

Experimentelle Beiträge zur Frage, inwieweit das Mitreissen löslicher Bestandteile bei der Bildung unlöslicher Niederschläge auf Mischkrystallbildung zurückzuführen ist.

Von

Gustav F. Hüttig und Eberhard Menzel.

Von allen grundlegenden Problemen der analytischen Chemie sind die Erscheinungen des teilweisen Mitfallens von löslichen Stoffen bei der Bildung von unlöslichen Niederschlägen bis jetzt am wenigsten aus dem Stadium einer reinen Empirie herausgerückt. Erst in der allerjüngsten Zeit ist durch eingehende Untersuchungen von O. Ruff, W. Böttger u. a.¹⁾ die Aufdeckung des Wesens solcher Vorgänge und ihrer Gesetzmäßigkeiten angebahnt worden.

Mit der Bekanntgabe dieser Untersuchungen zeitlich nahezu zusammenfallend sind auch Veröffentlichungen von H. G. Grimm²⁾ erfolgt, in welchen die Vorbedingungen genau umschrieben werden, unter denen eine Mischkrystallbildung stattfinden kann. Da das Verhalten solcher mitgerissener Bestandteile (z. B. eben in Hinsicht auf ihr Unlöslichwerden) nicht mehr die Annahme erlaubt, dass sie als unabhängige Phasen neben dem eigentlichen Niederschlag bestehen, und da der nächstliegende Fall eines derartigen Überganges zweier getrennter Phasen zu einem sich einheitlich verhaltenden Gebilde in einer Mischkrystallbildung erblickt werden kann, schien es uns erwünscht, ein experimentelles Material zur Prüfung dieser Frage zu schaffen. Weil der normalerweise zu beschreitende Weg — nämlich analytisch-chemische Fällungen zu erzeugen und diese dann auf ihr Wesen zu prüfen — eben auf Schwierigkeiten stiess, wählten wir den umgekehrten Weg: Wir untersuchten nämlich solche Fällungen, bei denen über die Fähigkeit Mischkrystalle zu bilden nach H. G. Grimm bereits eine Voraussage getroffen werden konnte, um dann an diesen die Erscheinungen des Mitreissens in der Abhängigkeit von der Fähigkeit, Mischkrystalle zu bilden, zu studieren. In den nachfolgenden Abschnitten sind die

¹⁾ O. Ruff u. B. Hirsch, Ztschrft. f. anorg. Chem. **146**, 388 (1925); **150**, 84 (1926). — W. Böttger, Ztschrft. f. angew. Chem. **38**, 802 (1925); Chem. Ztg. **49**, 847 (1925). — G. Mc Smith, vergl. diese Ztschrft. **67**, 457 (1925/26).

²⁾ H. G. Grimm (u. Mitarbeiter), Ztschrft. f. Elektrochem. **30**, 467, (1924); **29**, 519 (1923); **28**, 75 (1922); Ztschrft. f. Krystallogr. **57**, 574 (1922); R. J. Havighurst (u. Mitarbeiter), Journ. Americ. Chem. Soc. **47**, 29 (1925).

Ergebnisse mitgeteilt; es wurden möglichst solche Systeme zur Untersuchung und zum Vergleich herangezogen, die bei übereinstimmender Fähigkeit zur Mischkrystallbildung vom rein chemischen Standpunkt als recht unähnlich bezeichnet werden mussten — oder aber umgekehrt Systeme von ähnlichem chemischen Charakter, jedoch mit einer verschiedenen Voraussage über deren Fähigkeit, Mischkrystalle zu bilden.

Ein drittes, sehr günstiges zeitliches Zusammentreffen war es, dass in den letzten Jahren, vor allem dank der Bemühungen von F. Löwe¹⁾, die spektralanalytischen Methoden von W. N. Hartley, A. G. G. Leonard, J. H. Pollok und A. de Gramont zu einer universellen und für Probleme der vorliegenden Art kaum zu entbehrenden Anwendungsmöglichkeit ausgestaltet wurden. Bei Niederschlägen, deren mitgerissene Mengen an Fremdbestandteilen man bisher geneigt war, als «Spuren» zu bezeichnen, kann man nach diesen Methoden in Bezug auf die vergleichsweise und absolute Menge viel weitgehendere Angaben machen, wodurch dieses Gebiet der keineswegs zu vernachlässigenden Mengen erst einer differenzierteren und kritischeren Betrachtungsweise zugänglich wird.

Experimentelle Untersuchungen über ein etwaiges Mitreissen von Natriumbromid bei der Bildung von Bleisulfid-Niederschlägen und über die Fähigkeit des Bleisulfids mit Natriumbromid Mischkrystalle zu bilden.

Als anschaulichste Beispiele für die These, dass die Fähigkeit, Mischkrystalle zu bilden, in entscheidender Weise abhängig ist von der Gleichheit des chemischen Bautypus und des Gittertypus und von der Ähnlichkeit der Ionenabstände im Gitter, hingegen weitgehend unabhängig ist von der chemischen Ähnlichkeit der beiden Komponenten, führt H. G. Grimm²⁾ außer dem System Bariumsulfat-Kaliumpermanganat (vergl. weiter unten) das System Bleisulfid-Natriumbromid an. Bei dem letzteren System sind Mischkrystalle nicht dargestellt worden, sondern es wird gemeinschaftlich mit E. Köstermann eine solche Befähigung, Mischkrystalle zu bilden, in Parallele gesetzt mit einer «krystall-chemischen Verwandtschaft», die ihrerseits aus der Tatsache geschlossen wird, dass bei dem Auskrystallisieren von Natriumbromid auf Bleiglantz

¹⁾ Bezgl. der einschlägigen Literatur mit möglichster Vollständigkeit vergl. Techn. Fortschrittsberichte Band VI.: F. Löwe, „Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners“, Verlag von Th. Steinkopff, Dresden 1925.

²⁾ Ztschrft. für Elektrochem. 30, 469, (1924).

unter geeigneten Umständen eine zur Unterlage orientierte Ausscheidung stattfindet. Wenn auch eine solche Schlussweise kaum als zwingend angesehen werden kann — man bedenke z. B., dass das Kaliumjodid auf Glimmer ebenfalls sich orientiert ausscheidet, obwohl doch hier weder von einer Fähigkeit, Mischkrystalle zu bilden, noch von einer Erfüllung der von H. G. Grimm für diese Fähigkeit geforderten Voraussetzungen die Rede sein kann — so ist doch eine nähere Überprüfung dieser Verhältnisse vom Standpunkt der analytischen Chemie und ihrer prinzipiellen Vorstellungen über das Wesen des Mitreissens von Niederschlägen wichtig. Denn wenn man aus Bleisalzlösungen, in denen sich Bromide in solchen mäßigen Mengen und unter solchen Verhältnissen befinden, dass ein Überschreiten des Löslichkeitsproduktes $[Pb^{++}][Br']^2$ nicht stattfindet, das Blei mit Schwefelwasserstoff als Bleisulfid fällt, so sind in diesem Niederschlag zumindest auch deutliche Mengen von Brom nachweisbar. Es war also zu prüfen, ob diese Anomalien vor allem dann auftreten, wenn die Vorbedingungen für die Mischkrystallbildung im Sinne von H. G. Grimm besonders günstig liegen. Dies war um so notwendiger, als nach unserem Wissen die Bleifällung bei Anwesenheit von Natriumbromid, wo nach den obigen Ausführungen die analytischen Unregelmäßigkeiten ein Optimum darstellen sollten, bisher nicht untersucht wurde. Es liegen lediglich Untersuchungen von V. Lenher¹⁾ und F. Parmentier²⁾ über die Fällung des Bleis mit Schwefelwasserstoff bei Anwesenheit von freier Bromwasserstoffsäure vor.

Zu 25 ccm einer etwa $\frac{1}{10}$ -Bleinitratlösung wurden 2 ccm einer 30 %igen Salpetersäurelösung und 50 ccm einer n-Natriumbromidlösung zugesetzt; das Ganze wurde bis nahe zum Sieden erhitzt, wobei eine klare gelbe Lösung entsteht. Durch diese Lösung wurde ein langsamer Schwefelwasserstoffstrom während $1\frac{1}{2}$ Stunden hindurchgeleitet, wobei in der letzten Stunde die Lösung allmählich erkaltete. Der entstandene Niederschlag liess das Vorhandensein zweier verschiedener Phasen erkennen: einer schwarzen, die wohl sicher im wesentlichen als Bleiglanz angesprochen werden konnte, und einer rotbraunen, die also ihrer Farbe nach weder reines Bleisulfid, noch reines Bleibromid sein konnte. Dieser Niederschlag wurde in der Hitze auf einen Porzellanfiltertiegel abfiltriert und dann noch wiederholte Male mit heissem Wasser nachgewaschen, so dass angenommen werden musste, dass alles in heissem

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 17, 511 (1895); 23, 680 (1901).

²⁾ Compt. rend. 114, 298 (1892).

Wasser Lösliche in das Filtrat (= Filtrat I) übergegangen sei. Der Filtertiegel wurde über konz. Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Zur Bestimmung des beigemengten freien Schwefels wurde der Tiegelinhalt im luftfreien trockenen Schwefelwasserstoffstrom auf etwa 480° erhitzt und der Gewichtsverlust festgestellt. Dann wurde der ganze Tiegel in ein mit verdünnter Salpetersäure gefülltes Becherglas gestellt (etwa $\frac{2}{3}$ seiner Höhe in die Flüssigkeit tauchend) und auf diese Weise der Tiegelinhalt gelöst. Nachdem dies erfolgt war, wurde der Tiegel an dem trockenen oberen Rand herausgehoben und mit Wasser innen und aussen in das Becherglas abgespült.

Hierbei sei allgemein auf die vorteilhaften methodischen Möglichkeiten hingewiesen, die neuerdings ein Arbeiten mit solchen vollkommen starren und vollkommen resistenten Filtermaterialien gegenüber allen noch vor zwei Jahren ausschliesslich gebräuchlichen analytischen Filtern darstellt¹⁾.

Das Blei wurde in der üblichen Weise als Bleisulfat bestimmt, das Filtrat des Bleisulfates musste das allenfalls ursprünglich in das Bleisulfidgitter eingebaute Natriumbromid als Natriumsulfat enthalten, welches letzteres durch Ausziehen des Bleisulfates mit 50%igem Alkohol und Eindampfen im Platintiegel bestimmt wurde. Falls auch eine Brombestimmung ausgeführt wurde, so geschah dies gesondert in einem eingewogenen Anteil des getrockneten Bleisulfidniederschlages, indem dieser in Salpetersäure gelöst und in starker Verdünnung mit Silbernitrat gefällt wurde. — In dem Filtrat I konnte kein in Lösung verbliebenes Blei mit Sicherheit festgestellt werden; dies steht im Einklang damit, dass in dem Niederschlag nahezu das gesamte Blei (0,5116, 0,5090, 0,5115 g statt der wirklich vorhandenen 0,5121 g) wiedergefunden wurde.

Solche Untersuchungen wurden an einer grösseren Anzahl von Fällungen des Bleis mit Schwefelwasserstoff unter Anwesenheit von Natriumbromid ausgeführt, ohne dass grössere Schwankungen in der Zusammensetzung des Niederschlages beobachtet worden wären. Der getrocknete Niederschlag hatte z. B. folgende Zusammensetzung: Pb 73,7%, S 16,2%, Br 9,6%, NaBr 0,5%, oder in stöchiometrischen Verhältniszahlen ausgedrückt: Pb : S : Br : NaBr = 1,00 : 1,42 : 0,34 : 0,01.

¹⁾ Vergl. G. F. Hüttig und K. Schmitz, diese Ztschrft. **64**, 224 (1924). — G. F. Hüttig, Ztschrft. f. angew. Chem. **37**, 48 (1924); vergl. diese Ztschrft. **65**, 320 (1924/25). — G. F. Hüttig und M. Nette, diese Ztschrft. **65**, 385 (1925).

Zu diesen Zahlen ist folgendes zu bemerken: Die oben angegebene, an sich schon sehr geringe Menge Natriumbromid ist ein oberer Grenzwert gegenüber dem tatsächlich im Niederschlage enthaltenen Natriumbromid. Die Bestimmung erfolgte hier nämlich noch nicht nach der de Gramont-Löweschens spektralanalytischen Methode (vergl. weiter unten), sondern durch direktes Auswägen. Diese Auswägen betrugen aber nur etwa 2 mg, in denen die Rückstände sämtlicher bei der Analyse verwendeten Reagenzien mitenthalten sind, so dass der wirkliche Gehalt des gefällten und ausgewaschenen Bleisulfids an Natriumsalzen noch ganz erheblich geringer oder überhaupt gleich Null anzunehmen ist. Jedenfalls folgt hieraus eindeutig, dass das vom Bleisulfid in grösseren Mengen mitgerissene Brom nicht auf einen Einbau von Natriumbromid in das Bleisulfidgitter zurückgeführt werden kann, und dass ein vom Wasser unauswaschbarer (und wohl überhaupt irgendein) Einbau von Natriumbromid entweder gar nicht oder in kaum nachweisbarem Maße stattfindet.

Darüber hinaus kann natürlich die reine Analyse keine Aussagen über Zahl und Zusammensetzung der einzelnen Phasen machen. Es wurde schon vorher gezeigt, dass sicher kein PbBr_2 als solches vorhanden sein kann. Wenn man also nicht zur Annahme greifen will, dass sich Mischkrystalle zwischen PbS und PbBr_2 bilden — zu welcher Annahme von keiner Seite aus eine Grundlage geboten wird —, so wird man annehmen, dass, unbeschadet der vorausgesagten Möglichkeit der Bildung von Mischkrystallen zwischen PbS und NaBr , hier ganz etwas Ähnliches erfolgt, wie wenn Blei in Gegenwart von freier Bromwasserstoffsäure gefällt wird, nämlich, dass neben PbS und freiem S sich ein komplexes Bleisalz Pb_2SBr_2 der hypothetischen Säure H_4SBr_2 bildet¹⁾.

Erhitzt man diese Verbindung auf etwa 400° eine Stunde lang in einem reinen H_2S -Strom, so bleibt fast ganz reines PbS zurück²⁾.

Trotzdem bei den oben eingehaltenen Umständen die Vorbedingungen zur Mischkrystallbildung denkbar günstig waren, so trat dieselbe doch nicht ein und es kann daher bezweifelt werden, ob sich Bedingungen

¹⁾ Vergl. die Fussnoten 1) und 2) auf S. 345.

²⁾ Die Vorgänge bei dem Erhitzen dieser Niederschläge im H_2S -Strom sind quantitativ in verschiedener Weise von E. Menzel untersucht und in seiner Dissertation (Technische Hochschule Dresden 1926) niedergelegt worden. Wir glauben, uns an dieser Stelle mit diesem Hinweis begnügen zu sollen.

finden lassen werden, unter denen sie aus wässriger Lösung stattfindet. Darüber hinaus war nun die Frage gegeben, ob überhaupt diese Mischkrystallbildungen realisiert werden können. Zur experimentellen Überprüfung dieser Frage wurde nun eine thermische Analyse dieses Systems in Angriff genommen.

Die experimentelle Schwierigkeit, die hierbei auftrat, war die, dass diese ganzen Untersuchungen wegen der leichten Oxydierbarkeit des Bleisulfids bei Luftabschluss, also womöglich im Vakuum, vorgenommen werden mussten. Nach mannigfachen Abänderungen wurde so gearbeitet, dass die Komponenten, deren Schmelzen zur Untersuchung gelangen sollten, in ein Gefäß eingewogen wurden, das im Querschnitt die in Fig. 19 gezeichnete Form hatte.

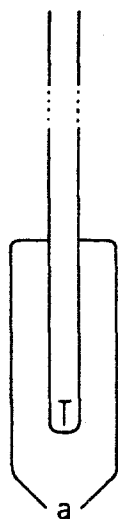


Fig. 19.

Dieses Gefäß bestand aus durchsichtigem Quarzglas. Das Einführen des Substanzgemisches erfolgte durch die Öffnung a, wonach dieses Gefäß durch die gleiche Öffnung bis auf 0,002 mm evakuiert und während des Evakuierens bei a verschmolzen wurde, so dass die Substanz in einem allseitig abgeschlossenen Quarzgefäß unter Hochvakuum enthalten war. Dann wurde das Gefäß gedreht (oben und unten vertauscht), in einen stehenden Heraeus-Ofen gepackt, nach T die Schmelzstelle eines Thermoelementes zwecks Ablesung der Temperatur gebracht und über 1200° erhitzt. Dieser Temperaturpunkt liegt höher als die Schmelzpunkte des Natriumbromids (740°) und des Bleisulfids (1110°)¹⁾, und in der Tat zeigte auch das Aussehen der Schmelze nach dem Abkühlen, dass sich der gesamte Inhalt im Schmelzfluss befunden haben musste.

Zur Untersuchung gelangte a) eine Mischung, bestehend aus 60% PbS und 40% NaBr; b) eine Mischung, bestehend aus 40% PbS und 60% NaBr; c) reines NaBr. Im letzteren Falle zeigte die Abkühlungskurve einen deutlichen Haltepunkt bei einer Temperatur von 737°, welcher Wert auch mit dem bisher für das Natriumbromid in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt übereinstimmt. Den gleichen deutlichen Haltepunkt, der höchstens einige wenige Grade unterhalb dieser Temperatur lag (725 bis 730°), zeigten auch die unter a) und b)

¹⁾ Vergl. Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl., I, S. 349 und 337 (1923).

angegebenen Schmelzen. Es musste also in diesen so gut wie völlig unverändertes Natriumbromid zum Erstarren kommen. Übrigens mussten wir auch die üble Erfahrung machen, dass bei diesem Temperaturpunkt leicht ein Zerspringen des Quarzgefässes erfolgt. Ein entsprechender Haltepunkt für das Erstarren des Bleisulfids etwa bei 1120° kam nicht zur Beobachtung, was sich aber angesichts der relativ kleinen Substanzmengen durch die grosse Ausstrahlungsgeschwindigkeit in diesen Temperaturlagen vielleicht erklären lässt.

Mit diesen thermischen Beobachtungen im völligen Einklang stand der Befund des Schmelzgutes nach erfolgter Abkühlung. Es lag geschmolzenes Bleisulfid neben geschmolzenem, aber sonst unverändertem Natriumbromid vor. Geschmolzenes Bleisulfid und geschmolzenes Natriumbromid zeigen also keinerlei Fähigkeit sich zu mischen. Durch diese Feststellung erübrigten sich alle anderen thermisch-analytischen Untersuchungen.

Es dünkt uns wenig wahrscheinlich, dass zwei Komponenten, die im geschmolzenen Zustand vollkommen unmischbar sind (übrigens eine Eigenschaft, die bisher stets als Funktion des chemischen Charakters der Komponenten dargestellt wurde), im festen Zustand befähigt sein sollen, Mischkrystalle zu bilden. Dennoch war die Untersuchung vorzunehmen, ob das Bleisulfid nicht etwas Natriumbromid eingebaut hatte, das durch Auskochen mit Wasser nicht zu entfernen war. Dass es sich hierbei bestenfalls nur um geringe Mengen handeln kann, ergaben Orientierungsversuche.

Wie bei allen Untersuchungen dieser Art, wo es sich um die Bestimmung kleiner, in den Niederschlag mitgerissener oder (wie eben hier) im Schmelzfluss aufgenommener fremder Bestandteile handelt, müssen die üblichen analytischen Methoden notwendigerweise unzulänglich werden, da man sich ja dann eben auf die gleichen Untersuchungsmethoden stützt, bei denen die Art, Grösse und Gesetzmäßigkeit der Fehler aufgedeckt werden soll. Es war daher für den Fortgang dieser Arbeit von durchaus entscheidender Bedeutung, dass wir durch das grosse Entgegenkommen von Herrn Dr. F. Löwe die Möglichkeit erhielten, an den Apparaten und in den Räumen der Carl Zeiss-Werke in Jena, die erst vor etwa zwei Jahren durch F. Löwe in Deutschland eingeführte spektralanalytische Untersuchungsmethode von de Gramont, Hartley, Leonard, Pollok u. a. für die uns hier interessierenden Fragen

nutzbar zu machen. Unsere diesbezüglichen Erfahrungen fassen wir am Schlusse dieser Abhandlung zusammen und begnügen uns hier vorerst nur mit der Mitteilung der Ergebnisse.

In dem vorliegenden Fall wurde die Schmelze fein gepulvert und mehreremale mit heissem Wasser ausgekocht. Das Bleisulfid wurde dann in Salpetersäure aufgelöst und sein Natriumgehalt (unter Berücksichtigung der entsprechenden Blindproben an den angewendeten Lösungsmitteln) spektralanalytisch nach de Gramont-Löwe bestimmt. Dieser Natriumgehalt lag in den Grenzen zwischen 0,008% und 0,012% bezogen auf das Gewicht des untersuchten Bleisulfids. Demnach kommt irgend ein durch Wasser nicht herauslösbarer Natriumbromidgehalt des Bleisulfids auch hier praktisch nicht in Betracht.

Untersuchungen über das Mitreissen von Alkalihalogeniden bei der Fällung des Ag'-Ions durch einen Überschuss von Alkalihalogenid.

Als geeignetste Beispiele für die These, dass die Fähigkeit, Mischkrystalle zu bilden, ausser von der Erfüllung sonstiger geeigneter Vorbedingungen an eine möglichste Gleichheit der Gitterabstände geknüpft ist, werden die Systeme Alkalihalogenid/Silberhalogenid angeführt. Die uns hier interessierenden halben Gitterkonstanten sind (in Angströmeinheiten ausgedrückt) für die Alkalihalogenide von H. G. Grimm¹⁾ folgendermaßen zusammengestellt worden:

	Cl	Br	J
Li . . .	2,567	2,745	3,007
Na . . .	2,816	2,982	3,232
K . . .	3,140	3,294	3,527
Rb . . .	3,291	3,441	3,668

Demgegenüber möge die Gitterkonstante des AgCl mit 2,77 und des AgBr mit 2,89 gestellt werden. Die Cäsiumsalze sind oben wegen des abweichenden Gittertyps unberücksichtigt geblieben, aus einem ähnlichen Grunde (bei RbF) und vor allem wegen ihres geringeren analytischen Interesses auch die Fluoride; schliesslich scheidet für die vergleichsweise bei Zimmertemperatur untersuchten Verhältnisse auch das Silberjodid wegen seines andersartigen Krystallsystems aus.

Man sieht, dass die Gitterkonstante des AgCl ihrer Grösse nach der des NaCl sehr nahe kommt (Unterschied = δ = 0,05), hingegen

¹⁾ Ztschrft. f. physik. Chem. 98, 364 (1921).

schon gegen das in Bezug auf die Grösse der Gitterkonstante am nächsten stehende LiCl einen recht erheblichen Unterschied ($\delta = 0,20$) aufweist. Die Gitterkonstante des AgBr liegt zwischen der des NaBr ($\delta = 0,09$) und der des LiBr ($\delta = 0,15$). — Von allen übrigen oben angeführten Alkalihalogeniden unterscheidet sich die Gitterkonstante des AgCl und des AgBr ganz erheblich.

Es war nun für uns von Interesse, festzustellen, ob die von den verschiedenen Silberhalogeniden in unauswaschbarer Weise aufgenommenen Mengen der verschiedenen Alkalihalogenide bei sonst gleichen äusseren Umständen dasselbe Auswahlprinzip erkennen lassen, wie es von H. G. Grimm für die Fähigkeit, Mischkrystalle zu bilden, angenommen wird. Ferner war es uns wichtig, bei ein und denselben Komponenten nach der de Gramontschen Methode zu untersuchen, wie gross die vergleichswisen und auch absoluten Mengen des von irgend einem Silberhalogenid unauswaschbar aufgenommenen Alkalihalogenides sind, wenn man die Fällung des Silberhalogenides mit überschüssigem Alkalihalogenid in analytisch sehr verschiedenartiger Weise vornimmt. Auch schien uns die Ausarbeitung einer solchen Methodik von allgemeinem Belang, nämlich für alle solche Fälle, wo die Art und Menge der von einem Niederschlag ungewollt mitgerissenen Fremdbestandteile bestimmt werden soll, und wobei sich dann aus der Untersuchung der in verschiedener Weise hergestellten Niederschläge die analytische Arbeitsvorschrift für eine möglichste Vermeidung dieses Mitreissens ergeben soll.

Da bei einem Zusammenschmelzen der beiden Komponenten die Einhaltung reproduzierbarer Umstände viel besser gewährleistet ist und da überdies bei einem solchen Verfahren die «Einbaueffekte» viel grösser sind als bei einem Fällen aus wässriger Lösung, so wurde zunächst eine vergleichsweise Untersuchung der in Frage kommenden Schmelzen vorgenommen. Orientierungsversuche, die sich auf die üblichen gravimetrischen Bestimmungsarten gründeten, ergaben lediglich den Anhaltspunkt, dass die Mengen des von dem Silberhalogenid unauswaschbar aufgenommenen Alkalihalogenides in den von uns untersuchten Fällen und bei der von uns eingehaltenen Arbeitsweise nur sehr gering sein können.

In einem Platintiegel wurden jeweils je 2 g des Silberhalogenides und des Alkalihalogenides zum Schmelzen gebracht, wobei stets eine klare homogene Schmelze resultierte. Nachdem diese Schmelze wieder erkaltet war, wurde sie aus dem Tiegel herausgenommen, im Achat-

mörser fein gepulvert und mit 500 *ccm* heissem Wasser ausgekocht; der Rückstand wurde auf einen Berliner Porzellan-Filtertiegel gebracht, noch einigemal mit heissem Wasser nachgewaschen, getrocknet und gewogen. — Bei den Chloriden wurde dann im Wasserstoffstrom reduziert, das zurückbleibende metallische Silber (und ebenso also auch das ursprünglich in dem Silberhalogenid enthaltene Alkalihalogenid) wurde in Salpetersäure aufgelöst, auf ein bekanntes Volumen (4 bis 5 *ccm*) eingedampft; in dieser Flüssigkeit wurde dann der Gehalt an Alkali spektralanalytisch (vergl. S. 349 u. S. 355) bestimmt. Bei den Bromiden und Jodiden, sowie bei sämtlichen späteren Versuchen wurde die Reduktion des Silberhalogenides immer mit Zink und Schwefelsäure vorgenommen und der Alkaligehalt in der dabei resultierenden Lösung bestimmt. Bei allen Reduktionsvorgängen wurde das zu reduzierende Gut nicht erst aus dem Filtertiegel entfernt, sondern mit diesem dem reduzierenden Agens ausgesetzt. Der Absolutwert des in der Lösung verbliebenen und auf diese Weise bestimmten Alkalis hatte bei dieser Versuchsreihe in den günstigsten Fällen eine Auswage von etwa 5 *mg*, in einzelnen Fällen aber auch weniger als 0,4 *mg* ergeben.

Zur Untersuchung gelangten die Systeme: LiCl/AgCl, NaCl/AgCl, KCl/AgCl, LiBr/AgBr, NaBr/AgBr, KBr/AgBr, RbBr/AgBr, LiJ/AgJ, NaJ/AgJ, KJ/AgJ und RbJ/AgJ.

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle mitgeteilt. Dasselbst sind die Gewichts-% des Alkalihalogenides angegeben, die in dem betreffenden Silberhalogenid unauswaschbar enthalten waren.

Tabelle.

	AgCl		AgBr		AgJ
LiCl . . .	0,12	LiBr	0,24	LiJ	0,38
NaCl . . .	0,25	NaBr	0,44	NaJ	0,13
KCl . . .	0,04	KBr	0,06	KJ	0,08
		RbBr	< 0,04	RbJ	< 0,05

Es zeigt sich hier ganz deutlich, dass entsprechend der auf der Theorie von H. G. Grimm gegründeten Voraussage tatsächlich im System AgCl/NaCl und AgBr/NaBr die unauswaschbaren Alkalimengen ein selektives Maximum erreichen, und dass die Rb-Salze in dieser Beziehung durchweg ein Minimum darstellen.

Um auch die Abhängigkeit der unauswaschbaren, in dem Silberhalogenid verbleibenden Alkalihalogenid-Menge von der Darstellungsart kennen zu lernen, und insbesondere, um auch die Unterschiede kennen

zu lernen, die sich hier in Bezug auf das durch eine Schmelze hindurchgegangene und das aus einer wässrigen Lösung erhaltene Silberhalogenid zeigen, wurde in dieser Richtung eine Reihe von Versuchen an einem identischen Komponentenpaar vorgenommen. Es wurde hierzu das auch sonst¹⁾ schon recht eingehend untersuchte Paar AgCl/NaCl gewählt. Die Ergebnisse der diesbezüglichen Versuche (mit arabischen Ziffern numeriert) sind nachfolgend kurz mitgeteilt, die Menge des nicht auswaschbaren NaCl ist — ebenso wie schon früher — in Gewichtsprozenten, bezogen, auf das zur Auswaschung gelangende AgCl an die Mitteilung des Versuches (in Klammern) angeschlossen.

1 bis 4. Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit der in der vorigen Versuchsreihe an den Schmelzen AgCl/NaCl mitgeteilten Ergebnisse wurde dieser Versuch noch viermal unter möglichster Einhaltung genau der gleichen Versuchsbedingungen wiederholt. Hierbei wurde das AgCl nicht mehr im Wasserstoffstrom, sondern — wie auch bei allen nachfolgenden Versuchen — mit Zink und Schwefelsäure reduziert. Irgendwelche Unterschiede in den Ergebnissen konnten nicht gefasst werden (0,26%). — 5. Das bei der Reduktion bei Versuch 4 erhaltene Silber wurde zwecks Bestimmung des von dem Silberschwamm unauswaschbar aufgenommenen NaCl in Salpetersäure gelöst (0,026). — 6. bis 9. Bei allen bisherigen Schmelzen wurde das AgCl vor seinem Auswaschen möglichst weitgehend mechanisch zerkleinert. Bei diesen Versuchen wurde nun in einem Falle gar nicht, in den anderen Fällen mit sinkender Unvollständigkeit zerkleinert. Es resultierte dasselbe Ergebnis wie bei 1. bis 4. (0,26%). — Die nachfolgenden vier Versuche wurden genau so wie die vorangehenden ausgeführt, nur dass das Mengenverhältnis des zum Schmelzen vereinigten AgCl und NaCl variiert wurde. — 10. In der Schmelze auf 1 g AgCl 0,5 g NaCl (0,39%). — 11. Auf 1 g AgCl 2 g NaCl (0,21%). — 12. Auf 1 g AgCl 3 g NaCl (0,21%). — 13. Auf 1 g AgCl 5 g NaCl (0,21%). — 14. Auf 1 g AgCl 0,0584 g NaCl (0,94%). — 15. Auf 1 g AgCl 0,1368 g NaCl (1,34%). — 16. Auf 1 g AgCl 0,2488 g NaCl (1,68%). — 17. Auf 1 g AgCl 0,4080 g NaCl (1,36%). — Alle bisher hier beschriebenen Versuche sind im Schmelzfluss ausgeführt worden. Demgegenüber mögen die nachfolgenden vier Versuche gestellt werden, bei denen das AgCl durch Fällung in wässriger Lösung erhalten wurde. —

¹⁾ G. Tammann, Ztschrft. f. anorg. Chem. **107**, 1 (1919); M. Le Blanc u. A. Rössler, Ztschrft. f. anorg. Chem. **143**, 1 (1925).

18. In 20 *ccm* einer *n*-NaCl-Lösung liessen wir 10 *ccm* einer *n*-AgNO₃-Lösung unter beständigem Kochen und Umrühren langsam eintropfen. Das gebildete AgCl wurde genau so wie in den früheren Fällen behandelt und auf den durch heisses Wasser unauswaschbaren Gehalt an NaCl geprüft (kleiner als 0,028 ‰). — 19. Ausführung genau so wie bei 18, jedoch das Einfließen des AgNO₃ auf einen Guss in der Kälte ohne Rühren (kleiner als 0,028 ‰). — 20. Ausführung genau wie bei 18, jedoch wurde die NaCl-Lösung vor dem Einfließen des AgNO₃ mit 100 *ccm* H₂O verdünnt (kleiner als 0,028 ‰). — 21. Ausführung wie bei 18, jedoch wurden statt 20 *ccm* einer *n*-NaCl-Lösung verwendet 20 *ccm* einer bei Zimmertemperatur gesättigten NaCl-Lösung (0,032 ‰).

Hält man diese Ergebnisse neben diejenigen von G. Tammann, sowie die von M. Le Blanc und A. Rössler, so wird man schliessen müssen, dass die obigen Arbeitsbedingungen (also insbesondere die für die analytischen Arbeitsmethoden in Betracht kommenden) zu nicht vollständig eingestellten Gleichgewichten führen. Beachtenswert ist, dass die unauswaschbare Menge allgemein (selbst bei Verwendung der konzentriertesten NaCl-Lösungen) bei Fällungen aus wässrigen Lösungen ganz bedeutend geringer ist, als bei der Vorbehandlung im Schmelzfluss.

Schliesslich sind noch

Untersuchungen von Mischkrystallen zwischen Bariumsulfat und Kaliumpermanganat

vorgenommen worden. Mit diesem Komponentenpaar konnten H. G. Grimm und G. Wagner Mischkrystalle mit einem Gehalt an KMnO₄ bis zu 40 ‰ darstellen. (Privatmitteilung.)

Wenn die von dem Bariumsulfat eingebaute Kaliumpermanganatmenge gering ist, so kann sie aus der Farbintensität nur vergleichsweise geschätzt werden, zuverlässigere Absolutwerte anzugeben, ist kaum möglich. Um solche Absolutwerte zu besitzen, vor allem aber auch, um die bei den vorangehenden Fragen verwendete spektralanalytische Methodik auch hier in Bezug auf Anwendbarkeit zu prüfen, haben wir die nachfolgenden Versuche ausgeführt:

Wir bereiteten uns fünf verschiedene KMnO₄-Lösungen von verschiedener und bekannter Konzentration ($=K$). Von jeder dieser Lösungen wurden 25 *ccm* mit 25 *ccm* einer 0,2 *n*-BaCl₂-Lösung versetzt, dann bis nahe zum Kochen erhitzt und durch langsames Eintropfen mit 20 *ccm* einer 0,4 *n*-K₂SO₄-Lösung gefällt; nach dem

Abkühlen und Absitzen des Niederschlages wurde die darüberstehende Flüssigkeit abgossen; der Niederschlag wurde mehreremale mit Wasser ausgekocht, bis das Wasser völlig farblos blieb. Dann wurde der Niederschlag auf einen Glasfildertiegel filtriert, noch einmal mit heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Der getrocknete Niederschlag wurde in ein Becherglas ausgespült, durch Kochen mit einer Na_2CO_3 -Lösung zerstört und so weiterbehandelt, dass das gesamte in dem BaSO_4 enthaltene Mangan als MnCl_2 in Lösung gehen musste. Der Gehalt an Mangan der auf ein bekanntes Volumen eingeengten Lösung wurde nun spektralanalytisch mit Lösungen von bekannter Konzentration, die durch immer weitgehendere Verdünnung entstanden sind, verglichen. Es wurden sechs Vergleichslösungen gewählt, deren Konzentration zwischen 0,05 % und 0,0001 % lagen.

Die Ergebnisse sind im folgenden angegeben. Es ist ausser der laufenden Versuchsnummer zuerst die Konzentration des verwendeten KMnO_4 (= K [Mole pro Liter]) angegeben (vergl. oben) und dann (in Klammern) die Anzahl % KMnO_4 , die in dem BaSO_4 -Niederschlag unauswaschbar enthalten waren. 1. 0,36 (0,50), 2. 0,18 (0,10), 3. 0,09 (0,05), 4. 0,036 (0,05), 5. 0,0071 (0,03), 6. 0,00286 (0,000), 7. 0,36 (0,10).

Hierzu ist noch zu bemerken, dass bei 5. lediglich 10 ccm der 0,4 n- K_2SO_4 -Lösung verwendet wurden, und dass bei 7. die Fällung in der Kälte erfolgt war.

Zum Schluss soll noch kurz auf

die experimentelle Anordnung unserer spektralanalytischen Untersuchungen

eingegangen werden.

Es hat sich hierbei im wesentlichen um die «quantitative» Analyse mit Emmissionsspektren gehandelt, wie sie während des Krieges und für den Krieg von de Gramont mit Erfolg ausgearbeitet wurde, aber erst durch die Bemühungen F. Löwes in den beiden letzten Jahren in Deutschland Fuss fasste. Das für den Chemiker zur praktischen Arbeitsanleitung Notwendige ist in der genannten Monographie von F. Löwe gesagt¹⁾.

Das Prinzip besteht darin, dass ausser dem Spektrum der Lösung, deren prozentualer Gehalt an einem bestimmten Metall festgestellt

¹⁾ Vergl. S. 344 Fussnote 1, ferner auch in der Druckschrift der Carl Zeiss-Werke (Jena) „Spektroskope und Spektrographen“.

werden soll, auch die Spektren einer Reihe von Lösungen von verschiedener sich untereinander nicht allzu sehr unterscheidender und bekannter Konzentration an dem zu bestimmenden Metall aufgenommen werden. Durch Vergleich der Intensitäten irgend einer geeigneten für das betreffende Metall charakteristischen Linie lässt sich die zu suchende Konzentration innerhalb des Konzentrationsintervalles zweier bekannter Lösungen eingrenzen. Ausser den eben besprochenen Spektren hat man bei jeder Untersuchung auch das Spektrum der reinen Kohlenelektroden, und auch das der zur Bereitung der Lösung verwendeten reinen Lösungsmittel, bzw. Reagenzien aufzunehmen.

Es sei hier auch auf zwei experimentelle Neuerungen hingewiesen, die unseres Wissens bisher nicht veröffentlicht sind: Von Vorteil ist die Verwendung eines „Blendenschiebers“, der gestattet, sieben Spektren genau übereinander zu photographieren. Hierbei bleibt die photographische Platte ohne jede Verschiebung vollständig in Ruhe, so dass also auch die Möglichkeit einer fehlerhaften Verschiebung gegenüber der Skala ausscheidet.

Die zweite Neuerung besteht in der Anwendung zweier Kohlenelektroden, von denen die untere zur Aufnahme der Lösungen mit grosser Genauigkeit konzentrisch ausgehöhlt ist. Zwischen den beiden Elektroden bildet sich der Lichtbogen in Form eines Kegelmantels, wodurch eine gleichmäßige Verdampfung der Lösung gewährleistet ist. Ein gründliches Auskochen der Elektroden vor deren Gebrauch ist auch im Interesse eines gleichmäßigen Heizens des Lichtbogens unbedingt notwendig.

Die Reihenfolge der Aufnahmen ist so vorzunehmen, dass man mit den Lösungen kleinster Konzentration beginnt und zu den konzentrierteren Lösungen fortschreitet. Die feinen Linien der höchsten Verdünnungen lassen sich nur mit einer 10fachen Vergrösserungslupe in befriedigender Weise auswerten.

Versucht man sich auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials ein Urteil über die eingangs dieser Abhandlung aufgeworfenen Fragen zu bilden, so muss man etwa folgendes hierzu sagen:

Fraglos kann die Bildung von Mischkrystallen im Grimmschen Sinne eine Ursache des Mitreissens löslicher Stoffe bei dem Entstehen unlöslicher Niederschläge sein. Die Mischkrystalle $\text{BaSO}_4/\text{KMnO}_4$ — die wohl bis jetzt überhaupt nur auf diesem Wege erhalten wurden — sind ein Beispiel hierfür. Noch beweiskräftiger sprechen hierfür die systematischen Untersuchungen an den Silberhalogenid-Alkalihalogenid-Schmelzen (vergl. S. 352), da ihre qualitativen Ergebnisse wohl unbedenklich auf die Fällungsvorgänge übertragen werden können.

Aber schon bei den Systemen Silberhalogenid/Alkalihalogenid ist die Menge des mitgerissenen Alkalisalzes stets so gering, dass man nach den sonstigen Erfahrungen (z. B. bei AgCl/NaCl) nicht annehmen kann, dass es sich hierbei um den Gleichgewichtszustand (Zustand des kleinsten freien Energieinhaltes) handelt, sondern dass dieser vielmehr in der Richtung eines viel weiter gehenden Einbaues von nicht herauslösbarem NaCl in das AgCl -Gitter liegt. Die Mischkrystallbildung ist ein Prozess, der im allgemeinen eben viel langsamer vor sich geht als andere Vorgänge und dadurch für das Zustandekommen des normalerweise beobachteten Endzustandes von geringerem Einfluss ist. Es ist vorstellbar, dass in Fällen, wo bedeutend längere Zeiten zur Ausbildung des Niederschlages zur Verfügung stehen, auch die Mischkrystallbildungen stärker in Erscheinung treten. So gehören ja völlig reine ungemischte Krystalle, zu deren Bildung ganze geologische Zeiträume zur Verfügung standen, zu den Seltenheiten. Auch die (auch von uns beobachtete) Tatsache, dass das aus einer KMnO_4 -Lösung frisch gefällte BaSO_4 viel weniger nicht herauslösbares KMnO_4 enthält als das bereits gealterte System ist hier zu nennen. Würden sich bei den analytisch-chemischen Fällungsreaktionen immer die zuständigen Gleichgewichte einstellen, so würde dies wahrscheinlich eine völlig veränderte Sachlage ergeben, indem alle auf Oberflächenkräften beruhenden Erscheinungen (Adsorption, Okklusion, Adhäsion) infolge der fortschreitenden Krystallgitterbildung verschwinden und dafür die Mischkrystallbildungen in gesteigertem Maße in den Vordergrund treten würden.

Es ist naheliegend, auf einer solchen Grundlage zwei Gruppen von Erscheinungen in Bezug auf das Mitreissen zu unterscheiden: 1. Solche Erscheinungen, wo der gefällte Niederschlag bei hinreichend langem Lagern unter dem Lösungsmittel sich an dem mitgerissenen Stoff anreichert. In diesem Fall muss im allgemeinen ein Einbau in das Gitter angenommen werden. (Beispiele: Mitreissen von KMnO_4 durch BaSO_4 , oder $\text{Mg}(\text{COO})_2$ durch $\text{Ca}(\text{COO})_2$.) — 2. Solche Erscheinungen, wo der mitgerissene (unauswaschbare) Bestandteil sich verringert, wenn der Niederschlag eine Zeitlang unter dem Lösungsmittel gelegen hat. In diesem Fall muss angenommen werden, dass das Mitreissen im allgemeinen auf der Wirkung von Oberflächenkräften beruht, die umso grösser ist, je grösser die Oberfläche und je aktiver der Zustand, d. h. je weniger weit die gittermäßige Einordnung der Moleküle des Niederschlages fortgeschritten ist; infolge des fortschreitenden Krystallisations-

prozesses und der damit verbundenen Oberflächenverkleinerung, bezw. gittermäßigen Einordnung der Moleküle muss diese Wirkung mit der Zeit geringer werden. (Ein gut untersuchtes Beispiel liegt hier in dem Mitreissen von P_2O_5 durch $SnO_2 \cdot xH_2O$ vor¹⁾).

Bei den im Laboratorium realisierbaren Niederschlagsbildungen wird man damit rechnen müssen, dass die etwa von einer Mischkrystallbildung herrührenden Erscheinungen stark überdeckt sind durch solche Erscheinungen, die durch den individuellen chemischen Charakter der Reaktion bedingt sind. So hat es sich in dem von uns näher untersuchten Fall des Mitgehens von Brom in den Bleisulfidniederschlag um die Bildung einer — übrigens nicht stabilen — komplex-chemischen Verbindung gehandelt.

Bedenkt man, dass von den echten chemischen Verbindungen über die festen Lösungen, die kolloiden und adsorptiven Vereinigungen zu den mechanischen Gemengen kontinuierliche Übergänge ohne scharfe Trennungslinien bestehen²⁾, so wird es verständlich, dass gerade auf diesem Gebiete eine generelle Typisierung der Erscheinungen ohne weitgehende Mitberücksichtigung individueller chemischer Momente nicht möglich ist. — —

Wir sind dem Herrn Dr. F. Rössler (Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M.), sowie der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften, wie auch dem Verein der Freunde der Universität Jena für grosse materielle Unterstützungen bei dieser Arbeit zu herzlichstem Danke verpflichtet. —

Jena, Physikalisch-Chemische Abteilung des chemischen Laboratoriums der Universität.

¹⁾ A. Gutbier, G. F. Hüttig und H. Döbling, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **59**, 1232 (1926).

²⁾ Bezgl. der Hydrate ist dies in der Ztschrft. f. Kolloidchem. **35**, 337 (1924), näher ausgeführt. Natürlich müssen diese Ausführungen auch über das Gebiet der Hydrate hinaus prinzipielle Gültigkeit haben. Vergl. auch in dem Vortrag: G. F. Hüttig, „Zur Kenntnis des Prozesses der Pyrit-Abröstung“ [G. F. Hüttig und P. Lürmann, Ztschrft. f. angew. Chem. **39**, 759 (1926)], die in dem Abschnitt 2 gegebenen Darlegungen mit der zugehörigen Literatur.