Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre XV.¹⁾
Die Bildungswärmen der Verbindungen von metallischem
Magnesium mit metallischem Zink, Cadmium, Aluminium
und Calcium.

VON WILHELM BILTZ UND GEORG HOHORST.

Mit 2 Figuren im Text.

In einem vor etwa Jahresfrist in Hannover aufgestellten Arbeitsprogramme²⁾ war die Bestimmung der Bildungswärmen metallischer Verbindungen als ein wünschenswertes Ziel der systematischen Verwandtschaftslehre bezeichnet worden. Die nachfolgende Abhandlung enthält die ersten Ergebnisse unserer in dieser Richtung angestellten Versuche.

Ältere Arbeiten auf diesem Gebiete³⁾, sofern sie vor Aufklärung der Konstitution der Legierungen datieren, können gegenwärtig nur noch beschränkten Wert beanspruchen. Aus neuerer Zeit sind uns einschlägige Arbeiten nur von v. WARTENBERG⁴⁾ und von Roos⁵⁾ bekannt geworden. v. WARTENBERG bestimmte gemeinsam mit L. MAIR die Bildungswärmen von MgZn_2 und HgNa_3 ; Roos maß neun Legierungen von Mg, Zn, Al, Cu, Ca, Cd und Na. Aber die beiderseitigen Ergebnisse erscheinen unvereinbar: Für MgZn_2 fand v. WARTENBERG 1,314, Roos 24,9 Cal.

Da eine größere Zahl von Legierungen in Salzsäure löslich ist, schien uns der von v. WARTENBERG gewählte, einfachere Weg, die Bildungswärme als Differenz der Lösungswärmen der Metallverbindung und der Einzelmetalle in Salzsäure zu bestimmen, zunächst erfolgversprechender, als das Verfahren⁶⁾ von Roos, der als Lösungs-

¹⁾ Abhandlung XIV, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **119** (1921), 115.

²⁾ W. BILTZ, Vortrag auf der Hauptvers. des Vereins Deutscher Chemiker. 11. Sept. 1920. *Z. angew. Chem.* **33** (1920), 313.

³⁾ Literatur: LANDOLT, BÜRNSTEIN, ROTH, Tabellen IV. Aufl. S. 872; ferner M. HERSCHKOWITSCH, *Z. phys. Chem.* **27** (1898), 153.

⁴⁾ H. v. WARTENBERG u. L. MAIR, *Z. Elektrochem.* **20** (1914), 445.

⁵⁾ G. D. ROOS, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **94** (1916), 329.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 121.

mittel Bromwasser anwandte, um so mehr, als seitens RICHARDS und seiner Mitarbeiter¹⁾ Präzisionsmessungen der Lösungswärmen einiger Metalle in Salzsäure vorliegen.

Das Kalorimeter.

Zur Durchführung der erwähnten Präzisionsmessungen arbeiteten RICHARDS und BURGESS ein adiabatisches Kalorimeter aus, das eine Korrektur wegen des Wärmeaustausches mit der Umgebung überflüssig machte. Wir sahen von einer solchen Einrichtung ab; teils aus äußerlichen Gründen, wegen der gleichzeitigen Beanspruchung mehrerer Beobachter und wegen des hohen Preises; dann aber besonders deswegen, weil wir entscheidendes Gewicht darauf legen, den Lösevorgang sichtbar beobachten zu können, um über seinen stetigen und vollständigen Verlauf jedesmal völlige Sicherheit zu gewinnen. So kam statt des undurchsichtigen adiabatischen Kalorimeters nur ein solches aus Glas in Frage. Durch Vereinigung der Erfahrungen der amerikanischen Beobachter mit der hiesiger Thermochemiker, insbesondere W. A. ROTHs, wurde eine an Genauigkeit den RICHARDSSchen Messungen nahekommende²⁾ Arbeitsart geschaffen. Da die gesuchten Bildungswärmen sich als kleine Differenzen großer Beträge darstellen, so war eine Genauigkeit der Lösungswärmen bis auf einige Zehntel Prozente anzustreben.

Als Kalorimetergefäß (Fig. 1) diente ein Weinholdbecher (a) von 90 mm lichter Weite und 240 mm äußerer Höhe. Der Becher war in einen zweiten Weinholdbecher von 117 mm innerem Durchmesser und 440 mm äußerer Höhe eingesenkt; als Unterlage diente dabei ein mit Wasserglas auf den Boden des äußeren Gefäßes festgeklebter Kork, der eine Asbestscheibe und auf dieser 3 Korkspitzen trug. Der äußere Weinholdbecher ruhte in einem festen Holzgestell. Zum Verschlusse des äußeren Bechers benutzte man einen starken Holzdeckel, der in einer mit Watte ausgepolsterten Nute auf dem Rande des Bechers auflag. Unterhalb des Holzdeckels in einer Entfernung von 20 mm war, durch 8 Schraubenbolzen gehalten, ein Reflektor aus starkem Nickelblech angebracht, dessen Politur zuweilen erneuert wurde. Die Schraubenbolzen liefen in 3 gleichlangen Holzhülsen, durch die beim Anziehen der Bolzen die wagerechte

¹⁾ TH. W. RICHARDS u. L. L. BURGESS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **32** (1910), 431.

²⁾ Über die Leistungsfähigkeit der üblichen und der adiabatischen Kalorimeter. Vgl. u. a. W. A. ROTH, *Ann.* **373** (1910), 253; **407** (1914), 115.

Lage des Reflektors gesichert wurde. Holzdeckel und Reflektor besaßen 4 Löcher: In der Mitte eines zum Einfüllen der Metallprobe, symmetrisch dazu und auf dem gleichen Durchmesser zwei zur Führung des Rührergestänges und inmitten des zu dem genannten Durchmesser senkrechten Radius ein viertes zur Aufnahme des Thermometers.¹⁾ Der Rührer war aus Platin angefertigt und besaß zwei in einem Abstände von 40 mm angeordnete Rührerbleche von 78 mm äußerem Durchmesser mit je 7 Löchern, im wesentlichen von derselben Art, wie es bei RICHARDS und BURGESS abgebildet ist. Rührerblätter mit gelappten Öffnungen²⁾ bewährten sich nicht, weil bei starker Beanspruchung durch die erzeugten Wirbel eine Schaukelbewegung unseres ziemlich lockeren und exzentrischen Rührwerkes hervorgerufen wurde. Die Rührerstiele bestanden, soweit sie durch den Deckel gingen, aus Glasrohr, im übrigen aus starkem Platindraht. Die oberen Drahtenden waren durch Klemmschrauben an das Ge-

¹⁾ Die Zeichnung ist nicht genau von vorn, sondern seitlich aufgenommen, weil sonst das Thermometer die Einfüllvorrichtung verdeckt.

²⁾ OSTWALD-LUTHER, Physiko-Chemische Messungen. 2. Aufl. (1902), 120.

Fig. 1. $\frac{1}{4}$ nat. Größe.
1*

stänge des Rührwerkes angesetzt; das Gestänge selbst bestand aus einer exzentrisch gebogenen Gabel — exzentrisch, um Platz für die Einfüllvorrichtung zu lassen — und dem Griff, der unmittelbar mit der Pleuelstange des Triebwerkes verbunden war. Als Triebwerk diente die von H. BILTZ¹⁾ für Molekulargewichtsbestimmungen gebaute Vorrichtung, als Kraftquelle ein Heißluftmotor. Die Führung der Rührerstäbe im Deckel bestand aus zwei oben etwas erweiterten Glasröhren, die durch Korken im Holzdeckel gehalten wurden. Ganz leichtes Einfetten der Führungen verminderte die Reibung.

Die Vorrichtung zum Einführen der Probe bestand zunächst aus einem ganz aus Platindrahtnetz gefertigten, am Rande mit Draht versteiften Korb von 30 mm Weite und 18 mm Höhe. Um unzeitiges Herausfallen feinen Substanzpulvers aus dem Netzboden zu verhindern, wurde der Korb mit einem locker passenden unteren Verschußdeckel aus Platinblech versehen.²⁾ Der Verschußdeckel trug als Führung einen in der Mitte eingienieteten langen Platindraht, der durch eine Masche des Netzbodens ging. Um Wegschwimmen leichten, wasserstoffbeladenen Substanzpulvers nach oben zu verhindern, wurde der Netzkorb durch eine Platinnetzhaube verschlossen, deren unterer Rand über die randliche Drahtversteifung des Korbes faßte. In der Mitte trug die Haube eine Öffnung, in die mit einiger Reibung als Halter ein langes nach außen führendes Glasrohr paßte. Das obere Ende des Glasrohres war mit Gummischlauch und Quetschhahn verschließbar. Der genannte Führungsplatindraht ragte durch das Glasrohr nach oben etwas hinaus und wurde durch den Quetschhahn in dem Gummischlauche gasdicht festgehalten. Zur Einstellung der Höhe der Einfüllvorrichtung diente der auf dem Glasrohr nicht allzu schwer bewegliche Kork *k*. Schließlich mußte das Einfüllgerät noch mit einer Vorrichtung versehen werden, die den sich beim Lösen des Metalls entwickelnden heißen Gasblasen eine Rast und somit Gelegenheit zum Wärmeaustausch bot. Die Besorgnis um den hier durch unvollkommenen Wärmeaustausch entstehenden Fehler hat oft zu wohl übertriebenen Vorsichtsmaßregeln geführt. Der Fehler kann bei der kleinen spezi-

¹⁾ HEINRICH BILTZ, *Praxis der Molekelgewichtsbestimmung*. Berlin 1898 bei Fischer. S. 72.

²⁾ Bei sehr langsam löslichen Metallen wurde gegen Ende des Lösungsvorganges der Verschußdeckel nach unten gestoßen, so daß die Reste Metallpulver frei in die Säure gelangten.

fischen Wärme der Gase nur gering sein und es genügt das einfache von RICHARDS und BURGESS angegebene Gegenmittel durchaus. Wir verwendeten das in der Figur gezeichnete Doppeldach aus Platin: Ein oben offener, einer ganz flachen Tüte gleichender Platinkonus von 84 mm Durchmesser trägt an zwei kurzen Drathaltern ein zweites kleineres Dach, das oben in einer kurzen Röhre endet, die mit starker Reibung über das als Halter der ganzen Einfüllvorrichtung dienende Glasrohr paßt. Die Gesamthöhe des Doppeldaches von der Peripherie des unteren Daches bis zur Rohrmündung beträgt 30 mm. Die Gasblasen quellen so zunächst an dem unteren Dach entlang, treten durch die Öffnung gegen das obere, verfangen sich dort und gelangen erst zwischen beiden Dächern in der Pfeilrichtung frei nach außen in die Kalorimeterflüssigkeit.

Das Beckmannthermometer aus Jenaer Glas 16^{III} war von Dr. SIEBERT und KÜHN¹⁾, Cassel, bezogen und von der Reichsanstalt geeicht. Danach betrug der Gradwert bei 18° Zimmertemperatur und 18° Kalorimetertemperatur 1,008°. Die Kaliberkorrektur betrug bei den Skalenteilen 1, 2 und 3° überall — 1 Tausendstel Grad. Da stets nur dieser Bereich der Skala benutzt wurde, fiel eine Kaliberkorrektur heraus. Das Thermometer wurde in dem Holzdeckel durch einen Korkstopfen, dessen Durchbohrung mit Watte gefüttert war, geführt und oben durch eine federnde Messingklammer am Rührerstativ gehalten. 10 Sekunden vor jeder Ablesung wurde die obere Messinghülse des Thermometers dreimal hintereinander kurz mit einem gummiüberzogenen Klingelhammer elektrisch geklopft.

Als Kalorimeterraum stand in Clausthal ein Nordzimmer mit Ofenheizung und Zentralheizung, in Hannover ein im Erdgeschoße gelegenes Nordzimmer mit Zentralheizung zur Verfügung. Die Temperatur während der Versuche schwankte zwischen 17,4° und 18,7°. Nur bei 2 Versuchen betrug sie 20°, ohne daß die Abweichung im Ergebnisse die sonstigen Fehler überstiegen hätte.

Die Versuchsausführung gestaltete sich folgendermaßen: 1. Temperieren der dauernd im Kalorimeterraum aufbewahrten Salzsäure auf etwa 1° unter Raumtemperatur. Abwägen auf Zehntelgramm genau. 2. Centrieren und Justieren des einstweilen leeren Kalorimeters und des Rührwerkes. 3. Abwägen des Metalls in einem Wäglese schmalen Form. Die Probemenge wurde so bemessen, daß die Temperaturerhöhung im Kalorimeter stets etwa 2° betrug.

¹⁾ Über die Einstellungsweise dieser Thermometer vgl. DISCH, *Z. angew. Chem.* **26** (1913), 279.

4. Abnehmen des Kalorimeterdeckels mitsamt der Einfüllvorrichtung. Beschicken des Kalorimeters mit Säure. Glasstiele des Platinrührers schwach fetten. 5. Metall in den Netzkorb füllen bei schwach gelockertem Quetschhahn, wodurch eine gewisse Beweglichkeit des Korbes erzielt wird. Anbringen der Netzhaube und des Doppel-daches in der richtigen Stellung dicht unter dem Nickelreflektor. Anziehen des Quetschhahnes. 6. Wiederaufsetzen des Deckels über die Rührerstiele auf den Rand des äußeren Bechers. 7. Motor anstellen und genau Zentrieren und Justieren des Rührers.

Nach Instandsetzen des Gerätes ließ man den Rührer bis zu etwa 30' laufen, beobachtete dann die Vorperiode, für die normalerweise 10' genügten, die aber, falls zu Anfang des Versuches größere Temperaturschwankungen beobachtet wurden, beträchtlich länger ausgedehnt werden mußte. Als Nachperiode erwiesen sich oft 7 bis 10 Ablesungen mit gleichem Temperaturgefälle als hinreichend. Abgelesen wurde jede Minute; gelegentlich auch jede halbe Minute, indessen ohne anderes Ergebnis. Die Ablesegenauigkeit betrug nach Schätzung 1 Tausendstel Grad.

Korrekturen.

1. Rührerwärme. Beim adiabatischen Kalorimeter ist eine besondere Korrektur wegen der durch Rühren erzeugten Wärme nötig. Diese fällt hier fort, da die Korrektur in diejenige eingeht, die den Wärmeaustausch mit der Umgebung berücksichtigt. Die Rührgeschwindigkeit während jedes Versuchs war konstant. Von Versuch zu Versuch wechselte sie zwischen 76 und 104 Schlägen in der Minute. Eine Rührgeschwindigkeit von 60 ist zu gering, eine von 100 im allgemeinen zu schnell. Die Rührerwirkung war sehr kräftig, was auch nach RICHARDS und BURGESS durchaus nötig ist.

2. Verdunstungskorrektur. Unter der Einwirkung des entwickelten Wasserstoffs verdunstet die Kalorimetersäure während des Versuchs merklich; man findet eine zu geringe Temperaturerhöhung. Die Korrektur ist also zu addieren. RICHARDS und BURGESS haben gemessen, um wieviel die Temperatur eines mit Salzsäure verschiedener Konzentration beschickten und im Betriebe befindlichen Kalorimeters abnimmt, wenn die 18° warme Kalorimetersäure von 1 Liter trockener gleichtemperierter Luft durchperlt wird.

Da unsere ersten Versuche bei 13–14° angestellt wurden, wiederholten wir diese Versuche und fanden, wenn auch natürlich entsprechend der niedrigeren Temperatur wesentlich kleinere Werte,

Tabelle 1.

Zusammensetzung der Säure	Temperaturabnahme pro Liter Luft	
	bei 18°	bei 13—14°
Reines Wasser	0 0103°	0,0078°
1 Mol HCl + 200 Mol H ₂ O	0,0106°	0,0080°
1 Mol HCl + 20 Mol H ₂ O	0 0117°	0,0081°
1 Mol HCl + 8,8 Mol H ₂ O	0,0076°	0,0069°

so doch dieselbe sehr charakteristische Abhängigkeit der Korrektur von der Beschaffenheit der Kalorimeterflüssigkeit: Eine Zunahme von reinem Wasser bis zu einer Salzsäure von der molaren Konzentration 1:20 und eine starke Abnahme beim Übergange zu der konzentriertesten Säure. Für die eigentlichen Messungen bei 18° wurden die Zahlen von RICHARDS und BURGESS benutzt, da wir etwa die gleichen Säuremengen, wie jene anwendeten.

3. Katalysatorkorrektur. Zur Beschleunigung der Auflösung gewisser Metalle verwandten wir, wie RICHARDS und BURGESS, Platinchloridlösung. Bei der Reduktion gelöster Platinchlorwasserstoffsäure durch Wasserstoff werden pro Mol H₂PtCl₆ 73 Cal. geliefert. Die von der beobachteten Temperaturerhöhung abzuziehende Korrektur betrug also beispielsweise bei Zusatz von 0,50 ccm einer Lösung, deren Platingehalt 8 mg entsprach, 0,004°.

4. Korrektur wegen des äußeren Wärmeaustausches. W. A. ROTH hat eine Ausführung und Auswertung von Messungen im Verbrennungskalorimeter angegeben, die dem adiabatischen Verfahren gleichwertig ist. Die Brauchbarkeit unseres Lösungskalorimeters hing davon ab, ob hier das gleiche Prinzip der Auswertung eine entsprechend zuverlässige Korrektur erlaubte.

Der Normaltypus unserer Temperatur/Zeitkurven zeigte in der Vorperiode einen Gang von etwa 0,003° pro Minute; der Gang in der Nachperiode wechselte stärker. Wenn bei sehr stürmischen Reaktionen die Temperatur schnell beträchtlich über die Konvergenztemperatur hinausschoß, betrug er bis zu 0,01° pro Minute. Anfänglich, als statt des inneren Weinholdbechers ein gewöhnliches Becherglas verwendet wurde, war die Nachperiode öfters unregelmäßig. Die Berechnung des Ganges konnte fast immer ohne weiteres durch Mitteln erfolgen; nur selten war eine Auswertung, wie sie ROTH in seinem Übungsbuche III. Aufl., S. 3 empfiehlt, nötig. Bisweilen beobachtete man bei schnellen Reaktionen Temperatur/Zeitkurven, die nach dem Maximum einen ziemlich starken Abfall und erst dann ein langsames Fallen der Temperatur

zeigten, also einen Wendepunkt besaßen. Der Eintritt einer konstant fallenden Nachperiode wird dadurch hinausgeschoben und man gelangt mit der Nachperiode leicht in ein Gebiet, wo überhaupt kein geradliniger, sondern der dem Abkühlungsgesetze entsprechende sich langsam verflachende Verlauf auftritt. Man beseitigt diesen Nachteil durch beschleunigten Abtransport der örtlich in der Nähe des Thermometers plötzlich angehäuften Wärme mittels verstärkten Rührens, einmal, indem man die Rührgeschwindigkeit steigert und dann dadurch, daß man kurz vor Beendigung der Reaktion die Wirkung des Rührers durch 2—3maliges Bewegen der Einfüllvorrichtung entgegengesetzt der Richtung des Rührers unterstützt. Die hierdurch erzeugte Zusatzrührerwärme ist belanglos.

Für die Berechnung der Korrektur wurde die Methode von ROTM grundsätzlich beibehalten, sein Rechenschema aber durch ein bequemerer ersetzt.

ϑ_1 sei die Temperatur zur Zeit t_1 , dem Beginne der Reaktion; ϑ_2 die erste Temperatur der geradlinigen Nachperiode zur Zeit t_2 ; ϑ_2 braucht nach der geschilderten Möglichkeit nicht notwendig mit dem Maximum zusammenzufallen. ϑ_∞ sei die Konvergenztemperatur, k die Konstante des NEWTONSchen Abkühlungsgesetzes („Trägheit des Kalorimeters“ oder „spezifische Gangänderung“), v_1 der Gang in der Vorperiode, v_2 der in der Nachperiode. Dann gilt:

$$v_1 = k(\vartheta_\infty - \vartheta_1) \quad \text{oder} \quad \vartheta_\infty = \frac{v_1}{k} + \vartheta_1, \quad (1)$$

$$v_2 = k(\vartheta_\infty - \vartheta_2) \quad \text{oder} \quad \vartheta_\infty = \frac{v_2}{k} + \vartheta_2 \quad (2)$$

und danach:

$$k = \frac{v_1 - v_2}{\vartheta_2 - \vartheta_1}.$$

Die der beobachteten Differenz $\vartheta_2 - \vartheta_1$ zu addierende Korrektur ist gleich dem Produkte aus der NEWTONSchen Konstanten und der Differenz der Flächen F_1 und F_2 (Fig. 2). Für diese Korrektur ergeben sich zwei Ausdrücke:

1. Die Fläche $F_2 + F_3$ ist gleich der Summe der Produkte aus den variablen Differenzen $\vartheta_2 - \bar{\vartheta}^1$) und dem Zeitelement: 1 Minute. Die Fläche $F_3 + F_1$ ist ein Rechteck aus der konstanten Differenz $\vartheta_2 - \vartheta_\infty$ und der Summe der Zeitelemente $t_2 - t_1$, d. h. der Zahl der Ablesungen während der Hauptperiode z . Aus $F_2 + F_3 = \Sigma (\vartheta_2 - \bar{\vartheta}_1) \cdot 1$

¹⁾ $\bar{\vartheta}$ ist das Mittel zwischen je zwei benachbarten Ablesungen der Hauptperiode.

und $F_3 + F_1 = (\vartheta_2 - \vartheta_\infty) z$ folgt nach Einsetzung des Wertes für ϑ_∞ aus (2) für die Korrektur:

$$(F_1 - F_2) k = -z \cdot v_2 - k \Sigma (\vartheta_2 - \bar{\vartheta}). \quad (3)$$

2. Aus $F_1 + F_4 = \Sigma (\bar{\vartheta} - \vartheta_1)$ und $F_2 + F_4 = z \cdot (\vartheta_2 - \vartheta_1)$ ergibt sich entsprechend:

$$(F_1 - F_2) k = k \Sigma (\bar{\vartheta} - \vartheta_1) - z \cdot v_1. \quad (4)$$

ROTH rechnet nach einem Verfahren, das in der Gleichung (4) einen Ausdruck gefunden hat. Wir bevorzugen Gleichung (3), die

Fig. 2. 1)

rechnerisch bequemer ist; denn die auszuwertende Fläche $F_2 + F_3$ ist kleiner als $F_1 + F_4$.²⁾ Geometrisch sind beide Ausdrücke gleichwertig. Daß auch im Gebrauche beide Rechenarten zu gleichen

¹⁾ Fig. 2 ist nach einem Realdiagramm gezeichnet; bei der Verkleinerung kommt das Ansteigen in der Vorperiode und das Fallen in der Nachperiode nicht zum Ausdruck.

²⁾ Das von ROTH, *Ann.* **373** (1910), 255 wiedergegebene Beispiel reduziert sich dann auf folgendes:

ϑ	$\bar{\vartheta}$		
ϑ_1 2,0220		$\vartheta_2 - \vartheta_1 = 1,5475$	$-z \cdot v_2 = + 0,0005 \cdot 9 = 0,0045$
Zündung		$v_1 = + 0,0010$	$\vartheta_2 - \bar{\vartheta}$
2,44	2,23	$v_2 = - 0,0005$	0
3,38	2,91	$v_1 - v_2 = + 0,0015$	0
3,515	3,45	$k = 0,0015$	0
3,550	3,53	1,55	0
3,5630	3,56		0,01
3,5680	3,57		0,04
3,5695	3,57		0,12
3,5695	3,57		0,66
ϑ_2 3,5695	3,57		1,34
	$z = 9$		2,17
			$(F_1 - F_2) k = \underline{\underline{0,0024}}$

Werten führen, zeigten einige 30 Beispiele. Dem genauen, aber sehr umständlichen Verfahren, das v. STEINWEHR in STÄHLERS Handbuche¹⁾ schildert, ist unsere Art zu rechnen ebenbürtig, wie die Probe an dem von v. STEINWEHR gegebenen Beispiele zeigt.

Sofern es sich um einen einmaligen Wärmeimpuls handelt, wie im Verbrennungskalorimeter, ist k eine Apparatenkonstante. Bei unseren Versuchen, wo je nach der Art der Reaktion mehr oder minder schnell örtlich Wärme nachgeliefert wird, ist k auch von dieser abhängig; für ein und dieselbe Reaktion bleibt k sehr nahe gleich. Die Abhängigkeit zwischen k und der Turbulenz verschiedener Reaktionen zeigt Tabelle 2, die sich auf Lösen der Stoffe in einer Säure $1\text{HCl} : 8,8\text{H}_2\text{O}$ bezieht.

Tabelle 2.

	$\bar{k}$		$\bar{k}$
Mg	0,0055	Al ²⁾	0,0040
Mg ₄ Ca ₃	0,0048	MgCd	0,0038
Ca	0,0047	Mg ₄ Al ₃	0,0028
Zn	0,0046	Cd	0,0013
MgZn ₂	0,0040		

Je unedler das Metall ist und je weniger die Heftigkeit der Reaktion durch äußere Mittel (vgl. S. 12) eingedämmt wird, um so größer ist k .

Lösungsmittel und Lösungsgeschwindigkeit.

Die Säuren, die RICHARDS und BURGESS verwendeten, besaßen die nachstehenden Konzentrationen und spezifischen Wärmen (Messungen von ROWE):

Mole HCl	Mole H ₂ O	C ₁₆ —20°
1	199 8	0,9814
1	20,0	0,8486
1	8,808	0,7312

Im folgenden sollen sie kurz als 200ter, 20er, 8ter Säure bezeichnet werden. Die letzte entspricht etwa der Stärke, bei der Salzsäure noch nicht raucht.

Wir verwendeten dieselben Säuren und stellten die erforderlichen großen Vorräte durch Verdünnen einer sehr reinen synthetischen Salzsäure ($d_{15} = 1,192$) her, die von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron geliefert wird. Die Kontrollanalysen ergaben

¹⁾ A. STÄHLER, Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie III₁, (1913), 622.

²⁾ Mit $> 8\text{ mg Pt-Katalysator}$.

niemals Abweichungen über 0,2%, was bei der immerhin nicht sehr starken Änderung der spezifischen Wärme mit der Verdünnung mehr als ausreichend ist.

Wenngleich unser Kalorimeter und unser Rechenverfahren Reaktionen mit Lösungsgeschwindigkeiten zwischen 2' und 30' nahezu gleich befriedigend zu messen erlaubt, so war doch in dieser Hinsicht nach beiden Extremen eine Grenze gesetzt. Die bequemsten Messungen liegen bei etwa 5'.

Die Lösungsgeschwindigkeit durch Wahl verschieden starker Säuren zu beeinflussen, ist nicht immer angängig. Denn wir mußten angesichts der beträchtlichen und schwierig in Rechnung zu setzenden Verdünnungswärmen der Salze daran festhalten, zur Bestimmung der Bildungswärmen ausschließlich Lösungswärmen zu verwenden, die mit Säuren gleicher Konzentration erhalten waren. Die Messung der Bildungswärme der sich in 8ter Säure nur langsam lösenden Verbindung MgCd erforderte z. B. die Kenntnis der Lösungswärme des Magnesiums in eben dieser Säure, obwohl es natürlich an sich viel bequemer ist, die Lösungswärme des Magnesiums in einer verdünnteren Säure zu messen. So wurde für alle entscheidenden Versuche die 8ter Säure benützt und es mußten zur Erreichung einer passenden Lösungsgeschwindigkeit besondere Mittel gewählt werden.

Zur Beförderung der Lösungsgeschwindigkeit:

1. Vergrößerung der Metalloberfläche. In 200ter Säure lösten sich beispielsweise kleine Stückchen Magnesiumband doppelt so schnell als dichtere Stücke (Versuch 1—3 der Tabelle 4 S. 16). Cadmium wurde fein geraspelt und das feine Pulver durch Absieben von dem Gröberen getrennt. Zink erforderte weniger feines Raspeln. Etwa durch das Raspeln verursachte Verunreinigungen mit Eisen ließen sich nicht nachweisen. Aluminium wurde mittelfein geraspelt. MgZn_2 wurde in einer Achatreibschale gepulvert. MgCd wurde behandelt wie Cadmium. Mg_4Al_3 wurde in kleinen Brocken verwendet.

2. Vermeidung einer Oxydschicht. Sehr auffällig war, daß sich die Lösungsgeschwindigkeit frisch geraspelten Zinks und Cadmiums in Laufe einiger Stunden bis zur Unbrauchbarkeit des Präparates verringerte, wenn das Pulver an der Luft liegen blieb. Es wurde daher immer vor dem Versuche frisch hergestellt.

3. Verwendung eines Katalysators. Der erwähnte Platinkatalysator kam in Anwendung bei Cadmium, bei MgCd , bei Aluminium und Mg_4Al_3 . Eine auffällige Störung zeigte sich beim Alu-

minium. Aus den Untersuchungen von F. und W. MYLIUS¹⁾ ist bekannt, wie sehr die Angreifbarkeit von Aluminium durch Salzsäure mit wachsender Reinheit des Metalls abnimmt. Als wir Katalysator zusetzten, wurde aber nicht nur die Geschwindigkeit der Reaktion, sondern auch der Absolutbetrag der Lösungswärme beeinflusst.

Tabelle 3.

Katalysator mg Pt	Lösungs- wärme	Lösungs- dauer	k (NEWTON)
2	113,1	12'	0,0025
2	117,3	10'	0,0027
2	120,0	6'	0,0026
8	123,4	3'	0,0038
12	125,4	4'	0,0040
16	125,3	4'	0,0044
20	124,9	4'	0,0040
20	125,0	3'	0,0036

Bei wenig Katalysator ist die Lösungswärme unregelmäßig und zu klein; sie wächst in ausgesprochenem Maße mit der Dauer der Lösung. Erst jenseits einer bestimmten Katalysatorgrenze — bei etwa 8 mg — wird die Lösungsgeschwindigkeit nahezu gleich und die Lösungswärme nunmehr unabhängig von der Katalysatormenge. Diesen Wert betrachten wir als den zuverlässigen und mit dem ebenso ermittelten der Legierung vergleichbaren. Wie die zu niedrigen Werte erklärt werden können, bedarf noch der Prüfung.

4. Vergrößerung der Rührgeschwindigkeit. Beim MgCd in der 8ter Säure beispielsweise 100 Schläge; beim Magnesium in der 200ter Säure nur etwa 80 pro Minute.

Beim Zinn versagten bisher alle Kunstgriffe, zu einer brauchbaren Lösungsgeschwindigkeit zu gelangen.

Zur Verlangsamung der Lösungsgeschwindigkeit verminderte man die Rührgeschwindigkeit; man verwandte derbe Stücke, beispielsweise beim Calcium Preßstücke. Als sehr bequem erwiesen sich Überzüge mit unangreifbaren Stoffen. Zum Auflösen in der 8ter Säure wurden Magnesiumstücke verwendet, deren Oberfläche zum größten Teile durch Bepinseln mit Collodium gegen den Angriff der Säure gedeckt war. Beim Calcium bewährte sich Collodium nicht, weil es Feuchtigkeit durchläßt. Man tauchte das Calciumstück in erstarrendes Paraffin, so daß nur das herausragende Stückchen frei blieb.

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 114 (1920), 56.

Die verwendeten Metalle und Metallverbindungen.

Magnesium. Zur Verwendung kam ein Magnesiumband von der Magnesium- und Aluminiumfabrik Hemelingen bei Bremen mit einem Feingehalte von 99,9% laut Werksanalyse. Ferner ein Reinemagnesium in Blockform, das wir der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron verdanken. Als Verunreinigungen ließen sich nur feststellen 0,053% Fe und 0,002% Si.

Als Zink und Cadmium wurden die reinsten Metalle mit der Fabrikmarke „Kahlbaum“ gewählt.

Große Schwierigkeit bereitete anfangs die Beschaffung brauchbaren Aluminiums. Zu besonderem Danke sind wir daher mehreren Werken verpflichtet, die uns hochwertiges Metall zur Verfügung stellten. Ein Aluminium der Elektrometallurgischen Werke Horrem, Bezirk Köln, hatte einen Feingehalt von 99,62% (Werksanalyse); ein aus Friedenszeiten stammendes Aluminium der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron enthielt an Fremdstoffen 0,52% Si und 0,19% Fe; ein Aluminium der Vereinigten Aluminiumwerke Lautawerk, Lausitz, 0,22% Si und 0,28% Fe.

Calcium. Als Verunreinigungen des technischen Elektrolytcalciums werden meistens nur Eisen und Silicium angegeben. Wie wir an 3 Proben älterer und jüngerer Herstellung fanden, enthält das Calcium außerdem als sehr wesentliche Bestandteile 0,9–2,2% Calciumchlorid¹⁾ und 0,5–1,0% Magnesium. Als unmittelbar analytisch festzustellende Fremdstoffe sind das also rund 3%. Dazu kommt noch der wechselnde Gehalt an Oxyd, der sich am besten durch Messung der Wasserstoffmenge ermitteln läßt, die das Metall beim Lösen liefert.

Zur Reindarstellung erwies sich das für Strontium und Barium sehr brauchbare aluminothermische Hochvakuumverfahren²⁾ als viel zu wenig ergiebig.³⁾ Wir reinigten also das technische Metall durch Hochvakuumdestillation in eben demselben Geräte, das zur aluminothermischen Gewinnung von Strontium und Barium gedient hatte. Rohcalcium (12–13 g) in Stücken (nicht Spänen) wurde in dem a. a. O. beschriebenen Eisentiegel bei einem Drucke von 0,01 mm

¹⁾ Auf einen so hohen Gehalt an mechanisch eingeschlossener Schmelze machten bereits W. MOLDENHAUER und J. ANDERSON, *Z. Elektrochem.* 19 (1913), 447 aufmerksam.

²⁾ W. BILTZ, G. F. HÜTTIG, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 114 (1920) 242.

³⁾ Dieselbe Erfahrung machten F. W. DAFERT und R. MIKLAUZ, *Wien. Monatshefte* 84 (1913), 1685.

im Laufe einer Stunde auf 1000° erhitzt und darauf sofort der Heizstrom abgestellt. Nach 5^h wurde der Ofen geöffnet. Als Ausbeute fand man etwa 9 g radialstrahlig kristallisiertes, rein silberweißes oder bräunlich angelaufenes Metall. Ein dreimal destilliertes Metall enthielt:

Si	0,04%
Fe	0,02%
CaCl ₂	0,48%
Mg	0,30%
	<hr/> 0,84%

Während die Beseitigung von Silicium, Eisen und Oxyd hinreicht, ist selbst bei dreimaligem Destillieren die Abtrennung des leicht flüchtigen Magnesiums und des Calciumchlorides noch unvollkommen. Da die Lösungswärme des Magnesiums in 8ter Säure (113 Cal.) von der des Calciums (130 Cal.) nicht stark abweicht, ist diese Verunreinigung ohne Bedenken. Die Anwesenheit des Chlors muß in Ermangelung besserer Reinigungsverfahren zunächst in Kauf genommen werden. Es ist dies statthaft, da ein durch Verunreinigungen bedingter Fehler in der Lösungswärme der unverbundenen Metalle sich weitgehend heraushebt, wenn man die Bildungswärme einer Legierung bestimmt, die aus denselben Metallen bereitet ist. Dagegen ist es unstatthaft, Lösungswärmen von Legierungen mit Lösungswärmen von Metallen zu vergleichen, wenn die Herkunft und somit der Reinheitsgrad bei den Einzelmetallen ein anderer ist, als bei der Legierung.

Das destillierte Calcium, das aus einem Haufwerk feiner Kriställchen besteht, war in diesem Zustande nicht mit Magnesium legierbar. Vereinigte man indessen die Einzelkristalle unter einer Handpresse bei möglichst hohem Drucke zu einem zusammenhängenden Metallstück, so legierte sich dieses Metall ohne besondere Schwierigkeit.

MgZn₂. Die nach GRUBE¹⁾ hergestellte Legierung erstarrte bei 589° in Übereinstimmung mit Angaben von BRUNI und SANDONINI²⁾; GRUBE gibt als Erstarrungspunkt 595° an. Da das Maximum im Zustandsdiagramme sehr ausgeprägt ist, so genügte der Erstarrungspunkt im Verein mit dem völlig homogenen Schmelzbilde der Legierung zur Kennzeichnung der Reinheit der Verbindung. Die Verbindung löst sich langsamer, als ihre Bestandteile.

¹⁾ G. GRUBE, *Z. anorg. Chem.* 49 (1906), 77.

²⁾ G. BRUNI u. C. SANDONINI, *Z. anorg. Chem.* 78 (1912), 276.

MgCd. Die Verbindung wurde ebenfalls nach GRUBE¹⁾ bereitet. Für den Erstarrungs- und Umwandlungspunkt ergaben sich folgende Werte:

	HOBORST	BRUNI u. SANDONNINI	GRUBE
Erstarrungspunkt	423°	424°	427°
Umwandlungspunkt	247°	248°	245,5°

Nach dem Zustandsdiagramm ist der Erstarrungspunkt kein sehr scharfes Kriterium der Reinheit, wohl aber der Umwandlungspunkt, der durch Beimengungen stark beeinflusst wird. Um sicher die bei Zimmertemperatur beständige α -Form zu erhalten, erwies sich ein einstündiges Erhitzen etwas unterhalb der Umwandlungstemperatur als nicht ausreichend. Das Schliffstück zeigte zwei Kristallarten. Als die Legierung 12^a bei 230° (Dampf siedenden Thymols) aufbewahrt war, zeigte sie ein vollkommen gleichmäßiges Gefüge. Die kalorimetrische Prüfung ließ indessen nicht mit Sicherheit einen Unterschied zwischen der reinen α -Form und einer schnell abgekühlten β -MgCd enthaltenden Probe erkennen. Die Umwandlungswärme ist kleiner als der Messungsfehler.

Mg₄Al₃. Die mehrfach aus Aluminium verschiedener Herkunft bereitete Verbindung erstarrte bei 462—463°. GRUBE²⁾ gibt denselben Erstarrungspunkt an. Da das Maximum im Zustandsdiagramme flach ist, wurde die Reinheit der Verbindung analytisch geprüft.

Probe 1	45,47% Al	ber. 45,53% Al
Probe 2	54,54% Mg	ber. 54,47% Mg
Probe 3	54,57% Mg	

Mg₄Ca₃. Nach einem von DONSKY³⁾ für Calciumlegierungen ausgearbeiteten Verfahren wurde Magnesium in einem Hartglasrohre geschmolzen, das Calcium in Stücken eingetragen und die Legierung durch Umrühren mit einem Eisendrahte gleichmäßig gemacht. Der Abbrand war sehr gering. Der Erstarrungspunkt lag bei 715° in Übereinstimmung mit einer Angabe von BAAR.⁴⁾ Da auch hier das Maximum flach ist, wurde analysiert:

Gef.	Ber.
55,02% Ca	55,27% Ca
44,89% Mg	44,73% Mg
99,91%	

Die Verbindung ist kurze Zeit hindurch hinreichend luftbeständig.

¹⁾ G. GRUBE, *Z. anorg. Chem.* 49 (1906), 72.

²⁾ G. GRUBE, *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 225.

³⁾ *Z. anorg. Chem.* 57 (1908), 185.

⁴⁾ *Z. anorg. Chem.* 70 (1911), 362.

Tabelle 4.

Nr.	g Metall	g Säure	Lösungs- dauer	$\Delta\phi$ beob.	Korrektur wegen			$\Delta\phi$ kor.	Zusatz- wasser- wert	Ato- mistische Lösungs- wärme	Atomist. Lösungs- wärme nach Richards
					des Wärme- aus- taushes	der Ver- dunstung	des Kata- lysaters	1,008°	g cal	gef. Cal	Cal
1	0,4000 Mg	802,3 (200ter)	11'	2,161°	0,013°	0,004°	—	2,195°	37,9	110,2	110,15
2	0,4000 Mg	802,5 "	12'	2,139	0,039	0,004	—	2,199	36,2	110,4	
3	0,4000 Mg	802,5 "	21 ¹⁾	2,112	0,059	0,004	—	2,193	38,5	110,1	
4	3,3134 Zn	832,5 (20er)	16'	2,000	0,024	0,013	—	2,053	38,9	110,2	30,19
5	3,3114 Zn	832,6 "	20'	1,980	0,0395	0,013	—	2,049	39,8	30,17	
6	4,0134 Cd	879,0 (8ter)	37'	1,086	0,025	0,006	0,018	1,037	37,9	19,78	19,77
7	3,9937 Cd	878,7 "	20'	1,008	0,014	0,006	0,004	1,032	38,1	19,77	
8	4,0173 Cd	879,0 "	28'	1,015	0,011	0,006	0,004	1,036	39,3	19,74	
									38,3	19,77	

1) Größere Stücke.

Der Wasserwert.

Zur Eichung des Kalorimeters bedienten wir uns der Lösungswärme von Magnesium in 200ter Säure, von Zink in 20er Säure und von Cadmium in 8ter Säure, die von RICHARDS und BURGESS sehr sorgfältig bestimmt worden sind. Der Wasserwert der Säuren war durch die von ROWE bestimmten spezifischen Wärmen festgelegt. Der kleine Zusatzwasserwert, der der Wärmekapazität des Gerätes Rechnung trägt, ergab sich beispielsweise aus einem Versuche mit Zink (Tabelle 4, Nr. 4), wie folgt: Beim Auflösen von 3,3134 g Zn in 20er Säure wurde eine Temperaturerhöhung $\Delta\phi$ von 2,053° beobachtet. RICHARDS und BURGESS fanden für 7,496 g Zn eine Lösungswärme von 3462 cal. Der Gesamtwasserwert ω berechnet sich dann nach:

$$\frac{7,496 \text{ g}}{3462 \text{ cal.}} = \frac{3,3134 \text{ g}}{\omega \cdot 2,053}$$

und der Zusatzwasserwert ω' als Differenz von $\omega = 745,4 \text{ cal.}$ und dem Wasserwerte der verwendeten 832,5 g 20er Säure = 706,5 cal. zu 38,9 cal.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 enthalten.

Das Mittel aller Zusatzwasserwerte beträgt 38,3 cal; der mittlere Fehler der Einzelmessungen ist 1,2 cal, der mittlere Fehler des Resultates also 0,42 cal. Auf den Gesamtwasserwert von rund 680 cal umgerechnet, ergibt dies einen prozentischen mittleren Fehler¹⁾ des Wertes von nur 0,06%. Dementsprechend ist die Übereinstimmung fast vollkommen, wenn mit dem gefundenen Zusatzwasserwerte 38,3 cal unsere Daten auf die atomistische Lösungswärme der Metalle umgerechnet und diese mit den von RICHARDS und BURGESS gefundenen Werten verglichen werden.

Die additive Berechnung des Zusatzwasserwertes führt zu folgendem: Das Volumen des eintauchenden Thermometers betrug 7,0 ccm entsprechend 3,22 cal. Das Gesamtgewicht des Platins war 71,3 g, der Wasserwert also 2,3 cal. Der Weinholdbecher wog 569 g. Nach einer älteren Angabe von ROTH²⁾ hat man das 0,40fache des Gewichtes in Rechnung zu setzen, nach der jüngsten³⁾ das 0,36fache. Mit der letzten Zahl und der spezifischen Wärme des Glases berechnet sich der Zusatzwasserwert zu 43,6 cal statt 38,3 cal. Gewiß ist bei großen, schweren Weinholdbechern der Bruchteil 0,36 noch zu hoch; denn offenbar wird ein um so kleinerer Prozentsatz der Gesamtmasse des Gefäßes wirken, je schwerer dies im Vergleiche zu seiner inneren Oberfläche wird. Nach den vorliegenden Ergebnissen ist es ratsam, bei so großen Weinholdbechern nur das etwa 0,31fache des Gewichtes in Rechnung zu setzen.

Als unerläßliche Bedingung ergab sich ferner, immer mit nahezu dem gleichen Volumen der verschiedenen Säuren zu arbeiten, da sich sonst die Beanspruchung der Oberfläche des Weinholdbechers und damit der Wasserwert ändert.

Die Messungsergebnisse.

Die Zusammenstellung ist in Tabelle 5 gegeben. Durch Subtraktion der zugehörigen Lösungswärmen oder deren Multipla berechnen sich die folgenden Bildungswärmen der festen Metallverbindungen aus den festen Metallen bei 18°:

¹⁾ W. A. ROTH, Phys. Chem. Übungen, III. Aufl., S. 4.

²⁾ W. A. ROTH, Phys. Chem. Übungen, II. Aufl., S. 67.

³⁾ W. A. ROTH, Phys. Chem. Übungen, III. Aufl., S. 67.

Tabelle 5.

Nr.	g Metall	g Säure	Lösungs- dauer	$\Delta\phi$ beob.	Korrektur wegen des Wärme- austausches	der Ver- dunstung	wegen des Kata- lysatoren	$\Delta\phi$ korr. - 1,008	Molekulare Lösungswärme Cal
9	0,3616 Mg ¹⁾	879,3 (8ter)	4'	2,427 ^o	0,018 ^o	0,003 ^o	—	2,468 ^o	113,1 } Mittel
10	0,3093 Mg	879,3 "	3'	2,084	0,008	0,002	—	2,111	113,1 } 113,1
11	0,2893 Mg	879,1 "	4'	1,942	0,014	0,002	—	1,974	113,1 } 113,1
12	0,4116 Mg	879,0 "	8'	2,756	0,028	0,003	—	2,809	113,1 }
13	2,8127 Zn	879,3 "	3'	2,081	0,015	0,007	—	2,120	33,57 } 33,55
14	2,8093 Zn	879,2 "	3'	2,082	0,010	0,007	—	2,116	33,54 } 33,54
15	2,8069 Zn	879,2 "	3'	2,072	0,018	0,007	—	2,114	33,54 }
16	1,4063 MgZn ₂ ²⁾	879,2 "	5'	2,195	0,018	0,005	—	2,236	167,9 } 167,6
17	1,4125 MgZn ₃ ³⁾	879,1 "	5'	2,206	0,011	0,005	—	2,240	167,5 } 167,5
18	1,4100 MgZn ₃ ³⁾	879,0 "	5'	2,196	0,018	0,005	—	2,237	167,5 }
19	1,0175 MgCd ⁴⁾	879,0 "	5'	1,333	0,020	0,003	0,018	1,349	123,4 } 123,4
20	1,5700 MgCd	878,9 "	8'	2,052	0,023	0,004	0,009	2,087	123,8 } 123,7
21	1,2897 MgCd	878,8 "	7'	1,692	0,024	0,003	0,009	1,716	123,9 } 123,5
22	1,4333 MgCd ⁴⁾	878,8 "	6'	1,873	0,019	0,004	0,009	1,902	123,5 }
23	0,3694 Al ⁵⁾	864,6 "	4'	2,505	0,029	0,003	0,007	2,550	125,4 } 125,1
24	0,3708 Al	865,1 "	4'	2,523	0,018	0,003	0,009	2,555	125,3 } 125,1
25	0,3661 Al	865,2 "	4'	2,490	0,014	0,003	0,012	2,515	124,9 } 125,0
26	0,3635 Al ⁶⁾	865,3 "	3'	2,475	0,013	0,003	0,012	2,499	125,0 }
27	0,2975 Mg ₂ Al ₃ ⁷⁾	865,1 "	18'	1,901	0,032	0,003	0,008	1,943	782,6 } 782,6
28	0,4236 Mg ₂ Al ₃ ⁸⁾	865,2 "	9'	2,655	0,077	0,003	0,013	2,744	776,3 } 779
29	0,4280 Mg ₂ Al ₃ ⁷⁾	865,2 "	22'	2,779	— 0,011	0,003	0,013	2,780	778,4 }
30	0,3698 Mg ₂ Al ₃ ⁹⁾	865,0 "	15'	2,354	0,042	0,003	0,013	2,404	778,8 }
31	0,3692 Mg ₂ Al ₃ ⁹⁾	865,2 "	18'	2,340	0,045	0,003	0,004	2,403	780,0 }
32	0,5282 Ca	865,0 "	2'	2,522	0,010	0,002	—	2,554	130,0 } 130,1
33	0,4065 Ca	865,1 "	2'	1,949	0,002	0,002	—	1,969	130,2 } 130,1
34	0,4925 Ca	865,5 "	2'	2,348	0,012	0,002	—	2,381	130,0 }
35	0,4256 Mg ₂ Ca ₃	865,2 "	2'	2,294	0,015	0,003	—	2,331	799,3 } 800
36	0,4620 Mg ₂ Ca ₃	865,5 "	2'	2,494	0,018	0,003	—	2,535	801,0 }

¹⁾ Mg Griesheim. ²⁾ Aus Mg Hemelingen. ³⁾ Aus Mg Griesheim. ⁴⁾ Abgeschreckte Legierung. ⁵⁾ Al Lauta-Werk. ⁶⁾ Al Griesheim.
⁷⁾ Aus Al Lauta-Werk; Probe mit 54,54% Mg. ⁸⁾ Aus Al Griesheim; Probe mit 54,57% Mg. ⁹⁾ Aus Al Lauta-Werk.

Die letzte der angegebenen Ziffern kann jeweils mit einer kleinen Unsicherheit behaftet sein; beim Mg_4Al_3 mag die Unsicherheit vielleicht mehrere Einheiten der letzten Ziffer betragen.

Der Vergleich mit den bisherigen Messungen ist in folgender Zusammenstellung gegeben:

Tabelle 6.

	Jetziger Wert	Nach v. WARTENBERG	Nach Roos
Mg Zn_2	12,6	1,31	24,9
Mg Cd	9,2	—	17,7
Mg_4Al_3	49	—	164,8 ¹⁾

Der Unterschied gegen die Zahl von v. WARTENBERG klärte sich, wie wir gemeinsam mit Herrn v. WARTENBERG feststellten, sehr einfach dahin auf, daß bei der Berechnung ein Irrtum um eine Zehnerpotenz vorgekommen war.²⁾ Die Abweichung der beiderseitigen Messungen ist dann nicht mehr zu groß.

Was die zitierten und die übrigen Werte von Roos anbetrifft, so ist deren Zuverlässigkeit stark in Frage gestellt. Zwar soll nicht bezweifelt werden, daß auch hier die eigentlichen Messungen der Wirklichkeit nahekommen; aber die Art der Auswertung unterliegt der Kritik. Es wurden Lösungswärmen, die Roos selbst maß, in Verbindung gebracht mit Bildungswärmen und Lösungswärmen von Bromiden, die von älteren Beobachtern stammen. Es ist bereits darauf hingewiesen, daß die verschiedene Reinheit der Metalle nur dann Vergleiche der Legierungen mit den Einzelmetallen erlaubt, wenn jene aus eben den Proben hergestellt sind, die gemessen wurden. Wie groß die Abweichungen aus der Verschiedenheit der Metalle und der Methodik werden können, zeigt u. a. die Lösungswärme des Aluminiums in 200ter Säure, die nach THOMSEN 115, nach RICHARDS 127 Cal beträgt. Den wesentlichsten Fehler dürfte aber bei der Berechnung nach Roos die Unvergleichbarkeit der Endzustände bedingt haben. Es ist etwas sehr verschiedenes, ob man die fraglichen Bromide in Wasser oder in Bromwasserstoff enthaltendem Bromwasser löst. Wir wissen, daß die Erdalkalimetalle Polyhalogenverbindungen zu bilden vermögen, dem lediglich durch Berücksichtigung der Lösungswärme des Broms nicht Rechnung getragen

¹⁾ Dieser Wert wird als nicht ganz sicher bezeichnet.

²⁾ Hierdurch werden die weiteren Folgerungen, die v. WARTENBERG anknüpft, nicht wesentlich berührt.

werden kann. Wie empfindlich der Zustand gewisser Halogenide schon allein durch Verdünnung beeinflusst wird, ist seit THOMSEN bekannt.

Die spezifischen Gewichte der gemessenen Legierungen.

Die Dichten sämtlicher Metallverbindungen wurden gemessen; die Dichte des benutzten Calciums wurde kontrolliert. Als Pyknometerflüssigkeit dienten Mittelfractionen von Petroleum. Die Legierungen wurden im Pyknometer unter Petroleum durch Evakuieren mittels einer GAEDESchen Ölpumpe von Luft befreit.

Tabelle 7.

Subst.	g	$d\ 25^\circ/4^\circ$ Petroleum	Ver- drängtes Petroleum g	$d\ 25^\circ/4^\circ$	M. V.	Σ A. V.
MgZn ₂	13,5006	0,8062	2,1273	5,116	30,24	32,3
MgZn ₂	7,2803	0,8062	1,1427	5,136		
				5,126		
MgCd ¹⁾	13,5454	0,8011	2,0175	5,379	25,4	27,0
MgCd ²⁾	11,8660	0,8011	1,7644	5,387		
				5,383		
Mg ₄ Al ₃	7,0165	0,8011	2,6132	2,151	83,0	86,0
Mg ₄ Ca ₃	4,9930	0,8011	2,3521	1,701	127,9	134,0
Ca ³⁾	3,7058	0,8011	1,9259	1,542	26,0	

Die letzten Spalten der Tabelle enthalten die Molekularvolumina der Metallverbindungen und zum Vergleiche die Summe der Atomvolumina. Sämtliche Verbindungen bilden sich somit aus den Bestandteilen unter Zusammenziehung.

Aus den bisher einwandfrei bestimmten Bildungswärmen von Metallverbindungen lassen sich Schlüsse allgemeiner Art noch nicht ziehen. Immerhin kann man sagen, daß diese Bildungswärmen gegenüber den Bildungswärmen nichtmetallischer Verbindungen keineswegs besonders klein sind. Sehr ausgeprägte Unterschiede sind unter den Ergebnissen nicht vorhanden. Die Bildungswärmen von Mg₄Al₃ und Mg₄Ca₃ sind ziemlich ähnlich und die Wärme für die

¹⁾ α -Form.

²⁾ Abgeschreckt.

³⁾ Analyse S. 14. Nicht gepreßte Kristalle.

Bindung je eines Atoms Magnesium durch 2Zn, 1 Cd, 3 Al und 3 Ca schwankt nur zwischen den Grenzen 12,6, 9,2, 12 und 11. Der positiven Bildungswärme entspricht die Raumverminderung bei der Bildung, ohne daß sich eine nähere Beziehung zwischen beiden Beträgen ablesen ließe. Von Interesse wäre die Messung endothermer Metallverbindungen. Schließlich wird sehr deutlich, daß die äußeren Wärmeerscheinungen bei der Bildung der Metallverbindungen als Maß für die Bildungsenergie ohne weiteres unverwendbar sind. Die unter starker Erhitzung verlaufende Bildung von Na_3Hg geht nach v. WARTENBERG mit 12,9 Cal, also fast der gleichen Wärmeentwicklung vor sich, wie die ohne auffällige äußere Erscheinung sich vollziehende Vereinigung von Mg und Zn zu MgZn_2 . Das Ausschlaggebende für das äußere Erscheinungsbild sind die spezifischen Wärmen, die beim Mg und Zn viel größer als beim Hg sind.

Herrn W. A. Ротн, Braunschweig, der uns aus seiner reichen Erfahrung in thermochemischer Meßkunst mehrfach freundlichen Rat gewährte, möchten wir hierfür unseren Dank abstaten.

Clausthal i. H., *Chemisches Laboratorium der Bergakademie.*

Hannover, *Technische Hochschule. Institut für anorganische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 22. November 1921.