

492. Rudolf Schenck und W. Rassbach: Über die chemischen Gleichgewichte bei der Reaktion zwischen Bleisulfid und seinen Oxydationsprodukten III.

[Mitteilung aus dem Physikal.-chem. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 10. August 1908.)

In mehreren Abhandlungen¹⁾ haben wir uns mit den metallurgisch wichtigen Reaktionen



beschäftigt und gezeigt, daß sie zu den umkehrbaren gehören. Die Gleichgewichte zwischen den bei den Reaktionen vorhandenen festen bzw. flüssigen Phasen und dem Gase sind charakterisiert durch eine bestimmte, nur von der Temperatur abhängige Schwefeldioxyd-Tension. Die Abhängigkeit dieser Gleichgewichtsdrucke von der Temperatur läßt sich, wie in den früheren Publikationen gezeigt ist, durch eine Kurve zum Ausdruck bringen, und man kann sowohl der Reaktion 1 als der Reaktion 2 eine solche zuordnen.

Bei unseren Messungen an dem zweiten Reaktionssystem fanden wir nun, namentlich dann, wenn die Bodenkörper vor der Messung Temperaturen über 800° ausgesetzt gewesen waren, daß mindestens noch eine dritte Kurve zwischen den beiden erwähnten existiert, welche nicht ohne weitere experimentelle Untersuchungen erklärt werden konnte. Man durfte zwar vermuten, daß einer der Bodenkörper eine Veränderung erfahren habe, man durfte auch annehmen, daß die Oxydphase die veränderte sei, aber ob die Ursache der Gleichgewichtsverschiebung in einer Bildung von Mischkrystallen zwischen Oxyd und Sulfat oder in dem Auftreten einer Verbindung dieser beiden Stoffe zu suchen ist, das konnte nur eine Studie über die Erstarrungserscheinungen von Mischungen zwischen Bleioxyd und Bleisulfat entscheiden.

Die thermische Analyse hat nun eine volle Aufklärung über das Bleisulfat-Bleioxyd-System, welches erheblich komplizierter ist, als man von vornherein erwarten sollte, gebracht.

Wir verfahren in der Weise, daß wir von 25 verschiedenen Mischungen der beiden Komponenten die Abkühlungskurven aufnahmen und die Erstarrungs- und Umwandlungspunkte ermittelten. Zu diesem Zwecke wurden je 100 g der Mischungen in einem Platintiegel inner-

¹⁾ Diese Berichte 40, 2185 und 2947 [1907]; Metallurgie 4, 455 [1907].

halb eines Heräusschen elektrisch geheizten Tiegelofens eingeschmolzen bei einer Temperatur von ungefähr 1020°. In die Schmelze tauchte ein Le Chateliersches Thermoelement aus Platin-Platinrhodium, dessen elektromotorische Kraft während der Abkühlung der Schmelze durch ein selbsttätig registrierendes Galvanometer von Siemens und Halske, welches in Zwischenräumen von 15 Sekunden den Stand der Galvanometernadel aufzeichnete, aufgenommen wurde.

Wir erhielten so die folgenden Daten. Eintritt und Ende der Erstarrung, sowie Umwandlungen im festen Zustande machen sich durch Richtungsänderungen in der Abkühlungskurve bemerkbar. Die entsprechenden Temperaturen, an denen die Korrekturen bez. der Temperatur der Umgebung angebracht sind, sind in der Tabelle zusammengestellt:

Nummer der Schmelze	Zusammensetzung		Beginn Ende der Erstarrung		Umwandlung im freien Zustande
	PbO %	PbSO ₄ %			
1.	100	—	882°	—	—
2.	95	5	867	820°	—
3.	92,5	7,5	849	820	—
4.	90	10	837	820	—
5.	87,5	12,5	820	820	—
6.	85	15	842	820	450°
7.	80	10	866	818	450
8.	75	25	880	—	450
9.	70	30	918	880	450
10.	65	35	945	880	450
11.	60	40	948	941	450
12.	55	45	942	938	450
13.	50	50	951	938	450
14.	47	53	960	941	450
15.	43	57	960	939	450
16.	40	60	965	—	—
17.	35	65	960	951	841
18.	30	70	—	950	840
19.	25	75	—	950	839
20.	20	80	—	952	839
21.	15	85	—	950	843
22.	10	90	—	952	843
23.	7,5	92,5	—	953	845
24.	5	95	—	950	846
25.	2,5	98,5	—	950	845
26.	—	100	—	—	850

Ein Schmelzen des reinen Bleisulfates bis zu Temperaturen von über 1000° haben wir nicht beobachten können; zwar sintert die Masse, und es ist bei 950° die Andeutung eines Haltepunktes vorhanden, welcher offenbar der von Ramsay und Eumorfopoulos¹⁾

¹⁾ Phil. Mag. 41, 360 [1896].

als Schmelzpunkt des Bleisulfates angegebenen Temperatur 937° entspricht; dieser Haltepunkt findet sich aber ohne Erniedrigung und zwar in viel stärkerer Ausprägung auch bei Mischungen von Sulfat mit Oxyd (und zwar bis zu Oxydzusätzen von 40 %) wieder, sodaß der Schluß, daß die beiden Beobachter mit einem durch längeres Erhitzen partiell zersetzten Präparate gearbeitet haben, gerechtfertigt ist.

Auch bei sehr sulfatreichen Mischungen ist bei den angegebenen Temperaturen, welche man nicht überschreiten durfte, ohne den ohnehin schon sehr empfindlichen elektrischen Ofen durchzubrennen, ein völliges Durchschmelzen der Masse nicht zu erzielen; bis ungefähr 7 % Oxyd ist sie breiig; bei stärkeren Zusätzen erhält man zwar eine flüssige Schmelze, in welcher aber immer noch feste Bestandteile suspendiert sind.

Der Schmelzpunkt des Sulfates scheint oberhalb 1100° zu liegen; aber selbst wenn es gelingt, in einem elektrischen Ofen die Temperatur so hoch zu treiben, wird es schwer sein, den Erstarrungspunkt der reinen Substanz zu beobachten, weil sie beim Erhitzen durch partielle Abspaltung von Schwefeltrioxyd ihre Zusammensetzung verändert. Schon bei unseren Versuchen mit sulfatreicheren Schmelzen machte sich diese Dissoziation deutlich bemerkbar.

Interessant ist die Tatsache, daß das reine Bleisulfat eine Umwandlung im festen Zustande zeigt, welche sowohl beim Erhitzen als beim Abkühlen der hoch erhitzten Substanz sich bei 850° sehr deutlich durch ein horizontales Stück in der Abkühlungskurve markiert. Offenbar handelt es sich um einen Fall von Dimorphie und zwar von Enantiotropie.

Der Schmelzpunkt des reinen Bleioxydes wurde zu 879° bestimmt. (Die Haltepunkte bewegten sich bei verschiedenen Messungen zwischen 878 und 881° .)

Stellt man die verschiedenen, in der Tabelle mitgeteilten Zahlen über die Haltepunkte der Abkühlungskurven bei den verschiedenen Mischungen graphisch dar, und trägt außerdem die Zeitlängen, während deren die Haltepunkte zu beobachten sind, in die Zeichnung ein, so erhält man das Zustandsdiagramm der Bleisulfat-Bleioxyd-Mischungen (vergl. Fig. 1), welches uns über alle Reaktionen zwischen diesen beiden Stoffen Auskunft gibt.

Die Erstarrungskurve setzt sich aus einer ganzen Reihe von verschiedenen Zweigen zusammen, innerhalb deren zwei Maxima der Erstarrungspunkte deutlich zu sehen sind; diese Maxima liegen bei 966° und 40 % Bleioxyd einerseits, bei 951° und 61.5 % Oxyd andererseits. Die Zusammensetzung des Systems in diesen Punkten

entspricht nahe der der basischen Sulfate $PbSO_4 \cdot PbO$, welches 42,4, und $PbSO_4 \cdot 2PbO$, welches 59,5 % Bleioxyd enthält. Wir dürfen also mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß diese Verbindungen sich beim Zusammenschmelzen der beiden Bestandteile bilden und beim Abkühlen aus dem Schmelzflusse auskristallisieren.

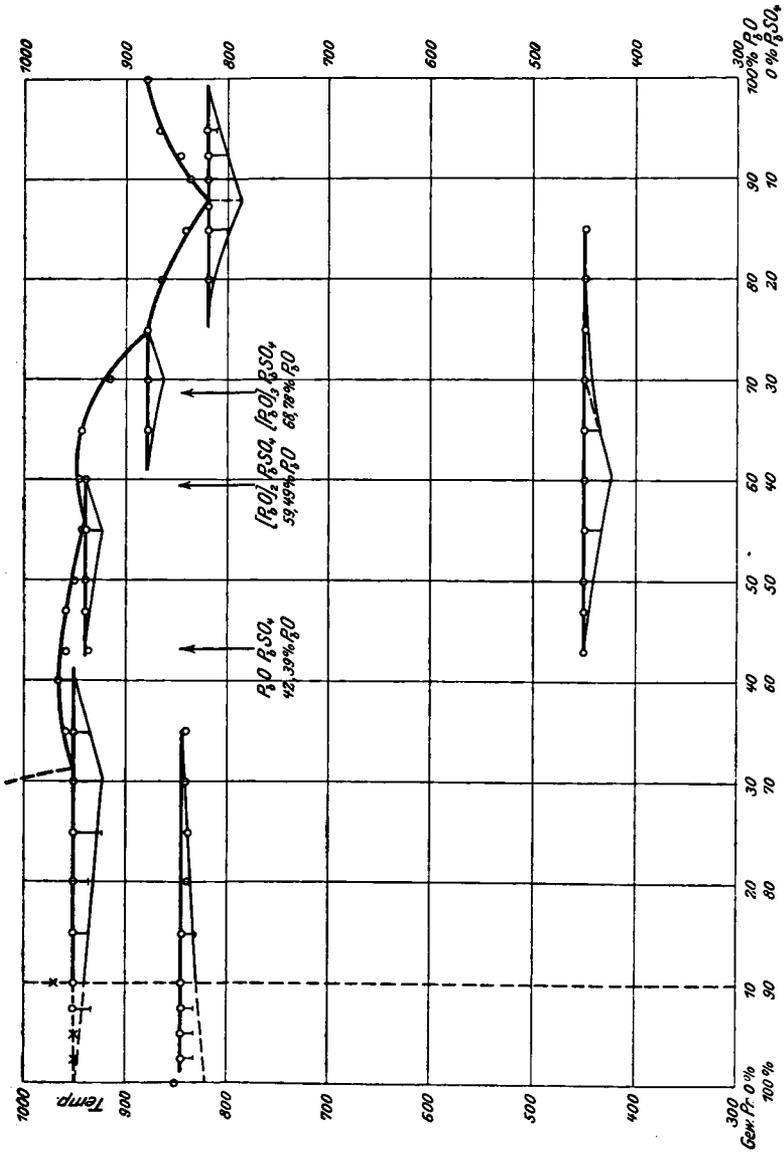
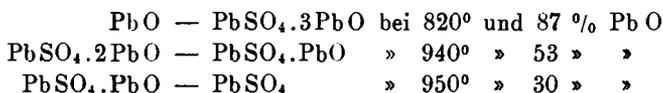


Fig. 1.

Noch eine dritte Verbindung, nämlich das basische Sulfat $\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO}$ mit 68.8 % Oxyd scheidet sich unter Umständen aus dem Schmelzfluß aus, sie ist jedoch nur unterhalb 880° beständig. Über dieser Temperatur zerfällt sie in Schmelze und das doppelt-basische Sulfat $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$.

Das Diagramm weist nicht weniger als sechs verschiedene Horizontalen auf, deren eine der ebenerwähnten umkehrbaren Zerfallsreaktion entspricht. Drei andere sind eutektische Gerade und zwar für die eutektischen Mischungen der Verbindungen



Im festen Zustande begegnen wir zwei Horizontalen, deren eine uns die dimorphe Umwandlung des reinen Bleisulfates anzeigt, während die andere mit einer Umwandlung des doppeltbasischen Sulfates $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$ (bei 450°) im Zusammenhange steht. Welcher Art diese Reaktion ist, hat sich nicht feststellen lassen. Ob auch hier lediglich eine dimorphe Umwandlung oder etwa eine Spaltung in einbasisches ($\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$) und dreibasisches Sulfat $\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO}$ vorliegt, hat sich nicht aufklären lassen und war auch für den eigentlichen Zweck dieser Untersuchung gleichgültig.

Wir entnehmen dem Zustandsdiagramm die wichtige Tatsache, daß mehrere Verbindungen zwischen Bleisulfat und Bleioxyd existieren, welche übrigens weder untereinander noch mit ihren Komponenten in nennenswerter Weise zu Mischkrystallen zusammenzutreten befähigt sind.

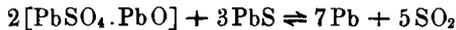
Auf das Vorhandensein basischer Sulfate muß man auch aus dem Aussehen der erstarrten Schmelzen mit 40—70 % Bleioxyd schließen. Sie zeigen strahlige Struktur, und es lassen sich in ihnen häufig zentimeterlange, durchsichtige, wohlausgebildete Krystallnadeln erkennen, die weder mit den Krystallen des Bleioxydes noch denen des Sulfates zu verwechseln sind.

Einer merkwürdigen Erscheinung bei den sehr oxydreichen Schmelzen müssen wir noch Erwähnung tun. Sie zeigen nämlich bei Zimmertemperatur eine Umwandlung, die mit einer erheblichen Veränderung des Volumens verknüpft ist: die ursprünglich dichte Masse blättert auf und zerfällt schließlich zu einem groben Pulver, in dem Bleioxydschuppen deutlich zu erkennen sind. Entfernt man die Schmelze nach dem Erkalten nicht alsbald aus dem Platintiegel, so wird dieser mit großer Gewalt und zwar um so intensiver, je höher der Gehalt an Oxyd ist, aufgetrieben und kann dabei erheblich beschädigt werden.

Die bei den Tensionsmessungen am System PbO , PbS , Pb , SO_2 beobachtete Kurve mit den höheren Druckwerten läßt sich nur dadurch erklären, daß durch das Schmelzen von Oxyd in Gegenwart von Schwefeldioxyd und Wiederabkühlen etwas basisches Sulfat gebildet ist, welches sich mit Metall, Schwefelblei und Schwefeldioxyd ins Gleichgewicht gesetzt hat und eine Tensionskurve ergibt, welche zwischen den entsprechenden Kurven für Sulfat und Oxyd gelegen ist.

Von vorn herein muß man für jedes der drei basischen Sulfate eine besondere Schwefeldioxydtensionskurve erwarten, und es war deren Lage festzustellen.

Zu diesem Zwecke wurden die einzelnen basischen Sulfate, welche stets einen geringen Überschuß an Oxyd enthielten, mit Bleisulfid und etwas Metall in der in der ersten Abhandlung beschriebenen Weise in einem evakuierten, mit Manometer versehenen Porzellanrohr auf konstante, hohe Temperaturen erhitzt und die Tension des entwickelten Schwefeldioxyds gemessen. Bei dem basischen Sulfat $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$ machte die Einstellung der Gleichgewichte



keinerlei Schwierigkeiten. Bei den höherbasischen dagegen erfolgt die Reaktion so träge, und die schließlich erfolgenden Einstellungen sind so schwankende, daß wir über die Lage der Tensionskurven, welche einem Gleichgewicht des Schwefeldioxyds mit Blei, Bleisulfid und diesen hochbasischen Sulfaten entsprechen, keine sicheren Angaben machen können.

Das einfache basische Sulfat $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$ lieferte in Berührung mit Bleisulfid und Metall die folgenden Tensionen:

$2[\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}] + 3\text{PbS} \rightleftharpoons 7\text{Pb} + 5\text{SO}_2$			
Temperatur °	Druck mm	Temperatur °	Druck mm
681	16	780	217
716	42	795	306
741	81	810	440
759	130	821	548
770	184	830	710

Wenn wir diese Werte mit denen der früher beobachteten mittleren Tensionskurve vergleichen, aus welchen wir einige Daten wiedergeben, so zeigt sich, daß diese in die neue Tensionskurve des basischen Sulfats hineinfallen.

Die zuvor in Gegenwart von Schwefeldioxyd hoch erhitzte und dann abgeschreckte Mischung von Bleioxyd, Bleisulfid und Blei gab bei erneuter Erhitzung die folgenden Schwefligsäuredrucke:

Temperatur: 723	754	784	810	835°,
Tension: 53	105	204	392	860 mm.

Damit ist also die mittlere Kurve als Gleichgewichtskurve des basischen Sulfats mit Bleisulfid, Blei und Schwefeldioxyd identifiziert.

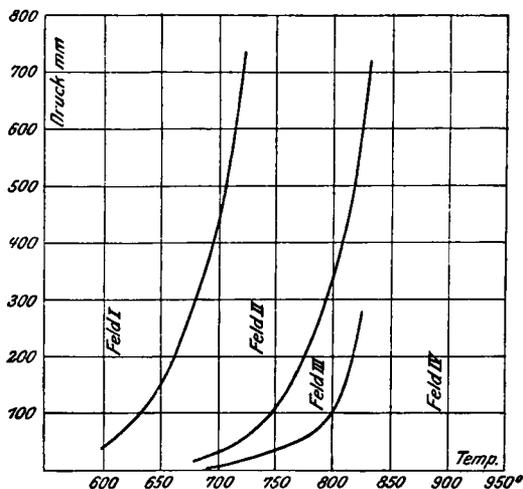


Fig. 2.

Der Vollständigkeit halber seien die an den oxydreichereren, basischen Sulfaten beobachteten Daten mitgeteilt, wenn diese Messungen auch an Bestimmtheit zu wünschen übrig lassen. Ein basisches Sulfat mit 85% Bleioxyd ergab die folgenden Drucke:

Temperatur: 699	741	782	810°,
Druck: 14	33	85	462 mm,

bei einer Wiederholung mit derselben Beschickung

Temperatur: 691	750	785	800°,
Druck: 39	117	274	359 mm.

Mit der Dauer des Erhitzens treten offenbar Umwandlungen im Bodenkörper ein, die Drucke steigen und nähern sich schließlich den bei dem basischen Sulfat beobachteten; es ist nicht ausgeschlossen, daß der Kieselsäuregehalt des Porzellanrohrs, welches angegriffen war, bei den Störungen eine Rolle spielt.

Ein basisches Sulfat von der Zusammensetzung des doppeltbasischen $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$ lieferte in Mischung mit Sulfid und Metall die Tensionen:

Temperatur: 697	750	780	810°,
Druck: 31	95	158	262 mm.

Diese Werte liegen etwas niedriger als die vorigen, beim Überschreiten von 820° zeigt sich aber auch hier ein starkes Ansteigen der Drucke und Annäherung an die Werte des einfach basischen Salzes.

Die einzige stets gut reproduzierbare Kurve der basischen Sulfate ist also die des Salzes $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$. Alle Werte für die oxydreicheren liegen in dem Feld zwischen dieser Kurve und der für das reine Oxyd, welchem die niedrigsten Drucke entsprechen.

Zeichnen wir uns nun die drei Kurven für die Gleichgewichte der Röstreaktion auf, nämlich die für das reine Bleisulfat, die für das basische Sulfat und die für das Bleioxyd, so teilen diese die Zeichnung in vier Felder (vergl. Fig. 2), in denen sich die folgenden Reaktionen abspielen:

- Feld I. a) $2\text{Pb} + 2\text{SO}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{PbS}$,
 b) $7\text{Pb} + 5\text{SO}_2 \rightarrow 2[\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}] + 3\text{PbS}$,
 c) $3\text{Pb} + \text{SO}_2 \rightarrow 2\text{PbO} + \text{PbS}$,
- Feld II. a) $\text{PbSO}_4 + \text{PbS} \rightarrow 2\text{Pb} + 2\text{SO}_2$,
 b) $7\text{Pb} + 5\text{SO}_2 \rightarrow 2[\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}] + 3\text{PbS}$,
 c) $3\text{Pb} + \text{SO}_2 \rightarrow 2\text{PbO} + \text{PbS}$,
- Feld III. a) $\text{PbSO}_4 + \text{PbS} \rightarrow 2\text{Pb} + 2\text{SO}_2$,
 b) $2[\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}] + 3\text{PbS} \rightarrow 7\text{Pb} + 5\text{SO}_2$,
 c) $3\text{Pb} + \text{SO}_2 \rightarrow 2\text{PbO} + \text{PbS}$,
- Feld IV. a) $\text{PbSO}_4 + \text{PbS} \rightarrow 2\text{Pb} + 2\text{SO}_2$,
 b) $2[\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}] + 3\text{PbS} \rightarrow 7\text{Pb} + 5\text{SO}_2$,
 c) $2\text{PbO} + \text{PbS} \rightarrow 3\text{Pb} + \text{SO}_2$.

Die fettgedruckten Formeln bezeichnen die innerhalb der einzelnen Felder stabilen Phasen.

Durch Kombination der Gleichungen a, b und c innerhalb der einzelnen Felder unter Elimination des Metalls lassen sich einige neue Gleichungen ableiten:

- Feld I. $4\text{PbO} + 4\text{SO}_2 \rightarrow 3\text{PbSO}_4 + \text{PbS}$,
 $4[\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}] + 4\text{SO}_2 \rightarrow 7\text{PbSO}_4 + \text{PbS}$,
- Feld II. $7\text{PbSO}_4 + \text{PbS} \rightarrow 4[\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4] + 4\text{SO}_2$,
 $14\text{PbO} + 8\text{SO}_2 \rightarrow 6[\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4] + 2\text{PbS}$,
- Feld III. $\text{PbS} + 3\text{PbSO}_4 \rightarrow 4\text{PbO} + 4\text{SO}_2$,
 $\text{PbS} + 3[\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}] \rightarrow 7\text{PbO} + 4\text{SO}_2$.

Daraus folgt also, daß das Endprodukt aller Reaktionen innerhalb des Feldes I Bleisulfat, innerhalb des Feldes II basisches Sulfat

($\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$) und in Feld III Bleioxyd (event. auch hochbasische Sulfate) ist. Diese stabilen Phasen entwickeln mit Bleisulfid kein Schwefeldioxyd. Im Feld IV ist keine der genannten sauerstoffhaltigen Verbindungen neben Bleisulfid beständig. Es entsteht stets sulfidhaltiges Metall unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Alle diese Ableitungen gelten aber nur so lange, als die an den Reaktionen beteiligten Stoffe als reine Phasen vorliegen. Oberhalb des Schmelzpunkts ändern sich die Verhältnisse; Oxyd und Sulfat lösen sich in einander, und die Tensionen werden von dem Mischungsverhältnis der beiden Komponenten abhängig. Man kann die obere Grenze für die Gültigkeit unserer Schlüsse angeben, sie ist festgelegt durch die tiefste eutektische Temperatur 820° . Es hat sich in der Tat gezeigt, daß durch Überschreitung derselben die Tensionsbeobachtungen völlig unübersichtlich werden.

493. A. Skita und R. Levi: Über hydrocyclische α -Aminosäuren.

[Aus dem Chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]
(Eingang. am 17. Juli 1908; mitget. in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Vor einiger Zeit konnte bei einigen cyclischen δ -Aminosäuren die Gültigkeit der Baeyerschen *cis-trans*-Isomerie festgestellt werden, sowie die Analogie mit den aliphatischen δ -Aminosäuren¹⁾; aus der *cis*-Form eines cyclischen δ -Aminosäureesters entstand z. B. bei Behandlung mit Alkoholat ein monomolekulares Anhydrid, wie aus dem δ -Aminovaleriansäureester das Valerolactam.

Lag nun eine solche Analogie bei den cyclischen α -Aminosäuren vor, so mußten sich diese anders verhalten. Die *cis-trans*-Isomerie in Bezug auf die Amino- und Carboxylgruppe war hier ausgeschlossen, da diese beiden Gruppen an einem Kohlenstoffatom haften und sich daher zu einander immer in *trans*-Stellung befinden. Von den Estern dieser α -Aminosäuren war die Bildung bimolekularer Anhydride zu erwarten, und diese cyclischen 2.5-Diketopiperazine sollten sich wieder zu cyclischen Dipeptiden aufspalten lassen, wie dies E. Fischer bei den aliphatischen Piperazinen gezeigt hatte. Bekanntlich überführte er

¹⁾ A. Skita, diese Berichte **40**, 4167 [1907].