

In einer zweiten Operation, in welcher die klare Lösung nicht so stark verdünnt wurde, bekamen wir ein Produkt, dessen Zusammensetzung sich derjenigen des Stoffes II sehr näherte.

Es ist zu bemerken, dass die Lösungen nicht stark erhitzt sein dürfen, denn sonst tritt die reduzierende Wirkung des Formamids hervor und es scheidet sich metallisches Antimon ab.

Aus diesem Grunde gelingen die Versuche mit dem höher schmelzenden Wismutchlorid nicht so einfach. Suspendiert man das Salz in Formamid, so verwandelt sich beim Schütteln das erstere in einen feinflockigen Niederschlag.

Wendet man aber ein chlorwasserstoffhaltiges Formamid an, so löst sich das Salz reichlich auf und gibt bei starker Verdünnung ebenfalls einen weissen Niederschlag. Das Sammeln und

Reinigen dieses Produktes, welches schon für die Antimonverbindung erhebliche Schwierigkeiten bietet, war hier ganz unmöglich wegen des langsamen Filtrierens der dickflüssigen Lösung und der schwer vermeidlichen Zersetzung durch die atmosphärische Feuchtigkeit. Ueber den Gang der Reaktion und die Natur des Produktes kann jedoch kaum ein Zweifel bestehen.

Wiederum ein ganz analoges Verhalten beobachteten wir mit den Lösungen des Antimontrichlorids in Acetamid, wobei jedoch die Verdünnung sehr stark sein muss.

Endlich sei es hervorgehoben, dass die von uns entdeckte Reaktion sich sehr gut als Vorlesungsversuch eignet und dürfte wohl die deutlichste Demonstration der „Hydrolyse“ durch nichtwässrige Mittel bilden.

(Eingegangen: 25. Juli.)

TANTAL UND WASSERSTOFF.

Von Dr. M. von Pirani-Charlottenburg.



ie Veränderungen, denen das Tantalmetall beim Glühen in der Atmosphäre eines Gases unterliegt, sind von ausserordentlich durchgreifender Natur und so mannigfaltig, dass es interessant erscheint, festzustellen, in welcher Weise es von den verschiedenen reinen Gasen beeinflusst wird. Die folgende Untersuchung hat es sich zur Aufgabe gemacht, die Veränderungen des Tantals beim Glühen in einer Wasserstoffatmosphäre genauer zu studieren.

Der Wasserstoff wurde aus einem Kippischen Apparat aus Zink und Salzsäure oder Zink und Schwefelsäure gewonnen und durch eine Reihe von Waschflaschen und Trockengefässen geleitet, welche der Reihe nach mit übermangansauerm Kali, alkalischer Pyrogallussäurelösung (zwei Flaschen), flüssiger Kalilauge, Schwefelsäure, kaustischer Kalilauge und Phosphorsäure gefüllt waren. Nach dem Durchgang durch das Gefäss mit Phosphorsäure strich der Wasserstoff noch über stark (bis in die Nähe des Schmelzpunktes) erhitztes Calcium oder geschmolzenes Natriummetall, um die letzten Reste von Sauerstoff und Feuchtigkeit möglichst zu entfernen, speziell die Reste des Sauerstoffs, welche durch die Verbindungsschlauchstücke hineingelangt sein konnten. Dieser Wasserstoff war sehr rein. Die Probe der Reinheit wurde folgendermaassen gemacht:

Dünne Kupfergaze wurde an der Luft durch längeres Ausglühen vollständig oxydiert und dann in ein dünnes, etwa 30 cm langes Hartglasrohr gebracht. Dies Rohr wurde an der Austrittsstelle des Wasserstoffes angeschlossen

und das Kupfer zum Glühen erhitzt, so dass es sich in der Wasserstoffatmosphäre vollkommen reduzierte. Darauf wurde das Ende der Röhre mit Aether abgekühlt und unter fortwährendem Glühen des Kupfers etwa eine Stunde lang kühl erhalten.

Etwa vorhandener Sauerstoff hätte sich durch Bildung eines Wasserbeschlages zeigen müssen. Die gekühlte Stelle blieb jedoch vollkommen klar; selbst wenn das Rohr mit dem erhitzten Calcium weggelassen wurde. Dass dennoch Spuren von Sauerstoff nicht zu vermeiden waren, welche sich selbst auf diese Art nicht zeigten, bewies der Umstand, dass nach mehrstündigem elektrischen Glühen in ziemlich schnell fließendem Wasserstoff ein Tantaldraht allmählich oberflächlich oxydierte, was sich durch Bildung von Anlauffarben und später eines feinen weissen Beschlages von Tantsäure (Ta_2O_5) äusserte. Um einen annähernden Begriff über die Sauerstoffmenge zu bekommen, um die es sich hier schlimmstenfalls handeln kann, wurde der Wasserstoff (das Calciumrohr war nicht eingeschaltet) mehrere Stunden lang über eine dünne, breite Schicht glühenden Tantalpulvers geleitet und dessen Sauerstoffaufnahmefähigkeit vor und nach dem Glühen im Wasserstoff bestimmt. Der Versuch wurde folgendermaassen angestellt:

0,44 g Tantalpulver wurden im Sauerstoffstrom zu Ta_2O_5 verwandelt, das Pulver nahm dabei 0,061 g Sauerstoff auf, was etwa einem Tantalgehalt von 92% entspricht. Glühte man eine gleiche Menge desselben Pulvers vor dem Verbrennen in dem auf die oben beschriebene Weise hergestellten Wasserstoff, so nahm es

nachher nur 0,03 g Sauerstoff auf. Es ergibt sich daraus, dass etwa 21 ccm Sauerstoff in der Zeit des Glühens in dem Wasserstoff enthalten und von dem Tantal absorbiert worden waren. Die Zeit des Glühens betrug 2 Stunden, die Menge des in diesen zwei Stunden entwickelten Wasserstoffes berechnete sich im Mittel auf 27000 bis 30000 ccm, so dass also bei dieser Ausströmungsgeschwindigkeit etwa 0,7 bis 0,8⁰/₁₀₀ Sauerstoff mitgerissen, diffundiert oder in dem Wasserstoff enthalten gewesen waren. Diese Menge ist jedoch so gering, dass, wenn man mit langsam fliessendem oder noch besser stagnierendem Wasserstoff arbeitet, den man vorher über erhitztes Calcium oder schmelzendes Natrium leitet, keine störende Einwirkung zu bemerken ist, während dies bei schnell fliessendem Wasserstoff, wie wir oben sahen, der Fall sein kann. Ein gutes Mittel zur vollständigen Absorption des Sauerstoffs besteht auch darin, dass man das Glühgefäss so einrichtet, dass der Wasserstoff in demselben zuerst durch dünnen Tantaldraht streichen muss, welcher im Glühen erhalten wird und dann erst durch denjenigen, welcher mit Wasserstoff verbunden werden soll. Diese Anordnung liegt den Versuchen zu Grunde, bei welchen mit fliessendem Wasserstoff gearbeitet wurde. Es seien zunächst die Resultate angeführt, die durch Glühen von reinem Tantaldraht, welcher aus gebrannten Tantallampen entnommen war, im Hartglasrohr in einer Atmosphäre von langsam fliessendem Wasserstoff erzielt wurden.

Betrachten wir zunächst die hervorgebrachte Gewichtszunahme. Die Drahtproben, deren Gewicht jeweils 2 bis 6 g betrug, wurden so lange geglüht, bis Gewichtskonstanz erreicht war. Durch zehn Versuche wurde übereinstimmend festgestellt, dass eine Gewichtszunahme von 0,3⁰/₁₀₀ im Mittel etwa in einem Zeitraum von 1 bis 2 Stunden bei Erhitzung auf Rotglut eintritt und nicht überschritten wird. Eine Formel kann man dieser Verbindung wohl kaum zuschreiben, sondern ist eher anzunehmen, dass eine Anlagerung oder Occlusion von Wasserstoff stattfindet. Eine etwas stärkere Wasserstoffaufnahme findet statt, wenn man die Temperatur bis zur Gelbglut erhöht. Es ist natürlich nicht möglich, diesen Versuch durch Erhitzen von Tantal in einem Hartglasgefäss auszuführen, sondern man muss vielmehr die Operation in einem Quarzglas vornehmen, welches durch ein Gebläse erhitzt wird. Ein auf diese Weise geglühtes Blech zeigte eine Gewichtszunahme von 0,4⁰/₁₀₀. Einfacher war folgender Weg:

Ein Tantaldraht von etwa 0,3 mm und einer Länge von 40 bis 50 cm wurde zu einer engen Spirale gerollt, gewogen (das Gewicht betrug etwa 0,5 g) und naturgemäss unter Vermeidung von Kitten als Glühfaden in eine grosse Lampe

eingesetzt. Diese Lampe wurde auf eine Quecksilberpumpe aufgesetzt, an der sich im übrigen nur noch ein Phosphorsäuregefäss befand. Als Vorpumpe diente eine zweistieflige Ölpumpe, die ein Vakuum von 0,1 mm gab. Es wurde nun die ganze Pumpe vier- bis sechsmal mit dem möglichst gereinigten Wasserstoff gefüllt, wieder ausgepumpt und die Lampe stark von aussen erhitzt. Während zum letzten Mal Wasserstoff eingelassen wurde, wurde der Lampenfaden durch Strom zum Glühen gebracht. Die Wasserstoffzufuhr wurde dann abgestellt, wenn Atmosphärendruck erreicht war. Nun wurde die Pumpe abgeschlossen und der Faden in der Wasserstoffatmosphäre längere Zeit (4 bis 6 Stunden) geglüht, und zwar bei Gelb- bis Weissglut, einer Temperatur, die man bequem nur auf elektrischem Wege erreichen kann. Dann wurde die Lampe ausgeschaltet, von der Pumpe genommen, aufgeschnitten und der Faden wieder gewogen. Die Gewichtszunahme betrug hier wieder etwa 0,4⁰/₁₀₀, wie ebenfalls mehrere übereinstimmende Versuche ergaben. Es scheint hier die Grenze der Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff zu liegen. Das aufgenommene Volumen Wasserstoff beträgt, wie man sieht, das spezifische Gewicht des Tantals 16,5 ist, das des Wasserstoffs $9 \cdot 10^{-5}$, etwa das 740fache des Tantalvolumens (Palladium 982). Wie schon gesagt, spricht die aus der Gewichtszunahme bestimmte Wasserstoffaufnahme nicht dafür, dass wir es mit einer chemisch definierten Wasserstoffverbindung zu tun haben, vielmehr dafür, dass es sich um eine Occlusion handelt. Andererseits sprechen wieder die Eigenschaften des Produktes für das Gegenteil. Nämlich:

1. Das mechanische Verhalten.
2. Das Aussehen.
3. Das elektrische Verhalten.
4. Das Verhalten beim Glühen im Vakuum.

Ein normaler Tantaldraht, wie er durch Ziehen hergestellt wird, hat bekanntlich eine grosse Zug- und Knickfestigkeit und grosse Elastizität, wogegen ein in Wasserstoffatmosphäre geglühter Draht (Sättigung ist, wie wir weiter unten sehen werden, durchaus nicht notwendig) geringe Zugfestigkeit besitzt und vollkommen spröde ist. Man kann ihn beispielsweise in einem Porzellanmörser mit Leichtigkeit zu ganz feinem Staub zerreiben. Die Struktur dieses Drahtes ist ausgesprochen kristallinisch, sowohl an der charakteristisch rissigen, glänzend metallischen Oberfläche als auch an der Bruchfläche. Bei etwa 100facher Vergrösserung kann man mit dem Mikroskop bei Drähten von 0,3 mm Durchmesser oft wahrnehmen, dass sich mehrere Kristalle gebildet haben, die mit ihren Kanten an der Längsachse des Drahtes zusammenstossen. Zuweilen bei sehr feinen Drähten (0,05 mm) erscheint der Bruch auch muschelartig. Die Farbe

des Drahtes ist, wie schon gesagt, weiss metallisch glänzend, ebenso wie die des reinen, von Oxyd befreiten Tantaldrahtes. Etwaige grünliche oder bläuliche Anflugfarben rühren stets von Sauerstoff her. Sie sind naturgemäss nur bei sehr vorsichtigem Arbeiten zu vermeiden. Auf die sonstigen Eigenschaften der Tantalwasserstoffverbindung haben sie jedoch keinen Einfluss. Wenn der Wasserstoff rein genug ist, so kann man beobachten, dass z. B. vorher angelaufene Drähte, die mit einer dünnen Schicht eines niederen Tantaloxides bedeckt sind, blank werden, d. h. dass der Wasserstoff das niedere Oxyd vollkommen reduziert. Der elektrische Widerstand des Tantals wird durch das Glühen im Wasserstoff ebenfalls völlig geändert, und zwar, wie sich dies aus zwölf Versuchen ergab, steigt derselbe auf das 1,7- bis 2,1fache des Anfangswertes, um dann bei diesem Maximalwert zu verharren. Es würde kein Interesse haben, die einzelnen Versuche anzuführen, es genügt, wenn gesagt wird, dass dieselben an Spiralen mit einer Drahtlänge von etwa 40 cm und einer Drahtdicke von etwa 0,3 mm angestellt wurden, deren Anfangswiderstand etwa 1 Ohm betrug. Die Schnelligkeit dieser Widerstandsänderung hängt naturgemäss von der Dicke des Drahtes, dem Glühgrade und von dem Druck des Wasserstoffes ab, falls dieser verdünnt angewendet wird. Auch der Temperaturkoeffizient des Widerstandes ist vollkommen verändert. Während er bei reinem Tantal 0,3% für 1° zwischen 0 und 100 beträgt, ist er nun auf 0,1% herabgesunken.

Nachdem so die Herstellung, das Aussehen, die mechanischen und elektrischen Eigenschaften des mit Wasserstoff verbundenen Tantals festgestellt waren, schien es interessant, die Bedingungen zu untersuchen, unter denen dieser Wasserstoff von dem Tantal wieder abgegeben wird, weil es auch hierdurch unter Umständen möglich ist, einen Schluss darauf zu ziehen, als was für eine Art von Verbindung man die Vereinigung von Tantal und Wasserstoff aufzufassen hat. Der Versuch wurde einfach so angestellt, dass entweder durch Erhitzen von aussen mit Wasserstoff verbundenes Tantal im Vakuum geglüht wurde, oder besser, indem ein Draht, der im Wasserstoff als Lampenfaden geglüht hatte, nun im Vakuum elektrisch geglüht wurde, um ihn eventuell von dem anhaftenden Wasserstoff zu befreien. Nachdem einmal festgestellt war, in welcher Zeit die maximale Wasserstoffaufnahme beendet sein musste, war es nunmehr nicht mehr nötig, die Lampe nach der Wasserstoffaufnahme von der Pumpe herunterzunehmen, sondern der Versuch ging folgendermassen von statten:

Die Drahtspirale wurde gewogen, in die Lampe eingeschmolzen, auf die Pumpe gesetzt, mit

Wasserstoff ausgewaschen und gefüllt, in Wasserstoff unter Atmosphärendruck 4 bis 6 Stunden im Glühen erhalten, ausgeschaltet, leer gepumpt, im Vakuum mehrere Stunden unter fortwährendem Pumpen bei heller Rotglut geglüht. Sodann wurde die Lampe geöffnet und der Draht wieder gewogen. Mehrere Versuche zeigten, dass die Hauptmenge des Wasserstoffes bei Rotglut entweicht, dass aber ein wägbarer Rest (etwa 0,1%) hartnäckig zurückbleibt und bei fortwährendem Pumpen innerhalb mehrerer Stunden asymptotisch entweicht. Der Faden muss dabei auf eine Temperatur gebracht werden, bei der die Spirale anfängt schlaff zu werden und bei der bereits eine Sinterung des Glühdrahtes eintritt. Es erfolgt dies bei starker Weissglut. Es scheint dies der Rest zu sein, der notwendig ist, um dem Tantaldraht seine eigentümlich veränderten Eigenschaften zu verleihen. Denn so lange dieses 0,1% noch nicht ausgetrieben ist, bleibt der Draht auch nach dem Glühen spröde, der Widerstand bleibt auf dem 1,7- bis 2-fachen Wert stehen, der Temperaturkoeffizient ist nicht verändert, die Struktur ist kristallinisch. Erst wenn man die Weissglut so weit treibt, dass ein Sintern des Drahtes eintritt, d. h. dass dieser von seinem Schmelzpunkt nicht mehr allzuweit entfernt ist, so wird an der Stelle, wo sich die charakteristischen Knoten gebildet haben, der Draht wieder biegsam und weich, wie reiner Tantaldraht (ähnlich wie die Sinterung, die bei den Tantallampen nach längerem Brennen eintritt.)

Auch der Widerstand hat jetzt fast den normalen Wert erreicht. Die Lampenglocke schwärzt sich während dieser Operation ausserordentlich stark, es tritt Zerstäubung ein, erfahrungsgemäss ein Beweis dafür, dass das Vakuum in der Lampe „schlecht“ ist, ein weiterer Beweis für fortwährendes asymptotisches Entweichen von Wasserstoff.

Eine radikale Befreiung von Wasserstoff ist jedoch auf diesem Wege nicht zu erreichen, denn stets bleiben einige Stellen übrig, die nicht vollkommen zum Sintern und zur Tropfenbildung gekommen sind. Diese sind auch nachher spröde und kristallinisch. Eine vollkommene Trennung von Wasserstoff ist vielmehr nur dadurch möglich, dass man das Material von neuem einschmilzt und längere Zeit im Schmelzen erhält.

Neben der oben beschriebenen Darstellung gibt es noch eine andere Methode, die Verbindung von Tantal mit Wasserstoff zu bewirken, nämlich die Zersetzung des Tantalchlorids ($TaCl_5$) im Wasserstoffstrom.

In einem Hartglasgefäss befindet sich $TaCl_5$ -Pulver und ein Drahtbügel aus Platin, welcher elektrisch zum Glühen gebracht werden kann. Durch das Gefäss fliesst fortwährend reiner

Wasserstoff. Erhitzt man nun das Gefäß stark von aussen, so verflüchtigt und zersetzt sich das $TaCl_5$, indem sich mit dem Wasserstoff Salzsäure bildet, die vom Wasserstoffstrom fortgeführt wird und eine Tantalwasserstoffverbindung, welche sich auf dem glühenden Platindraht niederschlägt. Diese röhrenförmige Kruste kann man, da sie einen kleineren Ausdehnungskoeffizienten wie Platin hat, leicht vom Platin abziehen und ihre Eigenschaften studieren. Ihr Aussehen ist metallisch glänzend mit kristallinischem Bruch, sie ist vollkommen spröde und leicht zu Pulver verreibbar.

Um nachzuweisen, dass tatsächlich viel Wasserstoff in ihr enthalten ist, wurde sie in ein sorgfältig getrocknetes Geisler-Rohr aus Hartglas eingeschmolzen. Dieses wurde ausgepumpt, von der Pumpe genommen und eine Induktorentladung hindurchgesandt. Es zeigte sich schliesslich nur noch ein schwaches Quecksilberspektrum; sobald jedoch das Spektralrohr an der Stelle, wo die Metallsplitterchen lagen (es waren etwa 1 bis 2 mg), zum Glühen erhitzt wurden, so er-

schien ein ausserordentlich kräftiges Wasserstoffspektrum, wodurch der Beweis geliefert war, dass wir es tatsächlich mit einer der beschriebenen Wasserstoffverbindungen zu tun haben.

Nach dem Gesagten sehen wir, dass es sich bei der Vereinigung von Tantal mit Wasserstoff wahrscheinlich um eine chemische Vereinigung und eine zu gleicher Zeit erfolgende Occlusion handelt. Die Menge des zur chemischen Vereinigung notwendigen Wasserstoffes beträgt etwa 1 0/100. Dieser Wasserstoff kann nur durch Schmelzen aus dem Tantal wieder vollkommen entfernt werden. Die maximale aufgenommene Wasserstoffmenge beträgt etwa das 740-fache des eigenen Volumens, wovon also etwa das 550-fache Volumen nur durch Occlusion aufgenommener Wasserstoff ist, welcher durch Glühen leicht wieder entfernt werden kann. Die Eigenschaften des Tantals werden jedoch ausschliesslich durch den chemisch gebundenen Wasserstoff geändert.

Charlottenburg, den 29. Juli 1905.

(Eingegangen: 4. August.)

ÜBER ESTERVERSEIFUNG IN HETEROGENEN SYSTEMEN.

Von R. Kremann.



n Heft 27 dieser Zeitschrift¹⁾ wendet sich Herr Goldschmidt gegen meine Untersuchungen über die Verseifung schwer löslicher Ester durch wässrige Natronlauge, also im heterogenen System²⁾. Da die experimentellen Daten von Herrn Goldschmidt und seinen Schülern so gute Uebereinstimmung mit meinen Messungen zeigen, als es innerhalb der Fehlergrenzen des Experimentes nur möglich ist, so handelt es sich nur um eine von der meinen verschiedene Auffassung des vorliegenden Falles durch Herrn Goldschmidt.

Nicht um eine Diskussion ins Leben zu rufen, die ja nur ein Streit um Worte wäre, sei es mir gestattet, auf die Ausführungen des Herrn Goldschmidt zurückzukommen, sondern nur, um zu zeigen, dass ein prinzipieller Unterschied zwischen Herrn Goldschmidts und meiner Auffassung nicht besteht.

Vor allem möchte ich des Umstandes gedenken, der mich zu meinen Untersuchungen, die nun Gegenstand einer Besprechung durch Herrn Goldschmidt geworden sind, veranlasst hat. In der Literatur herrscht ein sich lange hinziehender Streit darüber, ob die Verseifung der Ester mehrwertiger Alkohole stufenweise erfolgt oder nicht, und es sind öfters Schlüsse aus dem zeitlichen Verlauf der Verseifung

solcher Ester mit wässriger Natronlauge, also im heterogenen System, gezogen worden. Auf diese Dinge hoffe ich bald an anderem Orte zu sprechen zu kommen. Vorher wollte ich jedoch an einem Beispiel zeigen, dass sich die Reaktionsordnung vollständig ändern kann, wenn man vom homogenen System in das heterogene System übergeht, dass also die Verseifung eines einwertigen Esters, die im homogenen System eine bimolekulare Reaktion ist, im heterogenen System monomolar verlaufen kann, man also aus dem zeitlichen Verlauf solcher Reaktionen keinen Schluss auf deren Mechanismus ziehen darf.

In diesem Sinne waren die Untersuchungen von Löwenherz¹⁾ belanglos für mich, der die Geschwindigkeitskonstante einer monomolekularen Reaktion im heterogenen System zerlegte, in das Produkt aus der Löslichkeit des ungelösten Stoffes und der Geschwindigkeit der Reaktion im homogenen System, deshalb, weil die scheinbare Aenderung der Reaktionsordnung, wie ich sie nachweisen wollte, hier nicht statt hat.

Herr Goldschmidt schreibt die integrierte Geschwindigkeitsgleichung für die Esterverseifung im inhomogenen System:

$$kc = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x},$$

worin c , solange noch ungelöster Ester in nicht

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 11, 430 (1905).

2) Monatsheft f. Chemie 26, 315 (1905).

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 15, 389.