

und Benzidam genannte als ölige Flüssigkeit beschreibt mit Siedepunkt 200° , schwerer als Wasser und darin unlöslich, mit Säuren weiße, kristallisierbare Salze bildend. Nun war es Fritzsche, welcher im gleichen Band der zitierten russischen Zeitschrift (Seite 352) die Identität dieses Benzidams mit seinem Anilin und dem Crystallin Unverdorbens glaubhaft machte, und damit zum erstenmal das Anilin in Beziehungen zum Benzol brachte. Es muß auffallen, daß auch der von Zinin gefundene Siedepunkt wesentlich zu hoch ist (200° statt 183°), wenn auch nicht so falsch wie der von Fritzsche angegebene. Als Grund dafür mangelhafte Instrumente anzunehmen, ist zwar billig, aber man denkt doch unwillkürlich daran, daß Liebig und Wöhler¹³⁾, allerdings 10 Jahre früher, den Siedepunkt des Benzoylchlorids nicht bestimmen konnten, da sie kein Thermometer besaßen, welches über 130° ging!

Experimentell sicher festgestellt wurde die Gleichheit der bisher unter vier verschiedenen Namen beschriebenen, jedesmal für neu gehaltenen Produkte endlich von A. W. Hofmann in seiner ausgezeichneten Arbeit „Chemische Untersuchung der organischen Basen im Steinkohlenteeröl“¹⁴⁾. Er hatte Gelegenheit, in der Asphaltfabrik von Dr. Sell (der späteren Farbenfabrik Öhler) in Offenbach a.M., 500–600 kg Steinkohlenteeröl mit Salzsäure auszuschütteln und aus der mit Kalkmilch alkalisch gemachten Lösung die Basen abzutreiben. Nach Wiederholung dieser Operation erhielt Hofmann etwa 2 kg eines noch sehr übel riechenden Basengemisches, welches er weiter unter Liebigs Leitung in dessen Laboratorium in Gießen bearbeitete. Verhältnismäßig leicht gelang es ihm, durch fraktionierte Destillation das von ihm nach Runge's Vorschlag Kyanol genannte Anilin vom Leukol (Chinolin) zu trennen und über das oxalsäure Salz in reinen Zustand zu bringen. Er fand zum erstenmal den richtigen Siedepunkt 182° und machte sehr gut mit der Theorie übereinstimmende Analysen. Auch die übrigen Angaben Hofmanns über Löslichkeit, Lichtbrechung, Leitfähigkeit, physiologische Wirkung und analytisches Verhalten des Anilins sind sehr korrekt. Besonders wichtig war der experimentell durchgeführte Nachweis, daß Crystallin, Anilin, Kyanol und Benzidam ganz gleichmäßig die sehr charakteristischen Färbungen sowohl mit Chlorkalk als mit Chromsäure gaben und deshalb unter Berücksichtigung der auch sonst gleichen Eigenschaften als identisch angesehen werden mußten. Der junge Forscher empfahl, den ältesten Namen Crystallin beizubehalten, aber Berzelius bevorzugte in seinem Jahrbuch die Bezeichnung Anilin und diese wurde von da an ganz allgemein angewendet. Hofmann analysierte auch eine Anzahl Anilinsalze und Doppelsalze, untersuchte ferner die Einwirkung von Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure usw. auf Anilin und stellte damit auch die wesentlichsten chemischen Eigenschaften der Verbindung fest, welche in der Folgezeit von allen organischen Körpern vielleicht am genauesten untersucht worden ist. Sprechen die Ergebnisse des damals 25 Jahre alten Hofmann für seine ungewöhnlich große Experimentierkunst, so sind die daran geknüpften kurzen aber interessanten theoretischen Betrachtungen wohl mehr auf Anregung seines Lehrers Liebig zurückzuführen. Dieser hatte in seinem Handwörterbuch¹⁵⁾ als möglich angenommen, daß das von Unverdorbens entdeckte Crystallin „die Amidverbindung eines dem Äthyl ähnlichen Radikals $C_{12}H_{10} + Ad$ darstellt“, was unserer Bezeichnung

$C_6H_5-NH_2$ entspricht. Die Versuche Hofmanns machten diese Annahme noch wahrscheinlicher und dieser selbst sagte deshalb: „Wenn man mit Laurent die Carbonsäure als das Hydrat eines organischen Radikals $C_{12}H_{10}$ (nach heutiger Schreibweise C_6H_5) ansieht, so läßt sich das Kyanol als die Amidverbindung derselben betrachten.“ Zum Beweis suchte Hofmann das Phenol in Anilin überzuführen, was ihm aber nicht gelang; es ist aber bekannt, daß gerade seine späteren ausgezeichneten Arbeiten über die aliphatischen und aromatischen Basen die oben genannte Theorie auf das Vollkommenste bestätigten.

Mit Hofmanns Arbeit kann die Entdeckungsgeschichte des Anilins als abgeschlossen angesehen werden; seine weitere Geschichte ist mit der der Anilinfarbstoffe aufs engste verknüpft. Es sei daran erinnert, daß Perkin 1856 das Mauvein, den ersten verwendbaren Anilinfarbstoff herstellte, dem sich 1859 das prachtvolle Fuchsin von Verguin und weiter eine unabsehbare Reihe synthetischer Farbstoffe anschlossen. Immerhin aber vergingen 65 Jahre, bis durch Heumanns überraschend einfache Indigosynthese (1890) der von Unverdorbens gezeigte Weg vom Indigo zum Anilin auch umgekehrt vom Anilin zum Indigo gangbar wurde. [A. 91.]

Zur Kenntnis des Prozesses der Pyrit-Abröstung.

Von GUSTAV F. HÜTTIG und PAUL LÜRMANN.

Physikalisch-chemische Abteilung des chem. Laboratoriums der Universität Jena.

(Vorgetragen von G. F. Hüttig auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker im Mai 1926 in Kiel.)

(Eingeg. 9. April 1926.)

1. Bei dem Prozeß der Abröstung des Pyrits verbleibt bekanntlich ein Anteil des Schwefels (durchschnittlich etwa 3–6% des ursprünglichen Gesamtschwefels) als unverwerteter und für die Weiterverarbeitung des zurückbleibenden Eisenoxydes sehr schädlicher Bestandteil im Röstgut zurück. Da die Menge dieses zurückbleibenden Schwefels im hohen Maße von der mechanischen Beschaffenheit des Kiesel vor und während des Prozesses abhängig ist, so wird der Praktiker im allgemeinen dazu neigen, diese Erscheinung auf mechanische Einschlüsse von Eisensulfiden zurückzuführen, die während des Röstprozesses der Einwirkung der Röstgase entgehen. Der Wissenschaftler wird hierin insofern zustimmen, als sich mit Hilfe der sich auf die stöchiometrischen Gesetze stützenden Phasenregel das ständige Vorhandensein mindestens zweier solcher Phasen (Fe_2O_3 und etwa FeS) im Gleichgewichtszustande nicht erklären läßt, also eine durch mechanische Hemmungen behinderte Einstellung glaubhaft erscheint. (Literatur: Abschn. 14 A.)

2. Langjährige Experimentaluntersuchungen auf anscheinend diesem Problem zunächst ganz fern liegenden Gebieten führten mich auch zu zahlreichen Beobachtungen über das Verhalten solcher unverhältnismäßig fest gebundener und schwer entfernbarer Rückstände. Wenn aus einem Stoff etwa von der Zusammensetzung AB (z. B. FeS oder $FeO \cdot SO_3$) die eine Komponente B durch ein Überführen in die Gasphase entfernt werden soll (z. B. $FeS \rightarrow Fe[\text{fest}] + S[\text{gasf.}]$ oder $FeS + O_2 \rightarrow Fe_2O_3[\text{fest}] + SO_2[\text{gasf.}]$ oder $FeO \cdot SO_3 \rightarrow FeO[\text{fest}] + SO_3[\text{gasf.}]$) und wenn der Vorgang im Prinzip durch das Schema $AB[\text{fest}] \rightarrow A[\text{fest}] + B[\text{gasf.}]$ darstellbar ist (wobei B im freien oder chemisch gebundenen Zustand in die Gasphase übergehen möge), so zeigt es sich, daß sehr häufig die letzten zu entfernenden Anteile von B viel fester gebunden sind, als die übrigen. Dies muß verständlich bleiben, wenn man die die stöchiometrischen Verhältnisse darstellende Reaktionsgleichung streng anwendet, da ja dann

¹³⁾ Ann. 3, 253 [1832].

¹⁴⁾ Ann. 47, 37 [1843].

¹⁵⁾ Band I, 699 [1842].

nicht einzusehen ist, warum in dem sich zuletzt zersetzenden AB das B an A fester als vorher gebunden sein soll, lediglich deshalb, weil sich schon früher von dem in der Umgebung liegenden AB etwas zersetzt hat. Macht man sich von den tatsächlich zur Beobachtung gelangenden Vorgängen ein Bild, indem man z. B. die jeweils noch unzersetzte Menge (etwa ausgedrückt in Molen) auf der Ordinatenachse aufträgt und jedesmal die zugehörige Festigkeit der Bindung der beiden Komponenten (also diejenige Bindungsfestigkeit, die bei dieser Zusammensetzung bei dem Entfernen eines kleinen Anteiles der Komponente B gelöst werden muß) auf der Abszissenachse aufträgt, so ergibt sich das in Fig. 1 gezeichnete Bild. Diese Bindungsfestigkeit wird am besten gemessen durch die Zersetzungstemperatur bei stets gleichbleibendem Druck, da auf diese Weise Größen resultieren, die dem definitionsgemäßen Begriff der Größe der chemischen Affinität proportional sind.

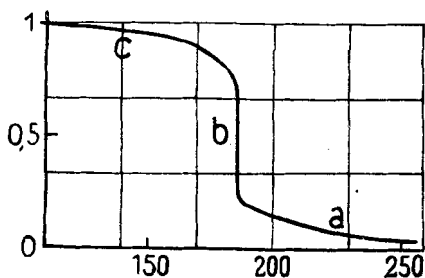


Fig. 1.

Diese Figur stellt das spezielle Beispiel der gelben Wolframsäure dar.

Dieses ist in den letzten 15 Jahren an einer bereits recht großen Anzahl von — im übrigen untereinander chemisch recht verschiedenartigen — Verbindungen festgestellt worden^{19 20}). Das plötzliche kontinuierliche Ansteigen der Bindungsfestigkeit (bei a in der Fig. 1) erfolgt im allgemeinen, wenn etwa 80—90 % der ursprünglich vorhandenen Substanz zersetzt sind. Nebenbei sei auf das, namentlich bei den Lithiumhalogenid-Hydraten sehr gut veranschaulichte Ergebnis aufmerksam gemacht²⁰), wo gezeigt werden kann, daß zwischen dieser zu besprechenden Art der Bindung und der Bindung in einer neuen im Abbau entstehenden echten, stöchiometrisch chemischen Verbindung nur ein kontinuierlich-gradueller und kein sprunghafter Unterschied besteht. Nebenbei sei auch darauf hingewiesen, daß ebenso wie die letzten Anteile (a) eine Unregelmäßigkeit aufweisen, dies auch die ersten zu zersetzenden Anteile (c) tun, indem sie gegenüber der konstanten Bindungsfestigkeit des Hauptanteiles (b) einen geringen Wert aufweisen²¹). Daß die festere Bindung der letzten Anteile nicht durch mechanische Einflüsse vorgefäuscht sein kann, wurde auf verschiedenen Wegen bereits in den einzelnen bisher untersuchten Fällen nachgewiesen. Es liegt hier vielmehr ein einheitlicher homogener Körper vor, dessen Zusammensetzung sich bei wei-

terem Entzug von B kontinuierlich von einer Zusammensetzung AB_x gegen die vollkommen B-freie reine Komponente A bewegt. In diesem Sinne ist man definitionsgemäß berechtigt, die zwischen AB_x und dem reinen A liegende kontinuierliche Reihe, als eine Reihe fester Lösungen anzusprechen. Eingehende Untersuchungen solcher Fälle haben gezeigt, daß im idealen Grenzfall die Verhältnisse so liegen, daß die Komponente B in dem Gitter der Komponente A frei beweglich ist¹⁹) und daß die Zersetzungstemperatur um so mehr steigt, je mehr die Konzentration der Komponente B innerhalb der Komponente A fällt. Auf der Grundlage der osmotischen Gesetze hat sich dann eine Gleichung aufstellen lassen, die ein solches Verhalten mit guter Näherung und in weiten Grenzen wiedergibt. (Vgl. Abschn. 10; Literatur: Abschn. 14 C.).

3. Im nachfolgenden soll nun gezeigt werden, daß die letzten Anteile des aus dem Pyrit zu entfernenden Schwefels in der in Abschnitt 2 allgemein gekennzeichneten Art gebunden sind, und daß sich die unter den verschiedenartigsten Verhältnissen geleiteten Abröstungsvorgänge stets durch die durch den obigen Vorstellungskreis bedingten Gesetzmäßigkeiten darstellen lassen. Hierzu war es notwendig, die Gleichgewichtseinstellung zwischen Pyrit und einem Gasgemisch von Schwefeldioxyd—Sauerstoff—Schwefeltrioxyd in verschiedenen Mischungsverhältnissen experimentell festzulegen. Ebenso mußte geprüft werden, ob dieselben Einstellungen auch „von der anderen Seite“ aus erfolgen, d. h. ob man zu den gleichen Bodenkörpern gelangt, wenn man statt von Pyrit von reinem Eisenoxyd ausgeht. Da eine solche Reversibilität (vgl. Abschn. 8) in den zur Untersuchung stehenden Gebieten vollkommen war, so kann schon hier gesagt werden, daß die Annahme, daß die letzten Reste des Schwefels auf einen gehemmten Reaktionsverlauf zurückzuführen sind, aus der weiteren Diskussion ausscheidet. Bei unseren Versuchen wurde im allgemeinen die Temperatur von 700 ° gewählt.

4. Zur Untersuchung gelangte Reichmannsdorfer Pyrit. Dieser bei 100° getrocknete Pyrit hatte folgende Zusammensetzung: 1,96% Unlösliches, bestehend aus 0,19% Glühverlust, 0,15% TiO_2 , 1,62% SiO_2 . — Ferner 50,15% S, 44,94% Fe, 0,006% Cu, 0,01% Ni, 0,03% Co, 0,05% Mn, 1,10% CaO, 0,30% MgO, 0,0125% As, Spur Zn. Der Rest war Sauerstoff, Hydratwasser und Kohlensäure. — Diese Analyse ist von dem Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rh. (Badische Anilin- und Soda-Fabrik) kontrolliert worden, wofür wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aussprechen möchten.

5. Etwa 3—5 g des möglichst weitgehend gepulverten Pyrites wurden in ein Schiffchen eingewogen. Das von uns verwendete Schiffchen bestand aus durchsichtigem geschmolzenen Quarz und hatte die in Fig. 2 gezeichnete Form²²). Diese Form schließt die Möglichkeit eines Verstäubens des Pulvers im Gasstrom völlig aus, ohne die Zirkulation des Gases zu behindern. Ihre Verwendung scheint uns allgemein für die Behandlung von feinpulvrigen Substanzen im Gasstrom empfehlenswert zu sein. Das Schiffchen wurde in die Mitte eines Heraeus-Ofens H (vgl. Fig. 3) gebracht und in einem aus den

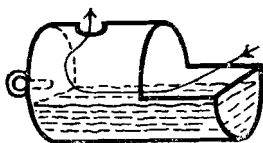


Fig. 2.

$\frac{1}{2}$ natürlicher Größe.

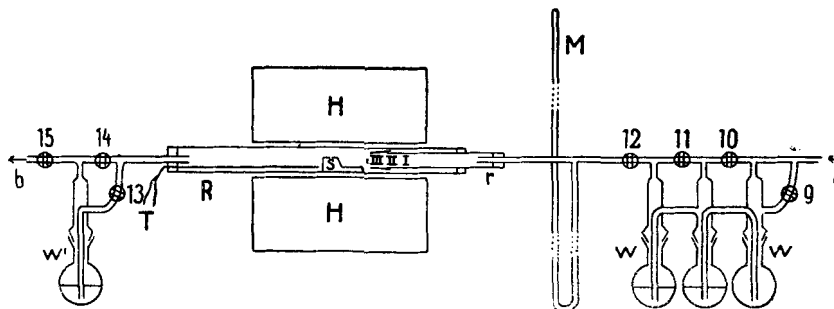


Fig. 3.

Etwa $\frac{1}{10}$ natürlicher Größe.

beiden Komponenten Schwefeldioxyd und Sauerstoff gemischten Gasstrom auf 700° erhitzt, wobei die Temperatur mit dem Thermoelement T gemessen wurde. Die genaue Mischung erfolgte in dem in Abschnitt 5 beschriebenen Apparat, der an der Stelle a (vgl. Fig. 3 und 4) an die in Fig. 3 gezeichnete Versuchsanordnung angeschmolzen wurde. Vor dem Durchleiten des Gasstromes wurde die ganze Apparatur durch Ansetzen der Mündung b an ein Vakuum vollständig evakuiert, da sich auf diese Weise die Luft viel rascher und vollständiger verreiben läßt, als wenn man eine allmähliche Verdrängung durch das Schwefeldioxyd-Sauerstoff-Gemisch vornimmt. Während des Evakuierens sind sämtliche in der Fig. 3 gezeichneten Hähne (alle Hähne sind mit laufenden Nummern bezeichnet) geöffnet; ebenso sind die Hähne 1 und 2 der Fig. 4 geöffnet, die übrigen geschlossen. Der Verlauf des Evakuierens kann auf dem Manometer M verfolgt werden. Hierauf werden die Hähne 10, 11 und 14 geschlossen und man läßt nun das Gasgemisch von a aus durch die Apparatur hindurchtreten. Die vorgelegten Waschflaschen w w sind mit 96 % iger Schwefelsäure gefüllt. Die von dem Gasstrom zuerst zu passierende Waschflasche enthält keine Flüssigkeit, sondern hat lediglich die Aufgabe ein Zurücksteigen der Flüssigkeit aus den beiden anderen Waschflaschen in den Gasmischungsapparat zu verhindern, für den Fall, daß dort versehentlich ein Unterdruck erzeugt wurde. Aus dem Waschflaschensystem tritt das Gas zunächst in das schmalere Porzellanrohr r, in welchem es der Reihe nach in dichter Packung befindliches feinpulvriges Quarz (I.), Eisenoxyd (II.) und Platin-Asbest (III.) durchstreicht. Das linke Rohrende wird durch einen Goochtiiegel abgeschlossen, der mit Asbestpapier und Wasserglas an das Porzellanrohr angekittet ist und aus dessen Boden das Gas unmittelbar in das Schiffchen S tritt, um dann auf seinem weiteren Wege durch den Hahn 13, die Waschflasche w' und den Hahn 15 die Apparatur zu verlassen. Das eigentliche Erhitzen bei 700° im Gasstrom erfolgte dann während der Dauer von zwei Stunden; wir haben uns überzeugt, daß diese Zeit zur Erreichung der Gewichtskonstanz des Schiffchens reichlich bemessen ist. Nach Beendigung des Versuches erfolgte das Abkühlen möglichst rasch in dem gleichen Gasstrom. In den zwei Stunden gingen etwa 10–12 l Gas durch den Gasleitungsquerschnitt.

6. Laboratoriums-Apparat zur Erzeugung eines kontinuierlichen Gasstromes, bestehend aus einem Gasgemisch von konstantem Mischungsverhältnis²²⁾. Bei unserer Anordnung war es notwendig, ein Gemenge von Schwefeldioxyd und Sauerstoff von genau bekanntem Mischungsverhältnis in relativ großen Mengen kontinuierlich durch die Apparatur hindurchzusenden. Eine einmalige Mischung in einem großen Gasometer scheidet aus, da als Sperrflüssigkeit Wasser nicht in Betracht kommt und auch so große Mengen Quecksilber im allgemeinen weder zur Verfügung stehen, noch bequem gehandhabt werden können. Das Mischen durch Zusammenströmen der Gasströme beider Komponenten von bekannter Strömungsgeschwindigkeit dürfte nur eine mäßige Genauigkeit verbürgen und die Anschaffungskosten der Anordnung sind hoch. Nachfolgend ist die Anordnung beschrieben, wie sie sich nach mehrfachen Veränderungen bei uns als sehr gut brauchbar erwiesen hat und wie sie für ähnliche Zwecke empfohlen werden kann.

Im Prinzip handelt es sich um zwei in Kubikzentimeter geteilte Gasbüretten, die so miteinander verbunden sind, daß stets in die eine das zu mischende und dem Volumen nach zu messende Gas einströmt und daß durch den dabei erzeugten Druck aus der anderen Bürette das dort fertige Gasgemisch in die Apparatur gedrückt wird.

Die Einzelheiten dieser Versuchsanordnung sind dem in Fig. 4 gezeichneten Schema zu entnehmen. Hierbei ist der eine Teil (derjenige oberhalb der punktierten Unterbrechung) in der Ansicht, der untere Teil in der Aufsicht gezeichnet. Die Glashähne sind wieder mit Zahlen bezeichnet. B₁ ist z. B. die Bombe mit Sauerstoff, B₂ die mit Schwefeldioxyd. U bedeuten die U-Röhren, die der Gasstrom zwecks Reinigung zu

passieren hat, f sind Glasfedern zwecks Erhöhung der Elastizität, g sind eingeschmolzene poröse Glasfilter²³⁾, die zwar die Gase leicht hindurchlassen, hingegen im Falle eines (unbeabsichtigten) Unterdruckes in den den Bomben zugewandten Teilen ein Zurückschlagen des Quecksilbers verhindern.

Die Handhabung dieses Apparates geht etwa folgendermaßen vor sich: Vor der allerersten Benutzung öffnet man alle Hähne und läßt zum Zwecke der Luftverreibung aus den Leitungsröhren aus beiden Bomben Gas durch die ganze Apparatur treten. Dann schließt man beide Bomben und die

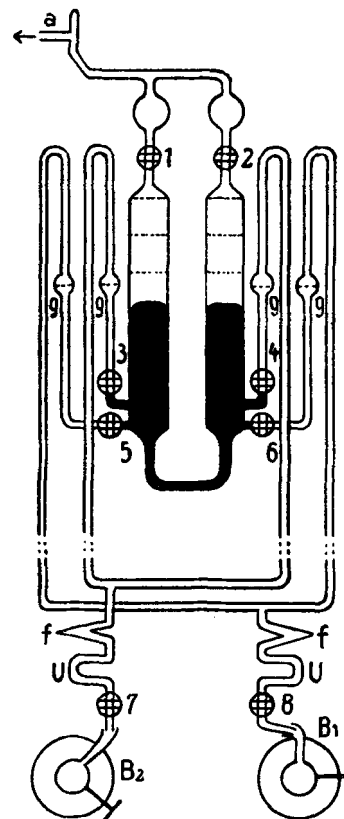


Fig. 4.
Etwa $\frac{1}{10}$ natürlicher Größe.

Hähne 2, 3, 4, 5 und 7. Nun läßt man aus der Bombe B₁ durch die offenen Hähne 8 und 6 Gas in den rechten Raum perlen, wodurch sich das Quecksilberniveau rechts senkt und links hebt. Hat die linke Quecksilberkuppe den Hahn 1 erreicht, so wird dieser und ebenso Hahn 6 geschlossen, hingegen Hahn 5 geöffnet und man läßt dann aus der Bombe B₁ auf dem Wege über die Hähne 8 und 5 das Gas solange durchperlen, bis es im linken Teil ein bestimmtes Volumen v_1 bei dem Drucke p_1 einnimmt. Dieses Volumen v_1 ist an einer auf der Bürette eingezähten cm-Teilung (Nullpunkt bei dem Hahn 1 bzw. Hahn 2) direkt ablesbar. Zwecks Feststellung des Druckes ist eine cm-Teilung auf dem dahinter befindlichen Brett angebracht, die die Differenz der Quecksilberhöhen links und rechts abzulesen gestattet. (Sind beide Kuppen in gleicher Höhe, dann ist $p_1 =$ dem äußeren Luftdruck, bzw. dem auf Manometer M ablesbaren Druck; bei exakter Messung Stand der Flüssigkeiten in Waschflaschen berücksichtigen!) Hierauf schließt man den Hahn 5, öffnet die Hähne 7 und 3 und läßt aus der Bombe B₂ Schwefeldioxyd so lange links zuströmen bis das Quecksilber rechts den Hahn 2 berührt, bei welcher Stellung das links abgelesene Gesamt-Volumen v_2 und der zugehörige Druck p_2 betragen möge. In der Gasmischung im linken Teile sind nun die Vol.-% Sauerstoff $= 100 \cdot (p_1 p_1) : (v_2 p_2)$. Nun ist der Apparat für den eigentlichen Gebrauch fertig.

Schließt man jetzt die Hähne 2 und 3 und öffnet die Hähne 1 und 6 und stellt man jetzt in dem rechten Teil erst durch Herausströmen des Gases aus der Bombe B₁, dann aus der Bombe B₂ in der rechten Bürette dasselbe Mischungsverhältnis her, wie es früher in der linken Bürette erfolgte, so

Tabelle 1.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.
Nr.	Volumpro- zente O ₂ im ur- sprügl. Gemisch	Partialdrucke in mm über dem Pyrit bei 700°			Die durch Analyse ermittelte prozentuale Zusammensetzung des Röstgutes				Stöchiometrisches Verhältnis im Röstgut			$\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$ $\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$ + FeS	
		PO ₂	PSO ₂	PSO ₃	Fe	O	S	Rest	Fe	O	S (= FeS)		
1a	100	760	0	0	67,32	27,73	0,52	4,43	1	1,44	0,013	0,960	0,973
2a	94	718	12	30	67,42	27,74	0,57	4,58	1	1,42	0,015	0,947	0,962
3a	88	675	20	65	66,61	27,68	1,28	4,43	1	1,45	0,033	0,967	1,000
4a	72,5	535	70	155	66,27	27,71	1,51	4,51	1	1,46	0,040	0,971	1,010
5a	63,4	450	100	210	65,20	28,00	2,36	4,44	1	1,50	0,063	1,00	1,063
6a	49	305	175	280	66,00	26,23	3,27	4,50	1	1,388	0,086	0,925	1,01
7a	36	160	265	335	65,04	26,82	3,71	4,43	1	1,44	0,10	0,960	1,06
8a	24,4	75	380	305	63,62	28,19	3,86	4,33	1	1,42	0,095	0,947	1,04
9a	9,8	10	595	155	62,77	6,76	26,23	4,24	1	0,372	0,728	0,248	0,976
10a	0	0	760	0	59,74	6,19	30,00	4,07	1	0,389	0,894	0,259	1,15
1b	94	718	12	30	70,25	28,91	0,84	—	1	1,51	0,021	1,006	1,027
2b	68	495	85	180	69,88	27,92	2,20	—	1	1,63	0,046	1,08	1,126
3b	12,7	20	550	190	68,32	27,71	3,92	—	1	1,67	0,10	1,11	1,12
4b	9,8	10	595	155	68,37	7,36	24,27	—	1	0,78	0,69	0,518	1,21

wird in dem Maße als man die Gase in die rechte Burette strömen läßt, das definierte Gasgemisch auf der linken Seite durch den Hahn 1 hindurch in die Apparatur gedrückt. Mischung oder Entleerung wird abwechselnd links und rechts vorgenommen, wobei bei a ein kontinuierlicher Gasstrom entweicht.

Das Volumen v_2 betrug bei uns 330 ccm; wir haben uns ein Diagramm angefertigt, das sofort aus den v_1 -Werten die Prozente Sauerstoff und umgekehrt abzulesen gestattete. Eine chemische Vereinigung der beiden Gaskomponenten und damit eine nicht berücksichtigte Volumenkonzentration kommt bei der Mischung bei Zimmertemperatur nicht in Betracht.

7. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen sind der vorstehenden Tabelle (Nr. 1a—10a) zu entnehmen. Die in den Kolonnen III, IV und V angegebenen Partialdrucke sind die Gleichgewichtsdrucke, wie sie sich aus dem ursprünglichen Mischungsverhältnis auf Grund der von M. Bodenstein und W. Pohl¹⁷⁾ angegebenen Gleichgewichtskonstante für 700° ($K_c=1,9 \cdot 10^{-3}$, daraus $K_{p[\text{mm}]} = \frac{[(\text{PSO}_2)_{\text{mm}}]^2 \cdot (\text{PO}_2)_{\text{mm}}}{[(\text{PSO}_3)_{\text{mm}}]^2} = 115,3$) berechnen. Diese Berechnung ist keineswegs einfach und trivial, da aber hier lediglich die Resultate interessieren, möge der Gang der Berechnung weggelassen werden. Die PSO_3 -Drucke erreichen ein Maximum von $\text{PSO}_3 = 340$ mm etwa bei einer Zusammensetzung von 34 Vol.-% O₂ im ursprünglichen nicht katalysierten Gemisch.

Trägt man auf der Abszissenachse die Prozente O₂ des ursprünglichen Gasgemisches auf (Kolonne II), und auf der Ordinatenachse die Anzahl Gramm-Atome Schwefel, die in dem Bodenkörper auf je 1 Gramm-Atom Eisen verblieben sind, so ergibt sich die in der Fig. 5 gezeichnete Kurve S₁ (voll ausgezogen).

Man sieht, daß der Schwefelgehalt bei fallender Konzentration des Sauerstoffes im ursprünglichen Gasgemisch von einem sehr kleinen Wert bei 100 % Sauerstoff sehr langsam und kontinuierlich bis auf etwa 0,1 Gramm-Atom ansteigt, um dann plötzlich viel rascher anzuwachsen, wenn die Sauerstoff-Konzentration etwa unterhalb des Wertes von 20 % im ursprünglichen Gasgemisch gesunken ist.

8. Zur Beurteilung dieser Ergebnisse ist es von durchaus entscheidender Bedeutung zu wissen, ob die durch Analyse festgelegten Zusammensetzungen des Röstgutes Gleichgewichtszuständen mit den darüber befindlichen Gasen entsprechen, oder ob es sich um Zufallsergebnisse handelt, die durch mehr oder minder unvollständig verlaufende Reaktionen zustande kommen. Zu diesem Zwecke

war es notwendig, die Reversibilität des Prozesses zu untersuchen, d. h. es mußte also an Stelle von Pyrit reines Eisenoxyd als Ausgangsmaterial genommen und experi-

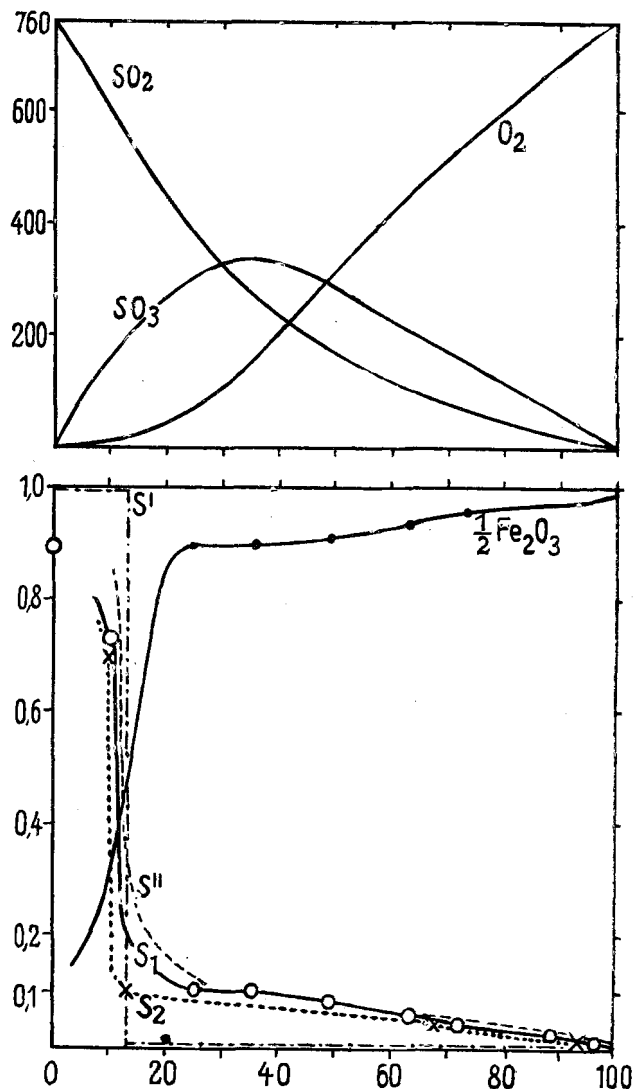


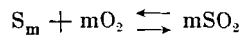
Fig. 5.
In dem oberen Teil der Figur sind auf der Ordinatenachse die Partialdrucke [mm] eingezeichnet, die das auf der Abszissenachse abzulesende ursprüngliche Gasgemisch nach seiner Einstellung auf das Gleichgewicht hat.

mentell festgestellt werden, inwieweit sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers bei sonst durchaus gleichartiger Behandlung den auf dem früheren Wege erhaltenen Zusammensetzungen angleicht. Diese Ergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle 1, unter den Nummern 1b—4b aufgenommen und die graphische Darstellung der Schwefelgehalte ist in derselben Weise wie früher (vgl. Abschn. 7) in der Fig. 5 als Kurve S_2 (punktirt) aufgenommen. Man sieht, daß S_1 und S_2 weitgehend identisch sind.

Demnach ist die von uns jeweils bestimmte Zusammensetzung der Bodenkörper als ein durch das thermodynamische Gleichgewicht mit den darüberliegenden Gasen bedingter Zustand anzusprechen.

9. Die nächste Frage, die beantwortet werden muß, ist die, ob der mit den Gasen im Gleichgewicht stehende Bodenkörper (also bei 700°) eine einzige homogene Phase oder eine Mischung von zwei oder mehreren Phasen darstellt.

Hat bei einem bestimmten Gleichgewichtszustande der Schwefel des Bodenkörpers den Dampfdruck p_s , so muß dieser Dampfdruck in der Gasphase enthalten sein und sich nach der Reaktionsgleichung



auch mit dem Sauerstoff in der Gasphase in das Gleichgewicht setzen. Für ein solches Gleichgewicht muß ferner gelten:

$$p_s \cdot \left[\frac{p_{O_2}}{p_{SO_2}} \right]^m = \text{konstant} = k_3 \quad (1a)$$

$$\text{bzw. } p_s = k_3 \left[\frac{p_{SO_2}}{p_{O_2}} \right]^m \quad (1b)$$

was z. B. auch gleichbedeutend ist mit

$$\lg p_s = \lg k_3 + m \cdot \lg \frac{p_{SO_2}}{p_{O_2}} \quad (1c)$$

Nehmen wir den Fall an, daß vom FeS ausgegangen worden sei (da die erste Stufe der Entschwefelung von FeS₂ zu FeS hier nicht interessiert) und daß dieses FeS bei der konstanten Untersuchungstemperatur einen Schwefeldampfdruck hat, der für den ersten zum Abbau gelangenden Anteil ebenso groß ist wie für die letzten Anteile, nämlich = p_s und legen wir darüber unser Gasgemisch von bestimmter unveränderlicher Zusammensetzung (also von gegebenem Verhältnis $p_{SO_2} : p_{O_2}$), so wird, falls der Ausdruck $k_3 : [p_{SO_2} : p_{O_2}]^m > p_s$ ist, der Schwefelgehalt des Bodenkörpers unverändert bleiben; er wird hingegen vollständig entfernt werden, wenn dieser Ausdruck $< p_s$ ist, und es werden schließlich zwei Phasen jede von bestimmter konstanter stöchiometrischer Zusammensetzung nebeneinander bestehen können, wenn dieser Ausdruck = p_s ist. Wenn also die obigen Voraussetzungen Geltung hätten, so müßten die experimentell ermittelten Werte auf einer Kurve liegen, die den Charakter der in Fig. 5 gezeichneten Kurve S' (strichpunktirt) hätte, und zwar würde der Vertikalabfall bei derjenigen prozentualen Zusammensetzung erfolgen, bei der dann nach Einstellung des Gleichgewichtes der Ausdruck $k_3 : [p_{SO_2} : p_{O_2}]^m = p_s$ wird. — Die experimentellen Ergebnisse stehen hierzu, zu allermindest was die mit der Mischung zwischen 20—100% angestellten Versuche anbelangt, im schroffen Widerspruch.

Demnach haben zumindest die letzten Anteile des im Pyrit enthaltenen Schwefels einen mit steigender Entschwefelung kontinuierlich ansteigenden Schwefelersetzungsdruck, was im Gleichgewichtszustande der Existenz von homogenen Phasen mit kontinuierlich gegen

Null veränderbarem Schwefelgehalt entspricht. (Vgl. Fig. 1, Abschn. 2.)

Nebenbei sei bemerkt, daß man die Überlegung wie sie oben in bezug auf den Schwefelgehalt erfolgt ist in sinngemäßer Weise auch mit dem Sauerstoffgehalt ausführen kann, was aber — da doch dieselben Gleichungen die Grundlage abgeben — zu den prinzipiell gleichen Ergebnissen führen muß.

10. Die weitere Frage, die dann zu beantworten ist, ist die, inwieweit die bisher gewonnenen Ergebnisse zu einer rationellen quantitativen Beschreibung des tatsächlichen Verhaltens führen, also welche Zustandsgleichung hier gültig ist und welche naturwissenschaftliche Bedeutung ihren Konstanten zukommt. Für eine große Anzahl von Fällen hat sich für Systeme von der Charakteristik wie das vorliegende eine Zustandsgleichung von der Form

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{k}{n} \quad (2a)$$

praktisch bewährt und konnte auch theoretisch begründet werden¹⁹⁾. Für den hier behandelten Fall würde p_0 den Dampfdruck des reinen Schwefels bei 700°, $p = p_s$ den Dampfdruck (des Schwefels) einer homogenen Phase bei 700° bedeuten, in der auf 1 Gramm-Atom Eisen, n Gramm-Atome Schwefel enthalten sind, während wir k hypothesenfrei als eine individuelle Konstante des Systems bezeichnen wollen. Setzen wir $(k : 2,303) = k_2$, ferner — da p_0 bei der konstanten Versuchstemperatur von 700° ebenfalls eine Konstante ist $p_0 = k_1$, so kann man Gleichung (2a) auf die nachfolgende Gleichung bringen, in der die natürlichen Logarithmen durch Briggsche Logarithmen ersetzt sind:

$$\lg p_s = \lg k_1 - \frac{k_2}{n} \quad (2b)$$

Vereinigt man Gleichung (1c) und Gleichung (2b) durch Eliminierung von $\lg p_s$, so ergibt sich:

$$\frac{1}{n} = \frac{\lg k_1 - \lg k_3}{k_2} - \frac{m}{k_2} \lg \frac{p_{SO_2}}{p_{O_2}} \quad (3a)$$

Faßt man die Konstanten zusammen, indem man

$$\frac{\lg k_1 - \lg k_3}{k_2} = K_1 \text{ und } -\frac{m}{k_2} = K_2$$

setzt, so resultiert

$$\frac{1}{n} = K_1 + K_2 \cdot \lg \frac{p_{SO_2}}{p_{O_2}} \quad (3b)$$

Für die numerischen Werte der Konstanten k_1 , k_2 , k_3 und m ist es heute noch schwerer einigermaßen exakte Angaben vorzunehmen und dies um so mehr, als die Konstante k_2 noch durchweg den Charakter einer von Fall zu Fall empirisch zu ermittelnden Größe hat. Als Kriterium für die Brauchbarkeit der entwickelten Grundlage ergibt sich demnach die Forderung, daß die experimentellen Ergebnisse sich durch eine Gleichung von der Form und den Abhängigkeiten der Gleichung (3b) darstellen lassen. Setzt man für $K_1 = 13,0$, für $K_2 = -6,66$ (ein Zahlenverhältnis, das auch aus den Konstanten k_1 und k_3 etwa so abgeschätzt werden kann), so ergibt sich die Beziehung

$$\frac{1}{n} = 13,0 - 6,66 \lg \frac{p_{SO_2}}{p_{O_2}} \quad (4b)$$

welche Gleichung die experimentell ermittelten Daten weitgehend richtig wiedergibt. In der Fig. 5 ist die graphische Darstellung dieser Gleichung als Kurve S'' (gestrichelt) eingetragen, welche Kurve sich der experimentell beobachteten eng anschmiegt. — Hierzu sei noch bemerkt, daß stärkere numerische Veränderungen in den Werten K_1 und K_2 nur relativ geringe Veränderungen in dem uns vor allem interessierenden rechten Teil des Kurvenastes bedingen. (Vgl. auch die Literatur, Abschn. 14 B.)

11. Es fällt auf, daß diese Grundlage das Verhalten des Schwefels bis zu einer Konzentration von 0,8 Gramm-Atomen S (bezogen auf 1 Gramm-Atom Fe) wiedergibt, also in Konzentrationen hinaufreicht, wo auf eine Anwendbarkeit unserer Grundlagen kaum mehr zu rechnen war. Erst die Forderung nach der stöchiometrischen Grenze FeS bereitet dieser Gesetzmäßigkeit ein Ende. Gelegentlich von Vortragsdiskussionen ist schon an der Gleichung (2a) in der Anwendung auf andere Fälle tadelnd vermerkt worden, daß sie über ein größeres Gebiet Gültigkeit hat, als ihr von Rechts wegen eigentlich zukommen würde, und ein solcher Fall scheint auch hier vorzuliegen. Ob man also den experimentell bestimmten steilen, aber doch von einer Vertikalen deutlich abweichenden Abfall in der Gegend zwischen 20 % und 30 % als ein Gebiet annehmen soll, in welchem zwei feste Phasen nebeneinander im Gleichgewicht sind, muß daher zumindest als recht zweifelhaft erscheinen, wenn wir auch glauben, daß eine endgültige Entscheidung erst getroffen werden kann, wenn die Größen k_1 und vor allem k_3 mit hinreichender Genauigkeit angegeben werden können. Es erscheint vielmehr die Auffassung gerechtfertigt, daß zwischen dem Schwefel und dem Sauerstoff um das Eisen ein zu einem innerhalb der festen Phase liegenden statistischen Gleichgewicht führender Konkurrenzkampf entsteht, der sich je nach den darauf lastenden Partialdrücken verschieben läßt. Für diese Auffassung sprechen auch unsere Analysenergebnisse: Die Rechnung geht in allen Gebieten fast restlos auf, wenn man den Schwefel als FeS (Kolonne XII der Tabelle 1) und den Sauerstoff als Fe_2O_3 (Kolonne XIII) in Ansatz bringt. (Die graphische Darstellung ist in Fig. 5 als Kurve „ $\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ “ eingezeichnet, während die entsprechende Kurve „FeS“ mit der Kurve S_1 identisch sein muß.) Es ist nämlich bezogen auf 1 Gramm-Atom Fe die Summe $\text{FeS} + \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ fast in allen Gebieten innerhalb des Versuchsfehlers = 1 (vgl. Kolonne XIV), so daß für die Annahme, daß bei diesen Temperaturen ein Teil des Fe von SO_4 beansprucht wird, keine experimentelle Grundlage besitzt. In kinetischer Deutung würde dies besagen, daß ein Zusammenstoß zwischen den Atomen des Sauerstoffes und des Schwefels nur sehr selten bzw. von wenig dauerhaftem Erfolg so stattfindet, daß es zu einer nennenswerteren Sulfatbildung kommen könnte. — Auch diese aus unseren Experimentalergebnissen wohl eindeutige Folgerung führt zwangsläufig zur Anschauung, daß bei allen untersuchten Bodenkörpern (also auch bei denen mit hohem Schwefelgehalt) bei 700° lediglich eine einzige homogene Phase vorliegt.

12. Bei den bisherigen Versuchen ist stets angestrebt worden, daß die Zusammensetzung, die das Röstgut im Gleichgewicht mit den darüber stehenden Gasen bei 700° hat, durch rasches Abkühlen erhalten bleibt und so durch die notwendigerweise bei Zimmertemperatur auszuführende chemische Analyse bestimmt werden kann. Eine Sicherheit darüber zu erlangen, daß dieses Bestreben hinreichend erfolgreich war, ist schwierig, immerhin glauben wir uns auf experimentellem Wege überzeugt zu haben, daß von dieser Seite keine nennenswerten Fehler in das Diagramm gekommen sind.

Es sei aber ausdrücklich betont, daß alle bisherigen Darlegungen und Mitteilungen sich lediglich auf die Verhältnisse bei 700° beziehen, daß hingegen (abgesehen von der Gesamtanalyse) Rückschlüsse auf die nach dem Auskühlen bei Zimmertemperatur angetroffenen Stoffe ohne besondere in dieser Richtung gehende Ergänzungsexperimente unstatthaft sind. Meine Mitarbeiter und ich hatten wiederholte Male (auch bei anderen Stoffklassen) die Beobachtung machen können, daß auch bei den festen Stoffen die Löslichkeit ineinander — will sagen: die Neigung stabile homogene Phasen zu bilden — bei höheren Tem-

peraturen größer ist, als bei niederen, und daß die bei höheren Temperaturen „gesättigten“ Lösungen (als welche auch alle von uns betrachteten Röstprodukte bei 700° angesehen werden müssen) bei dem Abkühlen die Neigung zeigen, sich in zwei oder mehrere feste Phasen zu entmischen (falls nicht gerade ein dem plötzlichen Abschrecken vergleichbares rasches Abkühlen ein unterkühltes homogenes — aber eigentlich doch nur scheinbar stabiles — Gebilde gibt).

Die Vorgänge bei dem Abkühlen sind außerordentlich kompliziert. Die bisherigen mannigfachen Untersuchungen führen in dieser Hinsicht lediglich zu Vermutungen. Mit Sicherheit kann nur gesagt werden, daß der Schwefel und der Sauerstoff, die im Gleichgewichtszustand bei 700° unter allen Verhältnissen so gut wie ausschließlich als Sulfid-Schwefel und Oxyd-Sauerstoff angenommen werden müssen (vgl. Abschn. 11), während des Abkühlungsvorganges die Neigung zeigen, sich so zu vereinigen, daß Sulfate hierbei resultieren. Schematisch ist dieser Vorgang etwa darstellbar durch $4\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeS} \rightarrow \text{FeSO}_4 + 8\text{FeO}$; hierbei kann dieser Reduktionsvorgang zumindest auch so gedacht werden, daß er zu Fe_3O_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot [\text{Fe}^{III}(\text{SO}_4)_3]_2$ u. a. führt. Auch die Annahme von F. C. Thompson und N. Tilling¹⁾, daß hierbei Persulfatbildung stattfindet, ist denkbar.

Daß das nach dem Abkühlen erhaltene Röstgut keineswegs ein einfaches chemisches Gebilde darstellt, mögen die nachfolgenden Versuche zeigen. Da diese Untersuchungen jenseits des Rahmens der hier gestellten Aufgabe fallen, so mögen sie im übrigen kommentarlos wiedergegeben werden.

Es wurden zwei Präparate hergestellt; ein Präparat A entstand so, daß über Pyrit bei 700° (vgl. Versuchsanordnung von Abschnitt 5) zwei Stunden lang reines Schwefeldioxyd geleitet wurde; ein Präparat B entstand so, daß über reines Eisenoxyd, welches in der gleichen Weise hergestellt war, wie es bei der quantitativen Eisenbestimmung zur Auswaage kommt, ebenfalls bei 700° zwei Stunden lang reines Schwefeldioxyd geleitet wurde. Beide Präparate wurden vor der Weiterverarbeitung über trockenem Ätznatron im Vakuum-exsiccator aufbewahrt. Sie zeigten hierbei keinen Gewichtsverlust, auch konnte nach der Auflösung des verwendeten Ätznatrons in Wasser hierin kein SO_4 oder SO_3 nachgewiesen werden. Von beiden Präparaten wurde nun bestimmt, welche Bestandteile bei Behandlung mit Wasser in Lösung gehen, ferner welche Bestandteile des mit Wasser ausgezogenen Gutes in 10%ige Essigsäure als Lösungsmittel übergehen und schließlich welche Bestandteile des so mit Essigsäure ausgezogenen Körpers in 36%iger Salzsäure als Lösungsmittel nachgewiesen werden.

Bei dem Präparat A wurden in dem wässrigen Auszug eine Spur Fe^{++} , kein Fe^{+++} und viel SO_4 gefunden, in dem essigsauren Auszug war reichlich viel Eisen und ebenso reichlich SO_4 , in der salzsauren Lösung war sehr viel Fe^{++} , wenig Fe^{+++} und kein SO_4 enthalten. — Bei dem Präparat B war in dem wässrigen Auszug eine verschwindende Spur (Kaliumrhodanidreaktion) von Fe^{+++} und viel SO_4 , in dem essigsauren Auszug sehr deutlich Eisen, reichlich SO_4 (sicher mehr als dem Eisen irgendwie äquivalent sein kann) und in der salzsauren Lösung war sehr viel Fe^{+++} , wenig aber deutlich Fe^{++} und wenig, aber deutlich SO_4 . — Die Lösungsverhältnisse waren noch wieder von den obigen verschieden, wenn man statt reiner Salzsäure eine mit Natriumchlorid gepufferte Salzsäure als Lösungsmittel verwendete. — Ähnliche Versuche wurden auch in quantitativer Weise ausgeführt. Auf SO_3 wurde immer geprüft, ohne daß dieses jemals angetroffen worden wäre.

Da die bei dem Abkühlen sich abspielenden Entmischungsvorgänge kaum als vollständige reversible Prozesse realisierbar sind, so ist es auch wahrscheinlich, daß bei einem neuerlichen Abrösten auch neuerliche Entschwefelung eintritt. Gerade diese Frage, welche Um-

stände bei einem neuerlichen Abrösten eingehalten werden müssen, um eine Rückbildung zur festen homogenen Lösung hintanzuhalten, könnte die Praktiker vielleicht interessieren.

13. Außer bei der Temperatur von 700° wurden auch Orientierungsversuche bei 800° und 900° ausgeführt. Es zeigte sich, daß prinzipiell ähnliche Verhältnisse vorliegen, nur daß die Entschwefelung durchweg weitgehender ist. Demnach verschiebt sich mit steigender Temperatur die Kurve S_1 (Fig. 5) nach unten und nach links. Erhitzt man Pyrit im Vakuum bei 700°, so sublimiert ziemlich genau die Hälfte seines Schwefels davon.

Für die kostenlose Bereitstellung von Hilfsmitteln sind wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, dem Verein Deutscher Eisenhüttenleute, der Deutsch-Luxemburger Bergwerks- und Hütten-A.-G., der Firma Krupp (Essen), der Böhler A.-G. und Herrn Dipl.-Ing. Pfannenschmidt (Schott u. Gen. Jena) zu allerherzlichstem Danke verpflichtet.

14. Literaturverzeichnis.

A. Zur Frage nach den in den Kiesabbränden verbleibenden Schwefelresten und ihrer Entfernung (vgl. auch die Lit.-Angaben von Lunge-Berl, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation I, und Erich Müller, Das Eisen und seine Verbindungen, Verlag Steinkopff, Dresden 1917). — ¹⁾ F. C. Thompson u. N. Tilling, J. of the Soc. of Chem. Ind. 43 T. 37 [1924]. In dieser Abhandlung befinden sich eingehendere Lit.-Angaben über die Entschwefelung von Pyriten. — ²⁾ Fichter u. Schaffner, C 21, 595. — ³⁾ Lewis Wright, C 14 I, 1228. — ⁴⁾ Solbisky, C 05 I, 480, 574. — ⁵⁾ Truchot, C 07 I, 1291; C 10 I, 1391. — Bezügl. der Entschwefelungsvorgänge an anderen Metallsulfiden vgl. die folgenden vier Abhandlungen u. deren Lit.-Zitate: ⁶⁾ R. Schenk (u. Mitarbeiter), Z. anorg. u. allg. Ch. 148, 351 [1925]. — ⁷⁾ W. Reinders, Z. anorg. u. allg. Ch. 109, 52 [1920]. — ⁸⁾ E. Jänecke, Z. anorg. u. allg. Ch. 151, 289 [1926]. — ⁹⁾ K. Jellinek u. J. Zakowski, Z. anorg. u. allg. Ch. 142, 1 [1925].

B. Angaben über physikalisch-chemische Konstanten des Röstprozesses oder seiner Teilprozesse u. der hierbei auftretenden Stoffe (vgl. auch Landolt-Börnstein-Roth, Tabellen). — ¹⁰⁾ G. Tammann u. G. Bätz, Z. anorg. u. allg. Ch. 151, 136 [1926] (Haltepunkte in der Erhitzungskurve des Pyrits). — ¹¹⁾ J. Baumann, Ch. Ztg. 49, 1061 [1925] (Bildungswärmen u. spez. Wärmen). — ¹²⁾ W. L. Bragg, Phil. Mag. 40, 169 [1920] (Pyrit-Gitter); Bragg, (Buch) (Fe_2O_3 -Gitter); W. H. Bragg, Phil. Mag. 30, 305 [1915] (Fe_3O_4 -Gitter). — ¹³⁾ K. Bornemann u. O. Hengstenberg, Metall u. Erz 17, 313 (spez. Wärmen u. Schmelzwärmen). — ¹⁴⁾ Heihachi Kamura, Chem. Metallurg. Eng. 24, 437; C 1922 I, 443 (Dissoziationswärmen). — ¹⁵⁾ E. T. Allen u. R. H. Lombard, Amer. Journ. of Sciences Silliman [4] 43, 175 [1917] (Dissoziationsdrucke des FeS_2). — ¹⁶⁾ G. Keppeler u. J. d'Ans, Z. phys. Ch. 62, 89 [1908] (Thermische Dissoziation der wasserfreien Sulfate). — ¹⁷⁾ M. Bodenstein u. W. Pohl, Z. Elektroch. 11, 373 [1905] (Gleichgewichtskonstanten $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{SO}_3$). — ¹⁸⁾ R. Lucas, Z. Elektroch. 11, 457 [1905] (Gleichgewichtskonstanten $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{SO}_3$).

C. Zur Frage nach der Bindung letzter Reste einer Komponente B an eine Komponente A. — ¹⁹⁾ G. F. Hüttig, Über Gitterbestandteile, die im Kristallgitter vagabundieren. Fortschr. d. Chem., Phys. u. phys. Chem. 18, Heft 1 [1924]. Verlag Gebr. Bornträger, Berlin. Abhandlung auch einzeln im Buchhandel. — Berichtigung hierzu: S. 16 unterster Absatz: ist jedesmal statt „Molekulargewicht“ zu setzen „Anzahl Mole“. — S. 19, Z. 30: ist das Wort „reziproken“ zu streichen. — ²⁰⁾ G. F. Hüttig u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Ch. 122, 49 [1922] (gelbe Wolframsäure); 137, 176 [1924] ($\text{LiCl}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$) u. a. O. — ²¹⁾ A. Simon u. Th. Schmidt, Koll.-Ztschr. 36, 76 [1925].

D. ²²⁾ Angefertigt von W. Ulbrich, Glasbläserei, Jena, Saalebahnstraße. — ²³⁾ G. F. Hüttig, Z. ang. Ch. 37, 48 ff. [1924]. [A. 77.]

Über die Darstellung des Siliciumtetrachlorids.

Von Prof. PETER P. BUDNIKOFF und EUGEN SCHILOW.

Laboratorium für anorganisch-chemische Technologie beim Technologischen Institut zu Charkow (Rußland).

(Eingeg. 20. April 1926.)

Beim Studium der Wirkung der Kieselsäure als Katalysator für die Herstellung der Calcium-, Barium-¹⁾ und Aluminiumchloride²⁾ mit Hilfe des Schwefelchlorürs und des Phosgens bei höheren Temperaturen haben wir die Bildung des Siliciumtetrachlorids aus Kieselsäure beobachtet; deswegen schien es uns interessant, die Wirkung des Phosgens auf Kieselsäure weiter zu studieren. Die Versuche zeigten uns, daß beim Überleiten des Phosgenstroms über Kieselpulver bei Temperaturen von 900° bis 1000° sich immer etwas von flüchtigem Siliciumtetrachlorid bildet. Die Ausbeute an Siliciumtetrachlorid hängt zunächst vom Grade des Zermahlens des Ausgangsmaterials ab. Von gefällter Kieselsäure ausgehend, gelingt es uns eine Ausbeute bis zu 62% der Theorie zu erreichen; mit feinem Sand nähert sich die Ausbeute Null. Weiter beeinflusst die Ausbeute der Katalysator, für welchen Kohle dient (bei unseren Versuchen aus Zucker dargestellt). Bei den Versuchen, die alle bei gleichen Bedingungen (1000°, eine Stunde) ausgeführt waren, betrug die Ausbeute an Siliciumtetrachlorid in Gegenwart der Kohle 50–62%, ohne Kohle 23–31%. Bei Erniedrigung der Temperatur verringert sich die Ausbeute rasch.

[A. 90.]

Zusammensetzung und Aufbau organischer Molekülverbindungen.

Von HEINRICH RHEINOLDT.

Chemisches Institut der Universität Bonn.

(Eingeg. 24. März 1926.)

Über die Zusammensetzung rein organischer Molekülverbindungen findet man in der Literatur kaum statistische Übersichten, welche jedoch für die Beurteilung des Aufbaus dieser Verbindungen von grundlegender Bedeutung sind.

Von P. Pfeiffer¹⁾ wurde die Zusammensetzung der Molekülverbindungen aromatischer Nitro-körper mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Aminen und Phenolen berechnet. Danach entsprechen von 598 Verbindungen

510	dem Typus	1:1	= 85,3%
70	"	2:1	= 11,7%
7	"	1:2	= 1,2%
5	"	3:2	= 0,8%
2	"	3:1	= 0,3%
2	"	3:4	= 0,3%
1	"	2:3	= 0,2%
1	"	4:5	= 0,2%

Aus dieser Zusammenstellung folgt, daß bei weitem die Mehrzahl aller Verbindungen (85,3%) die einfachste Zusammensetzung A_1B_1 aufweist, während 11,7% nach dem Molekularverhältnis 2:1 und 1,2% nach dem umgekehrten Verhältnis 1:2 zusammengesetzt sind. Ein komplizierteres Molekularverhältnis findet sich nur bei insge-

¹⁾ P. P. Budnikoff and E. A. Shilov, The Conversion of Alkaline-Earth Sulphates into Chlorides, Chem. Ind. 42, 378 [1923]. P. P. Budnikoff D. R. P. 392 457; Russisches Patent 480 [1925].

²⁾ P. P. Budnikoff, Darstellung von Aluminiumchlorid aus tonhaltigen Verbindungen, Z. ang. Ch. 37, 100 [1924].

³⁾ P. Pfeiffer, „Organische Molekülverbindungen“ (Stuttgart 1922), 219–220; Z. anorg. Ch. 112, 94 [1920].