

Auszug aus dem
Protocoll der Vorstands-Sitzung
 vom 27. November 1905.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder: J. H. van't Hoff, A. Bannow, E. Buchner, M. Delbrück, E. Fischer, S. Gabriel, A. Heinecke, R. Knietsch, G. Kraemer, B. Lepsius, C. Liebermann, R. Pschorr, C. Schotten, W. Will, O. N. Witt, sowie der General-Secretär Hr. P. Jacobson und der Verwaltungs-Secretär Hr. R. Stelzner.

59. Die Sitzungen der Gesellschaft im Jahre 1906 sollen an folgenden Tagen stattfinden:

im Januar . . .	am 15. und 29.
» Februar . . .	» 12. » 26.
» März . . .	» 12. » 26.
» April . . .	» — » 23.
» Mai . . .	» 14. » 28.
» Juni . . .	» — » 18.
» Juli . . .	» 9. » 23.
» October . . .	» 8. » 22.
» November . . .	» 12. » 26.
» December . . .	» 10. » —.

Der Vorsitzende:
 J. H. van't Hoff.

Der Schriftführer:
 W. Will.

Mittheilungen.

702. A. Smits: Ueber die relativen Dampfspannungen der drei verschiedenen Kohlenstoffmodificationen.

(Eingeg. am 11. November 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. A. Roth.)

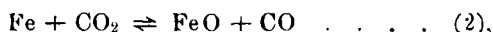
In einer Abhandlung über die gegenseitigen Beziehungen der verschiedenen Kohlenstoffmodificationen haben neuerdings Rudolf Schenck und W. Heller ¹⁾ sehr interessante Versuchsergebnisse mitgetheilt.

In diesen wird dargelegt, wie es ihnen auf sinnreiche Weise mit Hilfe chemischer Gleichgewichte gelungen ist, den verschiedenen Koh-

¹⁾ Diese Berichte 38, 2139 [1905].

lenstoffmodificationen ihre Stelle anzuweisen. Diese interessante Abhandlung lässt aber nach meiner Ansicht einige Schlüsse zu, welche von den Verfassern nicht gezogen worden sind, und welche einerseits dazu beitragen die Bedeutung ihrer Ergebnisse zu erhöhen, aber andererseits zeigen, dass sie nicht immer Gleichgewichtsdrucke gemessen haben, sondern bei zwei der drei Versuchsreihen Drucke, welche ein wenig darunter lagen.

Die Erwägung, von welcher sie sich haben leiten lassen, ist folgende: »Es ist sicher, dass die verschiedenen Modificationen verschiedene freie Energie besitzen. Daraus folgt auch, dass die Constanten des Gleichgewichtes zwischen Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und den verschiedenen Formen des festen Kohlenstoffes bei gleicher Temperatur verschiedenen Werth besitzen müssen. Er wird am grössten sein für die labilste, am kleinsten für die stabilste Modification.« Dieses ist vollkommen richtig, aber hier ist zu wenig gesagt, denn die Hauptsache kann man hier auf eine viel übersichtlichere Weise angeben. Die verschiedenen Kohlenstoffmodificationen betheiligen sich ja am homogenen Gleichgewichtssystem, worauf das Massenwirkungsgesetz anwendbar ist, nur im Gaszustand, und die Ursache, warum die Constanten des oben erwähnten Gleichgewichtes für die verschiedenen Kohlenstoffmodificationen nicht denselben Werth haben, ist die, dass die Dampfspannung der verschiedenen Kohlenstoffmodificationen bei derselben Temperatur verschieden ist. Betrachten wir die beiden Gleichgewichte, welche in den Versuchen von Schenck und Heller wie auch im Hochofen eine Rolle spielen:



so ist zu bemerken, dass die Gleichgewichtsconstante des ersten Gleichgewichtes folgende ist:

$$K_1 = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{C}}} \quad (1a),$$

worin p_{C} = Partialdruck des Kohlenstoffes. Weil aber Kohlenstoff in festem Zustande anwesend ist, ist der Partialdruck des Kohlenstoffes = Maximaldruck des festen Kohlenstoffes bei der betrachteten Temperatur.

Dieser Maximaldruck ist bei derselben Kohlenstoffmodification eine constante Grösse und darum ist man berechtigt, diese Constante in die Gleichgewichtsconstante aufzunehmen, wenn man immer mit derselben Kohlenstoffmodification arbeitet. Schenck und Heller variirten aber absichtlich die Kohlenstoffmodification, und deshalb soll hier p_{C} in der Gleichgewichtsgleichung beibehalten bleiben.

Schreiben wir Gleichung (1a) auf folgende Weise

$$K_1 pc = \frac{p^2_{CO}}{p_{CO_2}},$$

so sehen wir, dass das Product $K_1 pc$ und also auch $\frac{p^2_{CO}}{p_{CO_2}}$ zunimmt, wenn pc grösser wird.

Die Gleichgewichtskonstante der zweiten Gleichgewichtsgleichung ist gegeben durch

$$K = \frac{p_{CO} \cdot p_{FeO}}{p_{CO_2} \cdot p_{Fe}}.$$

Wenn wir davon absehen, dass die verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen in verschiedenen Maasse in Eisen sich lösen und also die Dampfspannung des Eisens ungleich beeinflussen, so können wir den Quotient $\frac{p_{FeO}}{p_{Fe}}$ als constant ansehen und daher schreiben:

$$K_2 = \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} \dots \dots \dots (2a).$$

Im Endgleichgewicht soll beiden Gleichungen (1a) und (2a) Genüge geleistet werden.

Halten wir hieran fest und nennen wir die Summe des Partialdruckes von CO und $CO_2 = P$, dann bekommt man folgende Gleichung:

$$P = k_1 pc \frac{1 + k_2}{k_2^2} \dots \dots \dots (3),$$

welche nur darin von derjenigen von Schenck und Heller abweicht, dass hierin die Grösse pc vorkommt.

Aus Gleichung (3) ersehen wir sofort, dass je grösser die Dampfspannung der Kohlenstoffmodification ist, um so grösser auch der Gleichgewichtsdruck P sein wird. Sind pc , p'_c und p''_c die Dampfspannungen der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen, so sind die entsprechenden Gleichgewichtsdrucke:

$$P = k_1 pc \frac{1 + k_2}{k_2^2} \dots \dots \dots (4).$$

$$P' = k_1 p'_c \frac{1 + k_2}{k_2^2} \dots \dots \dots (5)$$

und
$$P'' = k_1 p''_c \frac{1 + k_2}{k_2^2} \dots \dots \dots (6),$$

woraus erhellt, dass

$$P : P' : P'' = pc : p'_c : p''_c \dots \dots \dots (7)$$

oder in Worten, dass das Verhältniss der Gleichgewichtsdrucke das Verhältniss der Dampfspannungen der Kohlenstoffmodificationen angiebt.

Es giebt noch einen zweiten, sehr interessanten Punkt, auf den ich hier die Aufmerksamkeit lenken möchte. Um hier aber gut verständlich zu sein, muss ich ein wenig voraus greifen und erwähnen, dass in dem von ihnen untersuchten Temperaturintervall Graphit die stabile Modification und amorphe Kohle und Diamant die metastabilen Modificationen des Kohlenstoffes sind, während amorphe Kohle am meisten metastabil ist. Handelt es sich um Systeme einer Componente, so wissen wir, dass die stabile Modification immer die kleinste und diejenige, welche am meisten metastabil ist, die grösste Dampfspannung besitzt.

Denken wir uns in einem luftleeren abgeschlossenen Raum z. B. Diamant und Graphit neben einander, so senden beide Modificationen Kohlenstoffdampf aus. Diamant aber mehr als Graphit, weil die Dampfspannung von Diamant grösser ist, als diejenige von Graphit. Nun könnte man erwarten, dass, sobald die Kohlenstoffdampfspannung über die Dampfspannung vom Graphit hinaus steigen würde, Kohlenstoffdampf sich zu Graphit condensirte, denn dies wäre normal. Dies geschieht bekanntlich aber nicht, und wir müssen annehmen, dass der Kohlenstoffdruck steigt bis zu dem Dampfdruck von Diamant. Der Dampf ist dann in Bezug auf Graphit übersättigt, und doch findet keine Condensation desselben statt. Diese für sich schon sehr interessante Erscheinung kommt bei Stoffen mit sehr kleinen Dampfspannungen wahrscheinlich öfter vor.

Wir wollen jetzt die Frage beantworten: »mit welcher Concentration theiligt sich der Kohlenstoff am Gleichgewicht, wenn man wie Schenck und Heller von Eisenoxydul und einer der metastabilen Kohlenstoffmodificationen ausgeht?«

Nehmen wir z. B. Eisenoxydul + Diamant und bringen wir dieses System auf eine genügend hohe, constante Temperatur, so wird das Eisenoxydul zum Theil reducirt zu Eisen und der Kohlenstoff oxydirt zum Theil zu Kohlenoxyd und zum Theil zu Kohlensäure.

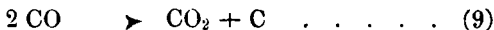
Man kann also erwarten, dass sich ein Gleichgewicht einstellt, wobei Eisen, Eisenoxydul, Diamant, Kohlenoxyd und Kohlensäure neben einander vorkommen.

Nun führen unsere kinetischen Betrachtungen uns aber dahin, anzunehmen, dass man es bei Gleichgewichtsreactionen immer mit zwei einander entgegengesetzten Reactionen zu thun hat, welche im allgemeinen mit verschiedener, aber im Gleichgewichtszustande mit gleicher Geschwindigkeit verlaufen.

Wir sind also zu der Annahme gezwungen, dass, sobald sich bei den Versuchen von Schenck und Heller nach der Gleichung:



Kohlenoxyd gebildet hat, auch die entgegengesetzte Reaction:



verläuft¹⁾.

Bei den Versuchen von Schenck und Heller hat es sich nun herausgestellt, dass der Kohlenstoff, welcher sich aus Kohlenoxyd in Contact mit Eisen bildet, Graphit ist.

Während also Kohlen säure von dem Diamantkohlenstoffdampf zu Kohlenoxyd reducirt wird, liefert Kohlenoxyd statt Diamant Graphit zurück, und die metastabile Modification verschwindet. *Wir erreichen hier also auf einem Umweg, was sich bei dieser Temperatur nicht auf directem Wege realisiren liess, nämlich die Umwandlung der metastabilen Kohlenstoffmodification, Diamant, in die stabile Modification, Graphit.*

Wäre die directe Umwandlung von Diamant in Graphit in dem untersuchten Temperaturintervall möglich, und brächten wir beide Modificationen in den luftleeren Raum, so würde, wie wir schon erwähnten, Kohlenstoffdampf sich zu Graphit condensiren. Während dieser Destillation würde der Kohlenstoffdampfdruck im Apparat zwischen dem Dampfdrucke von Diamant und Graphit liegen, und dieser Druck sollte umso weniger von dem Dampfdrucke des Diamants abweichen, je schneller die Verdampfung von Diamant und je langsamer die Condensation zu Graphit stattfindet. Ein Gleichgewicht könnte natürlich erst dann eintreten, wenn die gesammte Diamantmenge in Graphit umgewandelt ist.

Kehren wir jetzt wieder zu der wirklich verlaufenden indirecten Umwandlung von Diamant zu Graphit zurück, so ist zu erwähnen, dass die Spannung, womit der Kohlenstoff sich am vermeintlichen Gleichgewicht theilt, unterhalb des Dampfdruckes von Diamant liegen wird, und dass die Differenz zwischen beiden Spannungen nur von der Geschwindigkeit abhängt, mit welcher Diamant verdampft und der gebildete Kohlenstoffdampf sich zu Graphit condensirt. *Auch hier kann nur Gleichgewicht eintreten, wenn die Umwandlung total ist, aber dann ist auch die Kohlenstoffdampfspannung diejenige, welche dem Graphit zukommt.*

¹⁾ Berthelot hat neuerdings [Ann. chim. phys. [8] 6, 174 (1905)] gefunden, dass, wenn man Sauerstoff im Contact mit Diamant bis 1300^o erhitzt, der Diamant sich mit amorphem (?) Kohlenstoff bedeckt. Diese Kohlenstoffmodification, welche Berthelot für amorphem Kohlenstoff ansah, war wahrscheinlich Graphit.

Was hier von den Versuchen mit Diamant gesagt ist, gilt natürlich auch für amorphe Kohle, und wir kommen also zu dem Schluss, dass Schenck und Heller bei ihren Versuchen mit amorphem Kohlenstoff und Diamant keine Gleichgewichtsdrucke gemessen haben, und dass, wenn sie ihre Versuche sehr lange hätten fortsetzen können, sie bei amorpher Kohle und Diamant ein Sinken des Gleichgewichtsdruckes hätten beobachten müssen, bis derjenige erreicht worden wäre, welcher dem Graphit entspricht.

Dass aber, ungeachtet dieses Umstandes, Schenck und Heller solche grossen Unterschiede zwischen dem Enddrucke beobachtet haben, beweist jedenfalls, dass die herrschende Kohlenstoffdampfspannung bei den Versuchen mit amorpher Kohle und Diamant ziemlich weit oberhalb derjenigen von Graphit lag, und vielleicht sehr wenig von dem Dampfdrucke der amorphen Kohle resp. des Diamants abwich.

Nebem wir einen Augenblick an, dass alle von Schenck und Heller beobachteten Drucke Gleichgewichtsdrucke sind, dann folgt aus untenstehender Tabelle, welche ich der Abhandlung von Schenck und Heller entnehme,

Temperatur	Gleichgewichtsdrucke		in mm Hg
	amorphe Kohle	Diamant	
500°	45	22.0	123
550°	150	88.8	36.8
600°	362	290	70
641°	675	521	125

für das Verhältniss der Dampfspannungen der drei Kohlenstoffmodifikationen bei

$$500^{\circ} \quad p_c : p'_c : p''_c = 3.7 : 1.8 : 1$$

$$550^{\circ} \quad \gg \gg \gg = 4.1 : 2.4 : 1$$

$$600^{\circ} \quad \gg \gg \gg = 5.2 : 4.1 : 1$$

$$641^{\circ} \quad \gg \gg \gg = 5.4 : 4.2 : 1.$$

Wir sind hier also zu dem merkwürdigen Resultat gelangt, dass, obwohl die absolute Grösse der Kohlenstoffdampfspannungen so ausserordentlich klein ist, dass man keinen Augenblick daran denken würde, sie bei anderen Versuchen in Betracht zu ziehen, dieselbe bei Gleichgewichtsstudien dieser Art sehr deutlich zu Tage tritt. Und das ist auch einleuchtend, weil es sich hier nur um Verhältnisse handelt, bei welchen es auf die absolute Grösse nicht ankommt. Denn ob die Dampfspannungen der drei Kohlenstoffmodifikationen bei einer Temperatur 0.000004 0.000002 und 0.000001 mm Hg oder 4, 2 und 1 mm Hg sind,

das kommt bei Gleichgewichtstudien, wie diejenigen von Schenck und Heller, vollkommen auf dasselbe hinaus.

Weiter folgt hieraus, dass, wenn man nur das Gleichgewicht:



studirt, man bei Benutzung von amorpher Kohle resp. Diamant für das Verhältniss $\frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}$ Werthe bekommen muss, welche, z. B. bei 641°, 5.4 resp. 4.2 Mal so gross sind als bei Graphit. Wir dürfen hier aber nicht vergessen, dass wir zu diesem Resultate gelangt sind unter der Annahme, dass der Quotient $\frac{P_{\text{FeO}}}{P_{\text{Fe}}}$ bei dem Versuche mit den verschiedenen Kohlenstoffmodificationen denselben Werth hat, und dieses ist sicher nicht der Fall. Jedenfalls wird also das Studium des Gleichgewichtes (1) uns mit grösserer Sicherheit etwas über die Dampfspannungen der Kohlenstoffmodificationen aussagen, als es die Untersuchung von Schenck und Heller vermag. Das Gleichgewicht (1) wird von mir in dieser Richtung untersucht.

Amsterdam. Anorg.-chem. Laboratorium der Universität.

703. A. Werner und A. Grün: Ueber gemischte, Aethylen-diamin und Ammoniak enthaltende Triamminkobaltsalze.

(Eingegangen am 30. November 1905.)

Zur Klärung bestimmter structureller und stereochemischer Fragen bei Coordinationsverbindungen erschien es wünschenswerth, an Stelle der nicht sehr beständigen, nur Ammoniak enthaltenden, reinen Triamminalsalze analoge, vielleicht beständigere, aminsubstituirte Verbindungen zu gewinnen. Wir haben deshalb einige äthylendiaminhaltige Vertreter der Triamminkobaltreihe dargestellt, die wir im Folgenden beschreiben wollen. Die Untersuchung hat aber gezeigt, dass der Eintritt von Aethyldiamin den Chemismus und die physikalischen Eigenschaften von Triamminalsalzen mehr ändert, als es bei Tetraamminalsalzen der Fall ist, und dass, im Gegensatz zum Verhalten der Tetraamminalsalze, die Beständigkeit des Kobaltiakradicals der Triamminalsalze durch den Eintritt von Aethyldiamin nicht erhöht, sondern erniedrigt wird. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung unserer Verbindungen diente ein Trinitrito-äthylendiamin-ammin-kobalt, das sich, neben anderen Producten, bei der Einwirkung von Aethyldiamin auf tetra-