

eines starken, Quecksilber-gedichteten Rührwerkes mit einem Tropftrichter, dessen Abflußrohr tief in die Oxydationslösung eintaucht sowie weiter Rohrdimensionen.

Bei Dauerbetrieb verwenden wir einen 4 l-Zweihalskolben mit 45 mm NS zum Durchstecken des breiten Rührflügels und seitlich angesetzt 14,5 mm NS. Im 45 mm NS steckt mittels Übergangsstückes ein Anschütz-Aufsatz mit 29 mm NS. Durch dessen senkrechtes Rohr ist der Rührer eingeführt. Das seitlich gebogene Rohr des Aufsatzes trägt einen Claisen-Destillieraufsatz, der mit zwei absteigenden Kühlern (Liebig-, danach Dimroth-Kühler) verbunden ist. Als Vorlagen dienen ein 1 l-Zweihals- und ein Erlenmeyer-Kolben. Beide sind durch ein mit Raschig-Ringen gefülltes Gaswaschrohr verbunden, durch das von oben her verdünnte Lauge aus einem Tropftrichter über die Raschig-Ringe fließt und sich im Erlenmeyer-Kolben sammelt. Dadurch werden alle sauren Bestandteile des Destillates sicher aufgefangen. Im Claisen-Aufsatz stecken zwei „Kalte Finger“, die in Gummistopfen verschlebbbar sind und ein Verhältnis Rücklauf zu Destillat wie 2–3 : 1 einzustellen gestatten. Bei Dauerbetrieb in dieser Apparatur werden immer $\frac{1}{3}$ Mol Amin umgesetzt.

Man gibt 500 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, gelöst in 700 cm³ Wasser, in den Reaktionskolben und heizt das Ölbad mit drei kräftigen Brennern an. Hat es 70 °C erreicht, so gießt man 500 cm³ konz. Schwefelsäure zügig in den Kolben ein und setzt den Tropftrichter auf. Das inzwischen in einem Rundkolben mit Steigrohr (Vermeidung von Verdampfungsverlusten!) durch Eingießen von 100 cm³ konz. Schwefelsäure unter Schütteln als Bisulfat gelöste Amin ($\frac{1}{3}$ Mol) läßt man, sobald die Oxydationslösung zu sieden beginnt (Ölbad ca. 170 °C), durch den Tropftrichter innerhalb 30–40 min einlaufen unter Nachspülen mit einigen cm³ konz. Schwefelsäure. Das heftig aufwallende Gemisch darf bis zum Kolbenhals schäumen. In den eisgekühlten Vorlagen erscheint neben Wasser und Trifluoressigsäure wenig Azo-Verbindung. Sofort anschließend destilliert man den Oxydationsrückstand mit auf 130–150 °C erhitztem Wasserdampf, solange „Mercks Universalreagenzpapier“ noch gerötet wird.

Man macht gegen Phenolphthalein alkalisch, entfernt die Azo-Verbindung mittels Benzol, dampft ein und arbeitet in der üblichen Weise^{10–12}) weiter.

Die chlorierten Verbindungen, 4- bzw. 6-Chlor-1-trifluormethyl-3-aminobenzol lassen sich in der gleichen Zeit oxydieren, liefern allerdings nur Ausbeuten bis zu 80 % neben etwa 15 % Azoverbindung.

Den Farbwerken Hoechst sei an dieser Stelle für die Überlassung von Trifluormethylaryl-Verbindungen herzlichst gedankt.

Eingeg. am 26. März 1955 [Z 182]

Aktivitäten im System Fe-Si

Von Prof. Dr. A. SCHNEIDER

und Dipl.-Chem. W. MEYER-JUNGNICK

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Auf Grund einer eingehenden Röntgenanalyse an FeSi-Einkristallen haben L. Pauling und A. M. Soldate¹) die Bindungsverhältnisse in den „Siliciden“ vom Typ MeSi (Me = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) im Sinn der Theorie der kovalenten Resonanzbindung diskutiert. Von J. Chipman²) stammt eine Berechnung der a_{Si} -Werte für 1600 °C, die sich teils auf Bestimmungen der Schmelzwärme von FeSi, teils auf Auswertungen der Gleichgewichtsverhältnisse bei der Oxydation von Fe-Si-Schmelzen stützt. Da die von J. Chipman angegebene Aktivitätskurve eine – auch im Hinblick auf die hohe Bildungswärme von FeSi (19,2 kcal/Mol³)) – extrem starke Abweichung von der Raoult'schen Geraden aufweist, haben wir sie methodisch anders erneut vermessen.

Als Gleichgewichtsreaktion diente die Reduktion von gebranntem Dolomit (CaO-MgO) mit Ferrosilicium verschiedener Konzentration⁴). Der durch Mitführungsversuche ermittelte Mg-Gleichgewichtsdruck und seine Abhängigkeit von der Si-Konzentration im Ferrosilicium des Bodenkörpers ergibt die gesuchten a_{Si} -Werte⁵). Bild 1 zeigt die für 1150 °C ermittelte a_{Si} -Kurve (gültig für eine unterkühlte Schmelze). Stärkere Abweichungen von der Linearität ergeben sich – in zu erwartender Übereinstimmung mit dem Zustandsdiagramm – erst bei Si-Konzentrationen unter 60 At%: vgl. den a_{Si} -Wert für $N_{\text{Si}} = 0,64$ und 1250⁶). Die Aktivitätskurve von J. Chipman liegt außerhalb unserer Fehlergrenzen (senkrechte Pfeile) deutlich tiefer. Für 1600 °C läßt sich – unter Berücksichtigung der hohen Mischungswärme für 50 At% (rd. 18 kcal/Mol³)) – ein Kurvenverlauf schätzen, wie ihn der

gestrichelte Kurvenzug angibt. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit einer Untersuchung von K. Sanbongi und M. Ohtani⁶). (EMK-Messung der Kette Fe–Si/Silikat/Si_{rein}). Die für eine mittlere Temperatur von 1530 °C gültigen Werte zeigt auszugswise Bild 1. Trotz der Korrektur, die an der Aktivitätskurve von J. Chipman angebracht werden muß, bestätigen unsere Versuche völlig den stark negativen Charakter der von

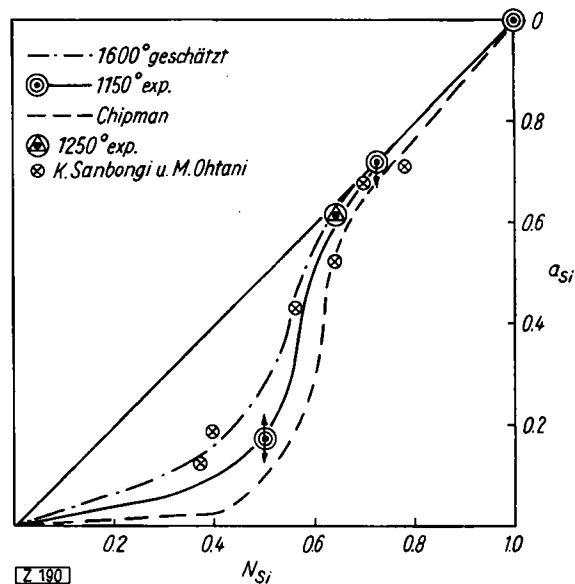


Bild 1
 a_{Si} -Werte von Fe-Si-Legierungen

ihm angegebenen Aktivitätskurve, die etwa der für das System Mg-Pb gültigen entspricht. Die in diesem Befund zum Ausdruck kommenden starken Bindungskräfte sind sicher anderer Art als in Mg-Pb-Schmelzen (mit teilweise Elektronenaustausch); die Aktivitätswerte stehen aber ebenso sicher wohl im Zusammenhang mit den besonderen Bindungsverhältnissen, die L. Pauling und A. M. Soldate¹) aus den Abstandsverhältnissen der FeSi-Struktur (7er Koordination mit einer nicht resonierenden Einfachbindung $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Si}$; 2,29 Å; drei resonierenden $\frac{2}{3}$ -Bindungen $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Si}$; 2,34 Å; drei resonierenden $\frac{1}{3}$ -Bindungen $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Si}$; 2,52 Å) abgeleitet haben.

Über die MeSi-Phasen mit Me = Cr, Mn, Co und Ni (mit gleicher Struktur und Bildungswärme derselben Größenordnung⁷)) wird später berichtet werden.

Eingeg. am 21. April 1955 [Z 190]

Die Bildungswärmen der Wismutchalkogenide

Von Dipl.-Chem. G. GATTOW und Prof. Dr. A. SCHNEIDER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Über die Bildungswärmen von Bi_2Se_3 und Bi_2Te_3 liegen bisher keine Literaturangaben vor^{1, 2}). Wir teilen daher das Ergebnis einer orientierenden, verbrennungskalorimetrischen Messung der Bildungswärme von Bi_2Se_3 mit. Das verwendete Präparat wurde durch 120stündige isotherme Destillation von Selen (Glührückstand weniger als 10⁻⁴ %) in einem evakuierten, zweischenkeligen Supremaxrohr auf reines Wismut (Verunreinigungen: Pb \approx 10⁻² %, Al, Cu, Mg, Si < 10⁻³ %) gewonnen: große Einkristalle mit genau stöchiometrischer Zusammensetzung von 63,8 % Bi und 36,2 % Se³).

Die Verbrennungswärme des Bi_2Se_3 wurde unter Bedingungen bestimmt, die wir bereits früher ausführlich beschrieben haben⁴). Als Anschlußwert bestimmten wir zunächst die Verbrennungswärme des reinen Wismuts: $\Delta H_V = -68,9 \pm 0,6$ Kcal/Gramm-atom. (Mittel aus 8 Einzelbestimmungen mit Hilfe der Cellophan-Methode). Die Verbrennung verlief mit einer Ausbeute zwischen

¹) K. Sanbongi u. M. Ohtani, Sc. Rep. Research Inst. Tohoku University, A, 1953, 350.

²) CoSi: $-\Delta H = 24,0$ kcal/Mol; NiSi: $-\Delta H = 20,5$ kcal/Mol; vgl. hiermit CoP: 34, FeP: 29 kcal/Mol (Nach O. Kubaschewski: Metallurgical Thermochemistry, London 1951).

³) F. D. Rossini u. Mitarbeiter: Selected values of chemical thermodynamic properties, Washington 1952.

⁴) O. Kubaschewski u. E. L. Evans: Metallurgical Thermochemistry, London 1951.

⁵) Bi-Bestimmung als $\text{Bi}[\text{Cr}(\text{CNS})_3]$; Se-Bestimmung nach Ausfällung mit SO_2 im Filtrat.

⁶) A. Schneider u. G. Gattow, Z. anorg. allg. Chem. 227, 37, 41, 49 [1954].

¹) L. Pauling u. A. M. Soldate, Acta Crystallogr. 7, 212 [1948].

²) J. Chipman, Disc. Faraday Soc. 4, 23 [1948].

³) F. Körber u. W. Oelsen, Mitt. KWI-Eisenforsch. Düsseldorf 18, 109 [1936]; F. Körber u. Mitarb., Stahl u. Eisen 56, 1401 [1936].

⁴) Vgl. A. Schneider, Z. Metallkunde 42, 205 [1950].

⁵) $a_{\text{Si}} = p_{\text{Mg}}^{\text{Si}}/p_{\text{Mg}}^{\text{Si}}$ ($p_{\text{Mg}}^{\text{Si}}$ = Mg-Gleichgewichtsdruck über Bodenkörper mit Fe-Si-Legierung; $p_{\text{Mg}}^{\text{Si}}$ = Mg-Gleichgewichtsdruck über Bodenkörper mit reinem Silicium). Vgl. z. B. N. G. Schmahl, diese Ztschr. 63, 447 [1953].

98,1 und 99,3 %, die wir durch die Gewichtszunahme des Reaktionsproduktes ermittelten. Evtl. absorbiertes Wasser war vorher vorsichtig durch Trocknen bei 120 °C (30 min) entfernt worden. Röntgenographisch ergab sich hinsichtlich der Verbrennungsprodukte: im Tiegel liegt praktisch ausschließlich die monokline α - Bi_2O_3 -Tiefemperaturmodifikation vor. An den Armaturteilen der Verbrennungsbombe wurde auch neben Spuren von α - Bi_2O_3 , die tetragonale β - Bi_2O_3 -Hochtemperaturmodifikation beobachtet. Der Anteil an β - Bi_2O_3 beträgt jedoch, bezogen auf die Gesamtmenge der Verbrennungsprodukte, sicher nicht mehr als 5–10 %. Schätzt man die Umwandlungswärmen $\beta \rightleftharpoons \alpha$ mit maximal – 5 Kcal/Mol und schließt – sicher erlaubterweise – andere Oxydationsstufen als Bi(III)-oxyd aus, so ergibt sich aus der Verbrennungswärme des Wismuts die Bildungswärme von α - Bi_2O_3 zu $\Delta H_B = -138,1 \pm 1,0$ Kcal/Mol in guter Übereinstimmung mit den Bestwerten der Literatur: $-137,9^1$) bzw. $138,0 \pm 4,0$ Kcal/Mol²).

Eine direkte Verbrennung von Bi_2Se_3 führt auch in Gegenwart von Benzoesäure⁴) und erhöhtem O_2 -Druck (35 atm) nur zu unvollständiger Verbrennung (40 bis maximal 84 %), da unverbranntes Bi_2Se_3 teilweise tropfenförmig und von Oxyd umhüllt zusammen geschmolzen ist und sich vollständiger Verbrennung entzieht. Dieser nachteilige Effekt läßt sich vermeiden durch Mischung von Bi_2Se_3 mit hochgeglühtem α - Al_2O_3 . Umgesetzt werden unter diesen Bedingungen zwischen 87 und 98 %. Reaktionen zwischen Bi_2O_3 , Bi_2Se_3 und Al_2O_3 konnten röntgenographisch nicht nachgewiesen werden. Als Verbrennungswärme des Bi_2Se_3 finden wir: $\Delta H_V = -296,5 \pm 2,2$ Kcal/Mol (aus 7 Einzelmessungen). Durch Röntgenanalyse lassen sich als Reaktionsprodukte erwartungsgemäß und eindeutig identifizieren: SeO_2 , α - Bi_2O_3 und wenig β -

Bi_2O_3 . Die Hauptunsicherheit bei der Umrechnung der Verbrennungswärme auf die Bi_2Se_3 -Bildungswärme liegt (vgl. analoge Überlegungen für Al_2Se_3 ⁴)) in der nicht völligen Definiertheit der Verbrennungsprodukte. Unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen halten wir folgenden Wert für innerhalb der Fehlergrenze gesichert: $\Delta H_B(\text{Bi}_2\text{Se}_3) = -13,9 \pm 1,5$ Kcal/Mol.

Damit ergibt sich unter Extrapolation auf Bi_2Te_3 , – die sicherer erscheint als eine getrennte Messung nach gleicher Methode, – folgende Reihe der heutigen Bestwerte für die Bildungswärmen der Wismutchalkogenide: Bi_2O_3 : $-138,1 \pm 1,0$ Kcal/Mol; Bi_2S_3 : $-43,8^1$) Kcal/Mol; Bi_2Se_3 : $-13,9 \pm 1,5$ Kcal/Mol; Bi_2Te_3 : -8 ± 3 Kcal/Mol. – Für die unter Zersetzung schmelzende Phase BiSe liegt damit die Wärmetönung bei der Bildung aus den Komponenten bei $12,4 \pm 2$ Kcal/Mol.

Eingeg. am 21. April 1955 [Z 191]

Berichtigung

In dem Beitrag „Mischindikator für komplexometrische Titrations“, diese Ztschr. 67, 178 [1955], wurde versehentlich die Umschlagsweise des Mischindikators Eriochromschwarz-Methylorange unrichtig angegeben. Versetzt man die alkalische Lösung des Eriochromschwarz-Indikators mit Methylorange bis eine satt grüne Farbe entsteht, so beobachtet man bei einer Magnesium-Titration mit Versenat und Indizierung mit dem Mischindikator den Farbwechsel weinrot \rightarrow graubraun \rightarrow grün. (Zu Beginn der Titration wird Eriochromschwarz von Mg^{2+} gebunden, nach Erreichen des Äquivalenzpunktes durch Versenat wieder verdrängt).

K. Gerlach
[Z 187]

Versamlungsberichte

Physikalische Gesellschaft Württemberg - Baden - Pfalz

15. bis 17. April 1955 in Ulm

A. SITTKUS, Freiburg/Breisgau: Beobachtung der radioaktiven Schwaden von atomiechnischen Versuchen.

In Freiburg wird die Radioaktivität von Regenwasser verfolgt, die durch radioaktive Schwaden von Atombomben entsteht. Eine Standardatombombe liefert eine γ - und β -Aktivität, die nach einem Monat etwa 1,3 Mega-Curie beträgt. Von den Spaltprodukten gelangen bei Explosionen in größeren Höhen 0,02 % direkt auf die Erdoberfläche. Der Rest bleibt längere Zeit in der Atmosphäre. Würde sich die Aktivität gleichmäßig über die Atmosphäre verteilen, so erhielte man eine β - und γ -Aktivität von 10^{-12} Mikro-Curie pro cm^3 (das sind 0,2 Atome pro cm^3); von dem verdampften Plutonium wird eine α -Aktivität von 10^{-16} Mikro-Curie pro cm^3 (8 Atome pro cm^3) erwartet. Demgegenüber ist die Toleranzdosis für eingeatmete Luft (10^{-8} Mikro-Curie für β - und γ -Strahlung und 10^{-12} Mikro-Curie für α -Strahlen) noch deutlich höher.

Wenn durch Regen eine Atmosphärenschicht von 2 km Dicke ausgewaschen wird, sollte das Regenwasser Aktivitäten von $2 \cdot 10^{-7}$ Mikro-Curie pro cm^3 (β und γ) und $5 \cdot 10^{-11}$ Mikro-Curie (α) enthalten. Die Toleranzdosen für dauernden Gehalt in Trinkwasser sind 10^{-7} Mikro-Curie pro cm^3 (β und γ) und 10^{-8} Mikro-Curie pro cm^3 (α).

Die obigen Abschätzungen werden durch die Messungen im Ganzen bestätigt. Die insgesamt durch Regen in den Boden gelangte Aktivität berechnet sich aus der Aktivität der vorausgehenden Regenfälle für den 1. 8. 1953 zu insgesamt 0,2 Mikro-Curie pro cm^3 . Dies entspricht dem zehnten Teil der medizinischen Toleranzdosis für Dauerbestrahlung. Möglicherweise kann eine solche Konzentration sich bei Weideflächen schon schädlich auswirken. Aus den Ergebnissen folgt, daß im Augenblick von einer Gefährdung noch nicht gesprochen werden kann, daß eine solche aber bei einer weiteren Häufung von Atombombenversuchen durchaus möglich erscheint.

Aus dem Intensitätsabfall der gesammelten Aktivitäten mit der Zeit lassen sich die Explosionszeiten im allgemeinen gut festlegen. Meistens sind die Produkte einer Explosion noch nach mehreren Umläufen um die Erde beobachtbar.

G. HUCKERT, E. PLÖTZE und A. RUBIN, Saarbrücken: Physikalische Messungen zur Bestimmung von Adsorptionshüllen in zweiphasigen, heterogenen Gemengen.

Vortr. untersuchen das System Kaolinkristallite – polare Flüssigkeiten (Wasser und Alkohole) und gewinnen aus der Messung von Dampfdruck, Dichte und Zähigkeit (in Abhängigkeit von der

Konzentration der flüssigen Phase) Aussagen über den Charakter der adsorptiven Bindung. Die Meßergebnisse sind:

Die Dampfdruckkurve des Wassers, die bei höheren Konzentrationen nur einen leichten Gang mit der Konzentration zeigt, beginnt bei ca. 3 % Wasser bereits merklich von der Linearität abzuweichen, um kontinuierlich in den steilen Abfall bei kleinsten Konzentrationen überzugehen.

Die pyknometrische Dichtebestimmung des Wassers ergibt einen Anstieg der Dichte auf $\rho = 1,2$ g/ cm^3 bei ebenfalls 3 %. (Unter Zugrundelegung der Dimensionen der Wassermolekel nach Stuart wäre ein ρ_{max} von 1,92 möglich).

Viscositätsbestimmungen liefern ein Maximum bei 3 % Wasser; bis zu 50 °C ist dies Maximum temperaturunabhängig. Äthyl- und Amylalkohol sowie Glykol zeigen dasselbe Maximum, das bei Glykol besonders scharf ausgebildet ist.

Die Ergebnisse lassen auf starke adsorptive Bindungskräfte schließen, und die Vortr. nehmen daher an, daß eine Adsorption von Alkohol-Ionen vorliegt (die Kristallite sind zum Teil negativ geladen).

Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß eine Störung des Ionisationsgleichgewichtes durch Zugabe von Natronlauge die Maxima erniedrigt.

Die Viscositätsbestimmung an den genannten Alkoholen zeigte andererseits eine Abnahme der Maxima mit größerem Kapillardurchmesser (Strukturviscosität). Daraus schließen die Vortr., daß neben der Ionenadsorption auch Adsorptionshüllen durch Anlagerung von Molekeln gebildet werden; denn die relativ feste adsorptive Ionenbindung sollte keine Strukturviscosität zulassen.

A. MEZ und Wilhelm MAIER, Freiburg/Br.: Ultraschallabsorption und Assoziation in Phenol-Lösungen.

Messung der Ultraschallabsorption an Lösungen von Phenol und Alkoholen in organischen Lösungsmitteln ergibt ein Maximum der Absorption bei kleinen Konzentrationen (ca. 3 Mol %) nur dann, wenn die Lösung eine assoziierende Substanz enthält. Das Auftreten des Maximums wird daher durch eine zusätzliche Absorption infolge Relaxation von Assoziationsgleichgewichten erklärt. Für die Lösung von Phenol in Tetrachlorkohlenstoff gelingt es, die Zusatzabsorption von der „Grundabsorption“ zu trennen, weil beide eine voneinander verschiedene Temperaturabhängigkeit besitzen. Die Konzentrationsabhängigkeit der Zusatzabsorption stimmt gut mit derjenigen überein, die sich für die Relaxation des Assoziationsgleichgewichtes zwischen monomerem und dimerem Phenol aus UR-spektroskopischen Daten errechnet.