehnter Versuche zu besseren Werten gelangen; leider setzt hier die erhebliche Kostspieligkeit den Versuchen eine Grenze, indem die Lebensdauer der Iridiumöfen infolge starker Zerstäubung immerhin beschränkt ist. Ich glaube übrigens, daß die nachfolgend verzeichneten beiden Werte, die ich als die wahrscheinlichsten den obigen Tabellen entnehmen möchte, hinreichend sicher sind, zumal wir für sie noch eine weitere Kontrolle finden werden. Wir setzen für die Gleichgewichtskonzentration x

bei $T = 2033$ ($t^\circ = 1760$) $x = 0.64$ Volumprozent,

bei $T = 2195$ ($t^\circ = 1922$) $x = 0.97$ Volumprozent.

In der folgenden Arbeit hat Herr JELLINEK gelegentlich bei der absoluten Temperatur $T = 2023$ mit derselben Versuchsanordnung einerseits die Bildung von NO in atmosphärischer Luft und andererseits die Zersetzung von NO untersucht und dabei von der Bildungsseite den Wert 5.2 ccm NO pro Liter Luft und von der Zersetzungsseite 8 ccm NO pro Liter erreicht. Da der für $T = 2033$ bestimmte Wert 6,4 ccm beträgt, also innerhalb der ebengenannten Grenzen liegt, so bildet dieser Versuch eine neue Bestätigung für die Zuverlässigkeit obiger Werte.

3. Versuche im Platinofen.

Da nach obigen Ergebnissen, wie die thermodynamische Rechnung (s. w. u.) lehrt, auch bei Temperaturen in der Gegend von 1500° atmosphärische Luft im Gleichgewicht noch sehr wohl meß-

bare Mengen von Stickoxyd enthalten muß, so schien es nicht aussichtslos, auch in einem Platinofen Messungen vorzunehmen. Es wurde bei den folgenden Versuchen ein kleiner Platinofen verwandt, der genau wie die Iridiumöfen geformt und montiert wurde. Seine Dimensionen waren Länge: 13.5 cm, Lumen 0.85 cm, Dicke der Platinwand ca. 0.17 mm. Des kleinen Widerstandes dieses Ofens willen wurde er ebenfalls mit Wechselstrom geheizt, der durch einen Transformator auf niedrige Spannung gebracht worden war. Der Ofen war jedoch mit einer kleinen Abänderung versehen, die für

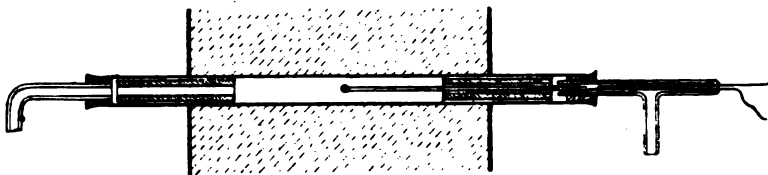


Fig. 3.

derartige Untersuchungen sich sehr empfiehlt; das Rohr war nämlich über die kreisförmigen Elektroden (vergl. Fig. 3) einige Zentimeter verlängert, so daß die zu untersuchenden Gase sehr bequem durch Glasröhrchen, die an den vorstehenden, hinreichend kühlen Röhrenden mittelst Gummistopfen eingedichtet waren, hinein und abgeleitet werden konnten. Da Spuren von Feuchtigkeit zuweilen eine leichte Kondensation von kleinen Tröpfchen (Salpetersäure?) hervorriefen, so wurde die Luft bei diesen Versuchen, bei denen es sich um sehr geringe Mengen NO handelte, energisch durch Phosphorsäure getrocknet. Die Temperaturbestimmung geschah durch ein Thermoelement, der Heizraum des Ofens war durch hochgebrannte Magnesiaröhren beiderseitig abgeschlossen (vergl. Fig. 3).

Wie zu erwarten, dauert bei der in den nachfolgenden Versuchen benutzten Temperatur (1538° entsprechend einer elektromotorischen Kraft des Thermoelementes von 16.0 Millivolt, während die andere Lötstelle 18° besaß) die Herstellung des Gleichgewichtes sehr lange Zeit und es ergaben sich daher Werte, die von der Menge der hindurchgesaugten Luft unabhängig waren und der Zeit der Versuchsdauer direkt proportional anstiegen. Folgendes sind die gewonnenen Resultate:

(S. Tabelle 3, S. 223.)

Ein Kontrollversuch in dem größeren Iridiumofen bei der gleichen Temperatur lieferte ca. 0.25 ccm bei einer Luftmenge von

Tabelle 3.

Luftmenge	t	ccm NO	ccm NO pro Minute
1.3 l	31.5	ca. 0.2	ca. 0.006
1 l	70	„ 0.4	„ 0.006
1.6 l	145	„ 0.96	„ 0.0066

1 Liter und einer Zeit von 11 Minuten. Da der Heizraum dieses Ofens das dreifache desjenigen des Platinofens betrug, so würden im letzteren nur ca. 0.08 ccm NO sich gebildet haben, in einer Minute somit ca. 0.007 ccm NO, was mit obigen Werten hinreichend (innerhalb der Analysenfehler) stimmt.

Andererseits wurde die Geschwindigkeit ermittelt, mit der Stickoxyd in dem Heizraume des Platinofens zerfiel. Zu diesem Zwecke wurde getrocknete Luft durch ein kleines Glasgefäß hindurchgesaugt, in dem ein elektrolytischer Lichtbogen (Spannung 153 Volt, Stromstärke 0.4 A.) konstant brannte. Diese einfache Vorrichtung¹ lieferte ein 3.0 % iges Gemisch von Stickoxyd und Luft. Die folgende Tabelle enthält die Zeiten, die pro Liter durchgesaugter Luft erforderlich waren, und unter c die entsprechenden Konzentrationen, ausgedrückt in Kubikzentimetern NO pro Liter Luft.

Tabelle 4.

t	c	$\frac{1}{t} \ln \frac{c_1 - c_0}{c_2 - c_0}$	$\frac{1}{t} \ln \frac{(c_1 - c_0)(c_2 + c_0)}{(c_1 + c_0)(c_2 - c_0)}$
0	30.0	0.0113	0.0030
44	19.9	0.0089	0.0037
198	8.2		
∞	3.7		

Den unter t verzeichneten Zahlen sind die Reaktionszeiten proportional; das Gesetz der Massenwirkung liefert:

$$-\frac{dc}{dt} = k_2 [\text{NO}]^2 - k' [\text{N}_2] [\text{O}_2].$$

Die Konzentrationen $[\text{N}_2]$ und $[\text{O}_2]$ ändern sich aber so wenig, daß wir für unsere Zwecke hinreichend genau setzen können

$$(1) \quad -\frac{dc}{dt} = k_2 c^2 - v'$$

¹ Beschrieben und abgebildet bei CLEMENT, *Drudes Ann.* 14 (1904), 335.

worin v' also die Bildungsgeschwindigkeit und c die Konzentration des Stickoxyds bedeutet.

Für den Fall, daß (z. B. durch katalytische Wirkungen) die Reaktion monomolekular verlaufen sollte, gilt

$$(2) \quad -\frac{dc}{dt} = k_1 c - v'.$$

Für die Gleichgewichtskonzentration c_0 folgt in beiden Fällen

$$(3) \quad c_0 = \frac{v'}{k_1} \text{ bzw. } c_0 = \sqrt{\frac{v'}{k_2}}.$$

Die Integrale von (2) und (1) sind

$$(4) \quad k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_1 - c_0}{c_2 - c_0} \text{ bzw. } 2 c_0 k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{(c_1 - c_0)(c_2 + c_0)}{(c_1 + c_0)(c_2 - c_0)}$$

und finden sich in den dritten und vierten Kolonnen der Tab. 4 berechnet.

Zur Entscheidung der Frage, ob wir einen monomolekularen oder bimolekularen Verlauf vor uns haben, reicht die Genauigkeit der Beobachtungen nicht aus, sofern wir uns auf die Prüfung beschränken, ob die Zahlen der dritten oder vierten Kolonne besser konstant sind. Wohl aber dürfte das Ergebnis unzweideutig für den letzteren Fall sprechen, wenn wir die Gleichungen (3) zur Berechnung von c_0 hinzuziehen.

Von c_0 wissen wir bereits, daß es zwischen 8.2 und 0.6 liegen muß (vgl. Tab. 3 und 4), und zwar offenbar von beiden Werten erheblich entfernt, da das Gleichgewicht von beiden Seiten offenbar noch lange nicht erreicht war. Eine erste Annäherung gibt daher der geometrische Mittelwert (2.97).

Nun liefert der monomolekulare Ansatz

$$c_0 = \frac{v'}{k_1} = \frac{0.0066}{0.010} = 0.66$$

also einen gänzlich ausgeschlossenen Wert, während aus

$$c_0^2 = \frac{v'}{k_2} \text{ und } 2 c_0 k_2 = 0.0036$$

sich findet

$$c_0 = 3.7,$$

welche Zahl durchaus wahrscheinlich ist und die wir daher bereits zur Berechnung der beiden letzten Kolumnen von Tab. 4 benutzt hatten. Dafs hier nicht etwa ein Zirkelschluss vorliegt, geht schon daraus hervor, dafs es relativ wenig ausmacht, welchen (zwischen 2—5 liegenden) Wert von c_0 wir in Tabelle 4 benutzen.

Somit ergibt sich also schliesslich für

$T = 1811$, $c_0 = 3.7$ ccm NO pro Liter und somit $x = 0.37$ Volumproz.

welcher Wert wohl keinen erheblichen Fehler enthalten dürfte.

Immerhin sind die gebildeten Mengen Stickoxyd nur klein und die Genauigkeit ihrer Messung daher begrenzt. In der nachfolgenden Arbeit hat Herr JELLINEK auf meinen Vorschlag hieraufhin in einem gröfseren Platinofen und bei entsprechend gröfseren Ausbeuten bei der absoluten Temperatur $T = 1877^\circ$ nach derselben Methode den Gleichgewichtswert von 4.2 ccm NO pro Liter = 0.42 Volumprozenten bestimmt, was mit obigem Werte in ausgezeichnete thermodynamischer Übereinstimmung sich befindet (s. w. u.)

4. Bildung von Stickoxyd durch Knallgasexplosion.

Bringt man Knallgas bei Gegenwart von beigemengter atmosphärischer Luft zur Explosion, so beobachtet man infolge der damit verbundenen starken Erwärmung der Luft eine Bildung von Stickoxyd. Quantitative Versuche hierüber liegen bereits von BUNSEN¹ vor, doch sind seine Angaben für unsere Zwecke nicht sicher verwertbar. Eine eingehende Untersuchung hat kürzlich auf meine Veranlassung H. FINCKH² angestellt und seine Resultate durch eine Kurvenschar verdeutlicht. Anzunehmen ist freilich, dafs mit einer Änderung der Gröfse des Explosionsraumes und der dadurch bedingten veränderten Erhitzungsdauer auch die Ausbeuten variieren werden; indem aber die Messungen bei wechselnden Drucken angestellt wurden, erschien es möglich, durch Anwendung der Prinzipien der Reaktionskinetik die maximale Ausbeute und somit das Gleichgewicht bei der Explosionstemperatur zu ermitteln. Ich berechnete so die Zahlen³

$$T = 2580 \quad x = 2.05$$

$$T = 2675 \quad x = 2.23$$

¹ Ges. Abh. II, S. 386; Gasometr. Methoden, S. 72.

² Z. anorg. Chem. 45 (1905), 116.

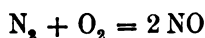
³ NERNST, Z. anorg. Chem. 45 (1905), 126.



Neuere Versuche von HÄUSSER¹ über die Stickoxydbildung in explodierenden Leuchtgas-Luftgemischen lieferten Werte, die der Autor mit meinen Zahlen gut übereinstimmend findet.

5. Gleichgewichtstabelle.

Wenden wir auf die Gleichung



das Gesetz der chemischen Massenwirkung an, so wird

$$K = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]},$$

und indem wir die Volumprocente x des gebildeten NO einführen,

$$K = \frac{x^2}{\left(79.2 - \frac{x}{2}\right)\left(20.8 - \frac{x}{2}\right)}$$

(79.2 bzw. 20.8 Gehalt der Luft an N_2 bzw. O_2). Die Gleichung der Isochore

$$\log^{10} \frac{K_0}{K} = -\frac{Q(T_0 - T)}{4.571 \cdot T_0 T}$$

wird, indem für

$$T_0 = 2200, \quad x_0 = 0.99 \quad \text{und} \quad Q = 43200$$

gesetzt wird:

$$\log^{10} \frac{x}{\sqrt{\left(79.2 - \frac{x}{2}\right)\left(20.8 - \frac{x}{2}\right)}} = \log^{10} 0.0249 - 2.148 \frac{2200 - T}{T}$$

oder da $\frac{x}{2}$ klein gegen 20.8 ist, hinreichend genau

$$\log^{10} \frac{x}{40.8(1 - 0.0152x)} = \log^{10} 0.0249 - 2.148 \frac{2200 - T}{T}$$

In der folgenden Tabelle ist

$$\sqrt{K} = \frac{x}{40.8(1 - 0.0152x)}$$

¹ HÄUSSER, Verhandl. d. Vereins zur Beförd. d. Gewerbeleißes, S. 37, (1906).

für eine Reihe von Temperaturen berechnet; in der letzten Kolonne befinden sich die Werte der Volumprocente x .

Tabelle 5.

T	$\sqrt{K} \cdot 10^3$	x
1500	2.48	0.10
1600	3.92	0.16
1700	4.88	0.23
1800	8.51	0.34
1900	11.5	0.46
2000	15.3	0.61
2100	19.9	0.79
2200	24.9	0.99
2300	31.2	1.23
2400	38.0	1.50
2500	45.5	1.79
2600	59.6	2.09
2700	62.5	2.44
2800	72.0	2.82
2900	82.4	3.18
3000	93.0	3.57
3200	117	4.39

Wenn wir zum Schluss die beobachteten Werte neben die aus obiger Tabelle interpolierten stellen, so ergibt sich

Tabelle 6.

T	x (beob.)	x (ber.)	Beobachter
1811	0.37	0.35	NERNST (S. 225)
1877	0.42	0.43	JELLINEK (S. 225)
2023	zw isch. 0.52 u. 0.80	0.64	JELLINEK (S. 221)
2033	0.64	0.67	NERNST (S. 221)
2195	0.97	0.98	NERNST (S. 221)
2580	2.05	2.02	NERNST-FINCKH (S. 225)
2675	2.23	2.35	NERNST-FINCKH (S. 225)

Wie aus der vorstehenden Tabelle zu ersehen ist, finden sich die nach recht verschiedenartigen Methoden und bei sehr wechselnden Temperaturen ermittelten Werte in vortrefflicher thermodyna-

mischer Übereinstimmung, wenn man der Zersetzungswärme von 2 Mol. Stickoxyd den konstanten Wert von 43200 cal. zuschreibt, wie er bei Zimmertemperatur gemessen worden ist. Die Gleichgewichtswerte der technisch so bedeutungsvollen Reaktion, die uns in dieser Arbeit beschäftigt hat, dürfen somit als mit jeder zur Zeit wünschenswerten Sicherheit festgestellt angesehen werden.

Bei den obigen Versuchen hat mich mein Privatassistent Herr JELLINEK eifrig und verständnisvoll unterstützt.

Berlin, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. März 1906.

Über Zersetzungsgeschwindigkeit von Stickoxyd und Abhängigkeit derselben von der Temperatur.

Von

KARL JELLINEK.

Einleitung.

Die experimentellen Untersuchungen über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur umfassten bisher nur kleine Temperaturintervalle. So wurde z. B. in wässrigen Lösungen die Geschwindigkeit der Inversion von Rohrzucker, das ist also das Verhältnis der invertierten Menge Rohrzucker zu der Zeit der Inversion, zwischen 25° u. 55° gemessen, die Geschwindigkeit der Verseifung des Essigesters zwischen 10° und 50°, in gasförmigen Systemen die Zersetzung von Arsen- und Phosphorwasserstoff zwischen 250° und 350°, resp. zwischen 300° und 500° usf.¹; also stets kleine Temperaturintervalle.

Als durchgängiges, erstes, qualitatives Resultat ergab sich ein rapides Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur und zwar bei den meisten Reaktionen pro 10° eine Verdoppelung bis Verdreifachung. Soweit das experimentelle Material. Theoretisch läßt sich aus der VAN'T HOFF'schen Gleichung der Reaktionsisochore

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{q}{RT^2}$$

folgendes voraussagen. Setzt man für K $\frac{k_1}{k_2}$ das Verhältnis der

¹ Siehe die Zusammenstellung von VAN'T HOFF, Vorlesungen über theoret. und phys. Chemie I. Chem. Dynamik, S. 225, 1898.

Geschwindigkeitskonstanten der beiden Reaktionen, die sich am Gleichgewichte beteiligen, so erhält man

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = -\frac{q}{RT^2}$$

Es muß also zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und der Temperatur eine derartige Abhängigkeit bestehen, daß die Differentialquotienten der Logarithmen von k_1 und k_2 nach der Temperatur $\frac{q}{RT^2}$ zur Differenz haben.

Welche Funktion erfüllt nun diese Bedingung? Offenbar gibt es eine große Reihe von Funktionen, die dieser Forderung genügen. So schlug ARRHENIUS die Form

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2}, \quad \text{VAN'T HOFF} \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2} + B$$

vor, wo A eine Konstante und B irgendeine Temperaturfunktion ist oder ebenfalls konstant sein kann, und andere Forscher wieder andere Formeln.

Doch konnte keine Entscheidung zwischen den verschiedenen Formeln getroffen werden. Die Thermodynamik sagt eben nichts Bestimmtes über die Reaktionsgeschwindigkeit aus, da in ihr die Zeit keine Rolle spielt.

Bei der vorausgehenden Untersuchung von Prof. NERNST „Über die Bildung von Stickoxyd bei hohen Temperaturen“ hatte sich neben den Gleichgewichten auch folgende kleine Tabelle der Bildungsgeschwindigkeiten von NO ergeben.

Tabelle.

Zeiten, die erforderlich sind, damit in Luft von Atmosphärendruck sich die Hälfte des möglichen Stickoxyds bildet.

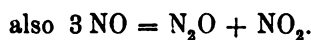
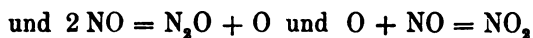
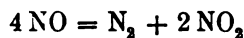
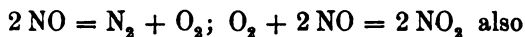
Temperatur in ° C	in Sekunden
1200	Sehr lange
1538	9.7
1737	3.5
2600	ca. 0.018

Übrigens war zugleich betont worden, daß obige Tabelle nur eine allererste Übersicht geben und eine genauere Bestimmung bald folgen sollte.

Ich versuchte nun auf Veranlassung von Prof. NERNST die Geschwindigkeit dieser Reaktion in einem großen Temperaturintervall genau zu messen. Die Dissoziation von NO in N₂ und O₂, resp. die Bildung von NO aus atmosphärischer Luft erschien deshalb besonders geeignet, weil N₂ und O₂ sich selbst bei 2000° absolut wie aus obiger Untersuchung Prof. NERNSTs hervorging, mit auffallender Trägheit vereinigen. — Außerdem hat gerade dieser Prozess gleichzeitig eine eminente praktische Bedeutung, da er einerseits bereits heute in kleinerem Maßstabe zur künstlichen Darstellung verwendet wird, andererseits durch geeignete Ausgestaltung vielleicht berufen ist, eine ähnliche Rolle in der Technik zu spielen wie das Schwefelsäurekontaktverfahren.

Es konnte nun die Wahl getroffen werden zwischen Stickoxyd, dem farblosen Gase, oder Stickstoffdioxyd, dem rotgefärbten Gase.

Über Zersetzung von NO lagen Erfahrungen vor bereits von PRIESTLEY, der durch fortgesetztes Elektrisieren Zersetzung in Stickstoff und Stickstoffdioxyd erreichte, sowie von GAY-LUSSAC¹, der durch Hindurchleiten von NO durch ein glühendes Rohr, welches Platindraht enthielt, zu demselben Ziele gelangte. BERTHELOT² hatte beim Erhitzen in geschlossenen Röhren auf 520° Zersetzung nach folgenden Gleichungen gefunden:



EMICH³ hatte gefunden, daß weißglühender Platindraht NO ziemlich rasch bis zur Entfärbung des gebildeten NO₂ zersetzt. C. LANGER und V. MEYER⁴ aber hatten zwischen 900° und 1200° keinen Zerfall von Stickoxyd konstatieren können, erst bei 1700° zerfiel es vollkommen in Stickstoff und Sauerstoff. Endlich veröffentlichten MUTHMANN und HOFER⁵ eine Studie über das Gleichgewicht von Stickstoff und Sauerstoff bei hohen Temperaturen.

¹ GAY-LUSSAC, *Ann. chim. phys.* [3] 23, 229; *J. B.* 1847/48, 382.

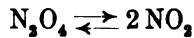
² BERTHELOT, *Compt. rend.* 77, 1448; *Chem. Centrbl.* 1874, 82.

³ *Wiener Monatshefte* 13 (1893), 78.

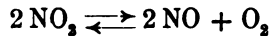
⁴ C. LANGER und V. MEYER, *Pyrochemische Untersuchungen*, S. 66.

⁵ *Berl. Ber.* 36 (1903), 488.

Die Dissoziation von N_2O_4 in NO_2 nach der Gleichung



hatten E. und L. NATANSON¹ gemessen und die bei ca. 500° beginnende Dissoziation von NO_2 in Stickoxyd und Sauerstoff



die bei 620° vollständig ist, war von RICHARDSON untersucht worden. Bei allen diesen Untersuchungen waren keine Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten vorgenommen worden.

Während die meisten dieser früheren Untersuchungen sich auf dem Gebiet der niederen Temperaturen bewegten, V. MEYER aber Porzellan- und Platinröhren von 900—1700°, MUTHMANN und HOFER den elektrischen Lichtbogen verwendeten, ging Prof. NERNST in seiner Arbeit, bei der ich in meiner Eigenschaft als Assistent wertvolle Erfahrungen sammeln konnte, mit dem Rüstzeug der in seinem Institut geschaffenen modernen elektrischen Ofentechnik an die genauere Untersuchung der hier obwaltenden Gleichgewichtsverhältnisse.

II. Versuche von 690—1350°. (Platinkapillare, Porzellankapillare und Porzellanbirne.)

a. Darstellung des Gases.

Vom theoretischen Standpunkt war es gleichgültig, ob NO oder NO_2 bei der Untersuchung verwendet wurde. Denn bringt man NO auf die Versuchstemperatur, die immer über 600° lag, so dissoziiert es in Stickstoff und Sauerstoff. Es resultiert also ein Gemenge, von NO , O und N . Verwendet man NO_2 , so ist es bei der Versuchstemperatur nach den Messungen von RICHARDSON vollständig in $NO + O$ dissoziiert. Schickt man also NO_2 in den Apparat, so heißt dies nichts anderes, als wieder mit NO arbeiten, dem ein Überschuss eines der Dissoziationsprodukte, nämlich Sauerstoff, beigemischt ist.

Ausschlaggebend konnten also nur praktische Bedenken sein. Darstellungsmethoden für reines NO_2 gibt es ja genug; bei allen diesen wird aber NO_2 in flüssigem Aggregatzustande erhalten. Nun ist es schwierig, einen ganz regelmäßigen Dampfstrom aus Flüssigkeiten zu entwickeln. Und doch müssen gleiche Mengen Dampfes

¹ Siehe NERNST, Lehrbuch, 4. Aufl., S. 437, 1903.

oder Gases gleiche Zeit im Ofen auf der Versuchstemperatur sein, um richtige Resultate zu erhalten. Will man NO_2 im gasförmigen Zustande verwenden, so fehlt es an einer geeigneten Sperrflüssigkeit.

Wasser absorbiert grofse Mengen, mit Quecksilber, das nur allmählich von NO_2 angegriffen wird, grofse Gasometer zu füllen, ist zu kostspielig, mit Benzol, das nur wenig löst, zu gefährlich. Auch andere organische Substanzen, wie Paraffinöl und dergl., mit denen ich Versuche anstellte, erwiesen sich als ungeeignet.

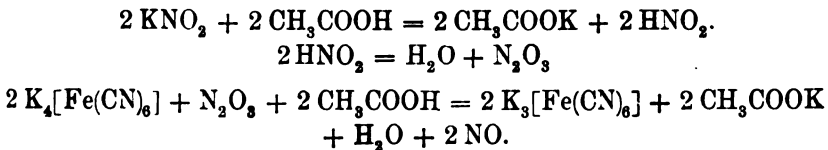
Es mußte aber bei den ersten Versuchen bei niedrigen Temperaturen ganz konzentriertes, d. h. ganz reines Gas angewendet werden, um die Zersetzung, die bei niedrigen Temperaturen doch gering ist, auf einigermassen höhere Beträge bringen und so messen zu können.

Bei diesen ersten Versuchen mußte also von der Verwendung von NO_2 abgesehen werden, und erst bei höheren Temperaturen, wo die Zersetzung gröfsere Beträge annimmt, deshalb auch verdünnteres Gas, d. h. Gasgemenge verwendet werden konnten, wurde NO_2 angewendet, da hier die Schwierigkeiten auf anderem Wege, wie später ausgeführt werden wird, zu überwinden waren.

Es blieb also nur die Verwendung von reinem Stickoxyd übrig. Dieses Gas ist schön rein darzustellen, Wasser genügt als Sperrflüssigkeit vollkommen, da es nur wenig von dem Gase auflöst. Andererseits muß aber die ganze Apparatur vollständig dicht gehalten werden, da jede Spur von Luft, d. h. Sauerstoff, sich sofort mit NO zu NO_2 vereinigt, was Fehler in die Untersuchung bringt.

Ich stellte NO nach einer Methode dar, die DEVENTER in den Berliner Berichten¹ beschreibt.

In einem Erlenmeyerkolben wird konzentrierte Ferrocyankaliumlösung mit KNO_3 -Lösung versetzt und durch einen Scheidetrichter Essigsäure zufliefsen gelassen. Es entwickelt sich beim Umschütteln bereits in der Kälte ein Gasstrom von reinem NO . Die Reaktion ist folgende:



Sorgt man für einen genügenden Überschufs an Ferrocyankalium,

¹ DEVENTER, *Berl. Ber.* 26 I (1893), 589.

so daß alle entbundene salpetrige Säure zu NO reduziert wird, so erhält man ein ganz reines Stickoxyd.

Ob alle Luft aus dem Entwicklungsapparat verdrängt und alles NO₂ zu NO reduziert ist, sieht man am besten daran, ob alles Gas von FeSO₄ vollständig absorbiert wird. Übrigens machten geringe Verunreinigungen von NO₂ nicht viel aus, da das Gas durch H₂SO₄ gewaschen wurde. War das Gas rein, so konnten große, dichte, mit Wasser gefüllte Gasometer einfach durch Verdrängung des Wassers mit dem Gase gefüllt werden und stellten nun Reservoirs vor, aus denen ganz regelmäßige Gasströme entnommen werden konnten.

b. Analytische Untersuchungsmethode.

Der Plan der Untersuchung war nun folgender. Es sollte eine bestimmte Menge NO in bestimmter Zeit durch eine auf eine bekannte Temperatur erhitzte Platinkapillare geleitet werden. Dasselbst dissoziiert NO in Stickstoff und Sauerstoff



Zur Orientierung über diese Reaktion sei kurz folgendes bemerkt:

Die Reaktion geht bei allen Temperaturen sowohl in der einen als in der anderen Richtung vor sich. Bei jeder Temperatur stellt sich ein bestimmter Gleichgewichtszustand her¹. Je tiefer die Temperatur, um so weniger NO partizipiert am Gleichgewicht. Gehe ich also von reinem NO aus, so wird mir bei Erreichung des Gleichgewichtszustandes um so weniger zurückbleiben, je tiefer die Temperatur. Bei 2000° ist NO weniger stark zerfallen als bei 1500°. Gehe ich bis zu gewöhnlicher Temperatur hinab, so sollte praktisch kein NO am Gleichgewicht teilnehmen, d. h. alles NO in seine Komponenten zerfallen sein. Nur infolge der geringen Reaktionsgeschwindigkeit kann das Gas bei gewöhnlicher Temperatur existieren; es repräsentiert also einen labilen Zustand ohne Existenzberechtigung. Umgekehrt gehe ich vom Stickstoff und Sauerstoff aus, so bildet sich bei Erreichung des Gleichgewichtszustandes um so mehr NO, je höher die Temperatur. Bei gewöhnlicher Temperatur und auch bis 1300° hinauf praktisch nichts. Von da ab immer mehr. Bei 3200° absoluter Zählung nehmen aber immer noch erst 44 ccm NO pro Liter Luft am Gleichgewicht teil.

¹ Siehe die oben erwähnte Arbeit von NERNST über Stickoxyd, S. 227.

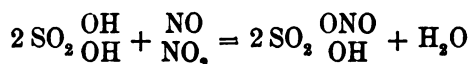
Bei den ersten Versuchen bis 1300° konnte also die Reaktion als völlig in der Zersetzungsrichtung verlaufend betrachtet werden. Je nach der Erhitzungszeit war die Zersetzung des NO mehr oder weniger weitgehend, ohne daß aber der Gleichgewichtszustand, d. i. praktisch völlige Zersetzung des NO erreicht wurde. Und eben die Schnelligkeit, mit der das NO sich dem Gleichgewichtszustande näherte, d. i. die Reaktionsgeschwindigkeit, sollte gemessen werden.

Es war, wie schon erwähnt, nicht zu befürchten, daß der Dissoziationszustand, der sich im Ofen herstellt, bei der Abkühlung durch Rückbildung von NO aus N und O verwischt werden könnte. Wohl aber mußte eine andere Verschiebung eintreten. Bei der Abkühlung des resultierenden Gasgemisches mußte der durch Dissoziation entstandene Sauerstoff sich mit überschüssigem NO zu NO_2 , das bei niedrigen Temperaturen existenzfähig, vereinigen und so ein Gemenge von NO, NO_2 und N resultieren. Indem man nun die Konstitution des Gasgemenges nach verschiedenen Erhitzungszeiten untersucht, kann man die Reaktionsgeschwindigkeit berechnen.

Die Zusammensetzung des resultierenden Gemenges wollte ich zuerst durch Messung des in Freiheit gesetzten Stickstoffes ermitteln. Und zwar sollten zu diesem Zwecke die beiden übrigen Gase NO und die kleinen Mengen NO_2 durch eine absorbierende Flüssigkeit, durch welche das Gasgemenge, das die Platinkapillare verlassen, hindurchgeschickt wurde, weggenommen werden. Aus der Gewichtszunahme der Absorptionsflüssigkeit kann dann die hindurchgeschickte Gasmenge berechnet werden. Der übriggebliebene N sollte in einer graduierten Röhre über der Absorptionsflüssigkeit aufgefangen werden. Es handelt sich dabei nur um geringe, restierende Gasmengen, um halbe Kubikzentimeter, da bei Temperaturen von 600° die Dissoziation wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit in messbaren Zeiten erst geringe Beträge annimmt. Sie sollte aber gerade bis zu den tiefsten Temperaturen verfolgt werden, um das Temperaturintervall für die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit möglichst zu vergrößern. Ich versuchte nun als Absorptionsflüssigkeit vor allem saure Ferrosulfatlösung, dann mit konzentrierter Schwefelsäure versetzte $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung und ebensolche KMnO_4 -Lösung. Doch keine dieser Flüssigkeiten absorbierte rasch und vollständig genug beim Hindurchleiten des Gasstromes. Auch konnte ich keine andere Flüssigkeit ausfindig machen, die den rigorosen Forderungen, die an sie bei der sicheren Messung so kleiner übrigbleibender Gasmengen gestellt wurden, genügte.

Da ich der kleinen Menge freien Stickstoffes nicht habhaft werden konnte, an die Messung des übriggebliebenen NO nicht zu denken war, da die Differenz gegenüber dem hineingeschickten zu klein war, suchte ich die ebenfalls kleinen Mengen durch Dissoziation entstandenen NO₂ festzuhalten. Es erhellt aber, daß bei einer solchen Untersuchungsmethode das verwendete Gas vollständig frei von NO₂ sein mußte, was leicht gelang, indem es vor dem Eintritt in die Platinkapillare zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure, die NO₂ vollständig aufnimmt, passierte. Außerdem aber mußte der Apparat vollständig dicht sein, damit ja nicht durch von außen hinzutretenden O gebildetes NO₂ zu dem durch Dissoziation entstandenen sich gesellte und so zu Fehlern Anlaß gab.

Das entstandene NO₂ konnte nun leicht in der Weise festgehalten werden, daß das Gasgemenge, nachdem es die Platinkapillare verlassen, durch Absorptionsgefäße mit konzentrierter Schwefelsäure geschickt wurde. Schwefelsäure wählt nun aus dem Gemenge NO₂ und eine äquivalente Menge NO aus, indem sie nach der Gleichung



Nitrosylschwefelsäure bildet, während sie das übrige NO und den N frei passieren läßt. Aus der Schwefelsäure bekommt man das NO₂ durch Schütteln mit Quecksilber im LUNGEschen Nitrometer als NO wieder heraus¹.

Bei der Wahl der Schwefelsäure ist zu beachten, daß eine 98 % H₂SO₄ drei Volumprocente NO auflöst, bei einer 90 % H₂SO₄ aber die Löslichkeit bereits auf 1 % gesunken ist. Wählt man daher eine Säure von weniger als 90 %, so kann man die Löslichkeit des NO vernachlässigen.

Ich hatte schon früher Versuche angestellt, noch eine andere Absorptionsflüssigkeit für NO₂ als konzentrierte Schwefelsäure zu finden. Es wurde Ba(OH)₂ und H₂O₂-Lösung, die NO₂ zu Salpetersäure oxydieren sollte, und beide zusammen versucht. Doch diese Flüssigkeiten absorbieren NO₂ allerdings vollständig, wenn sie mit demselben im abgeschlossenen Raume längere Zeit geschüttelt werden; aber beim Hindurchleiten von NO₂ das unter den Versuchsbedingungen durch überschüssiges NO stark verdünnt war, versagen sie bis zu 50 %. Schwefelsäure bleibt das beste Absorptionsmittel

¹ TREADWELL, Analytische Chemie II, S. 523.

für NO_2 und fängt dasselbe in geeignetem Gefäße bei nicht allzu-raschem Durchleiten vollständig weg. Als Gefäße empfehlen sich bei sehr raschem Durchleiten Schlangentröhrchen, in welchen das Gas durch eine enge Glasröhre in kleinen Blasen aufsteigt, oder bei langsamerem Durchleiten einfach 20—30 cm lange, schief ge-stellte Glasröhren, deren eines geschlossene Ende mit einer engen eingeschmolzenen Glasröhre versehen ist, während das andere auf-gebogene, erweiterte, freie Ende mit Gummistopfen und Gasableitungs-röhre versehen wird. Aus der Menge NO_2 kann die Menge disso-ziierten Stickoxyds und die Menge des entstandenen N berechnet werden. Die Konzentration des NO ist von vornherein gegeben, so daß die Analyse des Gasgemenges vollständig erledigt ist.

c) Versuchsanordnung bei den Versuchen in der Platin- und Porzellankapillare.

Die gesamte Versuchsanordnung bei den ersten Versuchen, die ich deshalb ausführlich beschreiben will, weil sie auch bei den fol-genden Versuchen im wesentlichen beibehalten wurde, war also folgende. Eine hochgestellte MARIOTTESche Flasche stand durch einen langen Schlauch mit einem Gasometer in Verbindung. Sie dient dazu, das Gas unter konstantem Druck, das ist konstanter Strömungsgeschwindigkeit, ausfließen zu lassen, sowie überhaupt den nötigen Überdruck herzustellen, um alle Widerstände im Apparate, wie den Druck der Schwefelsäure in den Waschflaschen und Ab-sorptionsgefäßen zu überwinden. Von dem Gasometer führt ein kurzer Gummischlauch mit Quetschhahn, der den Gasstrom feiner zu regulieren gestattet, zu den Waschflaschen. Da einerseits Stick-oxyd Gummischläuche stark angreift und sie rasch durchfrisst, an-dererseits O der Luft allmählich hindurchdiffundieren kann, so wurden Gummischläuche möglichst vermieden. Vor den Wasch-flaschen richten sie keinen Schaden an, da etwa entstehendes NO_2 durch die Schwefelsäure zurückgehalten wird. Nach den Wasch-flaschen wurden alle Verbindungen durch Aneinanderschieben der Glasteile und Dichten mit Marineleim hergestellt.

Zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure dienten dazu, NO_2 und H_2O zurückzuhalten. Die Gase mußten trocken sein, da sonst NO_2 von dem Wasser, das sich in kälteren Teilen des Apparates verdichtet, aufgenommen worden wäre. Von den Wasch-flaschen gelangt das Gas in die Platinkapillare. Diese war ca. 30 cm

lang und hatte einen Durchmesser von ca. 4 mm. In dem mittleren Teile war die Platinkapillare zu einem größeren, zylindrischen Hohlraum erweitert, der den eigentlichen Heizraum darstellt.

Die Zeit, während der ein Gasteilchen in dem eigentlichen Heizraum sich befindet, d. i. die Erhitzungszeit in Minuten, ist gleich: Heizraum in Kubikzentimeter: dividiert durch die Anzahl Kubikzentimeter Gas, die in einer Minute durchströmen = v . Das Gas muß bei der Heiztemperatur gemessen sein. Es hängt also die Erhitzungszeit 1. von der Strömungsgeschwindigkeit, 2. von den räumlichen Dimensionen des Ofens ab. Daher ist es klar, wie wichtig die Regelmäßigkeit der Strömung ist, damit jedes Gasteilchen gleichlange erhitzt wird, und wie wichtig ein Heizraum von wohldefinierten Dimensionen ist, um die Erhitzungszeit berechnen zu können.¹

Die Erhitzung geschah auf elektrischem Wege. Die Platinkapillare war von einer weiteren ca. 15 cm langen Porzellanröhre umgeben, deren Durchmesser 1 cm war. Um diese Porzellanröhre war außen Platindraht gewickelt. Die Enden des Platindrahtes wurden an die 110 Volt-Leitung geschlossen. Porzellanröhre wie Platinkapillare lagen in einem mit zwei seitlichen Durchbohrungen versehenen Asbestpappkasten, der zum Wärmeschutz der Porzellanröhre ganz mit lockerer weißer Magnesia usta angefüllt war. Die Temperatur der Platinkapillare wurde durch ein technisches Thermoelement (Platin, Platinrhodium) gemessen, dessen Lötstelle am Heizraum der Kapillare außen mit Platindraht festgebunden war, während die beiden Enden zu einem Pyrometer von KEISER und SCHMIDT führten, an dem Millivolt abgelesen werden konnten. Da die Enden der Platinkapillare beiderseits weit aus der Porzellanröhre hervorstanden und die Versuchstemperaturen nicht höher als 1000° waren, so war eine Kühlung der Enden der Kapillare, wo sie an Glasteile des Apparates anschloß, nicht nötig. An das jenseitige Ende der Kapillare schloß nun eine Glasröhre mit Dreiweghahn. An demselben trat eine Verzweigung ein. Ein Glasrohr führte zu einem Kohlensäureentwicklungsapparat, ein zweites zu dem mit Schwefelsäure gefüllten Absorptionsgefäß. Durch den Dreiweghahn konnte das Absorptionsgefäß entweder mit dem Kohlensäureapparat oder mit der Platinkapillare in Verbindung gesetzt werden.

Es wurde nun immer in folgender Weise gearbeitet. Vor jedem Versuch wurde ein blinder kalter Versuch gemacht, um zu sehen,

¹ Siehe die vorausgehende Arbeit von NERNST, S. 215.

ob das Gas an und für sich rein und gleichzeitig der Apparat dicht war. Zu diesem Zwecke mußte erst die Luft ganz aus dem Apparat verdrängt sein. Der Dreiweghahn wurde so gestellt, daß das Absorptionsgefäß mit dem Kohlensäureapparat verbunden, gegen den übrigen Apparat aber abgeschlossen war. Nun wurde die Luft aus dem Absorptionsgefäß durch Kohlensäure verdrängt. Das Gasableitungsrohr des Absorptionsgefäßes war mit einem Schlauch versehen, der in eine Glasspitze endigte. Diese tauchte in eine Schale mit Kochsalzlösung, ebenso wie ein mit Kochsalzlösung gefüllter, umgekehrter Meßzylinder. War nun die Luft durch Kohlensäure aus dem Absorptionsgefäß verdrängt, so wurde der Kohlensäurehahn abgestellt und die Glasspitze unter den Meßzylinder geschoben. Nun wurde der Dreiweghahn so gestellt, daß das Absorptionsgefäß abgeschlossen, die Platinkapillare mit einem Gefäß mit Ferrosulfatlösung verbunden war, das an Stelle des Kohlensäureapparates an den Dreiweghahn geschaltet wurde. Im FeSO_4 wurde NO absorbiert, um nicht an die Luft gelassen durch NO_2 -Bildung allzusehr zu belästigen. Durch einen NO -Strom wird nun aus dem ganzen übrigen Apparat die Luft verdrängt, gleichzeitig der Strom auf bestimmte Geschwindigkeit gestellt und bei den eigentlichen Versuchen der Ofen angeheizt, resp. auf die Versuchstemperatur einreguliert.

Nun wurde durch Drehung des Dreiweghahnes Absorptionsgefäß und Ofen verbunden und der Versuch begann. Gemessen wurde

1. Versuchsdauer,
2. Temperatur des Ofens,
3. die hindurchgeschickte Gasmenge, die in dem Meßzylinder über Kochsalz (um die Löslichkeit des NO herabzudrücken aufgefangen wurde, und endlich
4. im Nitrometer das gebildete NO_2 .

War der Versuch beendet, so konnte nicht einfach das Absorptionsgefäß abgenommen werden, da noch alles mit NO erfüllt war, das mit Luft NO_2 gibt, welches von der Schwefelsäure absorbiert wird. Sondern es wurde mittels des Dreiweghahnes der Kohlensäureapparat mit dem Absorptionsgefäß in Verbindung gesetzt und durch CO_2 NO vertrieben. Da sich CO_2 in H_2SO_4 löst, auch Übersättigung eintreten kann, so würde beim Schütteln der Schwefelsäure mit Hg im Nitrometer auch etwas CO_2 sich neben NO aus der Schwefelsäure entwickeln und bei kleinen Gasmengen Fehler hervorrufen.

Deswegen wurde noch durch das Absorptionsgefäß Luft geleitet, um CO_2 zu verdrängen und dann erst im Nitrometer geschüttelt. Bei kalten Versuchen durfte sich kein Bläschen von NO aus H_2SO_4 entwickeln, wenn keine Spur von NO_2 im Apparate gewesen war. Erst wenn dies der Fall war, wurde zum eigentlichen Versuch geschritten.

d) Versuchsergebnisse in Platin- und Porzellankapillare.

Es wurde nun bei ca. 1000° NO durch die Platinkapillare geleitet, wobei so starke Dissoziation eintrat, daß in den durchsichtigen Glasteilen des Apparates hinter der Platinkapillare eine intensive Rotfärbung durch entstandenes NO_2 sich bemerkbar machte.

V. MEYER und LANGER, die in Porzellanröhren gearbeitet hatten, bemerkten bis 1200° keine Dissoziation von reinem NO . Es war daher sogleich zu vermuten, daß katalytische Einwirkung des Platin vorlag. Ich ging mit der Temperatur bis 700° herab, wobei noch immer starke Dissoziation vorherrschte. Wegen dieser katalytischen Wirkung des Platins waren bei diesen Versuchen weitere Messungen der Reaktionsordnung, Reaktionsgeschwindigkeit und dergleichen ausgeschlossen, da bekanntlich bei Katalyse die rein chemischen Vorgänge im Gasraum völlig verwischt und geändert werden.

Es mußte nur noch der exakte Beweis für die Katalyse des Platins erbracht werden. Ich setzte zu diesem Zwecke an Stelle der Platinkapillare eine Porzellankapillare und konnte mit derselben bis 1000° keine Dissoziation hervorrufen. Legte man aber etwas Platindraht oder ein Stück Platinblech in die Porzellankapillare, so trat wieder starke Dissoziation auf. Somit war bewiesen, daß Platin eminent katalytisch auf die Zersetzung von NO wirkt. Die Verhältnisse lagen ja auch besonders ungünstig, da die Platinkapillare bei kleinem Heizraum eine sehr große, katalytisch wirkende Oberfläche dem reagierenden Gasgemenge darbot.

e) Versuche in der Porzellanbirne.

Platin konnte also weiter, wenigstens bei niedrigen Temperaturen, als Gefäßmaterial nicht verwendet werden. Es war aber zu hoffen, daß bei höheren Temperaturen die katalytische Wirkung des Platins neben der Wirkung der hohen Temperatur zurücktreten würde, d. h. daß der Temperaturkoeffizient der Katalyse ein be-

deutend kleinerer wie der der Reaktionsgeschwindigkeit sein würde. — Vorläufig bei niedrigen Temperaturen mußten Porzellengefäße verwendet werden.

Im Prinzip blieb die Versuchsordnung dieselbe, nur der Ofen wurde umgestaltet.

An Stelle der Porzellankapillare trat eine Porzellanbirne der Königlichen Porzellanmanufaktur in Berlin, wie sie NERNST und H. v. WARTENBERG¹ bei der Untersuchung der Dissoziation des Wasserdampfs benutzt hatten. Dieselbe hatte einen mittleren großen Heizraum von ca. 9 cm Länge und ca. 2 cm Durchmesser, der Heizraum war insgesamt 27.4 cm groß, wie durch Ausmessen mit Wasser festgestellt wurde. Er mußte möglichst groß gewählt werden, um die Erhitzungszeit der Gase zu verlängern und somit die Dissoziation messen zu können. An den mittleren Heizraum schloß sich einerseits eine etwas weitere Porzellanröhre von ca. 4 mm Durchmesser, von der unter rechtem Winkel eine kleine Ansatzröhre abzweigte. Auf der anderen Seite des Heizraumes schloß sich an denselben eine enge Porzellankapillare von ca. 0.5 mm Durchmesser. Die Temperatur wurde nun so gemessen, daß ein Thermoelement (Pt/90 % Pt + 10 % Rh) durch die weitere gerade Ansatzröhre direkt in den Heizraum eingeführt wurde. Da aber die katalytische Einwirkung von Platin eben festgestellt war, so wurde das Thermoelement mit einer geschlossenen engen Porzellanröhre umkleidet, die luftdicht in die weitere Porzellanröhre außerhalb des Bereiches der hohen Temperatur eingekittet war.

Das Thermoelement war genau durch Bestimmung des Schwefel- und Goldschmelzpunktes geeicht, sowie bei den Temperaturen über dem Goldschmelzpunkt durch das WANNERSche Pyrometer kontrolliert. Abgelesen wurde die Temperatur wieder mit einem Pyrometer von KEISER und SCHMIDT, resp. mit einem SIEMENS u. HALSKESchen Galvanometer.

Das Gas trat aus den Waschflaschen durch das rechtwinkelig angesetzte Rohr in die weitere Porzellanröhre und den eigentlichen Heizraum und wurde beim Hindurchstreichen durch die enge Kapillare rasch abgekühlt. Diese führte sogleich zu dem Dreiweghahn. Die Verbindungen waren durch Siegellack und Marineleim hergestellt. Da die beiderseitigen Ansatzröhren der Porzellanbirne nicht weit

¹ NERNST und H. v. WARTENBERG, Über die Dissoziation des Wasserdampfes siehe *Gött. Nachrichten* Heft 1, 1905, S. 3. Siehe auch Fig. 1 daselbst.

aus dem Ofen hervorragten, mußten bei Versuchen über 1000° die Verbindungsstellen durch auftropfendes Wasser gekühlt werden.

Um den großen Heizraum auf die erforderliche Temperatur zu bringen, wurde ein großes Platinrohr von 30 cm Länge und 3.2 cm Durchmesser elektrisch erhitzt. In demselben lag die Porzellanbirne. Um die direkte Berührung der Birne mit dem Platinofen zu verhindern, wurde folgendermaßen verfahren. Eine Porzellankapillare wurde in kleine Stückchen geschlagen und diese auf einem Platindraht aufgereiht, der zu einem Ring geschlossen wurde. Zwei solcher Ringe wurden über den mittleren Teil der Porzellanbirne gezogen und isolierten dieselbe nun gegen das Platinrohr. Das Platinrohr wurde elektrisch erhitzt, in derselben Weise, wie dies NERNST in seiner Arbeit: „Molekulargewichtsbestimmungen bei hohen Temperaturen“¹ beschreibt.

Die Porzellanbirne lag nun infolge der großen Weite des umgebenden Platinrohres in einem schön konstanten Heizraum.

Gearbeitet wurde bei diesen Versuchen genau so, wie ich es bei der Platinkapillare beschrieben.

In der folgenden Tabelle 1 ist nun das unmittelbare Versuchsmaterial übersichtlich nach Temperaturen geordnet.

Innerhalb der gleichen Temperaturen nach steigender Verdünnung, innerhalb derselben Verdünnung nach steigender Erhitzungszeit.

(S. Tabelle 1, S. 243.)

In der ersten Kolumne sind die Temperaturen (nach Celsius und absolut) der Versuche gegeben sowie die abgelesenen Millivolts des Instruments. Sie umfassen ein Intervall von 689° — 1347° C, also 658° . Unter 689° konnte nicht gegangen werden, da bei dieser Temperatur der Versuch schon nahe an zwei Stunden im Gange gehalten werden mußte, um eine kleine noch meßbare Dissoziation zu erzielen. Höher als 1350° konnte man andererseits in der Porzellanbirne nicht gehen, da bei diesen Temperaturen Porzellan bereits bedenklich erweicht.

Das Thermoelement Pt | (Pt + 10 % Rh), das zur Bestimmung der Temperaturen verwendet wurde, ergab den Goldschmelzpunkt zu 9.81 M.-V. (0° — 1064°), also einen um 4 % zu niedrigen Wert ($1064 = 10.2$ M.-V.). Bei 1300° wurde eine Kontrolle mit dem

¹ Zeitschr. f. Elektrochem. 1903, 622.

Tabelle 1.

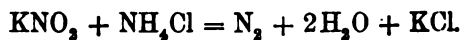
Nr.	t°	Zahl d. Liter N_2 auf 1 l NO (bei 1 Atm. u. 16°)	Hindurch geschickte Gasmenge in ccm bei 1 Atm. u. 16°	t'	ccm NO aus dem Nitrometer = zer- setzte Menge NO \times 2 (1 Atm. u. 16°)
1	$689^{\circ} C = 962$ abs. T = 5.83 M.-V.	0	201	48	0.4
2	$689 = 962 = 5.83$	0	401	103	0.85
3	$835 = 1008 = 7.32$	0	208	59	2.1
4	$928 = 1201 = 8.32$	0	155	49	4.0
5	$928 = 1201 = 8.32$	0	208	83	6.45
6	$928 = 1201 = 8.32$	1.15	253	104	2.0
7	$928 = 1201 = 8.32$	1.15	252	107	1.6
8	$928 = 1201 = 8.32$	1.15	505	185	3.7
9	$979 = 1252 = 8.87$	0	210	60	7.9
10	$979 = 1252 = 8.87$	1.15	203	90	2.65
11	$979 = 1252 = 8.87$	1.15	208	91	2.3
12	$1082 = 1355 = 10.02$	0	119	37	13.25
13	$1082 = 1355 = 10.02$	1.15	207	62	5.6
14	$1249 = 1522 = 11.95$	1.15	116	17	12.5
15	$1249 = 1522 = 11.95$	9.061	207	25	1.10
16	$1249 = 1522 = 11.95$	9.061	202	42	1.7
17	$1249 = 1522 = 11.95$	9.061	202	49	1.95
18	$1249 = 1522 = 11.95$	9.061	113	79	2.2
19	$1249 = 1522 = 11.95$	9.061	103	89	2.55
20	$1347 = 1620 = 13.14$	1.15	127	9	21.8
21	$1347 = 1620 = 13.14$	9.061	153	15	2.0

Pyrometer von WANNER vorgenommen, dessen Angaben mit dem Thermoelement übereinstimmten, wie nebenstehende Tabelle zeigt.

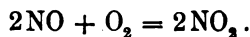
Abgelesene Millivolt	Thermoelement	Photometer
12.1	1261 ^o	1263 ^o
12.8	1320	1310
13.0	1336	1335
13.15	1349	1342
13.3	1353	1353

In der zweiten Kolumne ist die Konzentration des verwendeten Gases angegeben. Bei niedrigen Temperaturen wurde reines Gas verwendet. Bei höheren Temperaturen immer verdünntere Gasgemenge aus NO und Stickstoff. Bei diesen Temperaturen ist näm-

lich die Dissoziation bereits so stark, daß man bei Verwendung von reinem NO unbequem große Mengen von NO im Nitrometer erhält. Zweitens ist die Veränderung der Konzentration des Gases bei konstanter Temperatur zur Bestimmung der Reaktionsordnung unerlässlich. Der Stickstoff wurde aus Kaliumnitrit, Salmiak und Kaliumbichromat hergestellt nach der Gleichung:



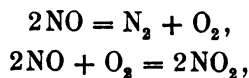
Abgemessene Volumina der beiden Gase wurden im Gasometer gemengt. Bei großen Mengen der beiden Gase sind die Volummessungen genau genug; nicht aber, wenn ein Gas nur in kleinen Mengen vorhanden. In diesen Fällen, wo nur wenig NO mit viel Stickstoff verdünnt wurde, gab eine nachträgliche Analyse des Gasgemenges dessen genauere Zusammensetzung. Es wurde einfach das Gasgemenge mit überschüssigem Sauerstoff vermischt, der alles NO in NO₂ überführte und dieses Gemenge durch konz. H₂SO₄ geführt und analysiert. Bei dieser Analyse des NO wendete ich lange Röhren an, um eine vollständige Mischung des NO mit O₂ zu erreichen. Ich bemerkte, daß die Überführung des NO in NO₂ durchaus nicht momentan vor sich ging, sondern bei nicht genügend langer Mischung der beiden Gase zu kleine Werte für NO₂ resultierten. In einer Untersuchung, mit der ich jetzt beschäftigt bin, verfolge ich den zeitlichen Verlauf dieser trimolekularen Reaktion

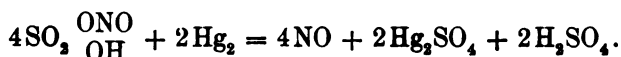
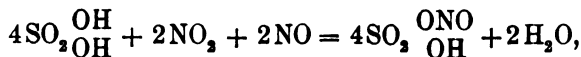


Die zweite Kolumne gibt die Zahl der Liter N₂, die auf 1 l NO kamen. Stickstoff durfte unbedenklich als indifferentes Verdünnungsmittel verwendet werden. Die Reaktion ist bei diesen Temperaturen ja doch vollständig einseitig, so daß die Dissoziation durch Hinzufügung von N₂ nicht merklich beeinflusst wird.

In der dritten Kolumne sind die hindurchgeschickten Gas mengen in Kubikzentimetern bei Atmosphärendruck und 16° angegeben.

Dieselben werden aus den Zahlen vom Mefszylinder über NaCl dadurch erhalten, daß man zu diesen die Kubikzentimeter, die im Nitrometer gemessen wurden + 1/4 dieser letzteren addiert, entsprechend den Gleichungen:





Es verschwinden bei dem Gesamtvorgang, bis das Gas zu dem Meßzylinder kommt, 6NO, während nur 1N₂ entsteht. Daher muß die obige Korrektur angebracht werden, die übrigens nur bei großen Zersetzungswerten in Betracht kommt.

In der vierten Kolumne steht die Versuchsdauer in Minuten. Der Geschwindigkeit, mit der man das Gas hindurchschicken kann, sind Grenzen gesetzt, einerseits durch die Absorptionsfähigkeit der Schwefelsäure, andererseits durch die Zeitdauer der Benutzung des kostspieligen Ofens.

In der fünften Kolumne endlich sind die Kubikzentimeter NO aus dem Nitrometer bei Atmosphärendruck und 16° angegeben, auf deren genaue Messung es am meisten ankommt.

Die analytische Methode hat noch den Vorzug, daß die gemessenen Mengen NO doppelt so groß sind, als die durch Dissoziation entstandenen Mengen NO₂. Denn bei der Absorption durch H₂SO₄ muß neben jedem Molekül NO₂ ein Molekül NO aus dem übersättigten Stickoxyd aufgenommen werden, um nach der Gleichung S. 236 Nitrosylschwefelsäure zu bilden. Es geht daher auch die doppelte Menge NO beim Schütteln mit Hg aus der H₂SO₄ heraus. — Die Ablesungen sind bis auf 0.05 ccm genau.

Das experimentelle Material ist nun in der folgenden Tabelle 2 theoretisch bearbeitet.

(S. Tabelle 2, S. 246.)

In der ersten Kolumne sind wieder die Temperaturen gegeben. In der zweiten Kolumne die wirkliche Erhitzungszeit in Minuten. Dieselbe wird erhalten, wenn man berechnet, wieviel Gas bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur pro Minute durch einen Querschnitt geht, also hindurchgeschickte Gasmenge durch Versuchsdauer.

Dieses Volum muß auf die Versuchstemperatur umgerechnet werden. Der Heizraum durch diese letztere Zahl dividiert, liefert dann die wirkliche Erhitzungszeit in Minuten. In der dritten Kolumne ist das tausendfache der Anfangskonzentration a von NO in Molen pro Kubikzentimeter bei Versuchstemperatur und Versuchsdruck ge-

Tabella 2.

Nr.	f^0	f'	$a \cdot 10^3$ [Mole pro ccml]	$x \cdot 10^3$ [Mole pro ccml]	$(a-x) \cdot 10^3$	$\left(\frac{1}{f} \log \frac{a}{a-x}\right) \cdot 10^3$	$\frac{1}{f} \frac{x}{(a-x)a}$
1	689° C = 962 abs.	1.96	0.01266	0.00001260	0.01265	0.2035	40.01
2	689 = 962	2.11	0.01266	0.00001342	0.01265	0.1892	39.68
3	835 = 1108	2.08	0.0110	0.00005689	0.01094	1.059	228.3
4	928 = 1201	2.08	0.01014	0.0001309	0.01001	2.782	618.3
5	928 = 1201	2.63	0.01014	0.0001572	0.00988	2.699	590.5
6	928 = 1201	2.71	0.004719	0.00004010	0.004079	1.365	670.2
7	928 = 1201	2.80	0.004719	0.00005221	0.004687	1.085	520.0
8	928 = 1201	2.42	0.004719	0.00003716	0.004682	1.407	696.3
9	979 = 1252	1.81	0.009729	0.0001830	0.009546	4.592	1090
10	979 = 1252	2.80	0.004526	0.00006851	0.004462	2.211	1121
11	979 = 1252	2.77	0.004526	0.00005379	0.004472	1.879	960.5
12	1082 = 1355	1.82	0.008991	0.0005006	0.008490	13.70	3608
13	1082 = 1355	1.75	0.004182	0.0001216	0.004060	7.37	4092
14	1249 = 1525	0.763	0.009729	0.0004812	0.003292	70.03	46140
15	1249 = 1525	0.628	0.0007958	0.00002126	0.000775	18.30	54880
16	1249 = 1525	1.08	0.0007958	0.00003367	0.000762	17.98	51340
17	1249 = 1525	1.26	0.0007958	0.00008863	0.000757	17.20	50810
18	1249 = 1525	3.64	0.0007958	0.00007791	0.000718	12.28	37490
19	1249 = 1525	4.50	0.0007958	0.00009908	0.000697	12.80	39730
20	1347 = 1620	0.366	0.0003497	0.0006454	0.002852	256.1	186700
21	1347 = 1620	0.479	0.0007476	0.00004915	0.000698	62.18	196800

geben. Bei reinem Gas ist aus der Gasgleichung $p v = R T$ für $p = 1$, $R = 82.1$, $T =$ Versuchstemperatur, der Wert von v und somit $\frac{1}{v} = a$ zu berechnen. Bei verdünntem Gas ist p leicht aus der Zusammensetzung des Gasgemenges zu finden.

In der vierten Kolumne ist das Tausendfache der Konzentration des zersetzten NO in Molen pro Kubikzentimeter bei Versuchstemperatur und Versuchsdruck gegeben. Dieselbe wurde folgendermaßen berechnet. Die im Nitrometer gemessene Menge durch 2 gibt die Anzahl Kubikzentimeter bei Atmosphärendruck und 16° , die auf die Gesamtmenge des hindurchgeschickten Gases in Kubikzentimeter bei 1 Atmosphäre und 16° kommt, somit ist auch leicht berechnet, wieviel Kubikzentimeter zersetztes Gas auf einen Liter Gasmenge kommen. Diese Anzahl Kubikzentimeter braucht nur mit der Anzahl Mole, die in 1 ccm bei Atmosphärendruck und Versuchstemperatur enthalten sind, multipliziert und durch 10^3 dividiert zu werden, um die Konzentration des zersetzten NO in Molen pro Kubikzentimeter bei Versuchsdruck und Versuchstemperatur zu erhalten.

In der fünften Kolumne steht $(a - x) 10^3 =$ das Tausendfache der Konzentration des übrigbleibenden NO.

In der sechsten Kolumne ist die Geschwindigkeitskonstante

$$k = \left(\frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x} \right) 10^3$$

für die monomolekulare Reaktion $\text{NO} \rightleftharpoons \text{N} + \text{O}$ berechnet.

Die Formel ergibt sich durch Integration der für die monomolekulare einseitige oder vollständige Reaktion charakteristischen Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

wo t die Erhitzungszeit, a die Anfangskonzentration des sich zersetzenden Gases, x die Konzentration des zersetzten in Molen pro Kubikzentimeter bedeutet, k aber eine Größe ist, die bei konstanter Temperatur von der Konzentration des angewendeten Gases unabhängig ist, die Zersetzungskonstante. Die Formeln für vollständige Reaktionen konnten unbedenklich angewendet werden, weil, wie schon mehrfach erwähnt, die Reaktion in diesem Gebiet nur nach einer Seite verläuft.

In der siebenten Kolumne endlich ist die Konstante für die bimolekulare vollständige Reaktion

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$$

berechnet, die aus der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

durch Integration folgt, und in der die Größen dieselbe Bedeutung wie oben haben.

Ob die Reaktion bimolekular oder monomolekular, konnte bei den tiefsten Temperaturen 689° und 835° nicht entschieden werden. Durch Variation der Strömungsgeschwindigkeit ging es nicht. Denn wenn die zersetzten Mengen gegenüber der Anfangskonzentration klein sind, so fallen beide Ausdrücke für monomolekular und für bimolekular, wie man durch Reihenentwicklung für $\ln \frac{a}{a-x}$ sieht, zusammen. Die Entscheidung ist nur durch Variation der Anfangskonzentration möglich; doch war auch diese nicht ausführbar, weil verdünntere Gemenge bei diesen niedrigen Temperaturen zu kleine, nicht mehr gut im Nitrometer meßbare Mengen von NO liefern.

Bei den übrigen Temperaturen aber sieht man zweifellos, daß die Zahlen für monomolekular sehr stark variieren, dagegen für bimolekular innerhalb gewisser Grenzen konstant sind. Bei 928° z. B. sieht man, wie die Konstante für monomolekular von 2.7 bei Versuch 5 auf 1.04 bei Versuch 7 infolge der Konzentrationsänderung des verwendeten Gasgemenges herabsinkt, während sie für bimolekular innerhalb der Versuchsfehler konstant bleibt. Ebenso bei 979° und 1082°. Bei 1249° schwankt die Konstante für monomolekular zwischen 12.3 und 70, während für bimolekular die Schwankungen von 37.500—54.900 gehen, wo ein mittlerer Wert von 47.000 der wahrscheinlichste sein dürfte. Bei 1347° schwankt der monomolekulare Ausdruck zwischen 62 und 256, während der bimolekulare konstant ist.

Es ist somit zweifellos festgestellt, daß die Reaktion bimolekular ist und deshalb geschrieben werden muß $2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}_2$.

Da man außer den Reaktionsgeschwindigkeiten auch die Gleichgewichtswerte von K aus der Tabelle 5 der NERNST'Schen Arbeit¹

¹ l. c.

extrapolieren kann, so ist man über das Verhalten des Gases in diesem Temperaturintervall orientiert.

Zum Schluss sei nochmals hervorgehoben, daß also die MEYER-LANGERSche Behauptung, daß NO bis 1200° unzersetzt bleibt, unrichtig ist, eine Bemerkung, die wohl in alle Lehrbücher übergegangen ist. Es dissoziiert vielmehr NO schon in mäßigen Zeiträumen bei 689° und noch tieferen Temperaturen, wenn auch in kleinen, doch gut meßbaren Beträgen.

Versuche über den Einfluß der Feuchtigkeit auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von NO.

Um den Einfluß der Feuchtigkeit auf die Z. G. zu prüfen, wurde genau dieselbe Versuchsordnung in der Porzellanbirne angewendet. Reines NO wurde bei den Versuchen 1 und 2 der folgenden Tabelle 2a durch Phosphorperoxyd getrocknet, bei den übrigen Versuchen 3—5 durch Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1.475 (58%), deren Wasserdampfspannung nach LANDOLT-BÖRNSTEIN 2.5 mm Hg bei 14° beträgt. Dadurch, daß einmal mit P₂O₅, dann mit 58% H₂SO₄ getrocknet wurde, konnte eine jedenfalls sehr große Variation des Feuchtigkeitsgehaltes von NO erzielt werden, da die Wasser-

Tabelle 2a.

I.

NO mit Phosphorperoxyd getrocknet und auf 961° = 8.5 M.-V. erhitzt
(Heizraum: 27.4 ccm).

Nr.	Dauer der Versuche in Minut. <i>t</i>	Hindurchgeschickte Menge NO in ccm bei 18° u. Atm.-Dr.	Zersetzte Menge in ccm		bimol. Konst. $\frac{1}{t} \frac{a}{(a-x)a}$
			18° u. Atm.-Dr.	18° u. Atm.-Dr.	
1	36'	157		2.65	0.0751
2	38'	157		2.65	0.0711

II.

NO mit H₂SO₄ (spez. Gew. 1.475 = 58%); Dampfspannung bei 14° = 2.5 mm Hg) getrocknet und auf 961° = 8.5 M.-V. erhitzt.

3	34'	207		2.65	0.0791
4	40'	163		2.95	0.0751
5	42'	158		3.1	0.0752

Absolutwerte von *K*:

K_{961}° beobachtet = 1184

K_{961}° berechnet = 987.

dampfspannung über P_2O_5 eine ganz minimale ist. In der Porzellanbirne wurde das Gas auf $961^\circ = 8.5$ M. V. erhitzt (Goldschmelzpunkt des Thermoelementes 9.61 M. V.)

Wie man aus der Tabelle 2a ersieht, behält die bimolekulare Konstante bei den Versuchen mit P_2O_5 und H_2SO_4 innerhalb der Versuchsfehler (5 %) den gleichen Wert, so daß innerhalb dieser Fehlergrenzen kein Einfluß der Feuchtigkeit auf die Geschwindigkeit der betrachteten Reaktion zu konstatieren ist.

Versuche in der Platinbirne. 1347° — 1605° .

Um das Temperaturgebiet nach oben zu erweitern, wurde nun an Stelle der Porzellanbirne eine ähnliche Platinbirne genommen, deren Heizraum 44.2 ccm betrug. Dasselbe Thermoelement wie früher war hier außen an der Platinbirne mittelst eines Platindrahtes befestigt; das Thermoelement war durch enge darübergezogene Magnesiumröhren gegen das äußere Platinrohr isoliert. Hier wurden stets die Temperaturen mit Hilfe des WANNERSchen Pyrometers kontrolliert.

Von fünf zu fünf Minuten wurde während jedes Versuchs eine Ablesung mit Hilfe des Wanner gemacht. —

Da bei diesen hohen Temperaturen die Dissoziation bereits sehr hohe Beträge annimmt, mußte mit ganz verdünnten Gemengen gearbeitet werden. Dieselben wie früher darzustellen, erwies sich nicht zweckmäßig, da bei kleineren Mengen NO auf große Mengen N die Fehler überall zu groß werden. Es kommen hier schon die Löslichkeit von NO in der wässrigen Sperrflüssigkeit und andere Umstände in Frage. Ich ging daher bei diesen Temperaturen zur Verwendung von Gemengen von NO_2 und Luft über. Diese Gemenge wurden auf folgende Weise dargestellt. Zwischen Platinbirne und den Waschflaschen wurde ein mit Phosphorsäure gefülltes U-Rohr geschaltet, das gegen die Platinbirne eine Ansatzröhre mit kugelförmiger Erweiterung trug. In die Kugel waren Platindrähte eingeschmolzen, die ca. 5 mm voneinander abstanden und an ihren zugewandten Enden zu Kugeln abgeschmolzen waren. Zwischen diesen Platindrähten wurde nun ein Funkenstrom erzeugt. Die Platindrähte waren über eine parallel geschaltete Kapazität (Leidener Flasche) mit den Polen eines Induktoriums verbunden. In dem primären Stromkreis desselben funktionierte als Unterbrecher ein WEHNELT-Apparat. Wurden nun kräftige Ströme von ca. 5 Ampère

durch den Primärkreis geschickt, deren Stärke durch eingeschaltete Widerstände genau konstant gehalten wurde, so unterbrach der Wehnelt so regelmäßig, daß ein ganz konstanter Funkenstrom zwischen den Platindrähten überging. Schickte man einen regelmäßigen Luftstrom mit konstanter Geschwindigkeit aus dem mit Luft gefüllten Gasometer über den Funkenstrom, so vereinigten sich der Luftstickstoff und Luftsauerstoff teilweise zu NO_2 , und man erhielt ein Gemenge von Luft und NO_2 . Indem man dasselbe konzentrierte Schwefelsäure passieren liefs, konnte man durch Absorption des NO_2 seine Zusammensetzung feststellen. Bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit der Luft wurden, solange man mit demselben Apparate, gleichgroßer Kugel, gleicher Entfernung der Platindrähte arbeitete, konstante Konzentrationen des Gemenges erzielt. Strömte die Luft schneller, war also die Erhitzungszeit der Luft im Funkenstrom kleiner, so erhielt man auch kleinere Konzentrationen von NO_2 . Jedoch variierten die Konzentrationen erst bei beträchtlichem Unterschied der Strömungsgeschwindigkeit, so daß die Methode gut anwendbar war. Man kam so um die Schwierigkeit einer Sperrflüssigkeit für NO_2 herum, da das erzielte Gemenge direkt in den Ofen geschickt wurde. Die Konstanz der Zusammensetzung des Gemenges wurde übrigens bei jedem Versuch dadurch geprüft, daß das Gemenge vor dem Versuch in den kalten Ofen geschickt und analysiert wurde, dann ohne jede Unterbrechung während des Anheizens durch den Ofen strich und auch nach jedem Versuch wieder analysiert wurde.

Der Apparat wurde jetzt auch einfacher. Luft konnte, da mit NO_2 gearbeitet wurde, ruhig in dem Apparat bleiben. Der Kohlensäure-Entwicklungsapparat fiel weg. Das aus dem Apparat austretende Gasgemenge konnte statt über Kochsalzlösung, über reinem Wasser aufgefangen werden.

Die Verhältnisse lagen nun folgendermaßen. Schickt man das Gemenge von Luft (N und O) und NO_2 in den Ofen, so dissoziiert NO_2 vollständig in $\text{NO} + \text{O}$. Wir haben also NO , N, O; NO dissoziiert weiter infolge der Versuchstemperatur in N und O. Die Reaktion geht bis 1500° noch fast völlig in der Dissoziationsrichtung, wenn sich auch schon bei diesen Temperaturen aus N und O wieder NO zurückbildet. Da man aber Konzentrationen von NO hineinschickt, die stark von den Konzentrationen abweichen, die im Gleichgewicht mit N von atmosphärischer Konzentration und O von atmosphärischer Konzentration sind, so sind die gebildeten Mengen NO

neben den zersetzten Mengen zu vernachlässigen und die Reaktion kann noch als vollständig angesehen werden, daher auch die Formeln

$$\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}, \quad \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$$

zulässig sind. Bei der raschen Abkühlung auf niedrige Temperatur hört die Zersetzung sofort auf. Die übriggebliebene Menge NO vereinigt sich wieder mit O zu NO₂, welches von der Schwefelsäure absorbiert wird. Luftstickstoff und Luftsauerstoff, die nur die Rolle eines indifferenten Verdünnungsmittels gespielt, verlassen mit dem durch Dissoziation entstandenen Stickstoff und Sauerstoff das Absorptionsgefäß und werden über Wasser in einem Messzylinder aufgefangen. Die Differenz der durch den kalten Anfangsversuch festgestellten Anfangskonzentration des NO₂ und der Konzentration des bei dem heißen Versuch übrigbleibenden gibt die Konzentration des zersetzten NO₂ an.

a) Versuche von 1347—1508°.

Die Versuche von 1347—1508° bilden eine Reihe für sich; bei denselben kann die Reaktion noch als vollständig verlaufend angesehen werden. Tabelle 3 gibt das empirische Material nach steigender Temperatur und Anfangskonzentration geordnet.

Tabelle 3.

Nr.	t°	ccm NO ₂ (1 Atm. u. 16°) auf 1 l Gas- raum (1 Atm. u. 16°)	Hindurch- geschickte Gasmenge in ccm bei 1 Atm. u. 16°	t'	ccm NO aus d. Nitrometer = übriggebliebene Menge NO ₂ (1 Atm. u. 16°)
1	1347° C = 1620 abs. = 13.14 M.-V.	29.1	206	120	2.9
2	1347° C = 1620 abs. = 13.14 M.-V.	40.5	311	29.7	11.2
3	1347° C = 1620 abs. = 13.14 M.-V.	43.7	314	35.8	11.7
4	1508° C = 1781 abs. = 15.1 M.-V.	38.1	311	16.3	7.5
5	1508° C = 1781 abs. = 15.1 M.-V.	41.2	281	40.8	2.6

In der ersten Kolumne sind wieder die Temperaturen gegeben. Bei diesen Versuchen stimmte die aus den vom Thermoelement ge-

gegebenen Millivolt mit Hilfe seiner Eich Tabellen erschlossene Temperatur mit der überein, die sich aus dem Drehungswinkel des WANNERSchen Pyrometers aus dessen Eich Tabelle ergab.

In der zweiten Kolumne steht die durch den kalten Versuch bestimmte Anzahl Kubikzentimeter NO_2 bei Atmosphärendruck und 16° , die auf einen Liter des Gasgemenges kommen.

In der dritten Kolumne die wirklich hindurchgeschickte Gasmenge in Kubikzentimetern bei Atmosphärendruck und 16° . Da bei dem Gesamtvorgang 2NO_2 in $2\text{NO} + \text{O}_2$ dissoziieren und weiterhin 2NO in $\text{N}_2 + \text{O}_2$, so müssen zu den im Mefszylinder erhaltenen, hindurchgeschickten Gas mengen, die ja schon den durch Dissoziation entstandenen Stickstoff und Sauerstoff enthalten, noch die Kubikzentimeter aus dem Nitrometer gezählt werden, um mit der geringfügigen Vernachlässigung des durch Dissoziation von NO_2 entstandenen O die gesamte hindurchgeschickte Gasmenge zu erhalten. In der vierten Kolumne steht die Versuchsdauer in Minuten, in der fünften die wirklich gemessene Anzahl Kubikzentimeter NO im Nitrometer bei Atmosphärendruck und 16° , die nach der Zersetzung übrig geblieben.

Tabelle 4.

Nr.	t°	t'	$a \cdot 10^6$ Mole pro ccm	$x \cdot 10^6$ Mole pro ccm	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$
1	1347	4.59	0.2256	0.1132	0.06594	972500
2	1347	0.753	0.3158	0.03384	0.06534	504700
3	1347	0.899	0.343	0.04820	0.07808	530400
4	1508	0.376	0.2688	0.09575	0.509	5478000
5	1508	1.04	0.290	0.219	0.5867	10210000

In Tabelle 4 ist das Material wieder theoretisch verwertet. Die Ordnung ist dieselbe wie bei Tabelle 2. Der Ausdruck für die bimolekulare Reaktion $\frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$ erweist sich als völlig inkonstant, während der Ausdruck $\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ nahezu konstant ist. Da in diesem Temperaturgebiete die Zersetzung eine bereits weitgehende ist, so konnte die Entscheidung auf bi- oder monomolekular schon allein durch Änderung der Strömungsgeschwindigkeit erzielt werden, ohne daß die Konzentration des verwendeten Gasgemenges variiert zu werden brauchte. Bei 1347° z. B. sieht man, daß der bimolekulare

Ausdruck bei Änderung der Geschwindigkeit von 1—5 um ca. das doppelte ansteigt von 509—932, während der monomolekulare konstant bleibt, ebenso bei 1508°. Die Reaktion ist hier infolge der katalytischen Wirkung des Platins scheinbar monomolekular. Es handelt sich einfach um einen Diffusionsprozess der Gase zu der katalytisch wirkenden Oberfläche der Platinbirne¹. Die bimolekulare Reaktion im Innern des Heizraumes spielt neben der katalytischen Wirkung der Oberfläche eine untergeordnete Rolle. Die Reaktion erscheint monomolekular. Je höher man mit der Temperatur geht, um so schlechter stimmen die Ausdrücke für monomolekular. Geht man hoch genug mit der Temperatur, so ist wieder zu hoffen, daß die bimolekulare Reaktion hervortritt und die Katalyse nur nebensächlich ist.

b) Gleichgewichtsversuch bei 1600°.

Ich ging jetzt also zu noch höherer Temperatur, zu 1600° über. Die Temperatur nach dem Pyrometer von WANNER war 1605°, während das Thermoelement 16.13 M.-V. angab. Durch Bestimmung des Goldschmelzpunktes zu 9.61 M.-V. konnte nach den Formeln von HOLBORN und DAY² berechnet werden, daß diese 16.13 M.-V. der Temperatur von 1606° entsprachen. Bei diesen Versuchen hatte ich nicht allein die Absicht, die Werte der Zersetzungskonstanten zu ermitteln, sondern auch auf Anregung von Prof. NERNST das Gleichgewicht bei dieser Temperatur, das bereits in der ersten Arbeit ermittelt wurde³, nun mit verbessertem Apparat zu kontrollieren, resp. genauer festzustellen. Prof. NERNST hatte mit einem kleinen Platinofen von 5.2 ccm Heizraum gearbeitet, der direkt erhitzt wurde, während jetzt die Platinbirne von 44.2 ccm Heizraum, die in dem Hohlraum des großen umgebenden Platinrohres erhitzt wurde, zur Verfügung stand. Außerdem wurde bei den früheren Versuchen zur Herstellung des Stickoxydgemenges ein elektrolytischer Lichtbogen verwendet, der nicht so regelmäßig arbeitete, wie der durch den Wehneltunterbrecher erzeugte konstante Funkenstrom.

¹ Siehe W. NERNST, Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen, *Zeitschr. phys. Chem.* 47 (1904), 52.

² HOLBORN und DAY, Luftthermometer bei hohen Temperaturen, *Drudes Ann.* 2 (1900), 520.

³ l. c. S. 221.

Bei dieser Temperatur liegen die Verhältnisse bereits so, daß die entgegengesetzte Reaktion die Bildung von NO aus N und O, wenn man von verdünnten Gemengen ausgeht, nicht mehr zu vernachlässigen ist. Es dürfen nicht mehr die Formeln für vollständige Reaktionen angewendet werden.

Man muß jetzt für monomolekular die Formel

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a - x_0}{x - x_0}$$

und für bimolekular

$$2x_0 k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{(a - x_0)(x + x_0)}{(a + x_0)(x - x_0)}$$

anwenden. (Siehe die vorausgehende Arbeit.)

Darin bedeuten t die Erhitzungszeit, a die Anfangskonzentration des NO, x die Konzentration zur Zeit t , x_0 die Gleichgewichtskonzentration, k_2 die bimolekulare, k_1 die monomolekulare Zersetzungskonstante.

Es ist also die Kenntnis von x_0 , der Gleichgewichtskonzentration zur Ermittlung der Zersetzungskonstante nötig. Diese Gleichgewichtskonzentration wurde nun nach derselben Methode, die Prof. NERNST angewendet hatte, ermittelt. Diese Methode gestattet das Gleichgewicht aus den entgegengesetzten Reaktionsgeschwindigkeiten für Temperaturen zu messen, bei denen das Gleichgewicht faktisch wegen zu kleiner Reaktionsgeschwindigkeit nicht erreicht wird.

Es wird einerseits Luft durch den Ofen geschickt und gemessen, wieviel Stickoxyd sich bildet, wenn eine bestimmte Menge Luft mit bestimmter Geschwindigkeit durch den Ofen von Versuchstemperatur streicht. Das Versuchsmaterial ist in Tabelle 5 gegeben.

Tabelle 5.

Bildung von NO.

Versuchstemperatur 1606° = 1879°. Heizraum 44.2 ccm.

t'	Hindurchgeschickte Luftmenge bei 16° u. 1 Atm. in ccm	ccm NO im Nitrometer bei 16° u. 1 Atm.
60'	2000	1.2
118.3	2002	2.2

Tabelle 6.

t' zum Durchströmen von 1 l Luft erforderlich	ccm NO gebildet	v'
30'	0.6	0.02
59	1.1	0.0186

In Tabelle 6 ist alles auf 1 l Luft bezogen. Wie sich aus den Versuchsdaten ergibt, ist die gebildete Menge NO indirekt proportional der Strömungsgeschwindigkeit oder direkt proportional der Erhitzungszeit. Offenbar haben wir also des letzteren Umstandes wegen noch lange nicht die Gleichgewichtskonzentration erreicht, sondern müssen die Luft noch viel, viel länger erhitzen. Es geht ja aus den Gleichungen

$$-\frac{dx}{dt} = k_2 x^2 - v' \quad \text{resp.} \quad -\frac{dx}{dt} = k_1 x - v'$$

hervor, daß die faktische Bildungsgeschwindigkeit gleich der totalen Bildungsgeschwindigkeit minus der totalen Zersetzungsgeschwindigkeit ist. Nur wenn die totale Zersetzungsgeschwindigkeit sehr klein ist, wir also weit vom Gleichgewicht entfernt sind, fällt die faktische Bildungsgeschwindigkeit und die totale (v') miteinander zusammen, wird, da v' eine Konstante ist, die wirkliche Bildungsgeschwindigkeit konstant, d. h. die gebildeten Mengen NO sind den Erhitzungszeiten proportional, was bei obigen Versuchen der Fall war. Den Wert von v' könnten wir in der Weise erhalten, daß wir berechneten, wieviel Mole NO sich pro Liter Luft bei der Heiztemperatur und 1 Atmosphäre Druck pro Minute wirklicher Erhitzungszeit bilden. Wir können aber für unsere Rechnung auch so verfahren, daß wir angeben, wieviel Kubikzentimeter NO (bei 16° u. 1 A.) sich pro 1 l Luft bei der kalten Strömungsgeschwindigkeit 1 l pro Minute, welche einer bestimmten Erhitzungszeit im Ofen entspricht, bilden. Diese Zahl v' wird erhalten, wenn man die Zahlen der zweiten Kolumne von Tabelle 6 durch die der ersten dividiert und ist in der dritten Kolumne verzeichnet. Natürlich muß man bei der Zersetzungsgeschwindigkeit wieder, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, im selben Maße rechnen, d. h. die Luftvolumina nicht auf die Heiztemperatur umrechnen, sondern kalt gemessen in die Rechnung einführen und ebenso an Stelle der wirklichen Erhitzungszeit die Erhitzungszeit nehmen, die der Strömungs-

geschwindigkeit von 1 l Luft pro Minute kalt gemessen entspricht. Es ergibt sich als Bildungsgeschwindigkeit in diesem Sinne

$$v' = 0.0186 \text{ ccm NO (bei } 16^\circ \text{ u. 1 A.)}$$

pro Minute und pro Liter Luft.

Andererseits schicken wir wieder ein Gemenge von NO_2 und Luft in den Ofen, um die Zersetzungsgeschwindigkeit von NO_2 bei derselben Temperatur zu ermitteln, ohne das wir aber auch hier das Gleichgewicht erreichen. Das Versuchsmaterial ist in Tabelle 7 gegeben, wie früher geordnet.

Tabelle 7.

Zersetzung von NO .

Nr.	ccm NO_2 (1 Atm. u. 16°) auf 1 l Gasraum (1 Atm. und 16°)	Hindurchgeschickte Gasmenge in ccm bei 16° u. 1 Atm.	t'	ccm NO aus d. Nitrometer = übriggebl. Menge NO_2 (1 A. u. 16°)
1	32.6	600	21.5	8.3
2	39	312	15.4	3.05
3	43.5	313	30.5	2.4
4	50	600	80	4.5

Tabelle 8.

Nr.	Zum Durchströmen von 1 l Luft erforderl. t'	x_1 ccm NO_2 pro 1 l Gasgemenge	x_2 ccm NO_2 pro 1 l Gasgemenge	$\frac{1}{t} \ln \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0}$	$\frac{2x_0 k =}{t} \ln \frac{(x_1 - x_0)(x_1 + x_0)}{(x_1 + x_0)(x_2 - x_0)}$
1	36	32.6	13.8	0.0301	0.0103
2	51	39	11.1	0.0317	0.0114
3	101	43.5	9.3	0.0200	0.00772
4	133	50	7.5	0.0198	0.00825
	∞	—	4.2		

In Tabelle 8 gibt die erste Reihe die Zeiten, die pro 1 l Gasgemenge kalt gemessen, zum Durchströmen erforderlich. Die zweite Reihe $x_1 = a$ die Anfangskonzentration des NO in Kubikzentimetern (bei 16° u. 1 A.) bezogen auf 1 l Gasraum. Die dritte x_2 , die Endkonzentration des NO in demselben Maße. Die vierte Reihe den Ausdruck für monomolekular, die fünfte für bimolekular.

Zur Berechnung von x_0 verfährt man in folgender Weise. Die größte Menge NO , die sich pro Liter Gasraum bildete, war 1.1 ccm,

die kleinste Menge NO, die bei der Zersetzung zurückblieb, war 7.5 ccm pro 1 l. Zwischen diesen beiden Zahlen muß der Gleichgewichtswert liegen. Man zieht nun die Gleichungen

$$2x_0 k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{(x_1 - x_0)(x_2 + x_0)}{(x_1 + x_0)(x_2 - x_0)} \quad (\text{I})$$

und
$$k_2 x_0^2 = v' \quad (\text{II})$$

heran. In denselben ist alles bis auf x_0 und k_2 durch die Messungen gegeben. Man nimmt nun einen beliebigen zwischen 1.1 und 7.5 liegenden Wert für x_0 z. B. 4.5 und setzt ihn in Gleichung 1 ein. Dann erhält man auf diese Weise k_2 . Dieser Wert von k_2 in 2 eingesetzt, gibt einen zweiten Wert für x_0 . Stimmt dieser mit dem willkürlich gewählten überein, so sind beide Werte erfüllt, der Wert von x_0 richtig gewählt. Stimmt er nicht, so muß man so lange systematisch mit Werten von x_0 probieren, bis aus Gleichung 2 derselbe Wert von x_0 , den man in Gleichung 1 einsetzt, erhalten wird. Berechnet man auf diese Weise für alle Versuche x_0 , so erhält man als besten Wert 4.2 und für

$$\frac{1}{t} \ln \frac{(x_1 - x_0)(x_2 + x_0)}{(x_1 + x_0)(x_2 - x_0)}$$

die in der letzten Reihe von Tabelle 8 berechneten Werte. Verfährt man in derselben Weise für die monomolekularen Formeln, so erhält man für x_0 etwa den Wert 1.15. Nun sind wir aber mit dem experimentell gefundenen Werte 1.1 sicher noch sehr weit vom Gleichgewicht entfernt. Daher die monomolekulare Formel ein falsches x_0 gibt und wir mit Sicherheit schließen dürfen, daß die Reaktion bimolekular und $x_0 = 4.2$ der richtige Gleichgewichtswert ist. Derselbe stimmt mit dem Werte (4.3), der sich aus der Tabelle 5 der Arbeit von Prof. NERNST für 1600° ergibt, ausgezeichnet überein.

Mit diesem Werte von x_0 sind auch die Zahlen der vierten Kolumne berechnet. Während man aus der Konstanz sich nicht entscheiden könnte für mono- oder bimolekular, kann man dies auf obige Weise sicher. Durch dieses x_0 kann man jetzt auch den absoluten Wert für die Zersetzungskonstante bei 1605° berechnen, der sich in der Tabelle 11 vorfindet. Die absolute Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit für diese Temperatur findet sich in Tabelle 14 und 15.

Versuche im Iridiumofen. 1750°.

Höher als bis 1600° konnte der Platinofen nicht beansprucht werden. Um noch höhere Temperaturen studieren zu können, verwendet man Iridiumöfen nach der Konstruktion von Prof. NERNST. Zur Verwendung gelangte ein Iridiumrohr von 1.8 cm Durchmesser und 19 cm Länge, das an seinen Enden kreisförmige Silberplatten trug, die mit dem breiten Streifen des Transformators verbunden waren. Sonst war es genau wie früher das Platinrohr montiert. In dem Inneren des Iridiumrohres befand sich eine Iridiumkapillare von 0.5 cm Durchmesser und 15 cm Länge, durch welche das Gas geleitet wurde.

Die übrigen Teile des Apparates waren gegen früher nicht verändert. Die Temperatur konnte jetzt nicht mehr mit Thermoelement festgestellt werden, sondern der einzige Wegweiser blieb jetzt die Strahlung, das Pyrometer von WANNER. Da die Iridiumkapillare nur einen kleinen Teil des Querschnittes des äußeren Rohres einnahm, konnte das Innere des letzteren bequem anvisiert werden. — Die Versuche, die mit dieser Iridiumkapillare ausgeführt wurden, zeigten aber eine völlige Inkonzanz. Es war, wie sich aus den gefundenen Zahlen ergab, eine bedeutende und unregelmäßige Katalyse vorhanden. Es wurde auch auf Vorschlag von Prof. NERNST versucht, das Innere der Kapillare durch Überziehen mit einer dünnen Schicht von Zirkonchlorid zu glasieren, um so die Katalyse der rauhen Oberfläche zu vermindern und event. auch ein Verdampfen des Iridiums hintanzuhalten.

Doch auch jetzt behielt die Katalyse ihre hohen Beträge.

Je größer der Heizraum genommen wurde, um so eher stand zu hoffen, daß die Oberflächenwirkung gegenüber der Reaktion im Innenraum zurücktreten würde. Daher wurde jetzt das äußere Rohr direkt als Heizraum genommen, in dem sich die Reaktion abspielen sollte. Zu diesem Zwecke wurde der Ofen nun folgendermaßen montiert. In dem großen Iridiumrohr mußte zuerst ein wohldefinierter Heizraum abgegrenzt werden. Zu diesem Zwecke wurden an beiden Enden des Ofens dicke Magnesiumröhren eingesetzt, von engem Lumen, die in der Mitte zwischeneinander einen Heizraum von ca. 15 ccm freiließen. Die eine Magnesiumröhre, durch die das Gas einstrich, hatte größeres Lumen, die zweite, durch die das Gas das hohe Temperaturgebiet verließ, ein kleineres, das durch die weit hinausragende Iridiumkapillare ausgefüllt war. An dieser

Seite wurde der Abschluss des Apparates dadurch erzielt, daß zwischen dem äußeren Iridiumrohr und der in der Mitte befindlichen Kapillare die dichte Verbindung durch einen angelöteten Messingring hergestellt wurde. An das andere Ende des äußeren Iridiumrohres war ein etwa gleichweites Messingrohr angelötet, das außerhalb des heißen Temperaturbereiches durch einen Gummistopfen geschlossen wurde. Seitlich zweigte von dem Messingrohr ein kleines Rohr ab, durch welches das Gas in den Ofen eintrat. Beiderseits mußte das Messing gut durch auftropfendes Wasser gekühlt werden. Sonst war der Apparat wie früher eingerichtet.

Die Temperatur wurde hier in der Weise bestimmt, daß nach dem Anheizen, bevor der Versuch in Gang war, der Gummistopfen am Messingrohr gelüftet und durch dasselbe und die weitere Magnesiaröhre in das Innere des Ofens mit dem Wanner visiert wurde. Nun erhitzte man einige Zeit, bis die Temperatur des Ofens konstant blieb, schloß die Röhre mit dem Gummistopfen und konnte nun den Versuch beginnen. Nach Beendigung des Versuches lüftete man den Stopfen wieder und visierte.

War der Drehungswinkel derselbe wie vor dem Versuche, so konnte angenommen werden, daß auch während des Versuches die Temperatur nicht wesentlich geschwankt hatte.

Es wurde sowohl NO_2 in den Ofen geschickt und die Zersetzung gemessen, als Luft hindurchgeschickt und die Bildung festgestellt.

Tabelle 9 und 10 geben wieder das Versuchsmaterial.

Tabelle 9.

Temperatur = $1750^\circ = 2023$ abs. Heizraum = 15 ccm.

a) Zersetzungsversuch.

Nr.	ccm NO_2 (1 At. u. 16°) auf 1 l Gasraum	Hindurchgeschickte Gasmenge in ccm bei (16° u. 1 Atm.)	t'	ccm NO aus dem Nitrometer
1	23.4	250	15	2

b) Bildungsversuche.

Nr.	Hindurchgeschickte Luftmenge in ccm	t'	ccm NO in dem Nitrometer
2	500	16	1.0
	250	17.25	1.3

Tabelle 10.

a) Zersetzungsversuch.

Nr.	t' zum Durchströmen eines Liters erforderlich	x_1	x_2	$\frac{1}{t} \log \frac{x_1 - x_2}{x_1 - x_0}$	$\frac{1}{t} \log \frac{(x_1 - x_0)(x_2 + x_0)}{(x_1 + x_0)(x_2 - x_0)}$
1	60	23.4	8	0.01753	0.0123

b) Bildungsversuche.

2	32'	0	2	0.00499	0.00863?
3	68'	0	5.2	0.01013	0.0138

Die zur Ermittlung der mono- und bimolekularen Ausdrücke nötige Gleichgewichtskonzentration x_0 war durch die erste Arbeit von Prof. NERNST zu 6.5 ccm pro Liter gegeben.

Bei den Bildungsversuchen gilt dieselbe Formel wie bei den Zersetzungsversuchen. Man hat nur $x_1 = 0$ als Anfangskonzentration zu setzen. Auch hier ergibt sich eine unzweifelhafte bimolekulare Reaktion. Versuch 2 gibt zu kleine Zahlen, weil bei raschem Hindurchleiten der mit NO_2 beladenen Luft durch konzentrierte Schwefelsäure dieselbe nicht vollständig absorbiert. Doch mußten die Strömungsgeschwindigkeiten stark variiert werden, um die Konstanz der mono- oder bimolekularen Ausdrücke zu prüfen. Und langsames Hindurchleiten ging nicht an, weil die Iridiumöfen nicht lange haltbar und deswegen möglichst geschont werden müssen. Da von der einen Seite der Luftseite die Zahl 5.2 ccm gebildetes NO pro Liter, von der Stickoxydseite die Zahl 8 ccm übrigbleibendes NO pro Liter erreicht wurde, liegt hier eine gute Bestätigung der NERNSTschen Gleichgewichtszahl für diese Temperatur vor, die 6.5 ccm NO pro 1 l beträgt. Bei der früheren Ermittlung dieser Zahl war das Gleichgewicht nur von der Luftseite erreicht worden. Die Ermittlung des Gleichgewichtes nach der bei 1600° angewendeten Methode war hier nicht möglich, da die konstante Bildungsgeschwindigkeit v' nicht meßbar ist, sondern die wirklich gemessene = v' minus Zersetzungsgeschwindigkeit ist. Letztere darf aber nahe dem Gleichgewicht nicht vernachlässigt werden.

Zusammenfassende Betrachtung über die Abhängigkeit der Zersetzungs-konstante k von der Temperatur.

Es waren nun die k -Werte über ein Temperaturgebiet von 1060°, von 690—1750° bestimmt worden und es handelte sich nun

darum, die Abhängigkeit des k von der Temperatur durch eine Formel auszudrücken.

Wie schon eingangs erwähnt, sagt die Thermodynamik nur, daß

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = - \frac{q}{RT^2},$$

VAN'T HOFF schlug nun die Form

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2} + B$$

vor, wo A eine Konstante und B eine beliebige Temperaturfunktion oder ebenfalls eine Konstante ist. VAN'T HOFF findet nun, daß für viele Reaktionen $B = 0$ ist, also die Gleichung übergeht in

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2}$$

dies integriert gibt:

$$\log k = - \frac{A}{T} + B,$$

wo A und B Konstanten sind. Versucht man nun mit Hilfe dieser Gleichung den Gang der k -Werte darzustellen, so kommt man zu der letzten Kolumne der Tabelle 11.

(S. Tabelle 11, S. 263.)

In der ersten Kolumne befinden sich die Temperaturen absolut und in Celsiusgraden, in der zweiten die k -Werte der bimolekularen Reaktion. Als Einheiten sind stets Minuten und Mole pro Kubikzentimeter genommen. Als k -Werte wurden immer, wo bei derselben Temperatur eine größere Anzahl von Versuchen vorlag, die verlässlichsten ausgewählt. Bei 1249° wurde der Mittelwert aus den Versuchen 46731 genommen. Die Konstante bei 1606° ergibt sich aus den Zahlen der fünften Reihe von Tabelle 8 in folgender Weise. Wenn die Konstante in absolutem Betrage erhalten werden soll, müssen alle Konzentrationen in Molen pro Kubikzentimeter bei Versuchstemperatur und Versuchsdruck und die wirkliche Erhitzungszeit in Minuten gerechnet werden. Hinter dem \ln ist die Wahl der Einheiten gleichgültig, da es dort nur auf ein Verhältnis ankommt. Man muß aber für t statt der Zahlen in der ersten Reihe der Tabelle 8 einsetzen, Heizraum dividiert durch hindurchströmende

Tabelle 11.

Abhängigkeit der Zersetzungskonstante von NO von der Temperatur.

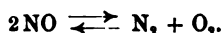
I. 650°.

Pt-Kapillare | Porzellankapillare
Reines NO dissoziiert stark | Reines NO zeigt keine Dissoziation

II.

Versuche in der Porzellanbirne 689—1347°.

Reaktion bimolekular.



Temperatur	k bimol. beobachtet		k berechnet aus	k berechnet aus
	$\frac{1}{t}$	$\frac{x}{(a-x)a}$	$\log k = A/T + B$ $A = 0.00595 \quad B = -4.348$	$\log k = -\frac{A}{T} + B$ für $A = 11560 \quad B = -12.424$
689 = 962		39.63	23.6	2.54
835 = 1108		228.3	174	96.4
928 = 1201		[619]	[619]	[619]
979 = 1252		1053	1240	1527
1082 = 1355		3850	5110	7690
1249 = 1522		46731	50400	66700
1347 = 1620		[191800]	[191800]	[191800]

III.

Versuche in Pt-Birne. 1315—1605°.

Bis 1500° Katalyse. Reaktion monomolekular.

1606 = 1879	$20.75 \cdot 10^6$	$6.64 \cdot 10^6$	$1.83 \cdot 10^6$
-------------	--------------------	-------------------	-------------------

IV.

Versuche im Iridiumofen.

1750 = 2023	$169 \cdot 10^6$	$47.9 \cdot 10^6$	$5.08 \cdot 10^6$
-------------	------------------	-------------------	-------------------

Gasmenge pro Minute auf die Versuchstemperatur korrigiert und für $x_0 = 4.2 \cdot 10^{-3}$ multipliziert mit der Anzahl Mole im Kubikzentimeter bei der Versuchstemperatur. Es ergibt sich also für die in der fünften Reihe von Tabelle 8 stehenden Zahlen, z. B. 0.0077

$$\frac{0.0077 \cdot 82.1 \cdot 10^6 (1877)^2}{2 \cdot 4.2 \cdot 44.2 \cdot 289} = 20.75 \cdot 10^6.$$

Ebenso ist die Konstante für 1750° berechnet.

In der dritten Kolumne sind die k -Werte nach einem Ausdruck berechnet, der den Gang der beobachteten k -Werte mit ziemlicher Annäherung wiedergibt und in der letzten Kolumne sind die Werte nach der VAN'T HOFF'schen Gleichung berechnet, für $A = 11560$ und $B = -12.424$.

Nimmt man zwei auseinanderliegende Temperaturen und berechnet durch Einsetzen in die Gleichung

$$\log k = -\frac{A}{T} + B$$

die Werte A und B , und versucht nun mit denselben Werten von A und B die Werte von k für die übrigen Temperaturen zu berechnen, so ist kein annähernder Einklang mit den Versuchsergebnissen zu erzielen. Welche Temperaturen man auch nehmen mag und welche A - und B -Werte man auch zugrunde legt, der Gang der k -Werte läßt sich niemals durch das ganze Temperaturgebiet vermittelt dieser Form der VAN'T HOFFSchen Gleichung wiedergeben. Nimmt man z. B., wie dies in Tabelle 11 geschehen, die Temperatur von 928 und 1347, berechnet die A - und B -Werte und mit Hilfe dieser sämtliche übrigen Konstanten, so sieht man, daß vor allem weder unten noch ganz besonders oben die berechneten Werte mit den gefundenen übereinstimmen. Bei 689° ist der gefundene Wert 39.63 ca. 16mal so groß als der nach VAN'T HOFF berechnete, bei 835° ca. 2mal so groß, bei 1605° etwa 11mal und bei 1750° etwa 33mal so groß als der berechnete. Die Gleichung

$$\log k = -\frac{A}{T} + B$$

ist in unserem Falle nicht anwendbar.

Setzt man dagegen $\log k = AT + B$ wo A und B wieder Konstanten sind, die sich aus zwei Temperaturen berechnen lassen, so stimmen die berechneten Werte für $A = 0.00595$ und $B = -4.348$ mit den beobachteten genügend überein. Es sind wieder die Temperaturen 928° und 1347° zur Berechnung herangezogen. Bei den beiden niedrigsten Temperaturen ergeben sich etwas kleinere Werte oder die Werte der Beobachtung sind zu groß. Dieses letztere ist sehr wahrscheinlich. Denn daß bei diesen niedrigen Temperaturen, wo die Reaktionsgeschwindigkeit eine sehr kleine, die Katalyse in der großen Porzellanbirne eine Rolle spielen kann, leuchtet ein. Bei diesen Temperaturen konnte auch aus schon früher erwähnten Gründen die Reaktionsordnung nicht gemessen werden. In dem Gebiet von 900—1350° schließt sich der Gang der beobachteten Zahlen an den berechneten an. Bei 1600° gibt die Beobachtung $20.75 \cdot 10^6$, die Berechnung aus obiger Annahme $6.64 \cdot 10^6$. Darans würde etwa eine katalytische Wirkung der Platinbirne gefolgert werden können. Bei

1750° ist der beobachtete Wert $169 \cdot 10^6$, der berechnete $47.9 \cdot 10^6$. Hier ist die Differenz wohl wieder in der Katalyse des Iridiumofens zu suchen, wodurch der beobachtete Wert zu hoch ausfallen muß. Auch konnte während der Iridiumversuche die Temperatur nicht ständig kontrolliert und reguliert werden, sondern nur vor und nach dem Versuch. Jedenfalls gibt die Gleichung

$$\log k = -\frac{A}{T} + B$$

einen zu kleinen Wert.

Wir können also sagen, besonders gestützt auf die k -Werte zwischen 689° und 1347°, die mit großer Sicherheit ermittelt wurden und auf die näherungsweise Übereinstimmung bei 1605° und 1750°, wo noch etwas Katalyse die Erscheinungen verwischt, daß im großen und ganzen der Verlauf der k -Werte durch die Gleichung

$$\log k = AT + B$$

ausgedrückt ist.

Wenn man bedenkt, mit welchen Schwierigkeiten man infolge Katalyse, Temperaturbestimmung, sowie rein technisch infolge der hohen Temperaturen zu kämpfen hat, sowie daß ein erster Schritt gemacht wurde, durch ein so großes Gebiet die Reaktion zu messen, wird man die Anforderungen nicht so rigoros gestalten dürfen, wie bei Messungen unter gewöhnlichen Umständen. Durch Einführung eines Gliedes mit T^2 könnte die Annäherung zwischen Messung und Formel eine weit größere werden; doch wurde der Formel

$$\log k = AT + B$$

wegen ihrer außerordentlichen Einfachheit der Vorzug gegeben, wie auch deswegen, weil die Werte von k bei 1605° und 1750° durch nicht zu vermeidende Katalyse der Gefäßwände sicherlich zu hoch sind.

Diese Gleichung

$$\log k = AT + B$$

sagt nichts anderes, als daß durch das ganze Temperaturintervall von 1100° eine Verdoppelung der Reaktion je durch eine bestimmte konstante Zahl von Graden, in unserem Falle ca. 50°, hervorbracht wird.

Nur ein Einwand wäre zu machen, daß für $T = 0$ der $\log k = B$,

also k , wenn auch klein, nicht 0 werden würde, was doch bei der absoluten Temperatur 0 der Fall sein müßte; diesem Einwande kann dadurch begegnet werden, dafs der Formel $\log k = AT + B$ noch ein Glied $\frac{C}{T}$ hinzugefügt werden kann, wo C eine negative, konstante Zahl ist. Dann wird für $T = 0$, $\log k = -\infty$ und k , wie es die Theorie fordert, $= 0$. Die Verhältnisse liegen also folgendermaßen:

Die allgemeine Formel für die Abhängigkeit der Reaktion von der Temperatur wäre

$$\log k = AT + B - \frac{C}{T},$$

eine Formel, die bereits von VAN'T HOFF in seinen berühmten „Études du dynamique chimique“, Amsterdam 1884, aufgestellt wurde. Diese Formel gilt durch das ganze Temperaturgebiet. Doch ist, wie viele Untersuchungen an verschiedenen Reaktionen gezeigt haben, bei niedrigen Temperaturen häufig das Glied mit $A = 0$, so dafs die Gleichung

$$\log k = B - \frac{C}{T}$$

gilt; während nach der vorliegenden Untersuchung bei hohen Temperaturen wieder das Glied mit $C = 0$ wird und die Gleichung

$$\log k = AT + B$$

in ihre Rechte tritt. Die Konstante C kann so gewählt werden, dafs das Glied bei niedrigen Temperaturen beträchtliche Werte annimmt, bei hohen Temperaturen aber neben $AT + B$ zu vernachlässigen ist.

Der Sinn der VAN'T HOFFSchen Gleichung,

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{A}{T^2} + B,$$

aus der durch Integration

$$\log k = -\frac{A}{T} + BT + C$$

folgt, ist nur der einer Zerteilung des Einflusses der Temperatur in zwei Glieder. In ein Glied $\frac{A}{T^2}$, welches bei beiden entgegengesetzten

Reaktionen verschieden ist und den Einfluss der Verschiebung des Gleichgewichtszustandes mit der Temperatur markieren soll; und in ein zweites B , welches bei beiden Reaktionen einen gleichen Temperatureinfluss ausdrückt. Die einfache Gestalt der vorliegenden Gleichung bei der Dissoziation des NO bei hohen Temperaturen käme also dadurch zustande, daß der ungleiche Temperatureinfluss auf beide Reaktionen ausgeschaltet ist und nur der Einfluss, der bei beiden Reaktionen gleich und konstant ist, zur Geltung kommt.

Ob sich alle Gase so wie NO verhalten, läßt sich natürlich nicht sagen. Ob bei allen die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur die gleiche, kann erst das Experiment entscheiden. Von vornherein ist aber zu erwarten, daß die Gase, die sich doch auch sonst so analog zeigen, auch hierin ein ähnliches Verhalten haben werden.

Rein theoretisch, vom kinetischen Standpunkt, läßt sich noch nichts über den Einfluss der Temperatur auf die Reaktion aussagen.

Die Zunahme der Zusammenstöße der einzelnen Moleküle mit Erhöhung der Temperatur, die sich nach der kinetischen Gastheorie berechnen läßt, kann das rapide Anwachsen der Reaktion nicht erklären. Es kommt eben nicht allein auf die Zahl der Zusammenstöße, sondern auch auf die Art der Zusammenstöße an. Durch Erhöhung der Temperatur wird nicht allein die Zahl der Zusammenstöße, sondern auch die Wucht derselben erhöht. Neben der Richtung des Zusammenstoßes wird es auch von der Wucht desselben abhängen, ob die Moleküle reagieren oder nicht. Doch ist eine mathematische Formulierung des Temperatureinflusses nach dieser Richtung bis jetzt noch nicht gelungen.

Vorläufig muß man sich damit begnügen, die Frage von der experimentellen Seite in Angriff zu nehmen. Man müßte einerseits eine Reihe von Gasen, wie NO , durch ein großes Temperaturgebiet untersuchen und sehen, ob sich vielleicht für gewisse Klassen von Reaktionen ein- und dasselbe Temperaturngesetz ergibt. Ob z. B. für die monomolekularen Reaktionen das Temperaturngesetz anders als für die bimolekularen ist, ob Reaktionen mit Änderung der Molekülzahl dasselbe Verhalten wie solche mit gleichbleibender Molekülzahl haben usw., und ebenso müßte man das Temperaturgebiet bis zu den tiefsten Temperaturen ausdehnen, was ich jetzt für die Reaktion $\text{NO} + \text{O} = \text{NO}_2$ versuche.

Wenn ein großes experimentelles Material vorliegen wird,

werden sich leicht Gesetzmäßigkeiten finden lassen. Mindestens werden ähnliche Gasreaktionen ein ähnliches Verhalten zeigen. Es wird vielleicht auch dann möglich sein, gewisse Beziehungen zwischen k und anderen für die Reaktion charakteristischen Größen wie Wärmetönung u. dergl. zu finden.

Berechnung der Erhitzungszeit bei Explosionsversuchen.

Über 1750° wurde die experimentelle Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht vorgenommen. Sie wird auch, wenn man weiter die Gasreaktion in elektrisch geheizten Öfen vornimmt, kaum zu verfolgen sein. Denn bei diesen hohen Temperaturen stellt sich das Gleichgewicht schon sehr rasch ein. Für die Messung der Reaktion ist aber gerade das Studium vom Gleichgewicht entfernter Zustände nötig. Man muß daher die Erhitzungszeit sehr kurz bemessen, d. h. die Gase außerordentlich rasch hindurchschicken. Dem stehen aber technische Schwierigkeiten im Wege. Denn erstens nehmen die Gase dann nicht die Temperatur des Ofens an und zweitens gibt es auch keine Absorptionsflüssigkeit, die sich NO_2 so rasch und vollständig aus dem Gasgemenge auswählt, um eine Analyse zu ermöglichen. Wohl aber gibt es einen zweiten aussichtsvollen Weg dafür, das Studium der Explosionserscheinungen. Wenn man Luft mit irgendeinem explosiven Gasgemenge innig mischt, so hat man es völlig in der Hand, durch Hervorrufen der Explosion die Luft ganz kurze Zeit auf eine hohe Temperatur zu bringen, so daß sich NO bilden kann, und infolge der plötzlichen Abkühlung kann das Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur unverändert analysiert werden. Die Zeit, während welcher das Gemenge auf der hohen Temperatur ist, währt so kurz, daß selbst bei diesen enormen Temperaturen sich das Gleichgewicht nicht herstellt; dafür ist aber auch die Abkühlung so rasch, daß eine bedeutende Verschiebung des Zustandes nicht eintritt.

Indem man die Gemenge variiert, kann man die Wärmemengen, die bei der Explosion auftreten, variieren und somit auch die Temperaturen. Dieselben kann man für verschiedene Gemenge von Knallgas und Luft aus den auftretenden Maximaldrucken bestimmen.¹

¹ Siehe Literatur bei A. LANGEN: Untersuchungen über die Drucke, welche bei Explosionen auftreten, Berlin 1903 bei Springer; besonders: R. BUNSEN, Ges. Abhlg. II, S. 386; Gas. Methoden, S. 72; BERTHELOT und VIELLE, *Ann.*

Macht man einen solchen Explosionsversuch, so sind in dem Ausdrucke für die bimolekulare Reaktion für eine bestimmte Temperatur, die man aus der Zusammensetzung des Gemenges kennt

$$2x_0 k = \frac{1}{t} \ln \frac{(x_1 - x_0)(x_2 + x_0)}{(x_1 + x_0)(x_2 - x_0)}$$

nun bekannt x_0 die Gleichgewichtskonzentration, die von Professor NERNST aus den BUNSENSCHEN Knallgasversuchen im Anschluß und durch Unterstützung der bei niedrigeren Temperaturen ermittelten Gleichgewichtswerte berechnet wurden, x_1 die Anfangskonzentration = 0, wenn man von Luft ausgeht; x_2 , die Konzentration des gebildeten NO, kann auf verschiedene Weise ermittelt werden. Bei den Versuchen, die Dr. FINCKH¹ im Göttinger physikochemischen Institut anstellte, und die der vorliegenden Berechnung zur Basis dienen, wurden in einem Quecksilbereudiometer bekannte Mengen Luft und Knallgas unter bekanntem Anfangsdruck über Quecksilber zur Explosion gebracht, das gebildete NO₂ durch eine dünne Schicht KOH, die sich über dem Quecksilber befand, absorbiert und aus der Volumabnahme der Luft x_2 bestimmt. Würde man nun noch t wissen, so könnte man k berechnen. Auf diese Weise wäre eine gewaltige Erweiterung des Untersuchungsgebietes bis in die höchsten Temperaturen gewonnen. t die Zeit, während der die Gasmasse auf der Explosionstemperatur sich befindet, ist aber nicht bekannt. Dagegen kann man, worauf mich Prof. NERNST aufmerksam machte, wenn man k die Zersetzungskonstante aus dem Verlaufe, den man bei früheren Temperaturen gefunden, für die Explosionstemperaturen berechnet und in obige Gleichung einsetzt, die t -Werte ermitteln. Dies ist nun in Tabelle 12 und 13 geschehen.

(S. Tabelle 12 u. 13, S. 270.)

Tabelle 12 gilt für 2580° absolut, Tabelle 13 für 2675° absolut. k_{2580} ergibt sich aus $\log k = AT + B$ zu $9.82 \cdot 10^{10}$, k_{2675} zu $3.57 \cdot 10^{11}$. x_0 die Gleichgewichtskonzentration des NO in Volumprozenten ist der NERNST'SCHEN Tabelle² entnommen.

Phys. Chem. V, 28 (1883), 289 f.; MALLARD und LE CHATELIER, *Ann. de Mines* VIII, 4, 296—376 und in jüngster Zeit W. NERNST, *Physikalisch-chemische Betrachtungen über den Verbrennungsprozefs in den Gasmotoren*, Berlin, J. Springer, 1905.

¹ Zur Ermittlung chemischer Gleichgewichte aus Explosionsvorgängen I, *Z. anorg. Chem.* 1905.

² l. c. S. 227.

Tabelle 12.

Explosionsversuche.

100 Vol. Luft + 95 Vol. Knallgas = 2580° abs. T.

$k = 9.82 \cdot 10^{10}$

$x_0 = 2.04.$

Nr.	P mm Hg	% NO	$t = \frac{1}{2x_0 k} \ln \frac{(x_1 - x_0)(x_2 + x_0)}{(x_1 + x_0)(x_2 - x_0)}$
1	458	ca. 0.37	0.00048 Sekunden
2	750	0.85	0.00062 „
3	1270	1.40	0.00070 „
4	1614	1.77	0.00087 „

Tabelle 13.

100 Vol. Luft + 120 Vol. Knallgas = 2675° abs. T.

$k = 3.57 \cdot 10^{11}$

$x_0 = 2.37.$

Nr.	P mm Hg	% NO	t
1	458	0.95	0.00027 Sekunden
2	750	1.84	0.00039 „

ad. Tabelle 12.

$$\frac{82.1 \cdot 2580}{2 \cdot 2.73 \cdot 20.4 \cdot 9.82 \cdot 10^{10} \cdot 0.4848} \log \frac{24.1}{16.7}.$$

ad. Tabelle 13.

$$\frac{82.1 \cdot 2675}{2 \cdot 2.50 \cdot 23.7 \cdot 3.57 \cdot 10^{11} \cdot 0.4848} \log \frac{33.2}{14.2}.$$

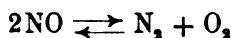
In der ersten Kolumne steht P der Anfangsdruck des Gemenges in Millimeter Quecksilber, in der zweiten die Volumprocente an gebildetem NO und in der dritten endlich der berechnete Ausdruck für t .

Während die Temperatur des explodierten Gasgemenges nur von der Zusammensetzung der Mischung abhängig ist und mit dem Anfangsdruck nicht variiert, ist t die Erhitzungszeit von P , dem Anfangsdruck abhängig.

Ich will nur noch kurz die Verwertung der FINCKHschen Zahlen bei der Berechnung der t -Werte illustrieren.

$$t = \frac{1}{2x_0 k} \ln \frac{(x_1 - x_0)(x_2 + x_0)}{(x_1 + x_0)(x_2 - x_0)}.$$

In dieser Gleichung bedeuten die verschiedenen x -Werte Konzentrationen in Molen pro Kubikzentimeter, bei der Versuchstemperatur und Versuchsdruck. Bei den Zahlen hinter \ln kommt es nicht darauf an, ob wir in Molen oder Volumprozenten bei Versuchstemperatur und Versuchsdruck oder bei irgendeiner anderen Temperatur und Druck rechnen, wenn nur bei allen x -Werten die gleichen Verhältnisse genommen werden. Fallen doch die Reduktionsfaktoren oben und unten fort. x_1 wurde also $= 0$ gesetzt, x_0 wurde einfach in Volumprozenten der NERNSTschen Tabelle entnommen; denn dieses x_0 ist die Gleichgewichtskonzentration von NO in Berührung mit atmosphärischer Luft bei bestimmter Temperatur. Dieses x_0 , in Volumprozenten ausgedrückt, ist vom Druck unabhängig, da bei der Reaktion



die Molekülzahl sich nicht ändert; daher können wir denselben x_0 -Wert für alle Drucke nehmen. x_2 ist ebenso in Volumprozenten ausgedrückt. Das x_0 vor dem \ln muß aber in Molen pro Kubikzentimeter ausgedrückt werden, da auch die Konstante k im selben Maße berechnet ist. Die Versuchstemperatur ist bekannt, der Versuchsdruck des NO aber ist, da dasselbe in Volumprozenten gemessen, gleich dem Versuchsdruck der Luft zu setzen und der letztere leicht zu berechnen.

Denn aus dem Mengenverhältnis zwischen Luft und Knallgas, sowie dem Anfangsdruck ergibt sich leicht der partielle Anfangsdruck der Luft. Aus diesem kann wiederum ebenso leicht, da das Volum bei der Explosion konstant gehalten wird, der Druck bei der konstanten Versuchstemperatur berechnet werden.

Nun weiß ich, daß bei 2580° $x_0 = 2.04$, daß also bei 2580° in 1 l Gasgemenge, gleichviel bei welchem Druck 20.4 ccm NO mit atmosphärischer Luft im Gleichgewicht sind. Daher kann man nach der Gasgleichung $p v = R T$ finden, wieviel Mole in diesen 20.4 ccm bei der Versuchstemperatur und dem Versuchsdruck vorhanden sind, d. h. aber, wieviel Mole NO im Gleichgewichte bei der Versuchstemperatur und Versuchsdruck pro 1 l oder durch 10^3 pro 1 ccm vorhanden sind.

Man sieht aus der Tabelle, daß mit wachsendem Anfangsdruck auch stets die Erhitzungszeit wächst. Die auf diese Weise berechneten Werte von t sind alle kleiner als $\frac{1}{1000}$ Sek. Da die Größenordnung dieser Zeiten mit anderen Erwägungen übereinstimmt,

so ist dadurch eine neue Stütze für den annähernden Verlauf der k -Werte gewonnen. Aus der Kleinheit dieser Zeiten ist es begreiflich, daß selbst bei so hohen Temperaturen die Gleichgewichte nicht erreicht werden.

Berechnung der absoluten Zersetzung-, resp. Bildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur.

Aus den Gleichungen

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a} \quad 1) \quad \text{resp.} \quad 2x_0 k = \frac{1}{t} \ln \frac{(x_1 - x_0)(x_2 + x_0)}{(x_1 + x_0)(x_2 - x_0)} \quad 2)$$

lassen sich nun auch in absolutem Maße die Zeiten berechnen, welche erforderlich sind, um die Anfangskonzentrationen des NO durch Zersetzung auf die Hälfte hinabzudrücken oder umgekehrt auch, die Zeiten, die erforderlich, um, wenn man von reiner Luft ausgeht, die Hälfte des jeweils bei den verschiedenen Temperaturen möglichen NO zu bilden. Man braucht bloß in Gleichung 1

$x = \frac{a}{2}$ zu setzen, um, da k bekannt, die erforderliche Zeit t zu berechnen; ebenso in Gleichung 2 bei der Zersetzung $x_2 = \frac{x_1}{2}$ oder bei der Bildung $x_1 = 0$, $x_2 = \frac{x_0}{2}$ zu setzen, um bei bekanntem k und x_0 die erforderlichen Zeiten zu finden. Dies ist nun für die Zersetzung in Tabelle 14, für die Bildung in Tabelle 15 geschehen.

Tabelle 14.

Zeiten in Minuten, die erforderlich, um reines NO von Atmosphärendruck auf die Hälfte zu zersetzen.

T° absolut	t'
900	$7.35 \cdot 10^8$
1100	$5.80 \cdot 10^2$
1300	$4.43 \cdot 10^1$
1500	3.30
1700	$2.47 \cdot 10^{-1}$
1900	$1.74 \cdot 10^{-2}$
2100	$1.21 \cdot 10^{-3}$
2300	$8.40 \cdot 10^{-5}$
2500	$5.76 \cdot 10^{-6}$
2700	$3.92 \cdot 10^{-7}$
2900	$3.35 \cdot 10^{-8}$
3100	$2.25 \cdot 10^{-9}$

Tabelle 15.

Zeiten in Minuten, die erforderlich, um in Luft von Atmosphärendruck die Hälfte des möglichen Stickoxyd zu bilden.

T° absolut	t'
1500	$1.81 \cdot 10^8$
1700	$5.90 \cdot 10^1$
1900	2.08
2100	$8.43 \cdot 10^{-2}$
2300	$3.75 \cdot 10^{-3}$
2500	$1.77 \cdot 10^{-4}$
2700	$8.75 \cdot 10^{-6}$
2900	$5.75 \cdot 10^{-7}$
3100	$3.10 \cdot 10^{-8}$

In der ersten Kolumne sind die absoluten Temperaturen von 200 zu 200°, in der zweiten die Zeiten in Minuten gegeben. Bis 1300° sind die Zahlen für die absolute Zersetzungsgeschwindigkeit in der Weise berechnet, daß in der Formel

$$t = \frac{1}{k} \frac{x}{(a-x)a}$$

$x = \frac{a}{2}$ gesetzt wird. Dann folgt

$$t = \frac{1}{k} \frac{\frac{a}{2}}{\frac{a}{2} \cdot a} = \frac{1}{ka}$$

Für a könnte bei allen Temperaturen, um vergleichbare Werte zu erzielen, dieselbe Konzentration, und zwar $a = \frac{1}{2.24 \cdot 10^4}$ gewählt werden, das ist also die Konzentration, die einem Idealgas bei 0° und Atmosphärendruck zukommt. Während dieser Reaktionszeit stünden die Gase dann natürlich bei den verschiedenen Temperaturen unter verschiedenen Drucken, stets sänke aber die gleiche Anfangskonzentration auf die Hälfte herab. Doch dürfte es anschaulicher und für die Anwendung wertvoller sein, nicht ein und dieselbe Anfangskonzentration bei allen Temperaturen, sondern ein und denselben Druck von einer Atmosphäre bei allen Temperaturen zu nehmen und dann die halbe Menge des NO sich zersetzen zu lassen. Dies ist auch bei der Berechnung geschehen.

Auch für die Temperaturen über 1300° ist die Formel für die unvollständige Reaktion der Berechnung zugrunde gelegt, da, wenn man Gas von Atmosphärendruck sich bis zur Hälfte zersetzen läßt, die Reaktion doch wesentlich nur in der Zersetzungsrichtung vor sich geht.

Die Berechnung der absoluten Bildungsgeschwindigkeit erfolgte in der Weise, daß in der Formel

$$t = \frac{1}{2x_0 k} \ln \frac{(x_1 - x_0)(x_2 + x_0)}{(x_1 + x_0)(x_2 - x_0)}$$

$x_1 = 0, x_2 = \frac{x_0}{2}$ gesetzt wurde; also $t = \frac{1}{2x_0 k} \ln 3$.

Unter x_0 aber verstehen wir stets die Gleichgewichtskonzentration bei der Versuchstemperatur und Atmosphärendruck. Also t sind die Zeiten, welche nötig sind, um bei den verschiedenen Temperaturen in atmosphärischer Luft die Hälfte des möglichen Stickoxyd unter Atmosphärendruck zu bilden. Diese Zeiten müssen bei verschiedenem Druck verschieden ausfallen.

Vergleicht man den Wert für 2900° (absolut) der Tabelle 15 mit dem Werte von 2600° C, den Prof. NERNST in seiner Arbeit¹ aus den Versuchen BUNSENS nach Diagrammen von LANGEN berechnet hat, so findet sich eine auffallende Differenz. Während sich aus der Tabelle der Wert $3.5 \cdot 10^{-5}$ Sekunden ergibt, folgt aus den LANGENSCHEN Diagrammen der Wert von ca. 0.018 Sekunden. Die Differenz könnte dadurch erklärt werden, daß die Explosionszeiten, die aus den Diagrammen von LANGEN abgelesen werden, zu groß sind, indem die Kurven keine dem Maximaldruck entsprechende Spitzen zeigen, die also nur geringe Dauer der Maximaltemperatur anzeigen würden, sondern abgeflacht sind, wodurch man unrichtigerweise auf eine Verlängerung der Reaktionszeit schließen würde, eine Annahme, die auch mit neueren noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen aus dem NERNSTschen Institut im Einklang steht.

Man sieht aus Tabelle 14, wie ungeheuer die Zeiten, in der die Hälfte des NO sich zersetzt, mit der Temperatur schwanken, daß bei 900 (abs.) die erforderliche Zeit ca. 10^{13} mal größer als bei 3100° abs. ist.

Man sieht, wie bei den Temperaturen, die den Explosionsversuchen entsprechen, in so kleinen Zeiten wie 1.10^{-5} Sekunden bereits die Hälfte zersetzt ist. Und doch sind diese kaum mehr

¹ *Göttinger Nachrichten* 1904, Heft 4.

vorstellbaren Geschwindigkeiten noch vielleicht groß gegen die Geschwindigkeiten, mit denen die Ionen gegenseitig reagieren.

Zusammenfassung.

Wenn wir die vorliegende Untersuchung kurz zusammenfassen, so ergeben sich etwa folgende Resultate:

1. In dem ganzen untersuchten Temperaturintervall von 650 bis 1750° erweist sich die Reaktion



als bimolekular in beiden Richtungen.

2. Die Abhängigkeit der Zersetzungskonstante k von der Temperatur läßt sich durch das obige Temperaturgebiet durch die Gleichung

$$\log k = AT + B$$

ausdrücken, der ein Ansatzglied $-\frac{C}{T}$ beigefügt werden muß, das aber bei hohen Temperaturen ohne Einfluss ist. Durch die Gleichung

$$\log k = -\frac{A}{T} + B,$$

die sich bei tiefen Temperaturen bewährt, läßt sich der Verlauf der k -Werte nicht darstellen.

3. NO zersetzt sich entgegen der früheren Anschauung noch bei Temperaturen weit unter 1200° in meßbaren Zeiten, was bis 670° verfolgt wurde.

4. Bei 1600° ergab sich eine vollkommene Bestätigung der NERNSTschen Gleichgewichtskonzentration des NO bei Gegenwart von atmosphärischer Luft zu 0.42 Volumprozenten. Bei 1750° wurde die Gleichgewichtskonzentration zwischen die Grenzen 0.8 und 0.52 Volumprocente eingeschlossen.

5. Durch die Kenntnis der k -Werte aus $\log k = AT + B$ war die Berechnung der Erhitzungszeit bei Explosionen von Knallgas mit Luft ermöglicht, die sich von der Größenordnung 10^{-4} Sekunden bei 2580° und 2675° unter Atmosphärendruck ergab.

6. Es konnten die Zeiten berechnet werden, die erforderlich sind, um NO von Atmosphärendruck auf die Hälfte zu zersetzen. In dem Intervall von 900° abs., der niedrigsten Temperatur, die gemessen wurde, bis zu 3200°, der höchsten Temperatur der BUNSEN-

schen Knallgasversuche, werden diese Zeiten ca. 1 Billion Mal kleiner; während die Zeiten, die erforderlich, um in Luft von Atmosphärendruck die Hälfte des möglichen NO zu bilden, bereits von 1500—3200° diese Variation zeigen.

7. Es wurde schliesslich noch die katalytische Einwirkung des Platins, die mit steigender Temperatur nachlässt, ebenso wie die des Iridiums konstatiert.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. NERNST meinen ergebensten Dank aussprechen für die Anregung bei vorliegender Arbeit, die Einführung in die Methoden der Gaskinetik sowie für die Überlassung der kostbaren Apparate.

Berlin, Phys.-chem. Institut der Universität, 7. März 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. März 1906.

Über die Titerstellung von Jod- bzw. Thiosulfatlösungen.

Von

G. BRUHNS.

Vor kurzem hat METZL¹ eine Abhandlung über eine neue Modifikation der Titerstellung von Jodlösungen veröffentlicht, worin er die Anwendung des reinen Brechweinsteins für diesen Zweck empfiehlt und eingangs die besonderen Eigentümlichkeiten aller anderen bisher für den genannten Zweck verwendeten Substanzen beleuchtet.

Hierbei findet selbstverständlich auch die alte, vielfach angewandte Titerstellung nach VOLHARD² mit Kaliumbichromat in saurer Lösung Erwähnung, ebenso wird der Vorschlag von CRISMER³ zur Verwendung von Kaliumchromat angeführt.

METZL wendet jedoch gegen die Benutzung chromsaurer Salze zu diesem Zwecke ein, daß „nach Beobachtungen von ZULKOWSKY⁴ die Reaktion zwischen Chromsäure und Jodwasserstoff nur in konzentrierter Lösung vollständig ist und selbst dann erst in einer viertel bis halben Stunde; außerdem resultiert beim Titrieren mit Thiosulfat eine blaugrüne Lösung von Chromoxydsalzen, deren Farbe das Erkennen der Endreaktion erschwert“.

Diese Stelle des METZLSchen Aufsatzes deckt sich fast wörtlich mit den Bemerkungen, welche TOPF⁵ in seiner ausgezeichneten Abhandlung „Jodometrische Studien“ an die Verwendung von Chromaten zur Titerstellung knüpft, und man darf daher annehmen, daß METZL dieses Urteil von TOPF übernommen hat.

¹ *Z. anorg. Chem.* 48, 156—161.

² *Ann. Chem.* 198, 349.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1884, 642.

⁴ *Journ. prakt. Chem.* 103, 351—368.

⁵ *Zeitschr. analyt. Chem.* 26 (1887), 189.

Im Interesse aller derjenigen, welche sich seit vielen Jahren ohne Bedenken des Kaliumbichromats zur genauen Titerstellung von Natriumthiosulfat bedient haben, glaube ich es nicht unterlassen zu sollen, hier ausdrücklich darauf hinzuweisen, daß TOPF (und mit ihm also METZL) sich bezüglich der von ZULKOWSKY veröffentlichten Erfahrungen mit dem Kaliumbichromat in einem Irrtum befindet, da er aus der ZULKOWSKYSCHEN Abhandlung etwas herausgelesen hat, was nicht darin steht.

ZULKOWSKY arbeitete mit n./10-Lösungen von Kaliumbichromat und Natriumthiosulfat und fand:

1. daß in konzentrierten Lösungen die Reaktion schnell, fast momentan vor sich geht und daher keine Nachbläuung der entstandenen, mit Thiosulfat titrierten Jodlösungen eintritt, und

2. daß in verdünnten Lösungen eine viertel bis halbe Stunde nach der Ansäuerung gewartet werden muß, wenn die Thiosulfatzahlen vollständig sein sollen und eine Nachbläuung nicht eintreten soll.

Dies ist etwas ganz anderes, als was TOPF und METZL sagen. Tatsächlich ist in beiden Fällen die Reaktion vollständig, und es bleibt keine Spur von Chromsäure unzersetzt in der Flüssigkeit zurück, wie ich aus vielfacher Erfahrung durch Vergleichung des Bichromattiters mit dem durch Permanganatlösung und Jodkalium ermittelten Titer versichern kann.

Die von ZULKOWSKY mitgeteilten Beobachtungen erwiesen sich auch im übrigen bei der Nachprüfung, bzw. gegenüber Erfahrungen, welche ich ohne direkte Kenntnis seiner erwähnten Abhandlung seit Jahren gesammelt habe, als durchaus mit den meinigen übereinstimmend.

So erwähnt er, daß Salzsäure sich zum Ansäuern gut eigene und sogar etwas zu hohe Werte unter Zugrundelegung der Atomgewichte Cr = 52.48 und K = 39.11 (sowie O = 16, wie die Kontrolle seiner Rechnung zeigt) ergebe. Was diese zu hohen Zahlen anlangt, so sind sie uns heute leicht erklärlich, da das Atomgewicht des Chroms nach den internationalen Vereinbarungen für 1906 nur 52.1 beträgt, wonach die n./10-Lösung des Kaliumbichromats (mit K = 39.15) nicht mehr, wie ZULKOWSKY berechnet, 4.9196 g des Salzes, sondern nur 4.9083 g enthalten muß. Diese Abweichung wird bei genauen Titrierungen sehr wohl bemerkbar, da sie 0.11 ccm auf 50 ccm gleichkommt.

Der springende Punkt liegt nun darin, daß die Salzsäure nicht

allein von ZULKOWSKY anscheinend in etwas größerer Menge als die Schwefelsäure bei dem Ansäuern zugesetzt wurde, sondern daß sie auch die Zersetzung der Chromsäure, wie aus Analogien geschlossen werden darf, etwas energischer als Schwefelsäure bewirkt. Die mit letzterer von ZULKOWSKY erhaltenen Zahlen mögen also tatsächlich nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse etwas zu niedrige gewesen sein; sie würden jedoch nach meinen Erfahrungen ebenfalls der Theorie entsprochen haben, wenn etwas länger mit der Titration gewartet wird oder, bei der angegebenen Wartezeit von einer viertel bis halben Stunde, etwas stärker mit Schwefelsäure angesäuert wird, und wenn etwas mehr Jodkalium, von welchem ZULKOWSKY kaum mehr als die berechnete Menge anwandte, hinzugefügt wird.

Wird reichlich Salzsäure benutzt, so genießt man ferner den Vorteil, daß die entstehende Chromchloridlösung nicht blau, sondern grün gefärbt ist, wodurch die kleine Unbequemlichkeit, daß man den Endpunkt der Titrierung nicht absolut scharf erkennen kann, auch noch behoben wird. Eine zersetzende Wirkung der Salzsäure auf das Natriumthiosulfat ist so lange nicht zu befürchten, als man darauf achtet, daß nicht dem Gefäße, in welchem das Gemisch stehen gelassen und die Titration ausgeführt wird, kleine Mengen unverdünnter Säure an den Wandungen noch anhaften.

Am besten eignet sich für die ganze Operation eine Stöpsel- flasche aus farblosem Glase von 250—300 ccm Inhalt, in welche man z. B. für die Einstellung von n./10-Thiosulfatlösung (24.8 g des Salzes im Liter) zweckmäßig 1 g festes Jodkalium, dann 20 ccm der Kaliumbichromatlösung und 5 ccm konzentrierte Salzsäure einbringt. Durch geringes Schwenken vermischt man und säubert die Wandungen durch etwa 100 ccm vorsichtig nachgegossenes Wasser, welches sich vorteilhaft über der Mischung lagert. Der Stopfen wird sofort aufgesetzt und die Flasche eine halbe Stunde an einen dunkeln Platz gestellt. Dann titriert man, indem man zuerst den Stopfen mit einigen Tropfen Thiosulfatlösung benetzt und wieder (in die Flasche hinein) mit Wasser abspritzt. Es geschieht dies, weil das stets spurenweise verdunstende Jod sich besonders leicht an die raue Schlifffläche ansetzt. Der Stopfen wird beiseite gelegt, und nun läßt man die Thiosulfatlösung unter stetem Umschwenken der Flasche an deren Wandungen langsam hinunterfließen, bis die Farbe der Mischung hellgelb geworden ist. Dann wird unter Zusatz von löslicher Stärke oder Jodzinkstärkeflüssigkeit zu Ende

titriert, bis die Farbe in reines Grün umschlägt, was nicht schwer zu erkennen ist, selbst bei künstlicher Beleuchtung. Gegen Schluss wird man vorsichtshalber die Wandungen mit Wasser von anhängendem Thiosulfat säubern und zuletzt unter Aufsetzung des Stopfens umschütteln, wobei sich in der Regel zeigt, daß Spuren von Jod, welche immer noch in Dampfform über der Flüssigkeit schweben, eine Nachbläuung derselben bewirken. Erst wenn diese Erscheinung durch erneuten Zusatz einer sehr geringen Menge von Thiosulfatlösung behoben ist, darf die Titration als beendet angesehen werden.

Die auf diese Weise erzielten Resultate sind äußerst scharf und übereinstimmend, so daß meines Erachtens alle, auch die weitestgehenden Ansprüche durch diese Methode der Titerstellung befriedigt werden. Die Eigenschaften des Kaliumbichromats im festen Zustande bezüglich Reinheit und Luftbeständigkeit (es ist wasserfrei, und selbst das feinste Pulver scheint nicht Wasser anzuziehen, da es auf 100° erhitzt, keine Gewichtsabnahme zeigt) sind so vorzüglich, daß es ohne weiteres zur Herstellung der Normallösung abgewogen werden kann. Sollte man befürchten, daß durch Verunreinigung des Wassers oder durch im Laufe längerer Aufbewahrung und Benutzung der Lösung hineingeratenden organischen Staub eine Abnahme der Oxydationskraft durch Reduktion von Chromsäure entstehen könnte, was ich aber bisher noch nicht beobachten konnte, so bliebe der Ausweg, das gelöste Bichromat durch reines Kalihydrat, durch Natriumbikarbonat oder ähnlich wirkende Stoffe in Monochromat umzuwandeln, wodurch die Gefahr durch festere Bindung der Chromsäure an das Alkali entschieden vermindert wird. Dies kommt natürlich nicht dem Vorschlage CRISWERS (l. c.) gleich, wonach direkt Kaliumchromat abgewogen werden soll. Meines Erachtens wird man chemisch reines Kaliumbichromat viel leichter als chemisch reines Kaliumchromat erhalten oder selbst darstellen können.

Die von METZL vorgeschlagene Verwendung von Brechweinstein zur Titerstellung von Natriumthiosulfatlösung ist, nach seinen eigenen Angaben zu urteilen, viel umständlicher als die Einstellung mit Kaliumbichromat. Sonderbar berührt es, daß METZL die von ihm vorher verworfene Chromattitrierung als Maßstab zur Beurteilung der Brechweinsteinmethode heranzieht.

Will man die Wartezeit bei der Chromattitrierung als zu lästig absolut umgehen, so gibt es ein sehr naheliegendes und doch merk-

würdigerweise (außer von VOLHARD, l. c.) noch nie benutztes Titerstellungsmittel: die Kaliumpermanganatlösung. Wohl in jedem Laboratorium ist eine seit längerer Zeit hergestellte Permanganatlösung vorrätig, aus der sich durch Vermischen mit Jodkalium und Schwefelsäure oder Salzsäure sofort eine genau äquivalente Menge Jod ausscheiden läßt, und die ihrerseits leicht und äußerst genau gegen abgewogene Oxalsäure oder ein passendes Oxalat eingestellt werden kann. Auch sind Permanganatlösungen in der gewöhnlich verwendeten Stärke von n./10-Lösungen bis n./100-Lösungen entgegen der allgemeinen Ansicht nach meinen sechsjährigen eingehenden Untersuchungen vollkommen titerfest, nachdem sie nur in den ersten Tagen nach der Bereitung eine offenbar durch die organischen Substanzen des destillierten Wassers verursachte Titerverminderung erlitten haben.

Ich habe unzählige Male, um mich von der unbedingten Zuverlässigkeit dieser meiner Angabe zu überzeugen, ältere Permanganatlösungen mit frisch abgewogener Oxalsäure und gleichzeitig unter Zusatz von Jodkalium mit Thiosulfatlösungen, die ihrerseits wieder mit Kaliumbichromat eingestellt waren, titriert und ohne Ausnahme die beste Übereinstimmung gefunden.

Gibt man also den Aberglauben an die unbegrenzte Veränderlichkeit der Permanganatlösungen auf, so ist das bequemste Mittel zur Einstellung von Thiosulfatlösungen ohne Zweifel eine Chamäleonlösung von bekanntem Gehalte, die man vorrätig hält und auch zu den verschiedensten anderen Zwecken benutzt.

Auf eine Vorsicht will ich jedoch nicht versäumen, hier nochmals — denn ZULKOWSKY hat es ebenfalls 1868 schon getan — besonders hinzuweisen. Chromsäure und Permangansäure wirken auch direkt auf Thiosulfate ein, aber in einem anderen Oxydationsverhältnis als durch die Vermittelung von Jod; es entsteht dann nicht Tetrathionsäure, sondern Schwefelsäure. Verläuft diese Reaktion also bei mangelhafter Beobachtung der Vorschriften neben der Jodreaktion, so wird das Resultat falsch, und zwar der gefundene Titer der Thiosulfatlösung zu hoch ausfallen. Es muß daher „als oberster Grundsatz gelten, mit der Titrierung nicht eher zu beginnen, bevor alle Chromsäure reduziert ist“ (ZULKOWSKY), bzw. bis der Permanganatlösung so viel Säure und Jodkalium hinzugefügt wurde, daß eine klare, dunkelbraune Flüssigkeit ohne Mangansuperoxydflocken oder ausgeschiedene Jodkristalle entstanden ist.

Bei der Chromatlösung ist man auf die Innehaltung der hier-

für erfahrungsgemäß ausreichenden Zeitdauer angewiesen, da ein anderes Merkmal für die Beendigung der Reaktion fehlt. Somit bietet die Permanganatlösung auch in dieser Richtung einen Vorzug, da sie dem Auge ein untrügliches Zeichen für die richtige Ausführung der Bestimmung liefert.

Ferner versteht es sich von selbst, daß bei einer etwaigen Übertitrierung mit Thiosulfat die Rücktitrierung durch Zufügung von Bichromat- oder Permanganatlösung nicht zulässig ist, da diese hierbei auf das Thiosulfat direkt einwirken würden. Aber auch das bei der Jodtitrierung entstehende Tetrathionat unterliegt durch Chromsäure und Permangansäure einer weiteren Oxydation, und somit ist es erforderlich, die Gefäße, in welchen Jodtitrierungen ausgeführt worden sind, sorgfältig zu reinigen, bevor wieder Chromat- oder Permanganatlösung hineinpipettiert wird. Pipetten, in welchen Permanganatlösung abgemessen werden soll, sind stets (auch wenn sie schon zu diesem Zwecke vorher gedient haben) unmittelbar vor der Abmessung zweimal mit der Permanganatlösung auszuspülen, anderenfalls macht sich bei der außerordentlichen Schärfe der Jodreaktion die Reduktion durch den Staub der Luft bemerkbar.

Als Beispiel hierfür seien die Jodtitrierungen von je 10 ccm n./10-Permanganatlösung angeführt. Jedesmal wurde die Pipette nach der Abmessung äußerlich mit einem reinen Lederläppchen abgetrocknet, wagrecht hingelegt und die Sangmündung mit einem engen Proberöhrchen geschlossen. Jede Bestimmung dauerte etwa 15 Minuten, so lange lag also die Pipette in diesem Zustande. Der in der Pipettenspitze befindliche Tropfen wurde vor dem Wiedergebrauch in das Lederläppchen abgestrichen. Bei den Titrierungen A wurde nun die Pipette einmal oder zweimal unmittelbar vor der Abmessung mit der Lösung ausgespült, bei den Titrierungen B wurde dies unterlassen. Das mit Jodkalium und Schwefelsäure aus je 10 ccm n./10-Permanganatlösung ausgeschiedene Jod verbrauchte:

A	19.91	19.91	19.90	19.92	19.91	19.91	im Mittel	19.910
B	19.89	19.87	19.87	19.86	19.88	19.87	im Mittel	19.873

cbm n./20-Natriumthiosulfatlösung. Die kleine Vernachlässigung hatte also einen Fehler von 0.037 ccm auf 19.90 ccm, d. h. 0.19 % des Wertes zur Folge.

Schließlich möchte ich noch erwähnen, daß ich durch Ausarbeitung einer titrimetrischen Methode zur Bestimmung kleiner

Mengen von Schwefelsäure mittels Baryumchromat, wobei ein äquivalenter Austausch zwischen den beiden Säuren stattfindet, noch auf ganz anderem Wege einen Beweis dafür geliefert zu haben glaube, daß die Titerstellung von Thiosulfatlösungen mittels Chromaten zu theoretisch richtigen Resultaten führt. Gleichgültig nämlich, wie die benutzte Thiosulfatlösung bei diesem Verfahren, welches demnächst an anderem Orte veröffentlicht werden wird, festgestellt wurde, so ergibt doch die Titrierung der an Stelle genau bekannter Schwefelsäuremengen ausgeschiedenen Chromsäure stets der Rechnung entsprechende Zahlen. Da es sich hierbei vorzugsweise um die stärksten Verdünnungen handelt (z. B. zur Bestimmung der Schwefelsäure in natürlichen Wässern u. dergl.), so geht daraus hervor, daß selbst sehr verdünnte Lösungen von Chromsäure sich mit Jodkalium und Salzsäure vollständig zersetzen lassen.

Charlottenburg, den 12. März 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. März 1906.

Über die Deduktion der stöchiometrischen Gesetze.

Von

CARL BENEDICKS.

Mit 1 Figur im Text.

Die FARADAY-Vorlesung „Elemente und Verbindungen“, die Professor OSTWALD¹ vor 2 Jahren in der Royal Institution zu London hielt, besitzt in hohem Grade das grofse Verdienst eines Vortrages: zu näherem Nachdenken anzuregen. Auch sind Meinungsäußerungen über den Inhalt dieses Vortrages nicht ausgeblieben: bei der Wiederholung desselben auf der Versammlung der Bunsen-Gesellschaft zu Bonn² wurden einige Einwände erhoben, die bei der späteren Veröffentlichung des Vortrages³ zu einem Zusatz Anlaß gegeben haben. Kurze kritisierende Bemerkungen liegen von CANNIZZARO⁴ und L. HENRY⁵ vor, eine eingehendere Analyse hat NASINI⁶ gegeben.

Nachdem die genannten Forscher sich zu der Frage geäußert haben, möchte es unnötig erscheinen, mit weiteren Äußerungen hervortreten, aber in Anbetracht der grofsen und allgemeinen Bedeutung des Gegenstandes — OSTWALD gibt an, auf Grund der chemischen Dynamik sei es möglich, ohne weitere Voraussetzungen die stöchiometrischen Grundgesetze abzuleiten — sei es mir hier erlaubt, einige Betrachtungen bezüglich dieser Frage anzustellen.

¹ *J. Chem. Soc. London* 85 (1904), 506; *Chem. News* 89 (1904), 220.

² *Zeitschr. f. Elektrochem.* 10 (1904), 572.

³ *Elemente und Verbindungen.* Leipzig, Veit u. Comp., 1904; *Journ. chim. phys.* 2 (1904), 377.

⁴ *Rendiconti della Società chimica di Roma* 2 (1904), 128.

⁵ *Bull. Acad. roy. Belgique* 1904, 975.

⁶ *Memorie della R. Accad. dei Lincei* [5] 5 (1905), 119. (Ref.: *Phys. Chem. Centrbl.* 2 (1905), 516.)

I.

Das Problem, das uns beschäftigt, kann in Kürze folgendermaßen formuliert werden:

Gegeben ist: eine Reihe chemischer Erfahrungen, die man seit langem in drei „stöchiometrischen Gesetzen“ zu resümieren für geeignet befunden hat: dem Gesetz der konstanten Zusammensetzung, dem Gesetz der Verbindungsgewichte und dem Gesetz der multiplen Proportionen.

Gesucht wird: ausgehend von der einen oder anderen Voraussetzung, diese rein empirischen Gesetze theoretisch zu deduzieren.

Die Voraussetzungen, die für eine solche Deduktion in Frage kommen können, müssen entweder 1. von spezieller, sei es auch hypothetischer, aber einfacher und handlicher Natur sein — wie die Atomhypothese, oder 2. sich auf eine chemische Erfahrung gründen, die, soweit wir finden können, unabhängig ist von der chemischen Erfahrung, die bereits in den stöchiometrischen Grundgesetzen resümiert worden ist; oder schliesslich 3. von einer solchen allgemeinen Natur sein, daß ihre Richtigkeit auf anderen Wissenschaftsgebieten anerkannt ist.

Dagegen kann nicht — dies ist besonders zu betonen — als Voraussetzung für die Deduktion eine chemische Erfahrung angewendet werden, die bereits in den stöchiometrischen Gesetzen resümiert worden ist oder damit in engem Zusammenhang steht, denn das würde einen Circulus vitiosus bedeuten.

In die erste Kategorie anwendbarer Voraussetzungen fällt, wie erwähnt, die Atomhypothese. Auf keine direkte Erfahrung gestützt, hat sie ja ihre hauptsächlichste Existenzberechtigung in dem außerordentlich großen Nutzen, den sie der Chemie in vielen Hinsichten gebracht hat und noch bringt; die stöchiometrischen Gesetze lassen sich ja mit Leichtigkeit aus der Atomhypothese deduzieren.¹

Das im Wesen der Wissenschaft begründete Streben, soweit als möglich alle hypothetischen Begriffe auszuschließen, hat es

¹ Es liegt offenbar ein völliges Mißverständnis vor, wenn CANNIZZARO und mit ihm L. HENRY OSTWALD die Behauptung zuschreiben, die stöchiometrischen Gesetze seien nur mit Hilfe der Atomhypothese erhalten worden. Diese Gesetze sind ja völlig empirisch und unabhängig von speziellen Hypothesen, etwas anderes kann niemand behaupten; was OSTWALD mit Recht betont, ist, daß ihre theoretische Deduktion bisher nur mit Hilfe der Atomhypothese möglich gewesen.

natürlich bewirkt, daß man lange versucht hat, die Notwendigkeit der stöchiometrischen Gesetze aus Voraussetzungen allgemeiner Natur (der dritten Kategorie) zu deduzieren. Dies ist jedoch, wie OSTWALD¹ hervorhebt, völlig vergeblich gewesen, und er sucht daher nun die Deduktion auf Voraussetzungen zu gründen, die der obenerwähnten zweiten Kategorie angehören, wie das mit der chemischen Dynamik der Fall ist. Gelingt die Deduktion, so würde sie ja auch in diesem Fall einen wesentlichen Fortschritt bedeuten. Es sei betont, daß hiermit keineswegs die Atomtheorie überhaupt überflüssig gemacht werden würde — man hat ohne Recht diese Behauptung in OSTWALDs Vortrag hineinlegen wollen —, denn diese verbreitet Klarheit über ein weit ausgedehnteres Gebiet, als die drei stöchiometrischen Gesetze es umfassen. Die Frage nach der Entbehrlichkeit der Atomhypothese überhaupt ist ein späteres Glied der Entwicklung, noch handelt es sich vorläufig, wie das Problem formuliert worden, nur um ihre Entbehrlichkeit für die Deduktion der stöchiometrischen Gesetze.

II.

Was zunächst das Gesetz der konstanten Proportionen betrifft, so sucht OSTWALD ihre Notwendigkeit durch eine längere Betrachtung zu deduzieren, die sich auf die Begriffe des Gleichgewichts, der Phase und der Hylotropie, auf die Zusammensetzbarkeit von Lösungen usw. gründet. Es liegt nicht innerhalb des Zweckes dieses Zeilen, die genannte Betrachtung, die mehrere Punkte von bedeutendem Interesse aufweist, näher zu prüfen, um so mehr, als ich dem Endergebnis zustimmen muß: „die Art, wie man experimentell ein chemisches Individuum herstellt, bringt die Konstanz der Zusammensetzung mit Notwendigkeit mit sich“.

Demgegenüber hat NASINI² angemerkt, daß die Definition des chemischen Individuums, die OSTWALD anwendet (ein chemisches Individuum liegt vor, wenn ein Körper über ein endliches Gebiet von Temperaturen und Drucken „hylotrope“³ Phasen bildet), nicht korrekt ist, denn sie läßt sich auch auf eine homogene Mischung optischer Antipoden anwenden. Wenn auch diese Anmerkung an

¹ Elem. u. Verb., S. 9.

² Vergl. das Referat in *Phys. Chem. Centrbl.* 2 (1905), 516.

³ Unter hylotropen Phasen versteht OSTWALD solche (z. B. reines Wasser und Wasserdampf), deren Eigenschaften sich nicht verändern, wenn ein größerer oder geringerer Teil der einen in die andere übergeht.

sich berechtigt ist, muß man doch zugeben, daß sie hier ohne Bedeutung ist, wo es sich um die stöchiometrischen Gesetze handelt, denn diese stehen ganz außerhalb des Begriffes der optischen Antipoden.

Größere Bedeutung ist der Bemerkung NASINIS zuzuerkennen, daß in dem Begriffe der Hylotropie bereits der Begriff unveränderlicher Verhältnisse liegt. Diese Bemerkung berührt sich eng mit einem Einwande, zu dem man meines Erachtens leicht hingeführt wird: OSTWALDS Darstellung hat den Charakter einer Demonstration, nicht einer Deduktion. Um dieses näher zu beleuchten, seien folgende Betrachtungen erlaubt.

Voraussetzung für alle chemische Forschung ist, daß man zwei Körper als dasselbe „chemische Individuum“ identifizieren zu können glaubt. Dies schließt ja in sich, daß man mehrere verschiedene Eigenschaften untersucht, sie gleich gefunden hat, und daraus auf dem Wege der Induktion schließt, daß alle Eigenschaften der beiden Körper gleich sind.

Wenn ich also zwei Substanzen als „reines Wasser“ identifiziert habe, so ist es eine notwendige Folge dieses Identifizierungsprinzipes, daß ich z. B. finden muß, daß die beiden Substanzen bei derselben Temperatur und demselben Druck dasselbe spezifische Gewicht haben, Dampf von demselben Druck geben usw., d. h. daß alle Eigenschaften, die ich untersuche, sich als gleich erweisen müssen. Demnach auch z. B. die Eigenschaft, von einer bestimmten Elektrizitätsmenge in zwei Gase mit bestimmtem Gewichtsverhältnis zerteilt zu werden, oder andere Eigenschaften, auf die man die Angabe der chemischen Zusammensetzung der Substanz gründet.

Als chemisches Individuum bezeichnen wir eine Substanz nur, sofern wir in verschieden behandelten Proben derselben keine einzige abweichende Eigenschaft haben feststellen können — ob nun diese Eigenschaft die Substanz an sich (physikalisch) betrifft oder sich auf das Verhalten gegenüber fremden Stoffen (chemisch) bezieht.

Dieses Verhältnis möge durch ein mehr augenscheinliches Beispiel veranschaulicht werden, wenn es auch nicht der Chemie angehört. Angenommen, ich glaube zwei Gegenstände, sagen wir zwei Gaslaternen, für identisch erklären zu können. Ich habe die Gleichheit in mehreren Beziehungen, wie Länge und anderen Dimensionen, Gewicht usw. usw. festgestellt und glaube hieraus den Schluß ziehen zu können, daß sie identisch sind. Eine notwendige Folge hiervon

ist dann z. B. auch, daß ein konstantes Gewichtsverhältnis zwischen der Glasmasse der Scheiben und dem Eisen des Gestelles statthaben muß. Finde ich bei einer Kontrolle, daß dieses nicht bei den beiden Exemplaren der Fall ist, so zeigt dies nur, daß es unberechtigt gewesen, sie zu identifizieren; die Möglichkeit für einen solchen abweichenden Befund liegt nur darin, daß nicht genügend viele Eigenschaften zum Zweck der Identifizierung untersucht worden sind.

Es erscheint mir unnötig, näher auf diesen Punkt einzugehen, da das Resultat in jedem Falle gleichartig mit dem ist, das aus OSTWALDS eingehenden Überlegungen hervorgeht, daß nämlich konstante Zusammensetzung eine notwendige Eigenschaft bei Körpern ist, damit die Experimentalkunst sie als dasselbe chemische Individuum soll identifizieren können.

Die Atomtheorie ist daher, wie OSTWALD angibt, vollständig entbehrlich, um die experimentelle Notwendigkeit des Gesetzes der konstanten Zusammensetzung einzusehen; dieses dürfte in der Tat zunächst als eine Art Definition zu betrachten sein. Eine direkte Erklärung für die Existenz konstanter Zusammensetzung ist ja doch hiermit keineswegs gegeben.

III.

Um aus dem Gesetz der konstanten Proportionen das der Verbindungsgewichte abzuleiten, verfährt OSTWALD auf folgende Weise. Drei Elemente A , B und C werden als gegeben gedacht, welche sowohl paarweise untereinander zu binären Verbindungen, wie auch zu einer Verbindung ABC zusammentreten können, welche letztere der Einfachheit wegen als die einzig existierende Verbindung von A , B und C angenommen wird. Zunächst wird die Verbindung AB hergestellt, in welcher nach dem Vorhergehenden ein konstantes Gewichtsverhältnis zwischen A und B herrscht. Sodann wird AB mit C verbunden, so daß wir die Verbindung ABC erhalten; „zwischen beiden muß wieder ein ganz bestimmtes Gewichtsverhältnis bestehen, und setzen wir A gleich der Einheit, so haben wir für B und C gewisse Zahlen, die wir ihre Verbindungsgewichte in bezug auf A nennen können.“ Geht man statt dessen davon aus, daß man A mit C verbindet, so daß AC erhalten wird, so gilt das Gesetz der konstanten Proportionen auch hier; aus AC und B wird die ternäre Verbindung ACB hergestellt, die nach der

Annahme mit ABC identisch ist und daher die Elemente in denselben Proportionen enthalten muß. „Hieraus folgt, daß AC nicht beliebig zusammengesetzt sein kann, sondern die Elemente A und C in demselben Verhältnis enthalten muß, wie sie sich aus der Synthese von ABC mittels AB und C ergeben haben. Man kann, mit anderen Worten aus den beiden Bestimmungen der Verhältnisse $A:B$ und $AB:C$ das Verhältnis in der noch nicht untersuchten Verbindung AC vorausberechnen, und ebenso das Verhältnis der unbekanntem Verbindung BC , indem man jedem der Elemente ein bestimmtes, etwa auf A als Einheit bezogenes Verbindungsgewicht zuschreibt. Die auf A bezogenen Verbindungsgewichte haben auch für solche Verbindungen Geltung, in denen A nicht vorkommt. Dies aber ist nichts anderes als das Gesetz der Verbindungsgewichte.“

Was man gegen dieses Raisonement einzuwenden hat, ist, daß in ihm nicht bewiesen worden ist, daß das Gewichtsverhältnis $A:B$ in der Verbindung AB dasselbe ist wie in der Verbindung ABC , oder mit anderen Worten, daß das Gewichtsverhältnis $A:B$ durch die Gegenwart eines fremden Stoffes C nicht beeinflusst wird. A priori ließe es sich sehr wohl denken, daß ein solcher Einfluss existierte.

In einem Zusatz zu seinem Vortrage sucht OSTWALD einen derartigen Einwand durch den Hinweis darauf zurückzuweisen, daß der Beweis hierfür in der experimentellen Tatsache läge, daß eine chemische Verbindung AB sich in der fraglichen Beziehung wie ein unzusammengesetztes Element verhält. Weil ein Element A „unverändert“ sich mit C zu AC verbindet, muß, meint OSTWALD, da ein prinzipieller Unterschied nach seiner Darstellung zwischen einer Verbindung und einem Element nicht besteht, auch AB unverändert sich mit C zu ABC verbinden, ohne daß ein Rest von A oder B abgeschieden würde.

Hiergegen ist folgendes einzuwenden. Entweder wird diese experimentelle Tatsache auf eine mehr qualitative Weise genommen, als eine Erfahrung, daß eine chemische Verbindung AB im allgemeinen eine gewisse Stabilität hat wie ein Element; sie besitzt dann keine strenge Beweiskraft. Oder auch nimmt man diese experimentelle Tatsache als das Resultat einer detaillierten quantitativen Forschung; ohne weitere Auslegung findet man dann, daß wir die Summe von Wissen vor uns haben, die die empirische Grundlage der Stöchiometrie darstellt, und die wir aus logischen Gründen aus



der Deduktion ausschließen müssen. Es ist nämlich klar, daß wenn man behaupten kann, daß keine Reste von A oder B entstehen, wenn AB sich mit C zu ABC verbindet, dieses in den allermeisten Fällen eben darauf beruht, daß man AB und ABC analysiert hat und die Analysen ein konstantes Verhältnis $A:B$ in beiden Fällen ergeben haben.

Das Vorkommen eines eventuellen „Restes“ von A oder B , der ja durchaus nicht groß zu sein brauchte, würde wahrscheinlich in den meisten Fällen den Chemikern haben entgehen können, wie auch das oft äußerst geringe, aber doch faktische Vorhandensein der Dissoziationsprodukte einer Verbindung in den meisten Fällen nicht direkt nachgewiesen sein dürfte. In jedem Fall hätte OSTWALD zeigen müssen, daß unsere Kenntnis davon, daß derartige Reste nicht existieren, in irgendwie prinzipieller Weise sich von der Kenntnis der Fakta, die in den stöchiometrischen Gesetzen resümiert sind, unterscheidet. Da das nicht geschehen, ist der Hinweis auf eine logische Unvollständigkeit nicht unbefugt.

Der größeren Anschaulichkeit halber hat OSTWALD selbst auf den engen Zusammenhang zwischen seinem Raisonement in diesem Punkt und JEREMIAS BENJAMIN RICHTERS über ein Jahrhundert älterem hingewiesen: „RICHTER hat bekanntlich aus der Fortdauer der Neutralität bei der Wechselwirkung neutraler Salze den Schluss gezogen, daß bei dieser Wechselwirkung keiner der beiden Stoffe, aus denen man die beiden Neutralsalze bilden kann, nämlich weder Säure noch Basis im Überschusse entsteht, daß somit beide Stoffe sich nur nach bestimmten, nur von ihrer Natur abhängigen Maßzahlen miteinander zu Neutralsalzen vereinigen.“

In dieser scharfsinnigen Beobachtung RICHTERS hat man indessen ganz einfach ein typisches Beispiel für die Erfahrung, die der Abfassung der stöchiometrischen Gesetze zugrunde liegt; um das zu zeigen, brauche ich nur OSTWALD's eigene, eben in diesem Zusammenhang geäußerten Worte anzuführen, daß RICHTER mit dem erwähnten Verhältnis „das erste Beispiel des Gesetzes der Verbindungsgewichte entdeckt hat“.¹

OSTWALD sucht ferner seine Betrachtung durch ein Beispiel aus der theoretischen Kristallographie zu erläutern: aus dem Gesetz der Zonen, als erfahrungsmäßig gegeben, kann man, wie bekannt,

¹ Elem. u. Verb., S. 46.

das Gesetz der rationalen Achsenschnitte als geometrische Notwendigkeit ableiten. Dies ist ja unbestreitbar, in Wirklichkeit aber unterscheidet sich diese Ableitung des Gesetzes der rationalen Achsenschnitte in erkenntnistheoretischer Hinsicht kaum von seiner rein empirischen Ableitung aus den kristallographischen Messungen; in beiden Fällen dürfte man von diesen Messungsergebnissen ausgehen.

Worum es sich in diesem besonderen illustrativen Beispiel, als stöchiometrisches Analogon, im Grunde handelt, ist das Problem, die Notwendigkeit der kristallographischen Gesetze aus anderen Voraussetzungen als empirischen Messungsergebnissen ableiten zu können. Dies ist ja der Zweck gewesen, wenn man, ausgehend von molekularer Anschauungsweise, die verschiedenen Theorien regelmäßiger Punktsysteme aufgestellt hat, aus denen dann die kristallographischen Gesetze theoretisch, wenn auch hypothetisch, abgeleitet werden können. Hierzu bietet ja die Atomtheorie eine nahe Entsprechung; die Entsprechung zur Ableitung der anderen kristallographischen Gesetze aus dem Gesetz der Zonen, an das OSTWALD sich besonders hält, fände sich z. B. in der „Ableitung“ des Gesetzes der konstanten Proportionen aus dem empirisch gegebenen Gesetz der Verbindungsgewichte. Dieses enthält ja das erstere, gleichwie das Gesetz der Zonen, obwohl in weniger expliziter Form, das Gesetz der konstanten Winkel, bzw. rationalen Indices enthält.

Aus dem Angeführten geht hervor, daß OSTWALDs Ableitung des Gesetzes der Verbindungsgewichte, wie er sie bisher dargestellt hat, in einem Punkt sich auf direkte stöchiometrische Erfahrung stützen dürfte. Nämlich da, wo es den Beweis gilt, daß das Gewichtsverhältnis $A : B$ in AB dasselbe sein muß wie in ABC . Erst wenn dieses bewiesen, kann die Ableitung korrekt sein.

Es ist also nicht richtig zu behaupten, wie man es auf gewissen Seiten schon tut, OSTWALD sei seine von der Atomhypothese unabhängige Ableitung der stöchiometrischen Gesetze gelungen.

Kann man indessen aus diesem unbestreitbaren Mangel bei einer dem Prinzip nach bedeutungsvollen und originellen Leistung schließen, daß der ganze Plan verfehlt sei? Ein solcher Schluß wäre natürlich unberechtigt.

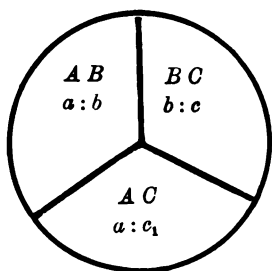
Es ist ursprünglich die chemische Dynamik, welcher OSTWALD, wie er sagt, das Material zu seiner Ableitung entnimmt, und wo eben diese in einem Punkt sich auf eine der Stöchiometrie angehörige Erfahrung stützt, gibt sie sich dem Angriff preis. Wir

wollen im folgenden einen Versuch wagen, zum Zwecke einer solchen Ableitung zur chemischen Dynamik zurückzukehren.

Es ist hier jedoch zunächst hinzuzufügen, daß, wie OSTWALD selbst betont, ein wesentlicher Teil der Ideen, die in OSTWALDS Vortrag enthalten sind, von WALD¹ herrühren. Dieser Verfasser hat auch eine Ableitung des Gesetzes der Verbindungsgewichte aus den GIBBSSchen Gleichgewichtsgleichungen gegeben. Indessen hat NASINI für diese Ableitung nachgewiesen, daß bei näherer Prüfung in den Voraussetzungen selbst das sich wiederfindet, was bewiesen werden soll; daß auch OSTWALD WALDS Beweisführung unzureichend findet, ergibt sich daraus, daß er sie in seinem Vortrage gar nicht erwähnt.

IV.

Wir denken uns drei Elemente A , B und C gegeben, welche zu den binären Verbindungen AB , BC und AC zusammentreten können, unserer Annahme nach aber nicht mehr Verbindungen er-



geben. Als Beispiel könnte man Lithium, Wasserstoff und Chlor nehmen, welche die drei Verbindungen LiH , HCl und LiCl ergeben.² Wir nehmen der Anschaulichkeit wegen an, daß die binären Verbindungen drei feste (oder flüssige) Phasen bilden, welche paarweise und demnach auch alle drei im Gleichgewicht stehen. Es steht dies mit der Phasenregel in Übereinstimmung:

wir haben drei unabhängige Komponenten A , B und C , drei feste oder flüssige Phasen, und dazu kommt eine gemeinsame Gasphase; das System muß also bei einer Serie von Temperaturen im Gleichgewicht sein können. Die Zusammensetzung der drei Verbindungen, deren jede in Übereinstimmung mit dem Gesetz der konstanten Proportionen, von dem wir nun ausgehen, konstante Zusammensetzung hat, wird durch die Größen a , b , c und c_1 ausgedrückt, so daß das Verhältnis zwischen den Gewichten von A und B in $AB = a:b$ gesetzt wird (wo die eine Zahl willkürlich ist), in BC wird das Ver-

¹ Die Genesis d. stöchiom. Grundgesetze. *Zeitschr. phys. Chem.* 18 (1895), 337; 19 (1896), 607; u. a. Aufsätze ebenda.

² Andere derartige mehr oder weniger schwer zugängliche Systeme wären z. B. NaBr , BrCl , NaCl ; CaH_2 , H_2O , CaO ; TiC , CO , TiO ; Li_2H_2 , H_2N , Li_2N ; SiC , CO_2 , SiO_2 .

hältnis $B:C = b:c$ gesetzt (wo b dem vorigen b gleichgesetzt ist, und in AC $A:C = a:c_1$ (wo a dem vorigen a gleichgesetzt ist). Das Gesetz der Verbindungsgewichte besagt, daß $c = c_1$, was also zu beweisen wäre.

Wir denken uns nun AB für sich, allein in einer geschlossenen Hülle, in Gleichgewicht mit seiner Gasphase. Diese, deren Existenz anzunehmen man stets berechtigt ist, muß dieselbe Zusammensetzung haben wie AB ; es gehört nämlich zu den Merkmalen eines chemischen Individuums, daß es dieselbe Zusammensetzung in verschiedenen Phasen hat, wie OSTWALD es dargelegt hat.

Zu einem, wenn auch geringen Teil muß dieses Gas AB als in $A + B$ gespalten, „dissoziiert“, gedacht werden. Diese Annahme, die oft in der chemischen Dynamik gemacht wird, besagt nur, daß, wenn zwei Elemente A und B zu AB sich verbinden, dies nicht ganz vollständig geschieht (wie z. B. TORBERN BERGMAN annahm). Sie wird gut durch eine Erfahrung gestützt, die kein Material zur Aufstellung der stöchiometrischen Gewichtsgesetze geliefert hat; diese können als gültig gedacht werden, ob die Verbindung zweier Elemente vollständig ist oder nicht. Die Gewichtsmengen von freiem A und freiem B müssen sich nun wie $a:b$ verhalten, da sonst die ganze Gasphase nicht diese Zusammensetzung haben könnte.

Auf die gleiche Weise wird, wenn BC für sich angenommen wird, über demselben sich ein Gas BC finden, teilweise in $B + C$ im Gewichtsverhältnis $b:c$ gespalten.

Damit nun, in Übereinstimmung mit der Annahme, AB und BC untereinander im Gleichgewicht sollen sein können, muß die Menge freies B in der Gasphase oder, wie wir sagen können, der Partialdruck von B in Gleichgewicht sowohl mit AB wie mit BC stehen. Es ist dies dasselbe Prinzip wie z. B. das folgende physikalische: damit Eis und eine wässrige Lösung im Gleichgewicht sein sollen, muß der Partialdruck des Wasserdampfs über dem Eise ebenso groß sein wie sein Partialdruck über der Lösung, sonst würde Überdestillation zu der Phase mit geringstem Partialdruck stattfinden. Dieses Prinzip ist ferner mit der ganzen chemischen Dynamik verwoben und wird durch eine große Menge nicht (nachweisbar) stöchiometrischer Erfahrung gestützt; als Beispiel sei NERNST'S¹ Berechnung des Zusammenhanges zwischen der Dissoziation des Wasserdampfs und derjenigen des Kohlendioxyds an-

¹ NERNST, Theoret. Chemie, 4. Aufl., 1903, S. 444.

geführt, wobei er davon ausgeht, daß die geringe Menge Sauerstoff, die durch Dissoziation sowohl von Wasser wie von Kohlendioxyd gebildet wird, in Gleichgewicht mit diesen beiden Stoffen stehen muß (bei der Gleichgewichtslage für die Reaktion $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$); oder JELLETS¹ klassische Untersuchung über die Verteilung des Chlorwasserstoffs zwischen Alkaloiden.

Wenn nun der Partialdruck von B in Gleichgewicht mit AB und BC stehen, d. h. die Menge B , die von AB herrührt, ebenso groß wie die sein soll, die von BC herrührt, so müssen in der für AB und BC gemeinsamen Gasphase A und C in Mengen vorkommen, die sich zueinander verhalten wie $a:b$ sich zu $c:b$ verhält, d. h. in der gemeinsamen Gasphase verhalten sich die Mengen freies A und freies C wie $a:c$.

Mit diesem System $AB + BC$ soll nun der Annahme gemäß AC in Gleichgewicht stehen. In seiner Gasphase kommen, im Einklang mit dem Angeführten, A und C in freiem Zustande in dem Verhältnis $a:c_1$ vor.

Damit nun das Gleichgewicht möglich sei, müssen nach dem angewandten Gleichgewichtsprinzip in jedem System für sich die Partialdrucke von A bzw. C gleich sein, was möglich nur ist, sofern

$$a:c = a:c_1 \text{ oder } c = c_1.$$

Dieses bedeutet ja, daß die Zusammensetzung von AC ($a:c_1$) aus den „Verbindungsgewichten“ a und c berechnet werden kann, welche A und C in den Verbindungen AB und BC zukommen, und welche auf ein und dieselbe Gewichtsmenge b des in AC nicht vorkommenden Stoffes bezogen worden sind.

Dies ist das Gesetz der Verbindungsgewichte, abgeleitet zunächst für drei binäre Verbindungen.

Es dürfte nicht unangebracht sein, der besseren Übersicht wegen die Voraussetzungen zu rekapitulieren, die für diese Ableitung gemacht worden sind. Es sind der Reihe nach diese:

1. Daß A , B und C zu AB , BC und AC sich verbinden können, nicht aber zu mehr Verbindungen.
2. Daß AB , BC und AC drei feste oder flüssige Phasen bilden, die alle drei im Gleichgewicht sich befinden.
3. Das Gesetz der konstanten Proportionen wird als gültig angenommen.¹

¹ Ebenda, S. 450.

4. Ein chemisches Individuum hat dieselbe Zusammensetzung wie seine Gasphase.

5. Über einer festen oder flüssigen Phase ist man, wo es sich mit der Phasenregel verträgt, stets berechtigt, das Vorhandensein einer Gasphase und in dieser stets eine Dissoziation anzunehmen.

6. Die Menge eines für zwei Phasen gemeinsamen Dissoziationsprodukts muß bei Gleichgewicht des Systems mit beiden Phasen im Gleichgewicht sein.

Aus diesen Voraussetzungen dürfte sich mit Notwendigkeit ergeben:

7. Das Gesetz der Verbindungsgewichte, abgeleitet für binäre Verbindungen.

Gegen 1. läßt sich kein berechtigter Einwand erheben, denn man hat durchaus das Recht, das Problem zu begrenzen und zu untersuchen, was in einem solchen speziellen Fall (wie z. B. in dem System LiH , HCl und LiCl) deduziert werden kann.

Der Punkt 2 ist vielleicht der schwächste Punkt, denn daraus, daß nach der Phasenregel vollständiges Gleichgewicht möglich ist, folgt nicht, daß es auch tatsächlich vorhanden ist, und es kann fraglich erscheinen, ob der experimentelle Nachweis davon, daß Gleichgewicht existiert, von der stöchiometrischen Erfahrung unabhängig gemacht werden kann, die wir mit aller Macht ausschließen müssen (eine derartige experimentelle Untersuchung würde jedoch wahrscheinlich von großem Interesse sein). Man kann sich aber stets auf folgende Weise ausdrücken: die Ableitung zeigt, daß, damit Gleichgewicht zwischen den Verbindungen AB , BC und AC stattfinden können, das Gesetz der Verbindungsgewichte erfüllt sein muß.

Bezüglich der Punkte 3—6 dürfte kaum etwas mehr hinzuzufügen sein. Man könnte gegen die letzteren derselben einwenden, daß die chemische Dynamik, auf die sie sich stützen, trotz allem ihrem Wesen nach sich nicht von stöchiometrischer Erfahrung unterscheidet. Bei der Auffassung der Wissenschaft von der Einheitlichkeit der Natur ist dies zweifellos wahr, wir können aber gegenwärtig diesen Zusammenhang nicht überblicken. Die theoretische Ableitung eines Gesetzes ist eine überwiegend logische Frage, und als logisch unrichtig kann es nie bezeichnet werden, daß man sich auf eine bestimmte Prämisse stützt, solange nicht eine Überein-

stimmung im Inhalt zwischen dieser und dem Abzuleitenden a priori nachgewiesen worden.

Indessen dürfte die Frage, die uns hier beschäftigt hat, so große Schwierigkeiten in sich bergen, daß ich es nicht wage, die Ableitung, die ich hier vorschlagsweise gegeben, als korrekt zu urgieren. Ich nehme daher vorläufig von dem Versuche Abstand, die Ableitung für mehr als binäre Verbindungen zu generalisieren, eine notwendige Voraussetzung, um nach dem Vorgehen OSTWALDS das übrigbleibende Gesetz der multiplen Proportionen zu deduzieren.

Zusammenfassung.

1. Es hält schwer, die von OSTWALD in seiner Faraday-Vorlesung gegebene Ableitung des Gesetzes der konstanten Proportionen als eine wirkliche Ableitung desselben zu bezeichnen, jedenfalls aber ergibt es sich, daß man nicht zur Atomtheorie zu greifen braucht, um die experimentelle Notwendigkeit dieses Gesetzes einzusehen.

2. OSTWALDS Ableitung des Gesetzes der Verbindungsgewichte stützt sich in einem Punkt auf stöchiometrische Erfahrung und ist daher nicht als einwandfrei zu bezeichnen.

3. Ein neuer Versuch ist im Obigen gemacht worden, auf Grundlage der chemischen Dynamik diese Ableitung des Gesetzes der Verbindungsgewichte auszuführen.

Upsala, im Dezember 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. April 1906.

Zur Kenntnis der Flußsäure.

III. Teil.

Von

ERNST DEUSSEN.

Mit 1 Figur im Text.

Über die Siedeverhältnisse wässriger Flußsäurelösungen finden sich in der Literatur drei Angaben, die untereinander wenig übereinstimmen. Die eine ist im GMELIN-KRAUT¹ enthalten; sie stützt sich auf Untersuchungen von BINEAU², welcher bei mehrmaligem Destillieren einer wässrigen Flußsäure eine Säure erhielt, die bei 120° konstant siedete und einen Gehalt von ungefähr 35% HF (Mittelwert) zeigte. Das spezifische Gewicht betrug 1.15 („d'environ“ nach BINEAU)³. Die zweite Angabe rührt von ROSCOE her⁴, der einen Säuregehalt von 36—38% und einen Siedepunkt von 120° fand. Die dritte Angabe stammt von GORE aus dem Jahre 1869⁵. Hiernach beträgt die stärkste durch Destillation herstellbare wässrige Flußsäure 48.17%, die einen Siedepunkt von 125°—125.5° besitzen soll.

Wie man sieht, zeigen die Daten wenig Übereinstimmung.

Die folgenden Untersuchungen bezwecken, über diese Punkte Klarheit zu schaffen.

Als Destillationsgefäß diente ein Platinkolben von 100 ccm Fassungsraum (siehe Figur). Die Ansatzröhre *abc* bestand ebenfalls aus Platin und war bei *a* abnehmbar. In der gezeichneten

¹ 1 2 (1872), 435.

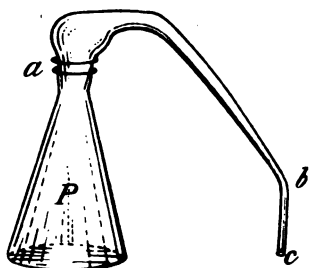
² *Ann. chim. phys.* [3] 7 (1843), 272.

³ BINEAUS Untersuchungen über Flußsäure machen im Original den Eindruck einer nur orientierenden Arbeit.

⁴ *Ann. Chem. u. Pharm.* 116, 218.

⁵ Vergl. LANDOLT-BÖRNSTEINS Tabellen 1905, 273.

Zusammenstellung wurde der Apparat nicht gebraucht, sondern dergestalt, daß das Endstück *bc* des Ansatzrohres mit dem Halse des Platinkolbens *P* verbunden, der durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen wurde. Durch die eine Öffnung führte das Endstück *bc*, so daß die Ansatzstelle bei *a* die Ausflusmündung wurde, durch die andere dagegen eine Platinhülse (8 cm lang), in der sich das Thermometer befand. An die Destillationsröhre war



ein kleiner LIEBIG-scher Kühler angebracht. Als Vorlage dienten Gefäße aus eisenfreier Guttapercha. Die Destillation wurde stets in ganz langsamem Tempo vorgenommen. Der Gehalt der wässrigen Flußsäurelösungen wurde durch Titration mit Barytlösung von bekanntem Titer bestimmt unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator (vergl. hierzu die Angaben im I. Teil dieser Arbeit)¹. Die Zahl der zur Orientierung

und Klarstellung der Siedeverhältnisse notwendigen Titrationen belief sich auf 80—100.

Als Ausgangsmaterial wurde 47% ige KAHLBAUMSche reine Flußsäure benutzt. Von ihrer Reinheit (es kam hierbei nur in Frage ein Gehalt an H_2SiF_6 , H_2SO_4 und organischer Substanz) überzeugte ich mich in eingehendster Weise. Durch Verdünnen der 47% igen Flußsäure mit Wasser stellte ich entsprechend schwächere Säurelösungen her.

Bei der fraktionierten Destillation von 50 g einer 11.2% igen Flußsäure und von 30 g einer 47% igen hatten die verschiedenen Fraktionen folgende Säurekonzentration:

11.2 % HF (50 g)	
1. Fraktion	4.0 g von 0.94 % HF
2. „	6.0 g „ 1.8 % HF
3. „	15.0 g „ 3.3 % HF
4. „	25.0 g „ 20.0 % HF
47 % HF (30 g)	
1. Fraktion	1.5 g von 55.0 % HF
2. „	2.0 g „ 49.9 % HF
3. „	6.0 g „ 47.9 % HF
4. „	2.5 g „ 44.1 % HF
5. „	16.0 g „ 44.0 % HF

¹ Z. anorg. Chem. **44** (1905), 305.

Dieses Ergebnis beweist deutlich, daß verdünnte Flußsäurelösungen beim Destillieren zuerst Fraktionen liefern, die schwächer sind als die Ausgangslösung, um schließlich eine Fraktion zu geben, die bedeutend stärker als die Ausgangslösung ist. Bei stärker konzentrierten Flußsäurelösungen beobachtet man ein entgegengesetztes Verhalten. Es destillieren zunächst Säurelösungen über, die stärker sind als die Ausgangslösung, erst in den folgenden Anteilen wird die Konzentration schwächer. Es zeigt also die Flußsäure dasselbe Verhalten wie die anderen 3 Halogenwasserstoffsäuren.

Es war nun zu prüfen, ob man analog den Halogenwasserstoffsäuren durch mehrmaliges Destillieren auch zu einer Flußsäurelösung von konstantem Prozentgehalte und konstantem Siedepunkte gelangen kann. Hierbei war es wichtig, den Gehalt der überdestillierten Flußsäure sofort zu bestimmen, da derselbe durch Aufbewahren der Säure in den Guttaperchagefäßen Schwankungen unterworfen war. Bei Anwendung von Platingefäßen liefse sich natürlich dieser Übelstand beseitigen.

Es folgt zunächst das Beobachtungsmaterial.

35 % HF

1. Fraktion bei 111°	20.0 g
2. „ „ 111 ¹ / ₂ °	29.0 g 37.6 % HF
3. „ „ 111 ¹ / ₂ °	26.0 g 40.7 % HF
4. „ „ 111 ¹ / ₂ —120°	5.0 g 42.7 % HF

Hieraus erhielt ich durch systematisch durchgeführtes Destillieren 3 Fraktionen von 42.7 % HF (13 g), von 42.3 % (11 g) und von 43.1 % (6 g). Diese 30 g gaben Fraktionen von folgendem Prozentgehalte:

1. Fraktion bei 111 ¹ / ₄ °	6.0 g 40.2 % HF
2. „ „ 111 ¹ / ₄ —113 ¹ / ₂ °	15.0 g 42.6 % HF
3. „ „ 113 ¹ / ₂ —120°	4.0 g 42.5 % HF
4. „ „ 120—125°	3.0 g 43.1 % HF

44.1 % HF

1. Fraktion bei 110 ³ / ₄ °	18.0 g 44.6 % HF
2. „ „ 110 ³ / ₄ °	43.0 g 43.8 % HF
Kolbenrückstand	25.0 g 43.2 % HF

43.2 % HF (oberer Kolbenrückstand)

1. Fraktion bei 110 ³ / ₄ °	12.0 g 43.2 % HF
2. „ „ 110 ³ / ₄ °	12.0 g 43.2 % HF

Zur Kontrolle wurde eine Flußsäurelösung von genau 43.2% HF (ca. 50 g) hergestellt und der fraktionierten Destillation unterworfen. Der Prozentgehalt blieb genau derselbe. Die Siedetemperatur war bei 750 mm 111° C. Das spezifische Gewicht dieser 43.2%igen Säurelösung bei 18° war 1.138. Nach WINTERLER¹ ist bei 20° das spezifische Gewicht einer 43%igen Säure 1.138 und einer 44%igen 1.141. Eine Flußsäure von 43.2% entspricht ziemlich genau der Formel HF + 1.5H₂O.

Stellen wir jetzt die für Flußsäure gefundenen Werte mit den für die 3 anderen Halogenwasserstoffsäuren in analoger Weise erhaltenen zusammen, so ergibt sich folgende interessante und wichtige Tabelle (vergl. LANDOLT-BÖRNSTEINS Tabelle):

	Smp.	%-Gehalt	Spez. Gew.
HF	111° 750 mm	43.2	1.138 ₁₈ °
HCl	110° 760 mm	20.24	1.10 ₁₅ °
HBr	125—125.5° 758 mm	48.2	1.490 ₁₄ °
HJ	127° 760 mm	57.75	1.703 ₁₃ °

Diese Tabelle zeigt deutlich, daß die wässrige Flußsäure ebenso wie das Flußwasserstoffgas eine gesonderte Stellung unter den Halogenen einnimmt. Die Werte für HCl bis HJ steigen ziemlich gleichmäßig an, aber auch die für HF gefundenen Daten zeigen durchwegs eine Zunahme; auf Grund derselben würden diese zwischen denen für HCl und HBr einzufügen sein, was natürlich nicht zugänglich ist.

¹ Zeitschr. angew. Chem. 1902, 33.

Leipzig, Institut von E. Beckmann, Laboratorium für angewandte Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. März 1906.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut
für anorganische Chemie der Universität Göttingen.**

XXVII.

Über Kupfer-Kadmiumlegierungen.

Von

R. SAHMEN.

Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

In der Literatur werden verschiedene Verbindungen des Kupfers mit Kadmium aufgeführt.

F. MYLIUS und O. FROMM¹ fällten Kupfer mit einer Kadmiumplatte aus einprozentigen Kupfersulfatlösungen. Vier analysierte Proben des grauschwarzen kristallinen Niederschlages enthielten 40.6—47.5% Kadmium. Die Verfasser „glauben, daß hier im wesentlichen eine Verbindung von der Zusammensetzung Cu_2Cd vorliegt, welche 46.9% Kadmium erfordert“. Diese Vermutung wird durch die später mitzuteilenden Versuche gestützt.

J. B. SENDERENS² fällte mit Kadmium Kupfer aus verdünnten Lösungen von Kupfersulfat, -nitrat und -acetat. Die Zusammensetzung des Niederschlages hing von der Konzentration der Lösung und von der Natur der Säure ab. Der Verfasser erklärt dieses dadurch, daß Kupfer und Kadmium eine ganze Serie von Verbindungen: Cu_2Cd , Cu_3Cd , Cu_4Cd und Cu_5Cd , bilden, oder dadurch, daß einer Verbindung von konstanter Zusammensetzung eine von den Versuchsbedingungen abhängige Menge Kupfer beigemischt sei. Da der Niederschlag unter dem Mikroskop homogen aussieht, hielt SENDERENS die erste Erklärung für wahrscheinlicher. Nur eine der von SENDERENS willkürlich angenommenen Formeln entspricht einer Verbindung.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27 I (1894), 630.

² *Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 15 2 (1896), 1245.

P. DENSO¹ verwandte Legierungen mit 1, 2.5, 5 und 10% Kupfer als Anoden in schwachsauren oder neutralen Lösungen von Kadmiunsulfat. Bei einer Stromdichte von 1.2 Amp. auf 100 qcm ging nur Kadmium in Lösung und auf der Anode blieb eine dichte weiche Schicht von Kristallen, deren Zusammensetzung DENSO zu CuCd_3 angibt. Bei größerer Stromdichte und kupferreichen Anoden löste sich auch Kupfer auf. Der von DENSO analysierte Körper war, wie sich aus meinen Resultaten ergibt, eine Gemenge von Kadmium und dem gesättigten Mischkristall mit 62.6 Atomprozent Kadmium.

E. MAEY² bestimmte das spezifische Volumen einer Reihe von Kupfer-Kadmiumlegierungen und fand ein Minimum desselben bei einer der Formel CuCd_3 entsprechenden Legierung, die er für eine Verbindung hält. Eine solche Verbindung existiert, wie man sehen wird, nicht. Die Methode von MAEY ist, wie schon mehrfach hervorhoben wurde, nur anwendbar, wenn in den kristallisierten Konglomeraten keine Mischkristalle und immer nur zwei Strukturelemente vorkommen. Außerdem stellt dieselbe in vielen Fällen hohe Anforderungen an die Genauigkeit der Bestimmung des spezifischen Volumens.

Da ein Zustandsdiagramm der Kupfer-Kadmiumlegierungen bis jetzt noch nicht ausgearbeitet ist, wurde im hiesigen Institut für anorganische Chemie eine thermische Analyse dieser Legierungen nach der von Herrn Professor TAMMANN³ angegebenen Methode ausgeführt.

Bis jetzt haben nur C. T. HEYCOCK und F. H. NEVILLE⁴ die Schmelzpunkte von Legierungen mit 0—2.12 Atomprozenten Kupfer bestimmt.

C. A. WRIGHT⁵ hat festgestellt, daß geschmolzenes Kupfer und Kadmium in allen Verhältnissen mischbar sind.

Die Versuchsanordnung bei der vorliegenden Arbeit war folgende. Die kadmiumreichen Legierungen wurden in schwer schmelzbaren Glasröhren (in der Tabelle mit *G* bezeichnet) und die kupferreichen (in der Tabelle mit *p* und *P* bezeichnet) in Porzellanröhren unter Kohlepulver und in einer Kohlensäureatmosphäre geschmolzen. Das Gesamtgewicht der Metalle betrug bei den meisten Versuchen (*G* und

¹ *Zeitschr. f. Elektrochem.* 9 (1903), 135.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 50 (1905), 208.

³ *Z. anorg. Chem.* 37 (1903), 303; 45 (1905), 24; 47 (1905), 299.

⁴ *Journ. Chem. Soc. London* 61 (1892), 898.

⁵ *Journ. Soc. Chem. Industry* 13 (1894), 1014.

P in der Tabelle) 50 g, bei einigen Versuchen (*p* in der Tabelle) 30 g. Im Glasrohr wurde mit einem beruften Eisendraht, im Porzellanrohr mit einem Porzellanstabe geführt.

Erschwert wurde das Arbeiten durch die Flüchtigkeit des Kadmiums, da beim Zusammenschmelzen der Metalle die Temperatur nur langsam gesteigert werden durfte, damit nicht zu viel Kadmium verdampfte. Besonders störend war die Flüchtigkeit des Kadmiums bei den Legierungen mit weniger als 30% Kadmium, da diese schon 40–50° oberhalb der Temperatur der primären Kristallausscheidung heftig siedeten, was man am Stoßen bei einer Berührung des oberen kalten Endes des Schmelzrohres deutlich fühlte. Der Abbrand betrug hier 25–50% des Kadmiums.

Nach Aufnahme der Abkühlungskurve wurde der Regulus gewogen und seine Zusammensetzung unter der Annahme, daß nur Kadmium abgebrannt sei, berechnet. Die Zusammensetzung einiger Reguli (in der Tabelle mit einem Stern [*] bezeichnet) wurde durch die Analyse kontrolliert. Es wurden 10–12 g der Legierung in Salpetersäure gelöst, mit Schwefelsäure eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung im Meßkolben auf 500 ccm verdünnt und aus 20–60 ccm dieser Lösung wurde das Kupfer elektrolytisch gefällt.¹ Da der Unterschied zwischen dem mit Berücksichtigung des Abbrandes berechneten und dem durch die Analyse gefundenen Kupfergehalt meist weniger als 0.4% und nur in einem Falle (Nr. 4) 0.7% betrug, so wurde von einer Analyse sämtlicher Reguli abgesehen.

Die mit Hilfe der Abkühlungskurven bestimmten Temperaturen der primären und eutektischen Kristallisation und die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation sind in der Tabelle zusammengestellt, nachdem die Konzentrationen unter Berücksichtigung des Abbrandes korrigiert und die Temperaturen auf die Skala des Luftthermometer reduziert waren.² Die Temperatur wurde alle 10 Sekunden abge-

¹ P. DENSO, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 9 (1903), 463.

² Die Temperatur wurde mit einem Platin-Platinrhodium-Thermoelement und einem Galvanometer von SIEMENS und HALSKE gemessen. Als Fixpunkte für die Korrektur des Thermoelementes dienen die Schmelzpunkte des Kadmiums = 321.7°, des Antimons = 630.6° und des Kupfers = 1084° (HOLBORN u. DAY, *Drudes Ann.* 2 (1900), 585). Die Korrektur wurde durch graphische Interpolation ermittelt. Die Schmelzpunktsbestimmungen des Kadmiums und Antimons wurden während der Arbeit einigemal wiederholt, wobei keine Veränderungen der Angaben des Thermoelementes gefunden wurden.

Tabelle 1.

Nr.	Gewichts- prozent Kad- mium	Atom- prozent Kad- mium	Temperatur d. primären Kristalli- sation	Reaktion zwischen Kupferkristallen und Schmelze		Eutektische Kristallisation	
				Tempe- ratur	Zeit in Sekund.	Tempe- ratur	Zeit in Sekund.
	Smp. d. reinen Cu		1084				
1 p	7	4	1082			542	30
2 p	21	13	919	552	80	541	30
3 p	26	16.6	?	551	75	543	40
4 P	26.7*	17.1	891	552	95	541	40
5 P	39	27.5	772	549	95	542	65
6 P	45	32	708	546	80	542	85
7 G	50.5	37	?	545	70	542	70
8 p	54	40	591	551	?	544	160
9 P	56.5	42	552			544	200
10 G	59.5	45.4	—			541	185
11 G	65	51	556			542	80
12 G	66.8*	53.2	561			542	45
						Mittel = 542	
13 G	70.0*	56.9	564				
14 G	70.7*	57.7	564				
15 G	72.1*	59.4	564	Kristall.-Dauer d. Vb. Cu ₂ Cd ₃			160
16 G	75.4*	63.4	561				
17 G	78	67	557				
18 G	80	69	547			318	40
19 G	82	72	542			315	50
20 G	85	76	528			311	80
21 G	89.5	83	491			314	120
22 G	95	91.5	429			317	185
23 G	97.8	96.2	362			315	220
24 G	98.84	97.97	—			315	260
25 G	99.42*	98.97	318			315	140
						Mittel = 314	
G	Smp. d. reinen Cd		321.7	Kristallisationsdauer			260

lesen. Beobachtet wurde bis 50 oder 100° unterhalb der eutektischen Temperatur.

Bei der Legierung mit 70% Kadmium und bei reinem Kadmium wurde die Abkühlung bis 100° und bei der Legierung mit 45% Kadmium bis 200° beobachtet. Umwandlungspunkte wurden dabei nicht gefunden.

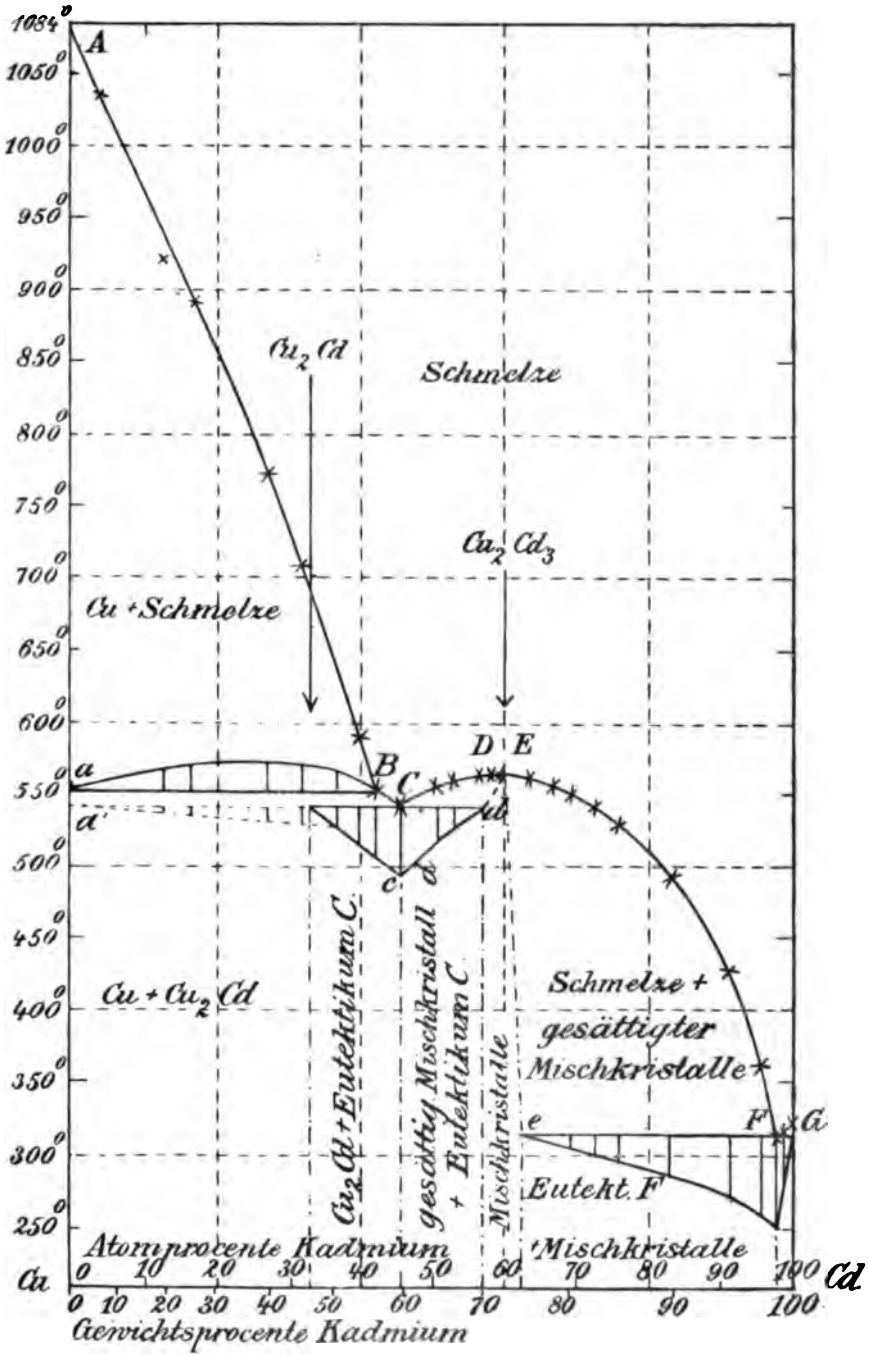


Fig. 1.

Auf Grund der in der Tabelle enthaltenen Zahlen wurde das auf S. 305 wiedergegebene Zustandsdiagramm gezeichnet, in welchem die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation in der in den „metallographischen Mitteilungen“ üblichen Weise durch senkrechte Linien dargestellt ist. Die Zeitdauer der Kristallisation in Porzellanröhren ist dabei auf einen mit der Kristallisationsdauer in Glasröhren vergleichbaren Maßstab reduziert.

AB ist die Gleichgewichtskurve zwischen Kupferkristallen und Lösungen mit 0—42 Atomprozenten Kadmium. Auf allen mit einer ammoniakalischen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd geätzten Schlifflinien der Legierungen aus diesem Konzentrationsgebiet sieht man primär ausgeschiedene Kupferkristalle, umgeben von einer weißen, homogenen Masse, welche ihrerseits vom Eutektikum *C* umgeben ist (Fig. 1 Tafel VII.) Wir haben hier einen der von Herrn Professor TAMMANN¹ besprochenen abnormen Fälle. Das primär ausgeschiedene Kupfer ist mit der Schmelze *B* in Reaktion getreten und die dabei gebildete Verbindung hat die Kupferkristalle umhüllt. Infolge dieser Umhüllung konnte die Reaktion zwischen Kupfer und Schmelze nicht zu Ende verlaufen und der Rest der Schmelze kristallisierte eutektisch.

Dieser Struktur entspricht der Umstand, daß die fragliche Verbindung sich nur nach einer Unterkühlung ausscheidet. Auf den Abkühlungskurven findet man, daß die Temperatur nach einer Unterkühlung von 2—8° bis gegen 552° steigt, darauf langsam bis 538 oder 540° fällt, dann bis 542° steigt und zum Schlusse gleichmäßig fällt. Beim ersten Maximum hat die Reaktion zwischen Schmelze *B* und Kupferkristallen und beim zweiten die eutektische Kristallisation stattgefunden. Daß die Temperatur von 552° nicht immer erreicht wurde, erklärt sich durch die Unterkühlung.

Aus der Zeitdauer der Reaktion zwischen der Schmelze *B* und den Kupferkristallen kann leider kein Schluß auf die Zusammensetzung der Verbindung gezogen werden. Da diese Reaktion nicht zu Ende verläuft, hat sich in allen Schmelzen ungefähr die gleiche Menge der Verbindung gebildet. Daher sind die Zeiten innerhalb eines größeren Konzentrationsintervalles annähernd gleich und es ist kein deutliches Maximum derselben zu erkennen.

Doch kann die Zusammensetzung der Verbindung durch Extrapolation aus den Zeiten der eutektischen Kristallisation der Schmelzen

¹ *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 24.

mit 37 und 45.4 Atomprozent Kadmium annähernd bestimmt werden, denn die Mengen des Eutektikums werden in diesen beiden Legierungen durch die Reaktion zwischen Kupferkristallen und Schmelze *B* gar nicht oder sehr wenig beeinflusst. Die Legierung mit 45.4% Kadmium enthält kein freies Kupfer und die mit 37% Kadmium enthält nur sehr wenig freies Kupfer. Zieht man durch die Endpunkte der Linien, welche die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation dieser beiden Schmelzen darstellen, eine Gerade, so findet man, daß die Zeitdauer bei 33 Atomprozent Kadmium gleich Null wird. Dieser Zusammensetzung entspricht die Formel Cu_3Cd .

Zur Sicherstellung dieser Formel wurden einige Versuche, doch ohne Erfolg unternommen.

Durch dreistündiges Erhitzen der Legierungen auf 542—552° wurde versucht, die Reaktion zu Ende zu führen, um dann durch eine mikroskopische Untersuchung der Schliche feststellen zu können, bei welcher Zusammensetzung der Schmelze sowohl das freie Kupfer, als auch das Eutektikum *C* sich vollständig in die fragliche Verbindung umsetzen. Die Zusammensetzung einer solchen Schmelze wäre identisch gewesen mit der Zusammensetzung der Verbindung.

Nach dreistündigem Erhitzen war aber eine Veränderung der Struktur nicht festzustellen. Die abnorme Struktur ist also auf diesem Wege nicht zu korrigieren, da das enge Intervall zwischen 542 und 552° schwer längere Zeit hindurch einzuhalten ist und da eine Diffusion des Kadmiams aus dem Eutektikum durch die umhüllende Verbindung Cu_3Cd nicht oder nur außerordentlich langsam vor sich geht.

Außerdem wurde noch ein zweiter Versuch in dieser Richtung angestellt. Ein Regulus mit 17 Atomprozent Kadmium wurde im Mörser pulverisiert, um die Kupferkristalle von ihrer Umhüllung zu befreien. Das Pulver wurde in einem Eisenzylinder zusammengepreßt, $\frac{3}{4}$ Stunden auf 542—552° erhitzt, darauf auf dem Ambofs durch einige Hammerschläge weiter zusammengepreßt, um das Kupfer in nähere Berührung mit der Schmelze *B*, bzw. dem Eutektikum *C* zu bringen und von neuem erhitzt. Dieses Verfahren wurde einige Male wiederholt. Aber nach dem Anschleifen ergab sich, daß der zusammengeschweißte Regulus noch drei Strukturelemente enthielt.

Zu der Formel Cu_3Cd kamen auch MYLIUS und FROMM¹ bei der Analyse des Niederschlages, der sich bei der Berührung von

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27 I (1894), 630.

Kadmiummetall mit einer Kupfersalzlösung bildet. Es ist sehr beachtenswert, daß sich aus der Schmelze und 500° niedriger unter ganz anderen Bedingungen dieselbe Verbindung bildet.

Aus der Schmelze mit 42 Atomprozent Kadmium (*B* Fig. 1) kristallisiert kein Kupfer, sondern es scheiden sich lange Nadeln der Verbindung Cu_2Cd primär aus, die in Fig. 2 Tafel VII abgebildet sind. Man sieht dort die weißen Kristalle, umgeben vom dunklen, durch Schwefelsäure angeätzten Eutektikum, dessen lamellare Struktur auf der mit stärkerer Vergrößerung aufgenommenen Figur 3 zu sehen ist.

Da die Kristallisation in der Schmelze mit 42 Atomprozent Kadmium bei derselben Temperatur (552°) beginnt, bei der die Reaktion zwischen Kupferkristallen und Schmelze stattfindet und da bei derselben Konzentration die Schmelzkurve des Kupfers die Linie *a B* schneidet, so muß dort auch der Schnittpunkt der Schmelzkurve der Verbindung Cu_2Cd mit der Schmelzkurve des Kupfers liegen.

Die Schmelze mit 45.4 Atomprozent Kadmium besteht fast nur aus dem Eutektikum *C*. Nur am unteren Ende des Regulus sieht man unter dem Mikroskop einzelne primär abgeschiedene Kristalle, bei denen nicht entschieden werden konnte, ob sie mit den Kristallen Cu_2Cd oder Cu_3Cd_2 identisch sind. Man begeht daher keinen merklichen Fehler, wenn man bei der Konzentration *C* die Schmelzkurve der Verbindung Cu_2Cd die eutektische Horizontale *a'd* schneiden läßt.

Aus den Schmelzen mit 45.4–56.9 Atomprozent Kadmium scheidet sich beim Überschreiten der Kurve *CD* eine neue Kristallart aus, der Rest der Schmelze kristallisiert eutektisch, wie die Abkühlungskurven und die mikroskopische Untersuchung übereinstimmend zeigen. Bei 56.9% Kadmium sieht man nur noch Spuren vom Eutektikum.

Bei einem Kadmiumgehalt von 56.9–62.6 Atomprozent Kadmium kristallisiert die Schmelze homogen. Es konnte weder bei der Aufnahme der Abkühlungskurven der Schmelzen mit 57.7 und 59.4% Kadmium eine eutektische Haltezeit beobachtet, noch auf den Schliffen ein Eutektikum gefunden werden, 56.9 und 62.6% Kadmium müssen als die Grenzen der isomorphen Mischbarkeit angenommen werden, da hier die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 542 bzw. 314° Null wird.

Der flache Verlauf der Schmelzkurve bei ihrem Maximum und

die Mischbarkeit der diesem entsprechenden Verbindung sowohl mit Kupfer als auch mit Kadmium erschwert eine genaue Bestimmung der Zusammensetzung der bezüglichen Verbindung. Die Schmelze mit 56.9 Atomprozent Kadmium kristallisiert in einem Intervall von 10°, die Schmelze mit 57.7% Kadmium in einem Intervall von 3°. Extrapoliert man hieraus die Konzentration, bei welcher das Intervall Null wird, so findet man 58.0 Atomprozent Kadmium, während die Verbindung Cu_2Cd_7 , 58.3% Kadmium erfordert. Da aber die Schmelze mit 59.4 Atomprozent Kadmium vollständig isotherm, ohne das geringste nachweisbare Intervall kristallisiert, so ist auch die einfachere Formel Cu_2Cd_3 zulässig.

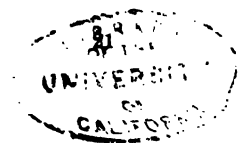
Aus den Schmelzen mit 62.6—97.97 Atomprozent Kadmium kristallisieren beim Überschreiten der Kurve *EF* Mischkristalle der Verbindung Cu_2Cd_3 mit überschüssigem Kadmium. Der Rest der Schmelze kristallisiert eutektisch, was man sowohl an den Abkühlungskurven als auch auf den geätzten Schlifren sehen kann. Auf Fig. 4 entsprechen die hellen Kristalle dem gesättigten Mischkristalle *e* und der mit einprozentiger Salpetersäure dunkel geätzte Grund dem Eutektikum *F*, dessen körnige Struktur bei der vorliegenden Vergrößerung nicht aufgelöst ist. Mit steigendem Kadmiumgehalt nimmt die Menge des Eutektikum zu und die der Kristalle ab. Bei 96.2 Atomprozent Kadmium sieht man nur noch wenig primär ausgeschiedene Mischkristalle *e*, bei 97.97% Kadmium nur Eutektikum und bei 98.97% — primär abgeschiedene Kadmiumkristalle und Eutektikum. Da die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation der Legierung mit 98.97 Atomprozent Kadmium normal ist, so können die Kadmiumkristalle keine merkliche Menge Kupfer in fester Lösung enthalten.

Die Lage des eutektischen Punktes bei 97.97 Atomprozent Kadmium und 314° stimmt gut überein mit den Resultaten von HEYCOCK und NEVILLE,¹ welche 97.88 Atomprozent und 312.86° fanden.

Die kadmiumreichen Legierungen sind weich. Mit zunehmendem Kupfergehalt werden sie härter und spröder. Die Legierungen mit dem maximalen Schmelzpunkt sind so spröde, daß sie beim Sägen zerbrechen. Ihr Bruch ist muschelrig. Mit weiter zunehmendem Kupfergehalt nimmt die Sprödigkeit ab, und der Bruch wird körnig.

Die Schliff- und Bruchflächen der Legierungen mit 100 bis 42 Atomprozent Kadmium (Fig. 1 *G* bis *B*) sind stahlgrau. Auch

¹ Journ. Chem. Soc. London 61 (1892), 898.



die Legierung mit 40 Atomprozent Kadmium ist noch grau, da sie zu wenig freies Kupfer enthält, um die Farbe merklich zu beeinflussen. Aber die Legierung mit 37 Atomprozent Kadmium ist schon ein wenig rötlich gefärbt, und mit steigendem Gehalt an Kupfer wird die gelbrote Färbung intensiver.

Zusammenfassung.

Kupfer und Kadmium bilden nur zwei Verbindungen, deren Zusammensetzung jedenfalls sehr nahe den Formeln Cu_2Cd und Cu_3Cd_3 entspricht.

Aus Kupfer-Kadmiumschmelzen mit 0—42 Atomprozent Kadmium kristallisiert zwischen 1084 und 552° Kupfer. Bei 552° setzt sich das Kupfer mit der Schmelze in eine in langen Nadeln kristallisierende Verbindung um, deren Zusammensetzung wahrscheinlich der Formel Cu_2Cd entspricht. Der Rest der Schmelze kristallisiert bei 542° eutektisch.

Aus Schmelzen mit 42—45.4 Atomprozent Kadmium kristallisiert zwischen 552 und 542° dieselbe Verbindung primär.

Die Schmelze mit 45.4 Atomprozent Kadmium kristallisiert bei 542° eutektisch.

Aus Schmelzen mit 45.4—60.0 Atomprozent Kadmium kristallisieren Mischkristalle der Verbindung Cu_2Cd_3 mit Cu_2Cd und aus den Schmelzen mit 60.0—97.97 Atomprozent Kadmium Mischkristalle von Cu_2Cd_3 mit Kadmium.

Die Schmelze mit 97.97 Atomprozent Kadmium kristallisiert bei 314° eutektisch.

Aus Schmelzen mit 97.97—100 Atomprozent Kadmium kristallisiert bei 314—321,7° Kadmium.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Herrn Professor TAMMANN für die Anregung zu dieser Arbeit und für seinen Beistand meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für anorg. Chemie der Universität, im Februar 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. April 1906.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische
Chemie der Universität Göttingen.**

XXVIII.

Über Aluminium-Wismut- und Aluminium-Zinnlegierungen.

Von

A. G. C. GWYER.

Mit 2 Figuren im Text.

Die Legierungen von Aluminium und Zinn sind Gegenstand mehrerer Untersuchungen gewesen, doch sind betreffs derselben noch verschiedene Punkte aufzuklären.

HEYCOCK und NEVILLE¹ haben 1890 gezeigt, daß bis zu einem Gehalt von 2 Atomproz. Aluminium ein Zusatz von kleinen Mengen Aluminium zu geschmolzenem Zinn eine regelmäßige Erniedrigung des Schmelzpunktes dieses Metalles verursacht. Sie geben den Schmelzpunkt des Zinns zu 232° C und 3.0° als die maximale erreichbare Erniedrigung, welche bei 0.48 Gewichtsproz. Aluminiumgewicht erreicht wird. Bei weiterem Zusatz von Aluminium wird der Schmelzpunkt nicht mehr erniedrigt. Die erste vollständige Schmelzkurve wurde 1896 von GAUTIER² veröffentlicht. Diese Kurve zeigt ein Maximum bei 81% Zinn und einer Temperatur von etwa 580° C, entsprechend der Zusammensetzung der Verbindung AlSn und ein Minimum bei 78% Zinn und einer Temperatur von etwa 550° C. Sekundäre Haltepunkte auf den Abkühlungskurven gibt GAUTIER nicht an. CAMPBELL und MATHEWS³ geben ein Diagramm, welches im allgemeinen dem GAUTIER'S sehr ähn-

¹ C. T. HEYCOCK und F. H. NEVILLE; *Journ. Chem. Soc.* 57 (1890), 376.

² H. GAUTIER, *Bull. Soc. d'Encour* [5] 1 (1896), 1293; Contribution à l'étude des alliages, Paris (1901), S. 93.

³ W. CAMPBELL und J. A. MATHEWS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 24 (1902), 253.

lich ist, aber dieselben geben außerdem auch noch die Haltepunkte der eutektischen Kristallisation an. Wie GAUTIER finden die Autoren ein Minimum bei 80 % Zinn (490°) und ein Maximum bei 85°, welchem ein steiler und regelmäßiger Abfall der Temperatur des Beginnes der Erstarrung bis zum eutektischen Punkte folgt. Die eutektische Gerade bei 229° konnten sie bis zu 20 % Zinn verfolgen. Eine dem Minimum bei 80 % Zinn entsprechende eutektische Gerade konnten sie nicht beobachten. Die Existenz eines Maximums und eines Minimums bei gleichzeitigem Vorhandensein von eutektischen Haltepunkten steht im Gegensatz zur Theorie der heterogenen Gleichgewichte. Entspräche dem Maximum bei 80 % Zinn in der Tat eine Verbindung, so dürfte die eutektische Gerade bei 229° nur bis an diese Konzentration heranreichen und Legierungen mit weniger als 80 % Zinn müßten während der Abkühlung ihre Zusammensetzung beständig ändern, bis der Rest der Schmelze bei 490°C vollständig zu einer Mischung von Aluminium und der Verbindung kristallisiert. Deshalb scheinen, trotz der Übereinstimmung der Resultate der Autoren, Versuchsfehler vorzuliegen, welche wahrscheinlich ungenügender Rührung und Unterkühlungen zuzuschreiben sind. Die mikroskopische Prüfung zeigte nach den Verfassern Körner oder Dendriten von Aluminium (oder zinnhaltigen Mischkristallen) in einer Grundmasse von Zinn mit einem Gehalt von 0.48 % Aluminium. Die Menge dieser Grundmasse nahm sichtlich ab mit zunehmendem Al-Gehalt und verschwand bei etwa 90 % Aluminium. Hieraus schlossen die Verfasser, daß Aluminium mit Zinn Mischkristalle bildet bis zu einem Gehalt von 10 % Zinn. Sie geben ferner an, daß es ihnen unmöglich war, das Eutektikum aufzulösen in zwei deutlich sichtbare Komponenten, und daß ihnen dasselbe einfach aus Zinn in isomorpher Mischung mit etwas Aluminium zu bestehen schien. ANDERSON und LEAN¹ haben ebenfalls ein Diagramm veröffentlicht, welches aber das Minimum, das sich bei den vorerwähnten Autoren findet, nicht enthält. Sie geben eine konstante Temperatur des Beginnes der Kristallisation an für alle Legierungen von 75—83 % Zinn. Auch hier scheinen wieder die Resultate der Versuche vielfach dadurch schädlich beeinflusst zu sein, daß in keiner Weise für Umrührung der Schmelzen gesorgt wurde. GUILLET² hat die Wirkung von metallischem Aluminium

¹ W. C. ANDERSON und G. LEAN, *Proc. Royal Soc. London* 72.

² L. GUILLET, *Compt. rend.* [2] 133 (1901), 935; *Des alliages métalliques* [1904] S. 191.

auf verschiedene Oxyde studiert. Er brachte Zinndioxyd mit Aluminium in Verbindung und analysierte die erhaltenen Legierungen nach Entfernung der überschüssigen Tonerde; in dieser Weise, gibt er an, zwei Verbindungen erhalten zu haben: AlSn in lamellenförmigen Kristallen und Al_4Sn in fadenförmigen Lamellen. Ferner gibt GUILLET die Dichten dieser beiden Verbindungen. Dieselben stimmen mit denjenigen Dichten überein, die sich aus der Mischungsregel berechnen lassen unter der Voraussetzung, daß die Komponenten, Aluminium und Zinn, eine chemische Verbindung nicht bilden, womit er es selbst unwahrscheinlich macht, daß seine angeblichen Verbindungen wirklich als solche anzusprechen sind.

Zur Aufklärung dieser Widersprüche wurden nun eine Reihe von Schmelzversuchen angestellt, bei welchem besonders für genügendes und regelmäßiges Rühren gesorgt wurde. Nach der Beendigung der Versuche erhielt ich Kenntnis von einer Arbeit von SHEPHERD¹, welche ebenfalls Daten über die Erstarrung von Aluminium-Zinnlegierungen gibt, die mit den meinigen in bester Weise im Einklang stehen. Er benutzte ein Registrierpyrometer und einen automatischen Rührapparat und impfte während der Abkühlung, um Unterkühlung zu vermeiden. Seine Resultate zeigen, daß Fehler von 10—30° ohne Anwendung solcher Vorsichtsmaßregel sehr leicht eintreten können. Innerhalb des von ihm untersuchten Gebietes von 50—90% Zinn ergab sich, daß ein Zusatz von Zinn den Schmelzpunkt des Aluminiums gleichmäßig erniedrigte, was mit meinen Beobachtungen durchaus im Einklang steht. Er machte ferner eine Reihe von Dichtebestimmungen, aus denen sich aber bestimmte Schlüsse nicht ziehen lassen, da sich in Übereinstimmung mit den Beobachtungen GUILLETs ergab, daß das spezifische Gewicht mit der Konzentration geradlinig vom Aluminium zum Zinn ansteigt. Aus mikrographischen Beobachtungen schloß ferner SHEPHERD, daß Aluminium bis zu 20% Zinn in fester Lösung enthalten sein kann.

Das Aluminium wurde von der British Aluminiumkompagnie erhalten. Es enthielt 99.4% Al, 0.16% Si und eine Spur Eisen. Das von C. A. L. KAHLBAUM bezogene Zinn enthielt keine nachweisbaren Beimengungen.

Die beiden Metalle wurden in wechselnden Verhältnissen in einem Jenenser Glasrohre zusammengeschmolzen und die Gesamt-

¹ E. S. SHEPHERD, *Journ. Phys. Chem.* 8 (1904), 233.

menge stets so gemessen, daß die Legierung nach vollzogener Schmelzung ein konstantes Volumen besaß, um die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation untereinander vergleichen zu können. Wir fanden, daß bei Temperaturen bis zu 720° das Glas zwar zweifellos langsam durch das Aluminium angegriffen wird, der Schmelzpunkt desselben aber selbst nach stundenlanger Schmelzung in dem Glase nicht in meßbarer Weise beeinflusst wird. Die Rührung wurde mit einem eisernen Drahte ausgeführt. Unser Galvanometer gab die Schmelzpunkte von Aluminium zu 632° von Zink zu 406°, von Zinn zu 223°, während HOLBORN, WIEN und DAY 657, 419 · 232° geben. Der Vergleich dieser Werte lieferte die Korrekturen, welche allen beobachteten Temperaturdaten hinzuzufügen waren, um dieselbe an die Wasserstoffthermometerskala anzuschließen. Folgende Tabelle 1 gibt die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation und der eutektischen Kristallisation sowie die Zeitdauer der letzteren.

Tabelle 1.

Nr.	Atomproz. Al (abgewogen)	Atomproz. Sn (abgewogen)	Temperatur d. Beginns d. Kristallisat.	Temperatur der eutekt. Erstarrung	Zeitdauer d. Temp. in Sek. pro 20 g
1	Al	—	657°		
2	98.8	1.2	653	232°	5
3	97.5	2.5	642	233	30
4	96.1	3.9	634	231	40
5	92.9	7.1	623	232	70
6	86.8	13.2	608	232	115
7	81.4	18.6	600	230	150
8	74.5	25.5	591	232	190
9	65.3	34.7	582	232	230
10	52.3	47.7	566	233	280
11	50.0	50.0	564	232	290
12	43.6	56.4	553	231	295
13	32.8	67.2	522	231	330
14	20.0	80.0	468	—	—
15	13.7	86.3	409	232	—
16	9.0	91.0	359	233	340
17		Sn	—	232	350

Die graphische Darstellung der gewonnenen Resultate in Fig. 1 zeigt, daß die Schmelzkurve der Aluminium-Zinnlegierungen in kontinuierlichem Verlaufe vom Schmelzpunkte des Aluminiums bis zum

eutektischen Punkte *A* fällt, ferner dafs die eutektische Horizontale bei 229° die einzige Linie eines nonvarianten Gleichgewichtes ist,

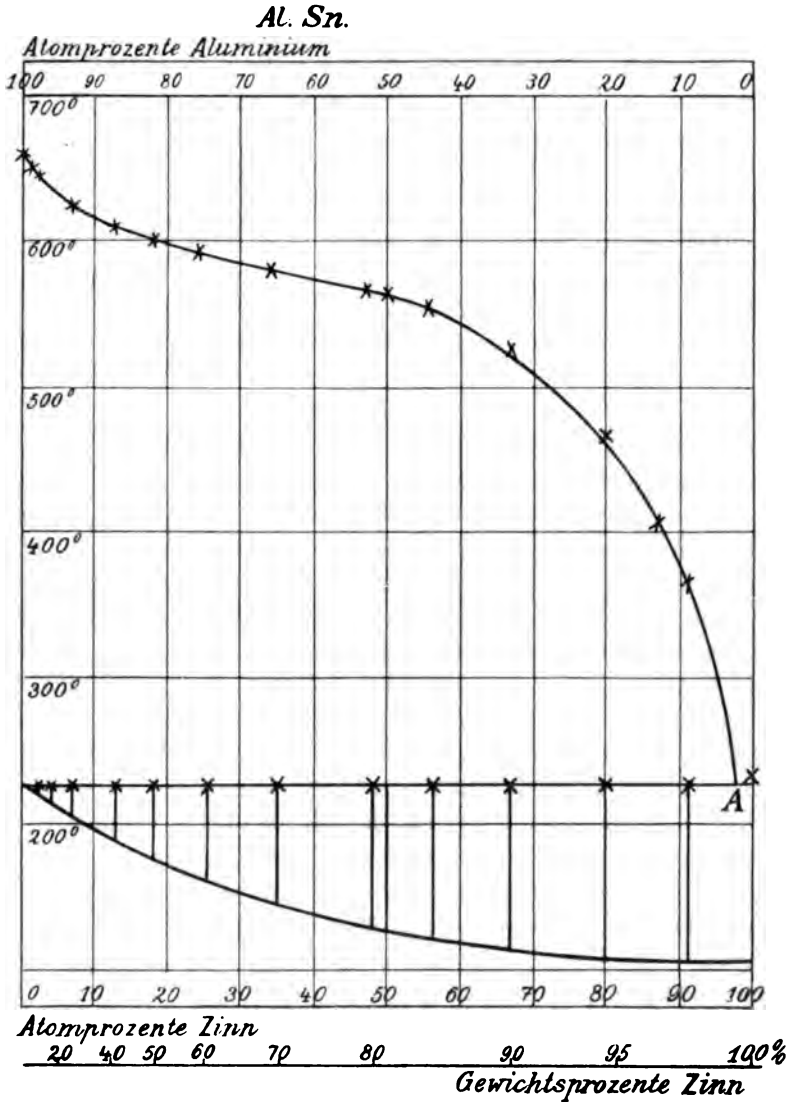


Fig. 1.

und dafs ein Maximum auf der Schmelzkurve entsprechend der Verbindung $AlSn$ nicht existiert. Der Abfall der Schmelzkurve ist zunächst von 0—15% Zinn ziemlich steil, von 15—55% Zinn wieder

flacher, von 55—98 % Zinn dann steil abfallend und endlich von 98—100 % Zinn wieder ansteigend zum Schmelzpunkte des Zinns.

Die Angaben meines Thermoelementes waren beim Schmelzpunkte des Zinns aber nicht scharf genug, um die Erniedrigung des Schmelzpunktes um 3° bei Zusatz von 2 Atomproz. Aluminium zu Zinn, wie sie HEYCOCK und NEVILLE fanden, nachzuprüfen. Wir haben uns deshalb in diesem Punkte auf die Angaben desselben verlassen.

Da es immerhin noch möglich war, daß eine Verbindung AlSn gleichwohl existierte, und nur wegen einer zu geringen Bildungsgeschwindigkeit übersehen wurde, stellte ich einen besonderen Versuch hierüber an. Eine Mischung von 50 Atomproz. Zinn und Aluminium wurde 5 Stunden lang bei einer Temperatur von 710 bis 720° unter beständigem Rühren geschmolzen. Die erhaltene Abkühlungskurve zeigte keinerlei Abweichung von der zuvor mit dieser Legierung erhaltenen, wodurch eine langsame Bildung der Verbindung AlSn ausgeschlossen ist.

Im unteren Teil des Diagrammes sind die Zeiten, während derer sich bei der eutektischen Kristallisation die Temperatur konstant erhielt, eingetragen worden. Es zeigt sich, daß der Wärmeeffekt der eutektischen Kristallisation noch bei 5 Gewichtsproz. bis 1 Atomproz. Zinn beobachtet werden konnte, und daß ferner bei einer Extrapolation der Zeiten der eutektischen Kristallisation der Nullwert erst auf 0 % Zinn zu liegen kommt. Daraus ergibt sich der Schluß, daß Aluminium Zinn in isomorpher Mischung aufzunehmen nicht imstande ist.

Schließlich wurden Schliffe der Legierungen hergestellt, mit verdünnter Salzsäure geätzt und mikroskopisch untersucht. Zwischen 0.4 und 98 Atomproz. Zinn konnte ich stets Aluminium als primär ausgeschiedenes Strukturelement in einem zinnreichen Eutektikum erkennen; die Menge des letzteren in den Schliffen nahm regelmäßig mit dem Zinngehalte zu.

Die Aluminium-Wismut-Legierungen.

Die Legierungen von Aluminium und Wismut sind bis jetzt wenig untersucht und ein Schmelzdiagramm ist bis jetzt nicht ausgearbeitet worden.

HEYCOCK und NEVILLE¹ stellen in ihrer Arbeit über die atomare

¹ C. T. HEYCOCK und F. H. NEVILLE, *Journ. Chem. Soc.* 61 (1892), 888.

Schmelzpunktserniedrigung von Wismut, Kadmium und Blei fest, daß der Schmelzpunkt des Wismuts um 0.25° pro g-Atom zugesetzten Aluminium erniedrigt wird; geben aber an, daß dieses Resultat noch einer Bestätigung bedürfe. Neuerdings schmolz H. PÉCHEUX¹ Wismut und Aluminium in verschiedenen Verhältnissen zusammen und gibt an, daß in den Legierungen mit weniger als 70% Aluminium drei Zonen zu unterscheiden sind, am Boden findet sich eine an Wismutkristallen reiche Zone; in der Mitte eine solche mit 70% Aluminium und zu oberst soll sich eine homogene Zone mit etwa 90% Aluminium finden. Sodann behauptet er, „durchaus homogene Legierungen“ erhalten zu haben mit 75, 85, 88 und 94% Aluminium. Der Schmelzpunkt derselben liegt ein wenig niedriger als der des Aluminiums. Die Dichten gibt er zu 2.857 bzw. 2.89, 2.776 und 2.74 an.

Bei der Ausarbeitung des Zustandsdiagramms der Aluminium-Wismut-Legierungen wurde im allgemeinen ebenso verfahren, wie

Tabelle 2.

Nr.	Atom- prozent Al	Atom- prozent Bi	Temp. des Beginns der Kristallisat.	Zeitdauer in Sek. pro 20 g	Temp. des 2. Halte- punktes	Zeitdauer in Sekunden pro 20 g
1	Al	—	657	175	—	—
2	99.5	0.5	652	168	(?)	(?)
3	99	1	652	165	270	(?)
4	98	2	652	160	272	22
5	95	5	650	150	272	37
6	92	8	652	140	274	70
7	80	20*	647	100	274	145
8	60	40	649	50	274	222
9	40	60*	645	30	273	—
10	20	80*	647	10	274	280
11*	10	90	650	—(?)	274	284
12*	5	95	(?)	—(?)	274	305
13	—	Bi	—	—	274	300

* Bei den Versuchen 11 und 12 mit 90 und 95% Wismut befand sich die geringe Menge Aluminium zu weit unterhalb der Lötstelle des Thermo-elementes, um die Angaben desselben während der Kristallisation zu beeinflussen. Der Schmelzpunkt des Wismuts ergibt sich nach unseren Messungen unter Einführung der Korrekturen auf die Skala des Wasserstoffthermometers zu 274° , während HEYCOCK und NEVILLE 266° fanden.

¹ H. PÉCHEUX, *Compt. rend.* [2] 138 (1904), 1501.

bei den Wismut-Zinn-Legierungen, nur wurden die Legierungen mit geringem Wismutgehalt in der Weise hergestellt, daß zuerst das Aluminium geschmolzen und sein Schmelzpunkt bestimmt, dann Wismut zugesetzt, sorgfältig gerührt und der Beginn der Erstarrung von neuem bestimmt wurde. Die Angaben unseres Thermoelementes waren nicht genau genug, um die durch HEYCOCK und NEVILLE gefundenen sehr geringen Schmelzpunktserniedrigungen nachzuprüfen. Die Resultate sind in Tab. 2 und im Zustandsdiagramm Fig. 2 zusammengestellt.

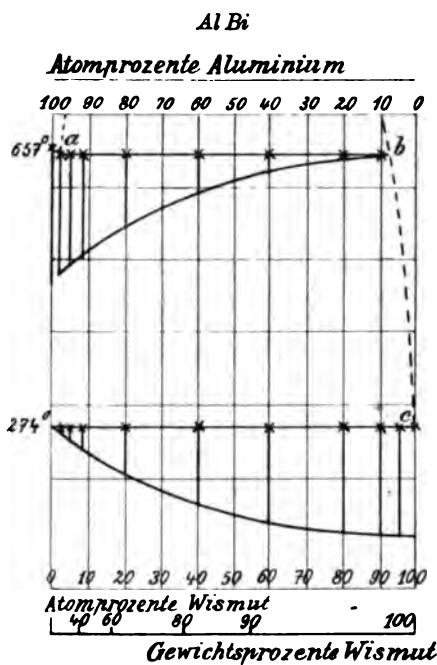


Fig. 2.

Durch Wismutzusatz wird der Schmelzpunkt nur um 5° bis zum Punkte *a* erniedrigt. Diese an Wismut gesättigte Lösung in Aluminium enthält ungefähr 0.5 Atomproz. Wismut und ist bei 652° im Gleichgewicht mit Wismutkristallen und einer wismutarmen Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes *b* mit ungefähr 8 Atomproz. Aluminium. Die Konzentration dieser Lösung wurde durch Extrapolation der Zeitdauer der Kristallisation bei 652° gefunden.

Flüssiges Wismut und Aluminium sind also nur sehr beschränkt ineinander löslich. Die Löslichkeitskurve der beiden flüssigen Metalle wurde nicht weiter verfolgt. Die Linie *bc* gibt die Löslichkeit von Wismutkristallen in Aluminium an. Diese Löslichkeit nimmt mit der Temperatur ab und ist beim Schmelzpunkt des Wismuts nicht merklich.

Die mikroskopische Untersuchung der Legierungen mit 0.5% und 1.0% Wismut zeigte in beiden Fällen kleine Kriställchen von Wismut in einer Grundmasse von Aluminium verstreut, welche sich besonders in den unteren Partien des Wismuts anreicherten. Legierungen mit 2—80 Atomproz. Wismut zeigten stets das Vorhanden-

sein zweier Schichten, von denen die untere, schwerere, aus Wismut mit wenigen Kristallen Aluminium, die obere aus Aluminium mit großen, darin verstreuten Wismutkristallen besonders in den unteren Partien bestand. Bei der Legierung von 90 Atomproz. Wismut fand sich oben auf dem kristallisierten Regulus die obere Schicht nur noch in Form eines großen Tropfens. In den oberen Partien der wismutreichen Schicht zeigte sich auch hier eine höhere Anreicherung an Aluminiumkristallen. Die Legierung mit 95 Atomproz. Wismut zeigte keine abgesonderte aluminiumreiche Schicht mehr; es hatte sich nur in stärkerem Maße als bei den vorhergehenden Legierungen das Aluminium während der Kristallisation in den oberen Teilen des Regulus angesammelt.

Da bekanntlich Wismut in periodischem System dem Antimon sehr nahe steht, da dieses ferner bei längerem Erhitzen mit Aluminium die Verbindung AlSb bildet, und da im allgemeinen chemisch nahestehende Metalle sich bei der Legierung mit einem dritten Metall sehr ähnlich zu verhalten pflegen, wurde auch hier untersucht, ob die beiden Komponenten Wismut und Aluminium vielleicht bei höherer Temperatur langsam eine Verbindung eingehen. G. TAMMANN¹ zeigte, daß die Verbindung AlSb sich bei etwa 700° aus der Schmelze nur sehr langsam bildet, sehr schnell jedoch bei 1100° . Ein Gemenge gleicher g-Atome Aluminium und Wismut wurde deshalb eine Stunde lang im elektrischen Ofen unter beständigem Rühren auf 1200° erhitzt. Die hierauf aufgenommene Abkühlungskurve zeigte sich jedoch vollkommen kongruent mit der ohne das lange Erhitzen mit dieser Mischung erhaltenen Kurve. Auch verschiedene andere Legierungen (in der Tabelle mit einem \times bezeichnet), zeigten nach fünfständigem Erhitzen auf 710 — 720° keine Veränderung in der Abkühlungskurve. Somit darf es wohl als sicher angenommen werden, daß Aluminium und Wismut in dem angegebenen Temperaturintervall keine Verbindung miteinander eingehen.

Zum Schluß möchte ich mir erlauben, Herrn Professor G. TAMMANN für seinen Rat und Beistand meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

¹ *Z. anorg. Chem.* 48 (1905), 53.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische
Chemie der Universität Göttingen.**

XXIX.

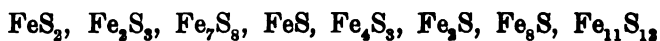
Über das Zustandsdiagramm von Eisen und Schwefel.

Von

W. TREITSCHKE und G. TAMMANN.

Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel.

In **GMELIN-KRAUTS** Handbuch sowie in der erst kürzlich erschienenen *Chimie minérale* von **H. MOISSAN** sind die folgenden 7 Eisen-Schwefelverbindungen



aufgeführt. **H. le CHATELIER** und **ZIEGLER**¹ haben durch eine mikroskopische Untersuchung gezeigt, daß die Reguli, die man durch Zusammenschmelzen von Eisen und Schwefeleisen erhält, Gemenge von Eisen- und Schwefeleisenkristallen sind. Da dasselbe auch von den Konglomeraten der Gesamtzusammensetzung Fe_4S_3 , Fe_3S und Fe_8S gilt, so ist damit erwiesen, daß diese vermeintlichen Verbindungen nicht existieren. Durch die Arbeit von **H. le CHATELIER** und **ZIEGLER** ist eine Hauptfrage, welche das System Eisen und Schwefeleisen betrifft, erledigt. Betreffs des Zustandsdiagrammes der Gemenge von Eisen und Schwefeleisen liegen nur spärliche Angaben vor. **H. le CHATELIER** und **ZIEGLER** konstatieren vor allem eine äußerst interessante Umwandlung des Schwefeleisens bei 130°. Ferner mußte man aus der Struktur der von **H. le CHATELIER** und **ZIEGLER** mikroskopisch untersuchten Gemenge von Eisen und Schwefeleisen schließen, daß die Löslichkeit des Eisens bei dem Schmelzpunkt des FeS nicht erheblich ist und daß dieselbe mit

¹ Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie, T. 101., p. 368, 1902.

steigender Temperatur schnell zunimmt, denn in den Eisen-Schwefel-eisenkonglomeraten enthält das aus Fe und FeS bestehende Eutektikum nur geringe Mengen von Eisen. LE CHATELIER hat über das Schmelzdiagramm von FeS—Fe, indem er sich in diesem Punkte die größte Reserve auferlegt, keine Ansicht ausgesprochen. In der Tat liegen die Dinge wesentlich anders als man auf Grundlage des mikroskopischen Befundes, der auf die Mischbarkeit von FeS und Fe in allen Verhältnissen und die Kristallisation der beiden Komponenten in reinem Zustande deutet, annehmen könnte. Es hat sich nämlich bei genauerer Untersuchung ergeben, daß sich flüssiges Eisen und Schwefeleisen nicht in allen Verhältnissen miteinander mischen. Diese Tatsache ist um so überraschender, weil man keine deutliche Schichtenbildung in den Systemen aus FeS und Fe beobachtet hat, und doch wäre bei der nicht unerheblichen Differenz in der Dichte der beiden Schichten eine schnelle Sonderung derselben vor Beginn der Kristallisation des Eisens zu erwarten; der Grund für das Nichteintreten derselben ist in der hohen Viskosität des flüssigen, mit Eisen gesättigten Schwefeleisens zu suchen.

Das Zustandsdiagramm der Fe—FeS-Mischungen ist also durch die Abwesenheit irgendeiner Schwefeleisenverbindung zwischen den Komponenten Fe und FeS, sowie durch die Nichtmischbarkeit von flüssigem Eisen und flüssigem FeS beim Schmelzpunkt des Eisens charakterisiert, außerdem treten noch die bekannten Umwandlungen des Eisens und die von H. le CHATELIER und ZIEGLER gefundene Umwandlung des Schwefeleisens bei 130° ein, und aus den Schmelzen scheiden sich nicht die reinen Komponenten, sondern Mischkristalle aus.

Die Versuche.

Die flüssigen Mischungen von Eisen und FeS wurden durch Zusammenschmelzen von einem reinen Flußeisen, dessen Analyse früher mitgeteilt wurde¹, und käuflichem Schwefeleisen hergestellt. Die Analyse dieses Schwefeleisens ergab im Mittel aus drei Schwefelbestimmungen 28.25 % ± 0.05 % Schwefel und 69.33 % Eisen. Der Formel FeS würden 36.46 % S und 63.54 % Fe entsprechen. Auf der Schlißfläche dieses Schwefeleisens (Fig. 1, Taf. I) sieht man in einer Grundmasse von FeS zahlreiche helle Eisenkörner und außerdem noch ein eutektisches Strukturelement, von dem LE CHATELIER

¹ Z. anorg. Chem. 47 (1905), 165.

und ZIEGLER nachgewiesen haben, daß es aus einem Eisenoxyd und Schwefeleisen besteht, denn durch Erhitzen im Wasserstoffstrom verschwindet dies Strukturelement und beim Erhitzen in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre vermehrt sich die Menge desselben. Auf Grundlage obiger Analyse des Schwefeleisens wurde seine quantitative Zusammensetzung in folgender Weise berechnet. Es wurde angenommen, daß aller Schwefel mit Eisen verbunden ist, und daß der Rest, 100 % — (Schwefel + Eisen) aus Sauerstoff besteht. Ferner nahmen wir in Ermangelung sicherer Kenntnisse über die Natur des dem käuflichen Schwefeleisen beigemengten Oxydes an, daß dasselbe der Formel Fe_3O_4 entspreche und reduzierten die dann sich ergebenden Mengen von Fe und FeS auf 100. Die unter diesen Annahmen berechnete Zusammensetzung des käuflichen Schwefeleisens und der mit demselben dargestellten Schmelzen findet man in Tabelle 1. Wie man sieht, ist der Gehalt an Oxyden in den eisenreichen Schmelzen zu vernachlässigen, von den Schmelzen mittlerer Konzentration an aber wächst derselbe doch recht erheblich. Trotzdem hielten wir es nicht für notwendig, schon jetzt die Untersuchung der Schmelzen mittlerer Konzentration unter Anwendung eines oxydfreien Schwefeleisens zu wiederholen, denn es stellte sich heraus, daß Schwefeleisen Porzellan — besonders oberhalb 1400° — schnell angreift. Die Auflösung des Porzellans geht so schnell vor sich, daß die Porzellanschutzhöhren des Thermoelements, deren Wandstärke 1 mm betrug, bei 1600° in den schwefeleisenreichen Schmelzen in weniger als einer Minute durchgefressen wurden. Magnesiashutzhöhren und Magnesiagefäße konnten nicht angewandt werden, da sich in dieselben das Schwefeleisen kapillar einsog. Diese Umstände hinderten uns an der Darstellung von Schmelzen, welche nur Fe und S enthalten. Dazu kommt noch, daß der Partialdruck des Schwefels in den schwefelreichen Schmelzen ein recht erheblicher ist, wodurch auch bei schnellem Schmelzen, besonders bei höheren Temperaturen, nicht unerhebliche Verluste an Schwefel eintreten können. Um eine Oxydation der Schmelzen zu vermeiden, wurden die Schmelzungen in einer Stickstoffatmosphäre vorgenommen.

Die Analyse der Schmelze, zu deren Herstellung 50 % Eisen und 50 % käufliches Schwefeleisen eingewogen waren, zeigt, daß nach einer Erhitzung auf 1540° durch das Schmelzen ein Verlust von 2 % Schwefel, entsprechend 5.7 % FeS, stattgefunden hatte. In den eisenreichen Schmelzen wird diese Konzentrationsänderung durch das Schmelzen mit steigendem Fe-Gehalt abnehmen und in

den eisenärmeren Schmelzen mit abnehmendem Eisengehalt zunehmen. Korrekturen, die sich auf die Zusammensetzung der Schmelzen nach ihrer Schmelzung beziehen, wurden nicht angebracht.

Zur Untersuchung der schwefelreichsten Mischungen wurde reines Eisenpulver mit etwas überschüssigem Schwefel gut gemengt und bei allmählichem Eintragen in ein schwer schmelzbares Glasrohr auf Rotglut erhitzt. Die so erhaltene Masse mußte nochmals in kleinen Portionen von etwa 5 g im Porzellanrohr zusammengeschmolzen werden, um ein Herausschleudern der Masse durch die sich entwickelnden Schwefeldämpfe zu verhindern. Nach dem Erhitzen auf 1400° wurde eine Analyse dieser Schmelze ausgeführt, welche 35.05% S und 62.69% Eisen ergab; nimmt man an, daß der Fehlbetrag von 2.26% aus gelöstem Porzellan besteht, so ergibt sich, daß die Masse 98.3% FeS und 1.7% Fe enthält.

Zur Darstellung der zweiten und dritten FeS-reichen Schmelzen wurde dieses reinere FeS mit Eisen gemengt, dann wurde geschmolzen, die Abkühlungskurven bestimmt und schließlich die Reguli analysiert. Die eisenreichen Schmelzen — bis zu 50% Eisen — wurden bis 1650° und die folgenden auf 1500°—1400° erhitzt, darauf wurde mit einem Porzellanstabe im Stickstoffstrom gut umgerührt und schließlich das Thermoelement, geschützt durch ein Porzellanrohr, in die Schmelze, deren Menge immer 20 g betrug, eingeführt und die Abkühlungskurve bestimmt. Die Temperaturen, bei denen Verzögerungen der Abkühlungsgeschwindigkeit auftreten, sind in folgender Tabelle, bezogen auf die Skala des Luftthermometers, verzeichnet. In dieser Tabelle findet man auch die Zeitdauer der Haltepunkte, Δz , multipliziert mit der Abkühlungsgeschwindigkeit $\frac{dt}{dz}$ bei der Temperatur des Haltepunktes. Diese Produkte, die auf gleiche Abkühlungsgeschwindigkeiten reduzierten Zeitdauern von Reaktionen in nonvarianten Systemen, sind proportional den Energiemengen, welche bei der Abkühlung durch jene Reaktion frei werden.

Erklärung des Diagrammes.

Das Zustandsdiagramm der Fe-FeS-Mischungen ist vor allem dadurch charakterisiert, daß man bei zwei verschiedenen Temperaturen, 1400° und 970°, Haltepunkte findet. Bei 1400° erstrecken sich dieselben von 80%—8% FeS und bei 970° von 97%—3% FeS. Diese Tatsachen schließen das Auftreten von Verbindungen aus und

Tabella.

Gehalt in Gewichts- prozenten FeS	Oxyd- gehalt des Regen- lins	Beginn der Kristallisation		Haltepunkt bei 970° Zeitdauer $\frac{dt}{dz} \times \frac{dz}{dz}$	Haltepunkt bei 925° Zeitdauer $\frac{dt}{dz} \times \frac{dz}{dz}$	Haltepunkt bei 800° Zeitdauer $\frac{dt}{dz} \times \frac{dz}{dz}$	Haltepunkt bei 180° Zeitdauer $\frac{dt}{dz} \times \frac{dz}{dz}$
		Temperatur ohne Unter- kühlung	Temperatur mit Unter- kühlung				
—	0.3	1540	1521	—	—	850	—
1.9	0.5	1500	1405	—	—	860	—
3.9	0.7	1477	1380	111	15	830	—
7.9	1.1	—	1374	112	15	830	—
15.9	2.0	—	1347	93	18	857	131
23.8	2.9	—	1346	94	35	877	118
32.2	3.7	1384	—	94	42	876	9
40.6	4.4	1418	—	70	65	899	14
48.1	5.4	1419	—	54	74	898	11
57.7	6.2	nicht gesucht	—	980	94	929	11
66.7	7.0	1390	—	985	100	923	9
75.7	7.9	1390	—	100	105	920	5
85.6	8.8	—	—	968	130	924	5
93.8	0	1090	—	970	130	924	?
96.5	0	1110	—	953	52	—	?
98.3	0	—	1234	928	6	—	136
—	—	—	—	150	—	—	135
—	—	—	—	—	—	—	nicht gesucht

zeigen, daß bei 1400° eine Lösung von 20% Fe im FeS mit einer Lösung von 8% FeS in Eisen miteinander im Gleichgewicht sind.

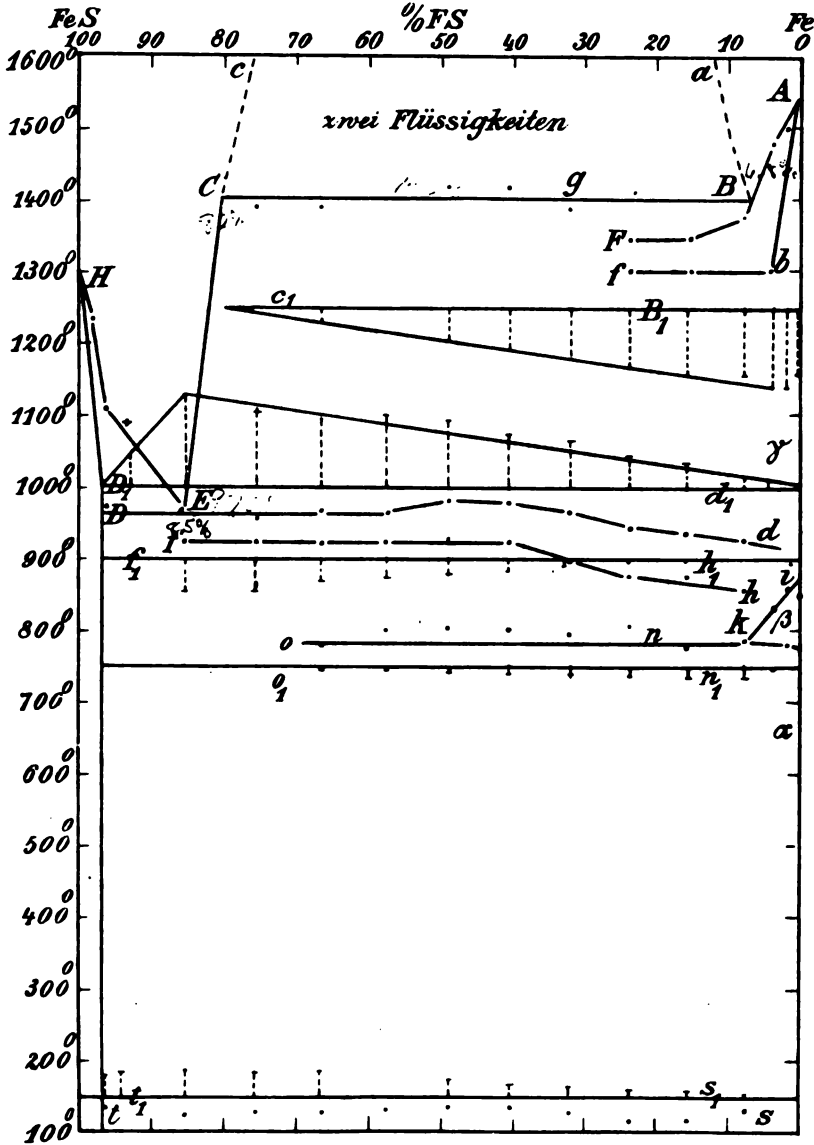


Fig. 1.

Flüssiges Eisen und Schwefeleisen mischen sich also beim Schmelzpunkt des Eisens nicht in allen Verhältnissen miteinander. Die

beiden Kurven aB und cC deuten den Verlauf der Löslichkeit von FeS in Fe und umgekehrt an. Wie gewöhnlich konnten die beiden Kurven cC und aB nicht verfolgt werden, weil erstens die Wärmeentwicklung, welche die Entmischung begleitet, in der Regel eine sehr geringe ist, und weil zweitens solche Kurven meist sehr steil zu höheren Temperaturen ansteigen, bis sie sich einander zu krümmen und dann in einem Punkt zusammentreffen, der die höchste Temperatur des aus zwei flüssigen Phasen bestehenden Systemes angibt.

Bei der Kristallisation der eisenreichen Schmelzen tritt aber eine Komplikation ein. Bei der Geschwindigkeit, mit der die Schmelzen von 1600° — 1200° abkühlten, etwa 2° pro Sekunde, trat in den eisenreichen Schmelzen eine Ausscheidung von Mischkristallen ein, wie sich aus der Form der diesbezüglichen Abkühlungskurven ergab. Die Abkühlungskurve der Schmelze mit 97.5% Fe unterscheidet sich von der des reinen Eisens sehr wenig, und auf den Abkühlungskurven der Schmelzen mit 90 , 80 und 70% Fe treten sehr deutliche Kristallisationsintervalle auf, deren obere Temperaturen durch die Linie FB und deren untere Temperaturen durch die Linie fb im Diagramm bezeichnet sind. In diesem Konzentrationsgebiete tritt die Kristallisation immer erst nach einer vorausgegangenen Unterkühlung ein, deren Betrag einmal bis auf 140° stieg. Um die Koordinaten der Kurve AB zu bestimmen, mußten die betreffenden Schmelzen mit Eisenstückchen geimpft werden.

Wächst nun der Gehalt an Schwefeleisen, so tritt die Kristallisation ohne Unterkühlung ein, und die durch dieselbe hervorgerufene Verzögerung der Abkühlung nimmt auf den Abkühlungskurven die Form eines Haltepunktes an. Gleichzeitig steigt die Temperatur dieser bei derselben Temperatur liegenden Haltepunkte um etwa 25° . Diese Haltepunkte liegen im Mittel bei 1400° entsprechend der horizontalen Linie Cg . Die Zeitdauer der Kristallisation bei 1400° , deren Werte auf der Horizontalen c_1g_1 aufgetragen sind, nimmt mit steigendem Gehalt an FeS ab und wird bei der Konzentration C bei etwa 80% FeS Null. Diese Konzentration entspricht sehr nahe der Zusammensetzung der einen flüssigen Phase C .

Die Zusammensetzung der eisenreichen Flüssigkeit, welche mit der Flüssigkeit C bei 1400° im Gleichgewicht sich befindet, kann nicht direkt bestimmt werden, da die Kristallisation der eisenreichen Schmelzen sich in einer ganz abnormen Weise vollzieht. Es bilden sich nämlich, wie aus den oben beschriebenen Abkühlungskurven

dieser Schmelzen zu schliessen ist, Mischkristalle, deren Zusammensetzung angenähert durch die Linie Ab angegeben wird. Man hat also anzunehmen, daß sich aus den Schmelzen von 0—4 % Fe Mischkristalle von der Zusammensetzung der Schmelzen ausscheiden. Dieselben Mischkristalle scheiden sich auch aus den Schmelzen von 4—25 % FeS aus, aber während ihrer Abscheidung spaltet sich von der Fe-reichen Flüssigkeit noch die FeS-reiche Flüssigkeit C ab.

Die Tatsachen, daß in den Schmelzen von 8—25 % FeS die Kristallisation des gesättigten Mischkristalles b sich innerhalb eines Temperaturintervalles vollzieht und daß die Temperatur, bei der aus den Fe-ärmeren Schmelzen, von 80—30 % FeS, die Ausscheidung des gesättigten Mischkristalles b vor sich geht, konstant ist und um etwa 50° höher liegt als die Temperatur des Beginns der Kristallisation zwischen 25 und 75 % FeS, möchten wir mit dem Gehalt der Schmelzen an Eisenoxyden in Zusammenhang bringen. Wenn diese in den Schmelzen von 80—30 % FeS sich hauptsächlich in der FeS-reichen Flüssigkeit befinden und wenn diese in den Schmelzen von 25—5 % FeS sich in der eisenreicheren Flüssigkeit anreichern, so wären jene Tatsachen verständlich.

Die FeS-reiche Schmelze, welche bei 1400° mit der Fe-reichen Schmelze und den eisenreichen Mischkristallen b im Gleichgewicht ist, enthält, wie wir sahen, 80 % FeS, denn bei dieser Konzentration verschwinden die Haltepunkte bei 1400° . Andererseits hat die Zeitdauer der Haltepunkte bei 970° , welche durch gleichzeitige Kristallisation von Fe und FeS aus den Schmelzen zustande kommen, ihren maximalen Wert bei 85 % FeS. Dieses ist also auch die Konzentration der eutektischen Schmelze E . Die Punkte E und C muß die Löslichkeitskurve von Fe in FeS verbinden. Da ein Punkt auf der Kurve zufällig nicht bestimmt worden ist, sind die beiden Punkte E und C durch eine Gerade verbunden worden. Vom Punkte E aus steigt eine zweite Linie EH zu höheren Temperaturen; diese gibt den Beginn der Kristallisation von FeS an. Zur Bestimmung der Punkte dieser Kurve mußte von oxydfreiem FeS, das aus S und Fe dargestellt wurde, ausgegangen werden. Das im Glasrohr unter Abschluß der Luft bei Rotglut hergestellte Produkt gab beim Erhitzen auf über 1000° noch Schwefel ab, dessen Dämpfe die Schmelze aus dem Porzellanrohr schleuderten, wenn zu schnell erhitzt wurde. Nachdem das Schwefeleisen in kleinen Portionen schnell zusammen-

geschmolzen war¹, wurden diese zu einer Portion von 20 g vereinigt, die Abkühlungskurve dieser Menge bestimmt und schliesslich der Regulus analysiert. Derselbe löste sich vollkommen ohne Hinterlassung eines Rückstandes in Salzsäure und enthielt seinem Schwefel- und Eisengehalt entsprechend 98.3 % FeS und 1.7 % Fe. Auf der betreffenden Abkühlungskurve findet sich nur bei 1234° ein Kristallisationsintervall von langer Zeitdauer. Dieser Befund unterscheidet sich von den Angaben von LE CHATELIER und ZIEGLER, welche glaubten, daß der Schmelzpunkt des Schwefeleisens bei 950° liegt, was darauf zurückzuführen ist, daß jene Autoren das FeS in einer Art erhitzten, bei der die Möglichkeit der Abdampfung von größeren Schwefelmengen gegeben war; hierdurch erhielten sie eine Lösung von Eisen in Schwefeleisen, deren eutektische Temperatur bei 970° in der Tat nahe mit der von ihnen angegebenen Temperatur übereinstimmt.

Der Schmelzpunkt des reinen Schwefeleisens muß noch höher als bei 1234° liegen, denn die Schmelze enthielt nach ihrer Abkühlung schon 1.7 % Fe. Mit Hilfe der Bestimmung des Beginns der Kristallisation der folgenden Schmelze mit 3.5 % Fe extrapoliert sich der Schmelzpunkt des reinen Schwefeleisens auf 1300°. Die mikroskopische Untersuchung des Regulus mit 1.7 % Eisen ergab eine vollständig homogene Struktur der gelblichen Schlißfläche. Nach dem Ätzen mit Kupfersulfatlösung wurde eine sehr feine Granulierung der nach dem Polieren homogenen Oberfläche sichtbar, die sich auf den FeS-Kristallen aller Reguli findet. Da eine sehr geringe Menge metallischen Eisens erst im Regulus mit 3.5 % Fe zu finden ist, hat man anzunehmen, daß sich etwas metallisches Eisen im kristallisierten β -FeS zwischen 1300° und 130° löst. Ob bei der Umwandlung des β -FeS in α -FeS eine Trennung dieses Eisens vom FeS stattfindet, konnte nicht sicher ermittelt werden; es wäre möglich, jene Granulierung als durch kleine Fe-Partikel hervorgerufen zu deuten.

Wie erwähnt, darf das FeS nicht bei Luftzutritt geschmolzen werden, denn sonst verliert dasselbe nicht unerhebliche Mengen Schwefel, da der Partialdruck desselben sich beim reinen Schwefeleisen einer Atmosphäre nähert. Da nach schnellem Erhitzen von Schwefeleisen mit überschüssigem Schwefel auf 1400° das Schwefel-

¹ Die Schmelzungen wurden in Porzellanröhren von der Form eines Probierröhrchens von 15 mm innerem Durchmesser im elektrisch geheizten Kohleröhr vorgenommen.

eisen 1.7 % Eisen enthält, haben wir in dieser Angabe eine angenäherte Bestimmung eines Punktes der Konzentrations-Temperaturkurve für den Partialdruck des Schwefeldampfes von einer Atmosphäre. Die Kurve xy Fig. 2 deutet eine solche Kurve an, welche die Temperaturen angibt, bei denen der Partialdruck des Schwefels einer Reihe von Schmelzen eine Atmosphäre beträgt. Diese Kurve

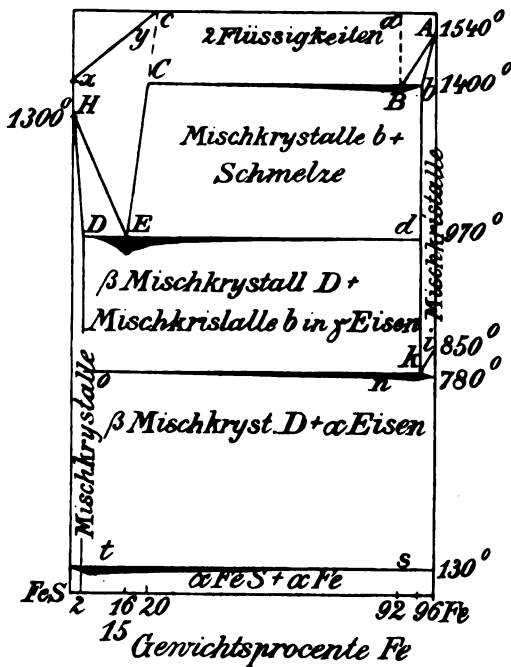


Fig. 2.

schneidet die Kurve HE nicht, entsprechend der Tatsache, daß der Partialdruck des Schwefels aus dem FeS kleiner ist als eine Atmosphäre.

Die Erscheinungen bei der Abkühlung von flüssigen Mischungen von FeS und Fe beschreibt das Übersichtsdiagramm Fig. 2, in welches die abnormen Erscheinungen, die wahrscheinlich dem so schwer zu vermeidenden Gehalt an Oxyden zuzuschreiben sind, nicht aufgenommen worden sind. In diesem Diagramm sind die Mengen, welche bei den Temperaturen der verschiedenen nonvarianten Gleichgewichte kristallisieren, durch die Dicke der betreffenden Horizontalen angedeutet.

Wir haben sechs verschiedene Gruppen von Schmelzen vor uns, die sich durch ihre Kristallisationswege voneinander unterscheiden. Aus den Schmelzen von 100—96 % Fe scheiden sich Mischkristalle aus, deren Kristallisation beendet ist, wenn ihre Temperatur die Linie *Ab* erreicht hat. Die Veränderungen, denen diese Gruppe von Mischkristallen unterliegt, wenn in denselben die polymorphen Umwandlungen des Eisens vor sich gehen, werden uns noch später beschäftigen.

Die Schmelzen zwischen 93 und 96 % Fe hinterlassen, nachdem sich aus denselben der gesättigte Mischkristall *b* gebildet hat, eine Schmelze von der Zusammensetzung *C*, aus der sich bei weiterer Abkühlung ebenfalls der gesättigte Mischkristall *b* abscheidet, indem sich die Zusammensetzung der Schmelze auf der Linie *CE* ändert. Nach Erreichung des Punktes *E* beginnt dann die Ausscheidung des gesättigten Mischkristalles *D* mit 3 % Fe und die Schmelze kristallisiert bei 970° vollständig.

Die Schmelzen zwischen 20 und 92 % Fe sind bei 1500° zähflüssige Emulsionen zweier Flüssigkeiten, etwa von der Viskosität des Glycerins bei 0°. Sinkt die Temperatur auf 1400°, so beginnt aus der eisenreichen Flüssigkeit, deren Zusammensetzung dem Punkte *B* entspricht, die Ausscheidung des gesättigten Mischkristalles *b*, es zerfällt also die Flüssigkeit *B* in den gesättigten Mischkristall *b* und die Flüssigkeit *C*, wobei sich die Temperatur konstant erhält, bis die Flüssigkeit *B* vollständig aufgezehrt ist. Darauf beginnt die Temperatur zu fallen, indem sich aus der Lösung *C* der gesättigte Mischkristall *b* ausscheidet, und fällt unter Änderung der Konzentration dieser Flüssigkeit bis zum Punkt *E*.

In den Schmelzen von 15—20 % Fe beginnt die Kristallisation des Mischkristalles *b* beim Überschreiten der Linie *CE*. Die dann folgenden Erscheinungen sind die früher beschriebenen. Fig. 1, Taf. VIII zeigt die Schlifffläche eines käuflichen Schwefeleisens mit 14 % metallischem Eisen. Die graue Grundmasse besteht aus FeS, dem gesättigten Mischkristall *D*, die schwarzen Flecke entsprechen Löchern und die hellen Kristalle sind metallisches Eisen.

Aus den Schmelzen von 3—15 % Fe scheiden sich zuerst Mischkristalle aus, deren Zusammensetzung sich bei fallender Temperatur auf der Linie *HD* ändert. Nachdem sich der gesättigte Mischkristall *D* mit 3 % Fe gebildet hat, beginnt die Ausscheidung des zweiten gesättigten Mischkristalles *b* und es vollzieht sich die eutektische Kristallisation der Schmelze. Schliesslich kristallisieren die

Schmelzen von 0—3 % Eisen als Mischkristalle, und ihre Kristallisation ist beendet, wenn ihre Temperatur unter die Linie *HD* gesunken ist.

Nachdem die Schmelzen vollständig kristallisiert sind, vollziehen sich in den entstandenen Kristallkonglomeraten bei der Abkühlung noch weitere Zustandsänderungen.

Auf den Abkühlungskurven der Konglomerate, welche aus käuflichem, Eisenoxyde enthaltenden Schwefeleisen hergestellt sind, finden sich bei 923° deutlich ausgeprägte Haltepunkte, deren Zeitdauer mit wachsendem Eisengehalt abnimmt; die letzte Andeutung dieses Haltepunktes ist auf der Abkühlungskurve des Regulus mit 90 % Fe wahrzunehmen. Auf den Abkühlungskurven der noch eisenreicheren Schmelzen sind diese Haltepunkte nicht mehr vorhanden. Da andererseits diese Haltepunkte auf den Abkühlungskurven der FeS-reichen, aber Eisenoxyde nicht enthaltenden Schmelzen nicht zu finden sind, so geht man wohl nicht fehl, wenn man ihr Auftreten mit der Bildung eines eigentümlichen Strukturelementes von typisch lamellarer eutektischer Struktur in Zusammenhang bringt. Dieses Strukturelement findet sich nur in den oxydhaltigen Regulis. **LE CHATELIER** und **ZIEGLER** haben gezeigt, daß die Menge dieses Strukturelementes bei Oxydation der Schmelzen wächst und andererseits bei Reduktion derselben durch Wasserstoff abnimmt.

Außer diesen den oxydfreien Fe-FeS-Mischungen fremden Haltepunkten finden sich auf den Abkühlungskurven noch andere Haltepunkte, welche polymorphen Umwandlungen des Eisens und Schwefeleisens entsprechen.

Bekanntlich fand **OSMOND**¹ für das reine Eisen zwei Umwandlungspunkte, bei etwa 760° und 855°. Wir fanden diese Punkte bei 770° und 850°. Die Umwandlungswärme bei 850° scheint etwa dreimal so groß zu sein als die bei 770°. Mit steigendem Gehalt an Schwefeleisen wird der Umwandlungspunkt bei 850° stärker erniedrigt als der bei 770°, dessen Temperatur sich bei Änderung des Schwefelgehalts nicht merklich ändert. Von 90 % Fe an findet man auf den Abkühlungskurven nur einen Haltepunkt bei etwa 800°. Die Zeitdauer dieser Umwandlung pro Gewichtseinheit Eisen entspricht ungefähr der Summe jener beiden Werte beim reinen Eisen. Da der obere Umwandlungspunkt des Eisens durch Zusatz von FeS etwas verschoben wird, und da von einem Gehalt von 92 % FeS an

¹ Contribution à l'Étude des Alliages, p. 277, Paris 1901.

sich nur ein einziger Umwandlungspunkt auffinden läßt, so muß man annehmen, daß sich etwas FeS in dem aus der Schmelze kristallisierenden γ -Eisen löst. Diese Annahme wird durch die früher beschriebenen Erscheinungen bei der Kristallisation der eisenreichen Schmelzen gestützt. Nur betreffs der Konzentration des gesättigten Mischkristalls bei 1300° und bei 800° findet man eine kleine Differenz. Bei 1300° ergab sich der Fe-Gehalt im gesättigten Mischkristall zu 4%, während derselbe bei 800° etwa 7% entsprechend der Lage des Schnittpunktes *K* Fig. 1 betragen würde. Da dieser Unterschied von 3% innerhalb der Versuchsfehler liegt, so ist eine Zunahme an FeS im gesättigten Mischkristall bei sinkender Temperatur nicht erwiesen.

Überschreitet bei der Abkühlung die Temperatur die Linie *ik*, so beginnt die Ausscheidung von reinem Eisen aus den Mischkristallen. Für die Ausscheidung von reinem Eisen sprechen folgende beiden Beobachtungen: Erstens ist auf den Abkühlungskurven der Reguli von 0—7% FeS ein Haltepunkt vorhanden, welcher der Umwandlung von β -Eisen in α -Eisen entspricht. Wäre bei dieser Temperatur nicht reines Eisen vorhanden, so müßte die Temperatur dieses Haltepunktes von der Umwandlungstemperatur des β -Eisens in α -Eisen verschieden sein. Zweitens sieht man auf den Schliffen aller Reguli, daß sich in den Eisenkristallen sehr feine Partikel von FeS befinden. Das FeS, welches bei 970° kristallisiert, ist in den Zwischenräumen zwischen den einzelnen Eisenkristallen zu finden, außerdem enthalten aber wie sowohl auf Fig. 2, Tafel VIII leider undeutlich als auch auf den zahlreichen Photogrammen von LE CHATELIER und ZIEGLER deutlich zu sehen ist, die Eisenkristalle einen feinen Staub von FeS, der sich offenbar erst nach ihrer Kristallisation ausgeschieden hat. Dieser feine Staub von FeS müßte sich also bei der Bildung von β - resp. α -Eisen gebildet haben. Die Struktur der Eisenkristalle entspricht also der Bildung von α -Eisen aus einem FeS-haltigen Mischkristall, und für die Umwandlung dieser Reihe von Mischkristallen ergibt sich aus den thermischen Erscheinungen folgendes: Ein Mischkristall von 0 bis etwa 4% FeS scheidet, wenn seine Temperatur die Linie *ik* überschreitet, α -Eisen aus, wodurch seine Konzentration bis auf höchstens 7% FeS wachsen kann, dann zerfällt dieser Mischkristall in Schwefeleisen und β -Eisen. Im Punkte *K* und auf der Horizontale *on* sind also folgende Phasen miteinander im nonvarianten Gleichgewicht: der Mischkristall mit maximalem Gehalt an Schwefeleisen, der Mischkristall

mit maximalem Gehalt an Eisen, α -Eisen und Dampf. Die Summe der Umwandlungswärmen von γ - in β und von β - in α -Eisen muß also nahezu gleich sein dem Wärmeeffekt im Punkt *K*. Wie aus den in Tabelle 1 aufgeführten reduzierten Zeiten der Umwandlungen ersichtlich ist, ist diesen Forderungen ungefähr genügt.

Schließlich tritt bei $128 \pm 5^\circ$ die Umwandlung von β -FeS in α -FeS ein. Diese interessante Umwandlung ist schon von LE CHATELIER und ZIEGLER dilatometrisch konstatiert worden. Dieselben fanden, daß mit sinkender Temperatur bei 140° eine Kontraktion des Schwefeleisens beginnt, der dann bei 120° eine starke Dilatation folgt, worauf bei 95° wieder eine Kontraktion eintritt. Schliesslich ist das Volumen des FeS bei 80° sehr nahe gleich dem Volumen bei 140° . Wir haben thermisch viel einfachere Verhältnisse konstatiert. Bei $128 \pm 5^\circ$ tritt auf den Abkühlungskurven bis zu 95 % Fe ein Haltepunkt von erheblicher Zeitdauer, welche proportional dem Gehalt an FeS zunimmt, auf. Während bei den dilatometrischen Versuchen von LE CHATELIER und ZIEGLER die Umwandlung oder richtiger die Umwandlungen sich über ein Intervall von 60° erstreckten, hatten wir es mit einem einfachen Haltepunkt zu tun. Während der Verzögerung der Abkühlung fiel die Temperatur nur um 10° . Die Umwandlung von β -FeS in α -FeS ist sowohl von einer nicht unerheblichen Dilatation wie auch von einer nicht unerheblichen Energieänderung begleitet. Durch die Dilatation des FeS bildeten sich in den Porzellanröhren, in denen die Schmelzungen vorgenommen wurden, bei 128° ziemlich weitklaffende Risse. Das Springen der Porzellanröhren bei 128° trat bei allen Schmelzen von 100 bis zu 5 % FeS ein. Ein Knistern war in den Röhren während der Abkühlung schon bald nachdem die Kristallisation bei 970° beendigt war, zu bemerken.

Bekanntlich wird ein Schwefelgehalt des Eisens vom Konsumenten wegen der leichten Brüchigkeit des Produktes (Kaltbruch) und vom Produzenten wegen der Schwierigkeit der Bearbeitung des Materiales (Rotbruch) gefürchtet. Die Ursachen der Verschlechterung des Eisens ergeben sich deutlich aus dem Zustandsdiagramm. Wenn ein Eisen mehr als 2.0 % Schwefel (5 % FeS) enthält, befindet sich fast zwischen allen Eisenkörnern, aus denen das Stück zusammengesetzt ist, eine wenn auch dünne Schicht Schwefeleisen, die bei 920° flüssig wird. Enthält das Eisen außerdem noch etwas Oxyde,

so beginnt die Verflüssigung schon 100° tiefer, die Eisenkörner können also bei einem Gehalt von 2% Schwefel und etwas Oxyd schon bei 800° von Flüssigkeit umgeben sein und durch dieselbe aneinander haften. Fig. 3 und 4, Tafel VIII, zeigen die Struktur eines Eisens mit 92% Fe und 40% Fe, man sieht, daß in beiden Fällen die hellen Eisenkörner von dem dunkeln, in Wirklichkeit gelben, FeS umgeben sind. Die Folgen einer solchen Struktur auf die Zug- und Bruchfestigkeit brauchen wohl nicht erst geschildert zu werden. Doch die Rotbrüchigkeit erstreckt sich noch bis zu einem hundertmal kleineren Schwefelgehalt, bis 0.02% S, also weit in das Gebiet hinein, in dem die leicht schmelzbare Flüssigkeit zwischen den Eisenkörnern verschwindet und das Material aus Mischkristallen von γ -Fe und β -FeS besteht. Die Rotbrüchigkeit des schwefelhaltigen Eisens wird also bei kleinen Schwefelmengen von 0.02—0.2% Schwefel nicht durch Anwesenheit einer leichtschmelzbaren Masse zwischen den Körnern des Eisens bedingt, sondern durch die Sprödigkeit der Mischkristalle von Eisen und Schwefeleisen. Die Sprödigkeit des schwefelärmeren Eisens müßte, wie aus dem Diagramm hervorgeht, bei 850° am größten sein, denn bei 850° bildet sich aus den spröden Mischkristallen das viel weniger spröde β -Eisen, und in der Regel nimmt die Sprödigkeit eines Kristalles mit steigender Temperatur ab. Die Tatsache, daß als schlimmste Temperatur der Rotbrüchigkeit des Eisens Rotglut bezeichnet wird, stimmt also mit den Angaben des Diagramms überein.

Auch der Umstand, daß die Neigung zum Rotbruch mit abnehmendem Schwefelgehalt allmählich bei etwa 0.02% verschwindet, stimmt damit überein, daß sich durch Beimischung von β -FeS zum γ -Eisen eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bildet, deren Sprödigkeit mit abnehmendem Schwefelgehalt auf die des reinen γ -Eisens sinkt.

Die Umwandlung des FeS unter Dilatation bestimmt die vom technischen Standpunkt minderwertigen Eigenschaften des FeS-haltigen α -Eisens bei gewöhnlicher Temperatur. Es ist leicht verständlich, daß ein Eisen mit etwa 2.7% S, also etwa 8% FeS, in dem die einzelnen Eisenkörner von Schwefeleisen umgeben sind, bei 130° durch dessen polymorphe Umwandlung rissig wird, sich leicht pulverisieren läßt. Nimmt nun der Gehalt an S ab, so entsteht zwischen den einzelnen Eisenkörnern ein Zusammenhang; es entstehen Stellen festeren Zusammenhaltes und die Pulverisierbarkeit geht verloren. Doch wird die Zug- und Bruchfestigkeit noch er-

heblich vermindert sein, weil durch die Dilatation bei 130° das Gesamtgefüge gelockert ist. Erst wenn jedes FeS-Partikelchen von größeren Mengen Eisen umgeben ist, dürfte die Sprengkraft des β -Schwefeleisens bei seiner Umwandlung in α -FeS nicht hinreichen, um die Eisenhülle zu sprengen oder soweit zu dehnen, um vollständig das Volumen des α -FeS einzunehmen. Dann muß dasselbe notwendigerweise entweder in Form von β -FeS oder einer anderen polymorphen Kristallart, die dichter als das β -FeS ist, im Eisen bei gewöhnlicher Temperatur vorhanden sein.

Das Maximum der Sprengkraft des β -FeS haben wir — wie früher der eine von uns die des Eisens, des Jodsilbers und des Phenols¹ — bestimmt. Auf eine Masse von FeS, welche das Volumen von 30 ccm einnahm, wurde der hydrostatische Druck bei 10° gesteigert. Erreichte der Druck 2900 Atm., so trat eine Umwandlung unter nicht unbedeutender Volumenverminderung ein; und wurde der Druck auf 1700 Atm. vermindert, so trat die entgegengesetzte Umwandlung ein. Hieraus folgt, daß die in einer genügend dicken Eisenhülle eingeschlossenen Partikel von FeS bei Zimmertemperatur einen Druck bis nahe an 3000 Atm. auf das sie umgebende Eisen ausüben können. Wird dieser Druck überschritten, so tritt eine Umwandlung in eine neue von der α -Modifikation verschiedene ein, welche dann, entsprechend dem gebotenen Volumen, mit der α -Modifikation zusammen dasselbe ausfüllt. Der Sprengdruck von ca. 3000 kg liegt nahe an der Elastizitätsgrenze des reinen Eisens und tief unterhalb der von Nickel- und Kohlenstoffstählen. Es wird also ganz von dem Gehalt an Beimengungen im Eisen und von der Dicke der Eisenhülle im Vergleich zum Volumen des eingeschlossenen Schwefeleisens abhängen, ob dessen Sprengwirkung bei der Umwandlung zur Geltung kommen kann oder nicht, und ob das Schwefeleisen im Eisen bei gewöhnlicher Temperatur als α -, β -FeS oder als die dichtere nur bei höheren Drucken beständige Kristallart vorhanden ist.

¹ G. TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen, J. A. Barth, Leipzig 1903.

Göttingen, Institut für anorgan. Chemie.

Über eine neue Art der Entstehung von Quecksilberoxychloriden.

Von

M. DUKELSKI.

Bei Einwirkung von wässrigen Boraxlösungen auf Lösungen der Chloride verschiedener Metalle gelangt man zu basischen Boraten; nimmt man aber eine Quecksilberchloridlösung, so entstehen je nach Temperatur und Konzentration verschieden gefärbte Niederschläge, die wahrscheinlich Mischungen von Quecksilberoxychloriden und Quecksilberoxyd darstellen. Es ist mir gelungen, zwei gut kristallisierte Niederschläge abzusondern, die zwar verschieden aussehen, dennoch genau dieselbe chemische Zusammensetzung haben. Niederschlag Nr. 1 fällt bei Siedehitze aus konzentrierter Lösung aus und besteht aus kleinen tiefbraunen Nadeln; Niederschlag Nr. 2 bildet sich beim Zusammenbringen von verdünnten Lösungen. Wenn die Lösungen eine Temperatur von ungefähr 40° haben, so bildet sich der Niederschlag nicht gleich, dagegen fällt er sofort aus kochend-heißer Lösung. Dieser Niederschlag besteht aus sehr schönen glänzenden Schüppchen von goldener Farbe. Die Analyse¹ ergab:

	Hg	Cl
Salz Nr. 1	88.30 %	6.29 %
Salz Nr. 2	88.26	6.32
Ber. f. 4HgO.HgCl_2	88.13	6.24

Beide Salze lösen sich leicht in Säuren, werden von Kalilauge in Quecksilberoxyd umgewandelt und sind ganz unlöslich in Alkohol und Äther.

¹ Quecksilber wurde als HgS bestimmt. Um das Cl zu bestimmen, wurden die Salze mit starker Kalilauge zersetzt, das HgO abfiltriert und im Filtrate das Cl in salpetersaurer Lösung als AgCl bestimmt.

Aus den Resultaten der Analyse ersieht man, daß die Niederschläge zwei Modifikationen der Verbindung $4\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ sind. Analoge Verbindungen sind auf verschiedene andere Weisen dargestellt worden.¹

Eine eingehende Untersuchung über Quecksilberoxychloride wurde im Jahre 1903 von Herrn E. SCHOCH (Chicago) durchgeführt, wobei er die früheren Versuche prüfte. Von den Verbindungen der Zusammensetzung $4\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ beschreibt Herr SCHOCH drei Modifikationen: a) gelbe Kristalle, b) brauner amorpher Niederschlag und c) schwarze oder bläuliche (manchmal je nach der Dicke rotbraune oder gelbe?) Kristalle. Ich weiß nicht ob die von mir erhaltenen kristallinen Salze mit denen von Herrn SCHOCH identisch sind und glaube, daß eine endgültige Lösung der Frage über die Existenz verschiedener Oxychloride nur durch eine systematische, phasentheoretische Untersuchung der Gleichgewichte im System $\text{HgO} - \text{HgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ erzielt werden kann.

¹ MILLON, *Ann. chim. phys.* [3] 18, 372. — ROUCHER, *Ann. chim. phys.* [3] 27, 353; *Compt. rend.* 17, 733. — THÜMMEL, *Arch. Pharm.* 227, 589. — ANDRÉ, *Ann. chim. phys.* [6] 8, 117. — VOLHARD, *Lieb. Ann.* 225, 252. — SCHOCH, *Amer. Chem. Journ.* 29, 319.

Leiden, Chem. Laboratorium der Universiteit, 1. März 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1906.

Über den Brechweinstein als Urtitersubstanz in der Jodometrie.

Von
O. LUTZ.

Vor kurzem¹ hat S. MERZL den Brechweinstein als Urtitersubstanz in der Jodometrie empfohlen. Zu dem Behufe werden abgewogene Mengen des kristallwasserhaltigen oder bei 100° getrockneten Produkts unter Zusatz von etwas Weinsäure in heißem Wasser gelöst. Die klare Flüssigkeit macht man mittels Natriumkarbonat bei Gegenwart von Phenolphthalein alkalisch, leitet CO₂ durch dieselbe bis zum Verschwinden der Rotfärbung und titriert mit Jodlösung.

Diese Methode wird in vereinfachter Form² seit etwa 10 Jahren zur Ermittlung des Gehaltes von Jodlösungen im hiesigen, unter Prof. Dr. P. WALDENS Leitung stehenden analytisch-chemischen Laboratorium angewandt und hat sich vorzüglich bewährt. Da die Zubereitung der Brechweinsteinlösung nach der obigen Vorschrift nicht ohne einen gewissen Zeitverlust zu bewerkstelligen ist, so dürfte unsere vereinfachte Arbeitsweise vorzuziehen sein:

Man löst den Brechweinstein direkt in kaltem Wasser, versetzt die Lösung mit Natriumbikarbonat,³ das in genügend reinem Zustande leicht zu beschaffen ist, und titriert mit der zu prüfenden

¹ *Z. anorg. Chem.* 48 (1906), 156.

² Vergl. MOHR-CLASSEN, *Titriermethode*, S. 340, (1896).

³ Das mir zur Verfügung stehende Präparat von E. MERCK enthält nur geringe Spuren von Na₂CO₃.

Jodlösung. Diese wurde, um einen Vergleich des Brechweinsteins mit anderen bewährten Ur-titersubstanzen zu ermöglichen, unter anderem auf eine $\frac{1}{10}$ N.-Lösung von As_2O_3 und, mit Hilfe von Natriumthiosulfat, auf eine $\frac{1}{10}$ N.-Lösung von $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$ eingestellt:

20 ccm $\frac{1}{10}$ N. As_2O_3	verbrauchten im Mittel	20.03 ccm emp. Jodlg.
20 „ $\frac{1}{10}$ N. $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$	entsprechen „ „	20.06 „ „ „
20 „ $\frac{1}{10}$ N. $[\text{KSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}]$	verbr.	20.04 „ „ „

Der Brechweinstein wird für den Gebrauch als Ur-titersubstanz aus heissem Wasser derart umkristallisiert, daß ein möglichst feinkristallinisches Pulver entsteht. Größere Kristalle enthalten oft Einschlüsse von Mutterlauge, wie sich leicht unter der Lupe konstatieren läßt. Das Kristallmehl trocknet man nach der üblichen Methode zwischen Filtrierpapier bei gewöhnlicher Temperatur und bewahrt es direkt für den Gebrauch in gut schließenden Stopfenflaschen auf. Das entwässerte Präparat besitzt vor dem derart zubereiteten kristallwasserhaltigen keinerlei Vorteile.

Der Brechweinstein besitzt für die schnelle und genaue Einstellung des Titors von Jodlösungen vor anderen Ur-titersubstanzen wesentliche Vorteile. Der glasigen arsenigen Säure z. B. zeigt er sich nach mancher Richtung hin überlegen. Zunächst ist der Endpunkt der Titration genauer zu erkennen. Ferner braucht man den Brechweinstein nur mit Wasser zu behandeln, um eine für Titrationszwecke taugliche Lösung zu erhalten, während es zeitraubender Operationen zur Darstellung einer titrierbaren Lösung von arseniger Säure bedarf. Vor Kaliumbichromat, Kaliumbiodat und anderen mehr hat der Brechweinstein den Vorteil voraus, daß man mittels desselben Jodlösungen direkt prüfen kann, während die ersteren einer Lösung von Natriumthiosulfat als Zwischenglied bedürfen. Hierdurch wird die Titerstellung zeitraubend und weniger genau, da sich die Analysenfehler addieren können.

Das hohe Molekulargewicht bei geringem Kristallwassergehalt, die leichte Zugänglichkeit und die einfache Methode der Reindarstellung empfehlen den Brechweinstein von vornherein als Ur-titersubstanz.

In vielen Fällen kann der Brechweinstein die Lösung der arsenigen Säure ersetzen, z. B. bei der Prüfung von Chlorkalk.

Die Lösungen von Brechweinstein sind nicht sehr titerbeständig.

In 3—4 Wochen ändert sich der Wirkungsgrad einer $\frac{1}{10}$ N.-Lösung bereits nachweisbar.

Die Möglichkeit der Benutzung des Brechweinsteins als Urtitersubstanz ist in der Literatur vielfach angedeutet.¹ Auf Fabriken für Antimonpräparate² benutzt man ihn gleichfalls seit längerer Zeit für diesen Zweck.

¹ MOHR-CLASSEN, l. c. — MILLER und KILIANI, *Analytische Chemie*, S. 240, (1897), u. a.

² Mündliche Mitteilung von Herrn Ingenieur-Technologen K. SCHNEIDER.

Riga, Analytisch-chem. Laboratorium des Polytechnikums, 3./4. 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. April 1906.

Über die Thalliumjodide, ihre Existenzbedingungen und ihre Wertigkeit.

Ein Fall von anorganischer Tautomerie.

Nach einer Untersuchung von W. MATTLAND
mitgeteilt von R. ABEGG.

Die in der Literatur vorliegenden Angaben über die Existenzmöglichkeit eines Thallijodids, $Tl^{III}J_3$, ließen vorhersehen,¹ daß man mit den modernen Methoden das hier analog dem Cuprijodid offenbar vorliegende Oxydationsgleichgewicht exakt würde bestimmen können, nachdem die Oxydationstendenz $Tl^I \rightarrow Tl^{III}$ von SPENCER und ABEGG¹ und die von $J_2 \rightarrow J'$ von MATTLAND² und von SAMMET³ mit großer Sicherheit festgestellt waren. Dadurch war nämlich die Möglichkeit gegeben, mittels Potentialmessungen die Konzentrationsverhältnisse $Tl^{III} : Tl^I$ und gleichzeitig von $J_2 : J'$ kennen zu lernen. Ferner konnte man die aktive Masse von J_2 durch Verteilungsversuche (nach CCl_4 bzw. CS_2) feststellen und durch Analyse die in Lösung befindliche Konzentration von Tl (in Gestalt der fraglichen Verbindung) erfahren.

I. Jodierungsprodukte von TlJ.

Zunächst wurde nach einer zuerst von STRÖMHOLM, dann von A. HAMBURGER bei den Alkalijodiden angewandten Methode untersucht, welche Individuen bei der Jodierung von TlJ entstehen, indem TlJ mit CCl_4 - bzw. CS_2 -Lösungen von J_2 in abgestuften Konzentrationen geschüttelt wurde. Ferner liefs man auf TlJ KJ-Lösungen von J_2 einwirken, deren Konzentration an freiem J_2 durch Verteilung (CCl_4 bzw. CS_2) festgestellt war. Die Jodierung

¹ Z. anorg. Chem. 44 (1905), 379.

² Z. f. Elektroch. 12 (1906), 263.

³ Ostwalds Zeitschr. 53 (1906), 641.

verlief bei Verwendung der KJ-haltigen wässrigen Phase aus später zu erwähnenden Gründen viel schneller als mit nichtwässriger J_2 -Lösung allein.

Die Jodierung führt nach diesen Versuchen bei 25° zu zwei Verbindungsstufen, deren Umwandlungspunkte durch bestimmte J_2 -Dissoziationskonzentrationen charakterisiert sind. Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Bodenkörper konnte nach ihrer Reindarstellung mittels J_2 -Konzentrationen, die zwischen denen der Umwandlungspunkte lagen, leicht analytisch bestimmt werden, indem das isolierte Tl -Polyjodid und sein J_2 -Verlust durch Erhitzen beim Übergang in TlJ gewogen wurde, gelegentlich auch durch Feststellung des aus CCl_4 -Lösung an TlJ abgegebenen J_2 mittels Titration.

Die Stufen besitzen die Zusammensetzung: I. Tl_6J_8 und II. TlJ_3 ; die Umwandlung $TlJ \rightarrow Tl_6J_8$ verlangt (J_2) $> 0.76 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter $H_2O = 0.0056$ -Sättigung, die Umwandlung $Tl_6J_8 \rightarrow TlJ_3$ verlangt (J_2) $> 3.3 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter $H_2O = 0.242$ -Sättigung. Höhere J_2 -Konzentration wirkt nicht mehr ein, da TlJ_3 durch gesättigte J_2 -Lösung nicht weiter verändert wird und die Lösung ihre Konzentration beibehält.

Beide Körper stellen schwarze Verbindungen dar und sind bereits bekannt,¹ doch sind die in der Literatur befindlichen Angaben über TlJ_3 wesentlich zu berichtigen: Seine Löslichkeit in Äther ist sehr gering; die braune Farbe von mit TlJ_3 geschütteltem Äther rührt so gut wie ausschließlich von dem abgespaltenen J_2 her, welches den Äther mindestens 0.24-gesättigt an J_2 machen muß, wie unsere obigen Daten ergeben. Weiteres über TlJ_3 folgt unten.

Dafs zwischen TlJ_3 und Tl_6J_8 keine andere stabile Verbindungsstufe liegt, wurde dadurch erwiesen, dafs eine J_2 -Lösung von nahe 0.242-Sättigung (nämlich 0.22) kein J_2 an Tl_6J_8 bei längerem Schütteln abgab.

Zur Kennzeichnung des experimentellen Vorgehens mögen folgende Daten genügen:

a) Feststellung der Gleichgewichtskonzentration TlJ : Tl_6J_8 . Eine gröfsere Menge TlJ wurde mit ca. 30 ccm J_2 , CS_2 -Lösung 7 Tage geschüttelt. Danach war der Anfangsjodtiter des CS_2 von 32.75 auf 4.475 Millimol J_2 /Liter CS_2 gesunken. Dann wurde der zur Titration herauspipettierte CS_2 durch eine kleinere

¹ JÖRGENSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] 6 (1873), 32.

Menge von jodfreiem CS_2 ersetzt, also die CS_2 -Lösung an J_2 verdünnt. Nach wieder 7 tägigem Schütteln fand sich abermals der Titer 4.475; es war also eine entsprechende Menge von Jod aus dem Bodenkörper wieder in die Lösung getreten. Mit dem Verteilungskoeffizient 590 ergibt sich die korrespondierende wässrige Jodkonzentration zu $\frac{4.475}{590} = 0.76 \cdot 10^{-5}$ Mol/l H_2O . Derselbe Titer

entstand beim Schütteln von Tl_6J_8 (dargestellt aus TlJ mittels J_2 , KJ-Lösung) mit CS_2 , wodurch bewiesen wird, daß Tl_6J_8 der eine Bodenkörper ist. Aus den vorigen Versuchen geht hervor, daß der andere Bodenkörper bei diesem Umwandlungspunkt TlJ ist.

b) Jod-Gleichgewichtskonzentration $\text{Tl}_6\text{J}_8 : \text{TlJ}_3$. 1 g TlJ_3 (dargestellt aus TlJ und konzentrierter J_2 - CCl_4 -Lösung) wurde 11 Tage mit 15 ccm J_2 - CCl_4 -Lösung geschüttelt. Der Anfangstiter 26.8 war auf 28.4 Millimol J_2 /l CCl_4 gestiegen. Es war also etwas TlJ_3 zersetzt worden. Der Umwandlungspunkt entspricht der wässrigen J_2 -Konzentration $28.4/85$ Millimol = $3.3 \cdot 10^{-4}$ Mol J_2 /l H_2O . 0.9873 g TlJ wurden mit 20 ccm J_2 - CCl_4 -Lösung geschüttelt; der Anfangstiter 96.2 ging nach 12 Tagen auf 28.3, blieb weitere 18 Tage (Titer: 28.1) unverändert. Nach verdünnendem Zusatz von weiterem jodfreiem CCl_4 fand sich nach 3 Tagen wieder der Titer 28.1 Millimol J_2 /l CCl_4 .

c) Feststellung der höchsten Jodierungsstufe. 2.6 g TlJ_3 wurden 9 Tage mit 12 ccm gesättigter J_2 - CCl_4 -Lösung geschüttelt: Der Titer blieb unverändert, also ist festes J_2 neben TlJ_3 stabil und letzteres die höchste bei 25° erreichbare Jodierungsstufe.

d) Es wurde fast stets mit Granaten geschüttelt,¹ um die Oberfläche der Bodenkörper möglichst groß und dementsprechend wirkungsvoll zu machen.

e) Die Analyse der Bodenkörper wurde durch Wägung vor und nach Erhitzen ausgeführt. Durch Erhitzen entsteht aus ihnen TlJ ; z. B.:

$\text{Tl}_6\text{J}_8 \left\{ \begin{array}{l} \text{vor Erhitzen } 1.5575 \text{ g } (\text{Tl}_6\text{J}_8) \\ \text{nach } \quad \quad \quad 1.3801 \text{ g } (\text{TlJ}) \end{array} \right.$	$\text{TlJ}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{vor Erhitzen } 0.6644 \text{ g} \\ \text{nach } \quad \quad \quad 0.3750 \text{ g} \end{array} \right.$
Abnahme J_2 : $0.1774 \text{ g} = 11.4\%$ J_2 berechnet 11.3%	Abnahme J_2 : $0.2894 \text{ g} = 43.6\%$ berechnet 43.4%

¹ OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* **34** (1900), 498.

3 g TIJ + 3.1 g Jod + 50 ccm CCl₄ wurden 3 Wochen geschüttelt; danach gemäß Titration in CCl₄ gelöst vorhanden 0.787 g Jod, der Bodenkörper hat also $3.1 - 0.787 = 2.313$ g Jod absorbiert also $2313/127 = 18.3$ Millimol J, auf $3/331 = 9.05$ Millimol TIJ, d. h. TIJ : J = 1 : 2.02.

II. Sind die Jodierungsprodukte von TIJ Derivate von TI^I oder TI^{III}?

§ 1. Die Verbindung TI₃J₃ kann als aus den Komponenten 5TIJ.TIJ₃ bestehend aufgefaßt werden. TIJ₃ seinerseits könnte sowohl als Analogon des CsJ₃ die Kombination des einwertigen TI^I mit dem einwertigen Trijod-Ion J₃.J⁻ darstellen, wie auch eine normale Verbindung des dreiwertigen TI^{III} mit drei einwertigen J-Atomen. WELLS und PENFIELD, die bereits diese Frage erörtern,¹ entscheiden für den festen Stoff im Sinne der ersteren Auffassung wegen seiner Isomorphie mit RbJ₃ und CsJ₃. Jedoch schließt dies keineswegs die Möglichkeit aus, daß die in Lösungen übergehenden Molekeln dieses Stoffes auch die Funktion einer Thalliverbindung aufweisen. In der Tat ergaben die folgenden Versuche, daß diese Möglichkeit der Wirklichkeit entspricht, oder mit anderen Worten, daß man TIJ₃ als einen Fall anorganischer Tautomerie aufzufassen hat. Das Wesen dieser Tautomerie würde sich in der Bindungsart der 2 J-Atome ausprägen, indem sie entweder (Thallopolyjodid) an das dritte J-Atom oder (Thalljodid) an das TI-Atom gebunden wären. Gemäß den Prinzipien der modernen Verwandtschaftslehre wird der wirkliche Zustand ein Kompromiß dieser beiden möglichen Valenzgruppierungen sein: Thalli besitzt, wie die Messungen von SPENCER und ABEGG² quantitativ kennen gelehrt haben, eine erhebliche Tendenz in Thallo überzugehen, andererseits ist das Jod, welches bei diesem Valenzwechsel vom TI freigegeben wird, imstande, mit dem letzten noch an TI gebundenen Jod in Bindung zu treten. Dem Gleichgewicht dieser beiden Affinitäten entspricht der Zustand der Verbindung in allen ihren Situationen, insbesondere auch dann, wenn durch Reaktionen eine der beiden isomeren Valenzanordnungen beansprucht wird.

So läßt es sich einmal erklären, daß die TI^I-Form wegen ihrer allen Analogien entsprechenden Schwerlöslichkeit aus dem TIJ₃-System sich fast restlos abscheidet, und so auch wird umgekehrt

¹ Z. anorg. Chem. 6 (1894), 312.

² Z. anorg. Chem. 44 (1905), 379.

die isomere Tl^{III} -Form gebildet und die Tl^I -Form wieder in Lösung gezogen, wenn durch Komplexbindung die Tl^{III} -Form beansprucht wird.

Wie nämlich SPENCER und ABEGER gezeigt haben, sind die Tl^{III} -Haloide sehr geneigt, mit Halogen-Ionen Komplexe zu bilden und zwar, wie stets, zunehmend von Cl zu Br und J.

Letzteres dokumentiert sich bereits qualitativ darin, daß Tl in erheblicher Menge in wässrige Lösung übergeht, wenn man TlJ mit Jod und (sonst nicht!) Alkalijodid, d. h. J' behandelt. Es wird so zunächst TlJ_3 aus $TlJ + J_2$ gebildet — je nach dessen Konzentration scheidet sich eventuell die Verbindung $TlJ_3 \cdot 5TlJ$ oder TlJ_3 selbst ab — und dieses dann von J' -Ionen unter Bildung des Anions TlJ_4' addiert.

§ 2. Um diese interessanten Gleichgewichtszustände zu untersuchen, wurden KJ-Lösungen verschiedener Konzentration (0.25 n. bis 2 n., Spalte II) mit TlJ und J_2 geschüttelt (stets bei 25°). Das J_2 wirkte dann einerseits auf die J' des KJ unter Bildung von J_3' gemäß dem von JAKOWKIN¹ studierten Gleichgewicht ein — wir wollen diesen Teil des in Lösung befindlichen Jods kurzweg „JAKOWKIN-Jod“ nennen. Ein weiterer Teil des Jods verwandelt TlJ in eines der Jodierungsprodukte (s. Teil I) und geht somit in den Bodenkörper. Wieder ein weiterer Teil befindet sich an Tl gebunden und zwar als TlJ_3 oder seiner Verbindung mit J' in der Lösung, schließlic ist eine bestimmte Menge freies Jod gelöst.

§ 3. Die Konzentration des letzteren (in der wässrigen Lösung), welche maßgebend für die Beschaffenheit des Bodenkörpers (Spalte III), sowie für die Menge des JAKOWKIN-Jods ist, wurde durch Verteilung nach CCl_4 (bzw. bei kleinen Konzentrationen des freien J_2 nach CS_2 wegen des erheblich höheren Verteilungskoeffizienten) festgestellt (Spalte V).

§ 4. Aus den Oxydationspotentialen ϵ_c , Spalte VII, gemessen bei 25° mit platinieren Pt-Spitzen gegen 1 n-Kalomel-Elektrode (= 0) konnte dann die Kenntnis der J' -Konzentration gewonnen werden, da²

$$\epsilon_c = 0.341 + 0.0591 \log \frac{\sqrt{(J_2)}}{(J')} \quad (1)$$

$$\text{oder} \quad \log (J') - \frac{1}{2} \log (J_2) = \frac{0.341 - \epsilon_c}{0.0591} = P_j - \frac{\epsilon_c}{0.0591} \quad (1a)$$

$$P_j = 5.77.$$

¹ JAKOWKIN, *Zeitschr. phys. Chem.* 20 (1896), 19.

² MAITLAND, *Z. f. Elektroch.* 12 (1906), 263. — SAMMET, *Zeitschr. phys. Chem.* 53 (1906), 641.

Die so gefundene J' -Konzentration (Spalte VIII) muß übereinstimmen mit der Konzentration von KJ , vermindert um die Konzentrationen des Jod-Ions, die in $JAKOWKIN$ -Jod, $J_2 \cdot J'$ und in das Thallijodkomplexanion, $TlJ_3 \cdot J'$, übergegangen sind.

§ 5. Das in wässriger Lösungen durch Titration bestimmbare Jod (Spalte IV) setzt sich zusammen aus dem freien, dem $JAKOWKIN$ -Jod und dem aus dem Komplexneutralteil TlJ_3 beim Übergang in TlJ abspaltbare J_2 . Da die Konzentration des freien J_2 gegenüber diesen beiden anderen Beträgen zu vernachlässigen ist, so ist der J_2 -Titer im wesentlichen = $Konz. J_3' + Konz. TlJ_4'$, deren jedes zugleich 1 J' des ursprünglichen KJ enthält; also ergibt die Differenz KJ (Spalte II) — J_2 -Titer (Spalte IV) die Konzentration des übrigen KJ , und durch Multiplikation dieses Wertes mit dem aus der Leitfähigkeit von KJ zu entnehmenden Dissoziationsgrad α (dabei wurde als Konzentration die gesamte des Kaliums angenommen, da in der gemeinsamen Lösung von $KJ + KJ_3 + KTlJ_4$ kaum erhebliche Dissoziationsunterschiede gegenüber einer einfachen KJ -Lösung von ihrer summierten Konzentration vorhanden sein dürften) erhält man Spalte IX. Ihre Beträge stimmen recht gut mit VIII. überein und beweisen somit die Richtigkeit der zugrunde liegenden Annahmen, insbesondere die der Formel des Thallijodidkomplexes $TlJ_3 \cdot J'$.

§ 6. Eine weitere Prüfung unserer Annahmen repräsentiert die Massenwirkungsbeziehung zwischen den Konzentrationen der Molekelarten J_3' , J_2 und J' , die, wie von $JAKOWKIN$ festgestellt, für kleinere J_2 -Konzentrationen bei 25° den Wert¹ ergibt:

$$\frac{(J_2) \cdot (J')}{(J_3')} = k_j = (0.77 \text{ bis } 1.4) \cdot 10^{-3}. \quad (2)$$

Für die Berechnung benutzten wir als (J_2) die Daten von Spalte V, für (J') die ursprüngliche KJ -Konzentration (Spalte II) vermindert um den J_2 -Titer (Spalte IV), mit dem man die Konzentration der potentiellen Ionen $J_3' + TlJ_4'$ abzieht, also die Konzentration des potentiellen Ions J' erhält. Da man aber gleichzeitig hierbei noch die Konzentration des freien J_2 abzieht, so muß diese wieder mit den Werten von Spalte V addiert werden. Als (J_3') wurde der J_2 -Titer (Spalte IV) um die Konzentration des freien J_2 (Spalte V) und die des in Lösung befindlichen $Tl_1 = (TlJ_4')$ (Spalte VI), ver-

¹ $JAKOWKIN$, *Zeitschr. phys. Chem.* 20 (1896), 19.

mindert; auch diese Größe ist die potentielle J_3' -Konzentration. Obwohl in die Formel das Verhältnis der aktuellen Ionenkonzentrationen J' bzw. J_3' eingeht, können wir doch die potentiellen Konzentrationen benutzen, da die beiden Salze KJ und KJ_3 in gemeinsamer Lösung nahe gleich ionisiert sein dürften. Wie man sieht, stimmen die Werte k_j von Spalte X $\left(= \frac{V \cdot (\text{II} - \text{IV} + \text{V})}{(\text{IV} - \text{V} - \text{VI})} \right)$ aufs beste mit den JAKOWKINSCHEN Zahlen (2) überein, sogar insofern als die kleineren Werte auch hier bei großen J_3 -Konzentrationen sich einstellen.

§ 7. Weiter liefert das Oxydationspotential ϵ_c (Spalte VII) nach der Formel:¹

$$\epsilon_c = 0.916 + 0.02955 \log \frac{(\text{Tl}^{\dots})}{(\text{Tl}^{\cdot})}; \quad (3)$$

das Verhältnis $\text{Tl}^{\cdot} : \text{Tl}^{\dots}$ in den betreffenden Lösungen ist danach:

$$\log \frac{(\text{Tl}^{\cdot})}{(\text{Tl}^{\dots})} = \frac{0.916 - \epsilon_c}{0.02955} = P_t - \frac{\epsilon_c}{0.02955}; \quad (3a)$$

$P_t = 31.0$; dieser $\log \frac{\text{Tl}^{\cdot}}{\text{Tl}^{\dots}}$ ist in Spalte XI tabelliert.

Wie man sieht, ist in allen Lösungen die Konzentration von Tl^{\dots} ungeheuer viel kleiner als die von Tl^{\cdot} .

Damit ist aber keineswegs gesagt, daß auch die potentiellen Konzentrationen dieses Verhältnis der aktuellen aufweisen. Vielmehr ist sicherlich hier die Konzentration von Thallialz erheblich größer als die von Thallo. Von letzterem ist in der Lösung analytisch nichts nachweisbar, dagegen ist der Thallikomplex (Sp. VI) in erheblicher Konzentration vorhanden und die Kleinheit einer Tl^{\dots} -Ionenabspaltung beweist, wie stark komplex die TlJ_3' -Anionen sind, in völliger Übereinstimmung mit dem, was dafür nach SPENCER und ABEGG'S Messungen an den anderen Thallihaloiden vorauszu- sehen war.

§ 8. Während das Oxydationspotential nur das Verhältnis der beiden Tl -Ionenarten kennen lehrt, ist es aber noch weiter möglich, die absoluten Konzentrationen von Tl^{\dots} für diejenigen Lösungen zu ermitteln, die mit dem Bodenkörper TlJ im Gleichgewicht stehen. Hier (Versuche Nr. 1, 2, 3) muß nämlich noch das Löslichkeitsprodukt

$$L = (\text{Tl}^{\cdot}) \cdot (J)$$

¹ SPENCER und ABEGG, *Z. anorg. Chem.* 44 (1905), 879.

erfüllt sein, welches sich nach den für 18° und 20° vorliegenden Daten¹ sehr annähernd berechnen läßt. Nach ihnen extrapoliert man die Löslichkeit bei 25° zu $2.4 \cdot 10^{-4}$ Mol. TlJ/l, also

$$L_{25^\circ} = 5.8 \cdot 10^{-8}.$$

Diese Zahl liefert

$$(Tl') = 5.8 \cdot 10^{-8}/(J) \quad (4)$$

und mittels der Werte von Sp. VIII einen Teil der in Sp. XII tabellierten Werte. Aus diesen und den Quotienten Tl'/Tl''' (Sp. XI) entstehen dann für dieselben Versuche 1, 2, 3 die Absolutkonzentrationen von Tl''' in Sp. XIII.

§ 9. Für diese Lösungen, die TlJ als Bodenkörper haben, sind wir außerdem in der Lage, die Beständigkeitskonstante k_i des Thallijodidkomplexes zu ermitteln, und gleichzeitig nochmals zu kontrollieren, ob seine Formel wirklich TlJ_4' ist. In diesem Falle muß nämlich nach dem Massenwirkungsgesetz

$$(TlJ_4') = k_i \cdot (Tl''') \cdot (J)^4 \quad (5)$$

sein. Die Konzentration (TlJ_4') ist mit sehr großer Annäherung gleich der des gelösten Tl (Sp. VI), da keine andere Tl- und J-haltige Molekelart in Wasser merklich löslich ist. Mit den Werten aus Sp. XIII und Sp. VIII finden wir dann die Beständigkeitskonstante k_i in Sp. XIV, die in der Tat durch ihre Konstanz unsere Annahmen bestätigt.

Da diese Konstante k_i auch in allen anderen Fällen gelten muß, wo kein TlJ Bodenkörper ist, so kann mit ihrer Hilfe nun auch Gleichung (5) die Tl''' -Absolutkonzentrationen (Sp. XIII) für die übrigen Lösungen liefern, da (TlJ_4') (Sp. VI) und (J) (Sp. VIII) bekannt sind, und aus diesen Werten ergeben sich dann rückwärts mittels XI (Tl'/Tl''') die übrigen Werte von Sp. XII.

§ 10. Für die übrigen Lösungen, in denen kein TlJ mehr beständig ist, können wir aus der Massenwirkungsgleichung, nach welcher die Komplexe TlJ_4' in Neutralteil TlJ_3 und ihr Einzelion J' zerfallen, eine andere Beziehung ableiten; da nämlich

$$(TlJ_4') = k_n \cdot (TlJ_3) \cdot (J) \quad (6)$$

ist, so ergibt die Funktion

$$\frac{(TlJ_4')}{(J)} = k_n (TlJ_3) \quad (6a)$$

Konzentrationen, die in jeder Lösung der aktiven Masse des ge-

¹ s. LANDOLT-BÖRNSTEIN, 3. Aufl.

lösten TiJ_3 proportional sind. Der Proportionalitätsfaktor ist die Beständigkeitskonstante k_n des Komplexes mit Bezug auf einen Zerfall in Neutralteil und Einzelion. Wir wollen in Zukunft diese Konstante als „Neutralkonstante“, die entsprechende Konstante k_i (§ 9 Gleichung (5) für den Zerfall in Kationen und Anionen als „Ionenkonstante“ des Komplexes der Kürze halber bezeichnen. Ihr Verhältnis

$$\frac{k_n}{k_i} = \frac{(\text{Ti}^{\dots})(\text{J})^3}{(\text{TiJ}_3)}$$

ist, wie leicht ersichtlich, die Dissoziationskonstante des Neutralteils¹.

In Sp. XV sind die Werte $k_n(\text{TiJ}_3)$ tabelliert. Wie natürlich sind diese Konzentrationen konstant zunächst in all den Lösungen, wo TiJ_3 Bodenkörper und damit seine Konzentration in der Lösung die der Sättigung ist. Ferner tritt Konstanz ein, wo Ti_6J_8 gleichzeitig mit TiJ am Boden liegt, wie es die Massenwirkungsgleichung

$$(\text{TiJ}_3) = \text{konst.} \frac{(\text{Ti}_6\text{J}_8)}{(\text{TiJ})^6} = \text{konst.} \quad (7)$$

verlangt, deren rechte Seite nur konstante Sättigungskonzentrationen enthält. Der zahlenmäßige Vergleich der $k_n(\text{TiJ}_3)$ -Werte lehrt, daß die Lösungen über dem Bodenkörperpaar TiJ , Ti_6J_8 etwa

$$0.03 = \frac{2.9 \cdot 10^{-2}}{1.14} \text{ fach molar}$$

an TiJ_3 sind.

§ 11. Ebenso wie wir in § 10 ein Maß für die aktive Masse des TiJ_3 in den Lösungen ableiten konnten, vermögen wir auch, uns über die des TiJ zu unterrichten; denn es gilt die weitere Beziehung

$$(\text{TiJ}) = \text{konst.} \frac{(\text{TiJ}_3)}{(\text{J}_2)} \quad (8)$$

Dividieren wir daher die Werte von Sp. XV durch die zugehörigen Konzentrationen des freien J_2 (Sp. V), so erhalten wir in Sp. XVI die dem undissoziierten TiJ in den Lösungen proportionalen Werte.

In den Lösungen mit TiJ als Bodenkörper müssen diese Werte konstant sein und als Sättigungskonzentration den höchsten Betrag aufweisen. In der Tat geben nur die Versuche Nr. 4, 7, 8, und

¹ Vergl. SHERRILL, *Zeitschr. phys. Chem.* 43 (1908), 705.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Nr.	Lösungsmittel	Bodenkörper	Jodtiter J ₂ Mol/l	Freies J ₂ Mol/l	Tl in Lösung At./l	ϵ_c	J' ber. aus ϵ_c Mol/l	J' Mol/l ber. aus II - (J', - KTLJ ₃)
2	0.5 KJ	TlJ, Tl ₃ J ₈	0.0136	0.76 · 10 ⁻⁵	0.01066	0.2165	0.35	0.39
5	0.5 „	Tl ₃ J ₈	0.0421	2.9 · 10 ⁻⁵	0.03216	0.2330	0.36	0.37
9	0.5 „	„	0.0861	0.647 · 10 ⁻⁴	0.0650	0.2451	0.34	0.33
10	0.5 „	„	0.2450	2.49 · 10 ⁻⁴	0.1824	0.2740	0.215	0.205
11	0.5 „	Tl ₃ J ₈ , TlJ ₃	0.2844	3.3 · 10 ⁻⁴	0.2102	0.2805	0.192	0.17
12	0.5 „	TlJ ₃	0.2950	4.56 · 10 ⁻⁴	0.1990	0.2855	0.186	0.165
13	0.5 „	„	0.3324	0.755 · 10 ⁻³	0.1840	0.2955	0.16	0.135
14	0.5 „	TlJ ₃ , J ₂	0.3588	1.36 · 10 ⁻³	0.1461	0.3090	0.125	0.12
1	0.25 „	TlJ, Tl ₃ J ₈	0.00705	0.76 · 10 ⁻⁵	0.00556	0.2320	0.193	0.20
2	0.5 „	„	0.0136	0.76 · 10 ⁻⁵	0.01066	0.2165	0.35	0.39
3	1.0 „	„	0.0275	0.76 · 10 ⁻⁵	0.02154	0.1975	0.74	0.76
2	0.5 „	TlJ, Tl ₃ J ₈	0.0136	0.76 · 10 ⁻⁵	0.01066	0.2165	0.35	0.39
11	0.5 „	Tl ₃ J ₈ , TlJ ₃	0.2844	3.3 · 10 ⁻⁴	0.2102	0.2805	0.192	0.17
14	0.5 „	TlJ ₃ , J ₂	0.3588	1.36 · 10 ⁻³ (gesättigt)	0.1461	0.3090	0.125	0.12
6	1.0 „	Tl ₃ J ₈	0.0951	2.98 · 10 ⁻⁵	0.0721	0.2155	0.72	0.71
8	1.0 „	„	0.1923	0.568 · 10 ⁻⁴	0.1476	0.2265	0.65	0.63
4	2.0 „	„	0.1955	2.44 · 10 ⁻⁵	0.1506	0.1939	1.52	1.37
7	2.0 „	„	0.2728	3.176 · 10 ⁻⁵	0.2136	0.1972	1.53	1.31

zwar auch nur unbedeutend, gröfsere Zahlen, was wohl von der Unsicherheit der in den Berechnungen enthaltenen J'-Konzentrationen in diesen konzentriertesten KJ-Lösungen herrühren wird.

Wie der Vergleich der Zahlenwerte lehrt, variiert die aktive Masse des TlJ in allen Lösungen nur ziemlich wenig; sie ist naturgemäß am kleinsten, wo die Konzentration des freien J₂ am höchsten und TlJ₃ Bodenkörper ist. Der extrem kleine Wert (Versuch Nr. 14)

entspricht immer noch etwa 0.22-Sättigung $\left(= \frac{0.86}{3.83} \right)$. Wenn also

das TlJ₃ trotz der höchsten Jodierung noch immer wie eine TlJ-Modifikation von ca. 1/5-Löslichkeit des gewöhnlichen TlJ wirkt, so stimmt das sehr gut mit der von WELLS u. PENFIELD aus der Isomorphie mit Alkalitrijodid gefolgerten Auffassung, daß TlJ₃ wesentlich eine Thalloverbindung ist. Denn als Thalliverbindung müfste man wohl eine viel gröfsere Veränderung des chemischen Potentials gegen TlJ erwarten.

X	XI	log XII	log XIII	XIV	XV	XVI	XVII
$\frac{J_2 \cdot J'}{J_3} = k_j$ (II-IV+V) $\sqrt{V-VI}$	$\log \frac{TI}{T''}$	log TI'	log TI''	$\frac{k_i}{VI}$ XIII·VIII ⁴	$k_n \cdot TIJ_3$ VI/VIII	$k \cdot TIJ$ XV/V	$\frac{TI \cdot J_3'}{XII \cdot VIII \cdot V}$ X
1.25·10 ⁻⁸	+23.68	-6.78	-30.46		3.05·10 ⁻²	4.0·10 ⁸	(3.5·10 ⁻¹⁰)
1.34·10 ⁻⁸	+23.12	-6.89	-30.01		0.894·10 ⁻¹	3.1·10 ⁸	
1.27·10 ⁻⁸	22.71	-6.89	-29.60		1.91·10 ⁻¹	3.0·10 ⁸	
1.01·10 ⁻⁸	21.73	-6.63	-28.36		0.848	3.4·10 ⁸	
0.96·10 ⁻⁸	21.51	-6.59	-28.10		1.094	3.3·10 ⁸	1.8·10 ⁻⁸
0.98·10 ⁻⁸	21.33	-6.74	-28.07		1.07	2.4·10 ⁸	1.7·10 ⁻⁸
0.85·10 ⁻⁸	21.00	-6.84	-27.84		1.15	1.5·10 ⁸	1.9·10 ⁻⁸
0.89·10 ⁻⁸	20.54	-6.97	-27.51		1.168	0.86·10 ⁸	2.0·10 ⁻⁸
1.24·10 ⁻⁸	23.15	-6.52	-29.67	1.880·10 ⁸⁰	2.92·10 ⁻²	3.8·10 ⁸	
1.25·10 ⁻⁸	23.68	-6.78	-30.46	2.044·10 ⁸⁰	3.05·10 ⁻²	4.0·10 ⁸	
1.24·10 ⁻⁸	24.32	-7.105	-31.425	1.914·10 ⁸⁰	2.91·10 ⁻²	3.8·10 ⁸	
1.25·10 ⁻⁸	23.68	-6.78	-30.46		3.05·10 ⁻²	4.0·10 ⁸	
0.96·10 ⁻⁸	21.51	-6.59	-28.10		1.094	3.3·10 ⁸	
0.89·10 ⁻⁸	20.54	-6.97	-27.51		1.168	0.86·10 ⁸	
1.17·10 ⁻⁸	23.71	-7.15	-30.86		0.987·10 ⁻¹	3.3·10 ⁸	
1.03·10 ⁻⁸	23.33	-7.04	-30.37		2.23·10 ⁻¹	3.9·10 ⁸	
0.98·10 ⁻⁸	24.44	-7.40	-31.84		0.981·10 ⁻¹	4.0·10 ⁸	
0.93·10 ⁻⁸	24.33	-7.37	-31.70		1.39·10 ⁻¹	4.4·10 ⁸	

§ 12. Wenn TIJ_3 ein Thallotrijodid ist, so verdient sein Löslichkeitsprodukt $(TI')(J_3')$ Interesse.

Es ist ohne weiteres aus den (TI') -Werten von Sp. XII mit den (J_3') -Werten erhältlich, wie sie aus der Gleichung

$$\frac{(J_2) \cdot (J')}{(J_3')} = k_j,$$

d. h. der JAKOWKIN-Konstante in Sp. X mittels der Werte von Sp. VIII und V hervorgehen. Diese so berechneten Löslichkeitsprodukte enthält Sp. XVII. Ihr Mittelwert $1.85 \cdot 10^{-8}$, der wie notwendig sich nur für die Lösungen mit TIJ_3 als Bodenkörper konstant ergibt, liegt dem Löslichkeitsprodukt $5.8 \cdot 10^{-8}$ des TIJ sehr nahe.

III. Die Ergebnisse und die Abhängigkeit der theoretischen Größen von den experimentellen Daten.

Aus allem Vorhergehenden folgt, daß in und aus Lösungen, die aus TlJ , Jod und Jodionen entstehen, eine große Anzahl verschiedener Molekelarten im gegenseitigen Gleichgewicht sich bilden, nämlich

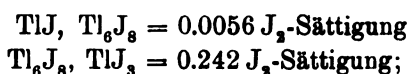
1. die Ionen: J' , J_3' , Tl ; Tl^{+++} ; TlJ_4' ;
2. die neutralen Molekeln: TlJ , TlJ_3 , J_2 ;
3. die Bodenkörper: TlJ , Tl_6J_8 , TlJ_3 , J_2 .

Als Hauptergebnisse können bezeichnet werden:

1. das analytisch in solcher Lösung nachweisbare Thallium ist praktisch vollständig als komplexes Anion TlJ_4' vorhanden;
2. das Oxydationspotential stellt ein Simultangleichgewicht der beiden Reaktionen $Tl^{+++} \rightarrow Tl^+$ und $2J' \rightarrow J_2$ dar und aus ihm ist daher sowohl das Konzentrationsverhältnis $(Tl^{+++}) : (Tl^+)$ wie $(J_2) : (J)$ berechenbar;
3. die Absolutkonzentrationen dieser Stoffe sind einerseits mit Hilfe des TlJ -Löslichkeitsprodukts, andererseits aus der Konzentrationsbestimmung von J_2 mittels Verteilung ermittelt worden;
4. die Konstante des Komplexeleichgewichts ergab sich zu

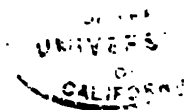
$$k_i = \frac{(TlJ_4')}{(Tl^{+++}) \cdot (J)^4} = 1.95 \cdot 10^{30};$$

5. die Bodenkörper haben bei bestimmten Joddissoziationsdrücken Umwandlungspunkte, und zwar



6. Keiner der Tl -Bodenkörper besitzt eine analytisch merkliche Löslichkeit weder in Wasser, noch in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; die Angabe, daß TlJ_3 stark ätherlöslich sei, ist unrichtig und jedenfalls durch die Abspaltung von Jod veranlaßt; in jodgesättigtem Äther lösen sich bei 25° $9.89 \text{ g} = 0.03 \text{ Mol } TlJ/\text{Liter}$.

7. Die jodierten Bodenkörper wirken gleichzeitig als Thallo- und Thalliderivate der Lösung gegenüber; die festen Stoffe sind nach ihren Löslichkeitsverhältnissen und ihrem wenig variierenden TlJ -Wirkungswert, als dessen Modifikationen sie aufgefaßt werden können,



im wesentlichen als Thalloderivate zu betrachten, was bei TlJ_3 auch mit seinen Isomorphieverhältnissen übereinstimmt.

Über die experimentellen Methoden seien auch hier nur die nötigsten Angaben beigefügt:

a) Die Gleichgewichtssysteme wurden aus TlJ (frisch gefällt mit KJ aus $TlNO_3$ -Lösung), Jod und CCl_4 resp. CS_2 zusammengesetzt, in gut verschlossenen Flaschen im Thermostaten bei 25° , meist mit Granaten, geschüttelt. Das Potential war stets nach 2 wöchigem Schütteln völlig konstant, das Gleichgewicht daher innerhalb dieser Zeit erreicht. Da das Jod z. T. in den Bodenkörper, z. T. in die Lösung geht, so war ohne Kenntnis der nunmehr ermittelten Konstanten die Herstellung eines Systems mit bestimmten Bodenkörpern nur ungefähr vorausberechenbar und mußte teilweise dem Probieren überlassen werden.

b) Die Bestimmung des in der wässrigen Lösung befindlichen titrierbaren Jods geschah mit 0.1 n. $Na_2S_2O_3$ und Stärke. Dabei fällt stets zunächst schwarzes Polyjodid aus, dessen Jod aber bei gutem Umrühren mit Thiosulfat genügend schnell reagiert. Die Abscheidung des Polyjodids wird, was noch besser ist, nahezu vermieden, wenn man die Lösung in die ungefähr zu verbrauchende Menge Thiosulfat einpipettiert und event. zurücktitriert.

c) Die Bestimmung des gelösten Tl geschah unabhängig von der Jodtitration: Durch $Na_2S_2O_3$ in kleinem Überschuß wurde Tl als TlJ sehr fein verteilt niedergeschlagen; durch Erwärmen der Lösung bis ca. 60° — Kochen wurde wegen möglicher Zersetzung des $Na_2S_2O_3$ vermieden — wurde TlJ filtrierbar und auf einem NEUBAUER-Pt-tiegel abgesaugt, mit 1% KJ -Lösung, dann mit 80% Alkohol, mit Äther und schließlich CS_2 gewaschen, da etwas Schwefel mitfällt. Die Brauchbarkeit der Methode zeigt folgende Prüfung:

0.3120 g TlJ mit J_2 in KJ -Lösung gebracht; nach dem eben beschriebenen Vorgehen wurden 0.3126 g TlJ wiedergefunden.

d) Der Jodgehalt der CCl_4 - resp. CS_2 -Lösungen wurde durch Titration mit 0.025 n. $Na_2S_2O_3$ und Stärke bestimmt, nachdem sie in eine wässrige KJ -Lösung einpipettiert waren.

e) Die Potentiale wurden an platinieren Pt-Spitzen als Elektroden bei 25° gegen 1 n. KCl -Kalomel-Elektrode mittels eines FRANKESchen Kompensationsapparates und Kapillarelektrometers gemessen. Die Werte stellten sich sofort ein und blieben tagelang konstant auf ± 0.5 Millivolt.

Unsere in Spalte II—VII der Tabelle aufgeführten experimentellen

Messungsergebnisse haben sehr mannigfache Verwertung zur Errechnung der verschiedenen Gleichgewichte in unseren Lösungen gefunden, für die unsere Tabelle in Spalte VIII—XVII die Konstanten resp. die Konzentrationen der beteiligten Molekelarten aufführt. Um über den gegenseitigen Zusammenhang dieser Größen Klarheit zu erhalten, scheint es erwünscht, im folgenden den mathematischen Zusammenhang formelmäßig darzustellen; wir tun dies z. T. in logarithmischer Form:

Es ist

$$\log \text{ VIII} = \log (J) = P_j + \frac{1}{2} \log V - \frac{1}{0.0591} \cdot \text{VII} \quad (\text{s. Gleichg 1 a, § 4})$$

$$\text{IX} = (J) = (\text{II} - \text{IV} + \text{V}) \alpha \quad (\text{s. § 5})$$

$$\text{X} = \frac{(J_2) \cdot (J)}{(J_1)} = \frac{\text{V} (\text{II} - \text{IV} + \text{V})}{\text{IV} - \text{V} - \text{VI}} = k_j \quad (\text{s. § 6})$$

$$\text{XI} = \log \frac{(\text{TI})}{(\text{TI}')} = P_t - \frac{1}{0.02955} \cdot \text{VII} \quad (\text{s. § 7 Gleichg. 3 a})$$

$$\log \text{ XII} = \text{a) wo TIJ Bodenkörper:} = \log \frac{L_{\text{TIJ}}}{(J)} = \log L_{\text{TIJ}} - P_j - \frac{1}{2} \log V + \frac{1}{0.0591} \cdot \text{VII} \quad (\text{s. § 8})$$

$$\text{b) ohne TIJ-Bodenkörper:} = \log (\text{TI}''') \frac{(\text{TI})}{(\text{TI}''')} = \text{XI} + \log \text{XIII b}$$

$$\log \text{ XIII} = \text{a) wo TIJ Bodenkörper:} \log \frac{(\text{TI})}{(\text{TI}')(\text{TI}''')} = \log L_{\text{TIJ}} - P_j - P_t - \frac{1}{2} \log V + \frac{3}{0.0591} \text{VII} \quad (\text{s. § 8})$$

$$\text{b) ohne TIJ-Bodenkörper:} \log \frac{(\text{TIJ}_2)}{(\text{TIJ}_1)(\text{TI}''')} = \log \frac{\text{VI}}{\text{XIV} \cdot \text{VIII}^2} =$$

$$- 4P_j - \log \text{XIV} + \log \text{VI} - 2 \log V + \frac{4}{0.0591} \cdot \text{VII} \quad (\text{s. § 9 Gleichg. 5})$$

$$\log \text{ XIV} = \log \frac{(\text{TIJ}_2)}{(\text{TI}''')(J)^2} = \log \frac{\text{VI}}{\text{XIII} \cdot \text{VIII}^2} = \log k = P_t - 3P_j - \log L_{\text{TIJ}} + \log \text{VI} - \frac{3}{2} \log V + \frac{1}{0.0591} \cdot \text{VII} \quad (\text{s. § 9 Gleichg. 5})$$

$$\begin{aligned} \log \text{XV} &= \log \frac{(\text{TIJ}_4)}{(\text{J}')} = \log \frac{\text{VI}}{\text{VIII}} \\ &= \log k_n \cdot (\text{TIJ}_3) = -P_j - \frac{1}{2} \log \text{V} + \log \text{VI} + \frac{1}{0.0591} \cdot \text{VII} \end{aligned}$$

(s. § 10 Gleichg. 6a)

$$\begin{aligned} \log \text{XVI} &= \log \frac{k_n \cdot (\text{TIJ}_3)}{(\text{J}_2)} = \log \frac{\text{XV}}{\text{V}} \\ &= \log k \cdot (\text{TIJ}) = -P_j - \frac{1}{2} \log \text{V} + \log \text{VI} + \frac{1}{0.0591} \cdot \text{VII} \end{aligned}$$

(s. § 11 Gleichg. 8)

$$\begin{aligned} \log \text{XVII} &= \log (\text{TI})(\text{J}_2') = \log \frac{\text{XII}}{\text{X}(\text{VIII} \cdot \text{V})} \\ &= \log L_{\text{TIJ}_2} = P_i - 3P_j - \log \text{X} - \log \text{XIV} - \log \text{V} + \\ &\quad \log \text{VI} + \frac{1}{0.0591} \cdot \text{VII} \end{aligned}$$

(s. § 12)

In den meisten dieser Formeln figurieren aufser den als erste Glieder angeordneten Konstanten (P_i , P_j , L_{TIJ} , L_{TIJ_2} , XIV, X) als Variable lediglich die Werte von VI, V und VII, d. h. die Konzentrationen (TIJ_4) , (J_2) und (J') .

Die Beziehungen zwischen diesen Gröfsen erhalten ihre molekular-theoretische Deutung, wie wir gesehen haben — denn so sind sie abgeleitet worden — erst durch die Einführung der Überlegung, dafs die Konzentrationen von TI''' und TI' einerseits, J_2 und J' andererseits, in einem gegenseitigen Oxydationsgleichgewicht sich befinden und also auch gleichzeitig durch das Oxydationspotential bestimmt werden, wie es die Formeln (1) II, § 4 und (3) II, § 7 angeben.

Herr W. MAITLAND wünscht bei dieser Gelegenheit den „Carnegie Trustees for the Universities of Scotland“ seinen Dank für die Fellowship abzustatten, die ihm die Ausführung dieser Untersuchung ermöglicht hat.

Breslau, Abteilung für physikal. und anorganische Chemie des chemischen Laboratoriums der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. März 1906.

„Zur Kenntnis der sauren Sulfate I.“

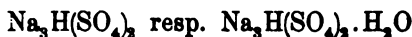
„Zwei saure Sulfate des Natriums.“

Von

J. D'ANS.

Mit 1 Figur im Text.

Diese Arbeit befaßt sich mit zwei sauren Sulfaten des Natriums, denen die Formeln:



zukommen.

In der Literatur konnte ich folgende Angaben über die beiden Salze finden. $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ist von TH. THOMSON¹ erhalten worden beim Eindampfen des ersten wässerigen Auszuges schwefelsaurer Natriumsulfatrückstände der Salzsäurebereitung.

Von E. MITSCHERLICH² ist es nur ganz kurz erwähnt worden.

$\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ haben H. ROSE,³ HEUMANN⁴ und WITTSTEIN⁵ in Händen gehabt.

HEUMANN hat es als solches nicht erkannt, gibt ihm das Atomverhältnis $8\text{Na}_2\text{O} : 8\text{H}_2\text{O} : 11\text{SO}_3$; WITTSTEIN bestreitet direkt die Existenz dreiviertelgesättigter Natriumsulfate.

H. ROSE erwähnt das anhydrische Salz nicht.

Endlich gibt MARIIGNAC⁶ noch eine genaue kristallographische Untersuchung des $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. — Diese Arbeit, die 1857 erschien,

¹ *Dingl. Polytechn. Journ.* 20 (1826), 53; *Ann. Philos.* 1825, 435; im Auszuge *Pogg. Ann.* 6 (1826), 80—81.

² *Pogg. Ann.* 39 (1836), 198; *Berzel. Jahresbericht* 17 (1836), 136.

³ *Pogg. Ann.* 82 (1851), 545; *Ber. der kgl. preuss. Acad. der Wissensch. Berlin* 1851, 167; Auszüge: *Journ. prakt. Chem.* 53 (1851), 114; *Lieb. Ann.* 80 (1851), 231; *Ann. chim. phys.* [3] 35 (1852), 108.

⁴ *Buchners Repert.* 84 (1844), 358.

⁵ *Buchners Repert.* 84 (1844), 365.

⁶ *Ann. des Mines* [5] 12 (1857), 45.

ist zeitlich die letzte, die ich auffinden konnte, und die sich mit diesen Salzen befaßt.

Es lag mir nun daran, die Literaturangaben über die beiden Salze nachzuprüfen, letztere in reinem Zustande darzustellen und die Grenzlösungen im System Wasser—Schwefelsäure—Natriumsulfat vorläufig bei 25° zu bestimmen. Damit wäre auch die Grundlage geschaffen zu einer Bestimmung der Löslichkeit von Natriumsulfat, bei steigenden Mengen von Schwefelsäure.

Trinatriumhydrosulfat, $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

Gemeinschaftlich mit Herrn L. D'AREY SHEPHERD.

Trinatriumhydrosulfat wird am leichtesten erhalten, wenn man eine wässrige Lösung äquimolekularer Mengen von Natriumsulfat und Schwefelsäure bei etwa 100° bis eben zur beginnenden Salzausscheidung eindampft und abkühlen läßt. Die Kristalle stellen lange, glänzende Nadeln dar, die nach MARIIGNAC und H. ROSE rhombisch sind, und bei langsamem Abkühlen leicht über zentimeterlang erhalten werden können.

Zum Auswaschen des Salzes eignet sich eine Mischung von 50 ccm Wasser, 10 ccm konzentrierter H_2SO_4 und 75 ccm Alkohol. Ist die Mutterlauge entfernt, so wäscht man mit Alkohol und dann mit Äther nach.

Die Analyse verschiedener Präparate ergab:

H_2SO_4 titriert	18.77%	18.68%;	Ber.: 18.70%
SO_4 (als BaSO_4)		73.32%	73.25%.

Das Trinatriumhydrosulfat fällt auch aus entsprechenden Lösungen auf Zusatz von Alkohol aus. Im System Wasser—Schwefelsäure—Natriumsulfat wurde als erste Grenzlösung bei 25°¹ diejenige bestimmt, in der $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{aq}$ und Na_2SO_4 nebeneinander am Boden liegen. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{aq}$ wurde mit einer geeigneten Menge H_2SO_4 im Thermostaten gerührt;² ein Teil des Salzes schmilzt, und zwar so viel, daß in der so gebildeten Lösung die H_2SO_4 -Konzentration

¹ Das Thermometer, in 0.1° geteilt, war mit einem Normalthermometer verglichen worden. Die Temperaturschwankungen im Bade $\pm 0.1^\circ$.

² Rührgefäße mit zwei Öffnungen, eine für den Rührer, die zweite kleinere zur Entnahme der Proben, und die Spiralrührer nach Prof. MEYERHOFFERS Angaben. — Ebenso die Hahnpipette zur Entnahme der Proben. —

der Grenzlösung erreicht wird. Nach einigen Stunden wurden 10 g Na_2SO_4 zugesetzt, noch etwa 6 Stunden gerührt und dann eine Probe zur Analyse herauspipettiert und gewogen.

Die Analyse ergab:

	8.67 % H_2SO_4 (titriert)	30.16 % SO_4 (als BaSO_4 best.)
daraus berechnet:	8.67 % H_2SO_4	32.07 „ Na_2SO_4
Mole auf 1000 g		
Lösung:	0.884 H_2SO_4	2.256 Na_2SO_4 (Punkt d).

Da es uns bis vor kurzem nicht gelungen war, das $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ darzustellen, so dafs wir an dessen Existenz schon zweifelten, wurde als zweite die Grenzlösung $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ bestimmt.

Einer Lösung mit etwa 18% H_2SO_4 , und die an $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ gesättigt war, wurde so lange Na_2SO_4 zugesetzt, bis die mikroskopische Prüfung beide Bodenkörper erkennen liefs. — Die titrimetrische Bestimmung der H_2SO_4 ergab, auch nach Zusatz neuer Mengen der Bodenkörper, die konstanten Werte 16.34 und 16.36% H_2SO_4 .

Die endgültige Analyse der Lösung ergab:

	16.34 % H_2SO_4	39.41 %	39.42 % SO_4 (als BaSO_4 best.)
daraus berechnet sich:	16.34 „ H_2SO_4	34.64 „	Na_2SO_4
auf 1000 g Lösung			
Mole:	1.666 H_2SO_4	2.437	Na_2SO_4 (Punkt f).

Gefundener Glührückstand in der Lösung: 34.24 % Na_2SO_4 .

Wie wir sehen werden, ist diese Lösung gegenüber $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Bodenkörperlösungen metastabil, und zwar ist in unserem Falle die Übersättigung so hartnäckig, dafs sie wochenlang anhält. — Die Lösung hat im Thermostaten etwa 10 Wochen lang gestanden, ohne dafs dabei irgendwelche Veränderung zu beobachten gewesen wäre.

Trinatriumhydrosulfatmonohydrat, $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Gemeinschaftlich mit Herrn P. GÜNTHER.

Ein glücklicher Zufall wollte es, dafs eine kleine, klar abgegossene Probe der Grenzlösung $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ mit Glauberit ($\text{CaNa}_2[\text{SO}_4]_2$) einige Wochen im Thermostaten lag.¹ Es bildeten

¹ Der Glauberit geht in dieser Lösung in ein saures Calcium-Natrium-Doppelsulfat über, welches demnächst beschrieben werden soll.

sich nun in dieser Lösung einige wohlausgebildete Kristalle, etwa 0.4 g, einer für uns noch neuen Kristallform. Sie wurden von fremden Bestandteilen (Glauberit) möglichst getrennt, mit Filterpapier abgepresst und analysiert:

Gefunden: 68.77 % SO_4 22.16 % Glührückstand
 Ber. für $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 68.54 „ SO_4 24.93 „ „

Die gefundenen Zahlen sind denjenigen für $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ so nahe, daß nunmehr nochmals versucht wurde, dieses Salz darzustellen, obwohl alle früheren Versuche, auch bei Temperaturen unter 0° , bei denen es am ehesten auftreten sollte, ergebnislos verlaufen waren.

100 g der Grenzlösung Na_2SO_4 — $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ wurden mit einem Kriställchen des fraglichen Salzes geimpft und langsam abkühlen gelassen. — Es bildeten sich anfangs noch einige rhombische Kriställchen, bei weiterer Abkühlung trat dann $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq}$ auf.

Die Lösung wurde nun auf 30° erwärmt, das $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq}$ ging dabei in die rhombischen Kriställchen über. — Jetzt wurde portionenweise Na_2SO_4 und H_2SO_4 zugesetzt, der Zusammensetzung des Salzes entsprechen auf 10 g Sulfat 2 ccm konzentrierter H_2SO_4 , die Temperatur wurde auf 30° erhalten. — Das Na_2SO_4 geht rasch in die rhombischen Kristalle über. — Das Salz wurde abgesaugt, wie das $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ gewaschen und getrocknet. Rhombische, kurze, wohlausgebildete Prismen; das Salz zerfällt langsam an der Luft.

Die Analyse ergab:

17.43 % H_2SO_4 (titriert); Ber.: 17.50 % H_2SO_4

Gewichtsverlust bei 150° : 6.21 % H_2O ; Ber.: 6.43 % H_2O

Der Rückstand gab einen Glühverlust von 17.46 % H_2SO_4

Rückstand: 76.33 % Na_2SO_4 ; Ber.: 76.08 % Na_2SO_4 .

Zur Bestimmung der Grenzlösung Na_2SO_4 — $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde von der Grenzlösung Na_2SO_4 — $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ausgegangen unter Zusatz der erforderlichen Bodenkörper. — Als Kriterium für die konstante Einstellung der Lösung diente die Konstanz der H_2SO_4 -Konzentration nach Zusatz jeweils neuer Mengen von Bodenkörper. Die Lösung muß eine geringere Konzentration als die metastabile Grenzlösung Na_2SO_4 — $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ besitzen, was die folgende Analyse vollauf bestätigte.

H_2SO_4 : 15.40 % 15.46 % (titriert)
 SO_4 : 37.84 „ 37.81 „ (als $BaSO_4$ gewogen)

Glührückst.: 33.67% Na_2SO_4 ; Ber. aus H_2SO_4 u. SO_4 : 33.59% Na_2SO_4
 Mole auf 1000 g Lösung: 1.576 H_2SO_4 2.363 Na_2SO_4 (Punkt e).

Bei Bestimmung der Grenzlösung $Na_2H(SO_4)_2 \cdot H_2O - Na_2H(SO_4)_2$ wurde wie oben von der Grenzlösung $Na_2SO_4 - Na_2H(SO_4)_2$ ausgegangen. Diese hat naturgemäß eine zu geringe H_2SO_4 -Konzentration, so daß $Na_2H(SO_4)_2$ (10 g) durch Wasseraufnahme in das wasserhaltige Salz übergang. — Es wurde nun H_2SO_4 so lange zugesetzt, bis beide Bodenkörper in der Lösung beständig waren, was durch mikroskopische Beobachtung ermittelt wurde. Die H_2SO_4 -Konzentration erwies sich auch nach Zusatz neuer Mengen der Bodenkörper als konstant.

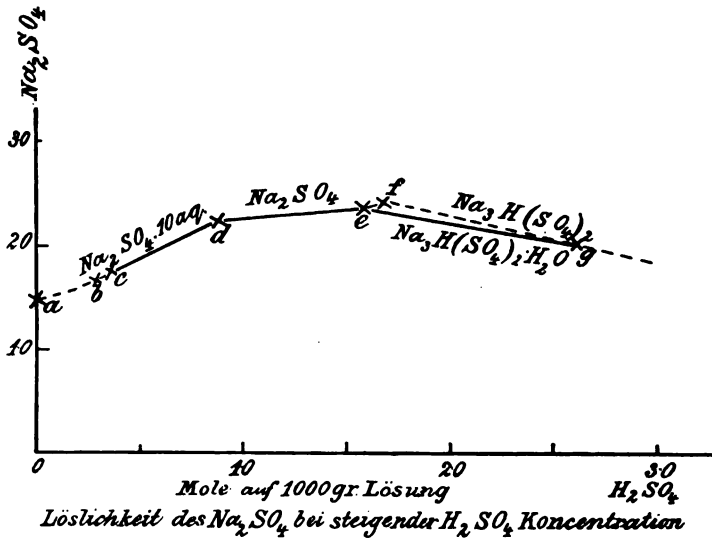
25.66 % 25.61 % H_2SO_4 .

Die weitere Analyse ergab:

45.17 % SO_4 45.20 % SO_4 (gewogen als $BaSO_4$)

Mole auf 1000 g Lösung: 2.611 H_2SO_4 2.091 Na_2SO_4 (Punkt g).

Die erhaltenen Resultate sind in beistehender Figur eingetragen. — Eine Erläuterung derselben ist wohl überflüssig.



Man erkennt den metastabilen Charakter der Lösungen $e-f-g$. Von $e-f$ sind die Lösungen an Na_2SO_4 gesättigt, in f an Na_2SO_4 und $\text{Na}_2\text{H}(\text{SO}_4)_2$, von $f-g$ an $\text{Na}_2\text{H}(\text{SO}_4)_2$, alle aber sind übersättigt gegenüber Lösungen mit $\text{Na}_2\text{H}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als Bodenkörper ($e-g$). Die Abhängigkeit der Löslichkeit des Na_2SO_4 von der H_2SO_4 -Konzentration ist auch aus der Figur leicht zu ersehen. In der Figur sind zwei Punkte a und b eingetragen, denen folgende Werte zukommen:

b) Mole auf 1000 g Lösung:	0.286 H_2SO_4	1.671 Na_2SO_4
c) „ „ 1000 g „	0.338 H_2SO_4	1.742 Na_2SO_4

Die Kurve schließt sich nicht geradlinig dem Punkt (a) für die Löslichkeit des $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq}^1$ in Wasser an. — Die genauere Löslichkeitskurve ist noch zu ermitteln.

Die Untersuchungen sollen fortgesetzt werden.

¹ LOEWEL, *Ann. chim. phys.* [3] 49, 49:

28 Tle. Na_2SO_4 auf 100 Tle. H_2O oder 1.539 Mole auf 1000 g Lösung.

Darmstadt, Chem. Institut der techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. März 1906.

Beobachtungen über die Struktur des elektrolytischen Calciums.

Von

L. DOERMER.

Mit 1 Figur im Text.

Bei Versuchen mit elektrolytischem Calcium habe ich die Beobachtung gemacht, daß das stangenförmige Metall der elektrochemischen Werke Bitterfeld zwei Bestandteile enthält, die sich der Form und dem chemischen Verhalten nach deutlich unterscheiden. Bricht man ein Stück Calcium durch, so erscheint die frische Bruchstelle ganz einheitlich schwachgelblich gefärbt und man erkennt schon mit dem bloßen Auge — besser mit der Lupe — kleine eisblumenartig verästelte Aggregate, die man zuerst für säulenförmige Calciumkriställchen halten könnte, und die über die ganze Bruchstelle verbreitet sind. In ganz kurzer Zeit werden sie dunkler und heben sich dadurch von der dichten Grundmasse ab, welche die Zwischenräume ausfüllt. Die Grundmasse behält ihren Metallglanz und ihre Farbe zunächst bei, erst nach einiger Zeit wird dann auch diese dunkel, während die eigenartigen Wachstumsformen hellgrau geworden sind, so daß sie sich nunmehr auf dunklem Grunde hell abheben (s. Figur).

Der eisblumenartig ausgebildete Gefügebestandteil wird von der Luftfeuchtigkeit leichter angegriffen als die Grundmasse, die bei weitem vorherrscht. Bringt man ein möglichst ebenes Stückchen Calcium in eine 2—3%ige Lösung von Salzsäure in absolutem Alkohol, so erkennt man nach dem Herausnehmen schon bei Betrachtung mit der Lupe (Präparat unter absolutem Alkohol) ein Netzwerk feiner erhabener Äderchen, die also von der Salzsäure weniger stark angegriffen worden sind als

die übrige Substanz. Sie sind identisch mit den eisblumenartigen Wachstumsformen, die man auf der frischen Fläche sieht, aber die charakteristische Eisblumengestalt ist ihnen verloren gegangen.

Unter dem Mikroskop erkennt man die großen Adern leicht wieder, die wie ein weitmaschiges Netz über das Präparat hinziehen. Die Grundmasse erscheint nun aber keineswegs homogen, sondern sie weist überall eine feine Parallel-Lamellierung auf, so wie man sie von den Eisenkohlenstoffgemischen und anderen Legie-



Die rechte Hälfte der Figur umfasst die Bruchstelle mit den Wachstumsformen.

rungen kennt und wie sie für eutektische Gemische charakteristisch ist. Außerdem trifft man zahlreiche von der Anode stammende Kohlenstoffpartikelchen, die beim Auflösen in Salzsäure stehen bleiben, und in deren unmittelbarer Umgebung die Salzsäure kräftiger angreift. In der lamellierten Grundmasse scheint inselartig noch ein homogener Bestandteil hier und da eingelagert zu sein, besonders in der Nähe von Kohlenstoffteilchen.

An Calciumstücken, die in geschlossenem Tiegel umgeschmolzen waren, sowie an solchen, die beim Zusammenschmelzen von Calciumgrieß ohne äußere Wärmezufuhr¹ erhalten wurden, sind auf der Bruchfläche die eigenartigen Wachstumsformen nicht mehr vorhanden, diese wird vielmehr ganz gleichmäßig in kurzer Zeit dunkel. Unter dem Mikroskop habe ich beim umgeschmolzenen Calcium nach dem Anätzen die Parallel-Lamellierung nicht erkennen können. Die Struktur des umgeschmolzenen Calciums ist verändert

¹ L. DOERMER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39 (1906), 213.

und zeigt Verschiedenheiten je nach der Geschwindigkeit der Abkühlung. Das umgeschmolzene Calcium unterscheidet sich außerdem vom Ausgangsprodukt durch gröfsere Dichte und zum Teil auch durch gröfsere Härte. Aus dem Geruch nach Ammoniak und Acetylen, den man am elektrolytischen Calcium bisweilen wahrnimmt, ergibt sich das Vorhandensein von Calciumnitrid und Calciumkarbid. Dazu kommen Kohlenstoff, Silicium und andere Bestandteile. Je nach den Phasen, in denen diese Beimengungen auftreten, rufen sie die Struktur- und Eigenschaftsverschiedenheiten des technischen Calciums hervor. Die zum Teil widersprechenden Angaben älterer Autoren über Farbe und Härte des elektrolytischen Calciums finden darin ihre Erklärung.

Hamburg, Laboratorium der Oberrealschule vor dem Holstentore.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1906.

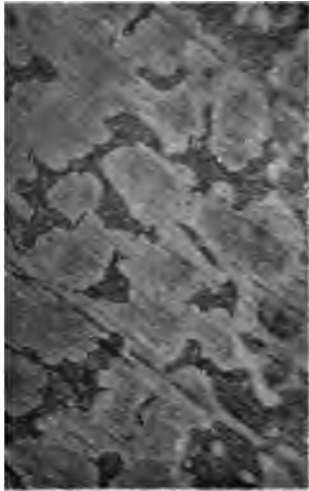


Fig. 1.
20 Atomproc. Cd. + 78,5 Atomproc. Cu.
100 fache Vergrößerung.



Fig. 2.
42 Atomproc. Cd. + 58 Atomproc. Cu.
25 fache Vergrößerung.



Fig. 3.
10 Atomproc. Cd. + 54,6 Atomproc. Cu.
200 fache Vergrößerung.



Fig. 4.
69 Atomproc. Cd. + 31 Atomproc. Cu.
25 fache Vergrößerung.

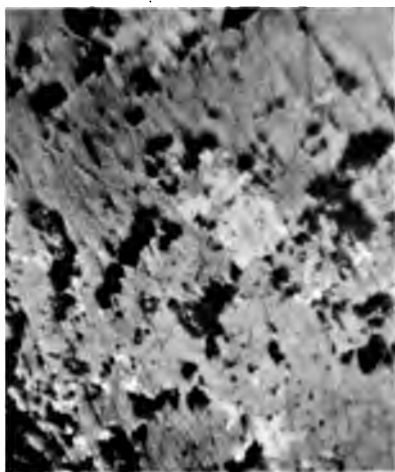


Fig. 1.
85,6% FeS + 14,4% Fe
(käuferisches Schwefelisen).
450fache Vergrößerung. (Nicht geätzt.)

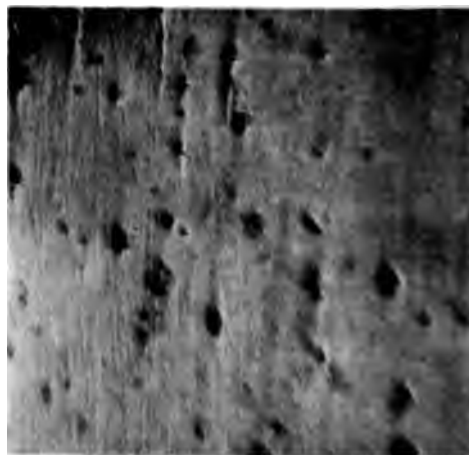


Fig. 2.
1,9% FeS + 98,1% Fe.
450fache Vergrößerung. (Nicht geätzt.)

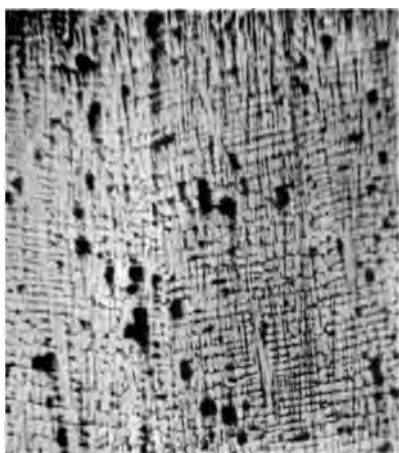


Fig. 3.
7,9% FeS + 92,1% Fe.
25fache Vergrößerung. (Nicht geätzt.)

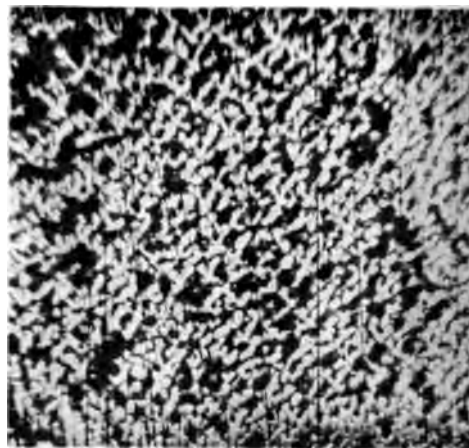
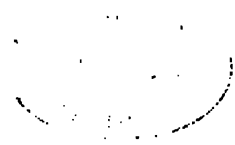


Fig. 4.
57,7% FeS + 42,3% Fe.
25fache Vergrößerung. (Nicht geätzt.)



Über Bleioxychloride.

Von

RUDOLF RUEB.

Mit 3 Figuren im Text und 2 Tafeln.

Im folgenden wird über den Versuch berichtet, durch Anwendung der Lehre vom Gleichgewicht heterogener Systeme die Frage zu beantworten, welche Verbindungen durch Zusammenschmelzen von Bleioxyd und Bleichlorid erhalten werden können. Zu diesem Zwecke wurde das Schmelzdiagramm des Systems Bleioxyd-Bleichlorid auf Grund von Abkühlungskurven aufgenommen.

Betreffs der hierbei zu berücksichtigenden Gesichtspunkte findet man Näheres in den in der Zeitschrift für anorganische Chemie erschienenen Abhandlungen von TAMMANN.¹

Die älteren Angaben über die basischen Salze sind bekanntlich mit einer gewissen Vorsicht aufzunehmen. In der Literatur findet man, abgesehen von den wasserhaltigen Bleioxychloriden, auf die wir hier keine Rücksicht nehmen, die nachfolgenden Bleioxychloride beschrieben, welche sämtlich auch durch Zusammenschmelzen von Bleioxyd und Bleichlorid in den entsprechenden Verhältnissen entstehen sollen.

1. $3\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbO}$.

Es wird als eine blättrige, perlgraue Masse beschrieben.²

2. $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbO}$.

Es findet sich in der Natur als Matlockit in tetragonalen Tafeln.³ Es entsteht nach DÖBEREINER⁴ auch durch Glühen von Bleichlorid an der Luft, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Im

¹ 37, 308; 45, 24; 47, 289.

² VAUQUELIN, *Scherers Journ.* 4, 51.

³ GREG, *Phil. Mag.* [4] 2, 120.

⁴ *Schweigg. Journ.* 17, 255.

geschmolzenen Zustande ist es dunkelgelb und wird beim Erkalten erst zitronengelb, dann perlgrau.

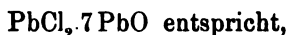
3. $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{PbO}$.

Es findet sich in der Natur als Mendipit in rhombischen Kristallen.¹

4. $\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{PbO}$ wird von DÖBEREINER (l. c.) als grünelbe Masse von blättrigem Gefüge, welche ein blafsgelbes Pulver liefert, beschrieben.

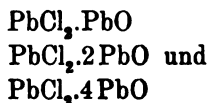
5. $\text{PbCl}_2 \cdot 5\text{PbO}$ soll nach DÖBEREINER (l. c.) eine pomeranzengelbe Masse bilden und als Pulver hochgelb sein.

Das als Malerfarbe benutzte Kasseler Gelb, welches durch Erhitzen von Bleioxyd mit Salmiak bereitet wird und dessen Zusammensetzung ungefähr der Formel

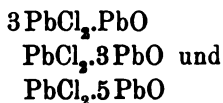


ist nicht als einheitlicher Körper betrachtet worden. Ebensowenig hat man die von CROSS und SUGUIRA² durch Einwirkung von Chlor und Luft auf Bleioxyd bei höherer Temperatur erhaltenen Bleioxychloride von der angeblichen Zusammensetzung $\text{Pb}_{12}\text{Cl}_{21}\text{O}_4$, $\text{Pb}_8\text{Cl}_{16}\text{O}$ und $\text{Pb}_4\text{Cl}_7\text{O}$ als chemische Individuen anerkannt.

Wir werden im folgenden sehen, daß das Schmelzdiagramm mit großer Wahrscheinlichkeit darauf hinweist, daß durch Zusammenschmelzen von Bleioxyd und Bleichlorid die Verbindungen



und nur diese entstehen, so daß hiernach zur Annahme von dreien der obenerwähnten Verbindungen, nämlich:



kein Grund vorliegt.

Als neue Verbindung tritt dafür



¹ BERZELIUS, *Pogg. Ann.* 1, 272. — RHODIUS, *Lieb. Ann.* 62, 373.

² CROSS und SUGUIRA, *Journ. Chem. Soc. London* 33, 405.

Bei der Ausführung der Versuche war zu beachten, daß eine bleioxydhaltige Schmelze Glas sehr stark angreift, jedenfalls aus dem Grunde, weil sich das Bleioxyd mit der Kieselsäure des Glases verbindet. Glasgefäße waren daher von der Verwendung auszuschließen, besonders auch deshalb, weil ein geringer Gehalt an Kieselsäure die Kristallisationsfähigkeit der Bleiverbindungen bedeutend herabsetzt und beispielsweise bewirkt, daß das geschmolzene Bleioxyd glasig erstarrt.¹ Aus eben diesem Grunde vermied ich es auch, in Porzellangefäßen zu arbeiten, obgleich diese weniger angegriffen wurden.

Als geeignetes Material ergab sich schließlich das Platin, welches bei Temperaturen bis 700° von Schmelzen der Bleioxychloride fast nicht angegriffen wird. Daß die verwandten Platintiegel trotzdem bald brüchig wurden, und einige Male erneuert werden mußten, hatte seinen Grund im wesentlichen wohl in einem geringen Gehalte des verwandten Bleioxyds an metallischem Blei, welches vom Platin aufgenommen wurde. Aus diesem Grunde war aber das Platin eben wieder besonders geeignet. Wegen der verhältnismäßig schlechten Leitfähigkeit der Schmelzen empfahl es sich nämlich, das Thermoelement mit der Schmelze in direkte Berührung zu bringen, anstatt es, wie es bei der Aufnahme von Schmelzkurven der Metalle üblich und notwendig ist, durch ein (schlechtleitendes) Porzellanrohr vor der direkten Berührung mit der Schmelze zu schützen. Daher war es zur Schonung des Thermoelementes von Wichtigkeit, daß die vorhandenen Spuren metallischen Bleies zuvor durch den Platintiegel aus der Schmelze entfernt wurden.

Viel über 770° kann man bei der Verwendung des Platins als Gefäßmaterial unter keinen Umständen gehen. In dem einen Falle, in dem das versucht wurde, hatte dieser Versuch die Zerstörung des Platintiegels zur Folge. Daher konnte unter Verwendung von Platin als Gefäßmaterial das Schmelzdiagramm nur zwischen den Konzentrationen von 0 und 88% Bleioxyd aufgenommen werden. Da die unten mitgeteilten Resultate eine Verfolgung des Schmelzdiagramms zu noch höheren Konzentrationen des Bleioxyds als nicht notwendig erscheinen ließen, so habe ich mich damit begnügt, und nur noch den Schmelzpunkt des reinen Bleioxyds bestimmt (siehe unten).

¹ FUCHS, *Schweigg. Journ.* 67, 429. — BIEWEND, *Journ. prakt. Chem.* 23, 250.

Bei der endgültigen Wahl der Versuchsanordnung kam aufser den oben angeführten Punkten der Auswahl des Gefäßmaterials und der wegen der mäfsigen Wärmeleitfähigkeit der Schmelzen gebotenen Anwendung eines ungeschützten Thermoelements noch folgendes in Betracht: Einmal mußte die Schmelze zur Schonung des Tiegels vor reduzierenden Gasen geschützt werden; und dann war es wünschenswert, wegen der Veränderlichkeit des Bleichlorids beim Erhitzen an der Luft den Zutritt der atmosphärischen Luft möglichst zu verhindern. Ferner mußte, um scharfe Haltepunkte zu bekommen, eine hinlänglich grofse Menge Substanz verwandt und auch für einen guten Wärmeschutz nach aufsen gesorgt werden. Aus diesem Grunde wurde die nebenstehend skizzierte Versuchsanordnung benutzt.

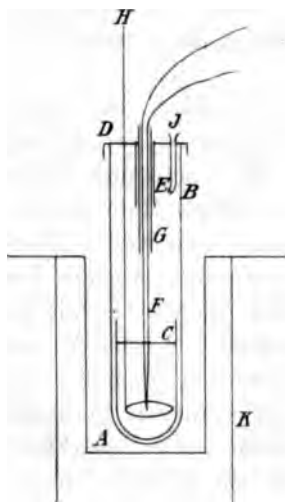


Fig. 1.

A ist ein zylindrisches Sandbad von 11 cm Höhe und 6 cm Durchmesser aus Eisen. In demselben befand sich ein unten geschlossenes, schwer schmelzbares Glasrohr *B* von 15 cm Höhe und 3.5 cm Durchmesser, welches, zwecks längerer Haltbarkeit, zweckmäfsig mit Asbestpapier umkleidet war. In diesem Glasrohr befand sich der Platintiegel *C* mit zylindrischen Wänden und halbkugelförmigem Boden, der eine Höhe von 6 cm und einen Durchmesser von 3.2 cm hatte, und zur Aufnahme der Schmelze diente. Der Raum zwischen Tiegel und Glasrohr war zur Verbesserung der Wärmeleitung mit Nickelspänen ausgefüllt. Auf das Glasrohr *B* konnte eine Messingkapsel *D* aufgesetzt werden, welche eine Führung *E* für das Thermoelement *F* hatte, dessen voneinander isolierte Dräthe oben von einem beiderseitig offenen Porzellanrohr *G* umgeben waren. Auf diese Weise liefs sich eine zentrale Lage des Thermoelementes in der Schmelze mit einiger Sicherheit erreichen. *H* ist ein Rührer aus Platin und *I* ein Messingrohr, welches zum Einwerfen vorher entnommener und erkalteter Teile der Schmelze zwecks Impfung diente. Die Schmelzen zeigten nämlich grofse Neigung zur Unterkühlung, daher wurden sämtliche Abkühlungskurven unter Rühren, und, wenn nötig, unter Impfen aufgenommen. Das Sandbad selbst war von einem Asbestmantel *K* von 20cm Höhe

und 10 cm Durchmesser umgeben, der oben mit Asbestpappe zugedeckt und während der Abkühlung auch nach unten durch eine mit Sand gefüllte Schale abgeschlossen wurde. Die Erhitzung geschah mittels eines kräftigen Vierbrenners.

Zu jedem Versuche wurden 150 g Substanz verwandt.

Das zur Temperaturmessung dienende Thermoelement bestand aus Platin-Platinrhodium. Die unmittelbar am Galvanometer abgelesenen Temperaturen wurden unter Benutzung der folgenden von HOLBORN und DAY¹ bestimmten Schmelzpunkte als Fixpunkte

Zink . . .	419°
Antimon . .	630.6°
Gold . . .	1064°

auf die Skala des Luftthermometers reduziert.²

Als Materialien dienten reines Bleichlorid und Bleioxyd, welche von der Firma C. A. F. Kahlbaum, Berlin, bezogen waren. Das Bleichlorid bildete ein weißes, kristallinisches Pulver und erstarrte nach der Schmelzung zu einer kristallinischen, farblosen Masse, welche infolge beigemengter geringer Verunreinigungen einen Stich ins Graue zeigte. Die gepulverte Schmelze war jedoch vollkommen weiß. Das Präparat erlitt beim Schmelzen im Porzellantiegel einen Gewichtsverlust von 0.1%. Ich bestimmte seinen Schmelzpunkt zu 499° in guter Übereinstimmung mit der Angabe von CARNELLEY,³ welcher 498° fand, während der von RAMSAY und EUMORFOPOULOS⁴ gefundene Schmelzpunkt von 447° zu niedrig ist.

Das benutzte Bleioxyd bildet ein kristallinisches Pulver von bräunlichgelber Farbe; es war, wie schon erwähnt, durch geringe Mengen metallischen Bleis verunreinigt. Beim Erhitzen auf 600° erlitt es einen Gewichtsverlust von 0.24%. Seine Farbe war in der Hitze rot, jedoch nach dem Erkalten in ein helles Gelb übergegangen. Es lag daher die Möglichkeit vor, daß die ursprüngliche dunklere Farbe des benutzten Bleioxyds durch Beimischung einer höheren Oxydationsstufe des Bleis, etwa Mennige, verursacht sei. Eine nähere Prüfung ergab jedoch, daß irgendwie erhebliche Mengen von Mennigen nicht vorhanden waren. Das benutzte Bleioxyd löste sich nämlich in verdünnter Salpetersäure klar auf, ohne einen Rück-

¹ *Ann. d. Phys.*, 4. Folge, 2 (1900), 535.

² Vergl. dazu VOGEL, *Z. anorg. Chem.* 45, 13.

³ *Journ. Chem. Soc.* 33 (1878), 273.

⁴ *Phil. Mag.* 41 (1896), 360.

stand von Bleisuperoxyd zu hinterlassen. Ich überzeugte mich, daß schon eine Beimengung von 1% Mennigen zum gelben Bleioxyd genügt, um beim Auflösen in Salpetersäure das entstandene schwarzbraune Bleisuperoxyd in größter Deutlichkeit erkennen zu lassen. Auch eine Beimengung von weniger, etwa $\frac{1}{2}$ % Mennigen würde sich dem Nachweise nicht entziehen. Der Gehalt meines Präparates an Mennigen betrug daher jedenfalls weniger als $\frac{1}{2}$ %.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes des Bleioxyds konnte wegen der über 800° liegenden Schmelztemperatur nicht in einem Platingefäße ausgeführt werden (siehe oben). Aus demselben Grunde war auch die Verwendung eines ungeschützten Thermoelementes ausgeschlossen. Ich benutzte daher für diesen Zweck glasierte Porzellantiegel, trotzdem dieselben nicht unerheblich angegriffen wurden und umgab das Thermoelement mit einem glasierten Porzellanrohre. Ich bestimmte den Schmelzpunkt des Bleioxyds zu 835°; es ist möglich, daß diese Angabe mit einer Unsicherheit von einigen Graden behaftet ist, da eine Verunreinigung des Bleioxyds durch die Kieselsäure der Tiegelmasse auch bei schnellem Operieren nicht zu vermeiden war.

Das geschmolzene Bleioxyd war nach dem Erkalten zu einer blätterig kristallinen Masse von gelbroter Farbe erstarrt.

Die nach der oben beschriebenen Methode erhaltenen Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Abkühlungskurven wurden bis 300° C verfolgt. Das bestehende Schmelzdiagramm des Systems Bleichlorid-Bleioxyd ist durch Eintragung der in der Tabelle angegebenen Knicke und Haltepunkte, welche im Diagramm durch Kreuze gekennzeichnet sind, in ein Koordinatensystem erhalten. Die in dem Diagramm befindlichen punktierten Kurven sind nicht oder nicht sicher auf thermischem Wege ermittelt, aber durch die an Dünnschliffen beobachtete Struktur der Schmelze sichergestellt.

Auffallend ist von vornherein der unregelmäßige Verlauf der eutektischen Linien. Die Temperaturen, bei denen die eutektische Kristallisation eintritt, differieren in einigen Fällen um ca. 20° voneinander. Hierfür dürfte im wesentlichen die Neigung der Substanz zur Unterkühlung verantwortlich zu machen sein, die sich in vielen Fällen durch ein wiederholtes Ansteigen und Abfallen der Temperatur der eutektischen Kristallisation während eines Abkühlungsversuches bekundet. In zweiter Linie dürfte aber auch die im Vergleich zu metallischer mäßige Leitfähigkeit der Bleioxychloridschmelzen diese Unregelmäßigkeit mit verursachen. Wenn nämlich das Eu-

Tabelle 1.

Gew. % Blei- oxyd	Erste Ausscheidung		Eutektikum						Haltepunkt	
	Beginn in °	Inter- vall in °	Temp. in °	Dauer in Sek.	Temp. in °	Dauer in Sek.	Temp. in °	Dauer in Sek.	Temp. in °	Dauer in Sek.
0	499	0								
5	487		428	70						
10	469		430	150						
15	449		430	350						
20			438	700						
25	472		438	350						
30	502		436	210						
35	522		436	100						
38	540		436	60	524	340				
40	567		425	20	524	340				
45	618				522	350				
50	654				518	250				
55	673				511	150				
58	689				509	90				
60	692				490	50				
62	693	0								
64	691	0								
66	696	7								
68	699	6								
70	703	4						570	60	
72	708	4						570	80	
74	710	0						570	70	
76	711	0						530	30	
78	710	0								
80	709	0								
82							703	460		
84	718						703	330		
86	736						698	260		
88	763						695	200		
100	835									

tektikum nur einen geringen Teil der Gesamtmenge der Schmelze beträgt, so wird das Thermoelement, wenn die eutektische Kristallisation eintritt, schon mit einer Schicht schlechtleitenden Materials umgeben sein. Daher wird die von irgendeiner, von dem Thermoelement weiter entfernten Stelle ausgehende Wärme der eutektischen Kristallisation verspätet eintreffen, wenn also die Temperatur des Thermoelementes schon unterhalb die der eutektischen Kristallisation gesunken ist.

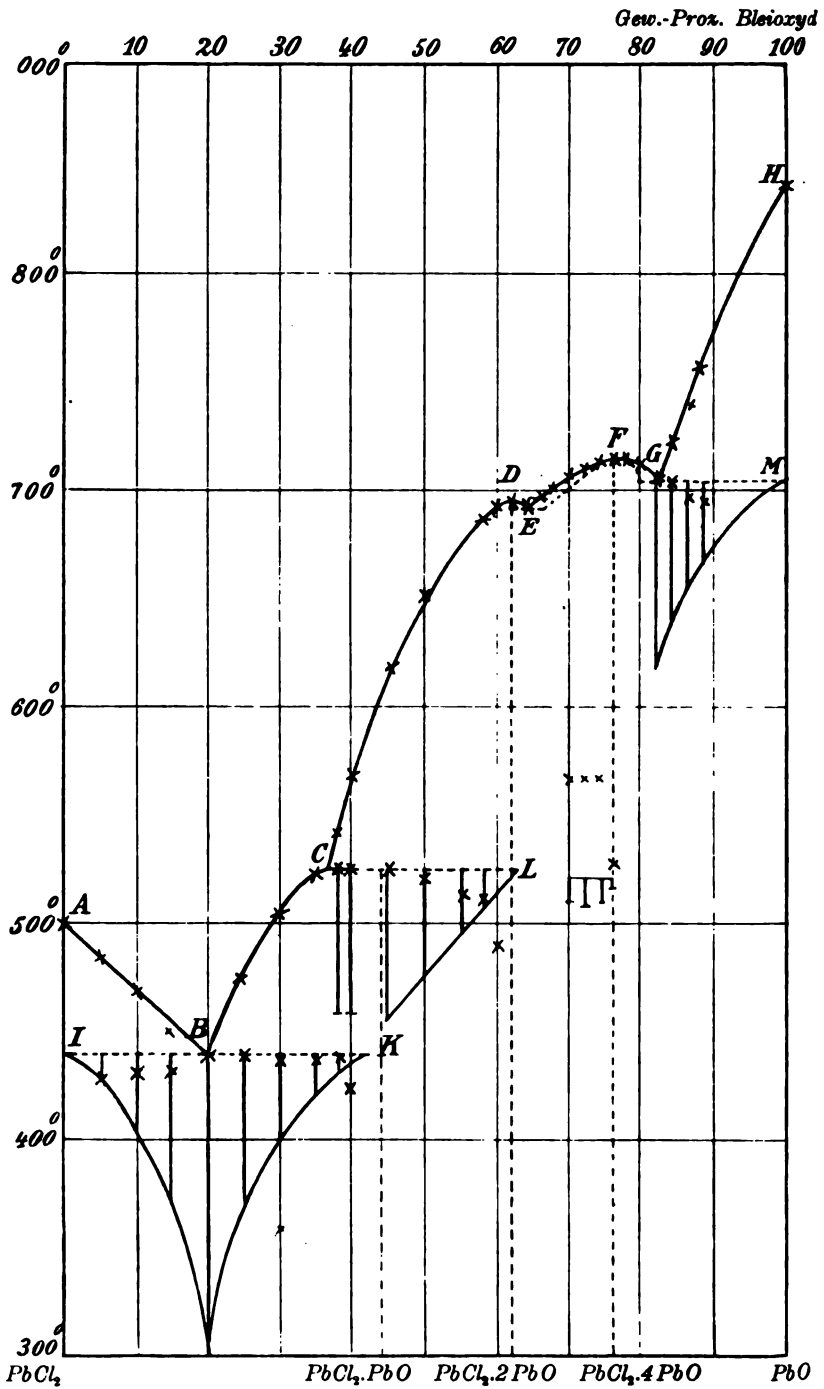


Fig. 2.

Eine weitere auffallende Erscheinung ist die, daß die Dauer der eutektischen Kristallisation, vom Maximum der eutektischen Kristallisationsdauer bis zu dem Punkte, wo sie Null wird, keine lineare Abnahme zeigt. Im Diagramm sind unterhalb der eutektischen Linien *IBK*, *CL* und *GM* Senkrechte aufgetragen, deren Länge der Zeitdauer der eutektischen Kristallisation proportional ist. Man erkennt deutlich bei *IBK* und *GM* statt des geradlinigen einen angenähert logarithmischen Verlauf der die Endpunkte dieser Senkrechten verbindenden Kurve. Wir kommen da in einen Widerspruch mit der Annahme, daß die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation proportional der Menge des vorhandenen Eutektikums ist, da dieses eine lineare Funktion der Konzentration sein muß.

Für diese Anomalie kann man nicht wohl die schlechte Leitfähigkeit der Substanz verantwortlich machen. Sie zeigt sich nicht bei der eutektischen Linie *CL*. GRUBE hat z. B. eine solche Abnahme der eutektischen Zeiten auch bei gutleitenden Metall-Legierungen (Magnesium-Blei und Magnesium-Aluminium) beobachtet¹.

Man kann eher die Neigung der Substanz zu Unterkühlungen hierfür verantwortlich machen. Ist eine große Menge des Eutektikums vorhanden und hat die Ausscheidung der zweiten Kristallart an irgendeiner Stelle einmal begonnen, so wird in der noch zum großen Teil flüssigen Schmelze durch das Rühren eine große Anzahl von Keimen gleichmäßig verteilt werden und hierdurch eine rechtzeitige, nur durch den Wärmefluß bedingte Kristallisation eintreten können. Anders jedoch, wenn die Menge des Eutektikums geringer ist und am Ende der Kristallisation, wo die größtenteils erstarrte Schmelze kein Rühren mehr zuläßt, das noch geschmolzene Eutektikum sich an einzelnen Stellen der Schmelze befindet, die voneinander durch kristallisierte Massen getrennt sind. In einem solchen Falle kann es vorkommen, daß an den einzelnen Stellen die Ausscheidung des zweiten Bestandteiles eine verschiedene große Verzögerung erleidet und die Kristallisation des Eutektikums nicht bei einer bestimmten Temperatur, sondern in einem größeren oder geringeren Temperaturintervall verläuft. Die geringe Änderung, die die Abkühlungskurve hierdurch in ihrem Verlaufe erfährt, kann sich natürlich der Beobachtung entziehen. In einem solchen Falle werden wir also eine zu schnelle Abnahme der eutektischen Zeiten beobachten müssen, und die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation wird an-

¹ Z. anorg. Chem. 44, 124; 45, 129.

scheinend schon Null werden, bevor die Menge des Eutektikums selbst Null geworden ist.

Übt die zuerst ausgeschiedene Kristallart einen impfenden Einfluss auf die Entstehung der zweiten Kristallart aus, so wird diese Erscheinung nicht eintreten dürfen, und die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation einen geradlinigen Verlauf zeigen müssen.

Die Schmelzkurve oder die Kurve, welche die Temperaturen des Beginns der Ausscheidung einer Kristallart angibt, besteht aus den fünf Ästen AB , BC , CDE , EFG und GH .

Die Kurven CDE und EFG besitzen ein Maximum bei D resp. F .

Die Äste AB und BC schneiden sich in dem eutektischen Punkte B , durch den die eutektische Linie IBK geht.

Die Kurven BC und CDE schneiden sich im Punkte C , in den die eutektische Linie CL einmündet.

Die Kurven CDE und EFG schneiden sich im Punkte E , der durch die Struktur der Schmelze von der Zusammensetzung, welche E entspricht, ebenfalls als ein eutektischer Punkt gekennzeichnet ist.

Die Kurven EFG und GH schneiden sich im Punkte G , durch den die eutektische Gerade GM geht. Die Struktur einer Schmelze mit 80% Bleioxyd beweist, daß die eutektische Linie GM ein kleines Stück über den Punkt G hinaus zu verlängern ist.

1. Die Verbindung $PbO.PbCl_2$.

Durch den Schnittpunkt C der Kurven BC und EDC und die Einmündung der eutektischen Linie LC in diesen werden wir auf die Existenz einer Verbindung hingewiesen, welche nicht unzersetzbar ist, sondern sich, bei 524° , in eine Schmelze von der dem Punkte C entsprechenden Zusammensetzung (36% PbO und 64% $PbCl_2$) und in eine Kristallart zersetzt. Diese neue Kristallart ist die Verbindung $PbCl_2.2PbO$, deren Zusammensetzung dem Punkte D entspricht, wofür wir weiter unten die Gründe anführen werden. Analog scheiden alle Schmelzen von der Zusammensetzung zwischen D und C bei der Abkühlung, welche längs der Kurve DC erfolgt, zunächst die Verbindung $PbCl_2.2PbO$ aus. Ist der Punkt C erreicht, so findet bei der Temperatur 524° eine Umsetzung der zuerst ausgeschiedenen Kristallart mit der Schmelze zu einer neuen Kristallart statt und die Temperatur bleibt, da wir hier zwei Kristallarten im

Gleichgewicht mit einer Flüssigkeit, also ein nonvariantes Gleichgewicht haben, bis zum Ende der Reaktion konstant.

Hat die Schmelze genau die Zusammensetzung der fraglichen Verbindung, und treten keine Umhüllungen usw. ein, die den vollständigen Verlauf der Reaktion hindern¹, so wird nach Vollendung der Reaktion ein zweites Halten nicht stattfinden. Dasselbe tritt ein, wenn die Schmelze reicher an Bleioxyd ist, als der Zusammensetzung dieser Verbindung entspricht. Enthalten die Schmelzen jedoch einen Überschuss von Bleichlorid, so muß, nachdem die Bildung der fraglichen Verbindung stattgefunden hat, noch ein weiteres Fallen längs der Kurve *BC* eintreten, und wir müssen, wenn wir im Punkte *B* angelangt sind, eine zweite Periode konstanter Temperatur beobachten, entsprechend der eutektischen Linie *IBK* bei 438°.

Das letzte, noch eben beobachtbare Auftreten eines Haltepunktes bei dieser Temperatur wurde bei einer Schmelze von einem Gehalte von 40% Bleioxyd und 60% Bleichlorid beobachtet. (Eine nach erfolgter Schmelzung zur Kontrolle ausgeführte Analyse der Schmelze ergab einen Gehalt von 59.95% Chlorblei.) Eine kontinuierliche Weiterführung der Kurve, welche die Endpunkte der den eutektischen Zeiten proportionalen Senkrechten miteinander verbindet, würde die Gerade bei etwa 43% Bleioxyd treffen.

Die Formel des in der Natur als Matlockit vorkommenden Bleioxychlorids PbO.PbCl_2 entspricht einem Gehalte von $44\frac{1}{2}\%$ Bleioxyd.

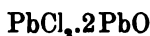
Nach den oben in bezug auf die nicht lineare Abnahme der eutektischen Zeiten gegebenen Auseinandersetzungen wird man diese Übereinstimmung für genügend erklären können. Immerhin erschien es wünschenswert, das Vorhandensein des Eutektikums auch bei Konzentrationen über 40% Bleioxyd hinaus nachzuweisen. Zu dem Zwecke wurden die Schmelzen fein gepulvert und mit Wasser längere Zeit gekocht. Dabei löst sich Chlorblei auf und kristallisiert aus dem Filtrate nach dem Erkalten in feinen, glänzenden Nadeln aus. Die Leichtigkeit, mit der sich das Chlorblei den Schmelzen durch kochendes Wasser entziehen läßt, fällt mit steigendem Gehalte an Bleioxyd. Doch konnte Schmelzen von einem Gehalt von 43% Bleioxyd durch längeres Kochen mit Wasser noch Chlorblei in solchen Mengen entzogen werden, daß es beim Erkalten auskristallisierte. Bei einer Schmelze von 44% Bleioxydgehalt gelang das

¹ Vergl. hierzu TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 45, 24.

nicht mehr. Wir haben also auf diese Weise das Vorhandensein des einen Bestandteiles des Eutektikums, des Chlorbleis noch bei Schmelzen von 43 % Bleioxyd nachweisen können. Immerhin ist dieser Nachweis nicht ganz einwandfrei, denn Wasser ist, wie die Existenz der zahlreichen wasserhaltigen Bleioxychloride beweist in diesem Falle kein indifferentes Lösungsmittel.

Aus der Betrachtung der Struktur der Dünnschliffe der Schmelzen konnte hier kein Schluss gezogen werden, da dieselben in diesem Konzentrationsgebiete kein besonders charakteristisches Bild boten.

Ein weiteres Hilfsmittel zur Ermittlung der Zusammensetzung der Verbindung besteht nach TAMMANN (l. c.) darin, daß bei der Konzentration, welche der Zusammensetzung der Verbindung entspricht, die Zeit, während der infolge der Reaktion zwischen der Schmelze und der zuerst ausgeschiedenen Kristallart die Temperatur konstant bleibt, ein Maximum haben muß. Dieses Mittel läßt sich in unserem Falle nicht mit Sicherheit anwenden. Wir sehen zwar auf der eutektischen Linie LC ein lineares Anwachsen der eutektischen Zeiten von etwa 62 % Bleioxydgehalt bis zu 45 %, dann aber bleibt die Zeitdauer konstanter Temperatur bis zu einer Bleioxydkonzentration von unter 40 % innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler unverändert. Der Grund ist der, daß die Schmelzkurve BC außerordentlich flach in den Punkt C einmündet. Wir können in diesem Falle die Wärmemenge, die der Reaktion zwischen Schmelze und der Kristallart



entspricht, nicht von der Wärmemenge trennen, die der primären Ausscheidung unserer Verbindung



im Punkte C und unterhalb desselben ihre Entstehung verdankt, da diese primäre Ausscheidung größtenteils bei derselben Temperatur oder nur wenige Grade tiefer erfolgt. Immerhin können wir die Tatsache, daß die Zeit konstanter Temperatur auf der eutektischen Linie CL bei 45 % Bleioxydgehalt ihren höchsten Wert aufweist, als eine Stütze für die Formel unserer Verbindung ansehen.

Nach Obigem kann wohl kaum ein Zweifel obwalten, daß die Zusammensetzung der nicht unzersetzt schmelzbaren Verbindung der Formel



entspricht. Dieses in der Natur als Matlockit vorkommende Bleioxychlorid kristallisiert aus der Schmelze in der Form sehr dünner Nadeln. Eine genau der Zusammensetzung



entsprechende Schmelze liefs nach dem Erkalten die Kristallform nicht deutlich erkennen, da die Kristalle sich anscheinend gegenseitig in ihrer Ausbildung gehindert hatten. Ich gebe daher in Fig. 1, Taf. IX einen Dünnschliff von der Zusammensetzung 30% PbO und 70% PbCl₂ wieder, in der, wie man aus dem Diagramm sieht, sich die Verbindung längs der Kurve *BC* primär ausgeschieden hat. Man erkennt deutlich in der Photographie lange, primär ausgeschiedene Nadeln der Verbindung

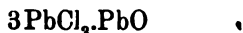


und ein Eutektikum von undeutlicher Struktur.

Wie das Diagramm lehrt, besteht zur Annahme einer Verbindung mit noch weniger Bleioxyd, als der Formel



entspricht, kein Grund. Die Kristallisationstemperatur des Eutektikums zwischen 0 und 40% Bleioxyd ist in Anbetracht der beobachteten Unterkühlungserscheinungen als konstant zu bezeichnen. Der eutektische Punkt *B* liegt bei etwa 19% Bleioxyd, also nahe der Stelle, an der VAUQUELIN seine Verbindung



(entsprechend 21% PbO) annimmt. Bei Konzentrationen unterhalb 19% Bleioxyd scheidet sich zunächst Chlorblei, oberhalb dieser Konzentration bis zum Punkte *C* (entsprechend 36% PbO) primär die Verbindung



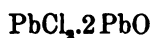
aus. Das Eutektikum ist in beiden Fällen ein Gemisch dieser beiden Substanzen.

Die Farbe der Schmelzen war nach dem Erkalten bis zu einem Gehalte von 45% Bleioxyd eine gelblichbraune. Sie gaben alle ein fast weißes Pulver mit einem Stich ins Graubraune. Die Dünnschliffe waren in durchfallendem Lichte farblos.

2. Die Verbindung $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{PbO}$.

Die Gründe, die für die Annahme dieser Verbindung sprechen, sind folgende:

1. Die Kurve CDE hat bei D ein allerdings sehr flaches Maximum. Der Punkt D entspricht einer Konzentration von 62% Bleioxyd. Die Zusammensetzung der Verbindung



verlangt 61.6% Bleioxyd. Die Übereinstimmung ist genügend. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 693°.

2. Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation auf der Linie CL nimmt von 45% Bleioxyd linear ab und ist bei 62% Bleioxyd Null geworden. Eine Verbindung der Endpunkte der den Zeiten der eutektischen Kristallisation proportionalen Senkrechten schneidet daher die eutektische Linie in dem der Konzentration 62% Bleioxyd entsprechenden Punkte.

Die Verbindung, welche in der Natur, wie schon erwähnt, als Mendipit vorkommt, bildet lange seidenglänzende Nadeln von mäfsiger Dicke. Fig. 2, Taf. IX zeigt den Dünnschliff einer Schmelze, die genau der Zusammensetzung dieser Verbindung entspricht. Die Farbe der Schmelzen zwischen 45 und 62% Bleioxyd ist nach dem Erkalten ebenfalls ein gelbliches Braun. Ihr Pulver zeigt desgleichen eine fast weisse Farbe mit einem Stich ins Graubraune. Die Dünnschliffe sind in durchfallendem Lichte farblos.

3. Die Verbindung $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{PbO}$.

Der thermischen Untersuchung des zwischen D und G liegenden Teiles des Schmelzdiagramms traten einige Schwierigkeiten entgegen. Der Grund liegt darin, dafs wir hier ein gröfseres Gebiet gegenseitiger Mischbarkeit im kristallisierten Zustande haben, in dem die aus der Schmelze zuerst ausgeschiedenen Kristalle sich in ihrer Zusammensetzung nur wenig von der Schmelze unterscheiden, und dafs daher das Kristallisationsintervall ein sehr enges ist. Die Schmelzen zwischen D und G gaben durchweg Abkühlungskurven, die denen chemischer Individuen so gut wie gleich waren. Da es nun doch von Interesse erschien, eine, wenn auch nur angenäherte Kenntnis des Kristallisationsintervalles zu gewinnen, so wurde fol-

gendes Verfahren eingeschlagen: Angenommen, die Kurve habe nebenstehende Form (Fig. 3), so wurde der dem Anfang der Kristallisation entsprechende Punkt *a* mit dem Punkt *b* verbunden, der $\frac{2}{3}$ der Kristallisationszeit entspricht. Eine Verlängerung der geraden Linie *ab* bis zum Punkte *c*, der dem Ende der Kristallisation entspricht, ergab dann das gesuchte Kristallisationsintervall *cd*. Auf

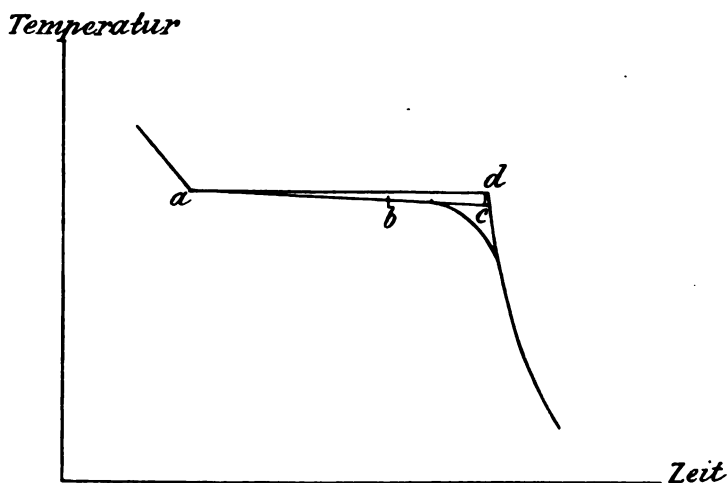


Fig. 3.

diese Weise sind die in der Tabelle 1 angegebenen Kristallisationsintervalle ermittelt. Ich möchte übrigens darauf hinweisen, daß diesen Zahlen kein besonderer Wert beizumessen ist, denn wenn sie auch das Mittel aus vielen Versuchen sind, so zeigten diese Versuche doch keine besondere Übereinstimmung untereinander.

Glücklicherweise lieferte hier die Betrachtung der aus den Schmelzen hergestellten Dünnschliffe einen Einblick in die zwischen *D* und *G* obwaltenden Verhältnisse. Wie schon gesagt, erscheint die dem Punkte *D* entsprechende Verbindung $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{PbO}$ im Dünnschliff im durchfallenden Lichte farblos. Die dem Punkte *F* entsprechende Verbindung ist im Gegensatz hierzu rein gelb gefärbt und ebenso die Mischkristalle zwischen ihr und der Verbindung $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{PbO}$, sowie zwischen ihr und Bleioxyd. Das Bleioxyd erschien in den Dünnschliffen tiefbraun gefärbt; daher konnte aus dem Aussehen der Dünnschliffe, welche entweder eine reingelbe Farbe zeigten, oder ein Gemenge von gelben und weißen Kristallen, oder von gelben und dunkelbraunen Kristallen erkennen ließen, ge-

geschlossen werden, innerhalb welcher Grenzen vollständige und beschränkte Mischbarkeit im kristallisierten Zustande vorhanden war.

Die Formel der dem Kurvenaste *EFG* entsprechenden Verbindung ergibt sich aus der Lage des Maximums der Schmelzkurve *F*, welches bei 76% Bleioxyd liegt.¹ Die Verbindung $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{PbO}$ verlangt 76.24% PbO . Ihr Schmelzpunkt liegt bei 711°; sie bildet gelbe, glänzende, blätterige Kristalle und liefert nach dem Zerkleinern ein Pulver von intensiv gelber Farbe.

Was nun die zwischen *D* und *G* obwaltenden Verhältnisse anbetrifft, so ergab das Aussehen der Dünnschliffe folgendes: Bei einer Konzentration von 68—78% Bleioxyd (Fig. 4, 5 und 6 der Taf. X), liefsen die Dünnschliffe nur eine Kristallart erkennen. Es waren mehr oder weniger grose Kristallblätter oder breite Nadeln von reingelber Farbe, welche von zahlreichen feinen Sprüngen durchsetzt waren. Ein weißes oder braunes Strukturelement war nicht zu sehen. Wir befinden uns also hier (d. h. bei Konzentrationen von 68—78% PbO) im Gebiete vollständiger Mischbarkeit in kristallisiertem Zustande der Verbindung *F* sowohl mit der Verbindung *D* als auch mit Bleioxyd.

Bei einer Konzentration von 66% Bleioxyd dagegen bemerkt man auf den Dünnschliffen deutlich zwei sich durch ihre Farbe unterscheidende Strukturelemente, nämlich ein gelbes, das wir als den mit der Verbindung *D* gesättigten Kristall der Verbindung *F* von einem Gehalte von ungefähr 68% Bleioxyd anzusprechen haben und dazwischen ein weißes Element, welches der mit *F* gesättigte Kristall der Verbindung *D* sein muß und dessen Zusammensetzung der reinen Verbindung *D* sehr nahe steht.

Dasselbe Bild erhalten wir bei der Konzentration, deren Zusammensetzung dem Punkte *E* (= 64% PbO) entspricht, wo ebenfalls im Dünnschliff der Kontrast zwischen den farblosen langen Nadeln und dem dazwischenliegenden gelben Kristallelement ausgezeichnet beobachtet werden kann. (In der beigegebenen Photographie des Dünnschliffes, Fig. 3, Taf. IX, tritt dieses gelbe Strukturelement als dunkler Teil auf. Das Bild ist hier viel weniger charakteristisch, da sich die im Original so deutlich hervortretenden Farbenkontraste nicht reproduzieren lassen.) Wir haben daher den Punkt *E* als eutektischen Punkt anzusprechen, und unsere Tabelle zeigt in Übereinstimmung damit, daß dort bei 691° Kristallisation bei konstanter Temperatur

¹ Vergl. dazu J. J. VAN LAAR. K. A. v. W., Amsterdam, 12, S. 169—187.

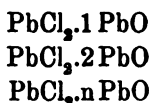
stattfindet. Dafs der der Verbindung *D* entsprechende Mischkristall sich in seiner Zusammensetzung von der reinen Verbindung sehr wenig unterscheidet, geht daraus hervor, dafs auch bei einer Konzentration von 62 % Bleioxyd noch gelbe Kristallelemente in geringer Menge vorhanden sind und diese erst bei 61 $\frac{1}{2}$ % Bleioxyd, entsprechend der Zusammensetzung der Verbindung fehlen.

Der Zustand vollständiger Mischbarkeit zwischen der Verbindung *F* und dem Bleioxyd hört bei einem Gehalte von 80 % Bleioxyd auf. Bei dieser Konzentration treten im Dünnschliff neben den gelben Kristallblättern feine, dunkelbraune Nadeln von Bleioxyd auf, die in der Photographie (Fig. 7, Taf. X) in schwarzer Farbe erscheinen und sich gut von den hellen Kristallblättern abheben. Bei einer Schmelze von einem Bleioxydgehalte von 78 % treten diese dunklen dünnen Nadeln von Bleioxyd noch nicht auf, wie Fig. 6 Tafel X erkennen läfst. (Das weniger homogene Aussehen dieses Schliffes hat einerseits seinen Grund im Vorhandensein von Löchern, die im Bilde als weisse Flecken erscheinen, andererseits darin, dafs die Kristalle durch den Schnitt in verschiedener Richtung getroffen sind. Immerhin ist das Wesentliche, das Fehlen der dunklen Nadeln des Bleioxyds, durch Vergleich mit Fig. 7 gut zu erkennen.) Der Punkt *G*, der einem Gehalte von 82 % Bleioxyd entspricht, ist daher ebenfalls als eutektischer Punkt anzusehen. Die Tabelle zeigt, dafs bei dieser Konzentration bei 703° ebenfalls Kristallisation bei konstanter Temperatur stattfindet. Bei noch weiter steigendem Gehalte an Bleioxyd macht sich eine primäre Ausscheidung von Bleioxyd bemerkbar, die längs der Kurve *HG* stattfindet. Gleichzeitig nimmt die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation ab und zwar auch in diesem Falle schneller, als der Abnahme der Menge des Eutektikums entspricht. Eine kontinuierliche Verlängerung der Kurve, die die Endpunkte der den eutektischen Zeiten proportionalen Senkrechten miteinander verbindet, schneidet die eutektische Linie bei 100 % Bleioxyd.

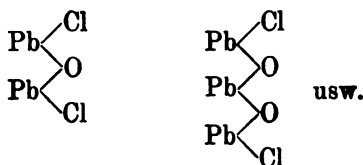
Aus diesem Umstande können wir schliessen, dafs zwischen *G* und *H* eine Verbindung nicht mehr entsteht, trotzdem das Zustandsdiagramm nur bis zu einer Konzentration von 88 % PbO ausgearbeitet wurde. Fig. 8, Taf. X zeigt einen Dünnschliff einer Schmelze von 85 % Bleioxyd. Man beobachtet im Original sehr deutlich die langen gelben Kristalle der Verbindung *F*, zwischen denen sich lange dunkle Nadeln des Bleioxyds befinden. Auch in der Photographie sind die zwei Strukturelemente als helle und dunkle Teile sehr gut zu erkennen.

Ich möchte noch darauf hinweisen, daß zwischen den Konzentrationen 70 und 76 % Bleioxyd beim Abkühlen der Schmelzen sich bei etwa 570° eine geringe Wärmetönung bemerkbar machte, deren Ursache ich nicht angeben kann. Möglicherweise findet hier eine Entmischung der vorhandenen Mischkristalle statt.

Über die merkwürdige Tatsache, daß durch Zusammenschmelzen von Bleioxyd und Bleichlorid höchst wahrscheinlich nur solche Verbindungen entstehen, die nur ein Molekül Bleichlorid enthalten, kann man sich vielleicht dadurch am einfachsten Rechenschaft geben, daß man diese Verbindungen als reine Valenzverbindungen zwischen zweiwertigem Blei, zweiwertigem Sauerstoff und einwertigem Chlor auffaßt. In diesem Falle können natürlich nur Verbindungen von der Formel



entstehen, deren Konstitution sich durch folgende Formeln darstellen läßt:



Sieht man von einer solchen Erklärungsweise ab, so kann man keinen Grund dafür angeben, warum sich nicht auch beispielsweise etwa eine Verbindung $2\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{PbO}$ bilden sollte.

Zusammenfassung.

Es wurde das Schmelzdiagramm des Systems Bleichlorid-Bleioxyd aufgenommen und daraus auf das Entstehen folgender Verbindungen beim Zusammenschmelzen von Bleioxyd und Bleichlorid geschlossen.

1. $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbO}$ (in der Natur als Matlockit vorkommend). Diese Verbindung ist nicht unzersetzt schmelzbar, sondern zerfällt bei 524° in eine Schmelze von etwa 36 % Bleioxyd und die Verbindung $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{PbO}$. Die ganze Masse ist bei 615° geschmolzen. Sie bildet lange, dünne Nadeln und liefert ein fast weißes Pulver. Im Dünnschliff erscheint sie farblos.

2. $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{PbO}$ (in der Natur als Mendipit vorkommend). Die Verbindung schmilzt unzersetzt bei 693° . Sie bildet lange glänzende Nadeln und liefert ebenfalls ein fast weißes Pulver. Im Dünnschliff erscheint sie farblos.

3. $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{PbO}$. Die Verbindung schmilzt bei 711° ; sie bildet blätterige, glänzende Kristalle und liefert ein intensiv gelbes Pulver. Im Dünnschliff erscheint sie intensiv gelb.

Ein Grund für die Annahme der Entstehung weiterer Verbindungen liegt nicht vor.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie, März 1906.

Bei der Redaktion eingegangen 2. April 1906.

Zink-Antimonlegierungen.

Von

S. F. ŽEMCŽUŽNYJ.¹

Mit 4 Figuren im Text und 2 Tafeln.

Die Legierungen des Zinks und Antimons waren schon mehrmals Gegenstand der Untersuchung, wobei von verschiedenen Forschern verschiedene Verbindungstypen dieser Metalle aufgestellt wurden.

COOKE,² der die Zusammensetzung der sich beim Erkalten einer flüssigen Legierung ausscheidenden Kristalle untersuchte, kam zu dem Schluss, daß zwei Verbindungen Zn_3Sb_2 und $ZnSb$ existierten. Dieses Ergebnis wurde durch die Arbeiten ROLAND GOSSELINS³ nicht bestätigt, der bei der Untersuchung des Schmelzdiagramms nur eine scharf charakterisierte Verbindung Zn_3Sb_2 fand. Weiterhin studierte HERSCHKOWITZ⁴ die elektromotorischen Kräfte der Zink-Antimonlegierungen und beobachtete ein starkes Fallen des Potentials für die Legierung mit 33.5 Atomproz. Zn, woraus er auf die Existenz der Verbindung $ZnSb_2$ schloß.

Diese Schlusfolgerung wird durch die Arbeiten N. A. PUSCHINS⁵ widerlegt, der nach derselben Methode der elektromotorischen Kräfte die Verbindungen Zn_3Sb_2 und $ZnSb$ fand.

Auf Vorschlag des Herrn Prof. N. S. KURNAKOW unternahm ich im Jahre 1903 die Untersuchung der Zink-Antimonlegierungen. Als die vorliegende Arbeit schon abgeschlossen war, erschien die

¹ Aus dem Russischen übersetzt von W. LOEWENSTAMM.

² *Jahresber.* 54, 359; 55, 389; 60, 13.

³ Bull. de la Soc. d'Encourag. pour l'Industrie Nationale 1896, s. den Aufsatz von GAUTIER.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* 27, 122.

⁵ Protokoll *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 37, 585.

Untersuchung MÖNCKEMEYERS,¹ der auf Grund des Schmelzdiagramms zwei Verbindungen Zn_3Sb_2 und $ZnSb$ gibt. Meine Untersuchungen bestätigen die Ergebnisse MÖNCKEMEYERS; aber außerdem stieß ich bei der Ausführung dieser Arbeit auf einige Erscheinungen, die mit der Existenz labiler Gleichgewichte verknüpft und, wie es scheint, hier zum erstenmal an metallischen Systemen beobachtet worden sind.

Zur Messung der Schmelztemperaturen benutzte ich den Registrierapparat des Herrn Prof. N. S. KURNAKOW.²

Das Platin-Platinrhodiumelement wurde so angeordnet, daß seine eine Lötstelle in einen mit den Dämpfen siedenden Wassers angefüllten Raum eines besonders konstruierten Apparates ragte,³ während das andere Ende in die zu untersuchende Substanz tauchte, wobei es in ein dünnes Quarzröhrchen eingeschlossen wurde, um es vor der Einwirkung des geschmolzenen Metalls zu schützen.

Zu Beginn jeder Untersuchung wurde das Pyrometer geeicht, wozu auf das lichtempfindliche Papier des Registrierapparates Vergleichskurven eingetragen wurden, und zwar dienten hierfür die Erstarrungskurven des Zinks und Antimons. In diesem Temperaturintervall ist die Empfindlichkeit des Pyrometers derart, daß 1 mm der Skala etwa 1.33—1.37° C entspricht.

In einigen Fällen war es vorteilhaft, eine geringe Empfindlichkeit zu benutzen, um die Möglichkeit zu haben, den Gang der Erstarrungskurven bis zu Temperaturen zu studieren, die beträchtlich unter der Schmelztemperatur des Zinks liegen.

Nach dem Eintragen der Vergleichslinien wurden die Erstarrungskurven der zu untersuchenden Legierungen aufgezeichnet. Damit diese Kurven sich nicht überlagerten, wurde die Trommel mit dem lichtempfindlichen Papier, die sich durch einen Uhrmechanismus drehte, nur in bestimmten Zeitabständen rotieren gelassen. Das so erhaltene Diagramm enthielt außer den Erstarrungskurven der untersuchten Legierungen noch die zwei Vergleichskurven des Zn und Sb, was die Möglichkeit gewährte, die Schmelztemperaturen der untersuchten Substanzen genau zu bestimmen. Als Material für die Herstellung der Legierungen dienten die reinsten Zink- und Antimonpräparate von Kahlbaum. Zur Vermeidung der Oxydation der

¹ *Z. anorg. Chem.* 43 (1905), 182.

² *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 36 (1904), 841; *Z. anorg. Chem.* 42, 184; *Nachrichten des Petersb. Polyt. Instituts* 1904 I, 183.

³ Ebendas.

Legierungen wurde folgendermassen gearbeitet. Zuerst wurde in einem Graphittiegel eine gewisse Menge eines Gemisches von KCl und NaCl geschmolzen, und dann eine abgewogene Menge der Metalle eingeworfen. Nach dem Schmelzen wurde der Tiegelinhalt sorgfältig mit einem Stab aus schwerschmelzbarem Glase umgerührt. Unter diesen Bedingungen ist der Abbrand der Metalle sehr unbedeutend und übersteigt nicht 0.1—0.2%.

In einigen Fällen wurde statt des KCl-NaCl-Gemisches künstlich hergestellter entwässerter Karnallit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$ genommen.

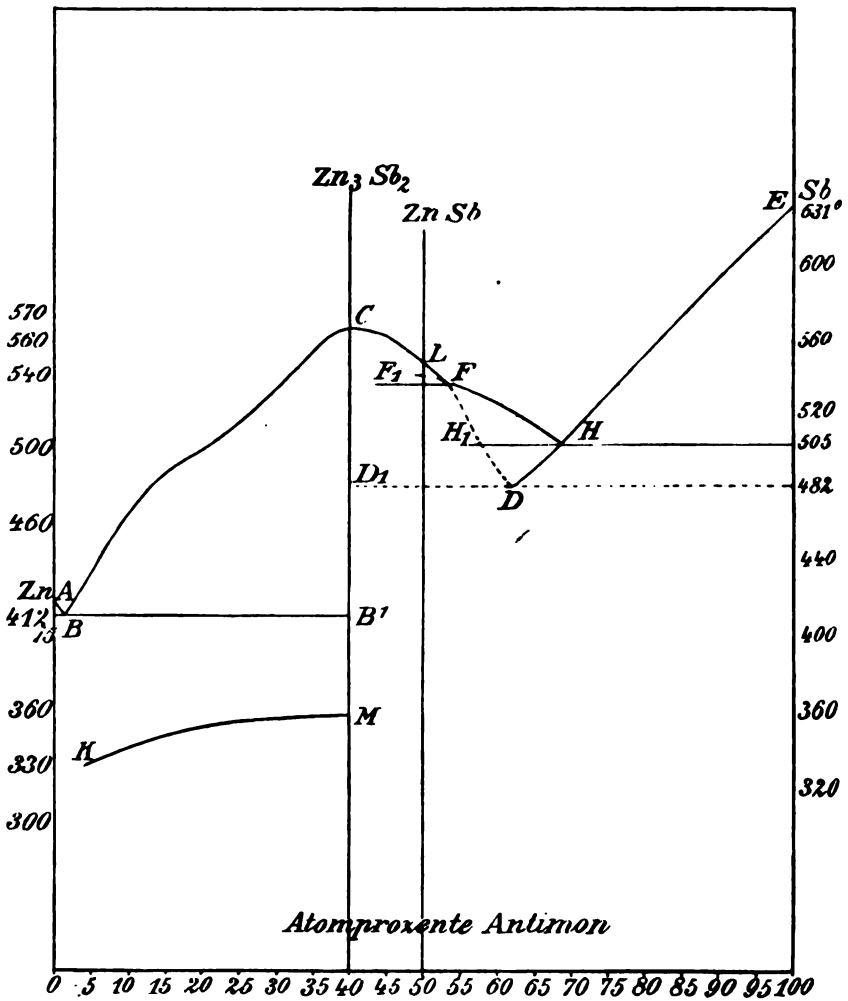


Fig. 1.

Der Tiegel selbst wurde in einen FLETSCHERSchen Ofen gestellt, in dessen Seitenöffnung eine Gebläseflamme eingeführt wurde; nach Beendigung des Schmelzens wurde die Öffnung mit einem Asbestpfropfen verschlossen und der Ofen oben mit zwei Stücken Asbestkarton mit einem entsprechenden Ausschnitt für das Thermoelement bedeckt. Damit die Erstarrungskurven möglichst genau seien, wurden im Mittel etwa 120—140 g Metall genommen.

Die Resultate der Beobachtungen sind in Tabelle 1 und in dem Diagramm Figur 1 wiedergegeben. Wenn wir die Erstarrungskurven von Legierungen verschiedener Zusammensetzung betrachten, so beobachten wir folgende Erscheinungen.

Die Schmelztemperatur des Zinks wird durch Hinzufügen von Antimon erniedrigt, und diese Erniedrigung geht bis zum eutektischen Punkte *B* der bei 412.5°C liegt und einem Sb-Gehalt von 1.21 Atomproz. entspricht. Bei weiterer Vergrößerung des Antimongehaltes in der Legierung wächst ihre Schmelztemperatur und erreicht ein Maximum 566° bei 60 Atomproz. Zn und 40 Atomproz. Sb, was der Verbindung Zn_3Sb_2 entspricht.

Die Erstarrungskurven in dem Gebiete *BC* haben drei Haltepunkte: der erste entspricht der Ausscheidung von Kristallen der Verbindung Zn_3Sb_2 , der zweite ist ein eutektischer und der dritte ist durch die Umwandlung der Verbindung Zn_3Sb_2 in eine andere Modifikation bedingt.

Dieser letztere Haltepunkt wird nicht bei ein und derselben Temperatur beobachtet. Bei 4.11 Atomproz. ist er schwach ausgeprägt und entspricht der Temperatur 330° ; je mehr sich in der Masse der Legierung die Menge der Verbindung Zn_3Sb_2 vergrößert, desto deutlicher wird der Haltepunkt, und die Umwandlungstemperatur steigt. In der der Zusammensetzung Zn_3Sb_2 entsprechenden Legierung geht diese Umwandlung bei 358° vor sich.

(S. Tabelle 1, S. 388.)

In Figur 2 sind in natürlicher Größe (wie sie in dem selbstregistrierenden Apparate erhalten werden) zwei Erstarrungskurven von Legierungen dargestellt, die auf dem Zweige *BC* des Schmelzdiagramms liegen. Hier sind auch die Erstarrungskurven des Zinks und Antimons eingetragen.

Wenn man die Differenz der Schmelztemperaturen des Zn und Sb durch den Abstand zwischen ihren Haltepunkten dividiert, so finden wir den Wert einer Längeneinheit des Diagramms in

Tabelle 1.
Schmelztemperaturen der Zn-Sb-Legierungen.

Zusammensetzung		Kristallisationstemperaturen			
Atomprozent		Beginn der Kristall- ausscheidung	Eutektischer Haltepunkt	Temperatur- sprung	Modifi- kation
Sb	Zn				
0.00	100	419°	—	—	—
0.21	99.79	418.0	—	—	—
0.88	99.12	414	412°	—	—
1.21	98.79	412.5	412.5	—	— <i>B</i>
3.00	97.00	425	412.5	—	—
4.11	95.89	431	412	—	330°
5.92	94.08	442.5	412	—	—
10.95	89.05	474.5	412	—	342
13.46	86.54	485	412	—	—
15.50	84.5	490	412	—	347
17.56	82.44	494	412	—	350
19.08	80.92	498.5	412	—	—
19.73	80.24	500	412	—	352
20.2	79.8	501	412	—	—
21.92	78.08	506	412	—	—
23.46	76.54	510.5	412	—	—
25.45	74.55	516.5	412	—	354
26.65	73.35	522.5	411.5	—	—
28.5	71.5	529	411.5	—	—
30.24	69.76	535	412	—	—
30.75	69.25	537	412	—	355.5
35.03	64.97	553	412	—	—
35.52	64.48	553	411	—	354
35.68	64.32	557	412	—	—
36.52	63.48	560	411	—	—
38.12	61.88	563	411	—	—
39.2	60.8	565	411	—	—
39.8	60.2	566	Nicht vorhanden	—	358 <i>C</i>
40.84	59.13	565	480	—	—
42.34	57.66	565	480	—	—
42.94	57.06	565	480	—	—
43.12	56.88	564.5	480	—	—
44.05	55.95	564	480	480—520	—
45.3	54.7	563	479	456—484	—
46.0	54.0	562	480	429—480	—
46.64	53.36	560	480	415—469	—
47.6	52.4	557.5	480	439—475	—

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Zusammensetzung		Kristallisationstemperaturen			
Atomprocente		Beginn der Kristall- ausscheidung	Eutektischer Haltepunkt	Temperatur- sprung	Modifi- kation
Sb	Zn				
49.21	50.79	551	480	412—471	—
49.72	50.27	548.5	481	419—475	—
50.5	49.5	546.5	481.5	407—469	—
51.45	48.55	542	481	411—478	—
52.45	47.55	538	481	435—486	—
53.8	46.2	536	481.5	415—478	—
55.9	44.1	518.5	482	443—495	—
56.2	43.8	517	482	451—491	—
57.7	42.3	500.5	482	481—487	—
60.06	39.94	484	482	407—485	—
61.84	38.16	482	482	437—495	—
61.9	38.1	482	482	435—492	— <i>D</i>
66.12	33.88	498.5	482	428—485	—
69.46	30.54	509	482	482—506	—
71.6	28.4	515	482	408—462	—
75.25	24.75	527.5	482	447—485	—
78.05	21.95	543	482	472—497	—
79.54	20.46	549.5	482	416—450	—
82.45	17.55	562	481	411—438	—
86.24	13.76	577.5	481	389—409	—
89.5	10.5	589	480	387—402	—
91.2	8.80	598.5	480	480—498	—
96.84	3.66	618.5	480	—	—
98.27	1.73	624	479	—	—
99.12	0.88	627	479	—	—
100	0	631	—	—	—

Graden, im vorliegenden Falle 1 mm = 2.38° C. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Trommel ist auf diesem Diagramm derart, daß 1 cm = 4 Minuten ist.

Die in der Zeichnung wiedergegebenen Kurven haben drei Haltepunkte: (a) Ausscheidung von Kristallen Zn_3Sb_2 , (b) eutektischer Haltepunkte, (c) Haltepunkt entsprechend der Umwandlung der Verbindung Zn_3Sb_2 .

Auf der hier dargestellten Erstarrungskurve des reinen Zinks

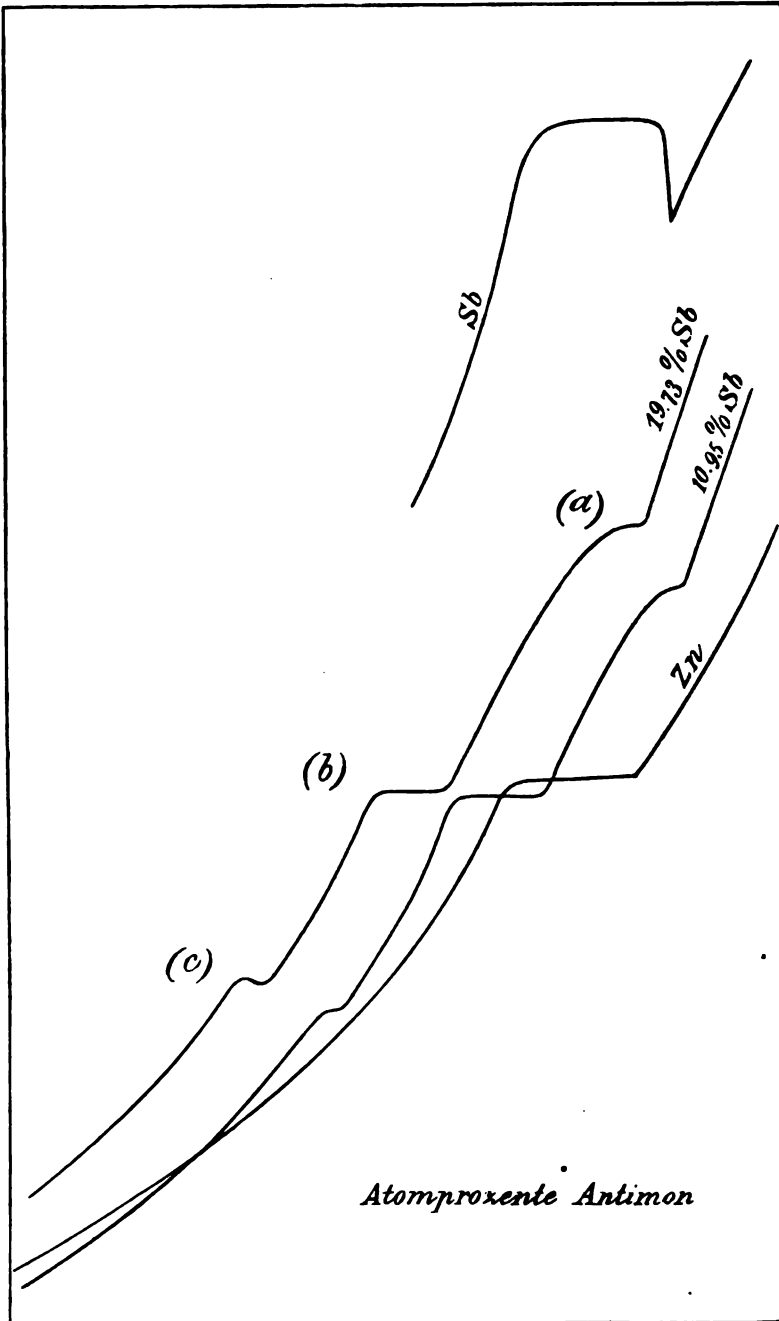


Fig. 2.

sind, wie ersichtlich, keine Haltepunkte, die einer von LE CHATELIER¹ gefundenen Zinkmodifikation entsprechen würden, zu bemerken.

Beim Studium der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle bei verschiedenen Temperaturen fand er für Zink bei 360° eine ziemlich scharfe Änderung der elektrischen Leitfähigkeit, und diese Änderung schreibt er der Existenz einer zweiten Zinkmodifikation zu.

Die wiederholte Untersuchung der Erstarrungskurven des reinen Zinks in den Grenzen von 500—150° zeigte jedoch keinerlei Haltepunkte unterhalb der Schmelztemperatur des Zinks; daraus muß man schließen, daß, wenn eine zweite Zinkmodifikation existiert, sie in ihrem thermischen Verhalten so schwach ausgeprägt ist, daß es nicht gelingt, sie zu beobachten.

Beim Erkalten der Legierungen mit mehr als 40 Atomprozenten Sb (Zweig *CD* auf dem Schmelzdiagramm) werden folgende Erscheinungen beobachtet. Die Schmelztemperatur der Legierungen wird, von dem Maximum ausgehend, bei Vergrößerung des Atomgehaltes an Sb erniedrigt, und diese Erniedrigung geht bis zum eutektischen Punkt *D*, entsprechend 61.9 Atomproz. Sb. In diesem Punkt, bei 482°, scheidet sich ein Kristallgemisch $Zn_3Sb_2 + Sb$ aus.

Die Erstarrungskurven in dem Gebiete *CD* haben zwei Haltepunkte: der erste entspricht der Ausscheidung von Kristallen Zn_3Sb_2 , der zweite ist ein eutektischer, bei 482°.

Unterhalb des eutektischen Haltepunktes werden auf den Erstarrungskurven die folgenden Erscheinungen beobachtet. Nach dem Erstarren des Eutektikums fällt die Temperatur nach Maßgabe der Abkühlung der erstarrten Masse; dann bei einer gewissen Grenze steigt sie fast augenblicklich wieder, wobei ein beträchtlicher Temperatursprung erhalten wird. Diese Sprünge beginnen erheblich zu werden unterhalb des eutektischen Haltepunktes bei etwa 390—420° und gehen bis zu 500 und höher, wobei ihre Amplitude bisweilen gegen 80° erreicht (im Mittel schwankt sie um 40°). Von dem oberen Ende des Sprunges fällt dann die Temperatur von neuem in gewöhnlicher Weise.

Betrachten wir die Erstarrungskurven der Legierungen mit 100 bis 61.9 Atomproz. Sb (Zweig *ED* des Schmelzdiagramms), so sehen wir, daß die Schmelztemperatur des Antimons durch Hinzufügung von Zink erniedrigt wird; die Erniedrigung geht bis zum eutektischen Punkt *D* (Eutektikum $Sb + Zn_3Sb_2$ bei 61.9 Atomproz. Sb, $t = 482^\circ$). Die Abkühlungskurven haben zwei Haltepunkte. Der erste entspricht der Ab-

¹ *Compt. rend.* 111 (1890), 456.

scheidung von Antimonkristallen, der zweite ist ein eutektischer. Unterhalb des Eutektikums, von dem Gehalt 9 Atomproz. Zn an, werden ebensolche Sprünge beobachtet wie auf Zweig *CD*.

Die größte Amplitude erreichen auf den Erstarrungskurven die Sprünge der Legierungen, die 48—71 Atomproz. Sb enthalten;

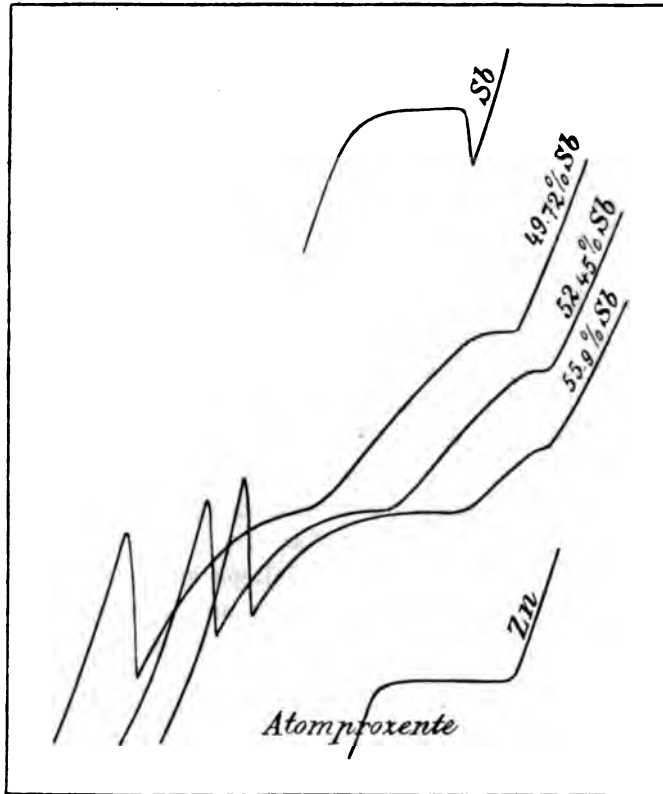


Fig. 3.

hier schwankt die Amplitude in den Grenzen 50—80°, in den übrigen Legierungen zwischen 15 und 45°.

Auf Figur 3 sind (in verkleinertem Maßstabe) die Erstarrungskurven der Legierungen mit 49.72, 52.45, 55.9 Atomprozente Sb wiedergegeben. Sie alle zeigen unterhalb des eutektischen Haltepunktes charakteristische Sprünge, deren Erklärung weiter unten gegeben werden wird.

Die ziffernmäßigen Daten, aus denen alles Obengesagte gefolgert wurde, sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Das auf Grund dieser

Daten entworfene Schmelzdiagramm erinnert seinem Aussehen nach an das von ROLAND-GOSSELIN gegebene.

Es besteht (siehe Figur 1) aus vier Zweigen AB , BC , CD , DE , und hat nur ein Maximum, entsprechend der Verbindung Zn_3Sb_2 (Punkt C bei $t = 566^\circ$), und zwei eutektische Punkte B (1.21 Atomproz. Sb bei 412.5°) und D (61.9 Atomproz. Sb bei 482°). Die Verbindung $ZnSb$, die ich zu Beginn der Arbeit erwähnte, fehlt auf diesem Schmelzdiagramm. Der Grund hierfür liegt in folgendem: Beim Erkalten einer flüssigen Legierung, die mehr als 40 Atomproz. Sb enthält, scheiden sich aus der flüssigen Phase Kristalle der Verbindung Zn_3Sb_2 aus, aber bei Erniedrigung der Temperatur tritt für sie ein Zustand veränderlichen Gleichgewichts bei Gegenwart von freiem Antimon ein; diese Kristalle Zn_3Sb_2 treten nach der Gleichung

$$Zn_3Sb_2 + Sb = 3ZnSb$$

mit dem Antimon in Reaktion.

Diese Reaktion ist von Wärmeentwicklung begleitet, was auf den Erstarrungskurven jene Sprünge verursacht, über die oben gesprochen wurde. Wenn man eine solche Legierung, die einen Sprung unterhalb des eutektischen Haltepunktes gegeben hat, vorsichtig zu erhitzen anfängt, so kann man bemerken, daß als Schmelztemperatur eine etwas andere erhalten wird als die Erstarrungstemperatur. Zeichnet man ein Erstarrungs- und Schmelzdiagramm für eine solche Legierung und mißt nach, so bekommt man einen Unterschied von einigen Graden für die entsprechenden Haltepunkte. Z. B. wird für eine Legierung mit 61.84 Atomproz. Sb, die dem eutektischen Punkt D ($Zn_3Sb_2 + Sb$) entspricht und die Erstarrungstemperatur 482° hat, eine Temperatur von etwa 508° erhalten, was, wie wir weiterhin sehen werden, fast dem eutektischen Haltepunkt der Legierungen entspricht, aus denen sich beim Erkalten Kristalle der Verbindung $ZnSb$ ausscheiden.

Um in dem Schmelzdiagramm den der Ausscheidung von Kristallen $ZnSb$ entsprechenden Zweig zu erhalten, nahm ich zuerst zum einfachen Rühren der flüssigen Masse meine Zuflucht. Zu diesem Zweck wurde beim Schmelzen an Stelle der schützenden $KCl-NaCl$ -Schicht künstlich hergestellter, entwässerter Karnallit $KCl.Mg.Cl_2$ genommen, dessen Schmelztemperatur etwas höher als die des Zinks liegt. Das Rühren wurde bis zum Ausfallen von Kristallen aus der flüssigen Masse fortgesetzt, aber irgendwelche Resultate gab das Rühren nicht, — die erhaltenen Diagramme zeigten denselben Charakter, dieselben Haltepunkte und Sprünge.

Dann versuchte ich es mit dem Einimpfen von Kristallen der Verbindung ZnSb. Zu diesem Zweck wurde eine der Zusammensetzung ZnSb entsprechende Legierung genommen, die langsam erkaltet war und auf der Erstarrungskurve einen Sprung gegeben hatte. Diese Legierung wurde geschmolzen und in kleiner Menge in die noch flüssige Masse unter ständigem Umrühren eingebracht. Mit dem Impfen wurde beim Ausfallen der ersten Kristalle aufgehört.

Auf den so erhaltenen Erstarrungskurven zeigten sich keine Sprünge mehr, und auch ihr Charakter hatte sich geändert.

Die Resultate der Beobachtungen sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Die Erstarrungskurven haben folgendes Aussehen. In den Legierungen von 43—53.67 Atomproz. Sb (Zweig *CLF* in dem Schmelzdiagramm) werden auf den Erstarrungskurven zwei Haltepunkte bemerkt: der erste entspricht der Ausscheidung von Kristallen Zn_3Sb_2 , der zweite dem Umwandlungspunkt bei 537° (Punkt *F*), bei dem die Verbindung ZnSb unter Zersetzung schmilzt.

In den Legierungen mit einem Gehalt von 55—68.5 Atomproz. Sb fällt die Schmelztemperatur weiter mit der Vergrößerung des Antimongehaltes dicht bis zu dem eutektischen Punkt *H* bei 505° (68.5 Atomproz. Sb), in dem sich ein Kristallgemisch ZnSb + Sb ausscheidet.

Auf den Erstarrungskurven in diesem Gebiete (Zweig *FH* des Schmelzdiagramms) werden zwei Haltepunkte beobachtet: der erste entspricht der Ausscheidung von Kristallen der Verbindung ZnSb, der zweite dem eutektischen Haltepunkt (bei 505°). Die Erstarrungskurven auf Zweig *EH* haben auch zwei Haltepunkte: der erste entspricht der Abscheidung von Antimonkristallen, der zweite dem eutektischen Haltepunkte.

(S. Tabelle 2, S. 395.)

Die Erstarrungskurven sind in Figur 4 dargestellt. Von ihnen haben die der Legierungen mit 46.5—50 Atomproz. Sb je zwei Haltepunkte: der erste entspricht der Ausscheidung von Kristallen Zn_3Sb_2 , der zweite dem Umwandlungspunkt der Verbindung ZnSb. Die Kurve 53.67 Atomproz. Sb gehört der Legierung an, die ihrer Zusammensetzung nach dem Umwandlungspunkt *F* entspricht, und hat nur einen Haltepunkt. Die Kurve 56.45 Atomproz. Sb hat zwei Haltepunkte, von denen der obere der Ausscheidung von Kristallen ZnSb, der untere dem Eutektikum (ZnSb + Sb) entspricht. Vergleicht man diese Kurven mit den Kurven der Legierungen derselben Zusammensetzung, wie sie in Figur 3 dargestellt sind, so sieht man,

Tabelle 2.
Schmelztemperaturen der Zn-Sb-Legierungen.

Zusammensetzung		Kristallisationstemperaturen		
Atomprozente		Beginn der Kristallauscheidung	Umwandlungs- punkt	Eutektischer Haltepunkt
Sb	Zn			
40.3	59.7	565	—	—
41	59	564.5	—	—
42	58	564.5	—	—
43.96	56.04	562	537	—
45	55	559.5	537	—
45.74	54.23	558.5	537	—
46.5	53.5	557	537	—
47	53	556	537	—
47.62	52.38	558.5	537	—
47.9	52.1	552.5	537.5	—
48.1	51.9	552	537.5	—
48.76	51.24	551.5	537	—
49.2	50.8	550.5	537	—
49.75	50.25	550	537.5	—
50.0	50.0	549	537	—
52.75	47.25	541.5	537	—
53.67	46.33	534	537	— <i>F</i>
56.45	43.55	534	—	505
58	42	531	—	505
59.4	40.3	528	—	505
69.4	30.6	509	—	505
74.4	25.6	530	—	505
79.56	20.44	548	—	505
90	10	590	—	504

dafs sich infolge des Impfens der Charakter der Kurven stark geändert hat und die durch die Reaktion $Zn_3Sb_2 + Sb = 3ZnSb$ hervorgerufenen Sprünge verschwunden sind, da diesmal infolge des Impfens aus der flüssigen Phase die Kristalle $ZnSb$, aber nicht Zn_3Sb_2 ausfallen.

Das mit Hilfe des Impfens erhaltene Schmelzdiagramm besteht aus fünf Zweigen: AB , BC , CF , FH , HE . Es hat ein Maximum Zn_3Sb_2 (Punkt C bei 566°), einen Übergangspunkt F , entsprechend der Verbindung $ZnSb$ (53.67 Atomproz. Sb), $A = 537^\circ$ und zwei eutektische Punkte B (412.5°) und H (505° bei 68.5 Atomproz. Sb), wobei Zweig EH , der von reinem Antimon bis zum Eutektikum ($ZnSb + Sb$) geht, mit dem Zweig ED zusammenfällt, der ohne Impfen erhalten ist und zu Endpunkten Antimon und das Eutek-

tikum ($\text{Zn}_3\text{Sb}_2 + \text{Sb}$) hat. Auf dem in Fig. 1 dargestellten Schmelzdiagramm entspricht der punktiert gezeichnete Teil LDH dem veränderlichen Gleichgewicht der Verbindung Zn_3Sb_2 bei Gegenwart von Antimon; an Stelle dieses Teiles gibt die Arbeitsweise mit Impfen den der Ausscheidung von ZnSb entsprechenden Teil LFH .

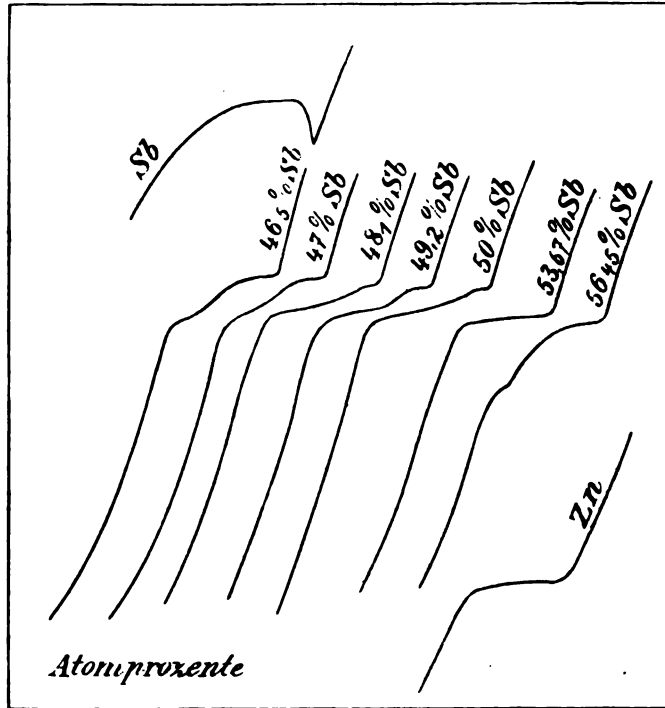


Fig. 4.

Dieses Schmelzdiagramm ähnelt seinem Charakter nach dem von MÖNKEMEYER¹ gegebenen, nur gelang es mir nicht, das der Verbindung ZnSb entsprechende Maximum zu beobachten; wie aus meinen Daten ersichtlich ist, schmilzt die Verbindung ZnSb unter Zersetzung, und demgemäß entspricht ihr auf dem Schmelzdiagramm kein Maximum, sondern ein Umwandlungspunkt.

Auf Grund des erhaltenen Schmelzdiagramms kann man folgende Schlüsse ziehen.

Die Verbindung Zn_3Sb_2 entspricht ihrem Typus nach dem Phosphorwasserstoff PH_3 oder dem Antimonwasserstoff SbH_3 . Sie

¹ Z. anorg. Chem. 43, 187.

gibt keine festen Lösungen mit Zink; dies geht daraus hervor, daß man den eutektischen Haltepunkt bis dicht an die der Verbindung Zn_3Sb_2 entsprechende Ordinate verfolgen kann; ebensowenig gibt sie auch feste Lösungen mit Antimon. Sie kristallisiert in prismatischen Kristallen, die leicht zu erhalten sind, wenn man beim Erkalten einer großen Menge Substanz die an der Oberfläche sich bildende Haut durchstößt, einen Teil der flüssigen Masse ausgießt und langsam erkalten läßt; dann bilden sich im Innern des Regulus Drusen ziemlich gut ausgebildeter Kristalle.

Diese Verbindung tritt in zwei Modifikationen auf, was durch den Haltepunkt unterhalb der eutektischen Linie erwiesen wird. Die Umwandlung der einen Modifikation in die andere geht nicht bei ein und derselben Temperatur vor sich, sondern entlang der Kurve *KM*. Eine derartige Anomalie kann man durch eine eigenartige Überkaltung erklären: Solange von der in der Masse der Legierung ausgeschiedenen Verbindung noch nicht viel vorhanden ist, wandelt sie sich etwas langsamer um, und die Umwandlung beginnt bei niedriger Temperatur. Erscheinungen ähnlicher Art werden nicht selten beim Erkalten eutektischer Gemische beobachtet; der Beginn des Auftretens des Eutektikums oder sein Verschwinden liegt unterhalb des eutektischen Haltepunktes, der als der Schnittpunkt zweier Löslichkeitskurven erscheint, weshalb zu beiden Seiten dieses Punktes die Linie der eutektischen Haltepunkte geneigt zur Abszissenachse verläuft. Die Modifikation der Verbindung Zn_3Sb_2 wird nur auf der einen Seite des Maximums beobachtet, auf der anderen Seite gelang dies nicht.

Die Verbindung Zn_3Sb_2 vermag bei Gegenwart von freiem Antimon in einen Zustand veränderlichen Gleichgewichtes zu treten, wobei diese labilen Zustände bei Temperaturerniedrigung infolge der Reaktion des Antimons mit dieser Verbindung gestört werden.

Die Verbindung ZnSb , ihrem Typus nach dem Phosphorwasserstoff PH_2 entsprechend, wird leicht unter der Bedingung des Impfens erhalten; sie schmilzt unter Zersetzung und besitzt infolgedessen auf dem Schmelzdiagramm kein Maximum, sondern einen Umwandlungspunkt.

Das Studium der Mikrostruktur der Legierungen stimmt vollständig mit den aus dem Schmelzdiagramm gezogenen Folgerungen überein. Auf den beigefügten Tafeln sind einige von den erhaltenen Schlifften dargestellt. Bei den dem Zweige *BC* entsprechenden Legierungen, d. h. bei einem Gehalt von weniger als 40 Atomproz. Sb, werden

Kristalle der Verbindung Zn_3Sb_2 beobachtet, eingeschlossen in das eutektische Gemisch. Mit dem Wachsen des Antimongehalts wächst auch die Menge der Kristalle und bei einem Gehalt von 40 Atomproz. Sb nehmen sie fast die ganze Oberfläche des Schliffes ein. Einfaches Polieren läßt schon mit genügender Deutlichkeit die Struktur erkennen, und beim Ätzen mit Bromwasser treten die Strukturelemente sehr scharf hervor. Fig. 1 stellt einen Schliff dar, entsprechend einer Legierung mit 6.8 Atomproz. Sb, der durch einfaches Polieren ohne Ätzen erhalten worden ist; auf ihm sind nadel-förmige Kristalle sichtbar, eingebettet in die eutektische Masse. Das Eutektikum ist hier von ziemlich abweichender Struktur, was dadurch bedingt ist, daß im eutektischen Punkt der Gehalt der einen Komponente den der anderen um das vielfache übertrifft. In unserem Fall sind im Eutektikum auf 1.21 Atomproz. Sb 98.79 Atomproz. Zn enthalten, d. h. das Verhältnis zwischen den Komponenten ist fast 80. Auf Fig. 2 ist der der Zusammensetzung 26.55 Atomproz. Sb entsprechende Schliff dargestellt; die weißen Kristalle gehören der Verbindung an, die dunkle Masse ist das Eutektikum. Der Schliff ist mit Bromwasser geätzt.

Die mehr als 40 Atomproz. Sb enthaltenden Legierungen haben verschiedene Struktur, je nachdem, welchem Zweige des Schmelzdiagramms sie entsprechen, d. h. ob sie mit oder ohne Impfen erhalten worden sind.

Für den Zweig CDH (ohne Impfen) sind in den Schliffen Kristalle der Verbindung Zn_3Sb_2 sichtbar, umgeben von eutektischem Gemisch; ihre Menge nimmt ab, je mehr sich die Zusammensetzung 61.9 Atomproz. Sb nähert (Punkt D auf dem Schmelzdiagramm), wobei ihre Struktur sich je nach der Abkühlungsmethode ändert.

Schliff Nr. 3 stellt eine Legierung von der Zusammensetzung 55.9 Atomproz. Sb dar, die im unbedeckten Ofen erkaltet ist; hier sind regelmäßig ausgebildete Kristalle sichtbar, eingeschlossen in das eutektische Gemisch.

Zeichnung Nr. 4 entspricht einer Legierung von derselben Zusammensetzung, aber geschmolzen und dann sehr langsam im Verlauf einiger Stunden im HERÆUSSchen Ofen abgekühlt. Hier sind die Umrisse der Kristalle nicht deutlich, die Kristalle sind gleichsam zerfressen, das Eutektikum wenig charakteristisch.

Schliff Nr. 5 stellt eine Legierung derselben Zusammensetzung 55.9 Atomproz. Sb dar, aber durch Einimpfen von Kristallen $ZnSb$

erhalten und langsam im bedeckten Ofen abgekühlt. Diese Legierung entspricht dem Zweig *FH* des Schmelzdiagramms; hier sind Kristalle der Verbindung $ZnSb$ sichtbar, eingebettet in das eutektische Gemisch.

Zeichnung Nr. 6 und 7 stellen Schliffe von der Zusammensetzung 62 Atomproz. Sb dar; der erste ist ohne Impfen erhalten, ihm entspricht Punkt *D* des Schmelzdiagramms. Nr. 7 stellt eine durch Impfen erhaltene und auf dem Zweig *FH* liegende Legierung dar; auf ihr sind Kristalle der Verbindung $ZnSb$ sichtbar, umgeben von eutektischem Gemisch.

Schliff Nr. 8 entspricht einer Legierung mit 66.5 Atomproz. Sb auf Zweig *DH*; hier sind in der eutektischen Masse weisse Antimonkristalle eingeschlossen.

Zeichnung Nr. 9 stellt einen Schliff derselben Zusammensetzung dar, aber durch Impfen erhalten (*FH*); auf ihr sind Kristalle der Verbindung $ZnSb$ sichtbar, umgeben von eutektischer Masse. Diese Kristalle haben eine Einfassung von Antimon, das von Salpetersäure schwieriger angeätzt wird als die Kristalle der Verbindung. Die Entstehung dieser Einfassung kann man so erklären, daß, nachdem die Kristalle $ZnSb$ aus der flüssigen Phase ausgefallen sind, sich auf ihnen bei der weiteren Abkühlung aus dem eutektischen Gemisch Kristalle von Antimon als eines leicht und gut kristallisierenden Stoffes ausgeschieden haben.

Schliff Nr. 10 entspricht einer Legierung mit 75.6 Atomproz. Sb ; auf ihm sind weisse Dendriten von Antimon sichtbar, umgeben von dunklem eutektischem Gemisch.

Aus dem oben Gesagten ist ersichtlich, daß die Mikrostruktur der Legierungen vollkommen die Schlüsse bestätigt, die auf Grund des Studiums des Schmelzdiagramms gezogen worden waren.

Die vorliegende Arbeit ist ausgeführt in dem St. Petersburger Polytechnischen Institut im Laboratorium des Herrn Professor N. S. KURNAKOW, dem meine tiefe Dankbarkeit für seine Unterstützung bei Ausführung dieser Arbeit auszusprechen ich als eine angenehme Pflicht erachte.

St. Petersburg, Polytechn. Institut. Laboratorium der allgemeinen Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. März 1906.

Über die Legierungen des Magnesiums mit Silber.

Von

S. F. ŽEMČUŽNYJ.¹

Mit 1 Figur im Text und 2 Tafeln.

Im Jahre 1867 machte PARKINSON² gelegentlich einer Untersuchung der Legierungen des Magnesiums mit verschiedenen Metallen, unter anderen mit Silber, darauf aufmerksam, daß hier sehr spröde, relativ leicht oxydable und in ihrer Farbe von den ursprünglichen Metallen abweichende Legierungen erhalten werden. Irgendwelche Schlüsse über die Existenz bestimmter Verbindungen zwischen Magnesium und Silber zog er jedoch nicht. Die Zugehörigkeit des Magnesiums zu den Erdalkalimetallen läßt jedoch, in Analogie mit den Alkalimetallen, vermuten, daß es die Fähigkeit besitzt, mit anderen Metallen verschiedene chemische Verbindungen einzugehen.

Die Untersuchungen BOUDOUARDS³ zeigten, daß das Magnesium mit Kupfer drei bestimmte chemische Verbindungen liefert: Mg_2Cu , $MgCu$ und $MgCu_2$.

Es war nun von Interesse, das Verhalten des Magnesiums zum Silber zu studieren, das ja ebenso wie das Kupfer zur ersten Gruppe des periodischen Systems gehört und dem Kupfer analog ist. In dieser Absicht unternahm ich die vorliegende Untersuchung.

Zur Herstellung der Legierungen dienten als Ausgangsmaterialien: Magnesium aus der Aluminium-Magnesium-Fabrik Hemelingen und käufliches reines Silber, das nach der Analyse 99.74% Ag enthielt; außerdem benutzte ich noch ein Silber, das ich aus reinem Chlorsilber erhielt, indem ich letzteres durch Schmelzen mit einem Gemisch von Soda, einem Teil Chlornatrium und etwas Salpeter reduzierte.

¹ Aus dem Russischen übersetzt von W. LOEWENSTAMM.

² *Journ. Chem. Soc.* 67, 117; *J. Ber.* 67, 196.

³ *Bullet. de la Soc. d'Encourag. pour l'Ind. Nat.* 1903. Août 200.

Das Magnesium erwies sich als genügend rein, es zeigte nur eine geringe Menge Verunreinigungen (0.05—0.07 % Si und etwa 0.08 % Al + Fe).

In Anbetracht der leichten Oxydierbarkeit des Magnesiums wurden die Schmelzoperationen unter einer schützenden Schicht von KCl oder einem Gemisch von KCl und NaCl vorgenommen. Zu diesem Zwecke wurde in das vorher geschmolzene Salz die abgewogenen Mengen der zu untersuchenden Metalle eingetragen und beim Schmelzen der Tiegelinhalt sorgfältig mit einem Glasstab aus schwer schmelzbarem Glase durchgerührt. Mit einem Glasstab aus gewöhnlichem Glase zu rühren war nicht angängig, da ein solcher unter dem Einfluß der hohen Temperatur leicht erweicht, an den Boden und die Wände des Tiegels anklebt und mit dem Magnesium in Reaktion tritt, wodurch also die untersuchten Substanzen durch fremde Beimischungen, wie z. B. Silicium, verunreinigt wurden.

Aus demselben Grunde ist es vorzuziehen, die Schmelzoperation in Graphittiegeln vorzunehmen, auf die das geschmolzene Magnesium weniger einwirkt als auf Porzellan- oder Schamottetiegel.

Das Rühren muß man sehr sorgfältig ausführen, da infolge des großen Unterschiedes der spezifischen Gewichte (1.74 für Magnesium und 10.49 für Silber) die Metalle sich ziemlich schwer mischen.

Trotz der Deckschicht tritt doch eine Oxydation des Magnesiums ein, weshalb die erhaltenen Legierungen der Analyse unterworfen wurden.

Zu diesem Zwecke wurde vor der Messung der Schmelztemperatur eine Probe der geschmolzenen Masse mit Hilfe eines eisernen Löffels entnommen. Die Probe wurde so genommen, daß zusammen mit dem Metall auch etwas von dem geschmolzenen Salz abgeschöpft wurde, das in dem Löffel das Metall vor Oxydation schützen sollte. Eine Probe zur Analyse der erstarrten Schmelze zu entnehmen, ist nicht angängig, da in den silberreichen Schmelzen sich in den unteren Teilen des erhaltenen Regulus schwere Kristalle einer Verbindung ausscheiden. Deshalb muß man eine Probe aus der noch flüssigen Masse nehmen und so die Zusammensetzung der flüssigen Phase bestimmen. Die herausgenommene Probe wurde auf einem mit Schmirgel bestrichenen Schleifrad von anhängendem Salz gereinigt.

Bei den Analysen wurde das Silber meistens nach dem VOLHARDschen Verfahren mit einer Rhodanammoniumlösung titriert, unter Benutzung von Eisenalaunlösung als Indikator. Nur in einigen

Fällen wurden beide Bestandteile, Magnesium und Silber, auf gewichtsanalytischem Wege bestimmt.

Der Schmelzprozess wurde in einem FLETSCHERSchen Ofen ausgeführt, in dessen Seitenöffnung eine Gebläseflamme eingeführt wurde damit das Erkalten möglichst langsam vor sich ging, wurde der Ofen während des Schmelzens folgendermaßen geheizt: Die Flamme wurde nicht auf den Tiegel, sondern etwas zur Seite, in den Zwischenraum zwischen Ofenrand und Tiegel, gerichtet. Unter diesen Bedingungen erhalten die Verbrennungsgase eine wirbelnde Bewegung und bewirken, indem sie die Wände des Ofens bespülen, eine intensive Erwärmung desselben. Bei Beendigung der Operation wurde der Ofen an der Seite mit einem Asbestpfropfen und oben mit zwei Stücken Asbestkarton verschlossen, die einen Ausschnitt zum Einführen des Thermoelements hatten.

Das Gewicht der untersuchten Metalle schwankte von 80—100 g für silberreiche Schmelzen bis 40—60 g für magnesiumreiche.

Die Messung der Schmelztemperaturen geschah mit Hilfe des von Prof. N. S. KURNAKOW¹ beschriebenen Registrierapparates.

Das Thermoelement bestand aus zwei Drähten, einem Platindraht und einem Platinrhodiumdraht; das eine Ende derselben ragte in eine besonders konstruierte, mit den Dämpfen siedenden Wassers gefüllte Apparatur; die andere, in ein dünnwandiges Porzellanrohr eingeschlossene Lötstelle tauchte in die zu untersuchende Substanz. Dünne Quarzröhrchen sind hierfür unzweckmäßig, da sie sehr oft beim Erkalten der Schmelze zerbrechen; das trifft zwar bei den Porzellanröhrchen auch schliesslich ein, jedoch sind sie immerhin weit dauerhafter.

Zu Beginn der Versuche wurde der Apparat jedesmal graduiert. Zu diesem Zwecke wurden auf das lichtempfindliche Papier des Apparates Vergleichskurven eingetragen, und zwar dienten dazu die Erstarrungskurven von reinem Zink und Antimon (VON KAHLBAUM); bei höheren Temperaturen benutzte ich die Erstarrungskurven des Silbers und Antimons, zuweilen des Silbers und Zinks.

Nach dem Eintragen der Vergleichskurven wurden auf demselben lichtempfindlichen Papier einige Erstarrungskurven der untersuchten Legierungen eingetragen. Eine solche Arbeitsweise erlaubt, die Schmelztemperaturen genau zu bestimmen, und gibt die Mög-

¹ *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 36 (1904), 841; *Nachrichten der polytechn. Institut von St. Petersburg* VI 1 (1904), 182; *Z. anorg. Chem.* 42, 184.

Tabelle 1.

Schmelztemperaturen der Legierungen des Magnesiums und Silbers.

Zusammensetzung		Kristallisationstemperaturen		
Atomprozent		Beginn der Kristallauscheidung	Ende der Kristallauscheidung	Eutektischer Haltepunkt
Mg	Ag			
100	0.0	649	—	—
97.56	2.44	631.5	—	466
93.6	6.40	601	—	467
90.65	9.35	566	—	468.5
85.3	14.7	493.5	—	469
<i>B</i> 82.7	17.3	469	—	469 <i>B</i>
82.47	17.53	473	—	469
81.6	18.4	478	—	469
79.49	20.51	487	—	469
79.1	20.9	486.5	—	469
<i>C</i> 77.43	22.57	492	492	469 <i>C</i>
76.65	23.35	506.5	492	469
75.7	24.3	527.5	492	469
75	25	532.5	492	—
74.8	25.2	538	492	—
72.02	27.98	598.5	492	—
69.32	30.68	650	491.5	—
69.0	31.0	650	492	—
68.5	31.5	670	492	—
66.8	33.2	692	492	—
66.04	33.96	709.5	491	—
<i>C</i> 65.43	34.57	716	491	— <i>C</i>
64.64	35.36	732	—	—
64.3	35.7	732	—	—
63.2	36.8	746	—	—
62.25	37.75	755.5	672	—
60.38	39.62	782	720	—
58.68	41.32	795	758	—
56.55	43.45	807	785	—
55.4	44.6	810	796	—
54.68	45.32	812	798	—
52.7	47.3	815.5	808	—
51.7	48.3	817.5	814	—
<i>D</i> 49.75	50.25	820	818	— <i>D</i>

Umwandlungspunkt

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Zusammensetzung		Kristallisationstemperaturen		
Atomprozent		Beginn der Kristallauscheidung	Ende der Kristallauscheidung	Eutektischer Haltepunkt
Mg	Ag			
48.6	51.4	818	813	—
47.56	52.44	816.5	806	—
47.37	52.63	816.5	805	—
44.79	55.21	809	790	—
44.65	55.35	808	792	—
43.2	56.8	805	786	—
43	57	803	783	—
42.8	57.2	804	788	—
41.08	58.92	794.5	772	—
40.13	59.87	788.5	768	—
39.58	60.42	788	768	—
39.4	60.6	788	766	—
39	61	782.5	762	—
38.4	61.6	780	762.5	—
<i>E'</i> 37.4	62.6	775	756	— <i>E</i>
37.1	62.9	771	756	756
35.4	64.6	763	—	756
35.2	64.8	762	—	756
34.6	65.4	758.5	—	756
<i>E</i> 34.1	65.9	756	—	756 <i>E</i>
33.28	66.72	766	—	756
32.37	67.63	774	—	756
32.25	67.75	775	—	756
31.7	68.3	780.5	—	756
30.2	69.8	786.5	—	756
29.5	70.5	792	—	756
29.23	70.77	793	—	756
28.9	71.1	795	—	755
<i>E'</i> 28.15	71.85	803.5	—	755 <i>E'</i>
27.1	72.9	810.5	770	—
26.8	73.7	810	770	—
26.55	73.45	814	772	—
22.06	77.94	836.5	809	—
19.84	80.13	848	822	—
15.59	84.41	872	830	—
12.95	87.65	887.5	868	—
10.6	89.4	898	880	—
7.11	92.89	915.5	899	—
3.03	96.94	937.5	928	—
1.57	98.43	947.7	938	—
0.0	100	954	—	—

lichkeit, die Resultate einer Versuchsreihe mit denen einer anderen zu vergleichen.

Im Zusammenhang mit den jeweiligen Arbeitsbedingungen war

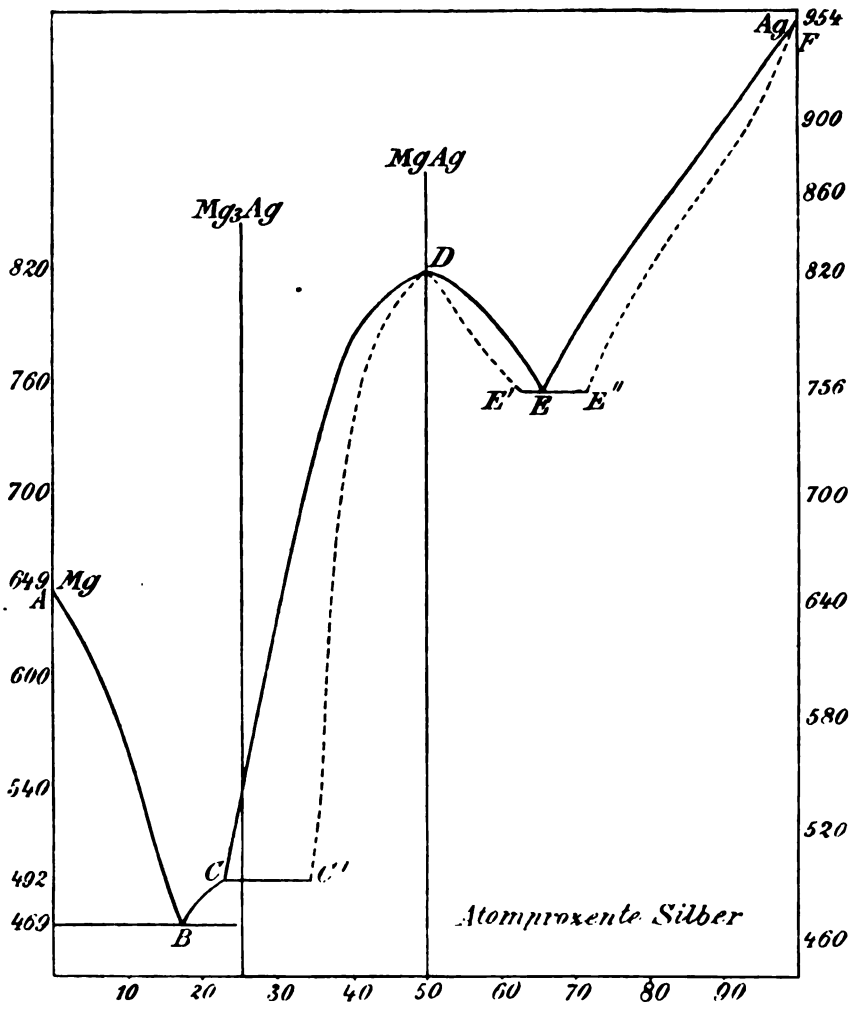


Fig. 1.

es angebracht, verschiedene Empfindlichkeitsstufen des Pyrometers zu benutzen. Die gewöhnliche Empfindlichkeit des Apparates ist derart, daß in den Temperaturgrenzen 900—600—400° ein Millimeter der Skala 1.2 oder 1.3° entspricht. In einigen Fällen erwies es sich als notwendig, die Empfindlichkeit (durch Einschalten von

Widerständen in den Stromkreis) so weit zu erniedrigen, daß 1 mm = 2—2.5° wird.

Das Bedürfnis einer Herabsetzung der Empfindlichkeit ist durch die Konstruktion des Apparates bedingt, der eine 200 mm lange Skala besitzt, was bei der Empfindlichkeit 1.2—1.3° erlaubt, Erhaltungprozesse in einem Intervall von 250° zu studieren; bei Herabminderung der Empfindlichkeit wächst dieses Intervall auf 400°, wenn 1 mm Skala = 2° ist, auf 600°, wenn 1 mm = 3° ist, usw.

Die Resultate der Beobachtungen werden durch Tabelle 1 und das Diagramm Fig. 1 wiedergegeben. Dieses Diagramm stellt graphisch die Änderung der Schmelztemperatur des Systems Mg + Ag in ihrer Abhängigkeit von der Änderung der Zusammensetzung dar. Die Abszissen bedeuten Atomprozent Silber; als Ordinaten sind die Schmelztemperaturen eingetragen.

Das Schmelzdiagramm besteht, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, aus fünf Zweigen *AB*, *BC*, *CD*, *DE*, *EF* und ist durch ein scharf ausgeprägtes Maximum *D* charakterisiert, das einer bestimmten chemischen Verbindung *MgAg* entspricht, durch den Umwandlungspunkt *C* für die Verbindung *Mg₃Ag* und durch zwei eutektische Punkte, von denen der eine auf der Seite des Magnesiums, der andere auf der Seite des Silbers liegt.

Den fünf Zweigen des Schmelzdiagramms entsprechen die folgenden singulären Punkte.

Tabelle 2.

	Atomproz. Ag	Temperatur.
Eutektischer Punkt <i>B</i>	17.3	469°
Umwandlungspunkt <i>C</i>	22.57	492
Dystektischer Punkt <i>D</i>	50	820
Eutektischer Punkt <i>E</i>	65.9	756
Punkte, welche innerhalb gewisser Grenzen der Konzentration fester Lösungen entsprechen	<i>C'</i>	34.57
	<i>E'</i>	62.6
	<i>E''</i>	71.85
		756

Der erste Zweig *AB* des Diagramms ist durch Ausscheidung von Magnesiumkristallen gekennzeichnet. Die Schmelztemperatur des Magnesiums (649°) wird durch Zufügung von Silber erniedrigt. Die atomare Erniedrigung, hervorgebracht durch Auflösen eines Atoms Silber in 100 Atomen Magnesium ist gleich 6.8—7°; diese

Zahl stimmt mit der atomaren Erniedrigung des Magnesiums durch Blei (6.6—7.3°) überein, wie aus den Daten von N. S. KURNAKOW und N. J. STEPANOW¹ hervorgeht.

Aus dem Umstande, daß man auf den Abkühlungskurven der Legierungen, die im Bereiche *AB* unterhalb der Ausscheidungs-temperaturen der ersten Kristalle liegen, einen eutektischen Haltepunkt bei 649° beobachten kann, muß man schließen, daß das Silber sich im Magnesium auflöst, ohne feste Lösungen zu geben. Die Ausscheidungstemperatur der Magnesiumkristalle wird nach Maßgabe der Vergrößerung des Silbergehalts in der Legierung erniedrigt, und bei einem Gehalt von 17,3 Atomproz. Ag erstarrt die Legierung bei der Temperatur 469° zu einem eutektischen Gemisch der Kristalle ($Mg + Mg_3Ag$). Bei noch weiterer Vergrößerung des Silbergehalts in den Legierungen kommen wir auf den Zweig *BC*; hier haben die Abkühlungskurven zwei Haltepunkte: der eine entspricht der Kristallisation der Verbindung Mg_3Ag , der andere dem Eutektikum ($Mg + Mg_3Ag$); dieses Eutektikum kann man bis zu 24,3 Atomproz. Ag verfolgen, es verschwindet ungefähr bei der Ordinate 25 Atomproz. Ag, was der Verbindung Mg_3Ag entspricht. Diese Verbindung hat kein Maximum auf dem Schmelzdiagramm; sie schmilzt unter Zersetzung in dem Umwandlungspunkt *C*, entsprechend 22,5 Atomproz. Ag und der Temperatur 492°.

Jenseits des Umwandlungspunktes beginnt ein neuer Zweig *CD*. Die Erstarrungskurven der auf diesem Zweige liegenden Legierungen zeigen verschiedenen Charakter. Bei den Legierungen mit einem Gehalt von 22,57 Atomproz. Ag bis 25% Ag werden auf den Abkühlungskurven drei Haltepunkte beobachtet. Der erste entspricht der Ausscheidung der Kristalle der Verbindung $MgAg$, der zweite dem Umwandlungspunkt der Verbindung Mg_3Ag bei 492°, der dritte dem Eutektikum ($Mg + Mg_3Ag$) bei 469°.

Für Legierungen, die 25—34,57 Atomproz. Ag enthalten, werden auf den Erstarrungskurven zwei Haltepunkte beobachtet: der höhere entspricht der Abscheidung von Kristallen $MgAg$ aus der flüssigen Phase, der niedere (bei der Temperatur 492°) dem Umwandlungspunkt der Verbindung Mg_3Ag . Die Zeitdauer der Kristallisation ist bei diesem Haltepunkt am größten bei etwa 25 Atomproz. Ag, bei weiterem Wachsen des Silbergehalts nimmt die Zeitdauer der Kristallisation ab; bei 34,2 Atomproz. Ag ist der Haltepunkt noch

¹ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37, 668; Z. anorg. Chem. 46 (1905), 177.

bemerkbar, darüber hinaus verschwindet er. Bei einem Silbergehalt von 34.57—50 Atomproz. wird auf den Erstarrungskurven nur ein Haltepunkt beobachtet, wobei das Erstarren selbst in einem gewissen Temperaturintervall erfolgt. Ein derartiger Charakter der Erstarrungskurven weist hier auf die Existenz fester Lösungen hin, die das Magnesium und die Verbindung MgAg miteinander bilden.

Ebenso bilden auch MgAg und Silber feste Lösungen miteinander. Die Erstarrungskurven der dem Zweige *DE* entsprechenden Legierungen haben auch nur einen Haltepunkt, das Erstarren erfolgt nicht bei einer Temperatur, sondern in einem gewissen Temperaturintervall. Bei einem Gehalt von 62.6 Atomproz. Ag erreicht die Konzentration der festen Lösungen des Silbers in der Verbindung MgAg eine Grenze, und auf den Erstarrungskurven erscheint ein eutektischer Haltepunkt; schliesslich erstarrt die Legierung bei einem Gehalt von 65.9 Atomproz. Ag zu einem eutektischen Gemisch (Punkt *E*) bei der Temperatur 756°.

Der letzte Zweig *FE* des Schmelzdiagramms beginnt beim Silber.

Die Schmelztemperatur des Silbers wird beim Hinzufügen von Magnesium erniedrigt. Diese Erniedrigung ist gleich 3.9—5.25°, berechnet für 1 Atom Magnesium, gelöst in 100 Atomen Silber. Die atomare Gefrierpunktserniedrigung des Silbers, nach der VAN'T HOFF'schen Formel

$$k = 0.02 \cdot \frac{T^2}{108 \cdot W}$$

berechnet, ist gleich 13.28°. Hier bedeutet *T* die absolute Schmelztemperatur des Silbers (954 + 273°), *W* die Schmelzwärme = 24 cal. nach den Daten PERSONS.

Vergleicht man diese Gröfse (13.28°) mit der von uns gefundenen (3.9—5.25°), so kommen wir zu dem Schluss, dafs eine so kleine Erniedrigung, wie sie das Magnesium gibt, durch die Bildung fester Lösungen bedingt ist. Dieser auf Grund der geringen Depression gezogene Schluss wird durch das Studium der Erstarrungskurven vollkommen bestätigt.

Die Erstarrungskurven der dem Zweige *EF* des Schmelzdiagramms entsprechenden Legierungen haben nur einen Haltepunkt, das Erstarren erfolgt in einem gewissen Temperaturintervall, was dem Fall der Ausscheidung fester Lösungen entspricht. Bestimmen wir jetzt die Konzentration der festen Lösungen des Magnesiums in Silber.

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes einer gelösten Substanz im Falle der Bildung fester Lösungen mit dem Lösungsmittel gibt BECKMANN die Formel

$$M = k \cdot \frac{C_i - C_s}{\Delta_1}.$$

Werden keine feste Lösungen gebildet, so berechnet sich das Molekulargewicht nach der Formel

$$M = k \cdot \frac{C_i}{\Delta_0}.$$

Hier bedeuten:

- M = Molekulargewicht des gelösten Stoffes,
- k = Konstante der molekularen Erniedrigung des Lösungsmittels,
- Δ_1 = Erniedrigung der Schmelztemperatur des Lösungsmittels,
- Δ_0 = Erniedrigung der Schmelztemperatur des Lösungsmittels im Falle der Bildung fester Lösungen,
- C_i = Konzentration der flüssigen Lösung,
- C_s = Konzentration der festen Lösung.

Durch Gleichsetzung dieser beiden Formeln erhält man:

$$\frac{\Delta_1}{\Delta_0} = \frac{C_i - C_s}{C_i},$$

woraus folgt

$$C_s = \left(1 - \frac{\Delta_1}{\Delta_0}\right) \cdot C_i.$$

Wenn wir die Konzentration fester Lösungen des Magnesiums in Silber für verschiedenen Magnesiumgehalt bestimmen, so haben wir, $\Delta_0 = 13.28$ angenommen:

$C_i = 1.57$	$\Delta_1 = 3.9$	$C_s = 1.11$
$C_i = 3.03$	$\Delta_1 = 5.25$	$C_s = 1.83$
$C_i = 7.11$	$\Delta_1 = 5.03$	$C_s = 4.42$
$C_i = 10.6$	$\Delta_1 = 4.74$	$C_s = 6.82$
$C_i = 12.35$	$\Delta_1 = 4.72$	$C_s = 7.97.$

Wie man sieht, bilden sich feste Lösungen beträchtlicher Konzentration.

Wenn wir für den Fall fester Lösungen in das Diagramm Anfang und Ende der Erstarrung der Substanz eintragen und die erhaltenen Punkte verbinden, so bekommen wir unterhalb der

Schmelzkurve eine Kurve der festen Lösungen. Eine solche Kurve ist auf dem Diagramm Fig. 1 punktiert gezeichnet.

Für die festen Lösungen des Magnesiums in Silber liegt die Konzentrationsgrenze bei 28.15 % Mg (71.85 Atomproz. Ag); dementsprechend beginnt auf den Erstarrungskurven der Legierungen, die mehr als 28.15 Atomproz. Mg enthalten, ein eutektisches Gemenge zu erscheinen, und die Erstarrungskurven haben je zwei Haltepunkte. Im Punkte *E* bei 756° erstarrt die Legierung zu dem eutektischen Gemisch bei einem Ag-Gehalt von 65.9 Atomproz.

Auf Grund des Studiums des Schmelzdiagramms kommen wir zu dem Schluss, daß Silber mit Magnesium bestimmte chemische Verbindungen der beiden Typen Mg_3Ag und $MgAg$ bildet. Die erste, Mg_3Ag , hat kein Maximum auf dem Schmelzdiagramm und schmilzt unter Zersetzung im Umwandlungspunkt, entsprechend einer Zusammensetzung von 22.57 Atomproz. Ag bei einer Temperatur von 492°. Daß dieser Umwandlungspunkt der Verbindung Mg_3Ag und nicht irgendeiner anderen entspricht, geht aus den folgenden Betrachtungen hervor.

Wie schon bei der Beschreibung der Erstarrungskurven der 23—34.57 Atomproz. Ag enthaltenden Legierungen erwähnt wurde, entspricht die längste Kristallisationsdauer des Haltepunktes bei 492° einer 25 Atomproz. Ag enthaltenden Legierung. Hier ist die Zeitdauer der Kristallisation gleich 112 Sekunden, weiterhin nimmt sie ziemlich bedeutend ab: Bei 30.8 Atomproz. Ag ist sie gleich 45 Sekunden, bei 34.23 Atomproz. Ag gleich 10 Sekunden und bei 34.57 Atomproz. Ag verschwindet dieser Haltepunkt vollständig. In Übereinstimmung mit TAMMANN¹ müssen wir demnach annehmen, daß die Zusammensetzung dieser unter Zersetzung schmelzenden Verbindung 25 Atomproz. Ag entsprechen muß.

Für die Existenz der Verbindung Mg_3Ag spricht noch der Umstand, daß man den eutektischen Haltepunkt bei 469° bis zu 24.3 Atomproz. Ag verfolgen kann, d. h. fast bis zu der der Verbindung Mg_3Ag in dem Schmelzdiagramm entsprechenden Ordinate.

Die zweite Verbindung $MgAg$ ist durch ein scharf ausgeprägtes Maximum in dem Schmelzdiagramm bei 50 Atomproz. Ag gekennzeichnet. Sie vermag feste Lösungen sowohl mit Magnesium wie mit Silber zu liefern, und zwar solche beträchtlicher Konzentration: Auf der einen Seite des Maximums ist ihre Grenzkonzentration

¹ Z. anorg. Chem. 45, 24.

34.57 Atomproz. Ag, auf der anderen 62.6 Atomproz. Ag, d. h. feste Lösungen bilden sich über einen Bereich von 28 Atomproz. hin.

Die Existenz solcher fester Lösungen zu beiden Seiten des Maximums führt unwillkürlich zu dem Gedanken, daß der vorliegende Fall zu einem der von ROOZEBOOM¹ zusammengestellten Fälle fester Lösungen gehören könnte, nämlich zu Typus II, wo das Schmelzdiagramm zweier Stoffe, die feste Lösungen ununterbrochener Konzentration liefern, ein Maximum aufweist.

Indessen führt ein aufmerksames Studium des Schmelzdiagramms zu dem Schluss, daß hier ein einer bestimmten chemischen Verbindung entsprechendes Maximum vorliegt.

Dafür spricht erstens der Umstand, daß das Maximum einem einfachen Verhältnis der Bestandteile entspricht und die Zusammensetzung $MgAg$ hat. Zweitens gehören zu dem Typus II ROOZEBOOMS feste Lösungen ununterbrochener Konzentration; hier aber treten in den Konzentrationen der festen Lösungen Lücken auf, die durch das Auftreten eines eutektischen Haltepunktes auf den Erstarrungskurven bedingt sind oder auch eines Umwandlungspunktes, wenn die feste Lösung eine Grenzkonzentration erreicht hat. Wenn das Maximum des Schmelzdiagramms nicht einer bestimmten Verbindung, sondern einer festen Lösung entspräche, so wäre nicht verständlich, warum sich nicht feste Lösungen des Silbers mit Magnesium oder mit der Verbindung Mg_3Ag bilden, deren Konzentration geringer als 34.57 Atomproz. Ag wäre, während in Wirklichkeit nur feste Lösungen höherer Konzentration möglich sind. Betrachten wir die festen Lösungen auf der Seite des Silbers (Zweig EF), so sehen wir, daß Magnesium in Silber gelöst feste Lösungen beträchtlicher Konzentration gibt, aber es gibt auch hier eine Grenze, und wir beobachten eine Lücke in der Kurve der festen Lösungen über einen Bereich von 9.25 Atomproz. bis zum Maximum (von 71.85 bis 62.6 Atomproz. Ag); darüber hinaus treten dann von neuem feste Lösungen auf.

Wenn man die Existenz der Verbindung $MgAg$ zugibt, so erklären sich die Lücken in den Konzentrationen von selbst. Diese Verbindung gibt feste Lösungen mit Magnesium und Silber, deren Konzentration bis zu einer gewissen Grenze zunimmt. Für Lösungen von Magnesium in $MgAg$ liegt diese Grenze bei 34.57 Atomproz. Ag, für Lösungen von Silber in derselben Verbindung liegt die Grenz-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 30 (1899), 385.

konzentration bei 62.6 Atomproz. Ag. Endlich spricht noch für die Existenz der Verbindung $MgAg$ der Umstand, daß das Kupfer, das nächste Analogon des Silbers, eine Verbindung desselben Typus mit Magnesium liefert, wie aus den Arbeiten BOUDOUARDS¹ ersichtlich ist, der drei Verbindungstypen Mg_3Cu , $MgCu$, $MgCu_2$ an gibt; von diesen entspricht $MgCu$ dem $MgAg$.

Der von uns betrachtete Fall der Bildung fester Lösungen zu beiden Seiten des einer bestimmten chemischen Verbindung entsprechenden Maximums scheint nicht der einzige zu sein. Als Beispiel verweise ich auf die Untersuchung von A. A. BAIKOW². Beim Studium des Schmelzdiagramms der Legierungen aus Kupfer und Antimon wurde dieser auf die Existenz zweier bestimmter chemischer Verbindungen $SbCu_2$ und $SbCu_3$ geführt, von denen die letztere dem Wasserstofftypus SbH_3 entsprechende zu beiden Seiten des Maximums feste Lösungen mit Kupfer und Antimon bildet. Die Konzentrationsgrenzen dieser Lösungen liegen auf der einen Seite des Maximums bei 68.45 Atomproz. Cu, auf der anderen bei 80.77 Atomproz. Cu, wobei die festen Lösungen des Kupfers in $SbCu_3$ bis dicht an das Eutektikum (Cu + $SbCu_3$) gehen.

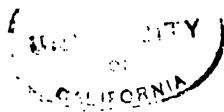
Das Studium der Mikrostruktur der Legierungen bestätigt vollkommen die Schlüsse, zu denen wir auf Grund des Schmelzdiagramms kamen.

In den Legierungen mit einem Silbergehalt bis zu 17.3 Atomproz., die also auf dem Zweige AB des Schmelzdiagramms liegen, beobachtet man Kristalle von Magnesium, umgeben von eutektischem Gemisch. Die Menge dieser Kristalle nimmt ab, je mehr man sich der eutektischen Zusammensetzung (Punkt B) nähert. Gleichzeitig erscheinen die Kristalle regelmäßiger ausgebildet infolge günstiger Kristallisationsbedingungen, die meistens bei den ihrer Zusammensetzung nach den eutektischen nahestehenden Legierungen vorhanden sind. Auf Zeichnung Nr. 1 ist ein Schliiff von der Zusammensetzung 15.4 Atomproz. Ag wiedergegeben. Man sieht an ihm die dunklen Dendriten des Magnesiums, umgeben von der Masse des Eutektikums.

Weitere Vergrößerung des Silbergehalts führt zum Übergang auf Zweig CD . Dieser Zweig ist durch das Auftreten vollständig andersgestalteter Kristalle gekennzeichnet. Während die Magnesium-

¹ *Bullet. de la Soc. d'Encourag. pour l'Ind. Nat.* 1903, Août, 200.

² *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 36 (1904), 111.



kristalle von reinem Wasser angeätzt werden und sich dunkel färben, behalten die Kristalle der Verbindung Mg_3Ag ihren Glanz. Fig. 2 gibt uns das Aussehen dieser ziemlich gut ausgebildeten Kristalle in der eutektischen Masse. Diese Kristalle wachsen mit der Erhöhung des Silbergehalts in der Legierung, und bei 21.75 Atomproz. Ag nehmen sie, wie Fig. 3 zeigt, einen beträchtlichen Teil des Schliffes ein. Die zu den Legierungen der Zweige AB und BC gehörenden Schliffe sind durch einfaches Polieren ohne Anätzen erhalten.

Der Zweig CD ist durch das Auftreten von Kristallen der Verbindung $MgAg$ ausgezeichnet.

Fig. 4 stellt einen Schliff der Legierung mit einem Gehalt von 29.12 Atomproz. Ag dar. Der Schliff ist mit schwacher Salpetersäure angeätzt; die weissen Kristalle gehören der Verbindung $MgAg$ an, die dunkle Masse der Verbindung Mg_3Ag . Die Schliffe Nr. 5 und 6, die gleichfalls mit schwacher Salpetersäure angeätzt sind, geben ein Bild von der Erstarrung der festen Lösungen des Magnesiums und der Verbindung $MgAg$. Sie entsprechen Legierungen, die auf dem Zweig CD des Schmelzdiagramms liegen.

In Fig. 7 ist ein Schliff von der Zusammensetzung 49.6 Atomproz. Ag dargestellt, der also seiner Zusammensetzung nach beinahe der Verbindung $MgAg$ entspricht. Anätzen mit starker Salpetersäure läßt seine gleichförmige Struktur erkennen.

Die dem Zweige DE des Schmelzdiagramms entsprechenden Schliffe geben ein Bild der Erstarrung fester Lösungen, ähnlich dem, das in Fig. 8 wiedergegeben ist. Dieser Schliff ist mit starker Salpetersäure angeätzt und entspricht einer Legierung, bei der der Erstarrungsprozefs ungefähr eine halbe Stunde dauerte. Seine Struktur ist nicht gleichförmig; weil sich feste Lösungen verschiedener Konzentration ausgeschieden haben. Stellt man jedoch eine Legierung derselben Zusammensetzung her und läßt sie langsam im Verlauf einiger Stunden im HERAÛSSchen Ofen erkalten, indem man die Temperatur allmählich durch entsprechende Regulierung der Stromstärke herabsetzt, so zeigt eine solche Legierung im Schliff das Bild einer gleichförmigen festen Lösung, die in Form von Polyedern kristallisiert, die ihrerseits von sehr feinen Linien begrenzt sind; Anätzen läßt keine Ungleichförmigkeit hervortreten.

Auf Zweig FE des Schmelzdiagramms scheiden sich feste Lösungen von Magnesium in Silber aus.

Schliff Nr. 10 stellt eine solche feste Lösung dar. Nach dem

Anätzen mit starker Salpetersäure sind auf ihm Polyeder sichtbar, die von feinen Linien begrenzt sind. Andauerndes Erhitzen dieses Schliffes im HERAUSschen Ofen änderte das Bild nicht. Schliff Nr. 9 stellt den Fall dar, wo die Konzentration der festen Lösungen des Magnesiums in Silber die Grenze erreicht hat und das Eutektikum auftritt.

Zum Schluss ertübrigt es sich noch, eine Charakteristik der Magnesium-Silberlegierungen zu geben. Diese Legierungen zeichnen sich durch große Härte aus, die die Härte ihrer Bestandteile übertrifft. Ihre Sprödigkeit wächst in dem Masse, wie man sich den Zusammensetzungen nähert, die bestimmten Verbindungen entsprechen. Ähnliche Eigenschaften scheinen ein unterscheidendes Merkmal aller Metalllegierungen zu sein; fast alle chemischen von Metallen gebildeten Verbindungen zeichnen sich durch große Sprödigkeit aus und sind praktisch ihren mechanischen Eigenschaften nach ein vollkommen unbrauchbares Material.

Das Silber verliert seine Schmiedbarkeit in dem Masse, wie der Magnesiumgehalt wächst, und wird immer härter und brüchiger. Hierbei ändert sich auch die Farbe der Legierungen und geht von weiß in gelblich über, so haben z. B. die Legierungen mit 57 bis 70 Atomproz. Ag-Gehalt an frischen Schnittflächen eine gelbliche Färbung.

Die magnesiumreichen Legierungen sind sehr spröde, oxydieren sich leicht, zersetzen Wasser leichter als reines Magnesium und zerfallen beim Liegen an der Luft zu einem schwarzen Pulver. Ähnliche Eigenschaften von Magnesiumlegierungen werden auch in Verbindungen des Magnesiums mit anderen Metallen beobachtet, z. B. mit Zinn und Blei, wie aus den Untersuchungen GRUBES² hervorgeht, der fand, daß hier das Magnesium sich zu MgO oder Mg(OH)₂ oxydiert.

Die vorliegende Arbeit ist in dem Polytechnischen Institut St. Petersburg im Laboratorium des Herrn Prof. N. S. KURNAKOW ausgeführt worden.

¹ Nimmt man eine Legierung mit ungefähr 50 Gewichtsprozent Silber, pulvert sie und wäscht sie mit Wasser, so beginnt nach einiger Zeit eine stürmische Reaktion durch Wasserzersetzung.

² *Z. anorg. Chem.* 44, 117.

St. Petersburg, Polytechn. Institut. Laboratorium der allgemeinen Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. März 1906.

Revision des Atomgewichtes von Kadmium.

Zweite Mitteilung.

Von

GREGORY PAUL BAXTER, MURRAY ARNOLD HINES und
HARRY LOUIS FREVERT.¹

Bei einer neueren Untersuchung über das Atomgewicht des Kadmiams² wurde der Wert dieser Konstanten aus der Analyse von Kadmiumchlorid zu 112.469 ($A_g = 107.930$) gefunden. Da dieser Wert fast $\frac{1}{10}$ Einheit höher ist, als die Zahlen neuerer Bestimmungen anderer Chemiker, so wurde auch die Analyse von Kadmiumbromid ausgeführt, um diesen höheren Wert zu bestätigen oder zu widerlegen.

Reinigung der Materialien.

Bei der früheren Untersuchung war das Kadmiummaterial durch fraktionierte Fällung des Kadmiumsulfids mit Schwefelwasserstoff aus einer sauren Kadmiumchloridlösung gereinigt worden. Zwei kleine Fraktionen wurden beseitigt und die nächsten drei, in denen fast das gesamte Kadmium vorhanden war, wurden gesondert aufbewahrt. Jede dieser 3 Fraktionen wuschen wir zuerst sorgfältig aus, lösten sie wieder in Salzsäure und fällten abermals. Sodann wurden die Niederschläge wieder in Salpetersäure gelöst, die Salpetersäure durch Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure vertrieben und das Sulfat dreimal aus Wasser umkristallisiert. Fraktion 1 und ein Teil von Fraktion 2 wurden in Chlorid übergeführt und bei der früheren Untersuchung analysiert, während Fraktion 3 und ein Teil von Fraktion 2 in Bromid verwandelt wurden.

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² BAXTER und HINES, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 27 (1905), 222.

Zu diesem Zwecke wurde metallisches Kadmium elektrolytisch gefällt, das Metall in Brom unter Wasser in einer Quarzschale aufgelöst und das Bromid aus Platingefäßen umkristallisiert. Bei den ersten Versuchen wurde die Elektrolyse in einer Lösung des Sulfats in reinem Wasser zwischen zwei Elektroden von Platinblech ausgeführt. So erhielt man einen Schwamm außerordentlich kleiner Kristalle. Diese enthielten beträchtliche Mengen Sulfat eingeschlossen und es gelang auch nicht bei sehr langem Auswaschen, diese Einschlüsse zu entfernen. Deswegen war das aus diesem Metall hergestellte Bromid erheblich mit Sulfat verunreinigt, welches schließlich, wenn auch schwierig, durch wiederholte Kristallisation entfernt werden konnte. Wir benutzten dieses Bromid nur bei den vorläufigen Versuchen. Bessere Resultate wurden erhalten durch Niederschlagen des Metalles auf einer Platinschale, die mit einer sehr dünnen Schicht von weichem Paraffin bedeckt war, sodaß der Niederschlag sich leicht loslösen liefs.¹

Das Kadmium wurde zuerst mit Wasser, dann mit Äther, hierauf mit Alkohol und dann wieder mit Wasser gewaschen. Hierdurch wurde das Paraffin vollständig entfernt. Um das Kadmium in Bromid zu verwandeln, wurde es in einer Quarzschale mit schwach bromwasserstoffsauerm Wasser bedeckt, wodurch die Bildung basischer Kadmiums Salze vermieden wurde; dann wurde in kleinen Mengen ganz reines Brom hinzugeführt, bis das Metall fast vollständig gelöst war. Hierauf erhitzen wir die Lösung mit dem verbleibenden Kadmium auf einem Wasserbad, bis jede Spur Brom verschwunden war, filtrierten die Lösung durch einen Platintrichter in eine Platinschale und kristallisierten das Salz dreimal um, wobei es jedesmal durch Zentrifugieren im Platintrichter getrocknet wurde.²

Die ursprüngliche Lösung enthielt nur Spuren von Sulfat und bei der Prüfung mit Baryumhydroxyd gab die Mutterlauge der dritten Kristallisation durchaus keine Reaktion mehr auf Sulfat. Demnach müssen die Kristalle selbst völlig rein gewesen sein (Probe IIa und IIIa). Aus der Mutterlauge jeder Fraktion wurden durch drei Kristallisationen in ähnlicher Weise die Proben IIb und IIIb hergestellt. Die Kristalle wurden über Kaliumhydroxyd im Vakuum getrocknet.

Käufliches Brom wurde durch zwei Destillationen aus einer gesättigten Bromidlösung von Chlor befreit, wobei das Bromid bei

¹ RICHARDS, *Proc. Amer. Acad.* 25 (1890), 200.

² RICHARDS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 27 (1905), 110.

der zweiten Destillation fast frei von Chlorid war. Das Brom wurde mit Wasser bedeckt und mit sorgfältig gewaschenem Schwefelwasserstoff behandelt, bis die Reduktion vollständig war. Dann wurde die Lösung nach mechanischer Trennung des größeren Teiles von freiem Schwefel und Bromschwefel gekocht und filtriert. Das Jod wurde entfernt durch Kochen der Bromwasserstoffsäure mit mehreren kleinen Portionen Kaliumpermanganat und Beseitigen des freigemachten Broms. Durch Erhitzen der verbleibenden Bromwasserstoffsäure mit überschüssigem Permanganat wurde über die Hälfte des Broms in freiem Zustande erhalten. Reduktion mit Schwefelwasserstoff und Oxydation mit Permanganat wiederholten wir dann mit dem erhaltenen Brom und destillierten das Produkt nochmals kurz vor seiner Verwendung.

Eine Probe Silber wurde besonders für diese Untersuchung gereinigt. Das benutzte Verfahren war im wesentlichen dasselbe, das auch bereits wiederholt in diesem Laboratorium zur Reinigung von Silber Verwendung fand. Käufliches Metall wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung filtriert und in beträchtlicher Verdünnung mit Chlorwasserstoffsäure gefällt. Nach sorgfältigem Waschen wurde der Niederschlag mit Natriumhydroxyd und Invertzucker reduziert und das metallische Silber mit dem Gebläse in einem Tiegel von reinstem Kalk geschmolzen. Um die Silberkugeln von den Verunreinigungen der Oberfläche zu befreien, wurden sie zuerst mit feuchtem Sand abgerieben und dann mit verdünnter Salpetersäure bearbeitet. Hierauf lösten wir sie in Salpetersäure und reduzierten die Lösung mit Ammoniumformiat.¹ Das ausgefällte Silber wurde sorgfältig gewaschen und nochmals in einem Kalktiegel geschmolzen. Zur letzten Reinigung wurde das Silber elektrolysiert und zwar aus einer Lösung von Silbernitrat, die aus einem Teil dieses Silbers hergestellt war, während die Anode aus den reinen Silberkugeln und die Kathode aus einem Stab von reinstem Silber bestand. Die elektrolytisch erhaltenen Kristalle wurden gewaschen, getrocknet und in einem Strom von Wasserstoff in einem Kalkschiffchen geschmolzen. Sodann wurden die erhaltenen Kugeln mit verdünnter Salpetersäure gereinigt und nach dem Trocknen bei 200° mit einem Meißel auf einem Amboss in kleine Stücke zerteilt, welche mit neuer Salpetersäure behandelt wurden, bis sie frei von Eisen waren, hierauf gewaschen, getrocknet und schliesslich im Vakuum

¹ RICHARDS, Publications of the Carnegie Institution Nr. 28, S. 19, 1905.

auf 400° erhitzt. Dieses Silber verwendeten wir bei den Analysen 4—8.

Bei den ersten drei Analysen benutzten wir ein Gemisch zweier Silberproben, die beide bereits bei einer Untersuchung über das Atomgewicht des Jods gebraucht worden waren.¹ Die eine war hergestellt aus Silbernitrat, das siebenmal aus Salpetersäure und fünfmal aus Wasser umkristallisiert und schliesslich mit Ammoniumformiat gefällt war. Die andere wurde einmal als Silberchlorid gefällt, einmal elektrolysiert und schliesslich mit Ammoniumformiat reduziert.

Das Wasser wurde durch zweimalige Destillation mit Zinnkühlern gereinigt, zuerst mit alkalischem Permanganat, schliesslich mit einer Spur von Schwefelsäure. Salpetersäure destillierten wir zweimal mit einem Platinkühler, wobei das erste Drittel des Destillats in beiden Fällen nicht benutzt wurde. Das erste Destillat enthielt nur ganz geringe Spuren von Chlor.

Methode der Analyse.

Die Methode der Analyse war im wesentlichen dieselbe, die bereits häufig in diesem Laboratorium zur Analyse von Metallhalogenverbindungen Verwendung gefunden hat. Gewogene Mengen des Bromids wurden nach dem Schmelzen in Stickstoff und Bromwasserstoffgas zuerst gegen gewogene Silbermengen titriert; dann wurde das gefällte Silberbromid gesammelt und gewogen.

Der zum Schmelzen des Salzes in Bromwasserstoffgas benutzte Apparat war früher bei der Herstellung von Ferrobromid² verwendet worden; er ist eine Modifikation des Apparates, der für ähnliche Zwecke bei der Bestimmung des Atomgewichtes von Kobalt³, Nickel⁴ und Uran⁵ in diesem Laboratorium verwendet worden ist. Ein Gemisch von Luft und Ammoniak wurde über erhitzte Rollen von Kupferdrahtnetz geleitet und das überschüssige Ammoniak mit Schwefelsäure entfernt. Dann wurde das Gas in einen ganz aus Glas hergestellten Apparat mit eingeschliffenen Verbindungen geleitet. Dieser bestand aus einem Turm mit Perlen, die mit Silber-

¹ BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* 41 (1905), 78.

² BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* 39, 246.

³ RICHARDS und BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* 33, 117.

⁴ RICHARDS und CUSHMAN, *Proc. Amer. Acad.* 33, 99.

⁵ RICHARDS und MERIGOLD, *Proc. Amer. Acad.* 37, 378.

nitrat befeuchtet waren, welches die Schwefelverbindungen entfernen sollte. Zwei ähnliche Türme mit verdünnter Schwefelsäure dienten zur Entfernung der letzten Spuren von Ammoniak und zwei weitere Türme mit geschmolzenem Kaliumhydroxyd sollten Feuchtigkeit und Kohlendioxyd beseitigen. Das zum Teil getrocknete Gas ging, nachdem es eine kleine Flasche mit Brom passiert hatte, in eine zweite Flasche mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure und rotem Phosphor, wobei das Brom in Bromwasserstoff verwandelt wurde. Ein gleichfalls mit rotem Phosphor und Bromwasserstoff beschicktes U-Rohr entfernte alle Bromspuren, die der Reduktion entgangen waren. Zwei weitere U-Rohre, die mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure befeuchtete Perlen enthielten, dienten zur Entfernung etwa vorhandener Phosphorverbindungen, deren Auftreten bei der Untersuchung über Ferrobromid¹ festgestellt werden konnte, falls die Phosphorsäure im Reduktionsgefäß sehr konzentriert wurde. Schliesslich wurde das Gemisch von Stickstoff und Bromwasserstoff sorgfältig getrocknet, zuerst durch reines geschmolzenes Calciumbromid, dann durch umsublimiertes Phosphorpentoxyd.

Das Kadmiumbromid in einem gewogenen Platinschiffchen wurde in einem Stickstoffstrom erhitzt, bis die geringe Menge des noch vorhandenen Wassers vertrieben war. Dann wurde das Erhitzen in einem Strom von Stickstoff und Bromwasserstoff bis zum Schmelzen fortgesetzt. Nach dem Abkühlen des Salzes wurde Bromwasserstoff durch Stickstoff und dies wieder durch trockene Luft verdrängt. Sodann wurde das Schiffchen in das Wägefläschchen übergeführt, in dem es zuerst gewogen war, und dessen Verschluss eingesetzt werden konnte, ohne dass das Salz auch nur einen Augenblick der Feuchtigkeit ausgesetzt war. Dies erfolgte mit Hilfe des Apparates, der oftmals in den Mitteilungen aus diesem Laboratorium beschrieben worden ist.² Das Wägefläschchen blieb dann in der Nähe der Wage in einem Exsikkator eine zeitlang vor dem Wägen stehen.

Hierauf wurde das Schiffchen in einen Kolben übergeführt und das Salz in ungefähr 300 ccm ganz reinem Wasser gelöst. Das Wägefläschchen wurde gleichfalls ausgespült und das Spülwasser der Lösung hinzugefügt. Hierauf wurde die Lösung in den mit eingeschliffenen Glasstopfen versehenen Fällungskolben durch ein kleines Filter filtriert, um eine Spur unlöslicher Substanz zu entfernen; Filterpapier nebst Rückstand wurden bei niedriger Temperatur im

¹ l. c.

² RICHARDS und PARKER, *Proc. Amer. Acad.* 32, 59.

gewogenen Porzellantiegel verascht. Dieser Rückstand, dessen Menge gewöhnlich weniger als 0.1 mg und niemals mehr als 0.2 mg betrug, enthielt keine merklichen Mengen Kadmium und bestand wahrscheinlich aus Kieselsäure und einer Spur Platin, die während des Schmelzens vom Schiffchen losgelöst war. Das Schiffchen hatte nämlich nach dem Schmelzen wenige Hundertstel Milligramm verloren, wie die abermalige Wägung zeigte. Dagegen konnte eine Gewichtsänderung nicht gefunden werden, wenn das Schiffchen zuerst getrocknet und gewogen, sodann erhitzt und wieder gewogen wurde. Die Differenz zwischen dem Gewicht des Rückstandes und dem Gewichtsverlust des Schiffchens wurde von dem Gewicht des Kadmiumbromids abgezogen.

Aus dem so korrigierten Gewicht des Kadmiumbromids berechneten wir sehr genau die erforderliche Menge von reinem Silber, wogen dieses ab und lösten es in einem Kolben mit einer Kugelsäule, zur Vermeidung jeden Verlustes an Silber durch Spritzen, in destillierter Salpetersäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war. Nach dem Lösen des Silbers wurde die Lösung auf das Doppelte mit Wasser verdünnt und erhitzt, bis keine nitrosen Dämpfe mehr vorhanden waren. Sodann wurde weiter verdünnt, bis die Lösung einprozentig war und hierauf wurde sie unter fortwährendem Rühren zu der 1^o/₁₀igen Lösung von Kadmiumbromid in der Fällungsflasche hinzugesetzt. Bei drei Analysen (4, 5 u. 8) wurde dies Verfahren so abgeändert, daß das Bromid dem Silbernitrat hinzugefügt wurde. Nach einigem Umschütteln blieb die Lösung unter gelegentlichem Schütteln mehrere Tage stehen, bis die obenstehende Flüssigkeit klar war. Dann wurden 30 ccm-Portionen mit 0.01 norm. Lösungen von Silbernitrat und Natriumbromid im Nephelometer auf Überschufs von Bromid oder Silber geprüft und, wenn erforderlich, entweder Silbernitrat oder Natriumbromidlösung vom bekannten Gehalt hinzugefügt, worauf das Schütteln und Prüfen wiederholt wurde, bis die Mengen von Brom und Silber in der Lösung äquivalent waren. Wenn die Lösungen beim Prüfen vollkommen klar blieben und keinen beträchtlichen Überschufs von Bromid oder Silber enthielten, so wurden die Probelösungen entfernt, da sie nur ganz unwesentliche Mengen von gelöstem Silberbromid enthalten konnten; anderenfalls wurden sie in den Fällungskolben zurückgebracht und für das so eingeführte Silberbromid eine entsprechende Korrektur angebracht.

Sobald der genaue Endpunkt der Titration festgestellt war,

wurden ungefähr 4 cg überschüssiges Silbernitrat zur Fällung des gelösten Silberbromids hinzugefügt, worauf der Kolben wieder geschüttelt wurde und dann stehen blieb, bis die Lösung klar war. Den Niederschlag von Silberbromid sammelten wir in einem gewogenen Goochtiiegel, nachdem er achtmal durch Dekantieren mit reinem Wasser ausgewaschen war. Dann wurde er in einem elektrisch geheizten Luftbad zuerst einige Stunden bei 140°, sodann 1 Stunde bei 200° getrocknet und nach dem Abkühlen im Exsikkator gewogen. Um festzustellen, wieviel Feuchtigkeit im Niederschlag zurückgehalten war, wurde dieser so vollständig wie möglich in einen sauberen Porzellantiegel übergeführt und gewogen. Sodann wurde das Salz durch Erhitzen des kleinen bedeckten Tiegels, der in einem großen Tiegel stand, geschmolzen und nochmals gewogen. Nach dem Schmelzen war das Silberbromid hellgelb und nur ein wenig dunkelgefärbt, ein Zeichen, daß keine merkliche Reduktion stattgefunden hatte. Der mechanisch von dem Goochtiiegel losgerissene Asbest, sowie eine kleine, zufällig durchgelaufene Menge Bromsilber wurden aus dem Filtrat und den Waschwässern auf einem kleinen Filter gesammelt, verascht und die Asche mit Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure vor dem Wägen behandelt. Filtrat und erste Waschwässer waren im wesentlichen von gelöstem Silberbromid frei, die späteren Waschwässer enthielten hiervon jedoch gewöhnlich eine kleine Menge. Diese wurde bestimmt durch Vergleich mit einer Bromidlösung von bekanntem Gehalt im Nephelometer. Schliesslich wurde das Gewicht des Bromsilbers mit Rücksicht auf das eingeführte Natriumbromid korrigiert.

Obwohl bei unseren Analysen des Kadmiumchlorids keine Andeutung einer merklichen Einschließung von Kadmium- oder Silber-salzen durch Silberchlorid vorhanden war, wurden besondere Massregeln getroffen, die Möglichkeit dieser Schwierigkeit bei der vorliegenden Untersuchung zu vermeiden. Zunächst waren sowohl Kadmiumbromid als Silbernitratlösung während der Fällung sehr verdünnt, indem das Volumen einer jeden etwa einen Liter betrug. Zweitens wurde die Fällungsmethode gewechselt, indem einmal das Silbernitrat dem Kadmiumbromid hinzugefügt (Nr. 1, 2, 3, 6, 7); das andere Mal die Fällung umgekehrt wurde (Nr. 4, 5, 8). Drittens blieben die Lösungen verschiedene lange Zeit vor der Titration stehen, so daß die okkludierten Stoffe Gelegenheit zur Auflösung hatten. Bei Analyse 1, wo die größte Bromidmenge benutzt wurde, nämlich mehr als 11 g, und wo demnach die Okklusion sich am deutlichsten

zeigen mußte, wurde erst 5 Tage nach der Fällung geprüft und die Titration 8 Tage später beendet. Bei den übrigen Analysen betrug der Zeitraum zwischen Fällung und Vollendung der Analyse zwischen 7 Tagen bei Nr. 4 und 3 Tagen bei Nr. 8. Überdies blieben in einigen Fällen, nachdem der Endpunkt bereits erreicht war, die Lösungen einige Tage stehen und wurden gelegentlich von neuem geprüft; doch zeigte sich beim Stehen keine Änderung des Endpunktes. Trotz dieser Unterschiede in der Ausführung des Verfahrens gehen die Unterschiede im schließlich erhaltenen Resultat nicht über die zu erwartenden Versuchsfehler hinaus, außer bei Nr. 4 und 12. Die Okklusion muß demnach, falls überhaupt vorhanden, sehr gering gewesen sein.

Die mit demselben Bromid ausgeführten Analysen 4 und 12 unterschieden sich so merklich von den anderen, daß sie, obwohl kein Grund für einen solchen Unterschied gefunden werden konnte, bei der Bildung des letzten Mittelwertes ausgelassen wurden.

Die goldplattierten Messinggewichte wurden sorgfältig auf Hundertstel-Milligramm geeicht. Die Korrekturen für das Vakuum betragen beim Kadmiumbromid + 0.000090¹, für Silberbromid + 0.000046, und - 0.000031 für metallisches Silber. Alle Wägungen wurden ausgeführt durch Substitution mit einem Gegengewicht, das den zu wägenden Objekten nach Möglichkeit gleich war. Das Atomgewicht des Silbers ist zu 107.930, das des Broms 79.955 angenommen.

Der analytische Teil wurde vollständig von Herrn HINES ausgeführt. (S. Tabelle, S. 9.)

Das Verhältnis des abgewogenen Silbers zu dem bei derselben Analyse erhaltenen Silberbromid beweisen hinlänglich die Reinheit des verwendeten Broms und Silbers und bestätigen das Fehlen einer merklichen Menge okkludierter Salze im Silberbromid.

		Ag : AgBr
Analyse 1 und 9	57.4444
„ 2 „ 10	57.4464
„ 3 „ 11	57.4486
„ 4 „ 12	57.4486
„ 5 „ 13	57.4421
„ 6 „ 14	57.4438
„ 7 „ 15	57.4428
„ 8 „ 16	57.4429
Mittel:		57.4437

¹ Das spez. Gew. des Kadmiumbromids wurde neuerdings zu 5.192 bestimmt. BAXTER und HINES, *Amer. Chem. Journ.* 31 (1904), 220.

Ag = 107.980 Br = 79.955
Reihe 1 : CdBr₂ : 2 Ag

Nr. der Analyse	Probe des CdBr ₂	Gewicht von CdBr ₂ im Vakuum in g	Gewicht des Rückstandes in g	Gewichtverlust des Schiffchens in g	Gewicht des Ag im Vakuum in g	Gewicht d. zugesetzten oder fortgenommenen Silbers in g	Korrigiertes Gewicht von CdBr ₂ in g	Korrigiertes Gewicht von Ag in g	Atomgewicht des Kadmiums
1	IIa	11.46220	0.00008	0.00004	9.08409	- 0.00080	11.46216	9.08879	112.468
2	IIb	6.82294	0.00018	0.00006	5.40784	- 0.00010	6.82282	5.40724	112.461
3	IIa	6.75435	0.00011	+ 0.00004	5.35297	- 0.00020	6.75420	5.35277	112.465
4	IIIa	7.08590	0.00006	0.00004	5.61567	+ 0.00080	7.08588	5.61597	112.449
5	IIIa	5.13867	0.00008	0.00000	4.07286	- 0.00010	5.13859	4.07226	112.473
6	IIIa	5.84328	0.00008	0.00004	4.6892	- 0.00020	5.84824	4.68072	112.471
7	IIIa	5.99712	0.00008	0.00000	4.75269	- 0.00010	5.99704	4.75259	112.472
8	IIa	5.90811	0.00017	0.00002	4.68200	0.00000	5.90796	4.68200	112.472

Mittel (unter Ausschluss von Nr. 4) = 112.470

423

Reihe 2 : CdBr₂ : 2 AgBr

Nr. der Analyse	Probe des CdBr ₂	Gewicht v. CdBr ₂ im Vakuum in g	Gewicht d. Rückstandes in g	Gew.-Verlust d. Schiffchens in g	Gewicht d. AgBr im Vakuum in g	Verlust beim Schmelzen in g	Gewicht des Asbests aus dem Filtrat in g	Gewicht des AgBr aus d. Waschwasser in g	Korr. Gew. v. AgBr in g	Korr. Gew. v. AgBr in g	Atomgewicht d. Kadmiums
9	IIa	11.46220	0.00008	0.00004	15.81286	0.00024	0.00024	0.00033	11.46216	15.81319	112.466
10	IIIb	6.82294	0.00018	0.00006	9.41251	0.00028	0.00044	0.00000	6.82282	9.41267	112.469
11	IIa	6.75435	0.00011	+ 0.00004	9.31815	0.00028	0.00043	0.00000	6.75420	9.31880	112.460
12	IIIa	7.08590	0.00006	0.00004	9.77557	0.00017	0.00053	0.00032	7.08588	9.77649	112.444
13	IIIa	5.13867	0.00008	0.00000	7.08897	0.00007	0.00043	0.00000	5.13859	7.08883	112.461
14	IIIa	5.84328	0.00008	0.00004	8.06076	0.00005	0.00033	0.00026	5.84324	8.06130	112.467
15	IIIa	5.99712	0.00008	0.00000	8.27321	0.00012	0.00020	0.00031	5.99704	8.27860	112.463
16	IIa	5.90811	0.00017	0.00002	8.15022	0.00015	0.00037	0.00026	5.90796	8.15070	112.463

Mittel (unter Ausschluss von Nr. 12) = 112.464
Mittel von Reihe 1 und 2 112.467

Der wahrscheinlichste Wert für dieses Verhältnis beträgt sowohl nach STAS wie nach einigen in diesem Laboratorium ausgeführten Versuchen 57.4445¹:

Als bei einer neueren Untersuchung Manganochlorid in einem Strom von Chlorwasserstoff geschmolzen wurde, welcher zuerst durch konzentrierte Schwefelsäure und dann durch Phosphorpenoxyd getrocknet war, ergab sich stets ein unlöslicher Rückstand von Manganophosphat beim Auflösen des Salzes in Wasser. Die Menge dieses Rückstandes wechselte mit der während der Behandlung mit Salzsäuregas im Salz vorhandenen Feuchtigkeit. Sie war sehr gering, wenn das Salz ganz trocken war, stieg aber auf einige Milligramm an, wenn es noch viel von seinem Kristallwasser enthielt. Obwohl es nun sicher schien, daß der Phosphor aus dem Phosphorpenoxyd entstammte und durch die Einwirkung des Chlorwasserstoffs entweder als Phosphorpentachlorid oder als Oxychlorid verflüchtigt war, so wurde doch, um diese Voraussetzung genau zu prüfen, der Versuch gemacht, sorgfältig durch Schwefelsäure getrocknetes Chlorwasserstoffgas in einem Luftstrom zuerst über frisch sublimiertes Phosphorpenoxyd und dann in Wasser zu leiten. Die wässrige Lösung gab nach dem Verdampfen bei der Prüfung mit Ammoniummolybdats eine beträchtliche Menge des charakteristischen Ammoniumphosphormolybdats. Hierdurch werden die Erfahrungen von BAILEY und FOWLER² bestätigt, die gefunden hatten, daß Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff mit Phosphorpenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Phosphoroxychlorid oder -oxybromid reagieren. Das Manganophosphat muß sich demnach durch die bei der Einwirkung des flüchtigen Phosphorchlorids auf die im Manganochlorid enthaltene Feuchtigkeit entstandene Phosphorsäure gebildet haben, indem die Phosphorsäure den Chlorwasserstoff ausgetrieben hat.

Obwohl bei unserer früheren Untersuchung über das Kadmiumchlorid, wo das Kadmiumammoniumchlorid $\text{CdCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ in einem schließlic mit Phosphorpenoxyd getrockneten Strom von Chlorwasserstoff geschmolzen wurde, das ohne Wasser kristallisierende Salz frei von Feuchtigkeit war, als es mit dem Chlorwasserstoff in Berührung kam, schien es doch wünschenswert, die Versuche mit Kadmiumchlorid so zu wiederholen, daß die erwähnte Fehlerquelle vollständig ausgeschlossen war. Dies konnte leicht in der Weise

¹ RICHARDS, *Proc. Amer. Phil. Soc.* 43, 119.

² *Chem. News* 58, 22.

erreicht werden, daß man das Chlorwasserstoffgas nur mit konzentrierter Schwefelsäure trocknete. Es wurden vier ungefähr 30 cm lange Röhren angewendet, die mit schwefelsäurefeuchten Perlen gefüllt waren.

Das Material für die Versuche wurde aus einem Teil der zweiten Fraktion des Kadmiumsulfids hergestellt, indem zuerst das Metall elektrolytisch ausgefällt, wie auf Seite 416 dieser Abhandlung beschrieben ist, und dann das gewaschene Kadmium in reiner Chlorwasserstoffsäure in einer Platinschale aufgelöst wurde. Wegen seiner großen Löslichkeit, sogar bei niedrigen Temperaturen, ist das Chlorid nicht leicht kristallisiert zu erhalten. Wenn man aber in die Lösung Chlorwasserstoff einleitet, so gewinnt man das viel weniger lösliche Doppelsalz mit Chlorwasserstoff, $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Das Salz wurde so dreimal umkristallisiert und zentrifugiert, um es von Spuren Sulfat, die bei der Elektrolyse vom Metall eingeschlossen sein konnten, zu befreien. Schließlich wurde es getrocknet und so weit wie möglich über Kaliumhydroxyd im Vakuumexsikkator von Chlorwasserstoff befreit. Bei der Analyse 18 wurde dieselbe Silberprobe benutzt wie bei Nr. 4—8; bei den Analysen 17 und 19 verwendeten wir eine neue Probe, die zweimal elektrolysiert worden war.

Schmelzen, Einfüllen und Analyse des Salzes wurde genau so ausgeführt, wie in der früheren Mitteilung über Kadmiumchlorid und in dieser Arbeit beschrieben ist. Ein sehr geringer unlöslicher Rückstand im Kadmiumchlorid wurde ebenso wie beim Bromid bestimmt. Die Korrektur für das Vakuum betrug für jedes scheinbare Gramm Kadmiumchlorid¹ +0.000156 und für jedes scheinbare Gramm Silberchlorid +0.000075. Der analytische Teil wurde vollständig von Herrn HINES ausgeführt.

(S. Tabelle, S. 426.)

Der Mittelwert bei diesen Versuchen ist fast identisch sowohl mit den bei der früheren Analyse von Kadmiumchlorid erhaltenen Wert 112.469 wie mit der beim Bromid erhaltenen Zahl 112.467; daher ist bewiesen, daß durch die Benutzung von Phosphorpentoxyd zum Trocknen von Chlorwasserstoff kein ernsthafter Fehler bei den früheren Analysen bedingt sein konnte. Bei den anderen Analysen von Chloriden in diesem Laboratorium, wo die Salze in einer Atmo-

¹ Das spezifische Gewicht des Kadmiumchlorids ist zu 4.047 bestimmt worden. BAXTER und HINES, *Amer. Chem. Journ.* 31 (1904), 220.

$Ag = 107,930$ $Cl = 35,4731$
 $CdCl_2 : 2 Ag$

Nr. der Analyse	Gewicht des $CdCl_2$ im Vakuum in g	Gewicht des Rückstandes in g	Gewichtsverlust des Schiffchens in g	Gewicht des $AgCl$ im Vakuum in g	Gewichtsverlust beim Schmelzen in g	Gewicht des Aabestes aus dem Filtrat in g	Gewicht des $AgCl$ aus d. Waschwasser in g	Korrig. Gewicht d. $CdCl_2$ in g	Korrig. Gewicht d. $AgCl$ in g	Atomgewicht von Kadmium
17	5,62511	0,00015	0,00004	6,61998	0,00000	0,00000	0,00020	5,62500	6,61198	112,472
18	6,81040	0,00026	0,00017	8,01516	0,00020	0,00000	0,00000	6,81081	8,01496	112,470
19	5,50097	0,00017	0,00009	6,47398	0,00000	0,00000	0,00000	5,50089	6,47398	112,470
Mittel 112,471										

$CdCl_2 : 2 AgCl$

Nr. der Analyse	Gewicht des $CdCl_2$ im Vakuum in g	Gewicht des Rückstandes in g	Gewichtsverlust d. Schiffchens in g	Gewicht des $AgCl$ im Vakuum in g	Gewichtsverlust beim Schmelzen in g	Gewicht des Aabestes aus dem Filtrat in g	Gewicht des $AgCl$ aus d. Waschwasser in g	Korrig. Gewicht d. $CdCl_2$ in g	Korrig. Gewicht d. $AgCl$ in g	Atomgewicht des Kadmiams
20	6,11757	0,00004	+0,00008	9,56482	0,00013	0,00024	0,00147	6,11750	9,56580	112,470
21	6,81040	0,00026	0,00017	10,64781	0,00010	0,00081	0,00186	6,81081	10,64918	112,471
22	5,50097	0,00017	0,00009	8,59940	0,00008	0,00052	0,00190	5,50089	8,60174	112,469
Mittel 112,470										

¹ Richards u. Wertz, Publications of the Carnegie Institution, No. 28, 1905.

sphäre von Chlorwasserstoff geschmolzen wurden, war entweder das benutzte Salz an und für sich wasserfrei, so daß es keinen Phosphor aufgenommen haben konnte, wie beim Ammoniummagnesiumchlorid¹ und beim Strontiumchlorid² oder die Konzentration des Chlorwasserstoffs war so gering, daß dadurch ein Fehler nicht bedingt wurde, wie beim Calciumchlorid³.

Obwohl BAILEY und FOWLER angeben, daß Bromwasserstoff sich gegen Phosphorpentoxyd ähnlich verhält wie Chlorwasserstoff, ist es doch aus verschiedenen Gründen sicher, daß bei den beschriebenen Versuchen über Kadmiumbromid in dem ersten Teil dieser Arbeit keine merkliche Menge von Phosphor durch das Reaktionsprodukt des Phosphorpentoxyds in das Salz eingeführt worden ist. Erstens nämlich wurde bereits vor einigen Jahren in diesem Laboratorium bei der Analyse von Kobalt- und Nickelbromid⁴ der Versuch ausgeführt, Bromwasserstoffgas, welches durch Einleiten von Stickstoff in Brom und dann in eine Emulsion von rotem Phosphor in konzentrierter Bromwasserstoffsäure hergestellt und zuerst durch geschmolzenes Calciumbromid, dann durch Phosphorpentoxyd getrocknet war, in Wasser einzuleiten. Hierbei konnte in der wässerigen Lösung kein Phosphor nachgewiesen werden. Zweitens wurden bei zwei Analysen von im Bromwasserstoffgas erhitzten Bromiden die Filtrate des Silberbromidniederschlags stark eingedampft und auf Phosphorsäure geprüft, wobei gleichfalls ein negatives Resultat erhalten wurde. Der beim Filtrieren der wässerigen Lösung erhaltene geringe Rückstand zeigte gleichfalls in einem Falle keinen Phosphor, während im anderen Falle nur eine ganz geringe Menge nachgewiesen werden konnte. Im letzteren Fall war das Salz jedoch in einem Strom von Bromwasserstoff sublimiert worden und enthielt demnach die maximale Menge dieser Verunreinigung. Dieses Resultat war schon daher zu erwarten, weil das Bromwasserstoffgas bei diesen Versuchen wenigstens mit seinem doppelten Volumen von Stickstoff verdünnt war. Im Lichte dieser Tatsachen kann man mit Sicherheit annehmen, daß bei den zahlreichen Bromidanalysen, die in diesem Laboratorium in den letzten Jahren ausgeführt worden sind, durch die Anwendung von Phosphor-

¹ RICHARDS und PARKER, *Proc. Amer. Acad.* 32 (1896), 55.

² RICHARDS, *Proc. Amer. Acad.* 40 (1905), 603.

³ RICHARDS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 24 (1902), 374.

⁴ RICHARDS und BAXTER, *Amer. Acad.* 34 (1899), 361.

pentoxyd als Trockenmittel für Bromwasserstoff keine Fehler eingeführt worden sind. Trotzdem würde es nicht ratsam sein, bei konzentrierterem Bromwasserstoffgas dieses Trockenmittel zu verwenden.

Es ist von Interesse, die Ergebnisse der Analyse der verschiedenen Fraktionen des Materials zu vergleichen.

Fraktion I		CdCl ₂ : 2 Ag	112.468	
„ I		CdCl ₂ : 2 AgCl	112.471	Mittel 112.470
Fraktion II	Reihe 1	CdCl ₂ : 2 Ag	112.456	
„ II	Reihe 1	CdCl ₂ : 2 AgCl	112.481	Mittel 112.469
Fraktion II	Reihe 2	CdCl ₂ : 2 Ag	112.471	
„ II	Reihe 2	CdCl ₂ : 2 AgCl	112.470	Mittel 112.471
Fraktion II		CdBr ₂ : 2 Ag	112.467	
„ II		CdBr ₂ : 2 AgBr	112.465	Mittel 112.466
Fraktion III		CdBr ₂ : 2 Ag	112.472	
„ III		CdBr ₂ : 2 AgBr	112.464	Mittel 112.468
		Mittelwerte	112.496	112.469

Die genaue Übereinstimmung der bei Fraktion 2 nach verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate mit den Werten aller drei Fraktionen lassen keinen Zweifel übrig, daß die verschiedenen Proben des Materials identisch sind.

Einerlei wie man die Resultate gruppiert, man kommt immer zu demselben Schluss wie in der ersten Mitteilung, daß das Atomgewicht des Kadmiums sehr nahe bei der Zahl 112.47 liegt (Ag = 107.930).

Es ist von Interesse, unsere Zahlen mit denen der älteren Chemiker zu vergleichen. Aus der folgenden Liste der Untersuchungen über das Atomgewicht des Kadmiums ist zu sehen, daß dieser Gegenstand vielfach bearbeitet worden ist, besonders in den letzten Jahren. Die folgenden Atomgewichte wurden angenommen.

O = 16.00; C = 12.00; S = 32.06; Cl = 35.47; Br = 79.96; Ag = 107.93; I = 126.98.

STROMAYER, *Schweigg. Journ.* 22 (1818), 366.

Cd : CdO	111.5
Cd : CdS	113.8
Cd : Cl ₂	112.8
Cd : J ₂	111.7

VON HAUER, <i>Journ. prakt. Chem.</i> 72 (1857), 350.	
CdSO ₄ : CdS	111.94
LENSSEN, <i>Journ. prakt. Chem.</i> 79 (1860), 281.	
CdC ₂ O ₄ : CdO	112.0
DUMAS, <i>Ann. Chem. Pharm.</i> 113 (1860), 27.	
CdCl ₂ : 2 Ag	112.43 111.95
HUNTINGTON, <i>Proc. Amer. Acad.</i> 17 (1881), 28.	
CdBr ₂ : 2 Ag	112.24
CdBr ₂ : 2 AgBr	112.23
PARTRIDGE, <i>Amer. Journ. Sc.</i> [3] 40 (1890), 377.	
CdC ₂ O ₄ : CdO	111.80
CdSO : CdS	111.73
CdC ₂ O ₄ : CdS	111.67
MORSE und JONES, <i>Amer. Chem. Journ.</i> 14 (1891), 261.	
Cd : CdO	112.07
CdC ₂ O ₄ : CdO	112.02
LOBIMER und SMITH, <i>Z. anorg. Chem.</i> 1 (1892), 364.	
CdO : Cd	112.04
BUCHER, Doctoral Dissertation, Baltimore, Md., (1895).	
CdC ₂ O ₄ : CdO	111.88
CdC ₂ O ₄ : CdS	112.15
CdCl ₂ : 2 AgCl	112.37
CdBr ₂ : 2 AgBr	112.39
Cd : CdSO ₄	112.35
Cd : CdO (Porzellan)	112.08
Cd : CdO (Platin)	111.89
HARDIN, <i>Journ. Amer. Chem. Soc.</i> 18 (1896), 1016.	
CdCl ₂ : Cd	112.12
CdBr ₂ : Cd	112.06
Cd : Ag	111.99
MORSE und ARBUCKLE, <i>Amer. Chem. Journ.</i> 20 (1898), 536.	
Cd : CdO	112.38
BAXTER und HINES, <i>Journ. Amer. Chem. Soc.</i> 27 (1905), 222.	
CdCl ₂ : 2 Ag	112.462
CdCl ₂ : 2 AgCl	112.476

Der größere Teil dieses Verzeichnisses findet sich in CLARKES „Recalculation of the Atomic Weights“, Smith. Misc. Coll., 1897.

Der relative Wert vieler dieser Bestimmungen ist bereits

mehrfach besprochen worden¹ und da es stets eine schwierige Sache ist, eine Experimentaluntersuchung verständnisvoll zu kritisieren, ohne die Versuche selbst zu wiederholen, so soll hier kein Versuch einer Kritik gemacht werden, denn häufig sind konstante Fehlerquellen so verborgen, daß sie nur durch die genaueste Nachforschung entdeckt werden können.

Außerdem macht die jetzt bestehende Unsicherheit über die Beziehungen zwischen mehreren grundlegenden Atomgewichten, nämlich Silber und Sauerstoff² es sehr zweifelhaft, ob nicht die mangelhafte Übereinstimmung in der vorstehenden Tabelle verschwindet, wenn diese Unsicherheit beseitigt ist.

Beachtenswert ist die Übereinstimmung unserer Ergebnisse mit der mühevollen Untersuchung BUCHERS über die Halogenverbindungen des Kadmiums. Die beim Kadmiumchlorid erhaltenen Werte wechseln zwischen 112.26 und 112.46, betragen also im Mittel 112.37. Wenn aber die ersten 7 seiner 21 Versuche nicht berücksichtigt werden, so wird der Mittelwert 112.40 und 6 seiner Zahlen sind sogar 112.43. Die von ihm bei der Analyse des Bromids erhaltenen Werte wechseln zwischen 112.30 und 112.46, ergeben also einen Mittelwert von 112.39.

Folgendes sind die Resultate der vorliegenden Untersuchung:

1. Der früher durch Analyse von Kadmiumchlorid erhaltene Wert für das Atomgewicht des Kadmiums 112.47 ($A_g = 107.930$) wird durch die Analysen des Kadmiumbromids und durch neue Analysen des Kadmiumchlorids gestützt.

2. Phosphorpentoxyd wird durch reines Chlorwasserstoffgas angegriffen und ist deswegen zum Trocknen dieses Gases nicht geeignet. Hierdurch werden die Ergebnisse von BAILEY und FOWLER bestätigt.

3. Aus dieser Fehlerquelle ergibt sich kein merklicher Fehler, wenn das trockene Salz in einem Strom von Chlorwasserstoff geschmolzen wird, der durch Phosphorpentoxyd getrocknet wurde.

¹ CLARKE, PARTRIDGE, MORSE und JONES, l. c. — RICHARDS, *Amer. Chem. Journ.* 20 (1898), 547.

² RICHARDS, Publications of the Carnegie Institution, No. 28, p. 67. Report of the International Committee on Atomic Weights, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 28 (1906), 1.

4. Es ist gezeigt worden, daß bei einem mit seinem doppelten Volumen Stickstoff verdünnten Bromwasserstoff ein ähnlicher Fehler nicht auftritt.

Der Carnegie Institution of Washington, durch deren Freigebigkeit diese Untersuchung vervollständigt werden konnte, fühlen wir uns sehr verpflichtet, und ebenso dem CYRUS M. WARREN Fund for Research in Harvard University für die unentbehrlichen Plattingefäße.

Cambridge, Mass., Chem. Labor. of Harvard College, U. S. A., 29. März 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1906.

Über die Peroxyde des Wismuts.

Dritte Mitteilung:¹

Die Oxydation von Wismutverbindungen mittels Kaliumpersulfat in alkalischer Suspension und das sogen. „wasserfreie Wismut-Tetroxyd“.

Von

A. GUTBIER und R. BÜNZ.

In seiner Arbeit: „Beiträge zur Kenntnis und zur Darstellung der Wismutsuperoxyde“ teilt CHRISTIAN DEICHLER² das Resultat einiger kurzer Versuche mit, bei welchen er sich zur Darstellung der Wismutperoxyde des Kaliumpersulfats bedient hat.

Nach DEICHLER wirkt Kaliumpersulfat weder auf saure, noch auf neutrale Wismutsalzlösungen oxydierend, bildet aber bei Gegenwart von Alkali ein einfach braun gefärbtes, doch unter dem Mikroskope sehr unhomogenes Peroxyd, das in konzentrierter Salpetersäure sich rasch und vollständig löste und nur 1.8% aktiven Sauerstoff enthielt. Nachdem aber zwei Proben mit verdünnter Salpetersäure, bezw. mit Eisessig behandelt worden waren, wurde in beiden Fällen ein unter dem Mikroskope „fast ganz homogenes“ kaffeebraunes Pulver erhalten, das nach dem Trocknen 3.37% O und 95.9% Bi₂O₃, bezw. 3.3% O und 96.7% Bi₂O₃ enthielt. Da sich im Mittel aus diesen beiden Analysen die Zahlen 3.31% O und 96.19% Bi₂O₃ berechnen, schließt DEICHLER: „Es unterliegt somit keinem Zweifel, daß hier wasserfreies Tetroxyd vorliegt, und bietet also Kaliumpersulfat ein neues Mittel, dieses Oxyd mit Leichtigkeit darzustellen.“

Änderungen in der Konzentration der Lauge oder in dem Verhältnis der Lauge zum Wismutoxyd oder der Menge des Kalium-

¹ Vorhergehende Mitteilungen: *Z. anorg. Chem.* 48 (1906), 162 und 294.

² *Z. anorg. Chem.* 20 (1899), 81 und 119.

persulfats führen nach DEICHLER zu keinem anderen Resultate. Ganz starke Lauge vom spez. Gew. 1.4 und aufwärts soll für die Darstellung ungünstig sein, und am besten soll sich eine verdünnte Kalilauge vom spez. Gew. 1.1—1.4 und ein allmählich erfolgendes Zusetzen von Persulfat unter gleichzeitigem gelinden Sieden des Gemisches erweisen.

Nachdem wir nun, wie wir in unseren vorhergehenden Mitteilungen gezeigt haben, bisher kein einziges der in der Literatur beschriebenen Wismutperoxyde in einem auch nur einigermaßen analysenreinem Zustande hatten erhalten können und es uns somit schon von vornherein sehr unwahrscheinlich war, daß man auf die von DEICHLER beschriebene Art und Weise zu einem „wasserfreien Wismuttetroxyd“ gelangen könnte, haben wir die Versuche des Genannten wiederholt, worüber im folgenden kurz berichtet sei.¹

Bei der Wiederholung der Versuche DEICHLERS, die wir ganz genau nach seiner Vorschrift ausführten, fanden wir, daß sich Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung gegen Wismutverbindungen nicht im geringsten anders verhält als Chlor: das bei Verwendung einer Kalilauge vom spez. Gew. 1.35 erhaltene Reaktionsprodukt löste sich in heißer konzentrierter Salpetersäure nicht auf, sondern lieferte sehr wohl den von den früheren Forschern als sogenannte „Wismutsäure“ angesprochenen Körper.

Während DEICHLER angibt, daß das Waschwasser seines Produktes „in kurzer Zeit“ schon alkalifrei gewesen sei, fanden wir wieder in bester Übereinstimmung mit den Resultaten unserer früheren Untersuchungen, daß das Waschwasser selbst nach dem mehrere Wochen fortgesetzten Behandeln unseres Produktes noch alkalisch reagierte, so daß wir uns schließlich dazu entschließen mußten, eine Probe des Präparates mit eiskaltem Wasser nur gerade solange auszuwaschen, bis die alkalische Reaktion des abfließenden Wassers nur mehr durch eine schwache Rötung auf Zuschlag eines Tropfens einer Phenolphthaleinlösung angezeigt wurde.

Die auf solche Weise erhaltenen und in früher beschriebener Weise getrockneten Präparate bestanden der Analyse nach aus 3.71

¹ Eine ausführliche Beschreibung der Versuche findet sich in der Dissertation von R. BÜNZ.

Über die Peroxyde des Wismuts.

Dritte Mitteilung:¹

Die Oxydation von Wismutverbindungen mittels Kaliumpersulfat in alkalischer Suspension und das sogen. „wasserfreie Wismut-Tetroxyd“.

Von

A. GUTBIER und R. BÜNZ.

In seiner Arbeit: „Beiträge zur Kenntnis und zur Darstellung der Wismutsuperoxyde“ teilt CHRISTIAN DEICHLER² das Resultat einiger kurzer Versuche mit, bei welchen er sich zur Darstellung der Wismutperoxyde des Kaliumpersulfats bedient hat.

Nach DEICHLER wirkt Kaliumpersulfat weder auf saure, noch auf neutrale Wismutsalzlösungen oxydierend, bildet aber bei Gegenwart von Alkali ein einfach braun gefärbtes, doch unter dem Mikroskope sehr unhomogenes Peroxyd, das in konzentrierter Salpetersäure sich rasch und vollständig löste und nur 1.8% aktiven Sauerstoff enthielt. Nachdem aber zwei Proben mit verdünnter Salpetersäure, bzw. mit Eisessig behandelt worden waren, wurde in beiden Fällen ein unter dem Mikroskope „fast ganz homogenes“ kaffeebraunes Pulver erhalten, das nach dem Trocknen 3.37% O und 95.9% Bi₂O₃, bzw. 3.3% O und 96.7% Bi₂O₃ enthielt. Da sich im Mittel aus diesen beiden Analysen die Zahlen 3.31% O und 96.19% Bi₂O₃ berechnen, schließt DEICHLER: „Es unterliegt somit keinem Zweifel, daß hier wasserfreies Tetroxyd vorliegt, und bietet also Kaliumpersulfat ein neues Mittel, dieses Oxyd mit Leichtigkeit darzustellen.“

Anderungen in der Konzentration der Lauge oder in dem Verhältnis der Lauge zum Wismutoxyd oder der Menge des Kalium-

¹ Vorhergehende Mitteilungen: *Z. anorg. Chem.* 48 (1906), 162 und 294.

² *Z. anorg. Chem.* 20 (1899), 81 und 119.

persulfats führen nach DEICHLER zu keinem anderen Resultate. Ganz starke Lauge vom spez. Gew. 1.4 und aufwärts soll für die Darstellung ungünstig sein, und am besten soll sich eine verdünnte Kalilauge vom spez. Gew. 1.1—1.4 und ein allmählich erfolgendes Zusetzen von Persulfat unter gleichzeitigem gelinden Sieden des Gemisches erweisen.

Nachdem wir nun, wie wir in unseren vorhergehenden Mitteilungen gezeigt haben, bisher kein einziges der in der Literatur beschriebenen Wismutperoxyde in einem auch nur einigermaßen analysenreinem Zustande hatten erhalten können und es uns somit schon von vornherein sehr unwahrscheinlich war, daß man auf die von DEICHLER beschriebene Art und Weise zu einem „wasserfreien Wismuttetroxyd“ gelangen könnte, haben wir die Versuche des Genannten wiederholt, worüber im folgenden kurz berichtet sei.¹

Bei der Wiederholung der Versuche DEICHLERS, die wir ganz genau nach seiner Vorschrift ausführten, fanden wir, daß sich Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung gegen Wismutverbindungen nicht im geringsten anders verhält als Chlor: das bei Verwendung einer Kalilauge vom spez. Gew. 1.35 erhaltene Reaktionsprodukt löste sich in heißer konzentrierter Salpetersäure nicht auf, sondern lieferte sehr wohl den von den früheren Forschern als sogenannte „Wismutsäure“ angesprochenen Körper.

Während DEICHLER angibt, daß das Waschwasser seines Produktes „in kurzer Zeit“ schon alkalifrei gewesen sei, fanden wir wieder in bester Übereinstimmung mit den Resultaten unserer früheren Untersuchungen, daß das Waschwasser selbst nach dem mehrere Wochen fortgesetzten Behandeln unseres Produktes noch alkalisch reagierte, so daß wir uns schließlich dazu entschließen mußten, eine Probe des Präparates mit eiskaltem Wasser nur gerade solange auszuwaschen, bis die alkalische Reaktion des abfließenden Wassers nur mehr durch eine schwache Rötung auf Zuschlag eines Tropfens einer Phenolphthaleinlösung angezeigt wurde.

Die auf solche Weise erhaltenen und in früher beschriebener Weise getrockneten Präparate bestanden der Analyse nach aus 3.71

¹ Eine ausführliche Beschreibung der Versuche findet sich in der Dissertation von R. BÜNZ.

bezw. 3.99 % O, 83.08 bezw. 82.00 % Bi_2O_3 , 10.02 bezw. 10.60 K_2O , und 3.18 bezw. 3.00 % H_2O .

Als wir nun untersuchten, unter welchen Bedingungen die günstigsten Ausbeuten an derartigen Produkten erzielt werden könnten, fanden wir auf Grund einer großen Anzahl von Versuchen, daß bei der Oxydation von Wismutverbindungen durch Kaliumpersulfat genau so, wie bei der Oxydation mittels gasförmigen Chlors die Konzentration der Kalilauge für die Beschaffenheit der Reaktionsprodukte ausschlaggebend ist.

Bei der Anwendung von verdünnten Kalilaugen vom spez. Gew. 1.25—1.30 erhält man braungefärbte, in heißer konzentrierter Salpetersäure total lösliche Produkte; geht man aber schon von einer Kalilauge vom spez. Gew. 1.35 aus, so resultieren, da ja im Verlaufe der bei Siedehitze bewirkten Oxydation die Lauge fortwährend an Konzentration zunimmt, Produkte, welche bei der Behandlung mit heißer konzentrierter Salpetersäure die scharlachrot bis gelbrotgefärbten, in Salpetersäure schwer löslichen Peroxyde liefern.

Wie außerordentlich wirksam Kaliumpersulfat in seiner Wirkung gegen Wismutverbindungen ist, dürfte wohl zur Genüge aus der Tatsache hervorgehen, daß es uns gelungen ist, mit Hilfe des genannten Oxydationsmittels sogar metallisches Wismut bis zu einem rotgefärbten an aktivem Sauerstoff reichen Präparate zu oxydieren!¹

Unsere Versuche zeigten weiter, daß auch für diese Methode das frisch bereitete basische Wismuthydroxyd als das am meisten geeignete Ausgangsmaterial zu gelten hat, da es die denkbar beste Verteilung in der Kalilauge ermöglichte und somit auch eine sehr ergiebige Oxydation aller Partikelchen der Suspension garantierte.

In allen Fällen erhielten wir unter Anwendung der folgenden Vorschrift hochoxydierte Produkte:

10 g des frisch bereiteten, also noch feuchten basischen Wismuthydroxyds wurden mit der gleichen Menge Kaliumpersulfat verrieben; nach Zugabe von 150 g Kalilauge vom spez. Gew. 1.42 wurde das Gemisch in einer Platinschale über freier Flamme er-

¹ Wir führten den Versuch so aus, daß wir 5 g metallisches, auf elektrolytischem Wege gewonnenes Wismut in 150 g Kalilauge vom spez. Gew. 1.45 suspendierten und in das siedende Gemisch nach und nach 10 g Kaliumpersulfat eintrugen.

wärmt und schliesslich bis zur Beendigung der Reaktion kurze Zeit lang gekocht.

Bei einer derartigen Behandlung machen sich folgende Erscheinungen bemerkbar: Bis zu einer Temperatur von 70° erleidet die Suspension keine Veränderung und erst zwischen 70° und 80° beginnt die Zersetzung des Kaliumpersulfats; alsdann steigt die Temperatur unter dem Einflusse der Reaktionswärme sehr rasch bis zum Siedepunkte der Kalilauge an, und die bei 70° noch gelbgefärbte Suspension geht schnell, ohne Übergangsfärbungen zu zeigen, in einen lebhaft rotgefärbten Körper über.

Wenn bei dem Kochen keine Veränderung des Reaktionsproduktes mehr zu bemerken war, goss man die heisse Lösung vorsichtig von dem gut absitzenden Präparat ab und dekantierte dieses mehrere Male mit eiskaltem Wasser, wobei die einzelnen Produkte oft eine etwas hellere Färbung annahmen. Wenn die Hauptmenge der Verunreinigungen durch Dekantation entfernt war, wusch man das Reaktionsprodukt auf einem Filter mit eiskaltem Wasser aus; hierbei beobachteten wir, dass die schwefelsauren und perschwefelsauren Salze schon nach kurzer Zeit fortgewaschen werden konnten, während die alkalische Reaktion des Waschwassers — wie immer! — niemals ganz zum Verschwinden gebracht wurde.

Die mit eiskaltem Wasser 5 Tage lang, d. h. so lange, bis das Waschwasser mit Phenolphthalein nur noch eine schwache Rotfärbung ergab, ausgewaschenen und in der gewohnten Weise bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Präparate erwiesen sich bei der Betrachtung unter dem Mikroskope als unhomogen und bei der qualitativen Prüfung wohl als frei von Schwefelverbindungen irgendwelcher Art, aber als verunreinigt mit Kaliumverbindungen.

Die quantitative Analyse eines so bereiteten Produktes ergab: 5.01 % O, 78.87 % Bi_2O_3 , 12.74 % K_2O und 5.29 % H_2O , während ein mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur ausgewaschenes 4.80 bzw. 4.98 % O enthielt.

Da wir also unter diesen Bedingungen nicht die von DEICHLER beschriebenen braungefärbten, sondern die geschilderten rotgefärbten Produkte erhalten hatten, mussten wir, wenn überhaupt unsere Ansichten über die Natur der so verschieden gefärbten Substanzen einigermaßen richtig waren, durch Einwirkung von heisser, konzentrierter Salpetersäure auf unsere Präparate scharlachrotgefärbte Körper vom Typus der sogen. „Wismutsäure“ darstellen können. Dies war, wie oben schon kurz erwähnt wurde, auch der Fall.

In der früher schon beschriebenen Weise erhielten wir mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 aus den Reaktionsprodukten zwei kaliumhaltige Präparate mit einem Gehalt von 4.28 bzw. 5.02 % O, 89.87 bzw. 91.19 % Bi_2O_3 und 4.99 bzw. 3.50 % H_2O und ein kaliumfreies Produkt mit 3.30 % O, 90.0 % Bi_2O_3 und 6.50 % H_2O .

Von der Bildung der sogen. „Wismutsäure“, für die sich 6.2 % O, 90.2 % Bi_2O_3 und 3.5 % H_2O berechnen, konnten wir also auch hier nichts bemerken!

Zum Schlusse haben wir auch noch Wismutoxyd unter den von DEICHLER angewandten Bedingungen, also mit einer Kalilauge vom spez. Gew. 1.15 oxydiert und tatsächlich ein dunkelbraun-gefärbtes Reaktionsprodukt erhalten, das wir aber, entgegen den Angaben von DEICHLER, wieder nicht durch Auswaschen vom überschüssigen Alkali befreien konnten.

Wie schon aus der Farbe des Produktes zu schliessen war, konnte es nur einen geringen Gehalt an aktivem Sauerstoff besitzen; die Analyse ergab 1.20 % O.

In heisser, konzentrierter Salpetersäure löste sich das Produkt, wie DEICHLER auch von dem seinigen berichtet, ohne Rückstand auf; bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure in der Wärme entstand aber niemals das sogen. „Wismuttetroxyd“, wie DEICHLER angibt, sondern es wurden absolut unhomogene, hellbraun-gefärbte Substanzen erhalten, welche 1.95 bzw. 2.00 bzw. 1.93 % O enthielten.

Diese Resultate dürften wohl zur Genüge zeigen, dafs von der Bildung des sogen. „wasserfreien Wismuttetroxyds“, für welches sich ein Gehalt von 3.3 % O berechnet, nicht die Rede sein kann!

Erlangen, Chemisches Laboratorium der Kgl. Universität, April 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Mai 1906.

Chlorostibanate von Dichlorosalzen.

Von

P. PFEIFFER und M. TAPUACH.

Vor einiger Zeit hat der eine von uns¹ zu zeigen versucht, daß dem von R. F. WEINLAND und C. FEIGE² beschriebenen grünen Antimonpentachlorid-Chromchloriddoppelsalz $\text{CrCl}_3 \cdot \text{SbCl}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ die Konstitutionsformel: $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2][\text{SbCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zukommt, daß also die Chloratome des Salzes auf das positive und negative Radikal desselben verteilt sind. Während wir damit beschäftigt waren, weiteres experimentelles Material für diese Ansicht zu sammeln, erschien eine Arbeit von R. F. WEINLAND und H. SCHMID³, in der sich diese Forscher ebenfalls zugunsten der obigen Formulierung aussprachen. Unsere Versuche wurden daher unterbrochen und sollen hier nur kurz die bisher erhaltenen Resultate mitgeteilt werden.

Es gelang uns zwei Chlorostibanate⁴ herzustellen, die ähnlich zusammengesetzt sind, wie der WEINLANDSche Körper und sich auch beim Abbau ganz analog dem letzteren verhalten. Das eine Salz entsteht durch Einwirkung von Antimonpentachlorid auf die salzsäurehaltige Lösung des violetten Cisdichlorodiäthylendiaminchromchlorid $[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ als violetter, kristallinischer Niederschlag und besitzt die Konstitutionsformel $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2][\text{SbCl}_6]$, das andere Salz bildet sich in ähnlicher Weise aus dem grünen Transdichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ und Antimonpentachlorid in Form eines grünen

¹ *Z. anorg. Chem.* **36** (1903), 349.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 244.

³ *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 37.

⁴ In betreff der Nomenklatur siehe: A. WERNER, *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie.*

Niederschlags der Formel: $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2][\text{SbCl}_6]$. Bei beiden Körpern läßt sich nun leicht zeigen, daß sich gemäß den angegebenen Konstitutionsformeln zwei Chloratome im positiven Radikal befinden. Wird das violette Chromsalz in wässriger Aufschlämmung mit Schwefelwasserstoff behandelt, so entsteht ein Niederschlag von Antimonpentasulfid und gleichzeitig eine violette Flüssigkeit von der Farbe der Lösungen der Cisdichlorochromsalze; aus dem Filtrat fällt mit Jodkalium der charakteristische, kristallinische violette Niederschlag des Cisdichlorojodids $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{J}$ aus. Behandelt man das grüne Kobaltsalz ganz analog mit Schwefelwasserstoff, so erhält man eine grüne Lösung von der Farbe der Transdichlorokobaltsalze, und aus dieser Lösung kristallisiert auf Zusatz von Salpetersäure fast quantitativ das grüne Transdichloronitrat $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ aus. Dieses Nitrat gibt mit Silbernitrat primär keine Chlorsilberfällung; erst beim Kochen tritt ein reichlicher Niederschlag auf.

Aus alledem ersieht man also, daß sich die beiden Doppelsalze $\text{CrCl}_3 + \text{SbCl}_5 + 2\text{en}$ und $\text{CoCl}_3 + \text{SbCl}_5 + 2\text{en}$, wie schon nach der Darstellungsmethode zu erwarten war, als Stibanate eines Dichlorochrom- resp. Dichlorokobaltradikals verhalten, daß also die Chloratome in der Tat auf die beiden komplexen Ionen verteilt sind.

Die beiden neuen Doppelsalze und das WEINLANDSche Salz gehören demnach zu ein und derselben Klasse von Verbindungen; sie lassen sich alle drei auf den Typus $[\text{Me}_2\text{Cl}_2][\text{SbCl}_6]$ zurückführen. Für die Konstitutionsfrage des WEINLANDSchen Salzes bieten die äthylendiaminhaltigen Körper deshalb einiges Interesse, weil ihre positiven Radikale sehr stabil sind und daher die Konstitutionsbestimmungen bei diesen Doppelsalzen mit größerer Schärfe als beim analog zusammengesetzten WEINLANDSchen Salz durchgeführt werden können.

Experimentelles.

1. Transdichlorodiäthylendiaminkobalthexachlorostibanat, $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2][\text{SbCl}_6]$.

Man löst 5 g Antimonpentachlorid in 10 ccm konzentrierter Salzsäure, behandelt die Lösung bis zur Sättigung mit Chlor und gibt eine Lösung von 6 g salzsaurem Transdichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid in 25 ccm angesäuertem Wasser hinzu. Das gesuchte Doppelsalz fällt dann momentan als grünes, mikrokristallinisches

Pulver aus, welches abgesaugt, mit konzentrierter Salzsäure gewaschen und auf einer Tonplatte im Vakuumexsikkator neben Natronkalk getrocknet wird.

Das Doppelsalz ist in Wasser ganz unlöslich; wird es mit Wasser gekocht, so scheidet sich Antimonsäure aus; das Filtrat des Niederschlags ist violett gefärbt. Leitet man in die wässrige Aufschlammung des Doppelsalzes Schwefelwasserstoff ein, so bildet sich ein Niederschlag von Antimonpentasulfid und gleichzeitig eine klare, grüne Lösung; aus der letzteren kann man mit Jodkalium Praseojodid $[\text{Co}_2\text{Cl}_2]\text{J}$ ausfällen; bei Zusatz von Salpetersäure kristallisiert unter fast völliger Entfärbung der Flüssigkeit Praseonitrat $[\text{Co}_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ in schönen, glänzenden, grünen Kristallen aus; die wässrige Lösung desselben gibt mit einer mit Salpetersäure angesäuerten Silbernitratlösung keinen Niederschlag, erst beim Kochen erfolgt reichliche Chlorsilberausscheidung.

Analyse.

Zur Halogenbestimmung wird der schwach salpetersauren Lösung der Substanz reichlich Weinsäure zugegeben, um die Bildung eines Antimonsäureniederschlags zu verhindern. Die Trennung des Antimons und Kobalts voneinander wird zweckmäßig so durchgeführt, daß die Substanz in wenig salzsäurehaltigem Wasser aufgeschlämmt und etwa zwei Stunden lang in der Wärme Schwefelwasserstoff eingeleitet wird. Man verdünnt dann ziemlich stark mit Wasser und filtriert das Sb_2S_5 im Gooch-Tiegel ab. Der Gooch-Tiegel wird nunmehr, umwickelt mit Asbestpapier, in den Kopf eines pfeifenartigen Rohres gesteckt, das Ganze dann in einen Trockenschrank gebracht, der auf $230\text{--}240^\circ$ erwärmt ist, und durch die pfeifenartige Röhre trockenes Kohlendioxyd geleitet, wobei Schwefel wegsublimiert und Sb_2S_5 in die Wägungsform Sb_2S_3 übergeht. Das Filtrat des Sb_2S_5 Niederschlags wird eingedampft und der Rückstand mit Schwefelsäure abgeraucht; es hinterbleibt CoSO_4 .

0.3066 g Subst. gaben 0.5882 g AgCl ; 0.3276 g Subst. gaben 0.6361 g AgCl .

0.8225 g Substanz gaben 1.6007 g AgCl .

0.2198 g Substanz gaben 18.9 ccm N (732 mm , 19°).

0.0731 g Substanz gaben 6.4 ccm N (733.5 mm , 17°).

0.5004 g Substanz 0.1488 g Sb_2S_3 ; 0.3789 g Substanz gaben 0.1129 g Sb_2S_3 .

0.5004 g Substanz 0.1429 g CoSO_4 ; 0.5115 g Substanz gaben 0.1449 g CoSO_4 .

Ber.:	Cl 48.78			N 9.65		Sb 20.62		Co 10.18	
Gef.:	48.54	48.01	48.12	9.51	9.81	21.28	21.10	10.86	10.78

2. Cisdichlorodiäthylendiaminchromhexachlorostibanat,
 $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2][\text{SbCl}_6]$.

2 g Cisdichlorodiäthylendiaminchromchlorid werden unter schwachem Erwärmen in 25 ccm Wasser gelöst und 15 ccm konzentrierter Salzsäure zugegeben. Zu dieser violetten Lösung gibt man 2 g Antimonpentachlorid, gelöst in 10 ccm konzentrierter Salzsäure und mit Chlor bis zur Sättigung behandelt. Das Doppelsalz fällt hierauf in Form eines mikrokristallinischen violetten Pulvers aus. Der Niederschlag wird abgesaugt, auf einer Tonplatte abgepresst und neben Natronkalk im Exsikkator getrocknet. Aus dem Filtrat des Niederschlags scheiden sich beim Eindunsten im CaCl_2 -Exsikkator allmählich in geringer Menge violette Kriställchen aus, die gemäß einer Chlorbestimmung dieselbe Zusammensetzung haben, wie das primär entstandene Produkt.

In viel Wasser löst sich das Doppelsalz mit rotvioletter Farbe; mit wenig Wasser erwärmt, entsteht unter Zersetzung eine orangefarbene Lösung und ein weißer Niederschlag von Sb_2O_3 . Wird in die wässrige Aufschlämmung des Doppelsalzes Schwefelwasserstoff eingeleitet, so fällt ein orangefarbener Niederschlag von Sb_2S_3 aus, und gleichzeitig bildet sich eine rotviolette Lösung von der charakteristischen Farbe der Cisdichlorochloridlösungen. Dementsprechend kann man aus dieser Lösung mit Jodkalium das Cisdichlorojodid, $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{J}$, in den charakteristischen, kleinen, glänzenden, violetten Kriställchen ausfällen.

Analyse.

Bei 10 tägigem Stehen neben P_2O_5 wird kein H_2O abgegeben. Die Doppelanalysen beziehen sich auf Produkte verschiedener Darstellung.

0.2775 g Subst. gaben 0.5415 g AgCl ; 0.1506 g Subst. gaben 0.2941 g AgCl .
 0.1387 g Subst. gaben 0.2704 g AgCl ; diese Analyse stammt von den violetten Kriställchen, die aus der Mutterlauge auskristallisiert sind, s. oben.

0.2662 g Subst. gaben 0.0805 g Sb_2S_3 ; 0.3863 g Subst. gaben 0.1132 g Sb_2S_3 .
 0.2662 g Subst. gaben 0.0371 g Cr_2O_3 ; 0.3863 g Subst. gaben 0.0540 g Cr_2O_3 .

Ber.:	Sb 20.86	Cr 9.04	Cl 49.28			
Gef.:	21.60	20.92	9.54	9.57	48.25	48.29 48.20

Der etwas zu niedrige Cl-Gehalt wird wohl dadurch bedingt, daß dem SbCl_6 -Doppelsalz eine geringe Menge SbCl_3 -Doppelsalz beigemischt ist.

Zürich, Chem. Universitätslaboratorium, Mai 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Mai 1906.

Vorlesungsversuch über Kobaltinitrite.

Von

RUD. WEGSCHEIDER.

Von den Kobaltinitriten wird in Vorlesungen gewöhnlich nur das Kaliumkobaltinitrit und zwar wegen seiner Anwendung zum Nachweis des Kobalts und Kaliums gezeigt. Nach mehreren Richtungen belehrend ist folgender Versuch.

Man fügt zu einer konzentrierten heißen Lösung von (wenn möglich kalifreiem) Natriumnitrit eine kleine Menge einer neutralen, nickelfreien Kobaltlösung, säuert mit Essigsäure schwach an, schüttelt die noch heiße Lösung einige Zeit und kocht schliesslich kurze Zeit auf. Hierdurch erhält man eine je nach der Konzentration gelbe bis rotgelbe Lösung von Natriumkobaltinitrit. Sollte das angewendete Natriumnitrit Kali enthalten, so ist das Kaliumkobaltinitrit abzufiltrieren. Der Farbenwechsel tut das Verschwinden der Co^{++} -Ionen dar. Mit dieser Lösung können nun zwei Versuche gemacht werden:

1. Bei Zusatz von Kalisalzen oder von Kalilauge bekommt man den bekannten gelben Niederschlag.

2. Die Lösung wird durch Natronlauge in der Kälte nicht gefällt (Abwesenheit von Co^{++} - und Co^{+++} -Ionen). Kocht man aber, so fällt sofort braunes $\text{Co}(\text{OH})_3$ heraus, zum Beweis dafür, daß die gelöste Komplexverbindung durch heiße Alkalien zerlegbar ist und daß sie dreiwertiges Kobalt enthält. Der Nachweis des dreiwertigen Kobalts ist allerdings wegen der Gegenwart des überschüssigen NaNO_2 vielleicht nicht ganz einwandfrei.¹

Enthält die Natriumkobaltinitritlösung Nickel, oder wurde nicht alles Kobaltsalz oxydiert, so gibt die Lösung natürlich mit Natron-

¹ Vergl. übrigens dazu STROMEYER, *Ann. Chem. Pharm.* **96** (1855), 219.

lauge einen störenden Niederschlag. Die Natronlauge wählt man zweckmäfsig stark verdünnt. Denn die alkalischen Lösungen des Natriumkobaltnitrits sind auch in der Kälte nicht haltbar; sie färben sich allmählich (um so rascher, je konzentrierter die Natronlauge) dunkel und scheiden schliesslich einen Niederschlag aus.

Man kann übrigens auch in der mit Kalilauge gefällten (also suspendiertes Kaliumkobaltnitrit enthaltenden) Lösung $\text{Co}(\text{OH})_2$ erzeugen, indem man ein Stückchen Ätzkali oder Ätznatron hineinwirft und erhitzt. Die Angabe von BRAUN¹, dass Kalilauge die gelbe Farbe des Niederschlages in grüngelb verwandelt, gilt für ganz konzentrierte Kalilauge bei Gegenwart der Mutterlauge jedenfalls nicht. Ich habe aber allerdings übereinstimmend mit STRÖMEYER (a. a. O.) den Eindruck, dass die Reaktion mit Natronlauge leichter geht; das ist auch zu erwarten, da Ätzkali die Löslichkeit des Kaliumkobaltnitrits und damit auch die Konzentration der Co^{+++} -Ionen vermindern muss.

¹ *Zeitschr. f. Chem.* 12 (1869), 306.

Wien, I. chemisches Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. April 1906.

Bemerkung über die Reduktion der blauen Eisen- cyanverbindungen.

Von

MORITZ KOHN.

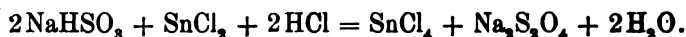
Es wird angegeben, daß Berliner Blau¹ durch Eisen, Zink, Zinn, Schwefelwasserstoff, sowie Kupferchlorür bei Gegenwart von Wasser reduziert wird. Ich habe gefunden, daß sowohl das Berliner Blau, auch das Turnbells Blau besonders leicht und rasch sich reduzieren lassen durch Behandlung mit Natriumbisulfit bei Anwesenheit von Zinnchlorür. Doch ist zu bemerken, daß das Bisulfit im Verhältnis zum Zinnchlorür in beträchtlichem Überschuss vorhanden sein soll. Um also die Reduktion auszuführen, versetzt man entweder käufliche Sulfitlauge oder eine frisch bereitete konzentrierte Natriumbisulfitlösung, der man ein wenig verdünnte Schwefelsäure zugefügt hat, mit etwas angesäuerter Zinnchlorürlösung. Dabei achtet man, daß das Gemisch binnen kurzem sich intensiv gelb färbt, daß aber beim längeren Stehen der Flüssigkeit diese Gelbfärbung verschwindet. In dieses frisch bereitete Gemisch trägt man frisch gefälltes Berliner Blau oder Turnbells Blau ein. Ist die zugebrachte Menge nicht allzu groß, so tritt schon in der Kälte eine vollständige Reduktion ein, indem der blaue Niederschlag eine weißliche Farbe annimmt. Handelt es sich um die Reduktion großer Mengen der Farbstoffe, so kann die Reduktion durch gelindes Anwärmen beschleunigt werden. Hat sich die Reduktion vollzogen, so kann man das Gemisch auch in offenen Reagenzglasern mehrere Stunden stehen lassen, ohne daß der in der Flüssigkeit suspendierte Niederschlag sich blau färbt. Blaufärbung tritt

¹ DAMMERS Handbuch III, S. 374.

hingegen rasch ein beim Ausgießen der Flüssigkeit in flache Schalen, momentan bei Zugabe eines Oxydationsmittels, z. B. Bromwasser.

Es erscheint mir wahrscheinlich, daß das reduzierende Agens im vorliegenden Falle hydroschweflige Säure ist, die bei der Einwirkung des Zinnchlorürs auf die schweflige Säure entstehen dürfte.

In der Literatur findet sich mehrfach angegeben,¹ daß bei der Einwirkung des Zinnchlorürs auf schweflige Säure Schwefelwasserstoff entsteht. Doch tritt diese Reaktion nur bei Anwesenheit eines Überschusses von Zinnchlorür ein. Bei Anwesenheit eines Überschusses an Bisulfit dürfte die Bildung der hydroschwefligen Säure folgendermaßen verlaufen:



Es scheint auch daraus hervorzugehen, daß das Gemenge von Zinnchlorür und überschüssigem Bisulfit hydroschweflige Säure enthält, weil die Reduktion der blauen Eisencyanverbindungen ebenso leicht und rasch mittels Natriumhydrosulfit sich ausführen läßt. Beim Eintragen von Berliner Blau oder Turnbills Blau in eine mit etwas Zinkstaub versetzte Bisulfitlösung erfolgt auch fast augenblickliche Reduktion.

Für die Anwesenheit der hydroschwefligen Säure in dem Gemisch von Zinnchlorür und überschüssigem Bisulfit spricht ferner der Umstand, daß, wie im Vorangehenden bereits erwähnt wurde, bald nach der Mischung der beiden Substanzen die Flüssigkeit eine gelbbraune Färbung annimmt, welche beim Schütteln mit Luft allmählich verschwindet.

¹ *Hering Ann.* 29, 90. — WACKENRODER, *Centralblatt* 1846, 615. — MICHAELIS, *Handbuch der anorgan. Chemie* I, S. 630. — FEDOROW, *Jahresbericht* 1869, 912 und *Zeitschr. für Chemie* 5, 15. — DONATH, *Zeitschr. analyt. Chem.* 36, 663.

Wien, Universitätslaboratorium des Prof. Ad. Lieben, im Mai 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Mai 1906.



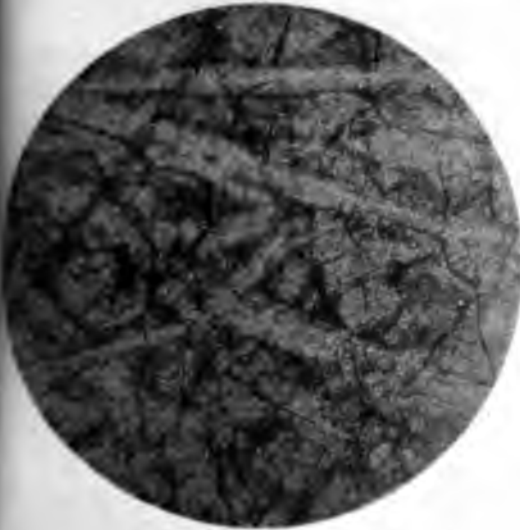


Fig. 1.
80% PbO + 70% PbCl₂.
80 fache Vergrößerung.



Fig. 2.
61,6% PbO + 88,4% PbCl₂,
entsprechend der Verbindung PbCl₂ · 2PbO
80 fache Vergrößerung.



Fig. 3.
64% PbO + 86% PbCl₂.
80 fache Vergrößerung.

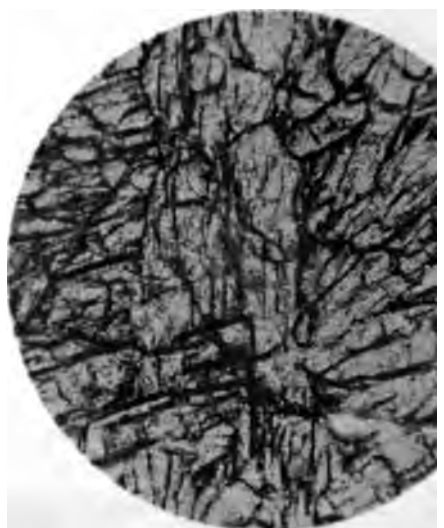


Fig. 4.
68% PbO + 82% PbCl₂.
80 fache Vergrößerung.

OFFICE
OF THE
SECRETARY
OF THE
TREASURY





Fig. 5.
72% PbO + 28% PbCl₂.
30 fache Vergrößerung.

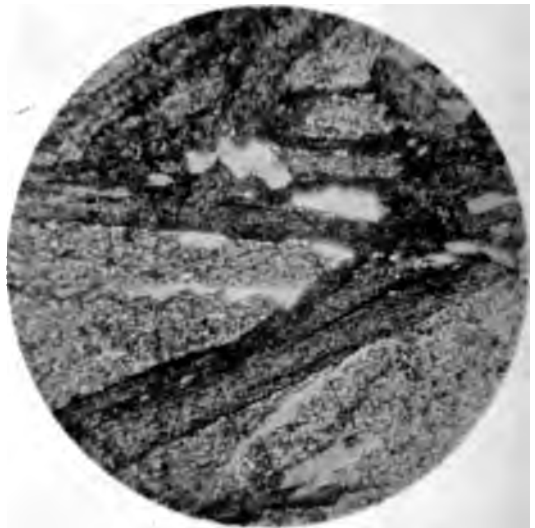


Fig. 6.
78% PbO + 22% PbCl₂.
30 fache Vergrößerung.



Fig. 7.
80% PbO + 20% PbCl₂.
30 fache Vergrößerung.



Fig. 8.
85% PbO + 15% PbCl₂.
30 fache Vergrößerung.



Zink-Antimon-Legierungen.

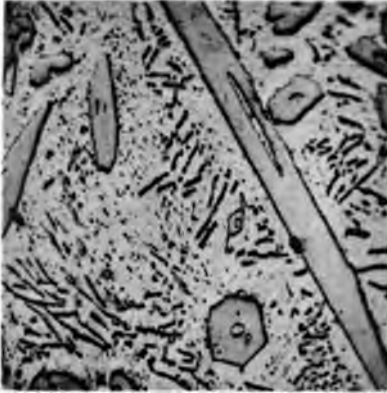


Fig. 1. 6,8 Atomproc. Sb.

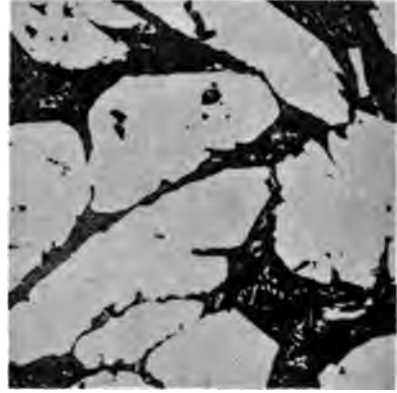


Fig. 2. 26,55 Atomproc. Sb.

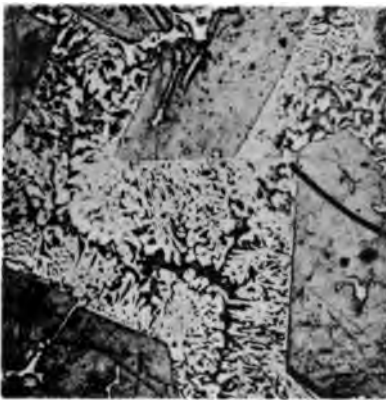


Fig. 3. 55,9 Atomproc. Sb.

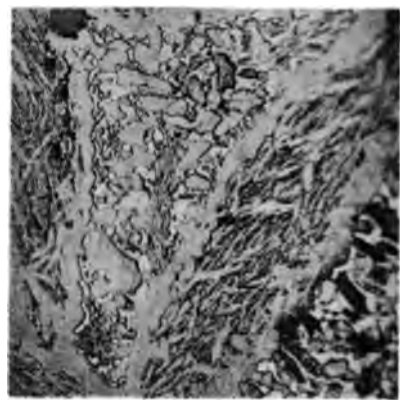


Fig. 4. 55,9 Atomproc. Sb.

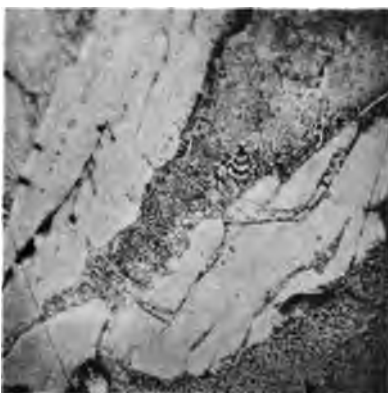


Fig. 5. 55,9 Atomproc. Sb.

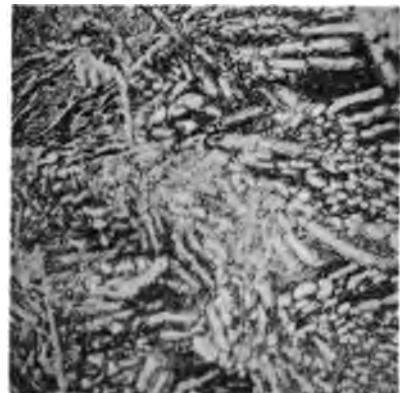


Fig. 6. 62 Atomproc. Sb.



Zink-Antimon-Legierungen.



Fig. 7. 62 Atomproc. Sb.

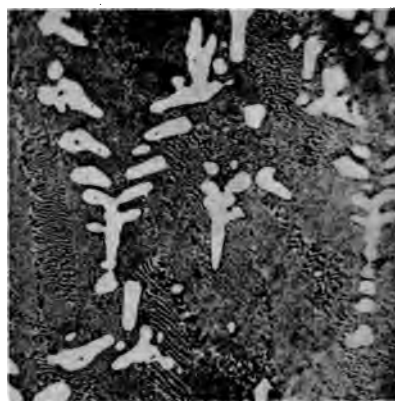


Fig. 8. 66,5 Atomproc. Sb.



Fig. 9. 66,5 Atomproc. Sb.

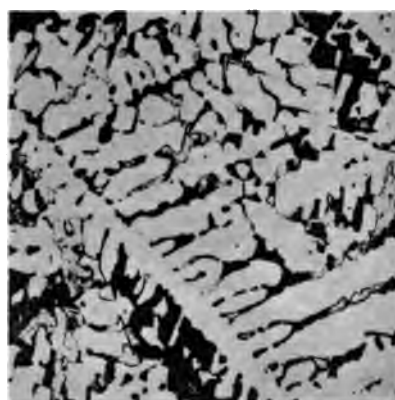


Fig. 10. 75,6 Atomproc. Sb.

1000

Magnesium-Silber-Legierungen.



Fig. 1. 13.4 Atomproc. Ag.

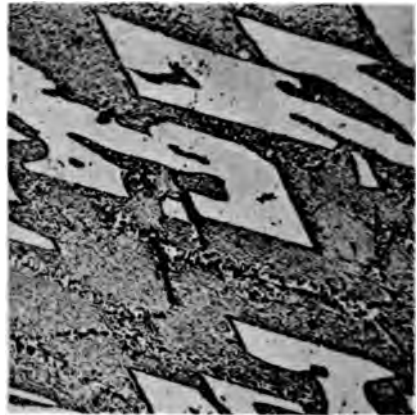


Fig. 2. 18.9 Atomproc. Ag.

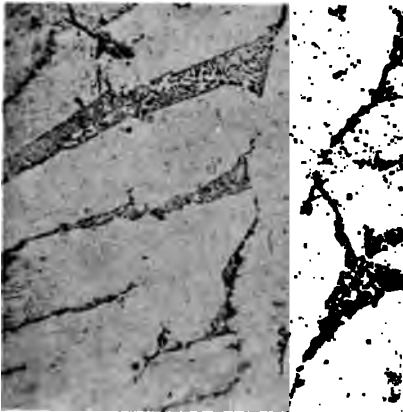


Fig. 3. 21.75 Atomproc. Ag.

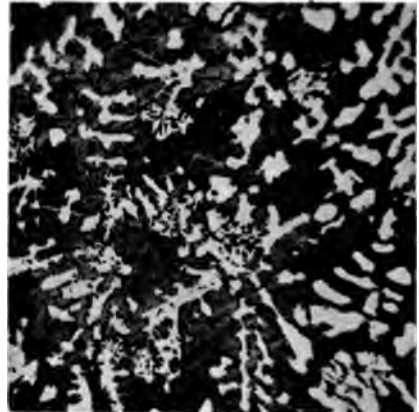


Fig. 4. 29.12 Atomproc. Ag.



Fig. 5. 35.3 Atomproc. Ag.



Fig. 6. 39.5 Atomproc. Ag.

Magnesium-Silber-Legierungen.

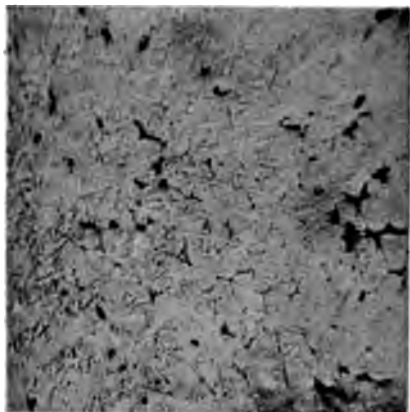


Fig. 7. 49,6 Atomproc. Ag.



Fig. 8. 60,8 Atomproc. Ag.

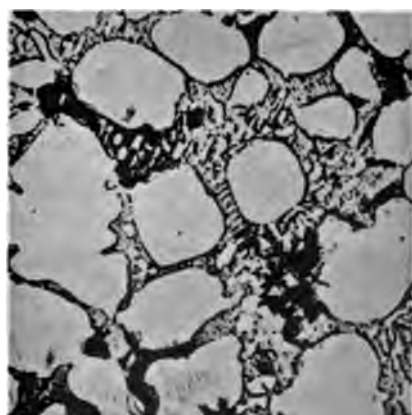
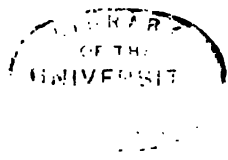


Fig. 9. 68,7 Atomproc. Ag.



Fig. 10. 81,9 Atomproc. Ag.













C036236633



