

**202. A. Gutbier, Gustav F. Hüttig und H. Döbling:
Zur Kenntnis des Systems Zinn (IV)-oxyd/Wasser.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 17. April 1926.)

Die ältere anorganische Chemie hat immer gesucht, die Zusammensetzung ihrer Substanzen stöchiometrisch und unter Anlehnung an das große organische Vorbild auch valenzchemisch zu deuten. Sie hat dementsprechend alle Vereinigungen von Oxyden mit Wasser als chemische Verbindungen angesehen. Die Auffassung gründete sich auf vielfach unbestreitbar richtige experimentelle Ergebnisse und erfuhr Vertiefung wesentlich dadurch, daß auf Grund stöchiometrischer Bruttoformeln auch konstitutive Formulierung möglich war, die nicht allein der Wertigkeit der oxydbildenden Elemente, sondern auch den basischen oder sauren Eigenschaften der Stoffe Rechnung trug. Man formulierte KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 usw. Man bezog aber auch, um so mehr als eine prinzipielle Sonderstellung der Elemente der 4. Gruppe, also vor allem des Siliciums, Zinns und Titans, nicht in Frage kam, wasserhaltige Präparate von deren (IV)-Oxyden mit Formeln wie H_4SiO_4 , H_2SiO_3 , $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, H_4SnO_4 , H_2SnO_3 , H_4TiO_4 , H_2TiO_3 usw. als „Kiesel-, Zinn-, Titansäuren“ in ein solches System ein.

Indessen schon J. A. van Bemmelen¹⁾ hatte gezeigt, daß die an der Grenze zwischen Basen- und Säure-Bildnern stehenden Oxyde sich im allgemeinen mit Wasser nicht nach stöchiometrischen Grundsätzen vereinigen, sondern daß ganz im Gegenteil das Verhältnis vom Wasser zum Oxyd in derartigen Substanzen kontinuierlich veränderlich ist, d. h. daß die oben skizzierte Annahme eines Sondercharakters für einzelne, aus den Reihen herausgegriffene, durch stöchiometrische Verhältniszahlen zufällig ausgezeichnete Präparate eine willkürliche, durchaus nicht im Wesen der Sache liegende Bevorzugung bedeutet. Und im besonderen mußte nach den Untersuchungen von W. Mecklenburg²⁾ als einwandfrei bewiesen gelten, daß bisher nicht der geringste Anlaß vorliegt, mit der Existenz ausgezeichneter „Zinnsäuren“ rechnen zu müssen. Um so mehr beachtenswert sind aus der jüngsten Zeit Abhandlungen von R. Willstätter³⁾ mit H. Kraut, W. Fremery, O. Erbacher und K. Lobinger. In diesen Arbeiten wird mitgeteilt, daß eine ganze Anzahl solcher, nach rein stöchiometrischen Verhältnissen konstituierter „Verbindungen“ nicht nur in ihrem Bestehen nachgewiesen, sondern auch isoliert werden konnte.

Heute kann wohl kaum eine andere Auffassung als die bestehen, daß alle Systeme Metalloxyd/Wasser bestrebt sind, sowohl rein chemische, also nach stöchiometrischen Gesichtspunkten gebaute Verbindungen, als auch kolloidchemische, also stetig veränderbare Vereinigungen zu bilden. Je weiter entfernt von der Mitte des Periodischen Systems das oxydbildende Metall steht, um so mehr überwiegt die erste Neigung; im entgegengesetzten Fall tritt das zweite Bestreben hervor. Das tatsächliche Verhalten besteht in einer Überlagerung der beiden Prinzipien, und in den Grenz-

¹⁾ R. 7, 98 [1888]. ²⁾ Z. a. Ch. 64, 368 [1909], 74, 207 [1912].

³⁾ B. 56, 149, 1117 [1923], 57, 58, 63, 1082, 1491 [1924], 58, 2448, 2458, 2462 [1925]; vergl. auch R. Zsigmondy, B. 59, 467 [1926].

fällen stellt sich die eine oder die andere Tendenz dermaßen in den Vordergrund, daß die anderen Erscheinungen sich dem Nachweis entziehen können. Infolgedessen war bisher anzunehmen, daß bei dem System Zinn(IV)-oxyd/Wasser die Neigung zur Bildung chemischer Verbindungen kaum zu erkennen ist. Nach den Mitteilungen Willstätters und seiner Mitarbeiter aber schien es, als sei diese Auffassung überholt, und als könnte das System Zinn(IV)-oxyd/Wasser für ein Studium solcher Überlagerungs-Erscheinungen besonders geeignet sein.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, einen Beitrag zur Klärung dieser Verhältnisse zu liefern, und haben unsere Untersuchung nicht nur im Interesse der speziellen Chemie des Zinns, sondern auch darüber hinaus zur Prüfung allgemeiner Gesetzmäßigkeiten durchgeführt. Unsere Arbeit war aber auch von dem Gedanken geleitet, daß kolloide Systeme niemals stabil sein können. Denn die beiden Vorgänge: Vergrößerung der Teilchen und Ordnung, d. h. Krystallisation, der Bestandteile verlaufen, wenn auch zuweilen äußerst langsam, so doch immer freiwillig; sie sind mit der Entwicklung freier Energie verknüpft und führen das System aus dem Bereich der Kolloide in das der konkret faßbaren Krystalle. Mineralogie und Geologie, die sich auf besonders lang andauernde Experimente im Weltenall zu stützen vermögen, lehren, daß einerseits die Fälle, in denen einst bei der Bildung von Mineralien kolloide Systeme eine Rolle gespielt haben, sehr zahlreich sind, und daß andererseits recht selten Systeme jetzt noch im kolloiden Zustand verharren; sie stellen dann wohl immer neuere Formationen dar. So ist bei jeder Verfolgung derartiger Vorgänge im Laboratorium die Frage zu beantworten, welchem stabilen Endzustand das kolloide System zustrebt, und gleichzeitig ist der Weg oder sind die verschiedenen möglichen Wege zu ergründen, die das kolloide System bei seinem unvermeidlichen Übergang zum nicht-kolloiden Gebilde zurücklegt.

Wir glauben, diese Fragen in bezug auf das System Pandermit/Wasser vor kurzem mit G. Linck beantwortet zu haben⁴⁾. Die gleichen Erforschungen für das System Zinn(IV)-oxyd/Wasser sind zum mindesten ein Teilzweck unserer Arbeit. Wir haben festgestellt, daß die beiden Systeme in dieser Beziehung als Vertreter zweier grundverschiedener Typen anzusehen sind: Bei dem System Pandermit/Wasser wird mit der Zeit von dem zunächst kontinuierlich verschiedenartig gebundenen Gesamtwasser ein Teil bei der Krystallisation in das Gitter einbezogen, also „chemisch“, und zwar fester als vorher gebunden; der Rest gelangt gesondert als mit dem ersten Teil nicht verbundene Phase zur Abscheidung. Das System Zinn(IV)-oxyd/Wasser dagegen gibt mit der Zeit das gesamte Wasser ab; es hat als Endziel seines Entwicklungsganges den reinen wasserfreien Zinnstein.

Hr. Prof. Dr. W. Mecklenburg war so freundlich, uns eine Reihe seiner vor 13 Jahren in wohldefinierter Weise hergestellten und zu seinen bekannten Arbeiten benutzten Präparate zu überlassen. Wir konnten somit nicht allein von uns frisch bereitete Substanzen untersuchen, sondern auch die Veränderungen studieren, die solche Systeme im Verlauf von mehr als einem Jahrzehnt erleiden. Für die über die im Laboratorium reproduzierbaren Zeiten hinausgehenden Zeitspannen hatten wir wertvolle Anhaltspunkte in

⁴⁾ Z. El. Ch. **32**, 79 [1926].

der Betrachtung mineralogisch-geologischer Verhältnisse; hierbei hat uns, wie immer, Hr. Geheimrat Prof. Dr. G. Linck mit Rat und Tat freundliche Hilfe gewährt.

Beschreibung der Versuche.

Wir bezeichnen die bearbeiteten Systeme mit Buchstaben und geben die Herstellungstemperaturen als Indices an. Es handelte sich um folgende Präparate:

A₀: frisch bereitet, 6 Stdn. ausgewaschen. — B₀: frisch dargestellt, 4 Wochen ausgewaschen. — C₀: frisch abgeschieden, 4 Wochen ausgewaschen, 3 Wochen an der Luft getrocknet. — D₀, A₂₅, A₅₀, A₇₅, A₁₀₀: Mecklenburgs Originalpräparate, während der 13 Jahre in Glasgefäßen mit Korkverschluß aufbewahrt. — Außerdem wurden 5 Sorten von SnO₂ untersucht, von denen D natürlicher Zinnstein (Kassiterit) war. Die übrigen wurden durch Glühen der wasserhaltigen Systeme erhalten, und zwar A aus B₀, B aus D₀, C aus A₁₀₀, E aus A₇₅.

Nach Mecklenburgs Vorschriften⁵⁾ erfolgte im wesentlichen auch die Bereitung der frischen Substanzen, so daß wir zu deren Sondercharakteristik nur wenig zu sagen haben.

B₀: 30 g Sn wurden in 200 ccm siedender H₂SO₄ (D. 1.84) gelöst. Nach dem Zusammenballen des S und Erkalten filtrierte man die Lösung durch ein Jenaer Glasfilter⁶⁾ ab, füllte das Filtrat auf 200 ccm auf und tropfte es in 1 l H₂O von konstant 0° ein. Man ließ am anderen Tage die ganz schwach opaleszierende Flüssigkeit wiederum bei konstant 0° in 5 l H₂O einfließen, befreite den Niederschlag durch Dekantieren vom größten Teil der H₂SO₄ und wusch ihn unter Saugen und Wiederaufschlänmen auf einem Membranfilter mit H₂O so lange aus, bis das Filtrat mit BaCl₂ nicht mehr reagierte; das nahm 4 Wochen in Anspruch. Eine wesentliche Peptisation des übrigens auch Papier nicht durchlaufenden Niederschlags wurde nicht beobachtet. Das Endprodukt war weiß und undurchsichtig.

C₀: unterscheidet sich von B₀ nur dadurch, daß das gewaschene Material 3 Wochen an der Luft lag; es war dann durchscheinend und grau geworden.

A₀: wurde zunächst wie B₀ bereitet. Man wartete aber mit der zweiten Verdünnung nicht bis zum nächsten Tag, sondern nahm sie unmittelbar im Anschluß an die erste vor. Die Abscheidung wurde schnell 6-mal mit mehr als je 2 l H₂O dekantiert und durch Filtration auf ein Membranfilter isoliert; das nahm 6 Stdn. in Anspruch.

Unsere experimentellen Untersuchungen bestanden darin, daß wir 1. die Präparate analysierten, soweit dies nötig war, um den Gehalt an SnO₂, H₂O und adsorbierter H₂SO₄ festzustellen. Wir bestimmten 2. die Zustandsdiagramme, um die Art und Festigkeit der Wasser-Bindung kennen zu lernen, machten 3. röntgen-spektroskopische Aufnahmen nach der Methode von Debye-Scherrer, untersuchten 4. die Adsorptionsfähigkeit gegenüber P₂O₅, bestimmten 5. die spez. Wärme und versuchten 6. die spez. Gewichte zu ermitteln.

Die Einzelheiten über Anordnung und Ausführung dieser Untersuchungen sind aus den Abhandlungen zu entnehmen, die weiterhin in Fußnoten zitiert werden. Ergänzende Angaben über unsere Arbeitsweise werden wir bei den einzelnen Kapiteln machen.

1. Analysen.

Die Zusammensetzung der wasserhaltigen Präparate ergibt sich aus Tabelle I. Die eingeklammerten Zahlen stellen die vor 13 Jahren von Mecklen-

⁵⁾ Z. a. Ch. **74**, 207 [1912].

⁶⁾ G. F. Hüttig und Mitarbeiter, *Keram. Rdsch.* **31**, 394 [1923], **33**, 89 [1925]; *Z. Ang.* **37**, 48 [1924]; *Fr.* **65**, 385 [1925]; *Ch. Z.* **49**, 716 [1925]; P. H. Prausnitz, *Z. Ang.* **37**, 50 [1924]; *Ch. Z.* **48**, 109 [1924]; *Farb. Z.* **29**, 727 [1924].

burg für seine damals frischen Präparate gewonnenen Analysenresultate dar. Der ehemals mit 0.90—4.86 Mol H₂O auf 1 Mol SnO₂ weitgehend differierende Wasser-Gehalt hat sich in den 13 Jahren auf 0.87—1.78 Mol H₂O für 1 Mol SnO₂ verringert und ausgeglichen.

Tabelle I.

Präparat	% SnO ₂	% H ₂ O	% H ₂ SO ₄	Molare Zusammensetzung
B ₀ ⁷⁾	24.19	75.81	nicht bestimmt	SnO ₂ , 26.22 H ₂ O
C ₀	76.31	23.62 ⁸⁾	0.07	SnO ₂ , 2.59 H ₂ O
D ₀	82.19	17.45	0.36	SnO ₂ , 1.78 H ₂ O
	(63.11)	(36.61)	(0.28)	(SnO ₂ , 4.86 H ₂ O)
A ₂₅	82.34	16.40	1.26	SnO ₂ , 1.67 H ₂ O
	(78.95)	(19.84)	(1.21)	(SnO ₂ , 2.11 H ₂ O)
A ₅₀	83.54	16.01	0.45	SnO ₂ , 1.60 H ₂ O
	(82.74)	(16.81)	(0.45)	(SnO ₂ , 1.70 H ₂ O)
A ₇₅	86.09	13.03	0.88	SnO ₂ , 1.27 H ₂ O
	(85.99)	(13.13)	(0.88)	(SnO ₂ , 1.28 H ₂ O)
A ₁₀₀	89.78	9.36	0.86	SnO ₂ , 0.87 H ₂ O
	(89.55)	(9.59)	(0.86)	(SnO ₂ , 0.90 H ₂ O)

Die mittlere Geschwindigkeit der Wasser-Abgabe — abgegebene Mole H₂O in der Zeiteinheit $\frac{N_1 - N_2}{t_2 - t_1} = \text{tg } \alpha$ — ist in ihren Werten aus Fig. 1 unmittelbar zu entnehmen.

2. Zustandsdiagramme⁹⁾.

Bei dem Auspumpen der Luft aus dem Tensi-Endiometer zu Beginn der Versuche wurde das die Substanz enthaltende Kölbchen nicht in eine CO₂-Schnee-Mischung getaucht, weil nicht bekannt ist, ob durch diese Temperatur-Erniedrigung nicht etwa eine Veränderung des Systems erfolgt; es wurde nur mit Eis umgeben. Wir pumpten bei geschlossenem Hahn des Ansatzstücks die Luft aus der Apparatur, öffneten den Hahn ganz kurz zum Druckausgleich, evakuierten erneut und begannen nunmehr mit dem Abbau. Da die getrockneten Präparate außerordentlich leicht verstäuben, wenn man nach dem Abpumpen den Hahn des Ansatzstücks öffnet, wurde der Dampfdruck immer durch Eintauchen des Kölbchens in Eis nach Möglichkeit herabgemindert.

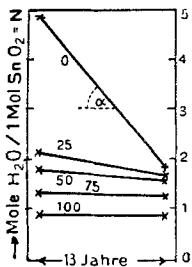


Fig. 1.

Wir haben die Menge des nach erreichter Druckeinstellung von 10 mm durch Abpumpen entfernten H₂O an der Gewichtsabnahme des Ansatzstücks durch Wägung festgestellt. Am Schluß des Abbaus haben wir die Menge des in der Substanz noch vorhandenen H₂O außerdem dadurch ermittelt, daß wir das Kölbchen abschnitten, seinen Inhalt schnell in einen gewogenen Porzellantiegel einfüllten und diesen nach erneuter Gewichtsbestimmung zur Konstanz glühten; der Tiegel stand zunächst und während aller Wägungen im geschlossenen Wägegias. Der Versuch ist gelungen, wenn der so festgelegte Wasser-Gehalt mit dem letzten Punkt der Abbaukurve übereinstimmt.

⁷⁾ Bei Abnahme von der Nutsche.

⁸⁾ Stillstand in der Wasser-Abgabe war nach 3-wöchigem Trocknen noch nicht erreicht. Der tägliche Gewichtsverlust betrug noch etwa 0.15 %.

⁹⁾ vergl. G. F. Hüttig und Mitarbeiter, Z. a. Ch. **114**, 162 [1920], **121**, 245 [1922], **122**, 46 [1922], **126**, 168 [1923], **137**, 155 [1924].

Hinsichtlich der Methode weisen wir darauf hin, daß an eine durch den allmählich erfolgenden Temperatur-Anstieg bedingte Möglichkeit einer Änderung der Substanz immerhin gedacht werden muß. Das wäre als Nachteil unseres Verfahrens gegenüber einem isothermen Abbau zu betrachten.

Die Ergebnisse der Hauptversuche sind in den Tabellen II—IV zusammengefaßt und in bezug auf die Wertpaare n/t durch Fig. 2 veranschaulicht.

In den Tabellen bedeutet: p den Zersetzungsdruck in mm, t die Zersetzungstemperatur in Graden Celsius, n die Anzahl Mole H_2O auf 1 Mol. SnO_2 . Weiter ist $k = n \cdot \ln \frac{p_0^{(10)}}{p}$ und r der Rechenwert des Radius der Capillaren $= \frac{2T \times s_0 \times 0.4343}{p}$ in $cm^{(11)}$.

$$\sigma > p_0 \times \log \frac{p_0}{p}$$

Eine die Dicke der die Hohlräume des Gels bekleidenden, absorbierten Flüssigkeitsschicht berücksichtigende Korrektur der Werte für r ist nicht erfolgt.

Zu Tabelle II ist gesondert zu bemerken, daß wir anfangs, um das mechanisch anhaftende Wasser recht schnell entfernen zu können, abpumpten, sobald Drucke von mehr als 10 mm auftraten. Der eigentliche Abbau begann, als sich zum ersten Mal nur noch 10 mm Druck einstellten. In diesem Augenblick wies die Substanz die molare Zusammensetzung $SnO_2, 2.82 H_2O$ auf.

Tabelle II.
Präparat: B₀. — $p = 10.0$.

Nr.	t	n	k	r	Nr.	t	n	k	r
1	18.3	2.82	1.29	23.8×10^{-8}	12	49.5	1.291	2.84	4.20×10^{-8}
2	21.0	2.685	1.67	17.2×10^{-8}	13	57	1.156	2.96	3.48×10^{-8}
3	22.0	2.55	1.75	15.6×10^{-8}	14	68	1.021	3.13	2.75×10^{-8}
4	24.0	2.415	1.95	13.1×10^{-8}	15	86	0.886	3.37	1.98×10^{-8}
5	—	2.236	—	—	16	105	0.751	3.38	1.52×10^{-8}
6	27.0	2.101	2.07	10.6×10^{-8}	17	135	0.616	3.36	1.12×10^{-8}
7	30.0	1.966	2.28	8.83×10^{-8}	18	170	0.481	3.07	
8	32.5	1.831	2.38	7.76×10^{-8}	19	210	0.346	2.51	
9	35.5	1.696	2.49	6.77×10^{-8}	20	280	0.211	1.79	
10	39.0	1.561	2.59	5.89×10^{-8}	21	370	0.076	0.73	
11	44.0	1.426	2.74	4.95×10^{-8}					

Tabelle III.
Präparat: D₀. — $p = 10.0$.

Nr.	t	n	k	r	Nr.	t	n	k	r
0	—	1.776	—	—	8	75	0.826	2.78	2.42×10^{-8}
1	30.5 ¹²⁾	1.644	1.79	9.34×10^{-8}	9	95	0.721	3.01	1.73×10^{-8}
2	31.5	1.539	1.91	8.15×10^{-8}	10	126	0.616	3.20	1.20×10^{-8}
3	36.3	1.348	2.04	6.65×10^{-8}	11	168	0.511	3.24	
4	41.0	1.244	2.19	5.48×10^{-8}	12	200	0.380	2.68	
5	45.7	1.139	2.29	4.69×10^{-8}	13	250	0.275	2.20	
6	52.5	1.034	2.43	3.88×10^{-8}	14	300	0.17	1.49	
7	62.0	0.930	2.60	3.10×10^{-8}					

¹⁰⁾ G. F. Hüttig, Fortschr. d. Chem., Phys. u. phys. Chemie 18, 1 [1924].

¹¹⁾ J. S. Anderson, Ph. Ch. 88, 215 [1914]. — Die zur Berechnung von k und r sonst nötigen Daten findet man in Landolt-Börnstein-Roths Tabellen, 5. Aufl.

¹²⁾ Hier betrug p ausnahmsweise 11.0 mm.

Tabelle IV.
Präparat: A₁₀₀. — p = 10.0.

Nr.	t	n	k	r	Nr.	t	n	k	r
0	—	0.87	—	—	6	94	0.50	2.06	1.75×10^{-8}
1	33	0.82	1.09	7.59×10^{-8}	7	115.5	0.44	2.14	1.34×10^{-8}
2	42.5	0.76	1.40	5.21×10^{-8}	8	142	0.39	2.21	1.02×10^{-8}
3	48.5	0.71	1.53	4.32×10^{-8}	9	155	0.35	2.11	
4	67	0.60	1.81	2.80×10^{-8}	10	220	0.21	1.53	
5	78	0.55	1.92	2.30×10^{-8}	11	300	0.06	0.51	

Aus den experimentellen Ergebnissen ist abzuleiten:

a) Irgendwelche durch Knicke ausgezeichnete Punkte (Fig. 2) sind nicht vorhanden. Man ist also keineswegs berechtigt, bei den von uns untersuchten Präparaten auf irgendeine bevorzugte stöchiometrische Zusammensetzung zu schließen.

b) Der Vorgang des Alterns ist mit einer Lockerung in der Wasser-Bindung verknüpft.

c) Bezeichnend ist, daß namentlich bei höheren Temperaturen ein konstanter Wert nicht erreicht werden kann. Der Druck steigt verhältnismäßig schnell auf einen bestimmten Wert an und wächst von da ab in gleichen Zeiten um verhältnismäßig kleine Beträge.

d) Im Vergleich mit den Resultaten der anderen Versuche wird es auch hier wahrscheinlich, daß das Endgleichgewicht, dem das System zustrebt, wasserfreies SnO₂ neben reinem H₂O ist.

e) Die Reversibilität ist nicht vollständig.

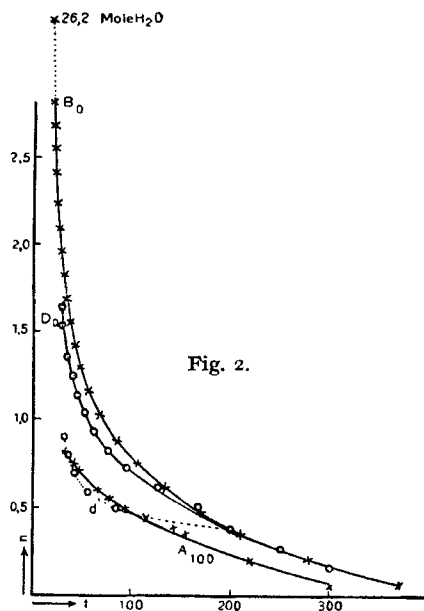


Fig. 2.

Die Wasser-Abgabe kann in beschränktem Maße durch Temperatur-Erniedrigung wieder rückgängig gemacht werden. Wenn der Abbau bis zu einem gewissen Grade vorgeschritten ist, geht beim Abkühlen des Substanzkölbchens auf Zimmertemperatur die bei der Arbeitstemperatur vorhandene Dampfspannung durch Wiederaufnahme des Wassers auf 0 mm zurück. Bei erneuter Temperatursteigerung erfolgt die Druckeinstellung jedoch bei niedrigeren Temperaturen als das erste Mal, ein Zeichen, daß das Wasser anders als vorher, und zwar lockerer, adsorbiert wurde.

Bei dem Präparat D₀ haben wir, als das Wasser bis auf 0.38 Mol. entfernt war, eine Wiederbewässerung vorgenommen, indem wir an die Apparatur ein durch Hahn abschließbares Kölbchen mit Wasser anschmolzen und nach Entfernung der Luft die Hähne dieses Kölbchens und des Substanzkölbchens öffneten. Als von der Substanz 0.63 Mol. H₂O (bezogen auf den SnO₂-Gehalt unserer Einwaage) wieder aufgenommen waren, wurde erneut abgebaut. Es ergab sich das Kurvenstück d (Fig. 2). Ist das zu-

geführte Wasser wieder entfernt, dann geht der Abbau im alten Sinne weiter, wodurch bei 0,38 Mol. ein Knickpunkt entsteht.

f) Bei höheren Temperaturen hergestellte Präparate zeigen von vornherein geringere Festigkeit der Wasser-Bindung. Das steht mit ihrem sonst erkennbaren geringeren Dispersitätsgrad und ihrem vielleicht höheren Ordnungsgrad in Zusammenhang.

3. Röntgen-spektroskopische Untersuchungen.

Dieser Teil unserer Arbeit ist gemeinsam mit Hrn. Dr. H. Jung ausgeführt worden. Die Aufnahmen erfolgten mit Kupfer-K-Strahlung bei einer Röhrenspannung von 30000—35000 Volt, einer Stromstärke von durchschnittlich 12 Milliamp. und einer Belichtungszeit von rund 7 Stdn. Der Radius unserer Kamera ist 34,5 mm; als Filmmaterial benutzten wir doppelseitig begossene Doneo-Filme von G. C. Schleußner. Besonders betont sei, daß wir die Präparate A_0 und B_0 sogleich nach ihrer Herstellung, also feucht, in die Glascapillaren eingefüllt haben.

Wir haben versucht, die Veränderungen beim Altern, wie wir sie bei unseren röntgen-spektroskopischen Untersuchungen haben feststellen können,

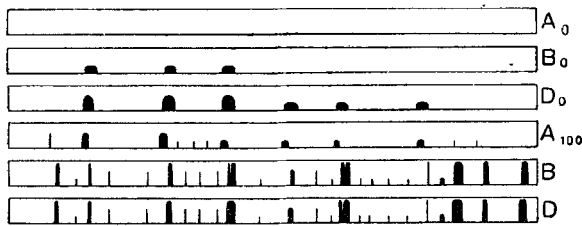


Fig. 3.

durch Fig. 3, die eine Seite des Films schematisch wiedergibt, anschaulich darzustellen. Die Breite der stärkeren Linien entspricht der Linienbreite im Film; die Linienstärke (schwach, mittel, stark) ist durch die verschiedene Höhe zum Ausdruck gebracht.

Man sieht, daß irgendein anderes Gitter, als das des Kassiterits überhaupt nicht in Frage kommt. Der von uns an den Filmen genau verfolgte Verlauf ist der, daß zunächst die frisch bereiteten Präparate überhaupt keine Interferenz zeigen; sie sind demgemäß als ungeordnete Molekülhaufen anzusprechen. Mit fortschreitender Alterung treten immer mehr Interferenzstreifen auf; sie sind erst breit, verschwommen und gehen nach und nach in die scharfen Linien des Kassiterits über. Die einzelnen benachbarten Moleküle drehen sich also allmählich in die ihnen zukommende geordnete Lage. Die Vorstellung, daß der Übergang in die Ordnung ruckweise erfolgt, daß somit immer ein bestimmter prozentualer Anteil der Gesamtmoleküle völlig geordnet und der übrige Anteil völlig ungeordnet ist, ist unzulässig.

Bemerkenswerterweise hat auch das durch Glühen der wasserhaltigen Präparate gebildete SnO_2 dasselbe Gitter wie der Kassiterit. Mit den unter 2. mitgeteilten Ergebnissen steht im Einklang, daß das bei 100° bereitete System auf Grund der Röntgen-Aufnahmen einen weiter fortgeschrittenen Grad der Alterung (Ordnung) aufweist, als das bei tieferen Temperaturen, z. B. bei 0° hergestellte¹³⁾.

¹³⁾ Hingewiesen sei auf die in R. Zsigmondys Kolloidchemie, 4. Aufl., S. 407 mitgeteilte Scherrersche Untersuchung gealterter wasserfreier SnO_2 -Gele. Leider genügt das dort Gesagte nicht zu Vergleichen mit unseren Ergebnissen.

4. Adsorptionsversuche¹⁴⁾.

Wir haben die Adsorption mit Hilfe einer 10.29 mg P_2O_5 im ccm enthaltenden H_3PO_4 -Lösung genau nach den Vorschriften Mecklenburgs studiert und die Ergebnisse der Versuche durch Fig. 4 veranschaulicht.

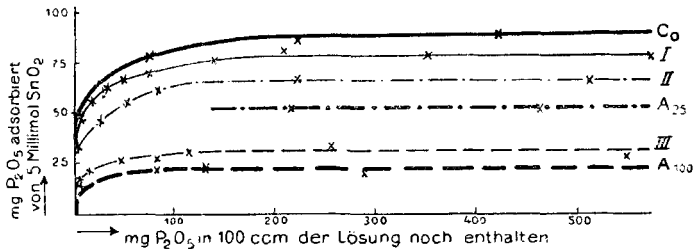


Fig. 4.

Als Schüttelgefäße dienten 200 ccm fassende Erlenmeyer-Kolben mit eingeriebenem Glasstopfen. Die capillare Wirkung des Schliffs konnte durch einen hauchartigen Paraffin-Überzug ausgeschaltet werden.

In der Figur sind als Kurven I, II, III die von Mecklenburg an den bei 0°, 25° und 100° hergestellten Systemen seinerzeit erhaltenen Adsorptionskurven zum Vergleich mit eingezeichnet.

Im Laufe von 13 Jahren hat die Oberflächen-Energie abgenommen, und zwar, ganz im Einklang mit der Wasser-Abgabe bei der Alterung, stärker bei den anfangs höher dispersen Präparaten. Die Größe der Aktivität, für die die Adsorptionsfähigkeit gegenüber P_2O_5 als ein Maß angesehen werden kann, geht parallel mit den Erscheinungen der fortschreitenden Ordnung.

5. Spezifische Wärme¹⁵⁾.

Soweit wir, unterstützt von Hrn. H. Wehling, Untersuchungen über spez. Wärmen ausgeführt haben, sind die Ergebnisse in Tabelle V zusammengestellt.

In dieser Tabelle bedeutet: c die mittlere spez. Wärme, $t_2 - t_1$ das Temperatur-Intervall in Graden Celsius, M_0 die molare Wärme der in der zweiten Reihe angeführten Präparate, M_a die molare Wärme für den Fall, daß die einzelnen Komponenten der vorliegenden Systeme, also SnO_2 , H_2O , H_2SO_4 , als gesonderte, untereinander nicht verbundene Phasen vorhanden sind, $M_a - M_0$ die mittlere scheinbare Abnahme der molaren spez. Wärme bei der Bildung des Systems, $\frac{M_a - M_0}{n}$ die mittlere scheinbare Abnahme der molaren spez. Wärme des H_2O bei der Bildung der Substanz, berechnet auf 1 Mol. addierten H_2O .

Die spez. Wärme des natürlichen Zinnsteins wird von H. Kopp¹⁶⁾ in dem Temperatur-Intervall 17—47° mit 0.0894, von Regnault¹⁷⁾ in dem Temperatur-Intervall 16—98° mit 0.0933 angegeben. Unseren Berechnungen (Reihe 5—7 der Tabelle) liegt der von uns ermittelte Wert von 0.09627 für SnO_2 zugrunde, ferner 1.005 für H_2O und 0.34 für H_2SO_4 .

¹⁴⁾ vergl. W. Mecklenburg, Z. a. Ch. 74, 215 [1912].

¹⁵⁾ vergl. die demnächst in Z. a. Ch. erscheinende Abhandlung von G. F. Hüttig und H. Wehling.

¹⁶⁾ A. Suppl. 3, I 289 [1864/65].

¹⁷⁾ A. ch. [3] 1, 129 [1841]; Pogg. 53, 60, 243 [1841].

Tabelle V.

Präparat	Stöchiometrisches Verhältnis $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{SO}_4$	c	$t_2 - t_1$	M_e	M_a	$M_a - M_e$	$\frac{M_a - M_e}{n}$
C_0	1.000:2.59:0.001	0.2837	52.35—4.26	56.02	61.41	5.39	2.081
A_{75}	1.000:1.266:0.016	0.1986	70.02—3.63	34.77	37.95	3.18	2.511
A_{100}	1.000:0.872:0.015	0.1659	79.36—2.63	27.84	30.79	2.95	3.383
F	1.000:0.000:0.000	0.0963	100.83—3.32	14.51	14.51	0.00	—

Wenn auch die Werte im Hinblick auf die Verschiedenheit der untersuchten Präparate nicht unmittelbar vergleichbar sind, so geht aus ihnen doch eindeutig hervor, daß, je mehr Moleküle H_2O addiert werden, die scheinbare Abnahme der mittleren molaren spez. Wärmen des H_2O , berechnet auf 1 Mol addierten H_2O , um so geringer wird, um schließlich bei einer sehr großen Anlagerung von H_2O gegen den Wert Null zu konvergieren. Ebenso führt eine Diskussion der Werte $M_a - M_e$ zu dem Ergebnis, daß die in Rede stehenden scheinbaren Abnahmen vergleichsweise um so größer sein müssen, je fester das H_2O in dem kolloiden System gebunden ist.

Solche Daten sind bei einer thermodynamischen Behandlung der Kolloide, im besonderen bei der Anwendung des Nernstschen Wärmesatzes, von Belang. Für die Veränderung der spez. Wärme eines kolloiden Systems bei der Bildung aus seinen Komponenten dürfte ganz allgemein der Einfluß der Bindungsfestigkeit (Zersetzungstemperatur bei konstantem Druck) von ausschlaggebender Bedeutung sein; ihm gegenüber sind alle sonstigen individuellen Einflüsse klein¹⁸⁾.

6. Spez. Gewichte¹⁹⁾.

Wir haben schließlich gemeinschaftlich mit Hrn. F. Pohle eine größere Anzahl von Versuchen zur Ermittlung der spez. Gewichte unserer Präparate bei -25° und -30° ausgeführt. Benützt man Hg als Pyknometer-Flüssigkeit, so ist es auch bei der von uns gewählten Anordnung, die das Hg unter dem Druck von 1 Atm. in das bei sehr tiefer Temperatur luftleer gesaugte Präparat einfließen läßt, nicht möglich, brauchbare Werte zu erhalten. Es dauert tagelang, bis das Hg allmählich in das Präparat eindringt, und auch nach scheinbarer oder tatsächlicher Beendigung dieses Vorgangs ergeben sich entschieden viel zu niedrige Werte. Benetzende Flüssigkeiten, wie wasserfreies Petroleum, Toluol usw., als Pyknometer-Flüssigkeit zu verwenden, verbietet sich, da sie auf die Substanzen wie ein in Bezug auf Wasserdampf partielles Vakuum, d. h. wasser-entziehend, wirken würden. Außerdem würden wohl auch sicher in unserem Fall die gleichen Schwierigkeiten bestehen, wie sie O. Ruff²⁰⁾ bei ähnlichen Bestimmungen an aktiven Kohlen hatte. Im Ruffschen Sinne müssen wir folgern, daß auf unsere und wohl allgemein auf kolloide Systeme dieser Art der konventionelle Begriff des spez. Gewichts nicht anwendbar ist.

¹⁸⁾ Hierüber wird G. F. Hüttig demnächst auf breiterer Grundlage berichten. Vergl. hierzu auch die Veränderungen der die spez. Wärmen enthaltenden Konstante „a“ der exakten Nernstschen Gleichung bei den Ammoniakaten: W. Biltz und G. F. Hüttig, Z. a. Ch. **109**, 114 [1919]; W. Biltz und W. Hansen, Z. a. Ch. **127**, 3 [1923]; bei den Hydraten: G. F. Hüttig und F. Reuscher, Z. a. Ch. **137**, 166 [1924].

¹⁹⁾ vergl. W. Biltz, Z. a. Ch. **121**, 260 [1922]; dort als Fig. 1 das von uns benützte Hüttigsche Pyknometer. S. auch W. Biltz und E. Birk, Z. a. Ch. **134**, 130 [1924].

²⁰⁾ Z. Ang. **38**, 1166 [1925].

II. Auswertung der experimentellen Ergebnisse.

Wir fassen die Hauptergebnisse unserer Untersuchungen in 4 Sätzen zusammen und geben zu jedem einzelnen Begründung und Erörterung.

1. Unter den untersuchten Verhältnissen gibt es keine Gebiete, in denen irgendeine stabile stöchiometrisch-chemische Verbindung von Zinn(IV)-oxyd mit Wasser existenzfähig wäre.

Zweifellos waren die von uns studierten, 13 Jahre alten Präparate von allen bisher untersuchten Systemen die ältesten und hatten demnach weitaus die meiste Zeit, sich dem ihnen zukommenden Gleichgewicht zu nähern. Unsere Ergebnisse lehren aber, daß diese Annäherung an das Endgleichgewicht lediglich in einer starken Wasserabgabe bestand, während der in den Substanzen noch vorgefundene Wasserrest der Qualität nach genau so kolloidchemisch, d. h. capillar oder osmotisch, keineswegs aber stöchiometrisch-chemisch enthalten war, wie bei den frischen Präparaten. Dehnen wir unsere Beobachtungen auf noch weit größere Zeiträume aus, indem wir die Erfahrungen der Geologie und Mineralogie mit heranziehen, so rundet sich das Bild vollständig: In der Natur ist kein aus Zinn(IV)-oxyd bestehendes Mineral zu finden, das Wasser chemisch oder kolloid-chemisch gebunden enthalten würde. Wenn also einst in irgendeinem solchen Mineral Wasser in irgendeiner Form gebunden gewesen sein sollte²¹⁾, so ist bei dem Übergang des Systems in die stabile Form dieses Wasser ausgestoßen worden. Der stabile Endzustand, dem jedes System Zinn(IV)-oxyd/Wasser zustrebt, ist auf alle Fälle die Bildung zweier voneinander unabhängiger Phasen: wasserfreies Zinn(IV)-oxyd neben in keiner Art gebundenem Wasser. Dieses System besitzt gegenüber allen anderen, vorher vorübergehend auftretenden Systemen den geringsten Gehalt an freier Energie.

Im Einklang damit steht die Tatsache, daß namentlich bei höherer Temperatur eben wegen der kontinuierlichen Wasserabgabe eine Einstellung auf einen endgültigen konstanten Gleichgewichtsdruck nicht möglich ist. Die physikalisch-chemische Analyse der Einstellungskurven (Zeit-Druck-Kurven) zeigte deutlich, daß sie der Ausdruck von zwei übereinander gelagerten, mit sehr verschiedener Geschwindigkeit verlaufenden Vorgängen sind. Der eine läuft verhältnismäßig schnell ab und besteht in der reversiblen Ausbildung eines Gleichgewichts-Dampfdrucks, so wie das bei allen Vorgängen, für die die Clausius-Clapeyronsche Gleichung gilt, der Fall ist. Der andere verläuft namentlich bei tieferen Temperaturen mit geringer, gleichförmiger Geschwindigkeit und besteht in einer irreversiblen Ausstoßung des Wassers, die durch allmählich auftretende Veränderungen im Gefüge der ursprünglich homogenen festen Phase (Altern) verursacht wird (vgl. Abschnitt 4). Wenn in solchen Fällen also die Zeichnung von Zustandsdiagrammen mit zum Teil ähnlicher Bedeutung wie bei stabilen Systemen möglich ist, so kann das nur darauf beruhen, daß die Auswirkung des letztgenannten Einflusses entweder vernachlässigt oder vielleicht gar nicht beobachtet wird.

Da wir aus den Mitteilungen Willstätters und seiner Mitarbeiter entnehmen, daß auch diese Forscher ihre Untersuchungsobjekte als instabile Gebilde auffassen, ist kein Widerspruch mit unserem ersten Leitsatz vor-

²¹⁾ Von dem „Holz-Zinnerz“ muß z. B. angenommen werden, daß es ursprünglich kolloid war und dann erst allmählich seine jetzige kristallinische Struktur angenommen hat. Weitere Einzelheiten können allerdings nicht festgelegt werden.

handen. Wir halten nur für sehr wichtig, zu betonen, daß sich auch dann, wenn wirklich irgendwelche „Zinnsäuren“ von vorübergehender Existenz gefunden werden, bei dem Vergleich mit wahren Hydraten, wie z. B. Calciumhydroxyd, Schwefelsäure usw., ein sehr wesentlicher Unterschied ergibt: diese sind stabil-existenzfähig, jene dagegen nicht.

2. Die als chemische Individuen von stöchiometrischer Zusammensetzung bezeichneten sogen. „Zinnsäuren“ können nicht als wesensgleich mit solchen Verbindungen angesehen werden, für die das Gesetz der konstanten bzw. multiplen Proportionen gilt.

Aus den von Willstätter und seinen Mitarbeitern veröffentlichten Trocknungskurven, sowie aus allen von uns und auch von anderen Forschern festgelegten Zustandsdiagrammen folgt, daß von den Präparaten, denen stöchiometrische Zusammensetzung zugesprochen worden ist, alle stetigen Übergänge zu homogenen Stoffen mit stetig sinkendem Zersetzungsdruck bestehen. Also lediglich der maximale Wassergehalt einer solchen Reihe könnte einen gegenüber den anderen ausgezeichneten Punkt bedeuten. Daß die durch denselben gegebene Zusammensetzung einem stöchiometrischen Verhältnis entsprechen kann, ist ja namentlich in der letzten Zeit an einer Reihe von Systemen — man denke an die Zeolithe, die Alkali- und Erdalkalihydride, die Ammoniakate der Magnesiumhalogenide — bekannt geworden. Bei dem System Zinn(IV)-oxyd/Wasser indessen liegen die Verhältnisse wesentlich anders, denn:

3. Die als Individuen mit stöchiometrischer Zusammensetzung bezeichneten sogen. „Zinnsäuren“ sind je nach der zufälligen Art der Vorbehandlung aus der stetigen Reihe der Vereinigungen von Zinn(IV)-oxyd und Wasser zufällig herausgegriffene Systeme.

Zur Erläuterung dieses Satzes scheint uns zunächst eine prinzipielle Verständigung an Hand von Fig. 5 nötig²²⁾.

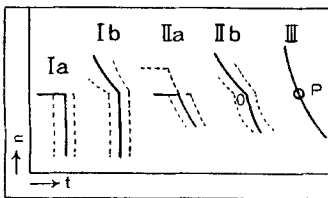


Fig. 5.

Das Entwässern der Präparate im Luftstrom von konstantem Wasserdampfdruck²³⁾, das Anwärmen auf eine bestimmte konstante Temperatur und die Bestimmung der Zusammensetzung, die der Stoff unter diesen Umständen aufweist bzw. annimmt, ist im Prinzip ein isobarer Abbau. Bei der üblichen Übertragung der Versuchsergebnisse in ein Diagramm können Knickpunkte in den Kurven auftreten, die den Charakter irgendeiner der mit Ia, Ib, IIa, IIb bezeichneten Linien haben.

Ia und Ib bedeuten, daß ein dem Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen gehorchender Bodenkörper von der Zusammensetzung AB_n existenzfähig ist. Hierbei ist Bedingung, daß bei einem anderen, zum Vergleich gewählten Druck sich das Diagramm lediglich in der gestrichelt gezeichneten Weise verschiebt, d. h. daß sich an der durch den Wendepunkt charak-

²²⁾ Hier bedeutet t die Temperatur, n die Anzahl Mole des — in der Dampfphase vertretenen — Stoffes A im Bodenkörper, bezogen auf 1 Mol. der Grundsubstanz B.

²³⁾ Gegeben durch den Wasserdampfdruck des zum Trocknen verwendeten Mittels. Eine Angabe hierüber sollte in allen diesbezüglichen Abhandlungen gemacht werden.

terisierten Zusammensetzung nichts ändert. Im gegenteiligen Fall liegen nämlich gesättigte feste Lösungen gleichgültig mit welchem sonst näheren Charakter vor. Etwas derartiges ist bei dem System Zinn(IV)-oxyd/Wasser niemals beobachtet worden.

Aus den von Willstätter und seinen Mitarbeitern mitgeteilten Kurven, die durchweg den Typen IIa und IIb angehören, muß dann eine ausgezeichnete Zusammensetzung abgeleitet werden, wenn durch stetige Veränderung innerhalb gewisser Grenzen lediglich eine Verschiebung des Punktes O bzw. P in der Horizontalen — also bei ungeänderter Zusammensetzung —, nicht aber auch gleichzeitig in der Vertikalen erfolgt. Wenn man aber durch kontinuierliche Variierung der Versuchs- bzw. Ausgangs-Bedingungen auch den Punkt O bzw. P in der Vertikalkomponente kontinuierlich verändern kann, dann hat man kein Recht, irgendeinen Punkt aus dieser stetigen Reihe herauszugreifen und die durch ihn bezeichnete Zusammensetzung als eine gegenüber dem benachbarten ausgezeichnete stöchiometrisch-chemische anzusprechen. Aber gerade dieses letztere ist bisher geschehen.

Wenn man einem System Zinn(IV)-oxyd/Wasser, dessen Wasserbindung durch eine der Linie III, also der allgemeinen kolloiden Bindung, entsprechende Kurve gekennzeichnet ist, Wasser — gleichgültig, ob durch Absaugen unmittelbar oder durch Aufbewahren über einem Trocknungsmittel oder durch Behandeln mit einem wasser-entziehenden Agens, wie z. B. wasserfreiem Aceton — entzieht, so wird selbstverständlich die Menge des zurückbleibenden Wassers von der Intensität der Wirkung jenes Mittels, von der Festigkeit, mit der das Wasser im kolloiden System gebunden ist, und noch von einer Reihe äußerer Umstände abhängen. Läßt man dann über ein solches Präparat einen Luftstrom streichen, oder, was dasselbe bedeutet, setzt man es in einen Raum mit dem Wasserdampfdruck des Luftstroms, so wird eine Wasseraufnahme bei der völlig mangelnden oder zum mindesten unvollständigen Reversibilität entweder gar nicht oder nur unvollständig und dann mit geringerer Bindungsstärke erfolgen, als sie ursprünglich festzustellen war. Auf diesen oder auf anderen Wegen lassen sich Substanzen bereiten mit solchen Charakteristiken bei der Entwässerung, daß man auf die Existenz und Isolierbarkeit von sogen. „Zinnsäuren“, also chemischen Verbindungen, schließen zu können geglaubt hat. Tatsächlich fehlt einem solchen Schluß und der dazu gehörenden Beweisführung jede Grundlage.

4. Zur Erklärung der verschiedenartigen Adsorptionserscheinungen und Löslichkeiten, die an Systemen Zinn(IV)-oxyd/Wasser und u. a. auch an Aluminiumoxyd/Wasser beobachtet worden sind, ist die Annahme der Existenz und der Isolierbarkeit einzelner fester, nach stöchiometrisch-chemischen Gesetzen konstituierter Verbindungen nicht notwendig.

Man gelangt zu einer entgegengesetzten Schlußfolgerung nur, wenn man kolloidchemische Unterschiede lediglich mit Unterschieden des Dispersitätsgrads identifiziert. Nimmt man an, daß eine solche Vorstellung zur Beschreibung der kolloidchemischen Tatsachen ausreicht, dann werden sich allerdings sämtliche möglichen Zustände in eine eindimensionale Reihe, z. B. geordnet nach fallendem Dispersitätsgrad, einordnen lassen, aber für die übrigen Eigenschaften wird ein gleich einfaches Ordnungsprinzip nicht ausreichen. Dann erscheint in der Tat die Annahme, daß z. B. zwei kolloide Systeme von gleichem Dispersitätsgrad aber verschiedenen Eigenschaften

verschiedene chemische Individuen darstellen, als eine brauchbare, wenn auch erst zu beweisende Arbeitshypothese. Für ein kolloides System ist aber außer dem Dispersitätsgrad noch eine weitere Charakteristik notwendig, nämlich der Ordnungsgrad. Unter Ordnungsgrad wollen wir das Maß verstehen, das anzeigt, wie weit der in einem Übergang des ursprünglich regellosen Molekülhaufens zu einem gesetzmäßig geordneten (krystallisierten) Molekülverband bestehende Vorgang fortgeschritten ist. Ob dabei allmählich Orientierung, also Drehung oder Verschiebung benachbarter Moleküle, stattfindet, oder ob diskontinuierlich ein immer prozentual größerer Anteil der Moleküle in die geordnete Stellung fällt, ist eine Frage, die hier nicht angeschnitten zu werden braucht. Jedenfalls ist in diesem Sinn der jeweilige Zustand eines Kolloids nur als Punkt innerhalb eines zweidimensionalen Koordinatensystems darstellbar. Bedenkt man schließlich, daß der geordnete Zustand, dem ein System zustrebt, sich, vielleicht noch bevor er ganz ausgebildet ist, weiterhin anderen Zuständen gegenüber als labil erweisen kann und neuerlich Umorientierung verlangt, daß ferner bei verschiedenen Anfangs- und Zwischenzuständen nicht immer die gleichen labilen Zwischenstufen — weder qualitativ noch graduell — durchschritten werden müssen, so erkennt man, daß eine Anzahl von zusammengehörenden Variablen notwendig ist, um den Zustand eines kolloiden Systems eindeutig zu bestimmen, und daß zur bildlichen Darstellung mindestens nur die räumliche, wahrscheinlich aber eine mehrräumige Abbildung herangezogen werden muß. Welche Punkte einer solchen Darstellung wirklich realisierbaren Zuständen entsprechen, und längs welcher Kurven sich diese gegen den stabilen Endzustand bewegen können, ist hier und in systematischer Beziehung auch bei den anderen kolloiden Systemen nur sehr unvollkommen erforscht. Mit Sicherheit lassen sich nur die Parameter des Endzustandes angeben, und das sind im vorliegenden Fall die, die dem reinen Zinnstein neben dem reinen Wasser entsprechen.

Im Zustand einer stöchiometrisch-chemischen Verbindung befindet sich unser System dann, wenn alle Moleküle des Aggregats den Zustand eines gesetzmäßigen Gitters erreicht haben. Diese Möglichkeit soll für das System Zinn(IV)-oxyd/Wasser grundsätzlich nicht bestritten werden. Die Realisierbarkeit indessen ist, nach den bisherigen Untersuchungen zu schließen, wenig wahrscheinlich, und außerdem könnte es sich nur um einen labilen Zwischenzustand handeln. Im allgemeinen werden sich einzelne Formen aus den gleichen Gründen ebensowenig präparativ herausarbeiten lassen wie etwa die präparative Isolierung einer einzelnen Ionenart gelingen würde.

In bezug auf Anpassung an die Vielheit und Mannigfaltigkeit der hier in Betracht kommenden Erscheinungen sind die von der Kolloidchemie geschaffenen Anschauungen tatsächlich viel leistungsfähiger, als etwa die Vorstellung, daß zwei Systeme von gleichem Dispersitätsgrad, aber voneinander mehr oder weniger abweichenden Eigenschaften verschiedene wohldefinierte chemische Individuen enthalten müssen. Das gilt im besonderen dann, wenn von diesen chemischen Individuen angenommen wird, daß sie auch einzeln isolierbar seien, und daß bei gemeinschaftlichem Auftreten ihr gegenseitiges Verhältnis nur den Charakter eines Gemisches habe, ohne gegenseitige Bedingtheit ihrer Existenz etwa nach Art eines statischen Gleichgewichts oder fortschreitender kinetischer Prozesse. Die an den vorliegenden Systemen beobachteten Löslichkeits-Erscheinungen sind überhaupt nur mit den auf

kolloidchemischer Grundlage entwickelten Anschauungen über das „Altern“ vereinbar. Bei den Alterungs-Erscheinungen ist im allgemeinen immer nur eine einzige Phase vorhanden, die sich, als Gesamttaggregat betrachtet, mit der Zeit einheitlich ändert; das kommt z. B. darin zum Ausdruck, daß die Mindestkonzentration, die eine Säure besitzen muß, um eben die Resistenzgrenze zu überschreiten und Auflösung herbeizuführen, sich stetig mit der Zeit ändert. Würde es sich dagegen bei solchen Systemen um ein Gemisch von chemischen, auch einzeln existenzfähigen Individuen handeln, dann müßte jede einzelne Verbindung ihre unveränderlichen Löslichkeitsverhältnisse besitzen, und durch Wahl geeigneter Lösungsmittel müßte auch eine präparative Trennung möglich sein, die tatsächlich sich aber nicht durchführen läßt.

Wir betonen ausdrücklich, daß die unter 1.—4. dargelegten Ausführungen nur im Hinblick auf das System Zinn(IV)-oxyd/Wasser erfolgt sind. Wenn auch vieles davon in gleicher Weise auf das System Aluminiumoxyd/Wasser²⁴⁾ übertragen werden kann, und wenn wir auch, von ähnlichen Erwägungen, wie sie unter 3. ausgesprochen wurden, geleitet, nicht überzeugt sind, daß durch die jüngst erschienenen Arbeiten irgend eine neue Verbindung des Aluminiumoxyds mit dem Wasser bewiesen sei, so darf doch nicht übersehen werden, daß allen bisherigen Erfahrungen nach die Verhältnisse bei dem System Aluminiumoxyd/Wasser ganz anders liegen, als bei dem System Zinn(IV)-oxyd/Wasser. Dafür nämlich, daß z. B. ein Hydrat $\text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$ als stabile Verbindung existenzfähig ist, spricht sowohl das Vorkommen des Hydragillits in der Natur, als auch eine Reihe von Laboratoriums-Beobachtungen. Thermodynamisch liegt dieser Fall sehr interessant insofern, als in der Natur das reine Aluminiumoxyd (Korund) neben Wasser und die chemische Verbindung des Aluminiumoxyds mit Wasser sich finden, ohne daß die zur Verfügung stehenden Beobachtungszeiten ausreichen würden, den Übergang des einen Systems in das andere nachweisen zu können. Die gesamte Sachlage läßt wohl den eindeutigen Schluß zu, daß die kristallisierte chemische Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$ einen Inhalt an freier Energie (F_1) besitzt, der unter normalen Bedingungen kleiner ist als der freie Energie-Inhalt (F_2) des Systems kristallisiertes Al_2O_3 neben freiem H_2O , und daß somit die chemische Verbindung die Anordnung von größerer Stabilität darstellt. Man kann sich den Vorgang des Übergangs des reinen Aluminiumoxyds zum Hydrat nach einer von W. Biltz²⁵⁾ entwickelten Anschauungsweise so erklären, daß zunächst einmal zum Eintritt eines ersten Wasser-Moleküls in das Krystallgitter eine verhältnismäßig große Dehnungsarbeit an dem Gitter geleistet werden muß. Demnach müßte bei der Hydratisierung vorübergehend ein Zustand mit relativ hohem Gehalt an freier Energie (F_3) durchschritten werden, so daß $F_3 > F_2 > F_1$ angenommen werden muß. Während also im einfachsten Fall der Übergang des Systems mit dem höheren Gehalt an freier Energie (F_2) zu dem System mit geringerem freien Energie-Inhalt (F_1) einen freiwillig verlaufenden Vorgang darstellt, ist in Fällen, wie dem vorliegenden, ein solcher Übergang zum tieferen freien Energie-Niveau nur durch Herüberheben über ein Energie-Niveau (F_3) möglich, das höher, und zwar im vorliegenden Fall wahrscheinlich ganz bedeutend höher, liegt, als

²⁴⁾ vergl. F. Haber, Naturw. **13**, 1077 [1925].

²⁵⁾ Naturw. **13**, 500 [1925]; W. Biltz und H. G. Grimm, Z. a. Ch. **145**, 63 [1925].

beide anderen. Wenn die molekularkinetischen Vorgänge einzelne Molekülverbände des Aggregats nur sehr selten oder praktisch gar nicht auf diesen erhöhten Energie-Zustand bringen, so wird auch der Übergang nur sehr selten oder praktisch gar nicht erfolgen. Demnach dürfte ein solcher Ansatz bei allen Berechnungen dann notwendig sein, wenn es sich um die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit von Vorgängen handelt, an denen kondensierte Phasen beteiligt sind.

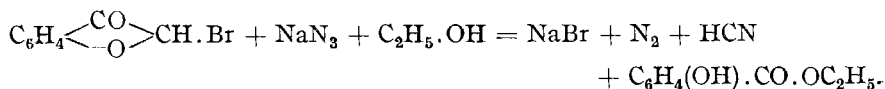
Die Untersuchung wurde durch Mittel ermöglicht, die der „Japan-Ausschuß der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft“ und die „Gesellschaft der Freunde der Thüringischen Landesuniversität Jena“ freundlichst zur Verfügung gestellt haben.

203. K. Fries und K. Saftien: Über Azido-2-cumaranon-3.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

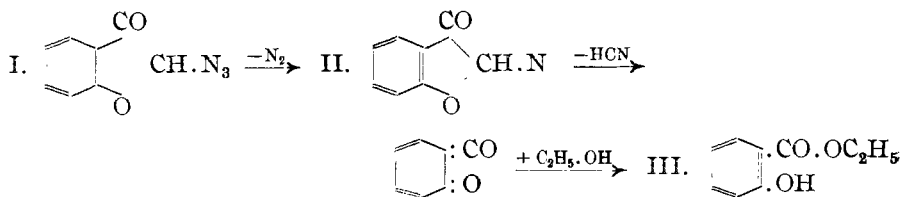
(Eingegangen am 26. April 1926.)

Wird das Brom-2-cumaranon-3¹⁾ in alkohol. Lösung mit Natriumazid umgesetzt, so entweichen Stickstoff und Blausäure, und in der Lösung befindet sich der Salicylsäure-ester des angewandten Alkohols:



Da Abkömmlinge des Brom-2-cumaranons in der gleichen Weise reagieren und die Umsetzung in allen, bisher untersuchten Fällen ganz glatt verläuft, so wird sie gelegentlich für Konstitutionsbestimmungen gute Dienste leisten können²⁾.

Über den Verlauf der Reaktion sind wir im klaren. Es bildet sich zunächst das Azido-2-cumaranon-3 (I). Vermeidet man einen Überschuß von Natriumazid, so läßt es sich festhalten; aber schon die durch Hydrolyse oder Alkohololyse bedingte geringe Alkalität von übrig gebliebenem Natriumazid oder die von Natriumacetat bewirkte eine Zersetzung des Azides, die bei Gegenwart von Alkohol in der oben angegebenen Weise vor sich geht. Die Abgabe von Stickstoff und Blausäure, die quantitativ erfolgt, muß zu einem Chinon-ketid führen, das nach Art der Chinon-methide sofort Alkohol anlagert, was zur Bildung des Salicylsäure-esters führt:



¹⁾ B. 45, 160 [1912].

²⁾ Wir haben mit Hilfe dieses Abbaues z. B. den Beweis erbracht, daß in dem von uns beschriebenen Brom-methoxy-6-cumaranon (A. 442, 294 [1925]) das Halogen die 5-Stellung einnimmt.