

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 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 cm<sup>3</sup> Wasser, in den Reaktionskolben und heizt das Ölbad mit drei kräftigen Brennern an. Hat es 70 °C erreicht, so gießt man 500 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> 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<sup>10–12</sup>) 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. Soldate<sup>1</sup>) die Bindungsverhältnisse in den „Siliciden“ vom Typ MeSi (Me = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) im Sinn der Theorie der kovalenten Resonanzbindung diskutiert. Von J. Chipman<sup>2</sup>) stammt eine Berechnung der  $a_{\text{Si}}$ -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/Mol<sup>3</sup>)) – 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 Konzentration<sup>4</sup>). Der durch Mitführungsversuche ermittelte Mg-Gleichgewichtsdruck und seine Abhängigkeit von der Si-Konzentration im Ferrosilicium des Bodenkörpers ergibt die gesuchten  $a_{\text{Si}}$ -Werte<sup>5</sup>). Bild 1 zeigt die für 1150 °C ermittelte  $a_{\text{Si}}$ -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  $a_{\text{Si}}$ -Wert für  $N_{\text{Si}} = 0,64$  und 1250<sup>6</sup>). 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/Mol<sup>3</sup>)) – ein Kurvenverlauf schätzen, wie ihn der

gestrichelte Kurvenzug angibt. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit einer Untersuchung von K. Sanbongi und M. Ohtani<sup>6</sup>). (EMK-Messung der Kette Fe–Si/Silikat/Si<sub>rein</sub>). 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

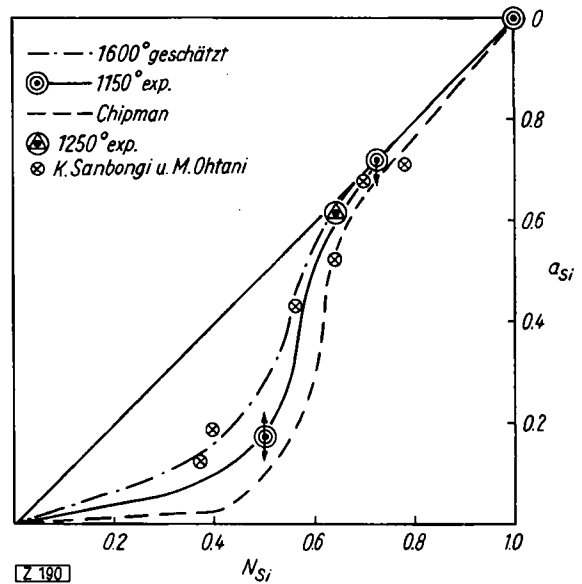


Bild 1  
 $a_{\text{Si}}$ -Werte von Fe-Si-Legierungen

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. Soldate<sup>1</sup>) 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 Größenordnung<sup>7</sup>)) 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  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  liegen bisher keine Literaturangaben vor<sup>1, 2</sup>). Wir teilen daher das Ergebnis einer orientierenden, verbrennungskalorimetrischen Messung der Bildungswärme von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  mit. Das verwendete Präparat wurde durch 120stündige isotherme Destillation von Selen (Glührückstand weniger als 10<sup>-4</sup> %) in einem evakuierten, zweischenkeligen Supremaxrohr auf reines Wismut (Verunreinigungen: Pb  $\approx$  10<sup>-2</sup> %, Al, Cu, Mg, Si < 10<sup>-3</sup> %) gewonnen: große Einkristalle mit genau stöchiometrischer Zusammensetzung von 63,8 % Bi und 36,2 % Se<sup>3</sup>).

Die Verbrennungswärme des  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  wurde unter Bedingungen bestimmt, die wir bereits früher ausführlich beschrieben haben<sup>4</sup>). 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

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

<sup>2</sup>) 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).

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

<sup>4</sup>) O. Kubaschewski u. E. L. Evans: Metallurgical Thermochemistry, London 1951.

<sup>5</sup>) Bi-Bestimmung als  $\text{Bi}[\text{Cr}(\text{CNS})_3]$ ; Se-Bestimmung nach Ausfällung mit  $\text{SO}_2$  im Filtrat.

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