

Über den molekularen Aufbau fester, isotroper und anisotroper binärer Mischungen.¹

Von

G. TAMMANN.

Mit 7 Figuren im Text.

Die Verteilung der beiden Molekülarten einer binären Mischung ist aus theoretischen Gründen im isotropen und im anisotropen Zustande der Mischung eine grundverschiedene.

In einer isotropen Mischung ist sie eine vollkommen ungeordnete und ungleichmäßige. Diese ungleichmäßige Verteilung läßt sich auf Grund von Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung angeben.

In einer anisotropen Mischung sind die beiden Molekülarten in einem Raumgitter geordnet und bis zu einem gewissen Grade gleichmäßig in demselben verteilt.

Ist die eine Molekülart in einem gewissen Lösungsmittel löslich die andere dagegen unlöslich, und bleibt während des Lösungsvorganges die ursprüngliche Anordnung der Moleküle in dem Sinne erhalten, daß ein Platzwechsel der beiden Molekülarten nicht stattfindet, so könnte man aus der ursprünglichen Molekularverteilung die Menge des im Rückstande verbleibenden löslichen Stoffes ableiten, indem man über die Schutzwirkung der unlöslichen Moleküle auf die löslichen gewisse geometrisch begründete Annahmen einführt.

Wenn die berechnete Zusammensetzung der Rückstände in ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung der ursprünglichen Mischungen mit der wirklichen übereinstimmt, so dürfte damit vor allem die Richtigkeit der Annahmen über die Verteilung der beiden Molekülarten und auch das Zutreffen der Vorstellungen über die Schutzwirkungen der unlöslichen auf die löslichen Moleküle wahrscheinlich gemacht sein.

¹ Aus den Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Mathematisch-physikalische Klasse 1914. Vorgelegt in der Sitzung vom 25. Juli 1914.

Die Verteilung der Moleküle zweier Stoffe in einer homogenen, isotropen, starren Mischung und die Schutzwirkung der Moleküle des unlöslichen Stoffes auf die des löslichen.

Die Gesamtzahl der Moleküle des Stoffes *A* sei *M* und die des Stoffes *B* *N*. Die Molenbrüche sollen abgekürzt mit *p* und *q* bezeichnet werden:

$$\frac{M}{M+N} = p, \quad \frac{N}{M+N} = q, \quad p + q = 1.$$

p und *q* können als die Wahrscheinlichkeiten der *A*- und *B*-Moleküle in den Mischungen aufgefaßt werden.

Eine Anzahl nebeneinander liegender Moleküle bezeichnen wir als einen Komplex, ein solcher kann 2, 3 ... *s* Moleküle umfassen. Die Zahl der Moleküle im Komplex, aus dem die ganze Mischung aufgebaut ist, wird späterhin durch die Zahl der unlöslichen Moleküle, welche ein lösliches Molekül vor der Wirkung des Lösungsmittels schützen, bestimmt werden.

Als Komplex ist eine zu rechnerischen Zwecken als abgesondert betrachtete Zahl von Molekülen zu denken, nicht aber eine faktisch bestehende besondere Anhäufung von Molekülen.

Man kann sich nun fragen: welche Wahrscheinlichkeit haben Komplexe von *s*-*A*-Molekülen, welche Wahrscheinlichkeit haben Komplexe mit (*s*-1)-*A*- und einem *B*-Molekül usw. Die Antwort auf diese Frage gibt ein Theorem von BERNOULLI. Die Wahrscheinlichkeiten dieser Komplexe sind nämlich gegeben durch die aufeinanderfolgenden Glieder der nach fallender Potenzen von *p* geordneten Entwicklung des Binoms:

$$(p \pm q)^s.$$

Entwickelt man in der beschriebenen Weise das Binom, so ergibt sich:

$$p^s + \frac{s!}{(s-1)! 1!} p^{s-1} \cdot q + \frac{s!}{(s-2)! 2!} p^{s-2} q^2 + \dots \\ + \frac{s!}{m! (s-m)!} p^m q^{s-m} + \dots + \frac{s!}{1! (s-1)!} p \cdot q^{s-1} + q^s.$$

Die Glieder dieser Reihe geben also die Wahrscheinlichkeiten der Komplexe mit *sA*-, (*s*-1) *A*-, und 1 *B*-, (*s*-2) *A*- und 2 *B*-, (*s*-*m*) *A*- und (*m*) *B*-, 1 *A*- und (*s*-1) *B*- und *sB*-Molekülen für verschiedene *p*- und *q*-Werte an. Die Summe der Wahrscheinlichkeiten aller

Komplexe ist $(p + q)^s = 1$, weil wenn wir nach der Wahrscheinlichkeit eines Komplexes überhaupt, der nicht näher bezeichnet ist, fragen, diese Wahrscheinlichkeit zur Gewißheit wird.

Beispielsweise erhält man für die Mischung, in der gleiche Zahlen von *A*- und *B*-Molekülen vorhanden sind, also $M = N$, $p = q = \frac{1}{2}$, für die Komplexe mit $s = 5$, welche verschiedene Zahlen von *B*-Molekülen enthalten, folgende Wahrscheinlichkeiten:

	$0B$	$1B$	$2B$	$3B$	$4B$	$5B$
$(\frac{1}{2} + \frac{1}{2})^5 =$	$(\frac{1}{2})^5$	$+ 5(\frac{1}{2})^4 \frac{1}{2}$	$+ 10(\frac{1}{2})^3 (\frac{1}{2})^2$	$+ 10(\frac{1}{2})^2 (\frac{1}{2})^3$	$+ 5\frac{1}{2} (\frac{1}{2})^4$	$+ (\frac{1}{2})^5$

Wahrscheinlichkeiten:

$\frac{1}{32}$	$\frac{5}{32}$	$\frac{10}{32}$	$\frac{10}{32}$	$\frac{5}{32}$	$\frac{1}{32}$
----------------	----------------	-----------------	-----------------	----------------	----------------

Nun kann man auch die Wahrscheinlichkeit der Schutzwirkung von $(s-1)$ -Molekülen des unlöslichen Stoffes *A* auf 1 Molekül des löslichen Stoffes *B* vor der Wirkung eines Lösungsmittels berechnen.

Über diese Zahl brauchen wir keine spezielle Annahme zu machen. Wenn der Komplex, in dem sich ein geschütztes *B*-Molekül befindet, s -Moleküle enthält, also $(s-1)$ -*A*-Moleküle ein *B*-Molekül schützen, so darf man sich den Komplex als polyedrisches Gebilde vorstellen, in dessen Innerem sich das *B*-Molekül, umgeben von den an den Polyederecken sitzenden *A*-Molekülen, befindet. Diese Anordnung kann bei s -Komplexen mit $(s-1)$ *A*- und 1 *B*-Molekül nur einmal eintreten. Die Wahrscheinlichkeit dieser Schutzstellung ist also

$$(1) \quad \frac{1}{s} \cdot \frac{s!}{(s-1)!} p^{s-1} \cdot q = p^{s-1} \cdot q.$$

Für das obige Beispiel ist diese Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{32}$.

Außer der Schutzstellung, bei der ein *B*-Molekül von mehreren *A*-Molekülen umgeben ist, gibt es auch für 2, 3 oder mehr *B*-Moleküle in einem Komplex Schutzstellungen. Ein Komplex mit 2 und mehr geschützten *B*-Molekülen wird naturgemäß mehr Moleküle enthalten als ein Komplex mit nur einem geschützten *B*-Molekül. Daher ist die Wahrscheinlichkeit dieser Schutzstellungen viel geringer als die der Schutzstellung für die Komplexe mit einem *B*-Molekül; mit der Zahl der geschützten *B*-Moleküle nimmt ihre Wahrscheinlichkeit schnell ab. Infolgedessen würden verschiedene Annahmen über die Art der Umhüllung mehrerer *B*-Moleküle durch eine entsprechende Zahl von *A*-Molekülen und den hierdurch bedingten Schutz der *B*-Moleküle nur einen geringen Einfluß auf das Resultat haben.

Über die Beziehung der Schutzstellungen bei 2 und mehr *B*-Molekülen zu der Schutzstellung eines *B*-Moleküls wollen wir die Annahme machen, daß sich die Schutzstellungen mehrerer *B*-Moleküle aus der eines *B*-Moleküls durch Vereinigung der beiden Polyeder mit je einem zentralen *B*-Molekül unter Austritt von 2 *A*-Molekülen ableiten lassen. Wenn also 1 *B*-Molekül durch 4 dasselbe umgebende *A*-Moleküle geschützt wird, so würden 2 *B*-Moleküle durch 6, 3 *B*-Moleküle durch 8 und r *B*-Moleküle durch $r(s-1) - 2(r-1)$ *A*-Moleküle geschützt werden, wo s wie früher die Anzahl der Moleküle in einem Elementarkomplex bedeutet.

Die Wahrscheinlichkeit eines Komplexes mit $rs - 2(r-1)$ Molekülen, von denen r *B*-Moleküle sind, ist

$$\frac{[rs - 2(r-1)]!}{[r(s-1) - 2(r-1)]! \cdot r!} p^{r(s-1) - 2(r-1)} \cdot q^r$$

und die Wahrscheinlichkeit, daß in einem Komplex von dieser Zahl von Komplexen die bezeichnete Schutzstellung vorkommt, ist

$$\frac{[r(s-1) - 2(r-1)]! \cdot r!}{[rs - 2(r-1)]!}.$$

Dementsprechend ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Komplex von $r(s-1) - 2(r-1)$ Molekülen mit r *B*-Molekülen in Schutzstellung in der Mischung vorkommt:

$$(2) \quad p^{r(s-1) - 2(r-1)} \cdot q^r.$$

Für $r = 1$ geht diese Formel in die Formel (1) über. Es können also mit Hilfe der Formel (2) die Wahrscheinlichkeiten der Schutzstellungen für 1, 2 ... r *B*-Moleküle berechnet werden.

Außer den Schutzwirkungen in den Komplexen selbst sind noch Schutzwirkungen der Komplexe durch schützende Umhüllung eines Komplexes durch andere Komplexe, die nur *A*-Moleküle oder 1 *B*-Molekül in zentraler, geschützter Stellung enthalten, zu berücksichtigen.

Die Wahrscheinlichkeit dieser Umhüllungen ist eine Summe von Wahrscheinlichkeiten, von denen jede ein Produkt der Anzahl der zu schützenden mit der Anzahl der schützenden Komplexe darstellt. Diese Anzahl ist soviel mal zu nehmen als der zu schützende Komplex *B*-Moleküle an den Polyederecken enthält. Dieses Produkt ist dann noch mit der Wahrscheinlichkeit, daß die schützenden und geschützten Komplexe zu einander in Schutzstellung treten, zu multiplizieren.

Die Summe der Wahrscheinlichkeiten der schützenden Komplexe, welche entweder nur A -Moleküle oder ein B -Molekül in zentraler, geschützter Stellung enthalten, ist: $p^s + p^{s-1} \cdot q$.

Die zu schützenden Komplexe sind nach der Zahl der an den Polyederecken befindlichen B -Moleküle zu unterscheiden:

1) Komplexe mit einem B -Molekül an einer Polyederecke können entweder 1 oder 2 B -Moleküle enthalten,

2) Komplexe mit 2 B -Molekülen an 2 Polyederecken können 2 oder 3 B -Moleküle enthalten usw.

Die Wahrscheinlichkeit der Aneinanderlagerung der schützenden und geschützten Komplexe erhält man durch Multiplikation ihrer beiden Wahrscheinlichkeiten.

Der Schutz der B -Moleküle an den Polyederecken wird nur dann eintreten, wenn der schützende Komplex an den zu schützenden sich in geeigneter Weise anlegt. Nimmt man an, daß der Schutz nur dann eintritt, wenn der schützende Komplex sich an die mit dem B -Molekül besetzte Polyederecke anlagert, so würde die Wahrscheinlichkeit des Schutzes durch Multiplikation der Wahrscheinlichkeit der Anlagerung mit den Quotienten $\frac{1}{s-1}$ respektive

$\frac{2}{(s-1)(s-2)}$ usw. erhalten werden. Man erhält also als Wahrscheinlichkeit des Schutzes der zu schützenden Komplexe mit einem B -Molekül an den Polyederecken:

$$(3) \quad \frac{1}{s-1} (p^s + p^{s-1} \cdot q) [(s-1) p^{s-1} \cdot q + (s-1) p^{s-2} \cdot q^2];$$

für die der zu schützenden Komplexe mit zwei B -Molekülen an den Polyederecken:

$$(4) \quad \frac{2}{(s-1)(s-2)} (p^s + p^{s-1} \cdot q)^2 \left[\frac{(s-1)(s-2)}{2} p^{s-2} \cdot q^2 + \left(\frac{s!}{(s-3)! 3!} - \frac{(s-1)(s-2)}{2} \right) p^{s-3} q^3 \right].$$

Die Wahrscheinlichkeiten des Schutzes der zu schützenden Komplexe mit 3 und mehr B -Molekülen an den Polyederecken würden nur für Mischungen, bei denen p sich dem Werte 1 nähert, zu berücksichtigen sein.

Man darf also sagen, daß die Schutzstellungen in zwei Arten zu teilen sind, die der ersten Klasse sind durch Stellungen der

Moleküle in den Komplexen selbst, die der zweiten Klasse werden durch die Lagerung der geschützten Komplexe an einen anderen Komplexen mit ungeschützten Molekülen, bedingt.

Die Summe der Wahrscheinlichkeiten, $\sum w$, der Schutzstellungen beider Klassen gibt den Bruchteil der Moleküle des löslichen Stoffes *B*, bezogen auf die Gesamtheit der Moleküle der Mischung, an, der durch die Moleküle des unlöslichen Stoffes vor der Wirkung des Lösungsmittels geschützt wird.

$$(5) \quad \left. \begin{aligned} \sum w = p s^{-1} \cdot q + p^2 s^{-4} \cdot q^2 + p s^{-7} \cdot q^3 \dots \\ + \text{Glied 3) + Glied 4) } \dots \end{aligned} \right\}.$$

Für die Mischungen, bei denen die Zahl der Moleküle des unlöslichen Stoffes *A* kleiner als die des löslichen Stoffes *B*, für die also $p < 0.5$, kommt von allen Gliedern dieser Summe nur das erste Glied in Betracht.

Kieselsäure-Anhydrid und Borsäure-Anhydrid.

Schmilzt man amorphes Kieselsäure-Anhydrid mit Borsäure-Anhydrid im Kohlerohr zusammen, so erhält man glasige, durch etwas Kohle und Bor oder ein Borkarbid schwarz gefärbte Massen, die beim Übergießen mit Wasser um so schneller zerfallen, je mehr B_2O_3 -Anhydrid sie enthalten und je höher die Temperatur ist, bei der man das Wasser auf die glasigen Massen wirken läßt. Kocht man die Schmelzen von SiO_2 - und B_2O_3 -Anhydrid längere Zeit mit Wasser, so erhält man Rückstände, die in lufttrocknem Zustand recht wasserhaltig sind und nicht unerhebliche Mengen von B_2O_3 enthalten. Außerdem geht Kieselsäure in Lösung und zwar in um so größerer Menge, je B_2O_3 -reicher das Glas ist.

Zur Entscheidung der Frage, ob der Borsäuregehalt dieser Rückstände bei längerem Kochen konstant wird, wurden folgende Versuche ausgeführt. Die beiden von Kahlbaum bezogenen Anhydride SiO_2 und B_2O_3 wurden, da sie noch etwas Wasser enthielten, stark erhitzt und vor dem Abwägen wieder gepulvert. Die Mischungen von SiO_2 und B_2O_3 wurden in molaren Verhältnissen hergestellt, in der Weise, daß auf 1 B_2O_3 -Anhydrid 0.25; 0.5; 1; 2 und 4 Mol. SiO_2 kamen. Nach guter Mengung wurden die Mischungen im Kohlerohr auf ca. 1800° erhitzt. Bei den B_2O_3 -reichen Mischungen entwickelten sich in der ziemlich zähflüssigen Schmelze, die durch Rühren mit einem Kohlestab möglichst gut gemischt wurde, Blasen, die CO , B_2O_3 und Spuren von H_2O enthielten. Die

CO-Entwicklung war bei den B_2O_3 -reichsten Schmelzen während ihrer Erhitzung auf ca. 1800° so lebhaft, daß sich eine Flamme von ca. 3 cm Länge über dem Rohr bildete; mit abnehmendem Gehalt an B_2O_3 nahm die Höhe der CO-Flamme ab und betrug bei den SiO_2 -reichsten Schmelzen bei der höchsten Temperatur nur ca. 0.5 cm. Weil durch die Bildung von CO die Massen sich aufblähten und auch bei starkem Rühren nicht schnell genug zusammenfielen, war die Erhitzung auf noch höhere Temperaturen nicht auszuführen. Die so gewonnenen Schmelzen waren, ihrem Bruch nach zu urteilen, durch und durch glasig.

Von den erhaltenen Gläsern wurden je 4 g eine bestimmte Zeit lang, die in der folgenden Tabelle (Tabelle 1) angegeben ist, mit ca. 200 ccm H_2O gekocht. Darauf wurde der Rückstand von der Lösung getrennt, ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Der erhaltene Rückstand war hellgrau gefärbt. Diese Färbung wurde wahrscheinlich nur durch Kohlepartikel und nicht durch Bor oder Borkarbid verursacht. Der lufttrockene Rückstand wurde zur Wasserbestimmung stark geglüht. Hierbei verbrannte die Kohle und die Graufärbung des Rückstandes verschwand. Darauf wurde dieser Rückstand mit einem Gemenge von gleichen Teilen Na_2CO_3 und K_2CO_3 aufgeschlossen und mit Wasser aufgenommen. Zur SiO_2 -Bestimmung wurde die Lösung mit HCl zur Trockne gedampft, nach dem Eindampfen auf 100° erhitzt und wieder mit Wasser aufgenommen. Die ausgeschiedene Kieselsäure wurde abfiltriert, stark geglüht und gewogen. Die Differenz des geglühten wasserfreien Rückstandes und der gefundenen Menge SiO_2 gibt die Menge des in dem Rückstand vorhandenen wasserfreien B_2O_3 an.

Tabelle 1.

Zusammensetzung des Glases in Mol.	Zeit des Kochens in Stunden	H_2O -Gehalt d. Rückstand. in %	SiO_2 -Gehalt d. Rückstand. in %	B_2O_3 -Gehalt d. Rückstand. in %
0.97 SiO_2 ; 2.00 B_2O_3	2	—	88.6	11.4
„	2	31.5	87.2	12.8
1.0 SiO_2 ; 1.0 B_2O_3	1	35.6	96.21	3.79
„	1	34.3	97.06	2.94
„	2	34.9	97.08	2.92
1.81 SiO_2 ; 1.00 B_2O_3	2	21.2	93.36	6.64
„	2	21.3	95.59	4.41
„	2	22.5	96.16	3.84

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß sich in dem Glase mit 1 Mol. SiO_2 auf 1 Mol. B_2O_3 die Zusammensetzung des beim Auskochen erhaltenen Rückstandes nach zweistündigem Kochen nur außerordentlich wenig ändert. Bei dem Glas mit 1.8 SiO_2 auf 1 B_2O_3 wird eine von der Zeit des Kochens unabhängige Zusammensetzung des Rückstandes nach ca. sechsstündigem Kochen erreicht. Bei dem Glase, das auf 1 SiO_2 ca. 2 B_2O_3 enthielt, war die Menge des analysierten Rückstandes nur ca. 0.1 g; der Fehler in der SiO_2 -Bestimmung war hier größer als in der vorhergehenden; infolgedessen ist wohl der Umstand, daß nach dem zweiten zweistündigen Kochen etwas weniger SiO_2 im Rückstand gefunden wurde als im ersten, auf einen Analysenfehler zurückzuführen.

Um der Homogenität der B_2O_3 - SiO_2 -Gläser sicher zu sein, wurde in einer zweiten Versuchsreihe das wie bei den ersten Versuchen erhaltene Glas grob gepulvert und unter starkem Umrühren nochmals umgeschmolzen.

Tabelle 2.

Zusammensetzung des Glases in Mol.	Zeit des Kochens in Stunden	H_2O -Gehalt d. lufttrocknen Rückstandes in %	SiO_2 -Gehalt d. Rückstand. in %	B_2O_3 -Gehalt d. Rückstand. in %
1 SiO_2 ; 4 B_2O_3	8	46.8	59.02	40.98
1.05 SiO_2 ; 2 B_2O_3	4	19.6	89.51	10.49
„	4	22.3	89.58	10.42
1.01 SiO_2 ; 1 B_2O_3	8	—	96.10	3.90
1.99 SiO_2 ; 1 B_2O_3	8	21.6	96.07	3.93
4.13 SiO_2 ; 1 B_2O_3	8	1.6	77.43	22.57

Vergleicht man den B_2O_3 -Gehalt der Rückstände in Tab. 1 und Tab. 2, so darf man wohl annehmen, daß schon nach dem ersten Zusammenschmelzen von B_2O_3 und SiO_2 die erhaltenen Gläser soweit homogen waren, daß eine dem ersten Zusammenschmelzen folgende Zerkleinerung und Schmelzung die Homogenität der Gläser nicht mehr änderte.

In der Tab. 3 sind für alle hergestellten Gläser ihre molekularen Zusammensetzungen entsprechend dem Befunde ihrer Analyse und für ihre nach hinreichend langem Kochen mit Wasser hinterbliebenen Rückstände der Gehalt an B_2O_3 in Gewichtsprozenten angegeben. Der Gehalt von 41 % B_2O_3 im Glase mit 4 B_2O_3 und 1 SiO_2 -Mol. ist unsicher, weil die Menge dieses Rückstandes nur 80 mg betrug.

Aus einem Glase, welches gleiche Mengen von SiO_2 - und B_2O_3 -

Molekülen enthält, bildet sich beim Behandeln mit Wasser ein Rückstand, der im wasserfreien Zustande im Mittel aus 3 Analysen 3.27 ± 0.42 Gewichtsprocente B_2O_3 enthält.

Tabelle 3.

Zusammensetzung des Glases in Mol	B_2O_3 -Gehalt des wasser- freien Rückstandes in %	Mittelwerte
4 B_2O_3 ; 1 SiO_2	41	} 11.6
2 B_2O_3 ; 0.97 SiO_2	12.8	
2 B_2O_3 ; 1.05 SiO_2	10.42	
1 B_2O_3 ; 1 SiO_2	3.0	} 3.27
1 B_2O_3 ; 1.0 SiO_2	2.92	
1 B_2O_3 ; 1.01 SiO_2	3.90	
1 B_2O_3 ; 1.81 SiO_2	3.84	} 3.88
1 B_2O_3 ; 1.99 SiO_2	3.93	
1 B_2O_3 ; 4.13 SiO_2	22.57	

Auch ein Glas mit 8 SiO_2 auf 1 B_2O_3 zerfällt unter Wasser langsam in grobe Stücke, doch haben dieselben nach Ablauf eines Jahres noch eine erhebliche Körnergröße, bis zu einigen Kubikmillimeter.

Aus den in der beschriebenen Weise hergestellten Gläsern von SiO_2 und B_2O_3 -Anhydrid kann die Borsäure noch in anderer Weise entfernt werden. P. JANNASCH¹ empfiehlt zur Entfernung des B_2O_3 , eine Mischung von Boraten und Silikaten mit einer Lösung von Salzsäure in Methylalkohol zu kochen.

Zur Herstellung dieser Lösung wurde nach JANNASCH Methylalkohol mit Salzsäure gesättigt, die Lösung überdestilliert und der zwischen 66 und 80° übergehende Teil aufgefangen. Kocht man mit dieser Lösung von Salzsäure in Methylalkohol die grob gepulverten Gläser am Rückflußkühler, so setzt sich an den offenen Enden des Rückflußkühlers das durch Zersetzung mit Wasserdampf aus dem Borsäure-Methyläther stammende Borsäurehydrat ab. Die Behandlung der Gläser mit dem salzsauren Methylalkohol wurde so lange fortgesetzt, bis sich am offenen Ende des Kühlers kein Borsäurehydrat mehr ausschied. Die Zeit, während der die Gläser zur Entfernung der Borsäure gekocht wurden, ist in der Tabelle 4 angegeben.

Wenn sich keine Borsäure mehr verflüchtigte, wurde der von Bor und Borkarbid sowie Kohlepartikeln dunkel gefärbte Rückstand

¹ Z. anorg. Chem. 12 (1896), 208.

durch Einblasen von trockner Luft bei 100° getrocknet, darauf gewogen und im Pt-Schiffchen im Sauerstoffstrom geglüht. Nach dem Glühen wurde der Rückstand mit Wasser ausgekocht und das B_2O_3 -Anhydrid im Rückstande durch eine Kieselsäurebestimmung des Rückstandes indirekt, wie früher, bestimmt.

Tabelle 4.

Zusammensetzung des Glases in Mol	Zeit der Behandlung mit HCl-Methylalkohol in Tagen	Gehalt des Rückstandes an Wasser und Alkohol in %	Gehalt d. trocknen Rückstandes an B_2O_3 in %
4 B_2O_3 ; 1 SiO_2	28	0.99	15.30
2 B_2O_3 ; 1 SiO_2	26	1.23	5.00
1 B_2O_3 ; 1 SiO_2	24	3.11	4.31
1 B_2O_3 ; 2 SiO_2	25	6.59	11.42

Die Mengen von SiO_2 , die sich bei der Behandlung der Gläser mit kochendem Wasser lösen, sind für die Mischung 1 B_2O_3 auf 1 SiO_2 , und die SiO_2 -reicheren Mischungen sehr gering. Aus der Mischung mit 2 B_2O_3 auf 1 SiO_2 gehen schon 16 % SiO_2 und aus der Mischung mit 4 B_2O_3 auf 1 SiO_2 25 % des SiO_2 in Lösung. Wahrscheinlich lösen sich die von einer größeren Anzahl B_2O_3 -Molekülen umgebenen SiO_2 -Moleküle. Durch die Lösung von SiO_2 wird der B_2O_3 -Gehalt der Rückstände größer, als wenn die ganze Menge des SiO_2 bei der Extraktion mit Wasser unlöslich zurückbliebe. Um den B_2O_3 -Gehalt der Rückstände aus den B_2O_3 -reicheren Gläsern nach Wirkung von Wasser mit dem nach der Wirkung von HCl + Methylalkohol vergleichen zu können, sind unter „korrigiert“ Tab. 5 die B_2O_3 -Gehalte der Rückstände, welche gefunden werden würden, falls das SiO_2 nicht teilweise in Lösung gehen würde, angegeben.

Die B_2O_3 -Gehalte der Rückstände desselben Glases nach der Wirkung von Wasser und HCl + Methylalkohol stimmen nicht gut überein. Außerdem sind die Rückstände nach der Wirkung von Wasser viel wasserreicher als die nach der Wirkung von HCl + Methylalkohol.

Rechnet man den Gehalt der trocknen Rückstände an B_2O_3 , der in den Tabellen 3 und 4 in Gewichtsprozenten a angegeben ist, auf den Molenbruch $\frac{N}{M+N}$ um, indem man $\frac{a}{100-a} \cdot 1.005$ durch die Gesamtzahl der Mol in der Mischung dividiert, so erhält man die Molekülzahlen B_2O_3 der Tab. 5.

Tabelle 5.

Zusammensetzung des Glases in Mol	$\frac{N}{M+N}$. Zahl der B_2O_3 -Moleküle im Rückstande bezogen auf die Gesamtmenge der Moleküle in der Mischung nach Wirkung von			
	Wasser	korrigiert	HCl + Methylalkohol	berechnet
4 B_2O_3 ; 1 SiO_2	0.146	0.110	0.0364	0.0003
2 B_2O_3 ; 1 SiO_2	0.0440	0.0370	0.0176	0.0028
1 B_2O_3 ; 1 SiO_2	0.0170		0.0225	0.0176
1 B_2O_3 ; 2 SiO_2	0.0137		0.0430	0.0573
1 B_2O_3 ; 4 SiO_2	0.0586		—	0.0999

Die Molenbrüche des B_2O_3 in den Rückständen nach Wirkung von HCl + Methylalkohol sind wahrscheinlich etwas zu groß, weil bei der Herstellung der Gläser im Kohlenrohr sich Bor und Bor-karbid gebildet hatte und nach dem Glühen im Sauerstoff und Auswaschen des B_2O_3 ein Teil desselben im Rückstande geblieben sein kann.

Vergleich der in den Rückständen gefundenen Molenbrüche $\frac{N}{M+N}$

B_2O_3 mit den berechneten Molenbrüchen des in den Gläsern geschützten B_2O_3 .

Der Rückstand des Glases mit 1 B_2O_3 , 1 SiO_2 enthält nach Extraktion mit HCl + Methylalkohol 0.0225 Mol B_2O_3 . Diese Zahl liegt am nächsten demjenigen Werte von $p^{s-1}.q$, für den $s=6$ ist. $p^{s-1}.q = (\frac{1}{2})^6 = \frac{1}{64} = 0.0156$.

Dementsprechend darf man annehmen, daß, wenn ein Molekül B_2O_3 von 5 Molekülen SiO_2 umhüllt wird, es vor der Wirkung des Lösungsmittels geschützt wird.

Um diese Annahme näher zu prüfen, sind in der Tab. 6 für die Gläser verschiedener Zusammensetzung für $s=6$ die Werte der

Tabelle 6.

 $s = 6$.

p SiO_2	q B_2O_3	$p^{s-1}.q$	$p^{2s-4}.q^2$	$p^{3s-7}.q^3$	Glied 3 p^3q	Glied 4 $4p^{2s}q$	Σw
$\frac{1}{5}$	$\frac{4}{5}$	0.0003					0.00026
$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.0007					0.00074
$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.0027	0.0001				0.0028
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.0156	0.0010		0.0010		0.0176
$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0.0439	0.0043	0.0004	0.0087		0.0573
$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.0593	0.0063	0.0007	0.0187		0.0681
$\frac{4}{5}$	$\frac{1}{5}$	0.0655	0.0067	0.0007	0.0268	0.00002	0.0999

Glieder von Gleichung (5), der Wahrscheinlichkeiten der Schutzstellungen der B_2O_3 -Moleküle berechnet.

Die berechnete Kurve, die durch die Kreise der Fig. 1 geht, weicht bei den B_2O_3 -reicheren Gläsern von den gefundenen Werten, den mit liegenden Kreuzen für die Rückstände nach der Wirkung von kochendem Wasser und den mit stehenden Kreuzen für die Rückstände nach der Wirkung von $HCl + Methylalkohol$, sehr stark ab. Die beiden Kurven der gefundenen Werte haben ausgesprochene

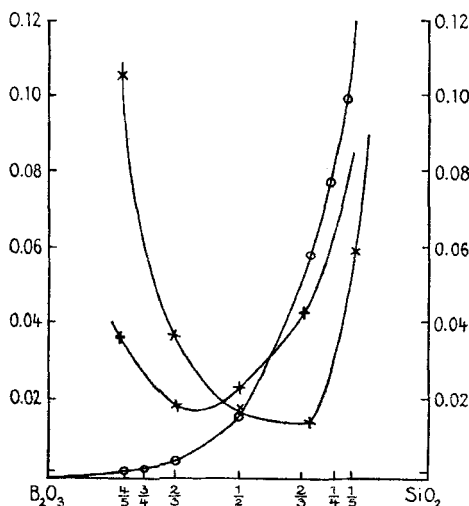


Fig. 1.

Minima, während die berechnete Kurve mit wachsendem SiO_2 -Gehalt des Glases vom Werte 0 zuerst langsam, dann aber beschleunigt ansteigt.

Das Verhalten der Gläser gegenüber Wasser entspricht aber auch nicht der der Rechnung zugrunde liegenden unveränderten Molekülverteilung bei der Extraktion der B_2O_3 -Moleküle. Denn die Moleküle des unlöslichen Stoffes, des SiO_2 , hydratisieren sich sehr stark. Hierbei wird aller Wahrscheinlichkeit nach eine Umgruppierung der Moleküle stattfinden. In den B_2O_3 -reicheren Gläsern wird diese Umgruppierung von einer Adsorption von $B_2O_3 \cdot 3H_2O$ durch die hydratische Kieselsäure begleitet, wodurch die bei Nichteintreten dieser Reaktion zu erwartenden Werte vollständig verdeckt werden. Bei den SiO_2 -reicheren Gläsern scheint die Hydratisierung die ursprüngliche Molekülverteilung weniger zu stören.

Bei der Wirkung von $\text{HCl} + \text{Methylalkohol}$ auf die Gläser kann die Hydratation oder Bindung von Methylalkohol, welche hier in beschränkterem Maße eintritt, nur eine sekundäre Reaktion sein, indem die Rückstandspartikel Wasser und Methylalkohol nach ihrer Bildung absorbieren, wobei die Rückstandskomplexe selbst sich in ihrer sonstigen Zusammensetzung nicht zu verändern brauchen.

Aber auch hier ist der B_2O_3 -Gehalt der Rückstände aus B_2O_3 -reicheren Gläsern sehr viel größer als der berechnete Gehalt der Rückstände. Mit wachsendem B_2O_3 -Gehalt des Glases nimmt die Teilchengröße der Rückstände sehr stark ab, es können daher dieselben um so mehr $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ absorbieren, je B_2O_3 -reicher das Glas ist, aus dem sie sich bildeten.

Nimmt man an, daß durch Adsorption der B_2O_3 -Gehalt im Rückstände der Gläser mit $q = \frac{4}{5}$ und $\frac{2}{3} \text{B}_2\text{O}_3$ erheblich zu groß geworden ist, so darf man auf Grund der Differenzen zwischen den gefundenen und den berechneten B_2O_3 -Gehalten der Rückstände aus diesen beiden Gläsern die adsorbierten B_2O_3 -Mengen für die B_2O_3 -ärmeren Gläser extrapolieren. Man findet, wie aus Fig. 1 ersichtlich, daß die adsorbierten Mengen für die Gläser mit $q < \frac{1}{2} \text{B}_2\text{O}_3$ verschwindend klein sein müssen.

Hierauf gründend darf man die Übereinstimmung der gefundenen B_2O_3 -Gehalte der Rückstände aus den Gläsern mit $q = \frac{1}{2}$ und $q = \frac{2}{3}$ als eine Bestätigung der dargelegten Theorie betrachten.

Aus der Übereinstimmung der berechneten und gefundenen B_2O_3 -Gehalte der Rückstände darf man schließen, daß die mittleren Molekulargewichte von SiO_2 und B_2O_3 in ihren isotropen Mischungen im Verhältnis der durch die beiden Formeln gegebenen Molekulargewichte stehen.

Die Analyse der Rückstände von Gläsern kann nach Erledigung des Falls, in dem die beiden Komponenten keine Verbindung eingehen, zur Feststellung von Verbindungen in Gläsern benutzt werden.

Bilden die beiden Komponenten A und B , von denen A unlöslich ist, eine unlösliche Verbindung $A_m B_n$, so wird die Zusammensetzung des Rückstandes der Gläser zwischen B und $A_m B_n$ gleich sein der Zusammensetzung der Verbindung plus der umhüllten Menge B , falls die Dissoziation von $A_m B_n$ in $m A + n B$ zu vernachlässigen ist, und die Menge des Rückstandes wird fast proportional der A -Konzentration im Glase zunehmen.

Binäre Mischkristalle.

Ein zwei Molekülarten enthaltender Mischkristall könnte nach zwei grundverschiedenen Regeln aus seinen beiden Molekülarten aufgebaut sein. Erstens könnte derselbe aus den *A*- und *B*-Molekülen nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung in der Weise zusammengesetzt sein, daß die *A*- und *B*-Moleküle vollkommen ungeordnet im Raumgitter verteilt sind. Zweitens könnten die *A*- und *B*-Moleküle gleichmäßig im Raumgitter verteilt sein. Zwischen beiden Möglichkeiten würde folgender Versuch zu entscheiden haben. Läßt man auf die Mischkristalle verschiedener Zusammensetzung ein Lösungsmittel wirken, welches nur die Moleküle des Stoffes *A* löst, die des Stoffes *B* aber nicht aufzulösen vermag, so müßte, wenn die *A*- und *B*-Moleküle sich in vollkommener Unordnung befinden, der Rückstand die Moleküle des löslichen Stoffes *A* in der Menge enthalten, in welcher sie sich auf Grund der Wahrscheinlichkeitsrechnung berechnen. Die Wahrscheinlichkeit der geschützten *A*-Moleküle im Mischkristall würde also nach der Gleichung (4) wie die der geschützten Moleküle einer isotropen festen Mischung zu berechnen sein. Wenn aber die Verteilung der *A*- und *B*-Moleküle in den Mischkristallen eine regelmäßige ist, so würden Mischkristalle, welche gleiche Mengen von *B*- und *A*-Molekülen enthalten, Rückstände hinterlassen, welche ungleich reicher am löslichen Stoff *A* sind als die Rückstände aus Mischungen mit regelloser Verteilung der *A*- und *B*-Moleküle, und die Menge des löslichen Stoffes, der im Rückstande verbleibt, würde bei gleichmäßiger Molekularverteilung in ganz anderer Weise von der Zusammensetzung des Mischkristalls abhängen, als wenn die Molekularverteilung eine regellose wäre.

Die Frage nach der Verteilung der *A*- und *B*-Moleküle in Mischkristallen ist also der experimentellen Entscheidung zugänglich, aber auch theoretisch läßt sich die Zulässigkeit der beiden Annahmen beurteilen. Wären die Volumen der anisotropen Moleküle der beiden Stoffe *A* und *B* einander genau gleich und wären auch die Attraktionskräfte in kristallographisch gleichwertigen Richtungen der *A*- und *B*-Kristalle einander gleich, dann wäre kein Grund vorhanden, warum die Verteilung der *A*- und *B*-Moleküle in dem gemeinsamen Raumgitter nicht eine regellose entsprechend den Forderungen der Wahrscheinlichkeitsrechnung sein sollte. Es würde dann die Verteilung der Moleküle in Mischungen gleicher Molekülzahl bei den Mischkristallen und ihren Schmelzen dieselbe sein.

Wenn aber die Gleichheit der Attraktionskräfte der *A*- zu *A*-Molekülen, der *B*- zu *B*- und der *A*- zu *B*-Molekülen in entsprechenden kristallographischen Richtungen bei beiden Stoffen *A* und *B* nicht besteht, die das Raumgitter zusammenhaltenden Kräfte in gleichwertigen Richtungen also verschieden sind, so würde eine Häufung der Moleküle einer Art in gewissen Gebieten des Raumgitters eine Erhöhung oder Erniedrigung der Kräfte in diesem Gebiet bedeuten, und es müßte die Tendenz zum Ausgleich dieser Ungleichmäßigkeit bestehen. Die stabilste Anordnung zweier Molekülarten in einem Raumgitter wird also die gleichmäßige sein.

Bei der Kristallisation von Mischkristallen tritt bekanntlich sehr häufig die Bildung von Schichtkristallen ein. Dieselbe ist, wie B. ROOZEBOOM¹ gezeigt hat, bedingt durch die Konzentrationsdifferenz zwischen dem Mischkristall und der isotropen Phase, aus der seine Bildung erfolgt. Abgesehen von dieser Inhomogenität des entstandenen Mischkristalls, wird derselbe aber noch eine atomistische Inhomogenität aufweisen, welche dadurch entsteht, daß die beiden Molekülarten, die in der Schmelze entsprechend dem wahrscheinlichsten Zustande vollkommen ungleichmäßig verteilt sind, sich bei ihrer Einordnung ins Raumgitter nicht hinreichend gleichmäßig verteilen. Damit sich die Inhomogenität der Schichtkristalle und die atomistische Inhomogenität der Mischkristalle ausgleichen können, ist eine gewisse Beweglichkeit der Moleküle im Raumgitter erforderlich, die bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzintervalls des Mischkristalls immer so groß wird, daß sich die Homogenisierung des Mischkristalls relativ schnell vollzieht. Bei der Bildung von Mischkristallen aus Lösungen ist aber die Temperatur häufig so weit vom Schmelzintervall des Mischkristalls entfernt, daß jene Inhomogenitäten sich dauernd erhalten. Dadurch entstehen Spannungen im Mischkristall, deren Folge eine anomale Doppelbrechung² durch eine isomorphe Beimischung ist.

Es scheint, daß die atomistische Inhomogenität zu ihrem Verschwinden längere Zeit erfordert als die zonale Inhomogenität. Jedenfalls sind in Mischkristallen von Silber und Gold Änderungen ihrer Lösungsgeschwindigkeiten noch deutlich nachweisbar, nachdem mikroskopische Unterschiede im Verhalten der inneren und äußeren Schichten im Mischkristall gegenüber Ätzmitteln längst verschwunden sind.

¹ *Ztschr. phys. Chem.* **30** (1899), 385.

² R. BRAUNS, *Die optischen Anomalien der Kristalle*, Leipzig 1891.

Aus den Kupfer-Gold-Schmelzen kristallisieren viel leichter Schichtkristalle als aus den Silber-Gold-Schmelzen, und diese Kupfer-Gold-Mischkristalle sind auch schwerer zu homogenisieren.

Über die Gleichmäßigkeit der Verteilung beider Molekülarten im Raumgitter ist folgendes zu bemerken. Wenn das Elementarelement des Raumgitters 8 mit je einem Molekül zu besetzende Punkte besitzt, so kann bei den Verhältnissen der *A*- und *B*-Molekülmengen: $\frac{M}{M+N} = \frac{0}{8}, \frac{1}{8}, \frac{2}{8}, \frac{3}{8}, \frac{4}{8}, \frac{5}{8}, \frac{6}{8}, \frac{7}{8}$ und $\frac{8}{8}$ die Verteilung der

A- und *B*-Moleküle im Raumgitter eine besonders regelmäßige sein, da bei diesen, aber eben nur bei diesen Mischungsverhältnissen, in jedem Elementarelement das Mischungsverhältnis dasselbe ist. Bei einem Mischungsverhältnis, welches zwischen jenen Mischungsverhältnissen liegt, unterscheiden sich die Elementarelemente in ihrem molekularen Aufbau voneinander, die Gesamtbesetzung des Raumgitters kann aber noch eine regelmäßige sein. Denn jedes Mischungsverhältnis, welches das Mittel je zweier Mischungsverhältnisse ist, kann durch Aufbau des Raumgitters aus zwei in verschiedener Weise besetzten Elementarelementen hergestellt werden, wobei die Elementarelemente wieder gleichmäßig verteilt werden können. Diese Operation kann man sich weiter fortgesetzt denken. Man kann also die Moleküle aller Mischungsverhältnisse gleichmäßig im Raumgitter verteilen.

Den Kräften, welche auf eine gleichmäßige Molekularverteilung im Raumgitter wirken, arbeitet die Molekularbewegung entgegen. Diese strebt die ungleichmäßige Molekularverteilung isotroper Phasen herzustellen. Das Resultat dieses Kompromisses ist eine Raumgitterbesetzung, die in der Hauptsache eine regelmäßige ist, in der aber beständig Unregelmäßigkeiten entstehen und vergehen. Je größer die Energie der Molekularbewegung und je kleiner die Kräfte der gleichmäßigen Verteilung sind, um so größer wird die Abweichung von der gleichmäßigen Verteilung sein.

Es wird sich bei jeder Temperatur offenbar ein stationärer Zustand ausbilden, der dahin definiert werden kann, daß die Zahl der Moleküle, welche die Stellungen gleichmäßiger Verteilung verlassen, gleich ist der Zahl, welche durch die inneren Kräfte in diese Stellungen zurückgetrieben werden.

Über die Größe dieser Abweichung kann man auf folgendem Wege etwas erfahren. Wenn man aus gewissen Erscheinungen die wirkliche Verteilung der Moleküle im Raumgitter abgeleitet

hat und dieselbe mit der gleichmäßigen Verteilung vergleicht, so würde dieser Vergleich uns eine Vorstellung von dem Betrag der Abweichung von der gleichmäßigen Molekularverteilung geben. Man wird sehen, daß die Abweichung von der gleichmäßigen Verteilung eine überraschend kleine ist, daß also die gleichmäßige Verteilung der Moleküle im Raumgitter eines Mischkristalles wirklich nahezu besteht.

Um uns von der Menge der löslichen *A*-Komponente eines Mischkristalles, die bei der Wirkung eines Lösungsmittels in Lösung geht, eine Vorstellung zu machen, nehmen wir an: 1. eine vollkommen gleichmäßige Verteilung der *A*- und *B*-Moleküle im Raumgitter, dessen Elemente je 8 Moleküle enthalten; 2. daß bei Entfernung der *A*-Moleküle durch ein geeignetes Lösungsmittel das Raumgitter bestehen bleibt, daß also die *B*-Moleküle ihre Stellungen nicht verlassen.

Zwei Mischkristalle verdienen unsere Beachtung in besonderem Maße. Dieselben haben die Mischungsverhältnisse $\frac{M}{M+N} = 0.5$

$$(M = N) \text{ und } \frac{M}{M+N} = \frac{5}{5+3} = 0.625.$$

Im ersten Mischkristall besetzen die *A*- und *B*-Moleküle abwechselnd die Punkte des Raumgitters in den drei Hauptrichtungen desselben. In Fig. 2 sind die *A*-Moleküle durch Kreuze, die *B*-Moleküle durch Kreise bezeichnet. Die abwechselnde Aufeinanderfolge der *A*- und *B*-Moleküle besteht in den drei Hauptrichtungen und in den Diagonalen durch die Ecken der Raumgitterelemente, nicht aber in den Richtungen der Seitendiagonalen der Raumgitterelemente. Bei dieser Verteilung der *A*- und *B*-Moleküle schützen die *B*-Moleküle der Oberflächen des Mischkristalles die unter ihnen liegenden *A*-Moleküle vor der Wirkung des Lösungsmittels, so daß nur die *A*-Moleküle der Oberfläche der Wirkung des Lösungsmittels zugänglich sind. In den Richtungen der Seitendiagonalen sind aber die *A*-Moleküle nicht von *B*-Molekülen gedeckt. Wir machen nun die dritte Annahme: daß das Lösungsmittel die *A*-Moleküle der Oberfläche schnell angreift, die anderen Moleküle der *A*-Reihen aber ungleich langsamer löst. Wir nehmen also an, daß ein Silberatom von Salpetersäure, wenn sie in den Hauptrichtungen des Raumgitters wirkt, mit maximaler, wenn sie in den Richtungen der Seitendiagonalen des Raumgitterelementes wirkt, aber mit minimaler Geschwindig-

keit gelöst wird. Diese Annahme ist notwendig, um die Resistenz der Legierung mit gleichen Molenbrüchen der *A*- und *B*-Moleküle gegenüber der Wirkung des Lösungsmittels zu deuten.

Den Mischkristall mit dem Mischungsverhältnis $\frac{M}{M+N} = \frac{5}{5+3}$ kann man sich aus dem Mischkristall mit dem Mischungsverhältnis

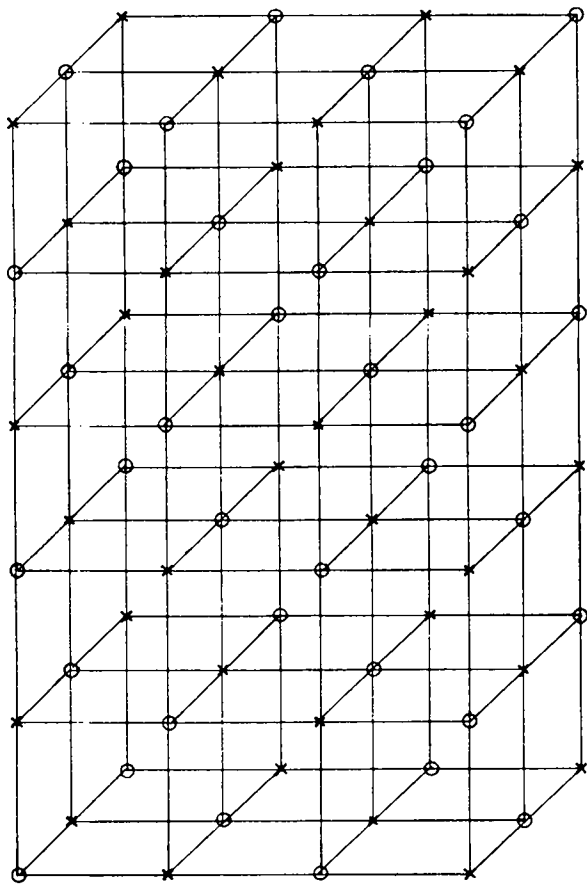


Fig. 2.

$N = M$ durch Ersatz von je einem *B*-Molekül durch ein *A*-Molekül in jedem Elementarelement entstanden denken. Damit die Verteilung beider Molekülarten eine gleichmäßige bleibt, darf dieser Ersatz nicht willkürlich vorgenommen werden, sondern muß in der Weise erfolgen, daß nur die *A*-Moleküle der drei Hauptrichtungen parallelen Punktreihen abwechselnd ersetzt werden. Man

erhält dann das Raumgitter Fig. 3, in dem die Kreuze die *A*- und die Kreise die *B*-Moleküle vorstellen sollen. Auf den stärker ausgezogenen Geraden, welche als die Seiten von Raumgitterelementen mit je acht Elementarelementen zu betrachten sind, finden sich nur noch lösliche *A*-Moleküle. Das Lösungsmittel kann infolgedessen

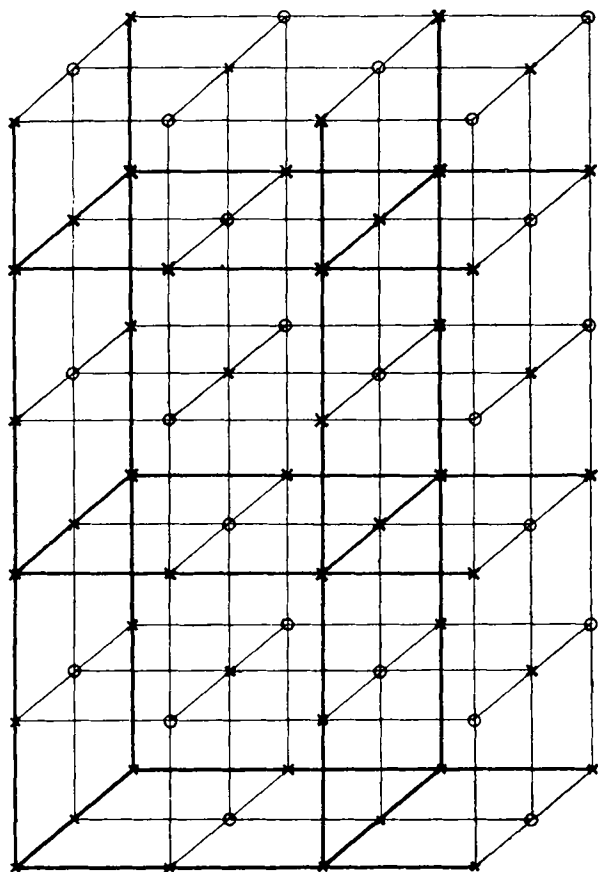


Fig. 3.

diese Reihen von *A*-Molekülen schnell auflösen und wohl auch das zentrale *A*-Molekül.

Während also bei gleichmäßiger Verteilung der *A*- und *B*-Moleküle aus dem Mischkristall mit $\frac{M}{M+N} \approx 0.5$ schnell nur sehr geringe Mengen von *A*-Molekülen, nämlich die aus der Oberflächenschicht, gelöst werden können, werden aus dem Mischkristall mit

$\frac{M}{M+N} = 0.625$ alle A -Moleküle gelöst. Der Quotient α : die gelöste dividiert durch die ursprünglich vorhandene A -Menge, wird also vom Werte 1 bei 0.625 auf einen verschwindenden Betrag bei 0.5 abnehmen.

Die bei der Extraktion mit Salpetersäure verbleibenden Rückstände der Gold-Silber und Gold-Kupferlegierungen.

Es ist bekannt, daß kochende Salpetersäure einer Gold-Silberlegierung mit etwa 25% fast alles Silber entzieht. Dabei behält das extrahierte Stück seine ursprüngliche Gestalt bei, allerdings wird die Festigkeit des Stückes außerordentlich herabgesetzt. Hierauf beruht die bekannte Quartprobe. Merkwürdigerweise liegen über die Zusammensetzung der Rückstände, die beim Behandeln von Gold-Silberlegierungen hinterbleiben, in ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierungen keine Bestimmungen vor. Da die Atomistik über die Zusammensetzung dieser Rückstände in Abhängigkeit von der ursprünglichen Zusammensetzung der Legierungen uns, wie wir gesehen haben, recht bestimmte Vorstellungen zu machen gestattet, so hatte eine diesbezügliche Untersuchung ein besonderes Interesse. Untersucht wurden sowohl die Gold-Silber- als auch die Gold-Kupferlegierungen, welche sich, wie zu erwarten war, ganz analog verhalten sollten.

Der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt, vormalis Rößler in Frankfurt am Main bin ich für die Überlassung der betreffenden Legierungen und die Angabe ihres Goldgehaltes zu Dank verpflichtet.

Die Legierungen wurden in Form von kleinen Plättchen ($2 \times 4 \times 0.01$ cm), nachdem sie sorgfältig gereinigt waren, mit Salpetersäure von 1.3 spez. Gewicht bestimmte Zeiten in meterlangen Glasröhren, die wie Rückflußkühler wirkten, gekocht. Darauf wurde mit Wasser ausgewaschen, im Vakuum über P_2O_5 bei 18° getrocknet und durch die Änderung des Gewichtes die gelöste Silber- bzw. Kupfermenge festgestellt. Die Plättchen wurden sowohl im „harten“ Zustande, wie sie aus der Walze kamen, als auch im „weichen“ Zustande, nachdem sie längere Zeit gegläht waren, extrahiert.

Außerdem wurde von der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt eine Versuchsreihe in der Art durchgeführt, daß die Legie-

rungen kürzere Zeit extrahiert und nach jeder Extraktion gegläht wurden.

Die Menge des gelösten Silbers hängt ab von der Zeit der Einwirkung, von der Konzentration der wirkenden Salpetersäure, von den Dimensionen und dem Zustande der Legierungen.

Vergleicht man den Einfluß der Extraktionsdauer auf die Menge des gelösten Silbers — die Säurekonzentration und die Temperatur der Einwirkung darf man als unverändert betrachten —, so sieht man, daß bei der zweiten Extraktion die in derselben Zeit gelöste Silbermenge größer ist als die bei den auf sie folgenden Extraktionen. Die bei den dritten und den ihr folgenden Extraktionen gelösten Silbermengen sind angenähert proportional der Extraktionsdauer. Es gilt das für die Legierungen mit

$\frac{M}{M+N} = 0.5$ bis 0.6 Silber, bei den silberreicheren Legierungen ist die Menge des nach der ersten Extraktion zurückgebliebenen Silbers schon sehr klein, so daß über die Änderungen dieses geringen Silbergehaltes schwerer zu urteilen ist.

Jedenfalls lehren diese Versuche, daß bei der Silberextraktion zwei Reaktionen: eine schneller verlaufende und eine viel langsamere, nebeneinander sich abspielen. Die Geschwindigkeit der schnell verlaufenden Reaktion nimmt mit abnehmendem Silbergehalt in der Legierung ab, bei der langsam verlaufenden Reaktion ändert sich aber die Geschwindigkeit der Silberauflösung bei derselben Legierung nur wenig mit der noch vorhandenen Silbermenge. Im Diagramm, Fig. 4, ist der Quotient: $\frac{\text{gelöste Silbermenge}}{\text{urprüngliche Silbermenge}} = \alpha$ in

Abhängigkeit von der Molekularkonzentration des Silbers $\frac{M}{M+N}$ dargestellt. Bei vollständig gleichmäßiger Verteilung der Silber- und Gold-Moleküle im Raumgitter sollte der Quotient α bei Änderung der Molekularkonzentration sich auf der gebrochenen Linie $abcd$ ändern, er ändert sich aber bei 15.5stündiger Extraktionsdauer auf der Kurve $aehd$, die sich der gebrochenen Linie $abcd$ ziemlich nahe anschmiegt. Bei Vergrößerung der Extraktionsdauer rückt die α -Kurve nach rechts und stellt sich dabei auf. (Kurven für die Extraktionsdauer 27.5 und 40.5 Stunden.) Mit wachsender Extraktionsdauer wird also den Legierungen infolge von langsam verlaufenden Reaktionen immer mehr und mehr Silber entzogen. Es existiert aber eine α -Grenzkurve, die dadurch definiert ist, daß

den Legierungen das durch die schnell verlaufende Reaktion entziehbare Silber gerade entzogen ist. (Siehe auch die Versuche der Tabelle 3.) Die Koordinaten dieser Kurve findet man angenähert, indem man von den Ordinaten der α -Kurve für 15.5stündige Extraktion die Änderung der α -Werte für eine weitere Extraktionsdauer von 15.5 Stunden abzieht. Die so erhaltenen Koordinaten ergeben die α -Grenzkurve: αg .

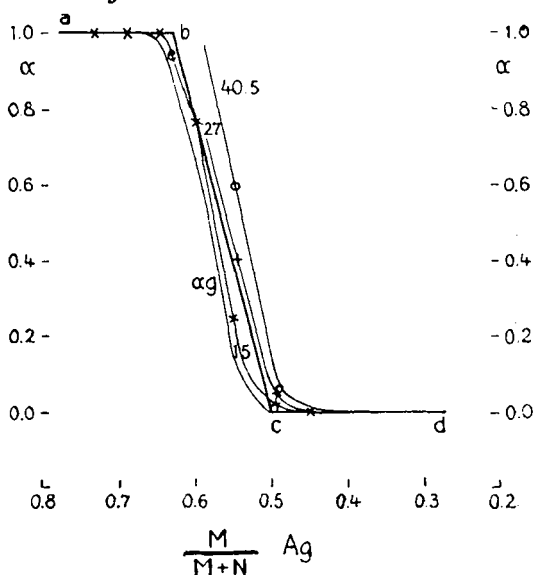


Fig. 4.

Auf die Lage der α -Grenzkurve ist der Zustand der Legierungen von Einfluß. Durch Glühen der Legierungen wird die α -Grenzkurve nach höheren Silberkonzentrationen hin verschoben, den Legierungen wird um so weniger Silber entzogen, je länger sie gegläht wurden. Durch Glühen werden also die Silber-Gold-Legierungen edler. Vergleicht man die α -Werte nach 9.5stündiger Extraktion derselben Legierungen, wenn sie nicht gegläht und wenn sie 41 Stunden lang gegläht waren, so findet man:

Gewichtsprocente Ag	ungeglüht α	41 Stunden gegläht α
44.9	0.218	0.076
39.9	0.041	0.015
34.9	0.0010	0.00046

Die Lösungsgeschwindigkeit des Silbers der ungeglühten ist also erheblich größer als die der geglähten Legierungen. Beim Glühen

ändert sich aber die Struktur; die Fluidalstruktur der „harten“ gewalzten Plättchen verwandelt sich in die grob kristallinische der „weichen“ Plättchen. Aber auch nachdem diese Veränderung stattgefunden hat, ist der Unterschied noch deutlich wahrnehmbar, obwohl die geätzten Oberflächen der 41 und 111 Stunden geglühten Plättchen im wesentlichen dasselbe Ätzbild zeigen. Bei 28stündiger Extraktion ergaben sich folgende α -Werte:

Legierung mit	41 Stunden geglüht α	111 Stunden geglüht α
34.9% Ag	0.0090	0.0069

Bei der Deutung der Abnahme der Lösungsgeschwindigkeit infolge von Glühen der Legierungen sind folgende Dinge zu berücksichtigen:

1. Die Bildung von Schichtkristallen bei der Kristallisation der Legierungen. Dem Zustandsdiagramm der Silber-Gold-Legierungen entsprechend müssen die zuerst gebildeten Schichten der Silber-Gold-Mischkristalle goldreicher sein als die folgenden Schichten. Beim Walzen der Legierungen würden diese Schichten verschiedener Zusammensetzung sich regellos verteilen. Beim Glühen der Legierungen würden sich die Unterschiede ausgleichen und die Legierung würde edler erscheinen.

2. Der Übergang der Fluidalstruktur der „harten“ in die gröbere kristallinische Struktur der „weichen“ Legierungen kann wegen Verschwindens von Gleitebenen und wegen Umorientierung der Kristallite die Lösungsgeschwindigkeit verkleinern.¹

3. Beim Vorgang der Kristallisation verteilen sich die in der Schmelze ungleichmäßig verteilten Silber- und Gold-Moleküle möglichst gleichmäßig im Raumgitter. Es wäre aber sehr wohl möglich, daß je schneller die Kristallisation verläuft, um so mehr sich die Molekülverteilung im Mischkristall von der stabilsten gleichmäßigen Verteilung unterscheidet. Je gleichmäßiger die Verteilung der Ag- und Au-Moleküle wird, um so mehr sind die Ag-Moleküle durch die Au-Moleküle vor der Wirkung der Säure geschützt, und je länger die Legierungen einer höheren Temperatur, bei der die Diffusionsgeschwindigkeit höhere Werte hat, ausgesetzt werden, um so edler können sie werden.

Das hier mitgeteilte Beobachtungsmaterial reicht noch nicht hin, um die Wirkungen jener drei Ursachen auf die Lösungsgeschwindig-

¹ Lehrbuch der Metallographie von G. TAMMANN S. 128—130.

keit des Silbers aus den Ag-Au-Legierungen zu trennen, doch scheint es sehr wahrscheinlich, daß auch die dritte Ursache die Lösungsgeschwindigkeit merklich beeinflußt.

Auffallend ist es, daß bei den goldreichsten Legierungen, sowohl den Silber- als auch den Kupfer-Legierungen, die Menge des Gelösten nicht, wie zu erwarten wäre, abnimmt. Eine geringe Löslichkeit des Goldes würde dahin wirken, daß Mengen, die von der Zusammensetzung der Legierung unabhängig sind, gelöst werden.

Tabelle 1.

Gold-Silber-Legierungen in „hartem“ Zustande.

Zusammensetzung der ursprünglichen Legierungen Silbergehalt in Gew.-%	$\frac{M}{M+N}$	Ursprüngliches Gewicht der Plättchen in g	Gesamte Kochdauer % in Stunden	Gewicht nach zuständigem Kochen in 1.3 sp. HNO ₃	Gelöste Silber- menge in Pro- zenten des ursprünglichen Gewichts der Legierungen	α gelöste Silber- menge dividiert durch die ursprüngliche
59.96	0.7324	1.9143	9.5	0.7686	59.85	1.00
54.93	0.6902	2.3296	9.5	1.0583	54.57	0.99
			15.5	1.0511	54.88	1.00
50.00	0.6464	2.4014	9.5	1.2245	49.01	0.98
			15.5	1.2105	49.59	0.99
44.92	0.5985	2.2906	9.5	2.0661	9.80	0.22
			15.5	1.5034	34.37	0.77
39.88	0.5480	2.2441	9.5	2.2076	1.63	0.04
			15.5	2.0263	9.71	0.24
			27.5	1.8875	15.89	0.40
			40.5	1.7090	23.84	0.60
34.94	0.4954	2.4844	9.5	2.4835	0.04	0.001
			15.5	2.4586	1.04	0.030
			27.5	2.4489	1.43	0.041
			40.5	2.4315	2.13	0.061
24.94	0.3779	1.3956	10	1.3849	0.82	0.033
19.92	0.3126	1.5079	10	1.4989	0.60	0.030
10.00	0.1688	1.5373	10	1.5260	0.74	0.074

Zu den Versuchen der Tab. 4 ist zu bemerken, daß das Glühen der Legierungen behufs Trocknen derselben vor der Wägung einen merklichen, wenn auch nicht sehr erheblichen Einfluß auf die gelösten Silbermengen im Vergleich zu den Versuchen, bei denen bei Zimmertemperatur getrocknet wurde, ausübt. Bei den Legierungen mit weniger als 52.5% Au wird durchs Glühen die gelöste Silbermenge verringert und bei den Legierungen mit mehr als 52.5% Au vergrößert. Die Verringerung ist offenbar auf Diffusion und Bildung

Tabelle 2.

Gold-Silberlegierungen in „weichem“ Zustande.

41 Stunden bei 820° gegläht.

Zusammensetzung der ursprünglichen Legierungen Silbergehalt in Gew.-%	$\frac{M}{M+N}$	Ursprüngliches Gewicht der Plättchen in g	Gesamte Kochdauer % in Stunden	Gewicht nach % stündigem Kochen in 1.3 sp. HNO ₃	Gelöste Silber- menge in Pro- zenten des ursprünglichen Gewichts der Legierungen	α gelöste Silber- menge dividiert durch die ursprüngliche
59.96	0.7324	1.9043	9.5	0.7588	60.15	1.00
54.93	0.6902	2.2256	9.5	1.0020	54.98	1.00
50.00	0.6464	2.4190	9.5	1.2262	49.43	0.99
44.92	0.5985	2.2184	9.5	2.1431	3.39	0.076
			15.5	1.7182	22.55	0.50
39.88	0.5480	2.3401	9.5	2.3265	0.58	0.015
			15.5	2.2966	1.86	0.047
			27.5	2.1863	6.57	0.16
			40.5	2.0499	12.40	0.31
34.94	0.4954	2.5035	9.5	2.5031	0.02	0.0005
			15.5	2.4987	0.19	0.0055
			27.5	2.4956	0.32	0.0090
			40.5	2.4776	1.04	0.030
24.94	0.3779	1.4396	9.5	1.4370	0.18	0.0072
19.92	0.3126	1.5724	9.5	1.5700	0.15	0.0077
10.00	0.1688	1.4968	9.5	1.4924	0.29	0.0294

Tabelle 3.

Gold-Silberlegierungen in „weichem“ Zustande.

111 Stunden bei 820° gegläht.

Zusammensetzung der ursprünglichen Legierungen Silbergehalt in Gew.-%	$\frac{M}{M+N}$	Ursprüngliches Gewicht der Plättchen in g	Gesamte Kochdauer % in Stunden	Gewicht nach % stündigem Kochen in 1.3 sp. HNO ₃	Gelöste Silber- menge in Pro- zenten des ursprünglichen Gewichts der Legierungen	α gelöste Silber- menge dividiert durch die ursprüngliche
59.96	0.7324	1.9040	28	0.7599	60.09	1.00
54.93	0.6902	2.3532	28	1.0621	54.87	1.00
50.00	0.6464	2.4256	28	1.2200	49.70	0.99
44.92	0.5985	2.2489	28	1.2556	44.17	0.98
39.88	0.5480	2.1699	38	1.7865	17.67	0.44
34.94	0.4954	2.4342	28	2.4283	0.2418	0.0069

Tabelle 4.

Versuche der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt in Frankfurt a/M.
Gold-Silberlegierungen im „hartem“ Zustande mit HNO_3 (spez. Gew. 1.30) extrahiert, gewaschen, geglüht bei 600° und gewogen. Die erste Extraktion dauerte jedesmal $\frac{3}{4}$ Stunden und alle darauf folgenden 5 Stunden.

Gew.- % Ag	$\frac{M}{M+N}$	Gewicht der Plättchen in g	Gewicht- abnahme	α gelöste Silber- menge dividiert durch die ursprüngliche	In 5 Std. gelöste Silber- menge in 0.1 mg, wenn die Extraktion z. Schluß sehr langs. vor sich geht
60	0.733	0.6345	0.3794 0.0003 0.0000	0.9972	
55	0.691	0.6915	0.2949 0.0685 0.0023 0.0020 0.0005 0.0000		
50	0.646	0.8151	0.1225 0.1841 0.0053	0.765	{ 24, 26, 24, 21, 26, 37, 27 37, 22, 32, 27, 31, 27, 29..
45	0.599	0.6145	0.0241 0.0768 0.0318 0.0066		
40	0.549	0.8240	0.0055 0.0219 0.0306 0.0014 0.0003 0.0000	0.098	{ 31, 34, 23, 31, 31, 27, 18 15, 20, 13, 15, 13, 16, 30..
35	0.496	0.7775	0.0015 0.0003 0.0000	0.0065	

von Au-reicheren Legierungsschichten während des Glühens zurückzuführen. Der Grund der Vergrößerung kann nicht so sicher angegeben werden. Vielleicht werden beim starken durch das Glühen bewirkten Schrumpfen der porös gewordenen Plättchen tiefer liegende Schichten der Säurewirkung zugänglich. Die verkleinernden und vergrößernden Wirkungen des Glühens kompensieren sich bei der Legierung mit 52.5 % Au.

In den Tabellen 5 und 6 sind für die Kupfer-Gold-Legierungen die Resultate einer ganz analogen Untersuchung, wie sie für die Silber-Gold-Legierungen durchgeführt wurde, zusammengestellt.

Die Theorie fordert für die Kupfer-Gold-Legierungen dieselbe Abhängigkeit der α -Linie von dem Molenbruch des Kupfers, den

Tabelle 5.

Gold-Kupferlegierungen in „hartem“ Zustande.

Zusammensetzung der ursprünglichen Legierungen		Ursprüngliches Gewicht der Plättchen in g	Gesamte Kochdauer α in Stunden	Gewicht nach α stündigem Kochen in 1.3 sp. HNO_3	Gelöste Kupfer- menge in Pro- zenten des ur- sprünglichen Gewichts der Legierungen	α gelöste Kupfer- menge dividiert durch die ursprüngliche
Kupfergehalt in	Gew.-%					
	$\frac{M}{M+N}$					
60.12	0.8238	1.4386	10	0.5753	60.01	1.00
55.04	0.7916	1.2582	10	0.5685	54.82	1.00
50.12	0.7571	1.5108	10	0.7577	49.85	0.99
45.14	0.7185	1.4049	10	0.7748	44.85	0.99
39.96	0.6737	1.7476	10	1.0544	39.67	0.99
35.24	0.6280	1.6546	10	1.1061	33.15	0.94
30.00	0.5707	2.1269	10	1.8407	13.46	0.60
21.00	0.4520	2.1965	10	2.1833	0.449	0.029
10.14	0.2593	1.8935	10	1.8906	0.153	0.015

Tabelle 6.

Gold-Kupferlegierungen in „weichem“ Zustande.

49 Stunden bei 700° geglüht.

Zusammensetzung der ursprünglichen Legierungen		Ursprüngliches Gewicht in g	Gesamte Kochdauer α in Stunden	Gewicht nach α stündigem Kochen in 1.3 sp. HNO_3	Gelöste Kupfer- menge in Pro- zenten des ur- sprünglichen Gewichts der Legierungen	α gelöste Kupfer- menge dividiert durch die ursprüngliche
Kupfergehalt in	Gew.-%					
	$\frac{M}{M+N}$					
60.12	0.8238	1.3208	13	0.5253	60.23	1.00
55.04	0.7916	1.3619	13	0.6083	55.33	1.01
50.12	0.7571	1.6748	13	0.8433	49.65	0.99
45.14	0.7185	1.3433	13	0.7418	44.80	0.99
39.96	0.6737	1.6836	13	1.0920	35.14	0.88
35.24	0.6280	1.6547	13	1.2810	22.58	0.64
30.00	0.5707	2.0699	13	2.0357	1.65	0.055
21.00	0.4520	2.1690	13	2.1632	0.27	0.013
10.14	0.2593	1.8468	13	1.8418	0.27	0.027

sie für die Silber-Gold-Legierungen angibt. Die Erfahrung bestätigt diese Forderung. In Fig. 5 fällt die „berechnete“ Linie, die mit der für die Ag-Au-Legierungen identisch ist, in der Tat mit der durch Kreise bezeichneten α -Linie der 49 Stunden geglühten und 13 Stunden extrahierten Kupfer-Gold-Legierungen nahe zusammen.

Vergleich der Beobachtungen mit der Theorie.

Die Beobachtungen weisen darauf hin, daß bei der Wirkung von Salpetersäure auf die aus Mischkristallen bestehenden Ag-Au-

und Cu-Au-Legierungen eine relativ schnelle und eine viel langsamere verlaufende Reaktion sich vollziehen. Bei einer Extraktionsdauer von 9.5 Stunden ist die erste Reaktion noch nicht ganz beendet, wohl aber, wenn dieselbe 28 Stunden beträgt. Dementsprechend ist zu erwarten, daß die Grenzkurve $\alpha = f\left(\frac{M}{M+N}\right)$, welche die Abhängigkeit der durch die erste Reaktion gelösten

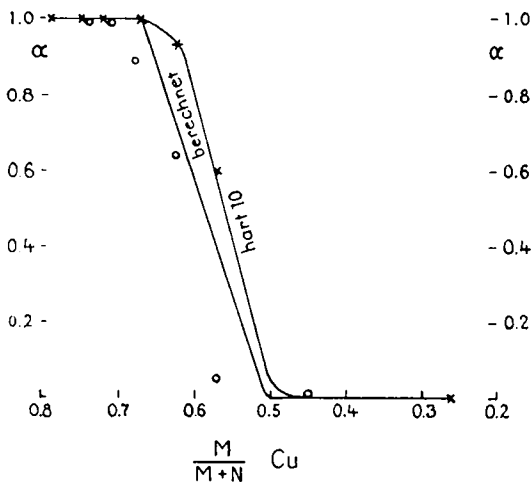


Fig. 5.

Silbermengen dividiert durch die ursprünglich vorhandenen von der molekularen Zusammensetzung angibt, zwischen die beiden α -Kurven für 9.5 und 28 Stunden Extraktionsdauer fallen wird. Es sollte also die so definierte Grenzkurve $\alpha = f\left(\frac{M}{M+N}\right)$ zwischen die beiden Kurven „weich 28“ und „weich 9.5“ Fig. 6 fallen.

Andererseits wurde gezeigt, daß unter den Annahmen gleichmäßiger Verteilung der beiden Molekülarten in einem kubischen Raumgitter und der Wirkungslosigkeit der Salpetersäure auf die in den Seiten-Diagonalen der Raumgitterelemente stehenden Silberatome den Legierungen mit dem Molenbruch größer als 0.625 alles Silber entzogen werden muß, während den Legierungen mit dem Molenbruch kleiner als 0.5 fast gar kein Silber entzogen werden kann. Den Legierungen, deren Molenbrüche zwischen 0.625 und 0.5 Ag liegen, sollten Silbermengen entzogen werden, welche proportional der Änderung des Molenbruches sind.

Die Forderung trifft auch zu. Die Linie $\alpha = f\left(\frac{M}{M+N}\right)$, welche die Theorie fordert, fällt mit der Grenzkurve $\alpha = f\left(\frac{M}{M+N}\right)$ bei $\frac{M}{M+N}$ Werten > 0.625 und < 0.5 zusammen und zwischen 0.625 und 0.5 fällt die berechnete Linie zwischen die Kurven „weich 9.5“ und „weich 28“ (Fig. 6).

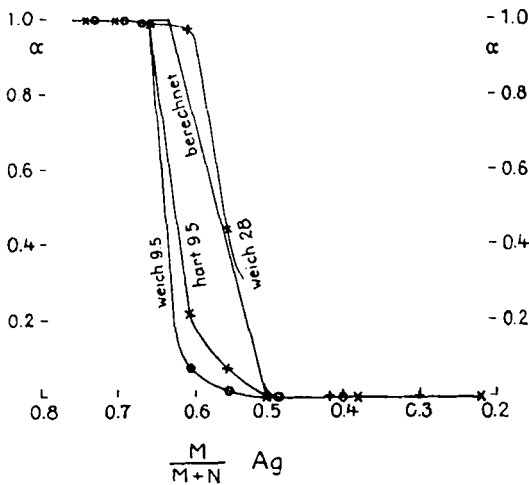


Fig. 6.

Man darf also sagen, daß die Grenzkurve, deren Lage zwischen $\frac{M}{M+N} = 0.625$ und 0.5 nicht ganz genau bekannt ist, von der berechneten α -Linie nur wenig abweichen kann. Die Differenzen der Ordinaten der berechneten Linie und der Grenzkurve würden auf Abweichungen der wirklichen Molekularverteilung von der vollkommen gleichmäßigen zurückzuführen sein.

Die Erfahrung bestätigt also vor allem die auch sonst wahrscheinlich gemachte Annahme einer fast gleichmäßigen Verteilung zweier Moleküllarten in demselben Raumgitter. Auch lehrt sie, daß die Funktion $\alpha = f\left(\frac{M}{M+N}\right)$ von der Natur des löslichen Metalles nahezu unabhängig ist, wenn nur das Raumgitter dasselbe ist. Ferner lehrt sie, wie angenommen wurde, daß die lösende Wirkung der Salpetersäure auf die anisotropen Ag- und Cu-Atome in den Hauptrichtungen des Raumgitters viel schneller vor sich

geht als in den Richtungen der Seiten-Diagonalen der Raumgitterelemente.

Die Lösungsgeschwindigkeit eines anisotropen Moleküls hat also in gewissen Richtungen sehr ausgeprägte Maxima.

In der Resistenz gegenüber einem Lösungsmittel, welches die eine Molekülart aus einer Mischung löst, die andere aber intakt

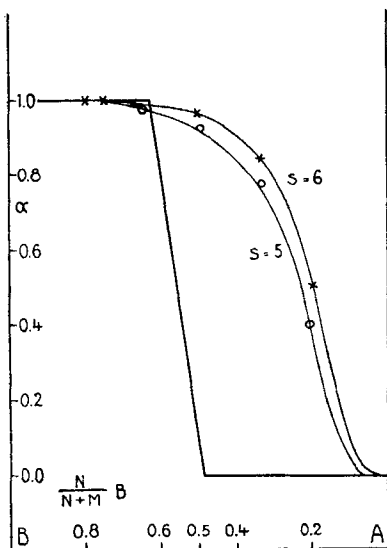


Fig. 7.

läßt, besteht für den isotropen und anisotropen Zustand ein großer Unterschied, den Fig. 7 zur Anschauung bringt. Sie gibt die α -Werte, die gelösten Mengen der löslichen Molekülart bezogen auf ihre Menge in der Mischung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung wieder, und zwar die von der Theorie geforderten α -Werte, mit denen die wirklich gefundenen nahe übereinstimmen.

Die gebrochene Linie bezieht sich auf die anisotropen Mischungen, die beiden Kurven $s=5$ und $s=6$ auf isotope Mischungen. Die Kurven stellen die α -Werte für die Fälle dar, daß 1 B -Molekül durch 4 A - bzw. 5 A -Moleküle vor der Wirkung des Lösungsmittels geschützt wird.

Während eine anisotrope Mischung mit gleicher Zahl von A - und B -Molekülen vom Lösungsmittel fast gar nicht angegriffen wird, hinterläßt die isotope Mischung einen recht B -armen Rückstand.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Oktober 1914.