

Inwieweit unsere Ansichten, die zunächst nur als Arbeitshypothesen gelten sollen, eine Klärung der bisher theoretisch dunklen Phototropieerscheinungen herbeiführen werden, muß durch weitere Untersuchungen auf möglichst breiter Basis dargetan werden. Nur soviel soll hier noch betont werden, daß die phototropen Zustandsänderungen der Stilbenderivate grundsätzlich verschieden sind von denen der Hydrazone, Fulgide usw. Die Stilbenderivate nehmen also eine Sonderstellung unter den phototropen Stoffen ein.

Hrn. Kurt Thormann sagen wir für seine bei einem Teile der Arbeit geleistete Hilfe unseren besten Dank.

Leipzig, Chem. Universitätslaboratorium.

Leverkusen a. Rh. und Breslau.

151. A. Sieverts und H. Oehme: Die Dampfdrucke flüssiger Zinn-amalgame mit niedrigen Quecksilbergehalten.

[Mitteilung aus d. Laboratorium f. angewandte Chemie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 26. März 1913.)

Für die Lösungen der Gase in festen und flüssigen Metallen gilt im allgemeinen die Regel, daß bei gegebener Temperatur die gelöste Menge m der Quadratwurzel aus dem Gasdruck p proportional ist ($m = \kappa p^{1/2}$). Die Beziehung läßt sich für die zweiatomigen Gase (H_2 , O_2 , N_2) unter der Voraussetzung ableiten, daß jedes Gasmolekül beim Übergang in die Lösung in zwei Teile, d. h. in die Atome zerfällt. Bei einatomigen Gasen ist ein solcher Zerfall nicht denkbar. Für sie darf also auch die Quadratwurzel-Beziehung nicht gelten, die ja eine Spaltung der Gasmoleküle voraussetzt. Vielmehr läßt sich auf Grund des Verteilungssatzes vorher sagen, daß die gelöste Menge m der n -ten Potenz des Gasdrucks proportional sein muß ($m = \kappa p^n$), wenn n die Anzahl der Atome in jedem gelösten Molekül bedeutet. Sind auch die gelösten Moleküle einatomig, so wird $n=1$ und $m = \kappa p$, d. h. es gilt das Henrysche Gesetz. In allen anderen Fällen muß n größer als eins sein¹⁾.

Um diese Verhältnisse experimentell zu prüfen, haben Sieverts und Bergner²⁾ vor kurzem versucht, die Löslichkeit der einato-

¹⁾ Vergl. z. B. Sieverts, Z. El. Ch. **16**, 707 [1910].

²⁾ Bei teilweiser Assoziation ergeben sich weniger einfache Formeln, die sich aus den Gleichgewichtsbedingungen in der Lösung ableiten lassen.

³⁾ B. **45**, 2576 [1912].

migen Gase Helium und Argon in festen und flüssigen Metallen festzustellen. Trotzdem zahlreiche Metalle geprüft wurden, gelang es in keinem Falle, eine sicher meßbare Absorption nachzuweisen. Wir haben deshalb ein einatomiges Gas gewählt, dessen Löslichkeit in Metallen sicher bekannt ist, nämlich den Quecksilberdampf. Als lösendes Metall diente Zinn, weil es leicht schmelzbar ist, praktisch keinen Dampfdruck hat und mit Quecksilber keine chemischen Verbindungen bildet.

Ausführung der Versuche:

Erstes Verfahren: Bei den ersten Versuchen haben wir ein Quarz-manometer verwendet. Das Quarzkölbchen zur Aufnahme des Amalgams hatte einen Inhalt von 14.5 ccm, die übrigen Teile des von Heräus gelieferten Quarzapparates entsprachen den Angaben von Bodenstein¹⁾. Bei den Druckmessungen hatten wir mit den Schwierigkeiten zu kämpfen, die bei Tensionsbestimmungen von Lösungen immer aufzutreten pflegen. Die Einstellungen waren beim Erhitzen und Abkühlen nur schlecht reversibel, offenbar, weil beim Verdampfen und Wiederauflösen des Quecksilbers die Konzentration an der Amalgam-Oberfläche schwankte und sich nur langsam durch Diffusion ausglich. Ein Durchschütteln der Lösung war unmöglich, denn der verwendete Apparat darf nicht im geringsten erschüttert werden. Wir haben deshalb nach diesem Verfahren nur zwei Versuchsreihen durchgeführt. Von den Messungen seien nur die bei hohen Temperaturen und größeren Drucken ausgeführten mitgeteilt, weil sie allein hinreichend reproduzierbar waren.

Tabelle I.

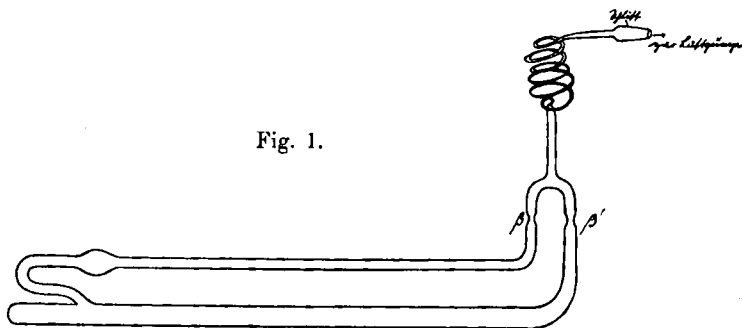
Amalgam A 97.8% Sn 2.2% Hg		Amalgam B 90% Sn 10% Hg	
Temperatur	Druck mm Hg	Temperatur	Druck mm Hg
515	173	427	a 274 b 271
528*	190*	477	527 517
619	349	503	683
720	634	515*	770*
		528	886

Die mit * bezeichneten Zahlen sind intrapoliert. Die Ergebnisse werden am Schluß im Zusammenhang mit den übrigen Messungen besprochen werden.

¹⁾ Z. El. Ch. 16, 961 [1910].

Zweites Verfahren: Die Drucke des Amalgams wurden in einem evakuierten Manometer durch die Höhe einer Säule von flüssigem Zinn gemessen. Das nach dem Blasen sorgfältig gekühlte Manometer hatte die aus Fig. 1 ersichtliche Form¹⁾. Seine Länge betrug etwa 30 cm, das weitere Glasrohr hatte 8 mm, die Capillare 1.2 mm lichte Weite. Unterhalb der Ansatzstelle an dem weiten Schenkelrohr war die Capillare scharf nach unten gebogen, um das Übertreten von Quecksilberdampfblasen in die Capillare zu verhüten. Eine kleine Erweiterung der Capillare diente als Zinnreservoir und verhinderte ein Übertreten von Amalgam in die Capillare. Damit nicht ein Abreißen des Zinnfadens auftrat, mußte die Erweiterung möglichst gut konisch in die Capillare ein- und auslaufen.

Fig. 1.



Das mit Bichromat-Schwefelsäure-Mischung gut gereinigte und sorgfältig getrocknete Manometer wurde mit etwa 25 g Zinn »Kahlbaum« beschickt und an ein Y-Rohr angeschmolzen, das durch eine Kundtsche Feder und einen Glasschliff zur Quecksilberpumpe führte. Unter das horizontal liegende Manometer (Fig. 1) wurde nun eine eiserne Wanne mit dem festen eutektischen Gemisch von Kalium- und Natriumnitrat geschoben, langsam erwärmt, und zugleich die Pumpe in Tätigkeit gesetzt. Schließlich gelangte der Apparat in das flüssig gewordene, etwa 300° warme Salpeterbad. Nachdem die letzten Gasreste aus dem geschmolzenen Zinn entfernt waren, wurde das Manometer bei β und β' abgeschmolzen, schnell aufgerichtet, um das flüssige Metall auch in den capillaren Schenkel zu bringen, und in einer Hülle von Asbestpapier abgekühlt. Der erkaltete Apparat wurde geöffnet, in den weiten Schenkel eine gewogene Menge reinsten Quecksilbers eingefüllt, und das so fertig beschickte Manometer nochmals in derselben Weise wie vorher mit der Luftpumpe verbunden, in der Kälte leer gepumpt und abgeschmolzen. Endlich wurde das weite Schenkel-

¹⁾ Der Ansatz oberhalb β, β' war zunächst nicht vorhanden.

rohr in 2 cm Abstand von der Metalloberfläche an einer vorher angebrachten Verengung abgeschmolzen. Das Manometer hatte jetzt die in Fig. 2 gezeichnete Form (ohne Skala). Der capillare Schenkel wurde nun mit einer Drahtschlinge gefaßt, das weite kurze Rohr allein in das heiße Salpeterbad getaucht, und durch Hin- und Herschwenken das Amalgam gut durchgemischt, während das Zinn in der horizontal über dem Bad liegenden Capillare fest blieb. Beim Herausnehmen wurde der Apparat so aufgerichtet, daß zwischen dem flüssigen Amalgam und dem Zinnfaden kein leerer Raum blieb. Nach dem Erkalten wurde eine in Millimeter geteilte, mit Platinschwarz durch Einbrennen gefärbte Milchglasskala an das Capillarrohr angeschmolzen (Fig. 2). Die Drucke waren auf diese Weise an der Skala direkt in »mm Zinn« ablesbar; die geringen Differenzen in den spezifischen Gewichten der Amalgame und des Zinns konnten vernachlässigt werden, auch eine Korrektur für die Capillarwirkung des langen Manometerschenkels erwies sich als überflüssig.



Fig. 2.

Ausführung der Versuche: Als Heizbad diente ein unten halbkugelig geschlossener Glaszylinder aus Jenaer Hartglas von 30 cm Höhe und 4.5 cm Durchmesser, der mit einem gläsernen Luftmantel umgeben war. In den Zylinder wurden zunächst große Stücke einer erstarrten Schmelze des Eutektikums ($\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$) gegeben und vorsichtig zum Schmelzen gebracht. Allmählich wurde Eutektikum nachgefüllt, bis die flüssige Schmelze etwa drei Viertel des Zylinders ausfüllte. Die Temperatur des Bades konnte nun mit einer Bunsen-Flamme zwischen 300° und 360° sehr gut reguliert werden. Die durch Konvektionsströme ohnehin dauernd bewegte Schmelze wurde durch einen Eisendraht hin und wieder umgerührt. — Das fertig beschickte Manometer wurde mit einer kleinen Bunsen-Flamme vorsichtig erwärmt, bis das Metall geschmolzen war, und dann in das etwa 250° warme Heizbad eingehängt. Zur Messung der Temperatur diente ein geeichtes Thermoelement (Pt, Pt 10 % Rh), dessen Lötstelle am oberen Ende des weiten Manometerschenkels, unmittelbar neben der Oberfläche des Amalgams lag. Bei einer Verschiebung der Lötstelle um 5 cm nach oben oder unten zeigte sich, daß die Temperatur in dieser Badschicht innerhalb eines Grades gleich war. Das Bad wurde nun langsam erhitzt und bei bestimmten Versuchstemperaturen so lange konstant gehalten, bis sich der Druck nicht mehr änderte. Um einem Hängenbleiben des Zinnfadens vorzubeugen, wurde vor den Ablesungen mit einem Eisendraht an die Capillare ge-

klopft, oder der Apparat leise geschüttelt. Starke Erschütterungen mußten vermieden werden, um ein Abreißen des Zinnfadens zu verhindern. Die Einstellungen waren im allgemeinen gut reversibel, am sichersten dann, wenn der Zinnfaden sich von unten, d. h. mit steigender Temperatur einstellte. Die von oben erreichten Werte sind in Tabelle II durch einen Stern gekennzeichnet. Erhebliche Unregelmäßigkeiten traten nur bei dem verdünntesten Amalgam auf; die Werte sind ihrer Kleinheit halber ohnedies recht unsicher.

Tabelle II.

Amalgam I 0.84 % Hg			Amalgam II 1.30 % Hg			Amalgam III 2.43 % Hg		
Min.	°C	mm Sn	Min	°C	mm Sn	Min.	°C	mm Sn
15	305	4	20	305	[11] ¹⁾	22	305	14
30	325	10	24	325	15	52	345	37
45	345	[18]	39	345	20	67	325	28*
63	264	—	48	358	26	77	305	—
80	345	[18]	76	366	30	89	325	28
93	366	[31]				100	345	38
143	345	14*				104	325	28*
158	366	27						

Amalgam IV 4.97 % Hg				Amalgam V 8.00 % Hg		
°C	mm Sn	°C	mm Sn	Min.	°C	mm Sn
305	30	325	56	5	305	50
325	55 (56)	345	79	29	325	80
345	81	325	57*	40	345	119
358	90	305	—	57	325	78*
345	81*	325	55	67	345	118
305	32*	305	29	—	358	136

Nach Abschluß jeder Versuchsreihe wurde die in der Tabelle II angegebene Konzentration des Amalgams durch eine Zinnbestimmung ermittelt. Die zur Analyse benutzte, absichtlich reichlich bemessene Probe (3–6 g) stammte aus der obersten Schicht des Amalgams. Die während des Versuchs dampfförmig werdenden Quecksilbermengen waren in allen Fällen so klein, daß sie außer Betracht bleiben konnten.

Wesentlich für die Richtigkeit der Messungen war die Voraussetzung, daß das Quecksilber während des Versuchs nicht in den

¹⁾ Der Wert ist zu hoch, weil ein Quecksilbertropfen in dem ausgezogenen Ende des weiten Rohres hängen geblieben war, der erst bei höherer Temperatur durch Verdampfung und Auflösung verschwand. Die eingeklammerten Werte sind weiterhin nicht benutzt worden.

oberen Teil des Zinnfadens diffundierte. Deshalb wurde nach Beendigung jedes Versuches das obere Ende des Zinnfadens abgetrennt (5—28 mm) und qualitativ auf Quecksilber geprüft, indem das Metall in rauchender Salpetersäure gelöst, und in die verdünnte und von Stickoxyden befreite Lösung ein Kupferstreifen gebracht wurde. Nur in einem einzigen Falle konnte Quecksilber nachgewiesen werden, als eine Versuchsreihe ungewöhnlich lange gedauert hatte. Sie ist deshalb hier nicht aufgenommen worden.

Besprechung der Resultate.

In der Tabelle III enthalten die horizontalen Reihen die bei einer bestimmten Versuchstemperatur gemessenen Druckwerte (p in mm Sn) nach steigenden Konzentrationen c (in % Hg) geordnet. Tabelle IV gibt in der gleichen Weise die Quotienten $p:c$ wieder.

Tabelle III.

°C	0.84	1.30	2.43	4.97	8.00	% Hg
305	4	[11]	14	31	50	} mm Sn
325	10	15	28	56	80	
345	14	20	38	81	119	
358	—	25	—	90	136	

Tabelle IV.

°C	0.84	1.30	2.43	4.97	8.00	% Hg
305	4.8	—	5.8	6.2	6.2	$p:c$
325	11.9	11.5	11.5	11.3	10.0	$p:c$
345	16.6	15.4	15.6	16.3	14.9	$p:c$
358	—	19.2	—	18.1	17.0	$p:c$

Falls das Henrysche Gesetz gültig ist, müssen die Werte von $\frac{p}{c}$ für jede Temperatur gleich sein. Die Tabelle IV läßt erkennen, daß das nur annähernd erfüllt ist. Die vorhandenen Abweichungen sind aber so unregelmäßig um die Mittelwerte verteilt, daß sie zum größten Teil auf Versuchsfehler zurückgeführt werden dürfen. Wenn demnach die Einzelwerte auf Genauigkeit keinen Anspruch erheben, so reicht doch ihre Zusammenstellung aus, um die gesuchte Gesetzmäßigkeit hervortreten zu lassen. Für die Auflösung von Quecksilberdampf gilt in dem Druckintervall von 4 mm bis 136 mm Sn (das entspricht ¹⁾ rund

¹⁾ Das spezifische Gewicht des flüssigen Zinns ist nach Day und Sosman bei 300°: 6.943; bei 400°: 6.875. (Landolt-Börnstein, Physik.)

2—70 mm Hg) bei Temperaturen zwischen 300° und 360° das Henrysche Gesetz. Die mit dem Quarzmanometer ausgeführten Versuche (vergl. S. 1239) sprechen, wie Tabelle V zeigt, dafür, daß auch für höhere Temperaturen und Drucke das Henrysche Gesetz gilt.

Tabelle V.

a)				b)			
°C	2.2% Hg	10% Hg		°C	2.2% Hg	10% Hg	
515	173	770	} mm Hg	515	79	77	p : c
528	190	886		528	86	89	p : c

Heycock und Neville haben die Gefrierpunkte verdünnter Lösungen von Quecksilber in Zinn bestimmt. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung E des Zinns ist nicht genau bekannt. Die in der Literatur für die Schmelzwärme angegebenen Werte schwanken zwischen 13.6 und 14.65 cal. für 1 g Zinn¹⁾. Die neueste, von Robertson bestimmte Zahl 14.1 liegt in der Mitte. Nimmt man sie als richtig an, so ist nach der van't Hoff'schen Formel:

$$E = \frac{0.02 (232 + 273)^2}{14.1} = 362.$$

Als Mittelwert aus den Gefrierpunktbestimmungen an Lösungen von 9 verschiedenen Metallen in Zinn²⁾ ergibt sich aus den Messungen von Heycock und Neville: $E = 340^\circ$, unter der Voraussetzung, daß die Metalle einatomig gelöst sind. Legt man die Zahlen für E zu Grunde, so berechnet sich aus den Messungen der beiden englischen Forscher³⁾ das scheinbare Molekulargewicht des Quecksilbers zu 256—242. Für einatomig gelöstes Quecksilber sollte das Molekulargewicht 200 sein. Ob die Abweichung nach oben auf einer teilweisen Assoziation von Quecksilberatomen zu Molekülen (Hg_2) beruht, oder durch die Abscheidung fester Lösungen von Quecksilber in Zinn ver-

chemische Tabellen 4. Auflage, S. 148 [1912]). Um die Drucke der Tabellen III und IV in mm Hg auszudrücken, müssen sie mit $\frac{6.9}{13.6}$ multipliziert werden. Wir haben jede Umrechnung unterlassen, weil wir die absoluten Werte der Drucke nicht für so genau halten, daß sie — etwa zur Berechnung der Lösungswärme — weiter benutzt werden könnten.

¹⁾ Landolt-Börnstein, l. c. S. 829.

²⁾ Landolt-Börnstein, l. c. S. 639; Soc. 57, 376 [1890]; vergl. auch Puschin, Z. a. Ch. 36, 201 [1903].

³⁾ l. c. vergl. die Zusammenstellung bei van Heteren, Z. a. Ch. 42, 150, 151 [1904].

ursacht wird, läßt sich auf Grund der vorhandenen Angaben nicht entscheiden¹⁾. Immerhin wird man folgern dürfen, daß das Quecksilber in der Lösung größtenteils in einatomiger Form enthalten ist. Da auch der Quecksilberdampf einatomig ist, so muß nach dem Verteilungssatz angenähert das Henrysche Gesetz gelten. Aus der Dampfdichte des Quecksilbers und seinem Molekulargewicht in flüssigem Zinn läßt sich also die gleiche Gesetzmäßigkeit ableiten wie aus den Druckmessungen der vorliegenden Arbeit.

Die in der Einleitung angestellten Betrachtungen über die Lösungen einatomiger Gase in Metallen werden durch das untersuchte Beispiel bestätigt. Man erkennt, daß dadurch mittelbar auch die für die zweiatomigen Gase abgeleiteten Vorstellungen an Wahrscheinlichkeit gewinnen. Hätte das Experiment auch für den einatomigen Quecksilberdampf die Gültigkeit der Quadratwurzelbeziehung ergeben, so wäre dadurch die Anwendung des Verteilungssatzes auf Metall-Gaslösungen unzulässig geworden²⁾. Das Ergebnis der vorstehenden Untersuchung aber spricht dafür, daß der Berthelot-Nernstsche Satz auch die Auflösung von Gasen in Metallen regelt³⁾, und daß es eine spezifische Eigenschaft der metallischen Lösungsmittel ist, zweiatomige Gase in Atome aufzuspalten.

Zusammenfassung.

Die Dampfdrucke flüssiger Zinnamalgame von 0.8—8% Quecksilber sind bei einer gegebenen Temperatur zwischen 300 und 360° und für Drucke von 2—70 mm Quecksilbersäule der Konzentration des gelösten Quecksilbers annähernd proportional. Zwei einzelne Versuchsreihen mit 2 und 10% Hg ergaben die gleiche Gesetzmäßigkeit für 515 und 528° und ein Druckintervall von 173—886 mm Hg. Die Auflösung des einatomigen Quecksilberdampfes in flüssigem Zinn

¹⁾ Vergl. die kritische Besprechung der vorliegenden Arbeiten über das System HgSn in Gürtlers Metallographie I, 711 [1911].

²⁾ Vergl. hierzu Z. El. Ch. 16, 712 und 713 [1910].

³⁾ Fälle, in denen der Verteilungssatz zu versagen scheint, sind bekannt. So gilt für die Lösungen von SO₂ in flüssigem Kupfer die Quadratwurzel-Beziehung, ohne daß dafür die Theorie eine Erklärung liefert. Sieverts und Bergner haben kürzlich versucht, zur Klärung dieses Widerspruches beizutragen (Ph. Ch. 82, 257 [1913], vergl. auch Schenck und Hempelmann, Metallurgie 10, 283 [1913]). — Für das System Palladium-Wasserstoff gilt bei niedrigen Temperaturen die Quadratwurzel-Beziehung nicht. Der eigentümliche Verlauf der Druckkonzentrations-Kurven wird in einer jüngst erschienenen Arbeit von Holt, Edgar und Firth (Ph. Ch. 82, 513 [1913]) auf das Zusammenwirken von Oberflächenadsorption und Absorption zurückgeführt.

gehört also dem Henryschen Gesetz, während bei den metallischen Lösungen zweiatomiger Gase die gelöste Menge der Quadratwurzel aus dem Gasdruck proportional ist. Das Ergebnis spricht dafür, daß die Anwendung des Verteilungssatzes auf die Lösungen von Gasen in Metallen zulässig ist, und daß bei der Absorption zweiatomiger Gase (H_2 , O_2 , N_2) in dem Metall eine Aufspaltung der Moleküle in Atome stattfindet.

Leipzig, 25. März 1913.

152. A. Windaus und C. Resau:

Methyl-isohexyl-keton, ein Abbauprodukt des Cholesterins. (Zur Kenntnis des Cholesterins. XVI.)

[Aus dem Chem. Institut der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 3. April 1913.)

Es ist wiederholt beobachtet worden, daß beim oxydativen Abbau des Cholesterins ein wohlriechender Stoff entsteht. So schreibt Loebisch¹⁾, man bemerke bei der Oxydation des Cholesterins mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure »einen auffallenden Geruch nach den sogenannten Obstäthern, einen Geruch, der in das Destillat übergeht, wenn man die Operation in einer Retorte mit Kühler ausführt«. Später haben Dorée und Gardner²⁾ bei ihren Studien über die Ozonisierung des Cholesterins und seiner Derivate gefunden, daß bei der Zersetzung der Ozonide mit heißem Wasser ein Geruch nach Orangenöl auftritt. Von Derivaten des Cholesterins haben sie Cholestenon, β -Cholestanol, β -Cholestanon, Koprosterin, Pseudokoprosterin, Koprostanon und die Säure $C_{27}H_{44}O_4$ untersucht. Auch bei der Oxydation des Cholesterins mit Wasserstoffsuperoxyd haben sie denselben angenehmen Geruch wahrgenommen. Etwa gleichzeitig hat O. Diels³⁾ auf dieselbe Erscheinung aufmerksam gemacht. Er schreibt darüber:

Bei der Spaltung des Cholesterinozonids mit Wasser beobachtet man »das Auftreten eines sehr charakteristischen Geruches, der etwa an den des Methyl-hexyl-ketons erinnert. Ob eine ähnliche Substanz aus dem Cholesterin wirklich entsteht, wage ich vorläufig auch nicht andeutungsweise zu behaupten. Ich halte aber meine Beobachtung doch für beachtenswert

¹⁾ B. 5, 510 [1872]. ²⁾ Soc. 93, 1330 [1908]; 95, 638 [1909].

³⁾ B. 41, 2597 [1908].