Über die Affinität der Alkalioxyde zu verschiedenen Anhydriden.

Von

D. G. GERASSIMOFF.

Die Frage nach der relativen Avidität der Anhydride zu den Oxyden bei hohen Temperaturen ist bisher wenig bearbeitet worden, und doch wäre es wichtig, nähere Angaben über dieselbe zu besitzen. Durch die Arbeiten von D. P. SMITH¹ und N. M. von WITTORF² war festgestellt worden, daß bei der Einwirkung der Anhydride TiO₂ und SiO₂ auf geschmolzene Alkalikarbonate in der Atmosphäre des CO₂-Anhydrids zwischen der Basis des Karbonats (M₂O) und den Anhydriden (CO₂, TiO₂ und CO₂, SiO₂) sich ein Gleichgewicht herstellt, welches einerseits von dem Partialdruck des CO₂-Anhydrids über der Schmelze (M₂CO₃ + TiO₂ oder M₂CO₃ + SiO₂) und andererseits von der Temperatur derselben abhängig ist. Außerdem war gezeigt worden, daß die Avidität der Anhydride (CO₂, TiO₂, SiO₂) zu den verschiedenen Alkalioxyden verschieden ist und sich regelmäÙsig von Oxyd zu Oxyd mit steigendem Atomgewicht des Metalles ändert.

Den Gleichgewichtszustand für ähnliche Fälle kann man durch folgende Gleichung ausdrücken:

M₂O bedeutet Alkalioxyd, A₁ flüchtiges Anhydrid und A₂ nicht-flüchtiges Anhydrid. Damit sich in einem solchen System ein Gleichgewicht herstellt, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

¹ Z. anorg. Chem. **37** (1903), 332.

² Z. anorg. Chem. **39** (1904), 187.

1. der Partialdruck des flüchtigen Anhydrids A_1 muß konstant sein; 2. die Mischung von Salz und Anhydrid ($M_2O.A_1 + A_2$) muß während des Versuches flüssig und homogen sein.

Es wurden von mir untersucht: 1. „die Einwirkung des SO_3 -Anhydrids auf Alkaliwolframate und -vanadate“ und ferner 2. „die Einwirkung des CO_2 -Anhydrids, sowohl auf die genannten Salze, als auch auf Alkaliniobate, -tantalate, -titanate und -aluminat“.

1. Einwirkung des SO_3 -Anhydrids auf die Salze der Alkalimetalle.

Vor allem mußten solche fixe und bei Versuchsanordnung beständige Anhydride gewählt werden, welche mit Alkalisulfaten bei Temperaturen, die mit einem Bunsenbrenner zu erreichen sind, eine vollständig flüssige und homogene Schmelze geben. Aus einer ganzen Reihe in dieser Beziehung untersuchter Anhydride erwiesen sich folgende als ungeeignet:

1. B_2O_3 , SiO_2 und TiO_2 . Bei der Einwirkung des SO_3 -Anhydrids auf die geschmolzenen Salze $NaBO_2$ und Na_2SiO_3 geht freilich eine Absorption von SO_3 vor sich (auf 1 Mol. Na_2O werden absorbiert: 0.69 Mol. SO_3 beim $NaBO_2$ und 0.48 Mol. SO_3 beim Na_2SiO_3), aber in den Schmelzen bilden sich zwei Schichten: man erhält nämlich sowohl in den geschmolzenen Massen, als auch nach dem Erstarren derselben in beiden Fällen zwei Schichten: eine kristallinische und eine amorphe. Die kristallinische Schicht besteht vorzugsweise aus Na_2SO_4 (bei $NaBO_2$ und Na_2SiO_3), die amorphe dagegen im ersten Falle aus B_2O_3 (größtenteils) und im anderen Falle aus saurem Natriumsilikat. Beim Schmelzen von TiO_2 mit Na_2SO_4 erhält man ebenfalls zwei flüssige Schichten, welche während der Abkühlung kristallisieren.

2. Al_2O_3 , Nb_2O_5 und Ta_2O_5 . Beim Erhitzen der Mischung (1 Mol. $Al_2O_3 + 1$ Mol. Na_2SO_4) gelingt eine vollständige Schmelzung nicht einmal bei der Verwendung des Gebläses; bei 30 Minutem langem Erhitzen hatte jene Mischung gegen 5.75% ihres Gewichts verloren. Die äquivalenten Mischungen ($Na_2SO_4 + Nb_2O_5$) und ($Na_2SO_4 + Ta_2O_5$) lassen sich nur bei langandauerndem Erhitzen auf dem Gebläse vollständig schmelzen.

3. CrO_3 , MoO_3 und UO_3 . Bei der Einwirkung des SO_3 -Anhydrids auf die geschmolzenen Salze — Na_2CrO_4 , Na_2MoO_4 und $Na_2U_2O_7$ — findet eine Absorption von SO_3 statt, aber beim

Na_2CrO_4 bilden sich Na_2SO_4 und Cr_2O_3 ; bei Na_2MoO_4 beobachtet man neben einer starken Verflüchtigung von MoO_3 noch ein sehr starkes Emporkriechen der Schmelze längs der Tiegelwandungen; bei $\text{Na}_2\text{H}_2\text{O}_7$ bilden sich Na_2SO_4 und U_3O_8 .

4. P_2O_5 . Bei der Einwirkung des SO_3 -Anhydrids auf NaPO_3 (bei Dunkelrotgluthitze) liefs sich freilich eine Absorption von SO_3 (bis 0.33 Mol. auf 1 Mol. Na_2O) konstatieren, aber infolge des starken Zerfressens des Silbertiegels und des Emporkriechens der Schmelze gelang es nicht, die Reaktion zu Ende zu führen. Aus denselben Gründen kann die Reaktion auch nicht im Platintiegel ausgeführt werden; die Porzellantiegel zerspringen jedesmal beim Erkalten der Schmelze.

Von allen untersuchten Anhydriden genügten nur das Wolfram- und Vanadinsäureanhydrid den oben genannten Bedingungen.

Ferner fragte es sich, wie man im Tiegel über der Schmelze einen konstanten, bestimmten Partialdruck des SO_3 herstellen kann.

Leitet man über kristallisierte Pyroschwefelsäure einen Luftstrom, so wird, solange noch eine grössere Menge von Kristallen vorhanden ist, der Dampfdruck des mitgeführten SO_3 bei einer bestimmten Temperatur konstant sein; erst wenn ein grösserer Teil der Kristalle zerflossen ist, wird die Konzentration von SO_3 im Luftstrom sinken. Um sich zu überzeugen, dafs bei den Versuchsbedingungen die Konzentration von SO_3 eine konstante ist, wurde folgende Reihe von Versuchen ausgeführt. Ein U-Rohr, gefüllt mit Bimsteinstückchen, welche mit geschmolzener $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ durchtränkt waren, war mit einer Waschflasche, welche mit Stücken derselben Säure angefüllt war, verbunden. Beide Gefäfsse befanden sich in einem Wasserthermostaten. Ein Luftstrom aus einem kalibrierten Gasometer wurde, sorgfältig getrocknet, dann durch die Gefäfsse mit $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ und schliesslich durch eine Reihe von Kaliapparaten mit destilliertem Wasser geleitet. Die Menge des SO_3 wurde durch Titration festgestellt. Die Temperatur des Thermostaten, bei welcher die Experimente ausgeführt wurden, betrug $30.00^\circ \pm 0.05^\circ$.

(Siehe Tabelle I, S. 332.)

Wenn man die Ablesungsfehler des Luftvolumens (gegen 1.5%) und die Möglichkeit geringer Temperaturschwankungen in Betracht zieht, kann man die Resultate dieser Versuche als befriedigend ansehen.

Tabelle I.

	I.	II.	III.	IV.	Mittelwert
Zeit der Durchleitung 2 l Luft	3 ^h 10'	2 ^h 55'	3 ^h 00'	3 ^h 15'	3 ^h 05'
Die Anzahl cem von KOH verbraucht bei der Titration	18.50	17.90	18.20	17.50	18.02
Die Menge von SO ₃ in g	0.09311	0.09009	0.09160	0.08808	0.09072
Abweichung der Menge SO ₃ vom Mittel	+2.6 ‰	−0.60 ‰	+1.0 ‰	−2.9 ‰	—

Um den Einfluss der Geschwindigkeit des Luftstromes auf die Menge von entbundenem SO₃ zu bestimmen, wurde noch ein Versuch unter den früheren Versuchsbedingungen ausgeführt. Die Geschwindigkeit des Luftstromes wurde verdoppelt. Die in diesem Falle gefundene Menge von SO₃ war 0.08949 g, sie weicht also nur um 1.35 ‰ von der Durchschnittszahl der früheren Versuche ab.

Außerdem wurde noch der Einfluss der Temperatur, bei welcher sich die Apparate mit H₂S₂O₇ befanden, auf die Menge des durch den Luftstrom entzogenen SO₃-Anhydrids festgestellt. Zu diesem Zweck wurden Versuche bei zwei Temperaturen des Thermostats ausgeführt: 1. bei 31.00° ± 0.05° (wobei die Geschwindigkeit der Luft 2 Liter in 3 Stunden betrug) und 2. bei 27.00° ± 0.05° (Geschwindigkeit der Luft 2 Liter in 2¹/₂ Stunden). Die Menge des SO₃-Anhydrids, welche bei diesen Bedingungen gefunden wurde, betrug: 1. 0.1103 g und 2. 0.33259 g.

Aus all diesen Versuchen ergibt sich, dafs es möglich ist, eine Mischung von Luft mit SO₃ zu erhalten, in welcher die Menge von SO₃ bei einer bestimmten und konstanten Temperatur der Gefäße mit H₂S₂O₇ ebenfalls genau bestimmt und konstant ist.

Die eigentlichen Experimente zur Herstellung des Gleichgewichts zwischen den Alkalioxyden, Schwefelsäureanhydrid und WO₃- oder V₂O₅-Anhydriden wurden folgendermaßen ausgeführt. Die Schmelze befand sich in einem Platintiegel; durch eine Öffnung im Platindeckel, durch welchen ein Porzellanröhrchen führte, wurde die Mischung von Luft und SO₃ geleitet. Die Temperatur im Tiegel wurde mit Hilfe eines Thermoelements gemessen. Diese Messung wurde erst nach der Herstellung des Gleichgewichts in der Schmelze

vorgenommen. Zu Anfang wurde die gewünschte Temperatur im Tiegel mit genügender Genauigkeit durch Einstellen der Bunsenflamme auf eine gewisse Länge erreicht.

Fast bei allen Versuchen wurden zur größeren Sicherheit das Gleichgewicht von zwei Seiten her erreicht, und zwar wurden in einem Falle Alkaliwolframate, M_2WO_4 , oder Alkalivanadate, MVO_3 , und im anderen Falle äquivalente Mischungen von schwefelsauren Alkalien und Anhydriden, d. h. $(M_2SO_4 + WO_3)$ oder $(M_2SO_4 + V_2O_5)$ genommen. Da alle obenerwähnten Stoffe (M_2SO_4 , M_2WO_4 , MVO_3 , WO_3 , V_2O_5) sich bei den Temperaturen des Experiments nicht merklich verflüchtigen, so kann man durch Feststellung der Gewichtsänderungen, herrührend von der Absorption oder Abgabe von SO_3 , mit genügender Genauigkeit die Änderung der Zusammensetzung der Schmelze verfolgen. Eine derartige Bestimmungsweise des Gleichgewichtszustandes ist um so zuverlässiger, als beim Abkühlen der Schmelze auch während der Kristallisation eine Abgabe von SO_3 aus der Schmelze nicht stattfindet. Da die Schmelzen der Alkalisulfate zwischen 845 bis 950° kein SO_3 absorbieren,¹ so sind auch im Gleichgewichtszustande nicht nachweisbare Mengen von sauren Sulfaten vorhanden, man kann also den Gleichgewichtszustand durch folgende Gleichung beschreiben:

n bedeutet die Anzahl der Alkalioxydmoleküle, verbunden mit SO_3 ; $(1-n)$ die Anzahl der Moleküle desselben Oxyds, verbunden mit WO_3 oder V_2O_5 ; x die Menge von SO_3 , welche aufgelöst sich in der Schmelze befindet, jedoch ist diese Menge, wie aus dem vorgehenden zu ersehen ist, sehr gering, so gering, daß sie nicht bestimmt werden konnte.

Geht man von M_2WO_4 oder MVO_3 aus, so verstreicht bis zur Herstellung des Gleichgewichts bedeutend mehr Zeit, als wenn man vom Gemisch $(M_2SO_4 + WO_3)$ oder $(M_2SO_4 + V_2O_5)$ ausgeht. Darum wurden im ersteren Falle (zur Verkürzung der Sättigungszeit) die Salze zuweilen vorher im Laufe von $\frac{1}{4}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden bei einer niedrigeren Temperatur und bedeutend stärkerem Partialdruck von SO_3 erhitzt, worauf dann zum Schluß die normalen Sättigungs-

¹ Bei der Einwirkung der Mischung von Luft mit SO_3 auf Cs_2SO_4 tritt unterhalb 600° allerdings eine Absorption von SO_3 ein.

bedingungen hergestellt wurden. In gewissen Zeiträumen (90 bis 30 Minuten) wurden die Tiegel gewogen; das Erhitzen des Tiegels in der Atmosphäre von Luft mit SO_3 wurde fortgesetzt, bis man ein konstantes Gewicht erhielt. Der in den Tiegel geleitete Luftstrom, gegen 1 Liter in 1 Stunde, war genügend schnell, um Konzentrationsänderungen durch Diffusion von SO_3 in der Luft über der Schmelze zu verhindern. Einen stärkeren Luftstrom konnte man nicht bei allen Salzen anwenden, da bei einigen derselben ein ziemlich starkes Emporkriechen der Schmelze am Tiegel bemerkt wurde; in diesen Fällen hätte eine Beschleunigung des Luftstromes das Emporkriechen der Masse sogar über den Rand des Tiegels hervorgerufen.

1. Alkaliwolframate.

Um den allmählichen Gang der Herstellung des Gleichgewichts darzustellen, sind weiter unten einige Beispiele angeführt.

Tabelle II.

Ursprüngliche Zusammensetzung der Schmelze: $2.2216 \text{ g Li}_2\text{WO}_4$;
Temperatur = 880° ; Konzentration SO_3 in 1 Liter Luft bei
Zimmertemperatur 0.04536 g SO_3 , entsprechender Partialdruck
 $\text{SO}_3 = 0.013 \text{ Atm.}$

Nr. der nach- einanderfolg. Wägungen	Dauer des Experiments		Gewicht d. Stoffes im Tiegel in g	Anzahl (n) d. Moleküle von SO_3 im Gemisch 1 Mol. $\text{Li}_2\text{O} + 1 \text{ Mol. WO}_3$ + n. Mol. SO_3
	eines jeden einzelnen	aller zusammen		
1	1 ^h 45'	1 ^h 45'	2.3258	0.153
2	3 ^h 00'	4 ^h 45'	2.4660	0.360
3	1 ^h 00'	5 ^h 45'	2.4582	0.348
4	1 ^h 00'	6 ^h 45'	2.4747	0.372
5	0 ^h 30'	7 ^h 15'	2.4872	0.391
6	1 ^h 00'	8 ^h 15'	2.4762	0.375

Die Absorption von SO_3 ging ziemlich gleichmäßig vor sich, nur die Wägung Nr. 3 ergab eine Verringerung der Menge von SO_3 , was sich durch eine zufällige Temperaturerhöhung des Tiegels erklärt. Das Emporkriechen der Schmelze erwies sich bei diesem Versuch als äußerst gering. Im Gleichgewichtszustande kann man für SO_3 die Durchschnittszahl der drei letzten Wägungen annehmen, d. h. **0.379** eines Moleküls.

Tabelle III.

Ursprüngliche Zusammensetzung der Schmelze: 1.1021 g Li_2SO_3 + 2.3218 g WO_3 ; Temperatur = 880° ; Konzentration SO_3 : zu 1 Liter Luft (bei Zimmertemperatur) 0.04536 g SO_3 , entsprechender Partialdruck $\text{SO}_3 = 0.013$ Atm.

Nr. der nacheinanderfolgenden Wägungen	Dauer des Experiments		Gewichts d. Stoffes im Tiegel in g	Anzahl (n) d. Moleküle von SO_3 im Gemisch 1 Mol. Li_2O + 1 Mol. WO_3 + n. Mol. SO_3
	eines jeden einzelnen	aller zusammen		
1	0 ^h 45'	0 ^h 45'	3.0308	0.509
2	1 ^h 00'	1 ^h 45'	2.9539	0.413
3	0 ^h 45'	2 ^h 30'	2.9464	0.404
4	0 ^h 30'	3 ^h 00'	2.9410	0.397
5	1 ^h 00'	4 ^h 00'	2.9254	0.377
6	1 ^h 00'	5 ^h 00'	2.9298	0.383

Die Zeitdauer zur Herstellung des Gleichgewichts bei diesem Versuch war bedeutend geringer, als beim vorhergehenden. Im Gleichgewichtszustande kann man für SO_3 die Durchschnittszahl der beiden letzten Wägungen, d. h. **0.380** eines Moleküls annehmen.

Man ersieht aus jenen Beispielen, daß sich gleiche Zusammensetzungen der Schmelzen im Gleichgewichtszustande ergeben, gleichgültig von welcher Seite her das Gleichgewicht erreicht wird.

In der Tabelle IV sind die Resultate aller Experimente mit wolframsauren Salzen angeführt.

Tabelle IV.

Temperatur der Schmelzen = 880° ; Konzentration von SO_3 : in 1 Liter Luft (bei Zimmertemperatur) 0.04536 g SO_3 , entsprechender Partialdruck von $\text{SO}_3 = 0.013$ Atm.

Oxyde	Anzahl der SO_3 Moleküle, welche auf (1 Mol. M_2O + 1 Mol. WO_3) in der Schmelze im Gleichgewichtszustande kommen				
	I. Bei dem Ausgangsmaterial: M_2WO_4		II. Bei dem Ausgangsmaterial: $\text{M}_2\text{SO}_4 + \text{WO}_3$		Durchschnittszahl aller Experimente I und II Art
	Experiment Nr. 1	Experiment Nr. 2	Experiment Nr. 1	Experiment Nr. 2	
Li_2O	0.398	0.379	0.380	—	0.385
Na_2O	0.465	0.456	0.466	0.455	0.460
K_2O	0.558	—	0.557	—	0.558
Rb_2O	0.560	—	0.560	—	0.560
Cs_2O	—	—	0.564	0.585	0.574

Aus der letzten Spalte dieser Tabelle ersieht man, daß die Quantität von SO_3 , welche im Gleichgewichtszustande auf 1 Mol. M_2O kommt, mit dem Molekulargewicht des Oxyds wächst. Die für K_2O , Rb_2O und Cs_2O erhaltenen Zahlen weichen wenig voneinander ab, doch dürften in Wirklichkeit hier die Unterschiede größer sein, weil aus den Rb- und Cs-haltigen Schmelzen sich kleine Mengen von Sulfat verflüchtigen.

2. Alkalivanadate.

Die in Tabelle V zusammengestellten Resultate stellen die Abhängigkeit der Menge von SO_3 , die im Gleichgewichtszustande auf 1 Mol. M_2O kommt, von der Temperatur der Schmelze und vom Partialdruck von SO_3 fest.

Tabelle V.

Konzentration an SO_3	Temperatur der Schmelze		
—	845 ° C.	880 ° C.	920 ° C.
0.016629 g — 0.0049 At.	—	0.283	—
0.04536 g — 0.013 At.	0.409	0.320	0.242

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß die Menge von SO_3 in der Schmelze mit der Erhöhung des Partialdruckes von SO_3 (wenn auch nicht proportional) und der Erniedrigung der Temperatur steigt.

In der Tabelle VI sind die Resultate aller Experimente mit Vanadaten gegeben.

Tabelle VI.

Temperatur der Schmelzen = 880°; Konzentration SO_3 : in 1 Liter Luft (bei Zimmertemperatur) 0.04536 g SO_3 , entsprechend dem Partialdruck $\text{SO}_3 = 0.013$ Atm.

Oxyde	Anzahl der Moleküle von SO_3 , welche auf (1 Mol. $\text{M}_2\text{O} + 1$ Mol. V_2O_5) in der Schmelze im Gleichgewichtszustande kommen.			
	I. Bei dem Ausgangsmaterial: MVO_3	II. Bei dem Ausgangsmaterial: $\text{M}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$		Mittel aller Versuche
	Versuch Nr. 1	Versuch Nr. 1	Versuch Nr. 2	
Li_2O	0.176	0.185	—	0.180
Na_2O	0.307	0.315	0.338	0.320
K_2O	0.411	0.403	—	0.407
Rb_2O	0.419	0.405	—	0.412
Cs_2O	0.440	0.443	—	0.441

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß die Menge von SO_3 , welche im Gleichgewichtszustande mit 1 Mol. M_2O verbunden ist, mit wachsendem Molekulargewicht des Oxyds sich ebenfalls vergrößert. Die für K_2O , Rb_2O und Cs_2O erhaltenen Zahlen weichen wenig voneinander ab. Aber auch in diesem Falle muß man annehmen, daß die Zahlen für Rb_2O und Cs_2O niedriger als in Wirklichkeit sind, da auch hier eine sehr geringe Verflüchtigung dieser beiden Oxyde stattfindet.

II. Einwirkung des CO_2 -Anhydrids auf die Salze der Alkalimetalle.

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Schmelzen wurde bei zwei verschiedenen Partialdrücken von CO_2 ausgeführt. Zuerst wurden die Mischungen von Alkalikarbonat mit einem der Anhydride (WO_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , TiO_2 , Al_2O_3) in einem bedeckten Platintiegel bis zur Erreichung eines konstanten Gewichts geschmolzen erhalten. Im Tiegel herrscht bei einer bestimmten Temperatur ein bestimmter Druck von CO_2 . Nach den Ergebnissen von N. M. VON WITTORF ist er bei einer Temperatur der Schmelze von $870^\circ = 0.07$ Atm. Nach Herstellung des Gleichgewichts bei dem Partialdruck $\text{CO}_2 = 0.07$ Atm. wurde noch einmal das Gleichgewicht beim CO_2 -Druck = 1 Atm. hergestellt; zu diesem Zweck wurde die Schmelze in demselben Tiegel im Strom des trockenen CO_2 -Anhydrids bis zu konstantem Gewicht erhitzt.

1. Alkaliwolframate.

Tabelle VII.

In der Tabelle ist die Anzahl von CO_2 -Molekülen verzeichnet, welche im Gleichgewichtszustande auf (1 Mol. $\text{M}_2\text{O} + 1$ Mol. WO_3) und (2 Mol. $\text{M}_2\text{O} + 1$ Mol. WO_3) kommen; die Temperatur der Schmelze betrug 880° .

Zusammensetzung der Mischung vor der Schmelzung	Partialdruck v. CO_2		Anmerkungen
	0.07 Atm.	1 Atm.	
1 $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 1 \text{WO}_3$	0	0	Leicht-schmelzbare Masse.
2 $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 1 \text{WO}_3$	0.169	—	Die Masse ist sogar über dem Ge- läße nicht schmelzbar.
1 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 1 \text{WO}_3$	0	—	Leichtschmelzbare Masse.

Tabelle VII. (Fortsetzung.)

Zusammensetzung der Mischung vor der Schmelzung	Partialdruck v. CO ₂		Anmerkungen
	0.07 Atm.	1 Atm.	
2Na ₂ CO ₃ + 1WO ₃	0.953	1.002	Leichtschmelzbare Masse.
1K ₂ CO ₃ + 1WO ₃	0	—	Schwerschmelzbare Masse, welche bei Erkaltung in Pulver zerfällt.
2K ₂ CO ₃ + 1WO ₃	0.983	1.008	Leichtschmelzbare Masse.
1Rb ₂ CO ₃ + 1WO ₃	0	—	Die Masse kann nicht homogen erhalten werden und ist selbst über dem Gebläse nicht schmelzbar.
2Rb ₂ CO ₃ + 1WO ₃	0.985?	0.900?	Leichtschmelzbare Masse; im CO ₂ -Strom verlust durch Verflüchtigung.
1Cs ₂ CO ₃ + 1WO ₃	0	—	Die Masse kann nicht homogen erhalten werden und ist selbst über dem Gebläse nicht schmelzbar.
2Cs ₂ CO ₃ + 1WO ₃	0.953?	0.780?	Leichtschmelzbare Masse; im CO ₂ -Strom verlust durch Verflüchtigung.

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß die CO₂-Menge, welche im Gleichgewichtszustande auf 2 Mol. M₂O kommt, mit dem Molekulargewicht des Oxyds zuerst bis zum Rb₂O wächst und dann abnimmt. Die Zahlen für Rb₂O und Cs₂O sind wegen der relativ bedeutenden Dampfspannung ihrer Karbonate gewiß niedriger als die wirklichen.

2. Alkalivanadate.

Tabelle VIII.

In der Tabelle ist die Anzahl von CO₂-Molekülen gegeben, welche im Gleichgewichtszustande auf (1 Mol. M₂O + 1 Mol. V₂O₅), (2 Mol. M₂O + 1 Mol. V₂O₅) und auf (3 Mol. M₂O + 1 Mol. V₂O₅) bei der Temper. = 880° C. und dem Par.-Druck CO₂ = 0.07 Atm. kommen.

Zusammensetzung der Mischung vor der Schmelzung	Die Anzahl von CO ₂ Molekülen	Anmerkungen
2Li ₂ CO ₃ + 1V ₂ O ₅	0	Bei 880° nicht geschmolzen.
3Li ₂ CO ₃ + 1V ₂ O ₅	0.016	Die Masse schmilzt selbst über dem Gebläse nicht.
1Na ₂ CO ₃ + 1V ₂ O ₅	0	Leichtschmelzbare Masse.
2Na ₂ CO ₃ + 1V ₂ O ₅	0	Leichtschmelzbare Masse.
3Na ₂ CO ₃ + 1V ₂ O ₅	0.343	Bei 880° nicht geschmolzen.
1K ₂ CO ₃ + 1V ₂ O ₅	0	Leichtschmelzbare Masse.

Tabelle VIII. (Fortsetzung.)

Zusammensetzung der Mischung vor der Schmelzung	Die Anzahl von CO ₂ Molekülen	Anmerkungen
3 K ₂ CO ₃ + 1 V ₂ O ₅	0.667	Leichtschmelzbare Masse.
1 Rb ₂ CO ₃ + 1 V ₂ O ₅	0	Leichtschmelzbare Masse.
3 Rb ₂ CO ₃ + 1 V ₂ O ₅	0.712	Leichtschmelzbare Masse.
1 Cs ₂ CO ₃ + 1 V ₂ O ₅	0	Leichtschmelzbare Masse.
3 Cs ₂ CO ₃ + 1 V ₂ O ₅	0.739	Leichtschmelzbare Masse.

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß die Quantität von CO₂, welche im Gleichgewichtszustande auf 3 Mol. M₂O kommt, entsprechend der Vergrößerung des Molekulargewichts vom Oxyd sich ebenfalls vergrößert. Die Zahlen für Rb₂O und Cs₂O sind auch in diesem Falle zweifellos etwas niedriger, als in Wirklichkeit — infolge der Flüchtigkeit ihrer Karbonate.

3. Natronsalze der Anhydride: Nb₂O₅, Ta₂O₅, Al₂O₃ und TiO₂.

Tabelle IX.

In der Tabelle ist die Anzahl von CO₂-Molekülen im Gleichgewichtszustande verzeichnet.

Zusammensetzung der Mischung vor der Schmelze	Temperatur der Schmelze				Anmerkungen
	800° C.		960° C.	Ge- bläse feuer	
	Par. Druck 0.07 Atm.	Par. Druck 1 Atm.			
1 Na ₂ CO ₃ + 1 Nb ₂ O ₅	—	—	0.012	0	Schmilzt sogar über d. Gebläse nicht (backt leicht zusammen).
2 Na ₂ CO ₃ + 1 Nb ₂ O ₅	0.109	0.502	—	0.039	Schmilzt gegen 880°.
3 Na ₂ CO ₃ + 1 Nb ₂ O ₅	0.701	1.385	—	—	Leichtschmelzb. Masse.
1 Na ₂ CO ₃ + 1 Ta ₂ O ₅	0.144	—	0.058	0.024	Schmilzt sogar über d. Gebläse nicht.
2 Na ₂ CO ₃ + 1 Ta ₂ O ₅	1.273	—	1.260	1.219	Schmilzt nicht über d. Gebläse (backt nur zu- sammen).
3 Na ₂ CO ₃ + 1 Ta ₂ O ₅	2.047	—	—	1.720	Schmilzt nur über dem Gebläse.
2 Na ₂ CO ₃ + 1 Al ₂ O ₃	0.981	—	0.976	0.939	Schmilzt sogar über d. Gebläse nicht.
2 Na ₂ CO ₃ + 1 TiO ₂	1.221	—	—	—	Leichtschmelzb. Masse.

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß Nb_2O_5 die größte Avidität zu Na_2O hat, darauf folgen Al_2O_3 , TiO_2 und Ta_2O_5 .

Die Untersuchungen von mir, N. M. VON WITTORF und D. P. SMITH führen zu folgenden Schlusfolgerungen über die relative Avidität der Alkali-Basen und Anhydride:

I. Die Avidität der Alkalioxyde zu den Anhydriden: CO_2 und SO_3 wächst mit dem Molekulargewicht des Alkalioxyds, und zwar findet das statt für alle Gleichgewichte, bei denen folgende Anhydride beteiligt sind:

1. CO_2 und SiO_2 (WITTORF),
2. CO_2 und TiO_2 (SMITH) — nur für Na und K,
3. CO_2 und WO_3 (in dieser Arbeit),
4. CO_2 und V_2O_5 „ „ „
5. SO_3 und WO_3 „ „ „
6. SO_3 und V_2O_5 „ „ „

II. Vergleicht man die relative Avidität der nicht flüchtigen Anhydride, so ergibt sich:

1. daß bei der Konkurrenz zwischen (SO_3 mit WO_3) und (SO_3 mit V_2O_5) das V_2O_5 -Anhydrid eine größere Avidität als WO_3 hat;

2. daß bei der Konkurrenz zwischen CO_2 und einem der Anhydride die Anhydride ihrer Avidität nach sich in folgende Reihe ordnen: V_2O_5 , Nb_2O_5 , SiO_2 , WO_3 , Al_2O_3 , TiO_2 und Ta_2O_5 . In Tabelle X ist die Anzahl von CO_2 -Molekülen gegeben, welche durch 1 Mol. der verschiedenen Anhydride aus 2 Mol. Na_2CO_3 bei der Temperatur 880°C . und dem Partialdruck der Kohlensäure von 0,07 Atm. verdrängt werden.

Tabelle X.

V_2O_5	Nb_2O_5	SiO_2	WO_3	Al_2O_3 ¹	TiO_2	Ta_2O_5 ¹
2.000	1.891	1.310	1.047	1.019	0.779	0.727

Nach D. P. SMITH sind ZrO_2 und ThO_2 bedeutend schwächer als TiO_2 .

Herrn Professor G. A. TAMMANN sage ich meinen herzlichen Dank für seine Ratschläge bei dieser Arbeit.

¹ In diesen Fällen hatte sich das Anhydrid nur zum Teil in der Schmelze gelöst.