

3. Benz-*p*-chloranilid-imidechlorid.

Benz-*p*-chloranilid, erhalten aus *p*-Chloranilin und Benzoylchlorid, wurde mittels Phosphorpentachlorid in das Imidechlorid<sup>1)</sup> verwandelt. Durch Cyankalium wird dasselbe fast ohne jede Nebenreaktion in das Phenyl- $\mu$ -cyan-azomethin-*p*-chlorphenyl,  $C_6H_5.C(CN):N.C_6H_4.Cl$ , übergeführt. Dasselbe ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther, unlöslich in Wasser. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol wird es in schönen, gelben, langen Nadeln erhalten, die bei 94° schmelzen.

0.1287 g Subst.: 0.3303 g CO<sub>2</sub>, 0.0469 g H<sub>2</sub>O, 0.0187 g Cl.

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. C 69.85, H 3.74, Cl 14.76.

Gef. » 69.99, » 4.08, » 14.53.

### 139. Adolf Sieverts und Wilhelm Krumbhaar: Über die Löslichkeit von Gasen in Metallen und Legierungen.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Institut von E. Beckmann, Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 7. März 1910.)

Die vor einigen Jahren begonnene Untersuchung über die Löslichkeit von Gasen in Metallen ist in letzter Zeit auf eine größere Anzahl von Stoffen und auf höhere Versuchstemperaturen ausgedehnt worden. Im Anschluß an frühere Mitteilungen<sup>2)</sup> möchten wir hier die neu gewonnenen Ergebnisse zunächst in aller Kürze zusammenstellen. Das ausführliche experimentelle Material und die Literaturangaben sollen in etwas anderer Anordnung demnächst veröffentlicht werden.

#### Experimentelles.

Die angewendete Untersuchungsmethode war im wesentlichen die früher beschriebene<sup>3)</sup>: das zu untersuchende Gas wurde bei der Versuchstemperatur mit dem Metall in Berührung gebracht und die absorbierte Menge auf volumetrischem Wege bestimmt. Als indifferentes Vergleichsgas konnte überall Stickstoff dienen. Für Versuche mit festen Metallen bis 1100° diente meist als Reaktionsgefäß ein Quarz-

<sup>1)</sup> Ley, diese Berichte **31**, 241 [1898].

<sup>2)</sup> Sieverts und P. Beckmann, Ztschr. f. physikal. Chem. **60**, 129 [1907]; Sieverts und Hagenacker, diese Berichte **42**, 338 [1909]; Ztschr. für physikal. Chem. **68**, 115 [1909].

<sup>3)</sup> l. c.

kolben, als Heizung ein kleiner Platindraht-Widerstandsofen; für flüssige Metalle und Temperaturen bis  $1300^{\circ}$  wurden glasierte Porzellanrohre in einem 30 cm langen Röhrenofen von Heraeus benutzt. Um die Versuche auf höhere Hitzegrade auszudehnen, haben wir einen geeigneten Silundum-Kurzschlußofen hergestellt; das Silundumrohr war 40 cm lang, hatte einen äußeren Durchmesser von 56 mm, eine Wandstärke von 4 mm und wurde mit Gleichstrom von 100–200 Ampere bei 12–20 Volt Spannung geheizt. Die Stromzuführung geschah durch entsprechend geformte Retortenkohlen, an denen Kupferschienen angeschraubt waren. Das Heizrohr war in einen Schamottezylinder eingesetzt, der Hohlraum zwischen beiden mit amorphem Carborundum<sup>1)</sup> ausgefüllt und das Ganze in Ziegelsteine eingebaut. Der Ofen hat sich bis  $1650^{\circ}$  ausgezeichnet bewährt. Die Temperaturen wurden mit einem Wanner-Pyrometer abgelesen.

Als Gefäßmaterial oberhalb  $1300^{\circ}$  erwies sich nach vielen vergleichlichen Versuchen eine Bisquitmasse der Kgl. Sächs. Porzellan-Manufaktur in Meißen als geeignet. Die daraus hergestellten Rohre waren auch für Wasserstoff bis  $1650^{\circ}$  hinreichend undurchlässig; sie vertrugen geringe Druckdifferenzen (Evacuieren bis 500 mm Hg) bis  $1550^{\circ}$ , Luftleere aber nur bis  $1400^{\circ}$ ; bei Überschreitung dieser Grenzen wurden die Rohre durch den äußeren Luftdruck eingedrückt.

### I. Gaslöslichkeit in Metallen.

Im Folgenden sind die Versuchsergebnisse nach den einzelnen Gasen geordnet.

Stickstoff wird von den Metallen nicht gelöst. Das ergibt sich aus der völlig gleichmäßigen thermischen Ausdehnung beim Erwärmen des Gases in Gegenwart der Metalle. Auf diese Weise wurden untersucht bis  $400^{\circ}$ : Cadmium; bis  $600^{\circ}$ : Thallium, Zink, Blei, Wismut; bis  $800^{\circ}$ : Zinn und Antimon; bis  $1300^{\circ}$ : Silber und Gold; bis  $1400^{\circ}$ : Kupfer, Nickel und Palladium.

Aluminium reagiert oberhalb  $800^{\circ}$ , Eisen oberhalb  $1200^{\circ}$  langsam mit Stickstoff, das Gas läßt sich durch Erhitzen im Vakuum nicht austreiben; es darf deshalb auf Nitridbildung geschlossen werden<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Silundumrohre und Carborundum haben wir von der Chemisch-elektrischen Fabrik Prometheus, Frankfurt a. M.-Bockenheim bezogen. Wir haben den Ofen im Mai 1909 bei einer Wanderversammlung des Bez.-Ver. Sachsen-Thüringen des Vereins Deutscher Chemiker in Betrieb gezeigt.

<sup>2)</sup> Die für die Berechnung der Wasserstoff-Absorption erforderlichen Stickstoffzahlen für  $1200$ – $1600^{\circ}$  konnten leicht durch Extrapolation ermittelt werden. Über die eigentümliche Reaktion zwischen reduziertem pulverförmigem Eisen (Kahlbaum) und Stickstoff (Ztschr. für physikal. Chem. **60**, 165) sind noch Versuche im Gange.

Kohlendioxyd wurde zunächst nur auf sein Verhalten gegen festes und flüssiges Kupfer geprüft. Das Gas ist, wie schon Hampe u. a.<sup>1)</sup> aus ihren Versuchen gefolgert haben, in Kupfer nicht löslich.

Kohlenoxyd wurde ebenfalls mit Kupfer bis 1520° erhitzt. Im Widerspruch mit zahlreichen Literaturangaben konnte eine Löslichkeit nicht festgestellt werden. Auch eine chemische Reaktion wurde nicht beobachtet. — Da wir beim Erhitzen von Nickeldraht im Vakuum sehr erhebliche Mengen von Kohlenoxyd erhielten, so vermuteten wir, daß das Gas in dem Metall löslich sei. Ein Versuch zeigte, daß Kohlenoxyd von festem und flüssigem Nickel bei hoher Temperatur aufgenommen wird. Das absorbierte Gas wird aber unterhalb des Schmelzpunktes im Vakuum nur langsam abgegeben, aus dem flüssigen Metall läßt es sich leicht abpumpen. Ob hier eine einfache Löslichkeit oder eine chemische Reaktion vorliegt, soll durch weitere Versuche entschieden werden. Erwähnt sei, daß auch das Kobaltblech des Handels (von Kahlbaum) beim Erhitzen oberhalb 1400° große Gasmengen abgab, deren chemische Natur einstweilen nicht weiter geprüft wurde.

Sauerstoff wird, wie bekannt, von flüssigem Silber<sup>2)</sup> gelöst; Gold löst das Gas nicht. Metalle, deren Oxyde kleine Dissoziationsspannungen haben, oxydieren sich in sauerstoffhaltiger Atmosphäre (z. B. Kupfer).

Schwefeldioxyd. Die mit wechselnden Metallmengen ausgeführte quantitative Untersuchung des Systems Schwefeldioxyd-Kupfer erstreckte sich auf den Einfluß von Gasdruck und Temperatur.

1. Einfluß der Temperatur. 100 g Kupfer (reinstes Elektrokupfer) lösen bei einem Gasdruck von 760 mm<sup>3)</sup>:

°C:	817	919	1021	1123	1225	1327	1400	1500
g SO <sub>2</sub> :	0.000	0.000	0.000	0.458	0.563	0.705	0.835	0.950

In festem Kupfer ist das Schwefeldioxyd nicht löslich, in geschmolzenem wächst die Löslichkeit mit der Temperatur fast geradlinig. Beim Erstarren in Schwefeldioxyd spritzt das Metall und hält reichliche Mengen des Gases zurück (bei einem Versuch 80 % der beim Schmelzpunkt gelösten Menge), die beim Erhitzen in Vakuum wieder abgegeben werden.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 21, 278 [1873].

<sup>2)</sup> Quantitative Untersuchung des Systems Silber-Sauerstoff. Ztschr. für physikal. Chem. 68, 115 [1909] und Otto-Wallach-Festschrift (Göttingen 1909).

<sup>3)</sup> Der Druck ist überall in Millimetern Quecksilber ausgedrückt.

2. Der Einfluß des Druckes wurde bei 5 Temperaturen zwischen 1123° und 1327° untersucht. Wir begnügen uns, hier die bei 2 Temperaturen gewonnenen, auf 100 g Cu umgerechneten Zahlen mitzuteilen:

t = 1123°.			t = 1327°.		
Druck (p)	g SO <sub>2</sub> (m)	$\sqrt{\frac{p}{m}}$	Druck (p)	g SO <sub>2</sub> (m)	$\sqrt{\frac{p}{m}}$
999	0.519	61.0	934	0.762	40.1
729	0.444	60.8	732	0.676	40.1
513	0.373	60.7	531	0.588	39.2
322	0.296	60.7	264	0.417	39.0
115	0.184	58.3	81	0.235	38.3
54	0.104	56.1	23	0.118	40.6

Der in der dritten Spalte ausgerechnete Quotient aus der Quadratwurzel des Gasdruckes und der absorbierten Menge ist nahezu konstant. Dieselbe Übereinstimmung zeigen auch die anderen Versuche. Für die Absorption von Sauerstoff in Silber und von Wasserstoff in verschiedenen Metallen<sup>1)</sup> ist die gleiche Regelmäßigkeit gefunden und als eine Lösung der Gase in atomistischer Form gedeutet worden. Eine ähnliche Erklärung auf molekulartheoretischer Grundlage kann für das Schwefeldioxyd zurzeit nicht gegeben werden.

Wasserstoff. Eine Reihe von Metallen löst keinen Wasserstoff, die höchsten Versuchstemperaturen sind die gleichen, wie bei den entsprechenden Versuchen mit Stickstoff (s. S. 894). Hierher gehören: Cadmium, Thallium, Zink, Blei, Wismut, Zinn, Antimon, Silber und Gold.

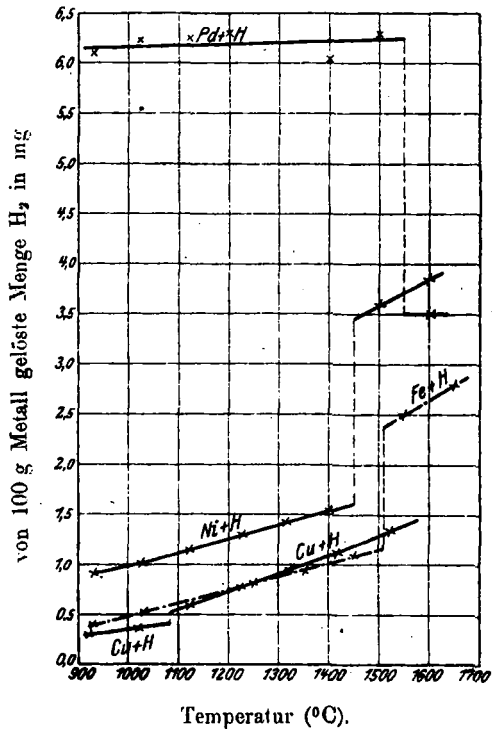
1. Einfluß der Temperatur. Von den wasserstofflösenden Metallen<sup>2)</sup> wurden bis jetzt eingehend untersucht: Kupfer, Nickel, Eisen, Palladium. Die Löslichkeit des Gases und ihre Abhängigkeit von der Temperatur ergibt sich aus der folgenden Tabelle und der beigefügten graphischen Darstellung. Die gelösten Mengen beziehen sich auf 100 g Metall. Durch die Horizontalstriche zwischen den Zahlen ist die Lage der Schmelzpunkte angedeutet.

<sup>1)</sup> Vergl. die Zusammenstellungen Ztschr. für physikal. Chem. **60**, 201 [1907] und **68**, 127 f. [1909].

<sup>2)</sup> Die benutzten Metalle waren: 1. Elektrolytkupfer der Elmore A.-G. in Schladeru a. d. Sieg; 2. Nickeldraht der Vereinigten deutschen Nickelwerke in Schwerte mit 98.5 % Ni und Nickeldraht der Langbein-Pfanhauser Werke, Leipzig-Sellerhausen, mit 99.2 % Ni; 3. Elektrolytisen von derselben Firma; 4. chemisch reines Palladium von Heraeus in Hanau.

Kupfer		Nickel		Eisen		Palladium	
Temp.	mg H <sub>2</sub>	Temp.	mg H <sub>2</sub>	Temp.	mg H <sub>2</sub>	Temp.	mg H <sub>2</sub>
919	0.287	929	0.938	929	0.392	922	6.11
1021	0.360	1026	1.003	1031	0.521	1022	6.21
1123	0.608	1123	1.142			1123	6.24
1225	0.781	1225	1.321	1250	0.776	1200	6.32
1327	0.951	1314	1.408	1350	0.940	1300	6.18
1420	1.097	1400	1.537	1450	1.079	1400	6.03
1520	1.350	1500	3.585	1550	2.501	1500	6.29
		1600	3.858	1650	2.794	1600	3.52

Kupfer, Nickel und Eisen zeigen ein gleichartiges Verhalten: Wasserstoff wird von den festen Metallen gelöst, mit der Temperatur steigt die Löslichkeit fast gradlinig bis zum Schmelzpunkt an. Hier wächst sie sprunghaft und nimmt im flüssigen Metall mit der Temperatur weiter zu, beim Kupfer wieder nahezu gradlinig. Ganz anders verhält sich das Palladium; zwischen 600° und dem Schmelzpunkt (1541°) ist die Löslichkeit praktisch unabhängig von der Temperatur, beim Schmelzpunkt sinkt sie bis fast auf die Hälfte. — Läßt man Kupfer, Nickel und Eisen in Wasserstoff



erkalten, so spritzen sie beim Erstarren und halten einen Teil des gelösten Wasserstoffs zurück, den sie erst beim Erhitzen im Vakuum wieder abgeben. Beim Kupfer blieben unter den gewählten Abkühlungsbedingungen 20%, beim Nickel 8% der beim Schmelzpunkt gelösten Menge eingeschlossen. Bei einem Versuch, geschmolzenes Eisen in

Wasserstoff abkühlen zu lassen, wurde das Porzellanrohr durch das beim Erstarren sich aufblähende Metall auseinander getrieben; der Regulus war von großen Hohlräumen völlig durchsetzt.

2. Einfluß des Druckes: Die beim festen Nickel und Wasserstoff gefundene Proportionalität zwischen der Quadratwurzel aus dem Gasdrucke und der absorbierten Menge<sup>1)</sup> wurde durch neue Versuche an Nickeldraht bei 822, 922 und 1123° bestätigt; auch beim festen Palladium gilt die gleiche Beziehung für höhere Temperaturen. Ferner wurden bei konstanter Versuchstemperatur die flüssigen Metalle Kupfer, Nickel und Eisen mit Wasserstoff von verschiedenem Druck zusammengebracht. Die erhaltenen Zahlen sind im Folgenden tabellarisch zusammengestellt, sie beziehen sich wiederum auf 100 g Metall.

Flüssiges Kupfer und Wasserstoff (1123°).

Druck (p)	mg H <sub>2</sub> (m)	$\sqrt{\frac{p}{m}}$
1046	0.745	43.5
971	0.705	44.2
883	0.680	43.7
775	0.610	45.1
606	0.549	45.1
403	0.443	45.3
281	0.380	44.2

Flüssiges Nickel und Wasserstoff (1500°).

Druck (p)	mg H <sub>2</sub> (m)	$\sqrt{\frac{p}{m}}$
973	4.127	7.55
758	3.585	7.67
616	3.284	7.57
480	2.874	7.64

Flüssiges Eisen und Wasserstoff (1550°).

Druck (p)	mg H <sub>2</sub> (m)	$\sqrt{\frac{p}{m}}$
922	2.703	11.2
738	2.501	10.9
568	2.120	11.3

In allen 3 Tabellen zeigen die Quotienten der dritten Spalte gute Übereinstimmung. Auch für die Löslichkeit von Wasserstoff in den flüssigen Metallen gilt also die Gleichung  $\sqrt{\frac{p}{m}} = \text{constans}$ .

## II. Gaslöslichkeit in Legierungen.

A. Gold-Silber-Legierungen und Sauerstoff. Durch Zusatz von Gold wird die Löslichkeit des Sauerstoffs in geschmolzenem Silber herabgesetzt. Die Versuche wurden bei 1123° ausgeführt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 346 [1909].

g Au zu 100 g Ag	0.00	5.8	11.1	25.0	66.7	122.2
g O <sub>2</sub> in 100 g Ag gelöst . . .	0.263	0.222	0.161	0.132	0.061	0.023

Mit den Legierungen wurden zwischen 970° und 1123° Druckversuche ausgeführt und das Quadratwurzel-Gesetz in allen Fällen bestätigt.

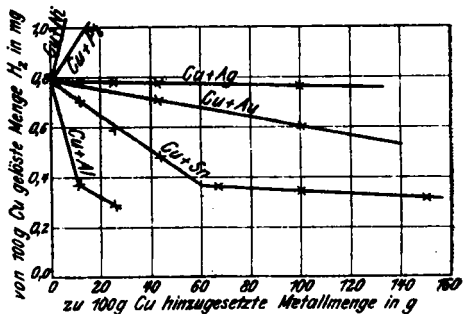
B. Kupferlegierungen und Wasserstoff. Aus den zahlreichen Versuchen über Kupferlegierungen sei hier nur zusammenfassend mitgeteilt, daß sich drei Fälle unterscheiden lassen.

1. Die Löslichkeit von Wasserstoff in Kupfer wird durch Zusatz eines zweiten Metalles nicht merkbar beeinflusst (Beispiel: Silber).
2. Die Löslichkeit wird durch ein zweites Metall herabgesetzt (Beispiel: Gold, Zinn, Aluminium).
3. Die Löslichkeit ist höher als dem Gehalt der Legierung an Kupfer entspricht (Beispiel: Nickel und Platin).

Die folgenden Zahlen sind die aus den Temperatur-Konzentrationskurven für 1225° berechneten Mittelwerte; in der ersten Horizontalreihe sind die zu 100 g Kupfer zugesetzten Metallmengen in g notiert, die folgenden Reihen enthalten die Menge Wasserstoff (in mg), die von 100 g Kupfer nach Zusatz des in der ersten Spalte angegebenen Metalles bei 1225° gelöst werden.

g	0.0	11.1	25.0	42.8	66.7	100.0	150.0
Silber . . . . .	} 0.788	0.777	0.783	0.767	—	0.762	—
Gold . . . . .		0.783	—	0.710	—	0.602	—
Zinn . . . . .		0.705	0.593	0.480	0.363	0.338	0.311
Aluminium . . . . .		0.372	0.282	—	—	—	—
Platin . . . . .		0.957	0.958	—	—	—	—
Nickel . . . . .		1.311	1.943	—	—	—	—

Die Erhöhung der Löslichkeit durch Nickel ist leicht verständlich, weil das flüssige Nickel Wasserstoff reichlich absorbiert. Auch dem flüssigen Platin kommt nach den Versuchen sehr wahrscheinlich eine Eigenlöslichkeit für Wasserstoff zu<sup>1)</sup>.



<sup>1)</sup> Um das Diagramm nicht unnötig zu vergrößern, haben wir von den Kurven für die Legierungen Cu-Ni und Cu-Pt nur den untersten Teil wiedergegeben.

Die übrigen mit Kupfer legierten Metalle absorbieren keinen Wasserstoff. Die Art der Löslichkeitsbeeinflussung wird offenbar bestimmt durch die Konstitution der sich bildenden Legierung. Über den Zustand der Komponenten in den flüssigen Legierungen ist bis jetzt fast nichts bekannt; es ist aber nach den vorliegenden Ergebnissen wahrscheinlich, daß die aus den Erstarrungsdiagrammen für den festen Zustand abgeleitete Konstitution auch für die flüssigen Legierungen noch eine gewisse Gültigkeit hat. Bei der ausführlichen Veröffentlichung des experimentellen Materials wird hierauf weiter einzugehen sein.

Es sei bemerkt, daß die Menge des von den flüssigen Kupferlegierungen aufgenommenen Wasserstoffs wiederum der Quadratwurzel aus dem Druck proportional ist.

Die noch zuweilen ausgesprochene Ansicht, es handle sich bei der Okklusion von Gasen durch feste Metalle im wesentlichen um eine Oberflächenwirkung, um eine »Adsorption«, ist für die untersuchten Systeme nicht wohl haltbar. Hr. Frank Müller hat festgestellt, daß gleiche Gewichtsmengen Nickeldraht und Nickelpulver unter gleichen Verhältnissen dieselben Mengen Wasserstoff absorbieren. Ähnliches gilt für Palladiumdraht und scharf geglühtes Palladiummohr<sup>1)</sup>. Es soll damit nicht bestritten werden, daß bei niedrigen Temperaturen pulverförmige Metalle auf Gase eine Adsorptionswirkung ausüben können, aber bei höheren Temperaturen tritt die Adsorption ganz zurück, die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs führt auch bei kleiner Oberfläche rasch zur Einstellung des Absorptionsgleichgewichtes. — Die bis jetzt untersuchten Gase und Metalle bilden feste und flüssige Legierungen, die mit einander die Eigenschaft teilen, daß die Löslichkeit des Gases nicht dem Henryschen Gesetz folgt, sondern der Quadratwurzel aus dem Druck proportional ist.

Leipzig, 28. Februar 1910.

---

<sup>1)</sup> Das Palladium nimmt sonst in mancher Beziehung eine Ausnahmestellung ein. Über das Verhalten des gefällten Palladiums und des Palladiumdrahts zwischen 100° und 1100° sind im Anschluß an die Dissertation von Joh. Hagenacker (Weida in Thüringen, 1909) von Frank Müller Versuche ausgeführt worden, durch die ein Teil der Resultate von Hoitsoma (Ztschr. f. physik. Chem. 17, 1, [1895]) im wesentlichen bestätigt wird.