

dung von Quecksilber. Sobald genügend Quecksilber vorhanden ist, besteht die Kathode aus diesem, und Amalgambildung findet statt.

Diese Ergebnisse sind in vollem Einklang mit den Ergebnissen und Schlüssen der vorangehenden Abhandlung.

Urbana, Illinois, Mai 1907.

#### 403. Rudolf Schenck und W. Rassbach: Über die chemischen Gleichgewichte bei der Reaktion zwischen Bleisulfid und seinen Oxydationsprodukten. II.

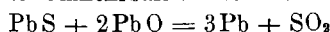
[Mitteilung a. d. Physikal.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 10. Juni 1907.)

In dem letzten Heft der »Metallurgie« findet sich eine kleine Untersuchung von Doeltz und Mostowitsch<sup>1)</sup> über den Schmelzpunkt des Bleioxyds. Nach ihren Versuchen schmilzt die reine Bleiglätte bei 906°. Diese Feststellung veranlaßt uns, die Deutung, welche wir einigen unserer Ergebnisse bei der Untersuchung über die Bleiröstreaktion gegeben haben<sup>2)</sup>, zu modifizieren und unsere Angaben in einigen Punkten zu ergänzen.

Es handelt sich um das System  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{SO}_2$ . Erhitzt man ein Gemisch von Bleisulfid mit Bleioxyd und etwas Metall auf Temperaturen zwischen 700° und 850°, so bekommt man eine Entwicklung von Schwefeldioxyd, welche Halt macht, wenn ein bestimmter, von der Temperatur abhängiger Druck dieses Gases erreicht ist. Stellt man die Abhängigkeit dieser Drucke von der Temperatur graphisch dar, so erhält man eine Kurve, welche das Feld IIb (vergl. Fig. 2 genannter Abhandlung) rechts begrenzt. Versucht man, diese Kurve von der anderen Seite her zu erreichen, indem man Schwefeldioxyd unter einem kleinen Überdruck auf die festen Produkte bei den gleichen Temperaturen einwirken läßt, so findet zwar kräftige Absorption des Gases statt, aber die Reaktion macht bei einem Druck Halt, welcher höher liegt als der bei der Reaktion im umgekehrten Sinn erhaltene. Stellt man auch diese Tensionen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dar, so erhält man eine zweite Kurve, welche das Feld IIb auf der linken Seite begrenzt.

Diese beschränkte Umkehrbarkeit der Reaktion



hatten wir darauf zurückgeführt, daß unter den Versuchsbedingungen die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf das metallische Blei nicht:

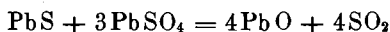
<sup>1)</sup> Metallurgie 4, 289 [1907].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 40, 2185 [1907].

reines Bleioxyd neben Sulfid, sondern eine flüssige Lösung von Bleisulfat in Bleioxyd geliefert hat. Daß Bleisulfat mit Bleioxyd leichtflüssige und leichtschmelzende Mischungen gibt, ist schon vor sehr langer Zeit von Berthier<sup>1)</sup> beobachtet worden. Unsere Vermutung wurde dadurch bestätigt, daß es uns gelang, in dem Bodenkörper tatsächlich Sulfat nachzuweisen.

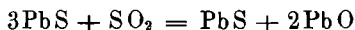
Die rechte Grenzkurve für das Feld IIb haben wir als die den univarianten Gleichgewichten zwischen reinem — und wie wir jetzt nach Doeltz und Mostowitsch annehmen müssen — festem Bleioxyd, Bleisulfid, metallischem Blei und Schwefeldioxyd zugehörige angesprochen, während wir die linke als die entsprechende Kurve für eine mit Sulfat gesättigte Lösung von Sulfat in Bleioxyd angesehen haben.

Die letztere Annahme aber dürfte zu korrigieren sein und zwar dahin, daß es sich um eine Sulfat-Oxydlösung handelt, welche nicht an Sulfat, sondern an Oxyd gesättigt ist, welche mit festem Oxyd im Gleichgewicht steht. Für diese Auffassung spricht der Umstand, daß die Menge des absorbierten Schwefeldioxyds zur Menge des Bleioxyds bei unseren Versuchen stets klein gewesen ist — es können also nur relativ kleine Mengen von Sulfat gebildet sein, welche sicher nicht ausreichen, um das Oxyd mit Sulfat zu sättigen — um so mehr als bereits sehr kleine Mengen von Bleioxyd, nach Berthier, ausreichen, um das Sulfat zu verflüssigen, daß also die Löslichkeit sehr groß ist.

Diese Gleichgewichte scheinen, wie sich auch aus Fig. 5 erkennen läßt, in Gegenwart überschüssigen Bleis und Sulfids recht beständig zu sein — es dauert jedenfalls sehr lange, bis das gelöste Sulfat sich nach den Gleichungen



und



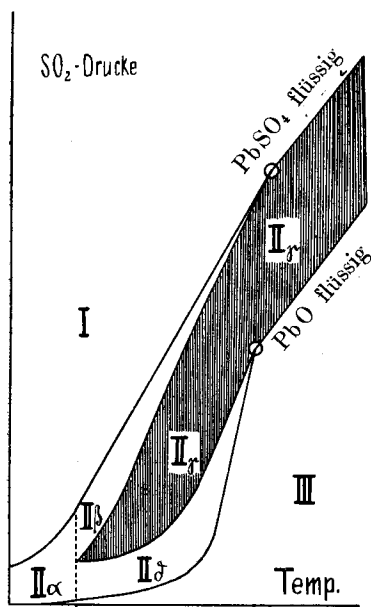
umgesetzt hat. Die Gegenwart überschüssigen Bleioxyds vermag natürlich die Einstellung dieser Gleichgewichte nicht zu hindern.

Es tritt uns nun die weitere Frage entgegen, ob nicht auch Gleichgewichte an mit Sulfat gesättigten Lösungen der Beobachtung zugänglich sind. In der Tat scheinen solche bei den der Figur 5 zugrunde liegenden Versuchen — Erhitzen von wenig Bleisulfat mit Sulfid und viel metallischem Blei — aufgetreten zu sein. Es sind wenigstens nach Durchschreiten des Maximums, dicht unterhalb desselben, bei beiden Kurven übereinstimmend, Einbuchtungen beobachtet

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. **43**, 285 [1830].

worden, die man vielleicht diesen an Sulfat gesättigten Lösungen zuordnen darf.

Die Temperatur-Tensionskurve für diese Gleichgewichte ist natürlich ebenso wie die für die oxydgesättigten Lösungen möglichen nur oberhalb des eutektischen Punktes der Sulfat-Oxydmischung existenzfähig. Sie nähert sich mit steigender Temperatur derjenigen für das reine Sulfat, um im Schmelzpunkt<sup>1)</sup> desselben, bei 937° mit ihr zusammenzufallen. Auch die linke Begrenzungskurve des Feldes II<sub>b</sub> der Figur 5 unserer ersten Abhandlung nähert sich allmählich der rechten und kommt mit dieser im Schmelzpunkt des Bleioxyds, also bei 906°, zusammen. Andererseits treffen die beiden Kurven für die gesättigten Lösungen einander im eutektischen Punkte.



Auf Grund dieser Überlegungen läßt sich jetzt schematisch das Gesamtdiagramm für alle Reaktionen zwischen Sulfid, Sulfat, Oxyd, Metall und Schwefeldioxyd aufzeichnen; wir wollen

dabei zunächst annehmen, daß das System PbO.PbSO<sub>4</sub> ein ganz normales Schmelzdiagramm besitzt, was allerdings noch einer näheren Prüfung bedarf.

In dem Gesamtdiagramm (siehe obenstehende Figur) sind die folgenden vier Gleichgewichtskurven vorhanden, welche den folgenden Gleichgewichten entsprechen (Zählung von links nach rechts):

1.  $\text{PbS} + \text{PbSO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Pb} + 2\text{SO}_2$
2.  $\text{PbS} + \text{PbSO}_4, \text{PbO} \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{SO}_2$   
(gesättigt an Pb SO<sub>4</sub>)
3.  $\text{PbS} + \text{PbSO}_4, \text{PbO} \rightleftharpoons 2\text{Pb} + 2\text{SO}_2$   
(gesättigt an Pb O)
4.  $\text{PbS} + 2\text{PbO} \rightleftharpoons 3\text{Pb} + \text{SO}_2$ .

Außerdem bestehen labile Gleichgewichte innerhalb des ganzen Feldes II<sub>γ</sub> zwischen Metall, Sulfid, flüssigen, ungesättigten Oxyd-Sul-

<sup>1)</sup> Ramsay und Eumorfopoulos, Phil. Mag. **41**, 360 [1896].

fatlösungen und Schwefeldioxyd. (Das Feld ist in der Zeichnung schraffiert.) In allen übrigen Feldern bestehen Gleichgewichte nicht, sondern es findet in ihnen Reaktion statt. In ihnen können nur die folgenden Stoffe bzw. Systeme neben einander bestehen, ohne zu reagieren:

- Feld I :  $\text{PbS}, \text{PbSO}_4, \text{SO}_2$   
 » II $\alpha$ :  $\text{PbS}, \text{PbO (fest)}, \text{SO}_2$   
 » II $\beta$ :  $\text{PbS}, \text{PbO (mit PbSO}_4 \text{ gesättigt)}, \text{SO}_2$   
 » II $\delta$ :  $\text{PbS}, \text{PbO (fest)}, \text{SO}_2$   
 » II $\gamma$ :  $\text{PbS}, \text{PbO.PbSO}_4 \text{ (an PbO gesättigt)}, \text{SO}_2$   
 » III:  $\text{PbS}, \text{Pb}, \text{SO}_2$ .

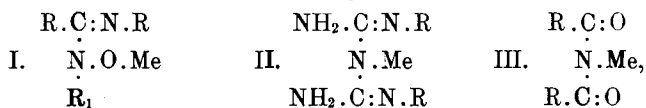
Wichtig für die ganze Frage ist die Kenntnis des Schmelzdiagrammes für das System  $\text{PbSO}_4\text{-PbO}$ . Wir hoffen, dasselbe demnächst aufnehmen zu können. Die Lage des eutektischen Punktes in der schematischen Zeichnung ist nur eine willkürlich angenommene.

#### 404. H. Ley und F. Müller: Über zwei neue Klassen Metallsalze bildender Imidbasen. Beitrag zur Theorie der inneren Metallkomplexsalze.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 3. Juni 1907; mitget. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

1. Kürzlich wurde darauf hingewiesen<sup>1)</sup>, daß hinsichtlich der Fähigkeit zur Bildung äußerst wenig dissoziierter und abnorm farbiger Schwermetallsalze ein bemerkenswerter Parallelismus besteht zwischen gewissen ausgesprochen basischen Acylhydroxylaminen, z. B. den Oxyamidinen (I), und den Biguaniden (II), die, wie durch die eingehenden Arbeiten von Rathke<sup>2)</sup>, Emich<sup>3)</sup> u. a. seit langem bekannt ist, als sehr starke Basen dennoch befähigt sind, äußerst beständige Schwer-



metallsalze zu bilden, denen, wie den Salzen der früher beschriebenen Acylhydroxylamine, die normale Form  $\text{MeAc}_2$  ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$  etc.,  $\text{Ac} =$  Anion der Biguanide) zukommt, und unter denen die roten Cuprisalze am besten charakterisiert sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40** [1907].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **12**, 777 [1879].

<sup>3)</sup> Wiener Monatsh. **12**, 17.