

halten bleibt, und vor allen der teure und durch hohe Frachten belastete Bauxit als Rohmaterial verwendet werden wird. Eine wirkliche Konkurrenz für Portlandzement wird er nur dort darstellen, wo von dem betreffenden Bauwerk große Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse gefordert wird, sowie eventuell im Schachtbau beim Gefrierverfahren, weil seine Erhärtung bei Temperaturen unter 0° möglich ist. Er erwärmt sich nämlich während des Abbindevorganges derart, daß er die Temperatur des Mörtels (besonders des Anmachewassers) bis zur Bindefähigkeit erhöht. Für alle anderen Verwendungszwecke ist er gegenwärtig noch viel zu teuer in der Fabrikation und für normale Bauten werden bereits durch den hochwertigen Portlandzement derart kurze Schalfristen erreicht, daß dieselben durch die Praxis ebenso wenig ausgenützt werden können, wie diejenigen des Tonerdezementes. Auch für die Betonierung bei niedrigen Temperaturen und bei Eintritt von Frösten während der Schalzeit kommt er nur dann in Frage, wenn es sich um äußerst knappe Zeiträume handelt, weil, wie Versuche erwiesen haben<sup>22)</sup>, auch der hochwertige Portlandzement bei niedrigen Temperaturen schon genügende Erhäftungsfähigkeit aufweist, um Fröste während der Schalzeit ohne wesentliche Verlängerung der Bauzeit überdauern zu können. Er versagt selbstverständlich bei Temperaturen unter 0°, wo der Tonerdezement infolge seiner starken Erwärmung während des Bindeprozesses noch verwendungsfähig bleibt.

[A. 185.]

## Über Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß und über eine neue Form des Massenwirkungsgesetzes<sup>1)</sup>.

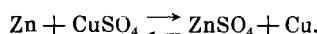
Von RICHARD LORENZ, Frankfurt a. M.

(Eingeg. 17./10. 1925.)

Gleichgewichtssysteme, die auf Wechselwirkung anorganischer Stoffe beruhen, können, wenn Metalle und Elektrolyte daran beteiligt sind, vielfach außer auf chemischem Wege auch elektromotorisch z. B. in Gestalt von Daniellketten betrachtet werden. Dem gewöhnlichen Daniellelement



liegt die Reaktion zugrunde



Charakteristisch für eine Reaktion, wie die hier erwähnte, sind folgende Momente: Die Triebkraft hängt von der Stellung der beiden Metalle (in reinem Zustande) in der Spannungsreihe ab<sup>2)</sup>. Auch bei noch so langer Dauer der Betätigung eines Daniellelements ist die elektromotorische Differenz zwischen reinem Zink und reinem Kupfer vorhanden. Es ändern sich wohl die Konzentrationen der Salze, nicht aber diejenigen der Metalle. Ferner ist ein „neutrales, indifferentes“ Lösungsmittel (z. B. Wasser) vorhanden. Es ist also bei solchen Systemen beispielsweise der Fall möglich, und realisierbar, daß beide Salze in ganz verdünntem oder beide in ganz konzentriertem Zustand vorhanden sein können.

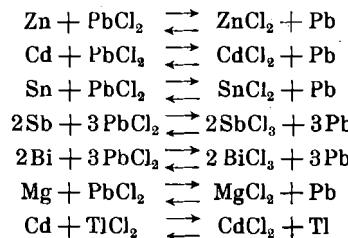
<sup>22)</sup> Geßner, Ingenieurzeitschrift Teplitz 1924, Beton u. Eisen 1925, Nr. 10.

<sup>1)</sup> Über dies Thema hatte ich zur Nürnberger Versammlung einen Vortrag angemeldet. Zu meinem Bedauern war ich verhindert zu erscheinen. Ich bringe daher den Inhalt meines Vortrages hier zum Abdruck.

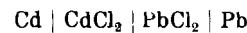
<sup>2)</sup> Wie dies ja in der Formel von Nernst zum Ausdruck kommt. Vgl. auch Nernst und Ogg, bei A. Ogg, Z. phys. Ch. 27, 285 [1898].

Es ist nun wichtig, sich die Unterschiede klarzumachen, welche gegenüber den soeben erwähnten Beispielen jene in den letzten Jahren in meinem Laboratorium studierten Systeme aufweisen, in denen sich Gleichgewichte zwischen geschmolzenen Salzen und geschmolzenen Metallen auswirken.

Folgende Gleichgewichte sind bisher untersucht worden<sup>3)</sup>:



Bei diesen Reaktionen lösen sich die beiden Salze im Schmelzflusse ineinander auf, ebenso die beiden Metalle. Es werden zwei Phasen gebildet: über den beiden flüssigen Metallen (Metallphase) lagert die flüssige Salzphase. Versetzt man beispielsweise reines, geschmolzenes Bleichlorid mit reinem metallischen Cadmium (ebenfalls im Schmelzfluß) so wird im Augenblick des Beginnes einer Reaktion das ausgeschiedene Blei sofort vom Cadmium aufgenommen, während ebenso das gebildete Cadmiumchlorid in das Bleichlorid geht. Sämtliche reagierenden und entstehenden Stoffe unterliegen also in diesen Fällen Konzentrationsänderungen durch gegenseitige Vermischung. Eine Daniellkette von der Form



ist nicht der Ausdruck für den sich hier abspielenden Reaktionsmechanismus.

Bei der Erforschung der soeben erwähnten Gleichgewichte handelt es sich um eines der ältesten Probleme der Chemie und Metallurgie, nämlich um die Frage der Zusammenhänge zwischen Metall und Schlacke bei den Schmelzoperationen in Tiegeln oder Öfen. Die Metallphase ist der „Regulus“, die Salzphase die Schlacke. Schlacken (z. B. Silicate), sind ja auch geschmolzene Salze.

Es ist von größter Wichtigkeit, daß es gelungen ist, derartige Fälle auch theoretisch<sup>4)</sup> zu beherrschen. Dies war möglich durch die Aufstellung einer neuen Form des Massenwirkungsgesetzes, welches die Eigenschaft hat, auf „kondensierte“ (konzentrierte) und mehrphasige Systeme (Gebilde in Schichten) anwendbar zu sein. Die „gewöhnliche“ einfache Form dieses Gesetzes kann auf solche nicht angewendet werden.

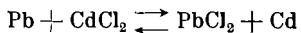
Bevor diese Theorie zur Erörterung kommt, soll in Kürze dargelegt werden, wie sich die experimentelle Erforschung solcher Gleichgewichte gestaltet.

Man bestimmt sie in der Weise, daß die reagierenden Stoffe, z. B. Bleichlorid und metallisches Cadmium, in Röhrchen eingeschlossen und bei der Temperatur des Gleichgewichtes bis zur Einstellung desselben geschüttelt, dann abgeschreckt und schließlich die vorhandenen Stoffe analysiert werden.

<sup>3)</sup> R. Lorenz und W. Reinders, Z. anorg. Ch. 25, 126 [1920]. R. Lorenz, W. Fraenkel und J. Silberstein, Z. anorg. u. allgem. Ch. 131, 247 [1923]; 137, 204 [1924]. Eine weitere Arbeit von R. Lorenz, W. Fraenkel und M. Ganz befindet sich im Erscheinen.

<sup>4)</sup> R. Lorenz, Z. anorg. u. allgem. Ch. 138, 285 [1924]; Z. Elektroch. 30, 371 [1924]. J. J. v. Laar und R. Lorenz, Über die Ableitung der Grundgleichungen zum Massenwirkungsgesetz für kondensierte und heterogene Systeme. Z. anorg. u. allgem. Ch. 146, 239 [1925]; ferner dieselben, Z. anorg. u. allgem. Ch. 146, 42 [1925].

In Tabelle 1 sind die solcherart gewonnenen Werte für das Gleichgewicht

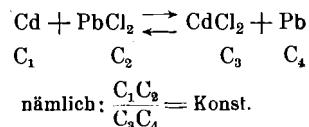


verzeichnet. Die angegebenen Zahlen bedeuten Molenprozente (oder Atomprozente). Sie sind durch graphischen Ausgleich der Originalbeobachtungen gewonnen. In Fig. 1 ist die solcherart gefundene Kurve mit B bezeichnet eingetragen. Die Abszisse bedeutet Molen-

mit den Schmelzdiagrammen der Mischungen, welche die Phasen bilden, herausgestellt hat, ferner ein Zusammenhang mit den Oberflächenspannungen zwischen Metallphase und Salzphase und damit ein Zusammenhang mit der Metallnebelbildung an dieser Stelle. Dies sind alles Zusammenhänge, welche wichtig sind für die Erkenntnis der Natur derartiger Gleichgewichte.

Es möge nun eine kurze Darlegung der Theorie erfolgen.

Da bei diesen Gleichgewichten von einem neutralen an den Reaktionen unbeteiligten Lösungsmittel im allgemeinen nicht die Rede ist, vielmehr nur reine Stoffe und deren Mischungen in Frage kommen, so war es nicht verwunderlich, das Massenwirkungsgesetz etwa in der Form



nicht „erfüllt“ zu finden. Dieses Gesetz ist ja, wie die Thermodynamik lehrt, nur für den Fall gültig, daß sich die reagierenden und entstehenden Stoffe im idealen Gaszustande befinden<sup>5)</sup>. Für nicht ideale Systeme gelingt es ein neues Massenwirkungsgesetz abzuleiten durch eine Anwendung der Lehre vom thermodynamischen Potential. Das neue Gesetz hat die Gestalt

$$\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{x} = K e^u$$

Hierin ist K die Konstante des neuen Massenwirkungsgesetzes. x, 1-x, y, 1-y bedeuten die Molenbrüche der reagierenden und entstehenden Stoffe in den beiden Phasen, und ferner ist

$$u = \frac{a}{RT} \frac{x^2 - \frac{(1-x)^2}{1+r}}{(1+rx)^2} - \frac{a'}{RT} \cdot \frac{y^2 - \frac{(1-y)^2}{1+r'}}{(1+r'y)^2}$$

In diesem scheinbar komplizierten Ausdruck sind a, a', r, r' Konstanten, die mit der Funktion a und b der bekannten van der Waalschen Gleichung

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

in Beziehung stehen. Die Beziehung von a zu den Funktionen a und b ist etwas kompliziert, so daß man (bis auf weiteres) a und a' aus den Beobachtungen ermitteln muß. Hingegen ist die Bedeutung der Konstanten r und r' so einfach, daß man diese Größen a priori aus den Volumen der das Gleichgewicht bildenden Schmelzflüsse berechnen kann. Es ist nämlich

$$r = \frac{v_2 - v_1}{v_1} \quad r' = \frac{v_4 - v_3}{v_3}$$

Das neue Massenwirkungsgesetz stellt somit eine Gleichung mit nur drei unbekannten Konstanten a, a' und K dar, die man aus je drei Beobachtungen der Gleichgewichtsreihe (z. B. Kurve B, Fig. 1) berechnen kann.

<sup>5)</sup> Obgleich es nicht an wiederholten Hinweisen darüber fehlt, scheinen diese nicht immer genug gewürdig zu werden. Es tauchen daher immer wieder Versuche auf, das ideale Massenwirkungsgesetz doch auf solche Systeme anzuwenden, für die es unmöglich passen kann. Derartige Versuche bedeuten eine unnötige Energievergeudung an Arbeitskraft und Zeit und sind überdies geeignet, den wahren wissenschaftlichen Fortschritt aufzuhalten.

Tabelle 1.

	Pb x	Cd 1-x	PbCl <sub>2</sub> y	CdCl <sub>2</sub> 1-y	C	log <sup>10</sup> K
1	0,739	0,261	0,025	0,975	110,87	2,28
2	0,760	0,240	0,035	0,965	87,40	2,24
3	0,780	0,220	0,050	0,950	67,45	2,16
4	0,799	0,201	0,068	0,932	54,57	2,10
5	0,820	0,180	0,080	0,920	52,44	2,14
6	0,840	0,160	0,100	0,900	47,25	2,21
7	0,860	0,140	0,125	0,875	42,98	2,07
8	0,875	0,125	0,152	0,848	38,99	2,08
9	0,900	0,100	0,200	0,800	36,00	2,10
10	0,910	0,090	0,225	0,775	34,78	2,10
11	0,920	0,080	0,250	0,750	34,50	2,13
12	0,934	0,066	0,300	0,700	32,97	2,14
13	0,957	0,044	0,450	0,550	27,15	2,14
14	0,967	0,034	0,550	0,450	24,03	2,11
15	0,975	0,025	0,650	0,350	20,98	2,13
16	0,981	0,019	0,750	0,250	17,48	2,07
17	0,986	0,015	0,850	0,150	11,56	1,98

prozente PbCl<sub>2</sub> und CdCl<sub>2</sub>, die Ordinate die im Gleichgewicht zugehörigen Atomprozente Pb und Cd. Das Gleichgewicht, zu welchem man gelangt, wenn vorstehender Gleichung zufolge äquivalente Mengen der reagierenden Stoffe angewendet werden, liegt auf der Kurve an der Stelle, wo sich der Buchstabe B befindet. Die A-Kurve und die untere Kurve auf der Figur stellen die Verschiebungen

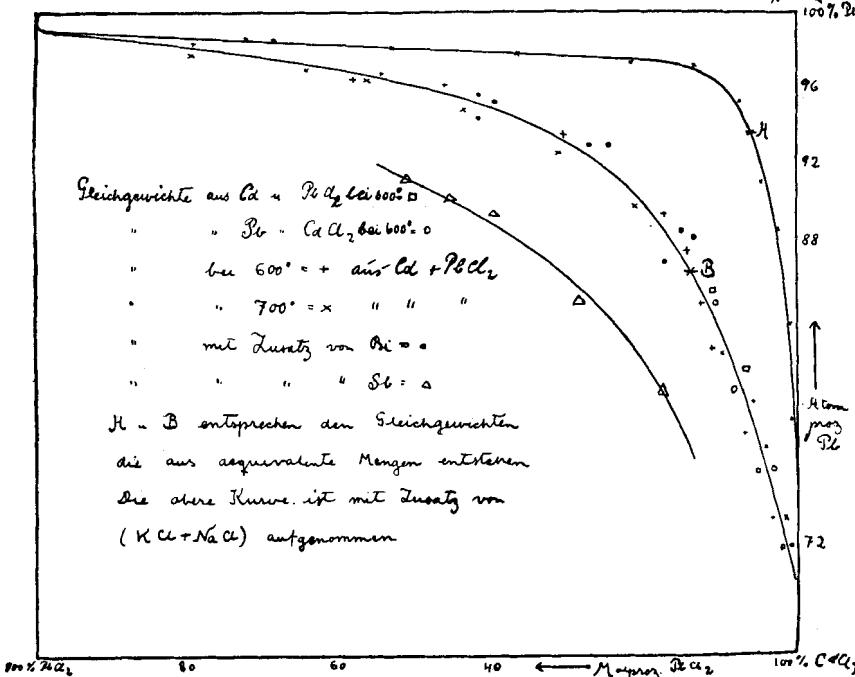


Fig. 1.

dar, welche diese Gleichgewichte durch Zusätze eines indifferenten Metalls zur Metallphase (A) oder eines indifferenten Salzes zur Salzphase (B) erleiden. Derartige Stoffe sind in diesem Falle z. B. Kaliumchlorid und Antimon. Auf weitere Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden, doch möge erwähnt sein, daß sich beim Studium solcher Gleichgewichte deren Zusammenhang

In der bereits erwähnten Tabelle 1 bedeutet die Größe C

$$C = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y}$$

C müßte konstant sein, wenn das „gewöhnliche“ Massenwirkungsgesetz gültig wäre. Aber C ändert sich, wie die Tabelle zeigt von 110 bis herab auf 11, also um das Zehnfache des Betrages. Von einer „Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes“ ist also hier nicht die Rede. Hingegen zeigt sich die nach dem neuen Gesetz berechnete Größe K (bzw.  $\log^{10} K$ ) als vollkommen befriedigend konstant. Wenn man bedenkt, daß geschmolzene Salze Flüssigkeiten sind, in denen die Konzentration (die Anzahl der Mole im Liter) 15—30fach normal sind, so dürfte es gerechtfertigt sein, der neuen Formel eine in der Tat bedeutende Leistungsfähigkeit zuzuschreiben.

[A. 199.]

## Darstellung reinen Silbers aus Kupfer-Silberlegierungen.

Von Prof. E. DONATH, Brünn.

(Eingeg. 24.9. 1925.)

Wenn man nicht Elektrolytsilber zur Verfügung hat, so stellt man, wie dies noch häufiger der Fall sein kann, reines Silber aus Abfällen von Kupfer-Silberlegierungen her; auch kann dies die Aufgabe eines zweckmäßigen präparativen Beispiele sein. Die gewöhnlich zu diesem Zwecke praktizierten Methoden, welche auf der verschiedenen Zersetzungsfähigkeit der Nitrate von Kupfer und Silber bei höheren Temperaturen oder auf der Ausfällung des Kupferoxydes durch Silberoxyd beruhen, haben den, wenn auch nicht sehr bedeutenden Nachteil, daß in den Kupferrückständen fast stets gewisse Mengen von Silber zurückbleiben, die eine Aufarbeitung derselben schließlich nötig machen. Anderseits ist die Abscheidung des Silbers als Chlorsilber und die Umsetzung desselben auf trockenem oder nassem Wege in metallisches Silber notwendig.

Folgendes Verfahren gestattet auf raschem direkten Wege die geradezu analytisch vollständige Abscheidung des Silbers in reinem Zustande. Es beruht darauf, daß aus einer mit Kalk oder Natronlauge versetzten ammoniakalischen Lösung beider Metalle durch Glycerin in der Wärme bloß Silber aber nicht Kupfer reduziert wird.

Auf dieses Verhalten habe ich schon 1880<sup>1)</sup> eine Methode der Bestimmung des Silbers neben Blei begründet, welche an Genauigkeit und sicherer Ausführung den Resultaten nach von keiner der mir bekannten Methoden auf nassem Wege übertroffen wird.

Enthält z. B. eine Flüssigkeitsmenge von 60 ccm nur 1 mg Silber, so ist in derselben in gleich zu beschreibender Weise dieses Milligramm Silber ganz deutlich zur Ausscheidung zu bringen, welches abfiltriert und gewogen werden kann. Versetzt man aber eine Silberlösung, die in dem gleichen Volum von 60 ccm ebenfalls 1 mg Silber enthält, mit einem Tröpfchen verdünnter Salzsäure, so ist zwar noch ein deutliches Opalisieren der Flüssigkeit zu bemerken, allein es gelingt selbst bei längerem Digerieren in der Wärme schwer oder gar nicht, eine völlige Ausscheidung des Chlorsilbers und Klärung der Flüssigkeit zu bewirken. Zur Darstellung des Silbers auf diesem Wege verfährt man auf folgende Weise:

Man löst die betreffenden Materialien, Münzen oder Abfälle von der Silberwarenerzeugung, nachdem sie mit

<sup>1)</sup> In dem 82. Bande der Sitzungsber. der k. Akademie der Wissenschaften in Wien, II. Abteilung, Oktoberheft, Jahrgang 1880.

warmer verdünnter Natronlauge gereinigt sind, in möglichst wenig Salpetersäure, versetzt mit reinem empyreumafreiem Ammoniak im Überschuß und filtriert, wobei etwa vorhandene geringe Mengen verschiedener Metalloxyde, Blei und Wismutoxyd, ungelöst am Filter bleiben. Die Flüssigkeit wird nun zuerst mit reinem Glycerin, ungefähr 30—40 Teile Glycerin auf ein Teil der Legierung, nachher mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Natronlauge versetzt, in einem geräumigen Kolben, am besten Erlenmeyerkolben, bis fast zum Kochen der Flüssigkeit erhitzt, nun bei dieser Temperatur unter häufigem Umschwenken durch eine Viertelstunde erhalten und schließlich einige Zeit stehengelassen. Das reduzierte Silber scheidet sich hierbei als matt lichtgraues Pulver ab, zum kleinen Teil sich spiegelnd an die Kolbenwände anlegend. Ein Ausfallen des Kupfers in irgendeiner Form ist durchaus nicht zu befürchten, da ammoniakalische Kupferlösung durch reines Glycerin selbst beim anhaltenden Kochen nicht reduziert wird, für Kupferoxyd selbst aber bekanntlich Glycerin-Natron ein äußerst kräftiges Lösungsmittel ist. Das ausgeschiedene Silber wird abfiltriert, wobei das an den Wänden angelegte durch Reiben mit einem gebogenen Kautschukbelegten Stab leicht zu entfernen ist, mit heißem Wasser unter zeitweiligem Auftröpfen von Ammoniak vollständig ausgewaschen und getrocknet. Es ist unmittelbar zur Darstellung von Silbernitrat geeignet.

[A. 179.]

## Salpetergewinnung in Deutschland vor 200 Jahren.

Ein Beitrag zur Geschichte der Chemie.

Von Dr.-Ing. FRITZ HILDEBRANDT, Hannover.

(Eingeg. 28.9. 1925.)

Wie in diesem Kriege, so hat auch schon in früheren Zeiten von dem Augenblick der Erfindung des Schießpulvers an das Stickstoffproblem für die Landesverteidigung eine große Rolle gespielt. Damals war es der Stickstoff in Gestalt von Kalisalpeter, der mit Kohle und Schwefel zusammen das alte Schwarzpulver ergab. Vor der Herstellung des Kalisalpeters aus Chilesalpeter nach dem Konvertverfahren, das erst im vorigen Jahrhundert aufkam, war man in Deutschland, wenn man von der geringen Einfuhr absieht, fast ausschließlich auf die Gewinnung von Salpeter in sogenannten Salpeterplantagen angewiesen.

Von Friedrich dem Großen ist bekannt, daß er in Schlesien Salpeterplantagen anlegen ließ, aber auch schon sein Vater, der Soldatenkönig Friedrich Wilhelm I., hat sich mit der Salpetergewinnung für die Landesverteidigung befaßt, wie aus einem Generalsalpeter-Edikt hervorgeht, das vom Verfasser dieser Zeilen gelegentlich der Durchsicht des Archivs einer Kleinstadt in der Nähe von Halberstadt gefunden wurde. Aus diesem Edikt geht hervor, daß schon im Jahre 1685, also noch unter der Regierung des Großen Kurfürsten, der Staat an der Salpetergewinnung interessiert war. Das Edikt läßt weiter erkennen, daß es damals eine Art Zunft der Salpetersieder gegeben hat, und daß gleichsam in jenen Zeiten eine chemische Klein- oder Hausindustrie bestanden hat.

Leider war es nicht möglich, alle in dem Edikt erwähnten übrigen Verordnungen zu beschaffen.

Seines originellen Inhaltes wegen, der ein vortreffliches Bild jener Zeit entwirft und in die damalige Salpetergewinnung einen Einblick gibt, soll das Edikt im folgenden gekürzt wiedergegeben werden, da es seines historisch-chemischen Inhaltes wegen von Interesse ist.