

bis endlich alle experimentellen Befunde ihre Deutung in der Feststellung fanden, daß es sich sowohl bei dem beschriebenen Oximkristallinat als auch bei seinem Spaltprodukt, einem aus verdünntem Alkohol gut kristallisierenden Stoff, der bei 165° schmilzt, um Mischkristallinate von einander sehr nahestehenden Stoffen handelt, von denen einer, nur zu etwa 5% vorhandener, das gesuchte Testikelhormon darstellt. Die Suche nach verwendbaren Trennungsmethoden dieser Stoffe hat uns bisher eine besonders brauchbare Methode kennen gelehrt: die fraktionierte Sublimation des Spaltproduktes im Hochvakuum; bei 80 bis 85° ( $1/10\,000$  mm Hg) ist die Sublimationsgeschwindigkeit des in geringer Menge vorhandenen, höher schmelzenden Hormons größer als die des Begleitstoffes; eine vorsichtig ausgeführte fraktionierte Sublimation liefert in kurzer Zeit ein Sublimat, welches durch seinen höheren Schmelzpunkt (oberhalb 170 bis 172°) bereits die stattgefundene Trennung verrät; durch wiederholtes Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol und Resublimieren im Hochvakuum steigt der Schmelzpunkt bis auf 178°.

Während der noch nicht charakterisierte Destillationsrückstand (Fp. 161°) keine nennenswerte Wirkung im Tierversuch zeigt, stellt das hochschmelzende Sublimat nach seiner Reinigung den weitaus am höchsten wirksamen Stoff dar, der bisher zugänglich wurde. Die bisherigen Auswertungsergebnisse im Hahnenkamm-Test, die an verschiedenen Kristallisaten ermittelt wurden, sind in folgender Tabelle zusammengestellt, aus der hervorgeht, daß je nach der gewählten Injektionstechnik<sup>27)</sup>  $\gamma$ -Werte des Kristallisates genügen, um ein Kammwachstum zu erzeugen, das außerhalb der Fehlergrenze liegt:

Injizierte Dosis $\gamma$	Wie oft?	Wie lange?	Gesamtdosis $\gamma$	Wachstumswirkung $\%$ <sup>28)</sup>	Fp. der injizierten Substanz i. Grad
1	1 $\times$ tägl.	2 Tage	2	10,3, 8,8, 0	173—175
0,5	2 $\times$ tägl.	3 Tage	3	26,0, 24,5, 17,0	177
0,25	2 $\times$ tägl.	3½ Tage	1,75	27,8, 13,2, 0	173—175
0,10	2 $\times$ tägl.	5 Tage	1	27,2, 13,1, 8,9	173—175

Bei aller Vorsicht, die bei der Reindarstellung eines physiologisch hochaktiven Stoffes geboten erscheint,

<sup>27)</sup> Die in der Tabelle angeführten Auswertungen, welche im Gegensatz zur oben gegebenen Definition der HE mit protrahierter Injektionstechnik vorgenommen wurden, entsprechen der von anderen Autoren (E. Laqueur, C. Funk, F. C. Koch) stets geübten Art der Dosierung.

<sup>28)</sup> Der höchste Wachstumswert ist zumeist 2 bis 3 Tage nach der letzten Injektion erreicht; bemerkenswerterweise erstreckte sich — im Gegensatz zu den Beobachtungen an Rohölen — das Abklingen des Wachstumseffektes über längere Zeit. Z. B. war bei der Auswertung des Kristallisates 177° noch nach 19 Tagen ein Wachstumseffekt von 13,7, 13,3, 2,7% vorhanden, was wohl auf einer Überdosierung beruht.

möchten wir glauben, das männliche Sexualhormon in kristallisierter Form bereitet zu haben; ob eine vollständige Reindarstellung erreicht ist, die naturgemäß besonders schwer sein muß, wenn die wenigen Milligramm Substanz, welche zugänglich sind, mit nahe verwandten Begleitstoffen Mischkristalle bilden, muß durch weitere sorgfältige chemische und physiologische Versuchsreihen geprüft werden. Insgesamt wurden bisher 15 mg an kristallisiertem Hormon gewonnen, die nach unserer Schätzung auf Grund physiologischer Wirksamkeiten die Inhaltssubstanz von etwa 25 000 l Männerharn darstellen. Es ist von Interesse, daß ihre erste Abscheidung aus den gereinigten Ölen nur durch Mischkristallbildung mit nahestehenden Begleitstoffen möglich wurde, welche in etwas größerer Menge vorhanden sind.

Über die Chemie des Testikelhormons kann auf Grund der Untersuchung der bisher zugänglichen 15 mg folgendes gesagt werden: Das Kristallinat ist frei von Stickstoff, zwei übereinstimmende Analysen ergaben Werte (76,85, 76,82% C; 10,49, 10,71% H), welche gut auf eine Zusammensetzung der Formel  $C_{16}H_{26}O_2$  (76,8% C; 10,4% H) stimmen. Auf die gleiche Zusammensetzung deutet ein aus 6 mg Hormon bereitetes Oxim, das nach mehrfachem Umkristallisieren einen Schmelzpunkt von 215° und einen Stickstoffgehalt (5,28%) zeigte, der mit dem der Oximformel  $C_{16}H_{27}O_2N$  (5,28%) zusammenfällt. Durch die Bereitung des Oxims ist der schon durch die Darstellung des Hormons erkennbare Ketoncharakter erwiesen, das zweite Sauerstoffatom liegt als Hydroxylgruppe vor, wie zunächst qualitativ durch den Umsatz mit Essigsäureanhydrid erkennbar wurde. — Es hat den Anschein, als ob das Testikelhormon gesättigten Charakter trägt, jedenfalls konnte mit geringen Substanzmengen kein Verbrauch von Brom festgestellt werden.

Wir betrachten die bisherigen chemischen Ergebnisse als vorläufige, die der Sicherung bedürfen; sie gestatten aber bereits einen Vergleich mit der Chemie des Follikelhormons: beide Hormone zeigen in ihrer Zusammensetzung weitgehende Ähnlichkeit, die durch die gleichartige Funktion der beiden Sauerstoffatome besonders betont wird; demgegenüber steht der charakteristische Unterschied im Verhalten der Hydroxylgruppe, welche dem Follikelhormon sauren Charakter verleiht, während das Testikelhormon neutral ist, eine Eigenschaft, welche mit dem weitgehend gesättigten Charakter des männlichen Sexualhormons parallel geht.

Meine Mitarbeiter und ich haben der Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft und der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen für großzügige Unterstützung unserer Arbeiten zu danken.

[A. 185.]

## Die pyrochemische Reihe der Oxyde.

Von H. SALMANG,

Institut für Gesteinshüttenkunde der Technischen Hochschule Aachen.

Nach einem Vortrag im Bezirksverein Aachen des V. d. Ch. vom 17. Dezember 1930.

(Eingeg. 8. Juli 1931.)

Unsere Kenntnis vom Wesen der flüssigen und der glasig erstarrten Silicatschmelzen, welche ja in Natur und Technik eine bedeutende Rolle spielen, steht hinter dem Wissen vom kristallisierten Zustand und von den Lösungen zurück. Das hat seinen Grund darin, daß Untersuchungen an solchen Lösungen zu einem großen Teil bei extrem hohen Temperaturen durchgeführt wer-

den müssen, bei denen die normalen Arbeitsmethoden versagen. Bei den glasig erstarrten Schmelzen, den Gläsern, ist die Forschung zudem dadurch behindert, daß Gläser keine scharfen Röntgen-Interferenzen geben, wie dies die Kristalle tun. Der bisher meist zum Studium der Silicatschmelzen und der Gläser angewandte Weg ist der der Untersuchung von physikalischen Eigenschaften über

einen größeren Temperaturbereich hinweg. Über das Auftreten fester Phasen in Schmelzen und über die Zusammenhänge von chemischer Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften vermag man so eine Menge von Aussagen zu machen, nicht aber über das Wesen der Schmelzen oder der Gläser selbst. Diese planmäßige Änderung physikalischer Eigenschaften von Gläsern in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung hat in den letzten Jahren zu Erfahrungen geführt, welche es ermöglichen, durch Änderung der Glaszusammensetzung Gläser beliebiger Eigenschaften zu erzeugen. Wie am Schlusse dieses Aufsatzes gezeigt werden wird, kann man diese Untersuchungen auch umgekehrt dazu benutzen, Aussagen über die Bindung der Elemente, besser gesagt der Oxyde im Glas zu machen.

### Bindung der Oxyde in flüssigen Schmelzen.

Die Untersuchung feuerflüssiger Schmelzen scheint dagegen nur mit chemischen Mitteln möglich. Das hat seinen Grund darin, daß die physikalischen Eigenschaften von Flüssigkeiten sich bei genügend langsam vorgenommenen Temperaturänderungen immer stetig ändern und nicht sprunghaft wie bei Umwandlungsprodukten von Kristallen. Deshalb ist auch wenig Aufklärung über die Konstitution von flüssigen Schmelzen durch Messung ihrer Viskosität, elektrischen Leitfähigkeit, spezifischen Volumen usw. zu erwarten.

Im folgenden soll zusammenfassend über eine Reihe von Arbeiten berichtet werden, in welchen versucht wurde, Aufklärung über Reaktionsfähigkeit und Konstitution von Silicatschmelzen zu erlangen, welche mit einem festen Silicat, nämlich einem feuerfesten Stoff (Schamotte) in Reaktion traten<sup>1)</sup>. Die Versuche wurden an technisch wichtigen Silicatschmelzen vorgenommen, welche im Hüttenwesen eine Rolle spielen. Es wurde dabei aber nicht von den hoch komplexen technischen Schlackenschmelzen ausgegangen, welche eine Vielzahl von Oxyden enthalten, sondern von synthetisch hergestellten homogenisierten Schmelzen, welche nur wenige Oxyde in genau bekannter Menge enthielten. Es war auf diese Weise möglich, die Wirkung eines jeden Oxydes zahlenmäßig festzulegen. Durch Ausführung dieser Versuche bei verschiedenen Temperaturen ließ sich auch ein Bild über die zunehmende Reaktionsfähigkeit bei Temperatursteigerung gewinnen.

Die Messung des Angriffs der Schmelzen auf das feuerfeste Material konnte nicht auf analytischem Wege erfolgen, weil eine saubere Trennung des Reaktionsproduktes vom Scherben unmöglich war. Die Messung erfolgte durch Ausplanimetrieren des von der Schmelze vor dem Versuch und nach dem Versuch eingenommenen Raumes. Die Menge aufgelösten feuerfesten Materials konnte so erfaßt werden. Viele Vorversuche zeigten die Wiederholbarkeit und hinreichende Genauigkeit dieser Versuchsmethode.

Um die Wirksamkeit jeder einzelnen Oxydart bei hohen Temperaturen festzustellen, ließen wir sie also in Form einfacher Schmelzlösungen auf den Scherben einwirken. Diese Schmelzlösungen bestanden sowohl aus binären und ternären als auch aus systematisch aufgebauten polynären Schmelzen. Die Menge des zu prüfenden Oxydes wurde dabei in weiten Grenzen verän-

dert, um den Einfluß der Konzentration festzustellen. Die Grundschemelzen, denen es zugesetzt wurde, hatten die Zusammensetzung gut bekannter Schmelzen von Silicaten oder Eutektika vom Typus der Kalk-Alumo-Silicate, Magnesia-Alumo-Silicate und Eisenoxydul-Silicate. Auf dieser Basis war es durch Zufügung verschiedener Oxyde möglich, solche Schmelzen herzustellen, welche den in Natur und Technik bedeutsamen gleich oder ähnlich sind.

Abb. 1 zeigt, in welcher unterschiedlicher Weise verschiedene Mengen von Oxyden, welche in einer basischen Kalk - Alumo - Silicatschmelze gelöst sind, bei 1500° mit feuerfestem Material reagieren, Abb. 2, wie andere Oxyde, im basischen Eisensilicat aufgelöst, bei 1410° wirken. Es gibt also eine Reihe von Oxyden, welche den Schlackenangriff auf Schamotte erhöhen, und eine andere Reihe von Oxyden, welche ihn vermindern. Zu den Oxyden, welche den Schlackenangriff erhöhen, rechnen z. B. die Oxyde FeO, BaO, PbO, FeO, MnO, MgO, Cu<sub>2</sub>O, NiO, SnO. Zu den Oxyden, welche ihn verringern, zählen die Oxyde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

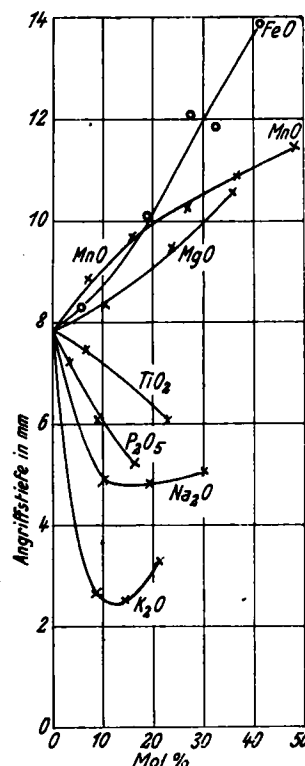


Abb. 1. Angriff einer Schmelze von 7,28 CaO, 1,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5,9 SiO<sub>2</sub> mit Zusatz verschiedener Oxyde bei 1500°.

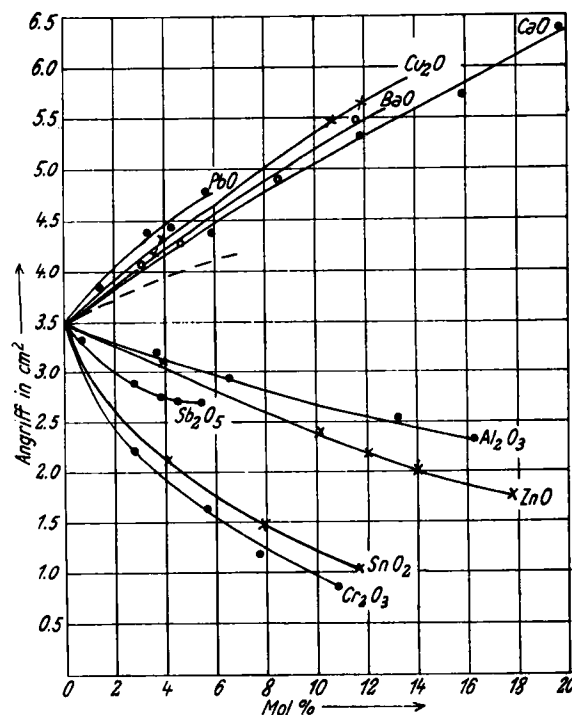


Abb. 2. Angriff einer Schmelze von 1,18 FeO, 0,21 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1 SiO<sub>2</sub> mit Zusatz verschiedener Oxyde bei 1410°.

<sup>1)</sup> H. Salmang u. Mitarb., Untersuchungen über die Verschlackung feuerfester Stoffe, Stahl u. Eisen 47, 1817 [1927]. H. Salmang u. F. Schick, Archiv f. Eisenhüttenwesen 2, 439 [1928/29], u. 4, 299 [1930/31]. H. Salmang u. J. Kaltenbach (im Druck).

Die Reaktionsfähigkeit läßt sich durch einen Quotienten aus den reaktionsfördernden, basischen Oxyden und den reaktionshemmenden, sauren Oxyden darstellen,

$K = f \frac{\text{Basen}}{\text{Säuren}}$ ,  $f$  ist eine Konstante. Für eine Schmelze, welche als Grundstoff basisches Eisensilicat enthält, gilt folgende Beziehung für 1410°, wobei die Oxyde als Molprocente in Rechnung gestellt worden sind.

$$K = 2,1 \frac{10(\text{PbO}) + 8(\text{Cu}_2\text{O}) + 7(\text{BaO}) + 6(\text{CaO}) + 5(\text{MgO})}{(\text{Ni}_2\text{O}_3) + 1,6(\text{Al}_2\text{O}_3) + 1,6(\text{SiO}_2) + 2,2(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 3(\text{ZnO}) + 4(\text{SnO}) + 3(\text{FeO}) + 3(\text{NiO}) + 2(\text{MnO}) + 5(\text{Sb}_2\text{O}_5) + 14(\text{SnO}_2) + 18(\text{Cr}_2\text{O}_3)}$$

Außer den hier angeführten Oxyden können auf Grund ihres Verhaltens in Alumosilicatschmelzen und bei anderen Temperaturen noch folgende Oxyde mit geschätzten Faktoren hinzugefügt werden: in den Zähler des Bruches:  $4\text{ZnO}$ , in den Nenner  $\text{TiO}_2$  und  $5\text{P}_2\text{O}_5$ . Die beiden letzteren Oxyde wirken in mäßigen Mengen stark basenbindend (als Säuren). In großen Mengen treten Sonderreaktionen auf, welche das Bild ändern.

Als eine besondere Regelmäßigkeit fällt bei Betrachtung der Oxydreihe sofort ins Auge, daß die sauerstoffarmen „basischen“ Oxyde vom Typus  $\text{R}_2\text{O}$  und  $\text{RO}$  den Schlackenangriff beschleunigen, während die sauerstoffreichen „sauren“ Oxyde ihn verringern. Es gibt also „Schmelzbasen“ und „Schmelzsäuren“. Am reaktionsfähigsten ist eine Schmelze mit einem hohen Gehalt an Schmelzbasen. Erhöht man den Gehalt einer solchen Schmelze an Säure, so nimmt der Angriff ab und gleichzeitig auch die Viscosität zu. Eine vorwiegend aus Basen bestehende Schmelze ist dünnflüssig, eine vorwiegend aus Säuren bestehende Schmelze ist viscos.

Aus diesen Betrachtungen erhellt, daß die Oxyde im Schmelzfluß zum größten Teil in freier Form vorzuliegen scheinen<sup>2)</sup>. Bei wachsendem Gehalt an Säuren wird die Dissoziation der Verbindungen zu Oxyden zurückgedrängt, und mit dem sinkenden Anteil an freien Oxyden sinkt auch die Reaktionsfähigkeit der Schmelze.

Eine Reihe von technisch wichtigen Einzelheiten geht weiter aus den oben abgebildeten Diagrammen hervor. Die Alkalioxyde, welche in wässrigen Lösungen die stärksten Basen sind, treten in Schmelzen so auf, als ob sie stärkste Säuren wären. Erst bei hohen Alkaligehalten zeigt sich ein leicht vermehrter Angriff der Schmelze auf den feuerfesten Stoff. Diese befremdliche Tatsache findet eine Erklärung, wenn wir die Bildungswärmen der verschiedenen Silicate miteinander vergleichen. Diese beträgt bei den meisten Silicaten 5–30 cal, bei den Alkalisilicaten aber 75–80 cal. Die Alkalisilicate werden infolgedessen im Schmelzflusse nicht dissoziieren, während die in den anderen Silicaten lockerer gebundenen Oxyde weitgehend dissoziieren. Diese können dann als freie Oxyde chemisch reagieren, während die Alkalioxyde nicht reagieren können, da sie als Silicate fest gebunden sind. Die Alkalisilicate wirken also in der Schmelze lediglich als Verdünnungsmittel, d. h. sie mindern ihre Reaktionsfähigkeit.

Hieraus ergibt sich ein für die Glasindustrie wichtiger Schluß: In der Glasindustrie ist die Korrosion des Schamottematerials in Wannen- und Hafenöfen eine der Hauptfehlerquellen der ganzen Fabrikation. Man hatte dem Alkaligehalt des Glases hierbei große Schuld am Angriff zugeschoben. Die Vermehrung des Kalkgehaltes vieler Glasflüsse brachte aber immer steigende Korrosion des Wannen- und Hafenmaterials. Die oben wiedergegebenen Ergebnisse zeigen aber, daß der Alkaligehalt der Glasschmelzen an der Korrosion unschuldig ist, daß diese vielmehr hauptsächlich von dem sehr reaktionsfähigen Kalk herrührt. Die Korrosion durch das nicht eingeschmolzene Alkali des Rohgemenges wird hierdurch

nicht berührt. Der von der Glastechnik neuerdings empirisch ermittelte Weg, die Korrosion durch Zusatz von Kieselsäure oder Tonerde zu mindern, muß deshalb als richtig bezeichnet werden.

Eine andere wichtige Schlußfolgerung für die Bewertung von Analysen und Reaktionsvorgängen besteht in der scharfen Trennung der verschiedenen Oxyde nach ihren Oxydationsstufen. Es erscheint nicht weiter zugänglich, wie das in Geochemie und im Hüttenwesen bisher meist der Fall war, Eisen, Mangan, Nickel usw. einfach in einer Oxydationsstufe anzugeben. Es ist vielmehr notwendig, die Oxydure von den Oxyden durch analytische Einzelbestimmung getrennt zu halten und erstere als Basen, letztere als Säuren in Rechnung zu stellen, da man sonst über Konstitution und Reaktionsfähigkeit der betreffenden Schmelze ein vollständig falsches Bild gewinnt. Die chemische Natur eines Oxydes ist also nicht von der chemischen Natur des Metallatoms, sondern von der Zahl der Sauerstoffatome abhängig.

Eine weitere, immer wieder belegte Schlußfolgerung der oben angegebenen Versuche ist die Tatsache, daß die Tonerde in den in Magmen, Schlacken und Gläsern üblichen Konzentrationen als Säure auftritt. Den Zement- und Glashüttenleuten ist eine solche Auffassung schon längst nicht mehr fremd, hat doch Michaelis in seinem Kalkmodul den Kalk als Base der Zemente in Beziehung gesetzt zu den Säuren der Zemente, unter welchen auch die Oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  genannt werden:  $k = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$ . In seinem Buche

„Schmelzen und Formgebung des Glases“<sup>3)</sup> hat H. Jebsen-Marwedel die Tonerde ebenfalls als eine Glas-säure angesprochen. In der Metallurgie pflegte man bisher in Berechnungen die Tonerde teils als Base, teils als Säure aufzufassen; gebräuchlich war die Auffassung, daß sie amphoter sei und etwa mit der Hälfte ihrer Menge basisch, mit der anderen Hälfte sauer reagiere. Die oben geschilderten Versuche bringen aber den Nachweis dafür, daß die Tonerde wie alle übrigen Oxyde vom Typus  $\text{R}_2\text{O}_3$  als Säure einzusetzen ist. Die Versuche, bei welchen die Einwirkung von Tonerde, welche in Eisenoxydul-Silicatschmelzen gelöst war, untersucht wurde, gaben auch die Erklärung für die bei den Metallurgen übliche Auffassung von der basischen Natur der Tonerde. Es stellte sich nämlich heraus, daß die Tonerde das Oxyd  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in  $\text{FeO}$  und  $\text{O}$  zu zersetzen vermag, offenbar mit der Neigung zur Bildung von  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , welches sich bei diesen hohen Temperaturen wahrscheinlich sofort weitgehend in seine Oxyde dissoziiert. Das Auftreten des basischen Oxydes  $\text{FeO}$  an Stelle des sauren Oxydes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  täuscht dann eine basische Natur der Tonerde vor, welche in Wirklichkeit gar nicht vorhanden ist.

Das einzig wirklich amphotere Oxyd ist  $\text{ZnO}$ . Es reagiert in sauren Schmelzen wie eine Base unter Minderung der Viscosität, in basischen Schmelzen wie eine Säure unter Erhöhung der Viscosität (Zinkatbildung).

Interessant waren auch die Feststellungen, daß die sauerstoffreichen Oxyde vom Typus  $\text{R}_2\text{O}_3$  in Silicatschmelzen stabiler sein können, als es ihr Verhalten im freien Zustand und in wässrigen Lösungen erwarten läßt.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist selbst bei 1600° noch in Silicatschmelzen beständig, während  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  bei 1500° zerfallen ist. Überraschend ist die Beständigkeit von  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , da es in wässrigen Lösungen sofort zerfällt. Bemerkenswert ist übrigens die sehr saure Natur des Oxydes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Zur Erhärtung dieser Feststellung sei an die außerordentlich feste Bindung der Chromite, z. B. des gewöhnlichen

<sup>2)</sup> G. Tammann, Ztschr. anorg. allg. Chem. 125, 301 [1922].

<sup>3)</sup> H. Jebsen-Marwedel, Schmelzen u. Formgebung des Glases, Leipzig 1929, S. 65.

Chromits  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  erinnert, welcher zu den schwerst aufschließbaren Mineralien gehört. Weiter sei hier an die jüngst erfolgte Veröffentlichung von Bunting<sup>4)</sup> erinnert, welcher das System  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  untersucht und Nichtmischbarkeit der flüssigen Phasen, also auch Nichtvorhandensein von Chromsilicaten feststellt.

Man kann die Reaktionsfähigkeit der Oxyde in die Formel kleiden

$$k = \frac{\Sigma(\text{R}_2\text{O-Alkali}) + \Sigma(\text{RO})}{\Sigma(\text{R}_2\text{O}_3) + \Sigma(\text{RO}_2) + \Sigma(\text{R}_2\text{O}_5) - \text{Alkalisilicate}}$$

In diese Formel ist natürlich nur die empirisch ermittelte Reaktionsfähigkeit eingesetzt worden, welche als Resultante aus den Einzelpotentialen der Oxyde und der Dissoziation der Silicate anzusetzen ist. Die Dissoziationskonstanten der Silicate sind aber wenig bekannt, die der Einzelpotentiale der Oxyde vollständig unbekannt. Bezüglich der Dissoziationskonstanten von Silicaten sei auf Berechnungen von H. Schenck<sup>5)</sup> hingewiesen.

Der Angriff von Silicateschmelzen auf feuerfestes Material nimmt von 1410—1500° und von 1500—1580° um je 50% zu. Es erscheint möglich, daß bei längerer Einwirkungsdauer die Reaktion noch etwas zunimmt. Man kann also damit rechnen, daß die Dissoziation und mit ihr die Reaktionsfähigkeit der Schmelze nicht um besonders hohe Beträge bei Temperatursteigerung zunimmt. Die mit steigender Temperatur gleichzeitig eintretende Verringerung der Viscosität hat eine gesteigerte Fluidität der Schmelze und Durchtränkung des festen Stoffes usw. zur Folge. Die Reaktionsfähigkeit und Dissoziation werden aber nur in mäßigen Grenzen gesteigert, was dafür spricht, daß die Dissoziation sofort nach der Schmelzung schon einen ansehnlichen Betrag hat. Mit der Steigerung der Dissoziation verschiebt sich aber auch die Stellung der Oxyde innerhalb der oben angegebenen Reihe, besonders die Basizität des Kalkes steigt oberhalb 1500° stark an. Hieraus erklärt sich auch die starke Wirkung des Kalkes in basischen Schmelzflüssen, z. B. die basen-austreibende Kraft des Kalkes in der flüssigen Hochofenschlacke.

Bemerkenswert ist die Feststellung, daß  $\text{MnO}$  ein verhältnismäßig schwaches basisches Oxyd ist. Dieser Befund steht im Gegensatz zu den Erfahrungen der Stahlerzeugung, wo immer erhöhte Basizität der Stahlschlacken festgestellt wurde, wenn sie  $\text{MnO}$  enthielten. Solche Schlacken hatten aber meist außerdem denselben  $\text{CaO}$ - und  $\text{FeO}$ -Gehalt wie die übrigen Stahlschlacken. Durch ihren Mehrgehalt an  $\text{MnO}$  waren sie also basenreicher geworden.

Die oben wiedergegebene Reihe der Oxyde enthält für jedes einzelne Oxyd Faktoren, welche die relative Reaktionsfähigkeit der Oxyde zueinander bewerten. Diese Faktoren ändern sich aber mit der Zusammensetzung der Schmelze und auch mit Steigerung der Temperatur. Das kann sogar zum Stellungswechsel einiger Oxyde innerhalb der Reihe führen. Diese Oxydreihe, welche ich die pyrochemische Reihe der Oxyde nennen möchte, fordert zu einem Vergleich heraus mit der elektrochemischen Reihe der Metalle. Wie diese ist auch sie eine „Spannungsreihe“, denn die Basizität nimmt von  $\text{PbO}$  bis  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  fortlaufend ab. Auch hier kommen Änderungen in den Einzelpotentialen je nach Konzentration und Zusammensetzung des Elektrolyten vor, was bis zum Stellungswechsel der einzelnen Metalle bzw. der einzelnen Oxyde innerhalb der Reihe führen kann. Aus

diesem Grunde muß ausdrücklich auf den relativen Wert der oben angegebenen Faktoren der einzelnen Oxyde hingewiesen werden, welche nur für ganz bestimmte Versuchsbedingungen Geltung haben können.

#### Bindung der Oxyde in glasig erstarrten Schmelzen.

Geht eine Schmelze bei ihrer Abkühlung in den kristallisierten Zustand über, so wird die Bindung der Oxyde zu Verbindungen nach den Gesetzmäßigkeiten der verschiedenen „Systeme“ geregelt, welche eine Anwendung der Lehre von den heterogenen Gleichgewichten darstellen.

Erstarrt die Schmelze glasig, so wird das Kristallisationsintervall übersprungen und die Schmelze nach Tammann<sup>6)</sup> in eine unterkühlte Flüssigkeit übergeführt. Bei genügend langsamer Abkühlung dieser Schmelze werden keine sprunghaften Änderungen in den physikalischen Eigenschaften festgestellt. Bei Beschleunigung der Abkühlung finden sich dagegen Unstetigkeiten, welche auf Unterkühlungserscheinungen bzw. Überhitzungserscheinungen zurückzuführen sind, also einem Zustand des Ungleichgewichtes entsprechen. Über die chemischen Bindungen im Zustand des Glases sind trotz der Flüssigkeitsnatur derselben durch Auswertung der Arbeiten der letzten Jahre (Berger, English, Gehlhoff, Keppeler, Thomas, Turner, Zschimmer u. a. m.) viele Erfahrungen über den Zusammenhang von physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung gesammelt worden, welche es erlauben, Schlüsse auf die Bindung der Oxyde im Glase zu ziehen<sup>7)</sup>. Diese Erfahrungen haben ihren Niederschlag gefunden in sogenannten Wirkungskonstanten, d. i. der Einfluß, den ein Mol einer Oxydart auf eine physikalische Eigenschaft ausübt. Bei denjenigen physikalischen Eigenschaften, welche durch die Konstitution bedingt werden, z. B. Viscosität, Wärmeausdehnung, spezifische Wärme usw., haben sich so Regelmäßigkeiten feststellen lassen, welche es gestatten, auch im spröden Glas eine Unterscheidung zwischen Glasbasen und Glassäuren zu treffen. Aus Abb. 3 geht hervor,

Kubischer Wärmeausdehnungskoeffizient für 1° C nach English und Turner im Glase.		Spezifische Wärmeleitfähigkeit, ausgedrückt als $\frac{1}{100} \lambda$ , nach A. Russ.	
$\text{Na}_2\text{O}$ $12,96 \times 10^{-7}$	$\text{MgO}$ $1,35 \times 10^{-7}$	$\text{SiO}_2$ 3,00	$\text{CaO}$ 8,80
$\text{K}_2\text{O}$ 11,7	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 0,52	$\text{B}_2\text{O}_3$ 3,70	$\text{Na}_2\text{O}$ 10,70
$\text{BaO}$ 5,2	$\text{ZnO}$ 0,21	$\text{MgO}$ 4,55	$\text{ThO}$ 11,70
$\text{CaO}$ 4,9	$\text{SiO}_2$ 0,15	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 6,25	$\text{BaO}$ 11,85
$\text{PbO}$ 3,2	$\text{B}_2\text{O}_3$ - 1,98	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 6,55	$\text{K}_2\text{O}$ 13,40
		$\text{ZnO}$ 8,65	

Abb. 3.

daß die Koeffizienten für die Wärmeausdehnung und die Wärmeleitfähigkeit übereinstimmend zeigen, daß die Alkalien stärkste Basen sind, dann folgen die alkalischen Erden und Metalloxyde und als Glassäuren die Oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Schwankend ist die Stellung von  $\text{ZnO}$ , dem „amphoteren“ Oxyd. Sehr bemerkenswert ist hier die Mittelstellung von  $\text{MgO}$ , welches im Schmelzflusse deutlich als Base reagiert, im Glase aber als Säure auftritt. Es scheint also im erstarrten Glas als Komplexbestandteil nach Art der Hetero-Polysäuren vorzuliegen.

Die Abb. 4 gibt eine Übersicht über die Beeinflussung der Viscosität beim Ersatz der Kieselsäure durch Oxyde in sauren Silicateschmelzen nach Gehlhoff und Thomas<sup>8)</sup>. Wir sehen hier, daß sämtliche Oxyde mit Ausnahme von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgO}$  die Viscosität herabsetzen. Die bei hohen  $\text{CaO}$ -Gehalten eintretende Vermehrung der

<sup>4)</sup> E. N. Bunting, Bur. Standards Journ. Res. 5, 325 [1930].

<sup>5)</sup> H. Schenck, Archiv f. Eisenhüttenwesen 4, 319 [1930/31].

<sup>6)</sup> G. Tammann, Aggregatzustände, Leipzig 1923, S. 222.

<sup>7)</sup> H. Salmang, Glastechn. Ber. 7, 277 [1929/30].

<sup>8)</sup> G. Gehlhoff u. M. Thomas, Ztschr. techn. Physik 7, 273 [1926].

Viscosität dürfte auf Kristallbildung in der Schmelze zurückzuführen sein, da solche Schmelzen zur Entglasung neigen.

Die Sonderstellung, welche die Alkalien in feuerflüssigen Schmelzen durch ihre ausbleibende Dissoziation einnehmen, ist im spröden Glas beseitigt. Im erkalteten

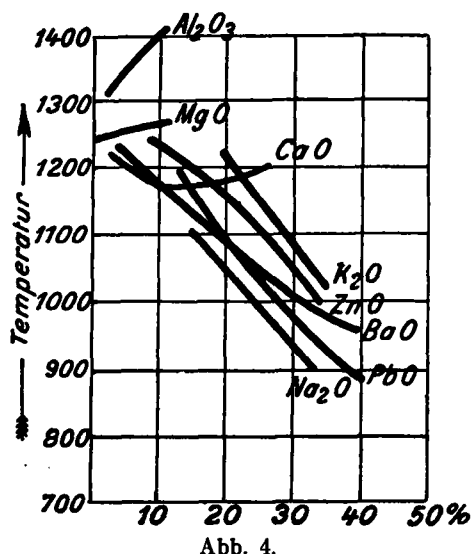


Abb. 4.

Glas sind ja alle Dissoziationen rückgängig gemacht und die Unterschiede zwischen Alkalisilicaten und anderen Silicaten ausgeglichen worden. Die Konstitution der Gläser unterscheidet sich von der geschmolzenen Silicate also nicht wesentlich, sondern nur dem Grade nach.

Bei diesen ganzen Betrachtungen ist von dem Vorkommen freier Ionen in den Schmelzen in dem Glas noch nicht gesprochen worden. Die Ionisierung, besonders der

Alkalien, ist im Glas einwandfrei nachgewiesen worden, ist aber gering. Eine Trennung der Dissoziation in eine thermisch bedingte zu Oxyden und eine elektrochemisch bedingte zu Ionen wurde hier nicht vorgenommen.

#### Zusammenfassung.

1. Durch planimetrische Erfassung der Korrosion von feuerfestem Material durch Silicatschmelzen wechselnder Zusammensetzung lassen sich Aussagen über die Konstitution und Reaktionsfähigkeit der Schmelzen bei hohen Temperaturen machen.
2. Die Oxyde im Schmelzfluß lassen sich nach ihrer Reaktionsfähigkeit in einer Spannungsreihe, der pyrochemischen Reihe, anordnen.
3. In dieser Reihe erscheinen die Oxyde vom Typus  $R_2O$  und  $RO$  als Basen, die sauerstoffreicheren als Säuren. Eine scheinbare Ausnahme machen die Alkalien, weil sie in Schmelzflüssen sehr wenig dissoziieren. Sie reagieren deshalb in Glasschmelzen nur schwach.  $CaO$  erweist sich als sehr starke Base, besonders bei sehr hohen Temperaturen,  $MnO$  als schwache Base.  $Al_2O_3$  ist ein saures und nicht ein amphoterer Oxyd, während  $ZnO$  als einziges Oxyd amphoter ist.  $Ni_2O_3$ , das in wässrigen Lösungen unbeständig ist, erscheint in Schmelzen als stabiles Oxyd.
4. In glasig erstarrten Schmelzen wird die pyrochemische Reihe der Oxyde wieder erkennbar, wenn die Glas-oxyde nach dem spezifischen Einfluß jeder Oxydart auf die konstitutiven Eigenschaften der Gläser geordnet werden. „Basen“ und „Säuren“ sind wie im Schmelzfluß vorhanden. Nur haben die Alkalien wieder den ihnen zustehenden Platz eingenommen, und  $MgO$  scheint als Komplexbestandteil saure Natur angenommen zu haben. [A. 115.]

## Sulfierung des Anthrachinons mit Schwefelsäureanhydrid.

Von Dr. ERW. SCHWENK, Berlin.

(Eingeg. 19. August 1931.)

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit hat K. Lauer<sup>1)</sup> es unternommen, den heutigen Stand der Sulfierung des Anthrachinons erschöpfend zu beschreiben.

Als Ergänzung zu seinen Experimenten soll kurz über Untersuchungen berichtet werden, die den Zweck hatten, die Sulfierung des Anthrachinons mit dampfförmigem Schwefelsäureanhydrid durchzuführen. Verursacht wurden diese Versuche durch wirtschaftliche Überlegungen. Bekanntlich wird, wie das auch in der zitierten Arbeit dargelegt ist, die Sulfierung des Anthrachinons im allgemeinen mit etwa 20%igem Oleum ausgeführt. Man bringt also, da praktisch nur das  $SO_3$  des Oleums sulfierend wirkt, beiläufig das gleiche Gewicht des Anthrachinons an Schwefelsäure als Lösungsmittel für das Schwefelsäureanhydrid in den Ansatz ein und muß diese Schwefelsäure nach Vollendung der Reaktion wieder durch Neutralisieren mit Soda oder durch Kalken entfernen. Beim Arbeiten mit Schwefelsäureanhydrid erhält man, wie hier gezeigt wird, die Anthrachinonsulfosäuren, ohne daß es nötig wäre, überschüssige Schwefelsäure durch den ganzen Prozeß zu schleppen und sie schließlich auf kostspielige Weise in wertlose Abfalllaugen zu verwandeln. Da die Farbenfabriken, soweit sie Anthrachinon verarbeiten, immer auch selbst das nötige Oleum herstellen, also  $SO_3$  zur Verfügung haben, kann die Beschaffung dieses Sulfierungsmittels keine Schwierigkeiten machen. Daß die apparative Seite der Sache kein Hindernis bildet, haben technische Versuche gezeigt.

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. 130, 185—254 [1931].

Die hier beschriebenen Laboratoriumsversuche<sup>2)</sup> wurden in einer Glasapparatur ausgeführt, deren einzelne Teile durch Schliffe verbunden waren. Sie entsprach der in der Arbeit von Waldmann und Schwenk<sup>3)</sup> angegebenen, doch war der dort angewandte Sulfierungskolben durch einen zylindrischen, mit eingesetztem schraubenquirlartigen Rührer versehenen Kolben ersetzt.

Das Schwefelsäureanhydrid wurde aus 20%igem Oleum durch Erhitzen entwickelt und durch ein kleines Zwischengefäß geführt, um mitgerissene Schwefelsäure zur Abscheidung zu bringen. Das Anthrachinon (es wurde technisches von 99,2% Gehalt verwendet) wurde in fein gepulvertem Zustand und sorgfältig getrocknet in den Rührkolben gegeben, der durch ein Ölbad auf die Versuchstemperatur gebracht wurde. Dann wurde mit dem Einleiten des Schwefelsäureanhydrids begonnen. Der nicht vom Anthrachinon auf-

<sup>2)</sup> Die Laboratoriumsversuche wurden von Dr. Hildegard Hampel und Dr. Friedrich Schmerber im chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag unter der Leitung von Herrn Prof. Hans Meyer ausgeführt. Technische Versuche hat Dr. E. Mahal in dem damals von mir geleiteten Laboratorium der Organischen Abteilung des Vereins für chemische und metallurgische Produktion in Aussig a. d. Elbe angestellt. Herrn Prof. Meyer danke ich für sein freundliches Interesse, der Direktion des Vereins usw. für die Bewilligung der Publikation der vorliegenden Notiz.

<sup>3)</sup> LIEBIGS Ann. 487, 287—294 [1931].