

## Anlagerung von Jodmethyl an Thio-acetanilid.

Erhitzt man 3 g Thio-acetanilid mit einem Jodmethyl-Überschuß 12 Stdn. im Einschlußrohr im Wasserbad-Ofen, so entsteht ein brauner, krystallinischer Körper, der in absol. Alkohol unlöslich, aber in Aceton und Essigester leicht löslich ist. Beim Abdunsten der letzteren beiden Lösungsmittel erhält man braune Krystalle, die nach gutem Auswaschen mit absol. Alkohol bei 135–137° schmelzen.

0.1273 g Sbst. (im Vakuum bei 100° getr.): 0.1655 g CO<sub>2</sub>, 0.0520 g H<sub>2</sub>O. — 0.2177 g Sbst.: 9.7 ccm N (20°, 754 mm). — 0.2217 g Sbst.: 9.05 ccm N (20°, 754.5 mm). — 0.1735 g Sbst.: 0.1472 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2109 g Sbst.: 0.1834 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1735 g Sbst.: 0.1380 g AgJ. — 0.2109 g Sbst.: 0.1700 g AgJ.

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NSJ. Ber. C 36.86, H 4.10, N 4.78, S 10.92, J 43.34.  
Gef. „ 35.47, „ 4.57, „ 5.05, 4.64, „ 11.60, 11.94, „ 43.00, 43.57.

#### 446. Gulbrand Lunde: Über die Bildung von Mischkrystallen durch Fällung.

[Aus d. Mineralog. Institut d. Universität Oslo.]

(Eingegangen am 20. August 1926.)

In einem kürzlich erschienenen Aufsatz<sup>1)</sup> über Mischkrystalle wurden die allgemeinen Voraussetzungen für die Bildung von Mischkrystallen entwickelt<sup>2)</sup>. Ferner wurde an Hand des vorliegenden experimentellen Materials gezeigt, daß weder das Volumen, noch die Gitter-Konstante eines Mischkrystalls immer proportional der Zusammensetzung ist. Es lassen sich vielmehr in vielen Fällen die Gitter-Konstanten nach keinem einfachen Gesetz berechnen. Über diese recht komplizierten Volumenverhältnisse, insbesondere in einigen der von uns untersuchten Mischkrystall-Reihen der Schwermetallhalogenide, möge nur auf die erwähnte Arbeit verwiesen sein. Hier sei nur kurz auf einige Beobachtungen eingegangen, die sich bei der Darstellung der Mischkrystalle ergaben, und die von allgemeinerem Interesse sein dürften.

Um eine recht innige Verteilung der Komponenten vor der Wärmebehandlung zu erzielen, wurden die Komponenten stets, wenn es die Lösungsverhältnisse erlaubten, gemeinsam gefällt. Es zeigte sich aber dann in vielen Fällen, daß die in der Kälte erzeugten Niederschläge bereits aus Mischkrystallen bestanden. Es kann aber diese Tatsache, besonders für die Anwendung der fraktionierten Fällung in der analytischen Chemie, von großer Bedeutung sein.

O. Ruff und B. Hirsch<sup>3)</sup> untersuchten die Trennungsmöglichkeit einiger Metalle durch fraktionierte Fällung mit (OH)', (CO<sub>3</sub>)'' und (S)''-Ionen. Nach diesen beiden Autoren sind die Adsorptions-Erscheinungen von untergeordneter Bedeutung, während sie Mischkrystall-Bildung als ungemein selten annehmen.

Findet man bei einer fraktionierten Fällung die beiden Komponenten im Niederschlag, so können folgende Fälle vorliegen:

<sup>1)</sup> T. Barth und G. Lunde, Beiträge zur Kenntnis der Mischkrystalle, Ph. Ch. **122**, 250—291 [1926].

<sup>2)</sup> Es sei an dieser Stelle auch auf einen nach der Drucklegung unserer Arbeit (loc. cit.) erschienenen Aufsatz von J. A. M. van Liempt, R. **45**, 508 [1926], hingewiesen.

<sup>3)</sup> Z. a. Ch. **146**, 388 [1925].

1. Die zweite Komponente wird mechanisch mitgerissen; es liegt also ein mechanisches Gemenge vor.
2. Die eine Komponente wird von der anderen mechanisch umhüllt.
3. Die eine Komponente wird von der anderen adsorbiert.
4. Die eine Komponente liegt als isomorphe Beimengung vor; der Niederschlag besteht aus Mischkrystallen.
5. Es liegt ein Doppelsalz vor.

Es ist selbstverständlich, daß auch mehrere der hier erwähnten Fälle gleichzeitig vorliegen können.

Wir können nun durch eine Röntgen-Aufnahme des Niederschlages nach der Pulver-Methode am einfachsten entscheiden, welcher Fall vorliegt. Bei Mischkrystall-Bildung finden wir eine Änderung der Gitter-Konstante der einen oder der anderen Komponente. Hat sich ein Doppelsalz gebildet, so treten neue Interferenzlinien auf, die weder der einen, noch der anderen Komponente gehören. In den drei ersten Fällen werden wir dagegen einfach die Interferenzlinien der beiden Komponenten nebeneinander vorfinden, wobei im allgemeinen die der einen Komponente stark zurücktreten werden.

Untersuchungen über Mischkrystall-Bildung durch Fällung sind nicht zahlreich. F. W. Küster<sup>4)</sup> untersuchte in einer Arbeit über die Gleichgewichts-Erscheinungen bei Fällungsreaktionen die Möglichkeit der Bildung von Mischkrystallen bei der fraktionierten Fällung von KCl und KBr mit Silbernitrat. Er stellte fest, daß das Verteilungsverhältnis des Bromsilbers zwischen Niederschlag und Lösung für die kleineren Konzentrationen sehr nahe konstant ist, und zieht daraus den Schluß, daß die gemischten Halogensilber-Niederschläge entweder isomorphe Mischungen oder feste Lösungen sind. R. B. Wilsey<sup>5)</sup> hat später durch Röntgen-Untersuchungen gezeigt, daß in diesem System (AgCl, AgBr) eine lückenlose Mischkrystall-Reihe vorliegt. A. Thiel<sup>6)</sup> untersuchte dieselbe Frage durch Potentialmessungen in Lösungen der gemischten Halogen-salze. Er fand, daß die Bromsilber-Jodsilber-Niederschläge ebenfalls isomorphe Mischungen darstellen, allerdings mit beschränkter Mischbarkeit. Unsere Untersuchungen<sup>7)</sup> haben ergeben, daß in diesem Fall Isotrimorphie vorliegt. F. W. Küster und A. Thiel<sup>8)</sup> haben ferner die gefällten Bromsilber- und Rhodansilber-Niederschläge untersucht, und finden auch hier beschränkte Mischbarkeit.

Es sei von vornherein darauf hingewiesen, daß unsere Versuche nicht angestellt wurden, um die Möglichkeit einer fraktionierten Fällung in den untersuchten Systemen nachzuprüfen, sondern lediglich um die Mischkrystalle in einfacher Weise darzustellen. Es wurde deshalb bei der Fällung stets derart vorgegangen, daß ein Überschuß des Fällungsmittels auf einmal unter kräftigem Rühren zugesetzt wurde. Nach der Fällung wurde sofort abfiltriert und der Niederschlag weiter verarbeitet. Es ist deshalb durchaus möglich, daß ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Krystallarten im Niederschlag sich noch nicht eingestellt hatte, da das Mengenverhältnis der im Niederschlag befindlichen, verschieden zusammengesetzten Krystallarten nicht nur von dem Löslichkeits-Produkt der betreffenden Mischkrystalle, sondern sicher auch von der Ordnungs-Geschwindigkeit bei der Krystall-Bildung stark beeinflußt wird. Bei einer Untersuchung von dem Gesichtspunkte aus, der Möglichkeit einer fraktionierten Fällung nachzugehen, müßte nicht nur das Fällungsmittel allmählich zugesetzt und jede Fraktion für sich untersucht werden, sondern es müßte auch die Lösung

<sup>4)</sup> Z. a. Ch. **19**, 79 [1899].

<sup>5)</sup> Journ. Franklin Inst. **200**, 739 [1925].

<sup>6)</sup> Z. a. Ch. **24**, 1 [1900].

<sup>7)</sup> loc. cit.

<sup>8)</sup> Z. a. Ch. **33**, 129 [1903].

mitsamt dem Niederschlag nach jedem Zusatz des Fällungsmittels so lange turbiniert werden, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Lösung und Niederschlag eingestellt hatte. Derartige Versuche sind geplant.

#### CuJ-AgJ-Niederschläge.

Durch Fällung einer  $\frac{1}{10}$ -n. Lösung von  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{CuSO}_4$  mit 2-n. KJ-Lösung in der Kälte entstehen Niederschläge von kräftig citronengelben Färbungen, die stets kräftiger sind als die der reinen Komponenten. Es wurden von diesen Niederschlägen Pulver-Aufnahmen erst nach 16-stdg. Trocknen bei  $90^\circ$  aufgenommen, die Farben hatten sich aber durch das Erhitzen nicht geändert. Die Röntgen-Aufnahmen zeigten, daß durchwegs homogene Mischkrystalle vorlagen, deren Gitter-Konstanten zwischen denen der reinen Komponenten lagen.

#### AgJ-AgBr-Niederschläge.

Wir konnten die Befunde von A. Thiel<sup>9)</sup>, wie auch die von R. B. Wilsey<sup>10)</sup> durchaus bestätigen. Durch Fällung einer  $\frac{1}{10}$ -n. Lösung von KJ und KBr mit 2-n.  $\text{AgNO}_3$  entstehen Fällungen, die ebenfalls bedeutend kräftiger gefärbt sind als die Komponenten. Die Röntgen-Aufnahmen der bei  $110^\circ$  getrockneten Niederschläge ergaben, daß bei Fällungen, die 50 Gew.-Proz. AgJ oder weniger enthalten, Mischkrystalle vom Typus des AgBr (NaCl-Typus) vorlagen, während bei größerem AgJ-Gehalt zwei Arten von Mischkrystallen nebeneinander entstehen, und zwar AgBr-reiche vom Typus des AgBr und AgJ-reiche vom Typus des AgJ (ZnS-Typus). Genaueres über die Darstellung und über die eigentümlichen Farben-Erscheinungen ist in dem erwähnten Aufsatz von T. Barth und G. Lunde<sup>11)</sup> nachzulesen.

#### TlJ-TlBr-Niederschläge.

Es wurde genau wie oben eine  $\frac{1}{10}$ -n. Lösung von KJ und KBr mit  $\text{TlClO}_3$  gefällt. Die gelben Niederschläge wurden im Exsiccator bei  $20^\circ$  getrocknet. Eine Fällung, die 25 Gew.-Proz. TlJ enthielt, bestand ausschließlich aus Mischkrystallen, im Typus des TlBr (CsCl-Typus) kristallisierend. Bei 50 Proz. TlJ war auch die rhombische Modifikation des TlJ zugegen, während bei 75 Proz. TlJ die kubische Modifikation des TlBr im Pulver-Diagramm nicht mehr festgestellt werden konnte. Durch 16-stdg. Erhitzen auf  $110^\circ$  konnten die beiden letzterwähnten Präparate ebenfalls in homogene Mischkrystalle vom Typus des TlBr übergeführt werden.

#### AgCl-TlCl-Niederschläge.

Durch gleichzeitige Fällung in der Kälte entsteht ein Doppelsalz der Zusammensetzung  $2 \text{AgCl}, 3 \text{TlCl}$ . Mischkrystall-Bildung konnte dagegen nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

<sup>9)</sup> loc. cit.

<sup>10)</sup> loc. cit.

<sup>11)</sup> loc. cit., S. 272ff.