

Die weitere Rückbildung des freien metallischen Eisens aus dem Carbid verlief neben der Cyclohexen-Hydrierung so langsam, daß die freigelegte metallische Oberfläche über lange Zeiten praktisch konstante Hydriergeschwindigkeit zeigte. Die freigelegten kohlenstoff-freien Oberflächenanteile bewirkten jedoch, anscheinend infolge ihrer mehr oder weniger vom normalen α -Eisen abweichen den Struktur, daß jetzt die Hydrierung mit schwach positivem Temperaturkoeffizienten verläuft. Die im Durchschnitt nur eine, jedoch stellenweise höchstens wenige Atomlagen dicke, auf der carbidischem Unterlage entstandene, infolge ihrer extremen Dünne fest mit ihr verbundene Eisenschicht hat wahrscheinlich nicht die Möglichkeit, überall das normale, dreidimensionale α -Fe-Gitter zurückzubilden.

Bei 250 °C war die Größenordnung der Reaktionsgeschwindigkeit bei reinem α -Eisenkontakt und bei dem durch Oberflächen-entearbidierung „aktivierten“ Carbid gleich.

Da nach Podgurski und Mitarbeiter²) die durch CO-Behandlung von α -Fe dargestellten Carbide stets geringe, etwa einer monoatomaren Bedeckung entsprechende Sauerstoff-Mengen enthalten, ist es denkbar, daß bei der „Aktivierung“ des Carbids mit Wasserstoff nicht nur Kohlenstoffatome, sondern auch gewisse Anteile an Sauerstoff aus der äußersten Randschicht entfernt werden. Die Entfernung von Sauerstoff ist durch Anwesenheit geringer Mengen von Feuchtigkeit in den nachgeschalteten Kühlfallen nachgewiesen. In jedem Falle entsprechen Wasserstoff-Verbrauch und Gewichtsabnahme der „aktivierten“ Carbid-Kontakte etwa der Freilegung der obersten Katalysatorschicht.

Für die Hydrierung von Cyclohexen an Eisen und an „aktiviertem“ Häggischen Carbid gilt eine Geschwindigkeitsgleichung der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik. Ihre Auswertung ergibt, daß die Ursache für den negativen Temperaturkoeffizienten der Hydriergeschwindigkeit an Eisen der starke Rückgang der Adsorption des Wasserstoffs mit steigender Temperatur ist.

Zementit verhält sich grundsätzlich ähnlich wie Häggisches Carbid, ist jedoch gegenüber der Abhydrierung von Kohlenstoff wesentlich stabiler. Eisennitrid (11,3 % N, vermutlich ζ -Phase) wurde bei beiden Versuchstemperaturen so schnell und vollständig in α -Eisen übergeführt, daß sich über die katalytische Fähigkeit zur Hydrierung der unverhornten Nitrid-Phase keine direkte Aussage machen läßt, obschon im Prinzip sicher ein ähnliches Verhalten wie bei den strukturell ähnlichen Eisencarbiden der Formel Fe_2C zu erwarten wäre. Eisenphosphide zeigten infolge ihrer Stabilität gegen Wasserstoff keine Hydrieraktivität.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie (Verband der Chemischen Industrie e.V.) und der Lurgi-Gesellschaft für Wärmetechnik m. b. H. sei für die großzügige Bereitstellung von Forschungsmitteln bei der Durchführung der Arbeit unser Dank gesagt.

Eingegangen am 31. Oktober 1957 [Z 528]

¹⁾ Dissertation W. Blumrich, Frankfurt/M. 1956. — ²⁾ H. H. Podgurski, J. T. Kummer, T. W. DeWitt u. P. H. Emmett, J. Amer. chem. Soc. 72, 5382 [1950].

Das System Wismutoxyd-Eisenoxyd im Bereich von 0 bis 55 Mol% Eisenoxyd

Von Prof. Dr. P. ROYEN
und Dr. rer. nat. K. SWARS¹⁾

Institut für anorganische Chemie
der Universität Frankfurt/M.

Zwischen 650 und 1100 °C wurden Reaktionen von Wismutoxyd mit Eisenoxyd untersucht. Die vorwiegend durch Zusammenschmelzen der oxydischen Komponenten dargestellten Präparate enthielten 0 bis 55 Mol% Fe_2O_3 . Es wurden vier bisher nicht beschriebene Phasen gefunden und röntgenographisch (Zählrohr-Goniometeraufnahmen) identifiziert. In zwei Fällen traten außerdem Schmelzpunktsmaxima auf. Die Phasenbreiten (Strukturbreiten) konnten durch Kombination von Messungen der Gitterkonstanten-Änderung und der Integral-Intensitäten charakteristischer Reflexe in Abhängigkeit von der Ausgangszusammensetzung eingegrenzt werden.

1. Schrekt man geschmolzenes Wismutoxyd (Fp 817 °C) von 825 °C durch Einfallenlassen der in einer Platinfolie eingewickelten Probe in Eiswasser ab, so erhält man nur monoklines α - Bi_2O_3 ²⁾. Durch Abschrecken bei 850 oder etwa 920 °C entsteht das von Sillén aus der Dampfphase erhaltene tetragonale β - Bi_2O_3 bzw. ein Gemisch der α - und β -Phasen, in dem die β -Modifikation vorherrscht. Dieses Verhalten deutet auf ausgeprägte, stark temperaturabhängige Nahordnungen in der Schmelze.

2. Es wurde eine bei 835 °C kristallisierende Phase der Zusammensetzung 20 Bi_2O_3 · Fe_2O_3 gefunden, deren Röntgendiagramm sich tetragonal mit den Gitterkonstanten $a = 10,44 \pm 0,01$ Å und $c = 13,54 \pm 0,01$ Å indizieren ließ. Eine merkliche Phasenbreite war

nicht festzustellen. Die Phase bildet mit reinem α - Bi_2O_3 ein Eutektikum bei 780 °C mit der ungefähren Zusammensetzung 30 Bi_2O_3 ·1 Fe_2O_3 .

3. Zwischen 790 und 810 °C erstarrt eine homogene, entspr. zusammengesetzte Schmelze zu einer intermediären Kristallart mit der ungefähren Phasenbreite (12–13) Bi_2O_3 · Fe_2O_3 . Auch hier gelang eine tetragonale Indizierung der Röntgendiagramme. Die Werte der Gitterkonstanten variierten je nach Zusammensetzung der Präparate zwischen 8,633 und $8,701 \pm 0,008$ Å für a , und zwischen 9,605 und $9,612 \pm 0,006$ Å für c . Die kleineren Werte sind den Bi_2O_3 -ärmeren Mischkristallen zuzuordnen.

4. Die unter 2. und 3. genannten Phasen zerfallen unterhalb 765 °C. Durch Reaktionen im festen Zustand entsteht bei dieser Temperatur das von Sillén gefundene „kubisch-raumzentrierte Wismutoxyd“. Für diese intermediäre Kristallart wurde im Gegensatz zu der Angabe Silléns (12 Bi_2O_3 · Fe_2O_3) die Formel 15 Bi_2O_3 · Fe_2O_3 aufgestellt. Eine geringe, aber messbare Phasenbreite ist vorhanden, Gitterkonstante: $10,102$ bis $10,111$ Å $\pm 0,003$ Å (Sillén: 10,16 Å), wobei wieder der kleinere Wert dem kleineren Bi_2O_3 -Gehalt entspricht. Der zweitstärkste (321)-Reflex dieser Phase hat für die beiden Zusammensetzungen 15 Bi_2O_3 und 12 Bi_2O_3 ·1 Fe_2O_3 ein Impulsverhältnis von 100:66, wobei dieses Verhältnis für höhere Bi_2O_3 -Gehalte ebenfalls wieder schnell abnimmt.

5. Aus einer an Eisenoxyd gesättigten Schmelze von Wismutoxyd und festem Fe_2O_3 bildet sich in einer peritaktischen Reaktion bei 935 °C ein „Hochtemperatur-Ferrit“ der Zusammensetzung Bi_2O_3 · Fe_2O_3 . Die Entstehung derselben Phase aus Wismutoxyd und Eisenoxyd bei der Reaktion im festen Zustand wurde ebenfalls röntgenographisch beobachtet. Das Röntgendiagramm (54 Reflexe) wurde tetragonal indiziert, Gitterkonstanten: $a = 11,91$ Å $\pm 0,01$ Å, $c = 13,73$ Å $\pm 0,01$ Å. Eine merkliche Phasenbreite war nicht festzustellen.

6. Unterhalb von 825 °C entsteht in einer zweiten peritaktischen Reaktion der ebenfalls eindeutig durch Intensitätsmessungen charakterisierte „Mitteltemperatur-Ferrit“ mit der Zusammensetzung 2 Bi_2O_3 · Fe_2O_3 aus einer noch Fe_2O_3 -haltigen Schmelze von Wismutoxyd und aus festem „Hochtemperatur-Ferrit“. Das gnt ausgeprägte Röntgendiagramm (49 Reflexe) ließ sich ebenfalls tetragonal indizieren, Gitterkonstanten: $a = 12,102 \pm 0,007$ Å, $c = 17,865 \pm 0,008$ Å. Auch diese Kristallart hat keine merkliche Phasenbreite.

Die Ergebnisse dieser Arbeit und einer großen Zahl von ergänzenden röntgenographischen Messungen gestattete die Aufstellung eines vorläufigen Teil-Zustandsdiagrammes des binären Systems Bi_2O_3 · Fe_2O_3 .

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e.V. gebührt Dank für die großzügige Bereitstellung von Forschungsmitteln.

Eingegangen am 31. Oktober 1957 [Z 529]

¹⁾ Dissertation K. Swars, Frankfurt/M. 1957. — ²⁾ L. G. Sillén, Ark. Kem. Mineral. Geol. 12 (A), Nr. 18, 158 [1937], L. G. Sillén, Z. Kristallogr. Mineral. Petrogr. Abt. A 103, 285 [1941].

Thalliumdithionit

Von Prof. Dr. P. W. SCHENK und WALTER MÜLLER
Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

Im Rahmen von Untersuchungen über die dithionige Säure und ihre Salze erschien uns die Darstellung des Thalliumsalzes dieser Säure interessant, da Thalliumsalze erfahrungsgemäß oft kristallwasserfrei ausfallen. Nun fällt nach O. Brunk beim Versetzen von Thallium(I)-Lösungen mit Dithionit in neutraler Lösung in der Kälte ein anfangs rotbrauner, dann violetter und schließlich schwarzer Niederschlag von Thallium(I)-sulfid. Wir fanden diese Angabe zwar bestätigt, stellten aber fest, daß beim Arbeiten in essigsaurer mit Ammonacetat gepufferter Lösung ein zitronengelber Niederschlag erhalten werden kann, der beständig genug ist, um seine Isolierung zu gestatten. Versetzt man eine luftfreie Lösung von $1/100$ Mol Thalliumcarbonat in 50 ml H_2O mit etwas verd. Essigsäure und einer Spatelspitze Ammonacetat unter Stickstoff mit einer luftfreien Lösung von $1/100$ Mol $Na_2S_2O_4$ in 40 ml Wasser unter Eiskühlung, so entsteht ein zitronengelber Niederschlag, der in einer geeigneten Apparatur unter Stickstoff filtriert, erst mit Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen wird. Zum Schluß wird er im Hochvakuum getrocknet. Das staubtrockene gelbe Pulver besitzt einen Thallium-Gehalt von 75,24 % Tl (ber. f. $Tl_2S_2O_4$ 76,13 %) und einen Schwefel-Gehalt von 11,12 % (ber. 11,94 %). Die Bestimmung des Reduktionswertes gegenüber ammoniakalischer Ag-Lösung ergab ein Verhältnis von Tl:S:Ag = 1:0,97:0,91, was die Erwartung, daß das wasserfreie $Tl_2S_2O_4$ entstanden ist, bestätigt.

Eingegangen am 4. November 1957 [Z 531]