

»Läßt man nach Zugabe des Aluminiumchlorids, ohne zu erwärmen, ca. 4 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und gießt dann auf Eis, so erhält man das Chinon in größerer Reinheit, aber in etwas geringerer Ausbeute (38 g).«

249. Robert Schwarz und Hermann Sturm: Bestimmung der Schmelzwärme des Li_2SiO_3 und Li_4SiO_4 .

(Eingegangen am 8. Mai 1914.)

Die Bemühungen zur Bestimmung der Schmelzwärmen von Silicaten hatten bisher nur wenig Erfolg. Die Ursache hierfür ist in der Natur der Silicate selbst begründet; denn da die meisten Silicate bei rascher Abkühlung glasig erstarren, konnte eine Messung auf calorimetrischem Wege nicht von Erfolg begleitet sein. Auch schließt die hohe Schmelztemperatur der Silicate bei Anwendung der calorimetrischen Methode eine große Anzahl von Fehlerquellen in sich ein, so daß es ziemlich ausgeschlossen ist, auf diesem Wege zu brauchbaren Ergebnissen zu gelangen.

Es erschien nun jedoch möglich, die zuerst von G. Tammann¹⁾ für Metalle ausgearbeitete, später von W. Plato²⁾ auch für Salze modifizierte Methode zur Bestimmung der Schmelzwärme auf Grund der Abkühlungskurven für gut krystallisierende Silicate in Anwendung zu bringen.

Die Methode von W. Plato beruht auf folgender Überlegung:

Kühlt man einen geschmolzenen Körper langsam ab, notiert in bestimmten Zeitintervallen die Temperatur der Schmelze und stellt die erhaltenen Punkte graphisch in der Temperatur-Zeitenebene dar, so erhält man die Abkühlungskurve, die seit den Versuchen von Le Chatelier zur genauen Bestimmung der Schmelzpunkte dient. Läßt man nun während der ganzen Dauer der Abkühlung die Temperatur der Umgebung gleichmäßig fallen, so wird die Abkühlung unabhängig von der Temperaturdifferenz der Schmelze und der Umgebung. Die gesamte, bei der Krystallisation entwickelte Wärmemenge muß sich also ohne Verlust auf der theoretischen Abkühlungskurve wiederfinden. Der Verlauf der theoretischen Kurve läßt sich mit größter Sicherheit nach der Tammannschen Konstruktion festlegen. Stellt in Fig. 1 die Linie *ABCDE* die praktisch gewonnene Abkühlungskurve dar, in der das Stück *AB* das Abkühlen der flüssigen Schmelze, *BC* das Kon-

¹⁾ Z. a. Ch. 43, 218 [1905].

²⁾ Ph. Ch. 53, 721 [1906].

stantbleiben der Temperatur während der Erstarrung, *DE* das weitere Abkühlen der festen Substanz kennzeichnet, so ist die theoretische Haltezeit gegeben durch die Linie *BC'* und der gesamte Wärmehalt durch das Dreieck *BC'E'*.

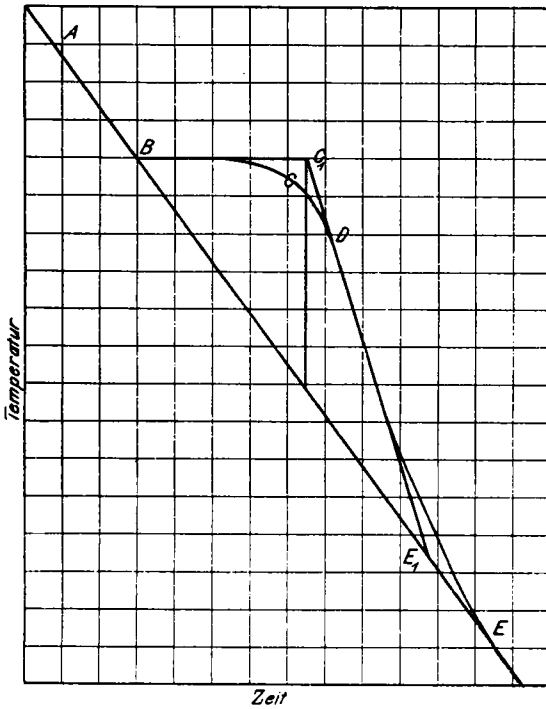


Fig. 1.

Die Gesamtdauer der Krystallisation zweier verschiedener Körper läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\frac{t_a}{t_b} = \frac{\frac{\lambda_a}{c_a}}{\frac{\lambda_b}{c_b}} \dots \dots \dots (1),$$

in der *t* die Erstarrungszeit der Masseneinheit, λ die Schmelzwärme und *c* die spezifische Wärme bedeutet. Bezeichnet man mit *v* die Abkühlungsgeschwindigkeit nach der Erstarrung, mit *g* diejenige vor der Erstarrung, mit *m* die Masse in Grammen, so ergibt sich für das Verhältnis der spezifischen Wärmen folgende Gleichung:

$$\frac{c}{c_1} = \frac{\frac{v}{m \cdot t \cdot g}}{\frac{v_1}{m_1 t_1 g_1}} \dots \dots \dots : (2).$$

Es bedarf nunmehr nur noch der Kenntnis der Schmelzwärme eines Salzes, um diejenige aller andren nach der aus (1) und (2) zusammengesetzten und vereinfachten Gleichung:

$$\frac{\lambda_a}{\lambda_b} = \frac{m_a g_a}{m_b g_b} \cdot \frac{v_a}{v_b} \dots \dots \dots (3)$$

berechnen zu können.

Zur Bestimmung von Schmelzwärmen erschienen von Silicaten für die soeben beschriebene Methode am geeignetsten die Lithiumsalze der Ortho- und Meta-Kieselsäure, da beide eine außergewöhnlich große Krystallisationsgeschwindigkeit besitzen. Diese beiden Salze sind bereits dicht oberhalb ihres Schmelzpunktes dünnflüssig und krystallisieren nach Zusatz eines Impfkristalls ohne Unterkühlung spontan aus. Namentlich das Metasilicat schießt hierbei in prachtvollen, langen Nadeln aus. Als Vergleichssubstanz wurde das Natriumchlorid benutzt, dessen Schmelzwärme nach der obigen Methode und auf calorimetrischem Wege von W. Plato¹⁾ zu 123.5 Cal. bestimmt wurde.

Zur Ausführung der Versuche wurde folgende Apparatur benutzt:

Die Salze wurden in einem vertikal stehenden Heraeus'schen Platin-Widerstandsofen in einem Platintiegel von stets gleicher Größe und Gewicht erhitzt. Neben dem Tiegel endete ein von oben in den Ofen eingeführtes, durch dünne Porzellanrohre geschütztes Platinrhodium-Thermoelement zur Messung der eigentlichen Ofentemperatur, ein zweites Thermoelement führte in die Mitte des Ofens und wurde ungeschützt in die geschmolzene Substanz eingeführt. Das sonst übliche Schützen des Thermoelements mittels eines mit Graphit überzogenen Porzellanschutzhohres hielten wir für unangebracht, da leicht eine Verunreinigung der Schmelze durch die Zersetzung des Porzellans bei der hohen Temperatur eintreten kann und außerdem die thermischen Effekte wesentlich undeutlicher werden. Vor jedem Versuch wurde das Thermoelement mit Hilfe von Natriumsulfat geaicht, dessen Schmelzpunkt wir zu 886° annahmen. Es stellte sich hierbei heraus, daß das Thermoelement durch das ungeschützte Eintauchen in die Silicatschmelze kaum oder garnicht angegriffen wurde. Die freien Enden wurden auf 0° gehalten. Zur Messung der Potentialdifferenz des Thermoelements diente ein Millivoltmeter von Siemens & Halske, bei dem die Ablesung mit Hilfe einer Lupe auf 1° genau erfolgen konnte. Mit Hilfe mehrerer regulierbarer Nickel-Nickel-Widerstände konnte bei der Abkühlung die Stromzufuhr derart geregelt werden, daß die Temperaturabnahme des Ofens ca. 3–4° pro Minute betrug.

Die Ablesungen erfolgten im allgemeinen von 15 zu 15 oder 20 zu 20 Sekunden. Die angewandte Menge der Schmelze betrug zu meist 10 g. Die für das Lithium-metasilicat so charakteristische starke

¹⁾ l. c.

Unterkühlung, die bis zu 100° betragen kann, wurde vollständig vermieden durch Hineinwerfen eines Impfkristalles in den Schmelzfluß, dicht oberhalb des Erstarrungspunktes.

Immerhin gehört eine große Übung dazu, eine derartige konstante Temperaturabnahme durch die Regulierung der Stromzufuhr zu erzielen, daß die Ofenkurve eine vollständig gerade Linie darstellt, Kurven, bei denen dies nicht der Fall, durften für die Berechnung nicht benutzt werden.

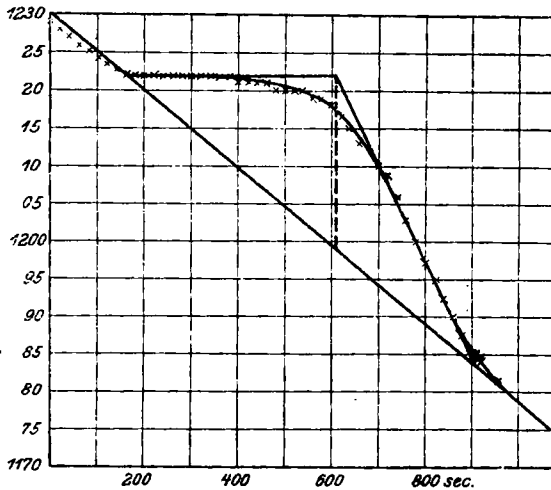


Fig. 2.

Eine so für das Lithium-metasilicat erhaltene Kurve ist als Beispiel mit sämtlichen Versuchsdaten in Tabelle 1 und Fig. 2 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Angewandte Menge: 10.000 g Li_2SiO_3 .
Ablesung: 20 Sekunden.

a) Schmelze Thermoelement-
korrektur -13°)

b) Ofen

a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
1236	1222	1225	1210	1222	1199	1219	1189	1195	1173
1235	1221	1224	1209	1222	1198	1218	1188	1192	1172
1234	1220	1223	1208	1221	1197	1217	1187	1190	1171
1233	1220	1223	1207	1221	1196	1215	1185	1187	1169
1232	1218	1222	1206	1221	1195	1213	1184	1185	1168
1231	1217	1222	1205	1221	1195	1212	1182	1182	1165
1230	1216	1222	1204	1221	1194	1210	1181	1180	1164
1229	1215	1222	1203	1220	1193	1209	1180	1179	1163
1229	1214	1222	1202	1220	1192	1206	1179	1178	1162
1228	1213	1222	1201	1220	1192	1203	1178	1177	1161
1227	1212	1222	1200	1220	1191	1200	1176	1176	1160
1226	1211	1222	1199	1219	1190	1197	1174	1175	1159

Die aus weiteren Versuchen für die Lithium-silicate und für das Natriumchlorid erhaltenen Werte sind in Tab. 2 wiedergegeben, in der v die Abkühlungsgeschwindigkeit nach der Erstarrung, g diejenige vor der Erstarrung und m die angewandte Substanzmenge bedeutet.

Tabelle 2.

Li_2SiO_3	v	m	g	$\frac{v}{m \cdot g}$
	7.85	10.00	3.1	0.253 - 0.008
	24.4	10.00	9.3	0.262 + 0.001
	6.6	10.00	3.21	0.268 + 0.007
			Mittel	0.261
NaCl	v	m	g	$\frac{v}{m \cdot g}$
	55.0	10.000	13.9	0.096 + 0.006
	66.0	9.970	14.9	0.402 + 0.00
	58.4	9.959	14.3	0.409 - 0.007
			Mittel	0.402
Li_4SiO_4	v	m	g	$\frac{v}{m \cdot g}$
	13.6	8.632	7.9	0.200
	12.5	8.632	7.1	0.204
			Mittel	0.202

Unter Zugrundelegung der Zahl 123.5 für die Schmelzwärme des Natriumchlorids berechnet sich die Schmelzwärme des Lithium-metasilicats somit nach der Platonschen Formel:

$$\frac{\lambda_{\text{Li}_2\text{SiO}_3}}{\lambda_{\text{NaCl}}} = \frac{0.261}{0.402}; \lambda_{\text{Li}_2\text{SiO}_3} = \frac{0.261 \cdot 123.5}{0.402}$$

zu 80.2 Cal., die des Lithium-orthosilicats zu 62 Cal.

Versuche, die Schmelzwärme auch auf calorimetrischen Wege zu bestimmen, wurden unter Zugrundelegung der von W. P. White¹⁾ zur Bestimmung von spezifischen Wärmen der Silicate ausgearbeiteten Untersuchungsmethode angestellt. Es stellte sich jedoch heraus, daß infolge der so außerordentlich hoch liegenden Schmelzpunkte des Lithium-silicates mit der uns zurzeit zur Verfügung stehenden Apparatur endgültige Resultate nicht zu erzielen waren.

Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, ist die experimentelle Schwierigkeit, die Schmelzwärmen nach der Methode von Plato zu bestimmen, keineswegs groß. Die Fehlergrenze dürfte 5, höchstens 10 % betragen, so daß durch die vorliegenden Untersuchungen wenigstens orientierende Werte geschaffen sind. Freilich wird sich

¹⁾ Am. Soc. 28 [1909].

die Verwendungsmöglichkeit immer nur auf gut krystallisierende Silicate erstrecken, so für die kiesel-sauren Salze des Calciums, Magnesiums, Mangans und Eisens. Für die so wichtigen Ton-erde-silicate wird diese Methode nicht von Belang sein, da jene zu- meist nicht krystallin erstarren.

In einer demnächst erscheinenden Arbeit werden wir über Ver- suche berichten, die sich auf Grund der erhaltenen Werte für die Schmelzwärme der Lithiumsilicate mit den Molekülgrößen einiger Silicate, sowie der des Kieselsäure-anhydrids befassen.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, der Akademischen Gesellschaft, sowie der Wissenschaftlichen Gesellschaft, beide zu Freiburg i. Br., die durch Bewilligung von Geldmitteln die vorliegende und die fol- gende Arbeit (s. u.) unterstützten, unsern ergebensten Dank aus- zusprechen.

Freiburg i. Br., Chem. Lab. d. Univ., Abt. d. Naturw.-math. Fakultät.

250. R. Schwarz und H. Sturm: Versuch zur Bestimmung der Molekülgröße des Kieselsäure-anhydrids.

(Eingegangen am 8. Mai 1914.)

Über die innere Struktur des Kieselsäure-anhydrids herrscht bis jetzt noch völlige Unklarheit. Diese Tatsache findet ihren Grund einerseits darin, daß im Gegensatz zur Chemie der so nahverwandten Kohlenstoffverbindungen auf dem Wege der Synthese oder des Ab- baues keine Resultate in dieser Richtung zu erzielen sind; ander- seits ist bisher noch nicht versucht worden, die physikalisch-chemi- schen Methoden, mit deren Hilfe sowohl bei organischen wie bei an- organischen Verbindungen über die innere Struktur Aufklärung ge- schaffen wurde, auch für Silicate in Anwendung zu bringen. Aus verschiedenen Gründen ist zu erwarten, daß der Kieselsäure nicht die einfache Formel SiO_2 zukommt, sondern vielmehr konnte man von vornherein eine Polymerisation des Moleküls annehmen. Hierfür spricht unter andrem der feste Aggregatzustand im Gegensatz zu der nah verwandten analogen, gasförmigen Kohlenstoffverbindung. Es lag nun nahe, die Größe der Polymerisation durch eine Molekulargewichts- bestimmung zu ermitteln. Von den Methoden, die hierfür geeignetes sind, kommt bei der Kieselsäure wohl nur die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung nach dem van 't Hoff'schen Gesetz in Frage, da es sich um einen festen, nicht vergasbaren Körper handelt. Nun