

80. B. Goßner und E. Fell: Beitrag zur Kenntnis voltait-artiger Sulfate.

(Eingegangen am 19. Januar 1932.)

Voltait-artige Sulfate mögen nach dem Mineral Voltait die wasserhaltigen schwefelsauren Salze dreier Metalle, welche 3-, 2- und 1-wertiges Metall nebeneinander enthalten, genannt werden. In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde unter Nr. 1—9 eine größere Anzahl solcher Salze beschrieben. Wir haben jetzt weitere Verbindungen ähnlicher Art erhalten und wollen über die Untersuchung solcher in fortsetzender Nummerierung unter Nr. 10—14 berichten.

Bezüglich der Darstellung kann auf die frühere Mitteilung verwiesen werden. Es sind dort nur für die neuen Bestandteile andere Mengen-Verhältnisse, entsprechend dem verschiedenen Molekulargewicht, einzusetzen. Über die bemerkenswerten krystallographischen Eigenschaften wird an anderer Stelle berichtet. Zur Kennzeichnung der Salze dienen kurze Angaben über ihre Krystallform. Die strukturelle Einheit ist ungewöhnlich groß; eine Vorstellung möge durch Beifügung der Gitter-Konstanten a (= Kantenlänge des Elementarwürfels, in Å) ermöglicht werden.

Das 3-wertige Metall in den voltait-artigen Sulfaten ist im Eisen gegeben. Aber es hat sich, wie bei den früheren Untersuchungen, ergeben, daß die Darstellung der Salze vielfach nur bei Anwesenheit von Aluminiumsulfat in der Lösung gelingt. Die Krystalle selbst enthalten dann etwas Aluminium für 3-wertiges Eisen in isomorpher Vertretung. Im folgenden berichten wir nur über solche tonerde-haltige Voltaite.

Thallium-ferro-Voltait (Nr. 10). Oktaeder mit schmalen Flächen des Rhombendodekaeders oder auch einfache Rhombendodekaeder, $a = 27.43$; von schwarzer Farbe, in kleinen Splittern mit schmutzig blaugrüner Farbe durchsichtig, optisch isotrop. Dichte etwas schwankend, wohl infolge einer gewissen Veränderlichkeit der Zusammensetzung, 3.06—3.09. Zusammensetzung: 42.0 SO₃, 10.12 Fe₂O₃, 1.76 Al₂O₃, 15.19 FeO, 19.34 Tl₂O, 12.27 H₂O, Summe 100.68.

Thallium-magnesium-Voltait (Nr. 11). Krystalle von würfeligem Habitus mit kleinen Flächen des Rhombendodekaeders; von grünlicher Farbe; optisch anisotrop, die Erscheinung der sogenannten optischen Anomalien zeigend. Der Krystall erscheint in gesetzmäßiger Weise aus Teilkristallen aufgebaut. Dichte 2.803. Zusammensetzung: 44.22 SO₃, 11.92 Fe₂O₃, 2.70 Al₂O₃, 8.72 MgO, 16.55 Tl₂O, 15.96 H₂O, Summe 100.05.

Thallium-cadmium-Voltait (Nr. 12). Schöne Krystalle von hell flaschengrüner Farbe, gewöhnlich mit Würfel, Oktaeder und Rhombendodekaeder bei würfeligem Habitus. Sie zeigen die Erscheinung der optischen Anomalien in großer Mannigfaltigkeit und höchst regelmäßigem Aufbau aus anisotropen Teilen; $a = 27.69$. Zusammensetzung: 35.38 SO₃, 8.72 Fe₂O₃, 2.32 Al₂O₃, 23.47 CdO, 18.87 Tl₂O, 11.91 H₂O, Summe 100.67.

Rubidium-cadmium-Voltait (Nr. 13). Würfelige Krystalle von grünlicher Farbe, $a = 27.80$; ebenfalls optisch anomal und in gesetzmäßiger Weise aus Teilkristallen aufgebaut; Dichte 2.990. Zusammensetzung:

¹⁾ B. Gossner u. Th. Bäuerlein, B. 63, 2151 [1930].

39.85 SO₃, 9.92 Fe₂O₃, 2.33 Al₂O₃, 25.81 CdO, 9.20 Tl₂O, 13.69 H₂O, Summe 100.80.

Ammonium-magnesium-Voltait (Nr. 14). Kleine, schwach grünlich gefärbte Krystalle in der Form des Würfels mit schmalen Flächen des Rhombendodekaeders, $a = 27.42$; ebenfalls optisch anomal; Dichte 2.375. Zusammensetzung: 51.75 SO₃, 14.54 Fe₂O₃, 3.18 Al₂O₃, 9.77 MgO, 3.40 (NH₄)₂O, 17.36 (Diff.) H₂O.

Die schwefelsauren Salze dreier Metalle stellen sich als umfangreiche Gruppe analog zusammengesetzter, isomorpher Stoffe dar. In den Gitter-Konstanten der strukturellen Einheit, in den Dimensionen des zugehörigen Elementarwürfels, erhält die enge Beziehung einen deutlichen Ausdruck. Wir haben weiterhin aus den Reflexionen der Würfelfläche nach dem Drehkrystall-Verfahren die Konstante zu 27.71 für Thallium-mangan-Voltait (Nr. 6), 27.60 für Rubidium-ferro-Voltait (Nr. 7; Dichte 2.752), 27.54 für Kalium-cadmium-Voltait (Nr. 8; Dichte 2.920), 27.85 für Ammonium-cadmium-Voltait (Nr. 9; Dichte 2.834), jeweils in Å, gefunden.

Es liegt jetzt die Analyse einer großen Zahl von Gliedern der Reihe vor. Zu ihrer Bewertung sei bemerkt, daß die mitgeteilten Zahlen das Mittel aus mindestens zwei analytischen Bestimmungen darstellen. Die Krystalle selbst sind rein und glasartig durchsichtig, und der Fall einer krystallographisch gesetzmäßigen Verwachsung zweier oder mehrerer verschiedenartiger Stoffe ist angesichts der gleichmäßig gut beschaffenen Drehspektrogramme nicht gegeben. Trotzdem ist es noch nicht möglich, zu einem endgültigen Ergebnis bezüglich einer formelmäßigen Darstellung der molekularen Einheit zu kommen. Es berechnet sich ein wenig einfaches Verhältnis der Oxyde mit nicht unbeträchtlichen Schwankungen. Das Ergebnis für die Salze Nr. 6–14, bezogen auf SO₄ = 24, stellt sich unter Berücksichtigung der letzteren dar in SO₄:Me^{III}:Me^{II}:Me^I:H₂O = 24:8.0 – 9.0:9.0 – 10.0:4.0 – 5.0:32.0 – 37.0.

Anderseits ist wenigstens in gewissem Grade die stoffliche Kennzeichnung der strukturellen Einheit möglich. Diese ist für alle vierzehn Sulfate in dem Produkte $z \times M$ gegeben, wobei z die Anzahl der Moleküle mit dem Molekulargewicht M bedeutet. Das Produkt selbst berechnet sich jeweils aus den Gitter-Konstanten und der Dichte. In Anlehnung an die Grundlagen der Gitter-Theorie ergibt sich dann, daß der Elementarkörper 192 SO₄-Gruppen enthält. Die bisherigen Versuche einer formelmäßigen Darstellung der molekularen Einheit sind damit wohl als verfehlt zu bezeichnen. Gemäß dem Ergebnis einer weiteren röntgenographischen Untersuchung ist z mit großer Wahrscheinlichkeit in einer der Zahlen 8, 16, 32 oder 64 gegeben. Mit $z = 8$ ergibt sich eine größte mögliche Einheit M und eine Formel (SO₄)₂₄Fe₈^{III}Me₁₀^{II}Me₄^I. 32–36 H₂O, bzw. dann (SO₄)₁₂Fe₄^{III}Me₅^{II}Me₂^I. 16–18 H₂O für $z = 16$. Die Annäherung an die in den Analysen gegebenen Molekularverhältnis-Zahlen ist wenigstens einigermaßen erreicht, und so möge diese Formel ein vorläufiges Bild von der Zusammensetzung der voltait-artigen Sulfate geben. Deren Erkennung ist vor allem dadurch behindert, daß es nicht möglich ist, anzugeben, auf welcher Grundlage bei den Verhältnis-Zahlen die Anpassung an ganzzählige Werte vorzunehmen sei. Es mag sein, daß das im Sinne der Isomorphie zu geschehen habe. Dann sind aber die zugehörigen Vertretungen nicht von der üblichen, einfachen Art und aus den bisherigen Erfahrungen nicht mit zuverlässigem Ergebnis abzuleiten. Anderseits sind aber in den voltait-artigen Sulfaten insofern Krystalle von besonderer Art gegeben, als

ihnen eine strukturelle Einheit von ganz ungewöhnlicher Größe zukommt. Auch hiermit mag die Unstimmigkeit in den Verhältnis-Zahlen in Verbindung gebracht werden, indem im Bau eines realen Krystalles gegenüber dem Ideal-Gitter der Theorie gewisse Mängel bestehen, deren Bedeutung im Falle der großen Elementarbereiche, also gewissermaßen an einer Grenze, welche dem Zustandekommen eines Krystalles überhaupt gesetzt ist, vielleicht gesteigert ist.

München, Mineralog. Institut der Universität.

81. Lothar Birckenbach und Josef Goubeau: Pseudohalogene, XVIII. Mitteil.¹⁾: Die Reaktion Silberperchlorat und Jod in organischen Medien: Eine neue Methode der Jod-Substitution²⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 20. Januar 1932.)

Vor kurzem erwähnten wir²⁾, daß die gesuchten, zweifellos äußerst reaktions-fähigen Misch-halogene des Typus $\text{Hg} \cdot \text{ClO}_4$ nicht aufgefunden werden, wenn man Silberperchlorat mit Halogenen in organischen Medien behandelt, und daß sich in Tetrachlorkohlenstoff Trichlormethyl-perchlorat bildet, infolge Reaktion des Silbersalzes bzw. der Perchlorsäure mit dem Lösungsmittel. Mittlerweile fanden wir, daß das System $\text{AgClO}_4 + \text{J}_2$ in Chloroform, Hexan, Cyclohexan, Äthylchlorid, flüssigem Chlor und Schwefel-dioxyd auch in mehreren Tagen sich nicht verändert, hingegen in Benzol, Chlor-benzol, Alkohol, Aceton rasch, in Äther, Toluol, Nitro-benzol langsam unter Bildung von Silberjodid reagiert, und versuchten, die Zusammenhänge aufzuklären.

Die Reaktion $\text{AgClO}_4 + \text{J}_2$ in Benzol und ihre Deutung. Da 1 Äquiv. Silberperchlorat in Benzol genau 2 Äquiv. Jod bis zum Stehenbleiben der Jodfarbe verbrauchte und als Reaktionsprodukte je 1 Äquiv. Silberjodid, Perchlorsäure, Jod-benzol gefunden wurde, ist die Reaktionsgleichung — ohne Berücksichtigung der zwischenstufigen Substanzen — in folgender Weise anzusetzen: $\text{AgClO}_4 + \text{J}_2 + \text{C}_6\text{H}_6 = \text{AgJ} + \text{HClO}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{J}$. Als Primär-prozeß ist direkte Substitution und die Ausschaltung des Jodwasserstoffs durch das Silbersalz denkbar: $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{J}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{J} + \text{HJ}$; $\text{HJ} + \text{AgClO}_4 \rightarrow \text{AgJ} + \text{HClO}_4$. Danach würde dem Silberperchlorat die Rolle von Jodsäure oder Ferrichlorid wie bei der üblichen Benzol-Jodierung zufallen. Aber ein prinzipieller Unterschied bleibt insofern bestehen, als unsere Substitutions-Reaktion bei Zimmer-Temperatur, ja noch bei -80° stattfindet, während jene derbere bekanntlich Temperatur- bzw. Druck-Erhöhung beansprucht. Direkte Substitution ist auch deshalb unwahrscheinlich, weil doch selbst die Reaktion zwischen Brom und Benzol bei gewöhnlicher Temperatur eines Katalysators bedarf. Eine Andeutung Gombergs⁴⁾, daß es sich hier um eine durch Chlor-tetroxyd katalysierte direkte Jod-Substitution handelt, läßt den stöchiometrischen Bedarf an Silbersalz und Jod außer acht, welchen der Reaktions-ablauf erfordert.

¹⁾ 15., 16., 17. Mitteil.: A. 489, 7 [1931]; Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 203, 9 [1931]; Ztschr. physikal. Chem. B. (im Druck). ²⁾ Patentanmeldg. 1203 B 790. 30.

³⁾ B. 64, 220 [1931].

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 45, 416 [1923].