

## Hydrierung von Äthylen.

Über den kupfer-freien Rhenium-Katalysator wurde ein Gemisch von Äthylen und Wasserstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0.84 l/Stde. geleitet. Bei 230° trat eine Volumkontraktion von 14.2% ein, die bei 300° auf 21.4% anstieg und bald wieder auf 14.2% herabsank. Bei letzterer Temperatur und einer durchschnittlichen Volumkontraktion von 16% veränderte sich das Gas folgendermaßen:

Tafel 2.

	Volumprozent				
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>
Ausgangs-Gas ...	42.7	1.2	51.2	—	4.9
Reaktions-Gas ..	30.8	0.8	41.7	19.3	7.4

Das Rhenium ist somit befähigt, die Hydrierung der Äthylen-Doppelbindung zu katalysieren.

**329. B. Goßner und Th. Bäuerlein:**  
**Über wasserhaltige schwefelsaure Salze dreier Metalle.**

(Eingegangen am 29. Juli 1930.)

Das Mineral Voltait vertritt eine besondere Art von kompliziert zusammengesetzten Sulfaten. Es enthält neben Wasser gleichzeitig drei, in der Wertigkeit verschiedene Metalle, nämlich Eisen in der Ferri- und in der Ferro-Form und Kalium. Die zugrunde liegende molekulare Einheit muß außergewöhnlich groß sein. Wir haben versucht, ein Bild von ihr zu gewinnen, und die Zusammensetzung in der Form  $2(\text{SO}_4)_3\text{KH}_5$ ,  $3(\text{Fe,Al})\text{O}_3\text{H}_3$ ,  $4\text{SO}_4\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$  dargestellt<sup>1)</sup>. Mit diesem formelmäßigem Bild des stofflichen Bestandes ist keine Aussage bezüglich der chemischen Konstitution beabsichtigt; es ist nur gewählt, weil es eine einfachste Möglichkeit gibt, die Zusammensetzung auszudrücken. Als wesentlicher Bestandteil der Formel sei das Verhältnis  $\text{SO}_3:\text{FeO}:\text{K}_2\text{O} = 10:4:1$  hervorgehoben, während anderseits  $\text{SO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 10:1\frac{1}{2}$  ist.

R. Scharizer<sup>2)</sup> hat früher die Zusammensetzung in anderer Weise dargestellt. Sie wird auf die Formel  $(\text{SO}_4)_6 \overset{\text{III}}{\text{Fe}}_2 \overset{\text{II}}{\text{R}}_3 + 9 \text{H}_2\text{O}$  (mit  $\text{R} = \text{Fe, K}_2$ ) gebracht. Es sei das Verhältnis  $\text{SO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 6:1$ , bzw.  $10:1\frac{2}{3}$  besonders genannt.

Wir haben jetzt nahezu ein Dutzend analog zusammengesetzter Sulfate dargestellt, worin FeO durch MnO, CoO, MgO, ZnO und selbst durch CdO und dann K<sub>2</sub>O durch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, Rb<sub>2</sub>O, Tl<sub>2</sub>O ersetzt ist. Die Komponente Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bleibt unverändert. Von dieser ist ein kleiner Teil, im Höchsthalle etwa ein Drittel, durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ersetzt. Bisher ist es nur in einem einzelnen Falle gelungen, eine Verbindung ohne Gehalt an Tonerde herzustellen. Dagegen erhält man die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltigen Sulfate auf recht einfache Weise in guten

<sup>1)</sup> B. Goßner u. M. Arm, Ztschr. Krystallogr. **72**, 208 [1929].

<sup>2)</sup> Ztschr. Krystallogr. **54**, 130 [1915].

Krystallen. Die Untersuchung ist deswegen zunächst auf Stoffe, in denen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  neben  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , wohl in isomorpher Vertretung, vorhanden ist, beschränkt.

Die Krystalle erhält man am einfachsten, frei von beigemengten anderen Sulfaten, wenn man die entsprechend zusammengesetzten Lösungen im Kolben bei möglichster Verhinderung der Wasserverdunstung auf dem Sandbad bei einer Temperatur von etwa  $80^\circ$  hält. Es ist eine Folge der komplizierten Zusammensetzung der doppelsalzartigen Stoffe, wenn sich Krystalle nur ganz allmählich ausscheiden. Es dauert mehrere Tage, selbst einige Wochen, bis sich langsam eine größere Menge bildet.

Die Mehrzahl der bis jetzt dargestellten Stoffe wird im Folgenden unter den vorläufigen Bezeichnungen „Ammoniumferro-Voltait, Thalliummanganovoltait usw.“ beschrieben. Die Zahlen der prozentischen Zusammensetzung stellen das Mittel aus zwei, möglichst nach verschiedenen Methoden ausgeführten Analysen dar; die Krystalle wurden sorgfältigst mit Hilfe der Binokular-Lupe ausgesucht und mikroskopisch geprüft.

Es werden hier die folgenden Sulfate ausführlicher behandelt:

Ammoniumferro-Voltait (Nr. 4)<sup>3)</sup>. Schwarze, in kleinen Splittern mit schmutzig blaugrüner Farbe durchsichtige oktaedrische Krystalle aus einer Lösung mit 5.0 g  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  und 60 g  $\text{SO}_4\text{Fe} + 7\text{H}_2\text{O}$ <sup>4)</sup>. Zusammensetzung: 48.83  $\text{SO}_3$ , 12.05  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2.76  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 17.77  $\text{FeO}$ , 3.18  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 15.41  $\text{H}_2\text{O}$  (Diff.).

Ammoniummanganovoltait (Nr. 5). Würfelige Kryställchen von lichtbräunlicher Farbe, im durchfallenden Lichte citronengelb, aus einer Lösung mit 5.0 g  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ , 57.0 g  $\text{SO}_4\text{Mn} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Zusammensetzung: 48.02  $\text{SO}_3$ , 12.24  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2.35  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 17.71  $\text{MnO}$ , 3.05  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 16.63  $\text{H}_2\text{O}$  (Diff.).

Thalliummanganovoltait (Nr. 6). Krystalle dem analogen  $\text{NH}_4$ -Salz ganz ähnlich, aus einer Lösung mit dem Mischungsverhältnis 36 ccm  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , 9 g  $\text{SO}_4\text{Th}_2$ , 57.0 g  $\text{SO}_4\text{Mn} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Zusammensetzung: 40.30  $\text{SO}_3$ , 11.43  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1.58  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 14.28  $\text{MnO}$ , 19.93  $\text{Th}_2\text{O}$ , 12.48  $\text{H}_2\text{O}$  (Diff.).

Rubidiumferro-Voltait (Nr. 7). Schwarze, in kleineren Splittern mit schmutzig blaugrüner Farbe durchsichtige, oktaedrische Krystalle aus einer Lösung mit dem Mischungsverhältnis 30 ccm  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , 10 g  $\text{SO}_4\text{Rb}_2$  und 60 g  $\text{SO}_4\text{Fe} + 7\text{H}_2\text{O}$ . Zusammensetzung: 45.28  $\text{SO}_3$ , 10.66  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3.77  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15.17  $\text{FeO}$ , 11.49  $\text{Rb}_2\text{O}$ , 13.63  $\text{H}_2\text{O}$  (Diff.).

Kaliumcadmium-Voltait (Nr. 8). Würfelige Krystalle, fast farblos oder schwach grünlich, aus einer Lösung mit 6.6 g  $\text{SO}_4\text{K}_2$  und 55.7 g  $\text{SO}_4\text{Cd} + \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ . Zusammensetzung: 41.39  $\text{SO}_3$ , 11.42  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2.37  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 26.77  $\text{CdO}$ , 4.51  $\text{K}_2\text{O}$ , 14.06  $\text{H}_2\text{O}$ , Summe 100.52.

Ammoniumcadmium-Voltait (Nr. 9). Krystalle, jenen des entsprechenden  $\text{NH}_4$ -Salzes ganz ähnlich, aus einer Lösung mit 5.0 g  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  und 55.7 g  $\text{SO}_4\text{Cd} + \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ . Zusammensetzung: 42.47  $\text{SO}_3$ , 10.56  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3.48  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 28.07  $\text{CdO}$ , 2.37  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , 13.05  $\text{H}_2\text{O}$  (Diff.).

<sup>3)</sup> In der unten folgenden Tabelle der Molekular-Verhältniszahlen bedeuten Nr. 1 die früher mitgeteilte (Ztschr. Krystallogr. 72, 212 [1929]) Analyse Nr. 1, Nr. 2 u. 3 die beiden früheren Analysen Nr. 2 u. Nr. 1 auf Seite 213.

<sup>4)</sup> Bezogen auf eine bei der Darstellung aller Sulfate gleich bleibende Menge von 300 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ , 45 ccm  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , 33.3 g  $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$  und 32.3 g  $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$ .

Der folgende Versuch, für die Zusammensetzung eine Formel abzuleiten, gründet sich auf diese sechs Analysen (Nr. 4–9) und auf drei früher dargestellte Sulfate (Nr. 1–3). Die folgende Tabelle enthält die zugehörigen Molekular-Verhältniszahlen, wobei die Zahl für  $\text{SO}_3$  gleich 10.0 gesetzt ist. Die Analysen selbst sind nach der Zahl ( $H_{\text{Me}}$ ) der Wasserstoff-Äquivalente geordnet, welche der Summe der verschiedenartigen Metalloxyde entspricht.

Tabelle der Molekular-Verhältniszahlen, bezogen auf  $\text{SO}_3 = 10.0$ :

Nr.	$H_{\text{Me}}$	$\text{SO}_3$	III $\text{Me}_2\text{O}_3 (= \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)$	II $\text{MeO}$	I $\text{Me}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$
1	19.5	10.0	1.62	3.83 FeO	1.05 $\text{K}_2\text{O}$	14.1
2	19.52	10.0	1.54	4.09 MnO	1.05 $\text{K}_2\text{O}$	15.5
3	19.56	10.0	1.57	4.07 MnO	1.00 $\text{K}_2\text{O}$	14.6
4	20.08	10.0	1.67	4.04 FeO	0.99 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$	13.92
5	20.22	10.0	1.66	4.15 MnO	0.98 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$	15.4
6	20.18	10.0	1.72	4.00 MnO	0.93 $\text{Ti}_2\text{O}$	13.7
7	20.52	10.0	1.82	3.72 FeO	1.08 $\text{Rb}_2\text{O}$	13.4
8	20.84	10.0	1.82	4.02 CdO	0.93 $\text{K}_2\text{O}$	15.1
9	21.24	10.0	1.88	4.12 CdO	0.86 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$	13.65

In der Tabelle bewegen sich die Werte für das Verhältnis  $\text{SO}_3:\text{MeO}$  mit großer Annäherung um 10:4, und ebenso erscheint  $\text{SO}_3:\text{Me}_2\text{O} = 10:1$ . Im letzteren Verhältnis zeigt sich aber offenbar eine deutliche Abnahme der Zahl  $\text{Me}_2\text{O}$  mit steigender  $H_{\text{Me}}$ -Zahl. Die innerhalb mäßiger Grenzen sich bewegendenden Abweichungen vom Verhältnis  $\text{SO}_3:\text{MeO}:\text{Me}_2\text{O} = 10:4:1$  könnte man in befriedigender Weise durch gewisse Vertretungen erklären, welche in geringerem Umfange innerhalb des kompliziert aufgebauten Krystalles wirksam sind. Dieses in unserer früheren Formel enthaltene Verhältnis dürfte somit durch eine Statistik über neun verschiedene Sulfate eine Bestätigung erfahren.

Gleiches gilt nicht für das Verhältnis  $\text{SO}_3:\text{Me}_2\text{O}_3 = 10:1^{1/2}$ . Dieses ist tatsächlich nur in den zwei früher untersuchten Mangansalzen (Nr. 2 und 3) mit ziemlicher Annäherung erreicht. Bei einer größeren Zahl von Analysen (Nr. 1, 4, 5, 6) ist aber die Annäherung an  $\text{SO}_3:\text{Me}_2\text{O}_3 = 10:1^{2/3}$  sehr groß, und in drei Fällen (Nr. 7, 8, 9) ist die Zahl für  $\text{Me}_2\text{O}_3$  sogar noch um einen nennenswerten Betrag größer. Die Tabelle spricht mehr dafür, daß das in der von Scharizer vorgeschlagenen Formel enthaltene Verhältnis  $\text{SO}_3:\text{Me}_2\text{O}_3 = 6:1$ , bzw.  $10:1^{2/3}$  zutreffend sei.

In der Tabelle folgen unmittelbar aufeinander drei Sulfate (Nr. 4–6), für welche die Zahl  $H_{\text{Me}}$  dem durch 10  $\text{SO}_3$  bestimmten Werte fast gleich wird. Diese Salze könnte man nach der Zahl der Wasserstoff-Äquivalente tatsächlich als Neutralsalze bezeichnen. Voraus geht nun eine Reihe von Sulfaten mit etwas kleinerer  $H_{\text{Me}}$ -Zahl und am Ende der Tabelle wird bei zwei CdO-Salzen die Zahl 20 deutlich überschritten. Trotz dieser Abweichungen dürfte die Tabelle in den Werten für  $H_{\text{Me}}$  doch erkennen lassen, daß die molekulare Einheit im Verhältnis  $\text{SO}_3$ :Summe der Metalloxyde die Zusammensetzung eines Neutralsalzes hat. Erwähnt sei noch, daß in der Tabelle mit steigender  $H_{\text{Me}}$  Zahl auch die Verhältniszahl von  $\text{Me}_2\text{O}_3$  größer wird.

Die Sulfate Nr. 4–6 sind nun noch dadurch gekennzeichnet, daß die mit der Annäherung an  $H_{Me} = 20$  gleichzeitig das Verhältnis  $SO_3:MeO:Me_2O:Me_2O_3 = 10:4:1:1^{2/3}$  in recht befriedigender Weise erreicht wird. Es wird möglich, eine Formel abzuleiten, welche den zugehörigen Analysen nicht widerspricht. Die Zusammensetzung ist darstellbar in der Form  $3(SO_4)_2$   
 $Fe Me, (SO_4)_6 Fe_2 Me_3, 3 SO_4 Me + 21 H_2O$ . Aussagen bezüglich der Konstitution soll auch dieses Bild der chemischen Zusammensetzung nicht enthalten, es soll nur ein kürzester und einfachster Ausdruck für den stofflichen Bestand der vorliegenden Sulfate sein. Die Zahl der Wassermoleküle ist vielleicht als noch nicht ganz sicher erkannt anzusehen.

Soweit wäre es also möglich, eine Formel für diese Sulfate zu finden, welche eine größere Summe von Analysen durchaus befriedigt. Aber es bestehen in anderen Fällen auch beträchtliche Abweichungen, welche sich vor allem im Verhältnis  $SO_3:Fe_2O_3$  kundtun; in Nr. 2 und 3 ist die geforderte Zahl von  $1^{2/3} Fe_2O_3$  nicht erreicht; bei Nr. 7–9 ist zu viel  $Fe_2O_3$  gefunden worden. Die Abweichungen sind so groß, daß man die Analysen nicht ohne weiteres mit der obigen Formel in Einklang bringen kann. Die Analysen Nr. 7–9 deuten die Möglichkeit einer noch größeren molekularen Einheit mit dem Verhältnis  $SO_3:Fe_2O_3 = 25:4^{1/2} = 10:1.8$  an.

Bevor wir zu diesen Abweichungen Stellung nehmen, müssen wir den besonders komplizierten Aufbau der Stoffe in chemischer und kristallographischer Hinsicht näher kennzeichnen. Es liegt den Sulfaten ohne Zweifel eine ungewöhnlich große molekulare Einheit bei doppelsalzartigem Aufbau zugrunde. Die langsame Bildung deutet auf allerlei Hemmungen bei der Einstellung der Gleichgewichte hin. Bemerkenswert ist auch der Umstand, daß offenbar eine gewisse Menge Tonerde in den Krystall eintreten muß, damit sich dessen Aufbau überhaupt vollziehe. Man findet hierzu kaum Analogien bei anderen Krystallen.

Für die Gesamtheit der untersuchten Sulfate haben wir die Gitterkonstanten bestimmt. Die verschiedenartigen Voltaite besitzen danach unzweifelhaft eine enge kristallographische Verwandtschaft bei großem Elementarkörper. Aber nur die drei Ferro-Voltaite haben wir regelmäßig in optisch-isotropen, kubischen Krystallen erhalten. Alle anderen Salze zeigen starke optische Anomalien. In einzelnen Fällen, z. B. dem Thalliummangano-Voltait, konnten im Polarisationsmikroskop Erscheinungen höchster Regelmäßigkeit beobachtet werden, wie sie noch nicht an Krystallen zu sehen waren. Ein solches Verhalten führt man nach den bisherigen Erfahrungen auf Hemmungen und Störungen nicht näher bekannter Art innerhalb des Krystallgitters zurück. Ohne Zweifel ist neben der molekularen Einheit auch die strukturelle Einheit der Krystalle der verschiedenen voltaitartigen Sulfate in ungewöhnlicher Kompliziertheit aufgebaut. Der Elementarwürfel ist sehr groß, nachdem die Länge der Kante bei den einzelnen Salzen um den Wert  $a = 27.5 \text{ \AA}$  sich bewegt.

Mit diesem in mehrfacher Hinsicht eigenartigen Aufbau der Krystalle stehen nun offenbar auch gewisse Abweichungen im Molekularverhältnis der einzelnen Oxyde in ursächlichem Zusammenhang. Der stark pseudokubische Krystall besteht aus verschiedenartigen Zonen und Sektoren, welche den Ein-

druck einer gesetzmäßigen Verwachsung von verschiedenen Stoffen erwecken könnten. Die vollständige Isotropie bei den Ferro-Voltaiten und einige andere Umstände lassen eine solche Erklärung der Mängel in der Konstanz der Verbindungsverhältnisse als recht unwahrscheinlich erscheinen. Ein größerer Grad von Wahrscheinlichkeit dürfte einem Deutungsversuche zukommen, der aus einer Gegenüberstellung des idealen Punktgitters und des realen Atomgitters hervorgeht. Dem letzteren kommen gewisse Unvollkommenheiten gegenüber den ersterem zu. Bei einfach zusammengesetzten Stoffen werden solche Störungen im Gitter nur gering sein. Die Möglichkeit von Unvollkommenheiten wird aber größer bei komplex gebauten Krystallen; dazu wirkt steigend wohl noch der Umstand, daß Krystallbildung und Bildung der molekularen Einheit in vorliegendem Falle zusammentreffen, nachdem die Existenz des zugehörigen Moleküles in der Lösung selbst wenig wahrscheinlich ist. Man wird die einzelnen Orte im Gitter, wo solche Unvollkommenheiten sich vorfinden, kaum angeben können. Aber man wird gewisse Möglichkeiten für Störungen benennen können und zunächst Lücken in der Besetzung einzelner Gitterorte, dann auch ungewöhnliche Vertretungen, jeweils natürlich nur in geringem Umfange als mögliche Ursache vermuten. Solche Vertretungen, deren Existenz eine Erweiterung des Begriffes der Isomorphie bedeuten würde, sind bei unseren Sulfaten um so eher wahrscheinlich, als hier anscheinend Krystalle mit einer wenig dichten Lagerung der Atome vorliegen. Solche Vertretungen sind natürlich leicht zu finden. Bei einer Mehrzahl von Möglichkeiten wird es aber schwierig sein, die tatsächlichen Verhältnisse mit Bestimmtheit zu erkennen. Wir wollen deswegen von der Erörterung einzelner denkbarer Vertretungen absehen. Man kennt schließlich einzelne Fälle von Misch-Krystallen besonderer, noch nicht ge-deuteter Art, aber anscheinend nicht im üblichen Sinne der Isomorphie aufgebaut. Der sog. Eisensalmiak ist das bekannteste Beispiel. Man könnte bei den untersuchten, ungewöhnlich kompliziert gebauten Sulfat-Krystallen einen neuen Fall des Eintrittes einer vielleicht nur geringen Menge eines fremdartigen Stoffes in das zugehörige Gitter vermuten.

In der obigen Formel für die Zusammensetzung der untersuchten Sulfate möchten wir das Verhältnis  $\overset{11}{\text{SO}_3} : \overset{1}{\text{MeO}} : \overset{1}{\text{Me}_2\text{O}}$  als richtig erkannt bezeichnen. Das Formelbild in seiner Gesamtheit, das wir vorläufig als sehr wahrscheinlich ansehen, hoffen wir durch die Herstellung weiterer voltaitartiger Sulfate bestätigen zu können.

München, Mineralog. Institut der Universität.

---