

Die Bildungswärme der Oxyde und Sulfide von Eisen, Zink und Cadmium.

(Neunte Mitteilung über die Verbindungswärme von sauren Oxyden mit Natriumoxyd).

Von

W. G. MIXTER.¹

Über die Bildungswärme der Mineralien und der wasserfreien Oxyde und Sulfide der Metalle ist bisher verhältnismäßig wenig bekannt, während die wasserhaltigen Verbindungen ausführlicher untersucht sind. Der Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung einiger Mineralien, wobei auch einige andere Verbindungen berücksichtigt wurden. Abgesehen von einigen wenigen Fällen war der einzige gangbare Weg zur Auffindung der Bildungswärmen eines Minerals das Schmelzen mit Natriumperoxyd. Bei diesem Verfahren müssen die Wärmetönungen bei der Reaktion des Mineralen und seiner Komponenten mit Peroxyd ermittelt werden.

Die Oxyde des Eisens.

Die Bildungswärme der Eisenoxyde ist hier bestimmt worden nach dem Natriumperoxydverfahren und die des magnetischen Oxyds durch Verbrennen des Metalles in Sauerstoff. Zwei Präparate von Natriumperoxyd kamen zur Anwendung; das eine gab mit 1 g rhombischen Schwefel 5270 cal und das andere 5240 cal; aus diesem Grunde sind in den folgenden Tabellen verschiedene Wärmetönungen für Schwefel angegeben. Das Peroxyd siebten wir durch ein Sieb von $\frac{1}{2}$ mm-Maschen und benutzten nur das feine Pulver, da es schneller verbrennt und deswegen höhere Temperaturen liefert als das grobe Material. Nach der Beendigung einer Reihe von Bestimmungen wurden die Versuche mit neuen Präparaten wiederholt, ausgenommen beim Ferroxyd. Der Kürze wegen sind beide Reihen zusammen in die Tabellen eingesetzt.

¹ Aus dem *Amer. Journ. Sci. (Sill.)* ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

Eisen.

Das Metall wurde hergestellt durch langsames Erhitzen von Ferrooxalat in Wasserstoff bis auf Rotglut. Nach dem Abkühlen lies man es durch ein Sieb mit $\frac{1}{4}$ mm-Maschen gehen und erhitzte es nochmals in Wasserstoff. Dies Präparat ist mit *A* bezeichnet. Die Bestimmung des Eisens als Ferrioxyd zeigte, daß es 99.9%₀ enthielt. In der Probe war eine Spur Kohlenstoff vorhanden. Das Präparat *B* mit 99.8%₀ Eisen war hergestellt durch Reduktion von pulverförmigem Ferrioxyd mit Wasserstoff. Beide Eisensorten waren frei von Wasserstoff und lieferten bei der Verbrennung in Sauerstoff kein Wasser.

Bei den folgenden Versuchen kam *A* bei 1, 2 und 3 zur Anwendung und *B* bei Versuch 4.

Bei Versuch 3 blieb eine kleine Menge Eisen unverbrannt, weswegen dies Resultat nicht in den Endwert 1719 cal aufgenommen wurde. Für die Reaktion von 2 g Atomen Eisen mit Natriumperoxyd ist die Wärmetönung $111.68 \times 1719 \text{ cal} = 192000 \text{ cal}$.

	1	2	3	4
Eisen	2.550	1.754	1.754	3.000 g
Schwefel	1.500	1.500	1.500	1.500
Natriumperoxyd	20.00	19.00	20.00	22.00
Wasserwert des Systemes	3080	3078	3188	4108
Temperaturintervall	4.016	3.573	3.423	3.180°
Wärmetönung	12369	10998	10912	13063 cal
„ v. S	-7905	-7905	-7905	-7860
„ d. Entzündungsdrahtes	-80	-80	-60	-45
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	4384	3013	2947	5158
Wärmetönung v. 1 g Fe	1719	1718	1680	1719

Ferrioxyd.

Ferrioxyd wurde hergestellt durch Erhitzen des Hydroxyds auf schwache Rotglut. Nach dem Abkühlen pulverisierte und siebte man es. Jede benutzte Portion erhitzte man noch einmal auf dunkle Rotglut vor dem Wägen, um hygroskopisches Wasser auszutreiben. Eine weitere Erhitzung verursachte keine Änderung des Gewichtes. Alle Erhitzungen erfolgten in einem elektrischen Ofen, wo keine Möglichkeit zur Reduktion vorlag. Die folgende Tabelle enthält alle kalorimetrischen Resultate mit Ferrioxyd.

Die Schmelzen bei 1 und 2 waren dunkel gefärbt und ergaben mit kaltem Wasser Ferrihydroxyd und rote Lösungen, die Natriumferrat enthielten. Aus der wässrigen Lösung von Versuch 2 wurde durch Zusatz von Bariumchlorid Bariumferrat gefällt. Die Schmelzen 3 und 4 waren oben schwarz, aber unten weiß, und die übrigen

	1	2	3	4	5	6	7
Ferrioxyd . . .	8.410	9.495	3.429	3.530	5.403	5.115	5.296 g
Schwefel . . .	1.000	1.000	2.000	2.000	1.500	1.500	1.500
Natriumperoxyd	20.00	15.00	26.00	27.00	20.00	19.00	20.00
Wasserw. d. Systms	3978	3893	4028	4124	4112	4137	4149
Temperaturinterv.	1.637	1.727	2.948	2.869	2.378	2.352	2.353°
Wärmetönung .	6512	6713	11873	11833	9778	9730	9762 cal
„ v. S.	-5270	-5270	-10480	-10480	-7860	-7860	-7860
„ v. Fe-Draht	-50	-50	-40	-40	-45	-45	-45
„ v. freigemachtem O ₂ +							
„ v. abs. O ₂	+546	+481	nicht beob.	-80	+80	+31	+82
„ v. Fe ₂ O ₃	1738	1884	1353	1233	1953	1856	1939
„ 1 g Fe ₂ O ₃	207	198	394	349	361	363	366

waren in der ganzen Masse weiß. Die wässrigen Lösungen aller Schmelzen mit Ausnahme der beiden ersten waren weiß und frei von Eisen, ein Beweis, daß sich kein Ferrat gebildet hatte. Bei den Versuchen 1 und 2, wo die durch die Reaktionen bedingten Temperaturerhöhungen geringer waren als bei den späteren Versuchen, hatte sich sowohl Ferrat wie auch Ferrit gebildet und deswegen sind die Resultate wertlos. Von den übrigen Versuchen müssen die letzten den Versuchen 3 und 4 als überlegen betrachtet werden, da größere Mengen von Ferrioxyd und kleinere Mengen von Schwefel zur Anwendung kamen. Der Mittelwert von Nr. 5, 6 und 7 ist 363 cal; demnach ergibt sich als Verbindungswärme von 1 g-Molekel Eisenoxyd mit Natriumoxyd der Wert von 58000 cal.

VAN BEMMELN und KLOBBIE¹ stellten Natriumferrit, Na₂Fe₂O₄, her durch Erhitzen eines Gemisches von Ferrioxyd mit Natriumhydroxyd. Sie fanden, daß es durch Wasser langsam zersetzt wird. HILPERT und KOHLMAYER² geben an, daß Calciumorthoferrit, 3CaO.Fe₂O₃, bei 1410° gebildet wird. Es ist nicht möglich zu entscheiden, ob sich beim Schmelzen mit Natriumperoxyd Natriumorthoferrit, Na₃FeO₃, oder Natriummetaferrit, Na₂Fe₂O₄ bildet; da aber die Reaktionswärme beim Ferrioxyd und Natriumoxyd viel größer ist als beim Aluminiumoxyd und Chromioxyd, so ist die Bildung von Natriumorthoferrit wahrscheinlich. In den Gleichungen wird die Formel xNa₂O.Fe₂O₃ angewendet, um anzudeuten, daß die Zusammensetzung des Ferrits nicht bekannt ist.

Für die Bildungswärme von Ferrioxyd haben wir:

2Fe + 3Na ₂ O ₂ = xNa ₂ O.Fe ₂ O ₃ + xNa ₂ O	+ 192000 cal
3Na ₂ O + 3O = 3Na ₂ O ₂	+ 58200
2Fe + 3O + xNa ₂ O = xNa ₂ O.Fe ₂ O ₃	+ 250200
Fe ₂ O ₃ + xNa ₂ O = xNa ₂ O.Fe ₂ O ₃	+ 58000
2Fe + 3O = Fe ₂ O ₃	+ 192200

¹ Journ. prakt. Chem. 46 (1892), 497.

² Ber. Deutsch. Chem. Ges. 42 (1909), 4581.

Ferrooxyd.

Die verschiedenen Produkte, die man beim Erhitzen von Ferrooxalat zum Zweck der Herstellung von Ferroxyd erhielt, sind in einer Anmerkung auf Seite 110 beschrieben. Die bei den folgenden kalorimetrischen Versuchen benutzte Substanz war ein Gemisch von Ferroxyd und metallischem Eisen, die 16.27% des letzteren enthielt. Sie war frei von Kohle.

Substanz (FeO 3.349, Fe 0.651)	4.000	4.000 g
Schwefel	2.000	2.000
Natrium peroxid	26.00	26.00
Wärmetönung	14023	14027 cal
" v. Schwefel	10480	10480
" v. Zünddraht	40	40
" v. 0.651 g Fe	1119	1119
" v. 3.349 g FeO	2384	2388
" v. 1 g FeO	712	713

Für 2g-Molekel Ferrooxyd haben wir $712 \text{ cal} \times 143.68 = 102300 \text{ cal}$ und für die Oxydationswärme gelten die folgenden Zahlen:

$2 \text{FeO} + \text{Na}_2\text{O}_2 + x \text{Na}_2\text{O}$	=	102300 cal
$\text{Na}_2\text{O} + \text{O}$	=	19400
$2 \text{FeO} + \text{O} + x \text{Na}_2\text{O}$	=	121700
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + x \text{Na}_2\text{O}$	=	58000
$2 \text{FeO} + \text{O}$	=	63700

Die Bildungswärme von Ferrooxyd ergibt sich aus den folgenden Gleichungen:

$$(2 \text{Fe} + 3 \text{O}) - (2 \text{FeO} + \text{O}) = 2(\text{Fe} + \text{O}) = 128500 \text{ cal} \text{ und} \\ \text{Fe} + \text{O} = \text{FeO} + 64300 \text{ cal.}$$

Ferro-Ferrioxyd.

Die Versuche, Eisen vollständig zu verbrennen, waren nicht erfolgreich, so daß die Wärmetönung des aufgenommenen Sauerstoffs bestimmt werden mußte. Man brachte das Eisenpräparat B auf den halbkugeligen Boden einer Stahlbombe, die man dann wiederholt auspumpte und mit trockenem Sauerstoff, der ziemlich frei von Stickstoff war, füllte, bis schließlich ein Druck von 12—15 Atmosphären erreicht war. Die Entzündung erfolgte durch einen elektrisch erhitzten Eisendraht. Der größte Teil des Produktes aus einer Verbrennung fand sich in einer Kugel, die einige Höhlungen enthielt, woraus hervorging, daß eine Dissoziation von Ferrioxyd stattfand. Man sammelte den Inhalt der Bombe und wog ihn; dann wusch man ihn und die wenigen Dezigramm

von staubförmigem Material erhitzte man und brachte sie zur Wägung. Die Ergebnisse der Versuche sind die folgenden:

	1	2	3
Eisen	8.105	8.499	8.609 g
Produkt	11.202	11.676	11.757
Verbundener O ₂	3.097	3.177	1.148
Wärmetönung v. 1 g	12685	13167	13067 cal
Sauerstoff	4096	4144	4150 cal

Der Mittelwert beträgt 4125 cal. Wenn auch das Verbrennungsprodukt ein Gemisch von Eisen und seinen Oxyden ist, besteht es doch zum größten Teil aus Ferro-Ferrioxyd, wie später gezeigt werden soll. Überdies ist die Wärmetönung eines Sauerstoffatoms bei den verschiedenen Eisenoxiden nahezu dieselben. Demnach ist der Fehler in den für $3\text{Fe} + 4\text{O}$ abgeleiteten Werte unbedeutend; dieser Wert ist $4125 \text{ cal} \times 64 = 264000 \text{ cal}$ bei konstantem Volumen und 265200 cal bei konstantem Druck.

Die Produkte von den Versuchen wurden vereinigt, pulverisiert und gesiebt. Ungefähr 0.2 g Eisen wurden herausgesucht und eine kleine Menge der auf dem Sieb zurückbleibenden Substanz enthielt metallisches Eisen. Das Pulver schien frei von Metall zu sein, da es beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure kein Gas lieferte. Das Eisen in dem Pulver, bestimmt als Ferrioxyd, ergab sich zu 72.14% und 72.07%, im Mittel also zu 72.1%; aus der Differenz ergibt sich der Sauerstoff zu 27.9%. Die entsprechende Formel ist $\text{Fe}_3\text{O}_{4.05}$.

Magnetit.

Magnetit aus einem großen Kristall hatte unter Ausschluß von 0.27% Kieselsäure die folgende Zusammensetzung:

	I	II	Mittel	Ber. f. Fe ₃ O ₄
Eisen	72.74	[72.65]	72.7	72.36 %
Sauerstoff	[27.36]	27.35	27.3	27.64

Das Eisen bei I wurde bestimmt als Ferrioxyd, und der Sauerstoff bei II durch den Gewichtsverlust beim Erhitzen von 2.6481 g Substanz in Wasserstoff. Das Mineral enthielt kein Aluminium, Mangan, Calcium oder Magnesium. Die Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel $\text{Fe}_3\text{O}_{3.94}$.

Die kalorimetrischen Schmelzen wurden mit Wasser behandelt, dann setzte man verdünnte Salpetersäure zu, um das gebildete Ferrihydroxyd zu lösen und sammelte dann den verbleibenden

Magnetit und brachte ihn zur Wägung. Folgendes sind die Ergebnisse mit Magnetit und dem oben beschriebenen magnetischen Oxyd:

Substanz	Magnetit $\text{Fe}_3\text{O}_{3.94}$		Magnetoxyd $\text{Fe}_3\text{O}_{4.05}$	
	g	cal	g	cal
Substanz	5.161	6.056	5.615	5.910 g
„ unverändert	0.285	0.457	0.520	0.620
„ verbunden (a)	4.876	5.599	5.095	5.290
Schwefel	1.500	1.500	1.500	1.500
Natriumperoxyd.	20.00	20.00	20.00	20.00
Wärmetönung	10104	10473	10087	10174 cal
„ v. S	-7860	-7860	-7860	-7860
„ v. Fe	-45	-45	-45	-45
„ v. freigem. O	+32	+51	+77	+106
„ v. a(b)	2231	2619	2259	2375
„ 1 g $\frac{b}{a}$	457	468	443	449

Der Mittelwert für Magnetit beträgt 462 cal und für das magnetische Oxyd 446 cal.

Für die Oxydation des Magnetits haben wir $2\text{Fe}_3\text{O}_{3.94} + 1.12\text{O} = 3\text{Fe}_2\text{O}_3$. Die Masse von $2\text{Fe}_3\text{O}_{3.94}$ ist, atomistisch ausgedrückt, 461.12. Die Wärmetönung von $\text{Na}_2\text{O}_2 - \text{O}$ ist -19406 cal und von $1.12\text{O} = 21700$ cal; demnach ergibt sich:

$2\text{Fe}_3\text{O}_{3.94} + x\text{Na}_2\text{O}_2 = 0.462\text{ cal} \times 461.12$	=	213300 cal
$1.12\text{Na}_2\text{O} + 1.12\text{O}$	=	21700
$2\text{Fe}_3\text{O}_{3.94} + 1.12\text{O} + x\text{Na}_2\text{O}$	=	235000
$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + x\text{Na}_2\text{O}$	=	174000
$2\text{Fe}_3\text{O}_{3.94} + 1.12\text{O}$	=	61000
$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O} = 61000 - 1.12\text{O}$	=	54500

Für die Verbindungswärme von Ferroxyd mit Ferrioxyd haben wir:

$$(2\text{FeO} + \text{O}) - (2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}) = 9200 \text{ cal}$$

und für die Bildungswärme von Magnetit

$$(2\text{Fe} + 3\text{O}) + (\text{Fe} + \text{O}) + (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 265700 \text{ cal.}$$

Aus der Reaktionswärme von geschmolzenem Magnetoxyd mit Natriumperoxyd leitet sich ab $3\text{Fe} + 4\text{O} = 264600$ cal, was gut mit 265200 cal übereinstimmt, die man beim Verbrennen in Sauerstoff fand.

Die Ergebnisse von BERTHELOT¹ und LE CHATELIER² sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

¹ *Ann. chim. phys.* (5) **23**, 118.

² *Compt. rend.* **120**, 623.

Fe + O = FeO (900')	+ 64300 cal ¹	64600 cal ¹
2Fe + 3O = Fe ₂ O ₃ (schwachrot)	+ 192200 „ ¹	198400 „ ¹
3Fe + 4O = Fe ₃ O ₄ (Magnetit)	+ 265700 „ ¹	
2Fe + 4O = Fe ₃ O ₄ (geschmolzen)	+ 265200 „ ¹	268800 cal ¹
3FeO + O = Fe ₂ O ₃	+ 63700 „ ¹	65200 „ ¹
2Fe ₃ O ₄ + O = 3Fe ₂ O ₃	+ 54500 „ ¹	
FeO + Fe ₂ O ₃ = Fe ₃ O ₄ (Magnetit)	+ 9200 „ ¹	
Fe ₂ O ₃ + xNa ₂ O = xNa ₂ O · Fe ₂ O ₃	+ 58000 „ ²	

BERTHELOT leitete seine Zahlen aus der Lösungswärme eines leichtlöslichen Magnetoxyds in Salzsäure ab. LE CHATELIER verbrannte Gemische von Ferrooxyd und Kohle oder von Ferrioxyd und Kohle in Sauerstoff und basierte seine Berechnungen auf BERTHELOTS Bildungswärme von Magnetoxyd.

Die Wärmetönung eines Sauerstoffatoms bei den verschiedenen Oxydationsstufen ist nahezu die gleiche, wie LE CHATELIER bemerkte, nämlich:

$$\begin{aligned}
 \text{Fe} + \text{O} &= 64300 \text{ cal} \\
 2\text{FeO} + \text{O} &= 63700 \\
 2\text{Fe} + 3\text{O} &= 3 \times 64100 \\
 3\text{Fe} + 4\text{O} &= 4 \times 66400
 \end{aligned}$$

Die Zahl für den letzten Vorgang ist höher als bei den anderen wegen der beträchtlichen Verbindungswärme von Ferro- mit Ferrioxyd. Diese Wärmetönung bestätigt die Ansicht, daß Magnetit als Ferrometaferrit zu betrachten ist.

Nachdem die mitgeteilte Arbeit bereits fertiggestellt war, wurde ich auf die Untersuchung von RUFF und GERSTEN³ „über das Triferrokarbid“ aufmerksam; bei dieser erhielten die Verfasser für die Bildungswärme von Fe₃O₄ 267100 ± 200 cal und für FeO 60400 ± 1800 cal.

Ferrosulfid.

ALLEN, CRENSHAW und JOHNSTON⁴ geben an, daß beim Erhitzen von Eisen in Schwefelwasserstoff ein Eisensulfid gebildet wird, das annähernd die Zusammensetzung FeS besitzt. Meine nach diesem Verfahren dargestellten Präparate enthielten einen Überschuß von 1.7 % Schwefel, der 3.2 % FeS₂ äquivalent ist. Folgendes sind die Resultate:

¹ Abgeleitetes Resultat.
² Experimentell ermittelt.
³ Ber. deutsch. chem. Ges. 46, 394.
⁴ Z. anorg. Chem. 76, 224.

Ferrosulfid	3.308	3.502	3.698 g
Natriumperoxyd	20.00	20.00	20.00
Wasserwert des Systemes	3110	3171	3170
Temperaturintervall	2.994	3.141	3.307°
Wärmetönung	9311	9960	10483 cal
„ von Eisen	50	50	50
„ FeS	9261	9910	10433
„ „ 1 g FeS	2800	2830	2822

Der Mittelwert ist 2817 cal; berücksichtigt man die 0.032 g FeS_2 mit einer Wärmetönung von 106 cal, so erhält man 2801 cal für 1 g Ferrosulfid und für 1 g-Molekel 246200 cal. Die Bildungswärme ergibt sich folgendermaßen:

S + 3Na ₂ O ₂	= 169000 cal
Fe + 1½Na ₂ O ₂	= 96000
Fe + S + 4½Na ₂ O ₂	= 265000
FeS + 4½Na ₂ O ₂	= 246200
Fe + S (rhombisch) = FeS (amorph)	= 18800

Pyrit und Markasit.

Pyrit von Danbury, Conn., hatte sehr nahezu die Zusammensetzung $5\text{FeS}_2 + \text{FeS}$. — Sehr wahrscheinlich hatte das Mineral beim Pulverisieren Schwefel in Form von Schwefeldioxyd verloren. Der Mittelwert bei drei Verbrennungen betrug 3241 cal, und wenn man das vorhandene Ferrosulfid berücksichtigt 3321 cal für 1 g FeS_2 . Dies Ergebnis wurde seinerzeit wegen der Zusammensetzung des verwendeten Materials nicht als zufriedenstellend betrachtet. Deswegen analysierte ich einen Pyritkristall von unbekanntem Fundort sowie Markasit von Joplin, Mo., mit den folgenden Ergebnissen:

	Pyrit	Markasit	Theorie, FeS_2
Eisen	47.1	47.1	46.54 %
Schwefel	52.6	52.5	53.46
Unlösliches	0.1	0.2	—
	98.8	99.8	100.00

Die Resultate der Verbrennung waren folgende:

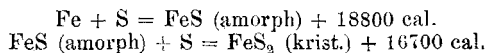
	Pyrit		Markasit	
FeS_2	4.011	4.059	4.030	4.070 g
Natriumperoxyd	24.00	24.00	27.00	27.00
Wasserwert des Systemes	4045	4085	4147	4180
Temperaturintervall	3.391	3.316	3.233	3.251°
Wärmetönung	13352	13545	13407	13589 cal
„ von Eisen	— 40	— 50	— 40	— 40
„ „ FeS_2	13312	13496	13367	13549
„ „ 1 g FeS_2	3318	3325	3317	3329

Die Werte zeigen, daß die Bildungswärme der beiden Mineralien dieselbe ist. ALLEN, CRENSHAW und JOHNSTON¹ fanden, daß Pyrit stabiler ist als Markasit, und vermuteten, daß dieser eine geringere Bildungswärme hätte als jener. In ihrer Untersuchung in der Zeitschrift für anorganische Chemie² bemerken sie, daß CARAZZI³ die Verbrennungswärme von Pyrit und Markasit gleich gefunden habe, nämlich zu 1550 cal. Wenn die kristallisierten Formen von Eisendisulfid den vermuteten Unterschied zeigen, so kann dieser nur gering sein.

Der Mittelwert der mit Natriumperoxyd erhaltenen Zahlen ist 3322 cal, und für das g-Molekel 398500 cal. Aus dieser Zahl ergibt sich die Bildungswärme von FeS₂ folgendermaßen:

Fe	+ 1½ Na ₂ O ₂	96000 cal
2S	+ 6 Na ₂ O ₂ (5270) × 32.07 × 2)	338000
Fe	+ 2S + 7½ Na ₂ O ₂	434000
FeS ₂	+ 7½ Na ₂ O ₂	398500
Fe	+ 2S = FeS ₂ (krist.)	35500

Für die Wärmetönung von einem und zwei Atomen Schwefel haben wir:



Dies stimmt mit den Oxyden des Eisens überein, wo ein Atom Sauerstoff bei der Vereinigung mit Eisen eine nur wenig größere Wärmetönung erzeugt als bei der Vereinigung mit Ferroxyd.

Zinksulfid.

Die benutzte Zinkblende war ein honiggelbes, durchscheinendes Stück mit glänzenden Spaltflächen. Man fand darin 67.10% Zink, während die Theorie 67.14% verlangt. Zinksulfid wurde folgendermaßen hergestellt: Man erhitzte Zinkoxyd allmählich bis auf helle Rotglut in trockenem Schwefelwasserstoff und ließ es auch in diesem Gase abkühlen. Nach dem Pulverisieren erhitzte man es nochmals in dem Gase auf etwa 500°. Eine Bestimmung des Zinks in diesem Sulfid ergab 67.19%. Unter dem Mikroskop ließen sich einige glänzende Flächen in dem augenscheinlich amorphen Pulver erkennen. Man hätte erwarten sollen, daß es kristallisiert wäre, da seine Bildungswärme dieselbe ist wie die der Blende, und da auch

¹ Amer. Journ. Sci. (Sill.) 33, 169.

² l. c.

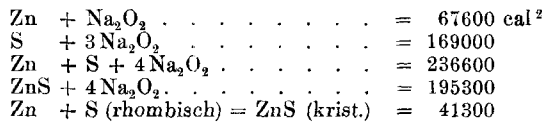
³ Rend. Accad. Bologna, N. S. 2 (1898), 205.

DEVILLE und TROOST¹ durch Erhitzen von amorphem Zinksulfid in Schwefelwasserstoff ein kristallisiertes Produkt erhielten, wobei sie aber wahrscheinlich auf höhere Temperatur oder länger erhitzten als ich es tat.

Die Schmelzen wurden mit Wasser behandelt, und das gebildete Zinkhydroxyd löste man in Essigsäure. Das zurückbleibende Zinksulfid sammelte man und brachte es zur Wägung. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Zinkblende			Künstl. Zinksulfid		
Zinksulfid	2.000	2.922	3.262	2.571	3.008	4.106 g
„ nicht verbrannt	0.042	0	0.025	0	0.092	0.014
„ verbrannt (a)	1.958	2.922	3.237	2.571	2.916	4.092
Schwefel	0.500	0.500	0.500	0.300	0	0
Natriumperoxyd	17	18	21	14	13	18
Wasseräquivalent d. Systemes	3026	3065	3159	2963	2988	3060
Temperaturintervall	2.171	2.802	2.898	2.257	1.953	2.713°
Wärmetönung	6569	8588	9155	6687	5835	8302 cal
„ v. S	2635	2635	2635	1581	0	0
„ v. Fe	40	40	40	40	40	40
„ v. ZnS (b)	3894	5913	6480	5066	5795	8262
„ v. 1 g ZnS $\frac{b}{a}$	1989	2024	2002	1970	1987	2019

Der Mittelwert der Zahlen für die Blende ist 2005 cal, oder für 1 g-Molekel 195 300 cal. Die Wärmetönung von ZnS ergibt sich folgendermaßen:



Der Mittelwert der Zahlen für das künstliche Zinksulfid ist 1992 cal, woraus sich für Zn + S 42 500 cal ergibt. Schließen wir den niedrigsten Wert 1970 cal aus, so wird das Mittel der beiden anderen 2003 cal, und wir erhalten 41300 cal. Offenbar hat das künstliche Sulfid dieselbe Wärmetönung wie die Zinkblende.

Cadmium.

Man benutzte Cadmiumspäne, die durch ein Sieb mit $\frac{1}{2}$ mm-Maschen hindurchgingen. Eine Analyse des Metalles ergab 99.96% Cd und 0.005% Fe. An der Luft oxydiert sich das Metall bekanntlich langsam an der Oberfläche. In einem Exsikkator da-

¹ *Compt. rend.* 52 (1861), 920.

² *Amer. Journ. Sci. (Sill.)* 30, 199.

gegen bleibt es glänzend. Die folgende Tabelle enthält die bei der Verbrennung mit Natriumperoxyd erhaltenen Zahlen:

Cadmium	5.000	6.002	4.000 g
„ nicht verbrannt . . .	0.317	1.329	0.106
„ verbrannt (a) . . .	4.683	4.673	3.894
Schwefel	1.000	1.000	1.000
Natriumperoxyd	15.00	18.00	14.00
Wasserwert des Systemes . .	3.099	3.116	3.057
Temperaturintervall	2.338	2.285	2.219°
Wärmetönung	7247	7120	6783 cal
„ v. Schwefel	5270	5270	5270
„ v. Eisen	50	40	40
„ d. verbr. Cd (b)	1927	1810	1473
„ v. 1 g Cd $\frac{b}{a}$	411	387	378

Der Unterschied zwischen dem höchsten und dem niedrigsten Wert für 1 g Cadmium ist groß, aber dieser Unterschied von 33 cal ist nur gering, wenn wir die gesamte Wärmetönung bei diesem Versuch in Betracht ziehen. Der Mittelwert der Zahlen ist 392 cal und für die Reaktion von 1 g-Atom Cadmium mit Natriumperoxyd erhalten wir $392 \times 112.4 = 44100$ cal.

Die Schmelzen waren gelb, und man konnte annehmen, daß diese Farbe bedingt war durch eine geringe Menge von Cadmiumsulfid. Als man jedoch ein Gemisch von Cadmium und Natriumperoxyd in einem Porzellantiegel erhitzte, bildete sich ein gelbes Produkt. Die Schmelzen in der Bombe zerfielen langsam in kaltem Wasser und gaben Cadmiumhydroxyd unter Entweichen von Sauerstoff. Man löste das Oxyd durch vorsichtigen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure; das verbleibende metallische Cadmium wusch man, trocknete es und zog sein Gewicht von dem angewandten Metall ab.

Sehr dünne Drehspäne von Cadmium für die Verbrennung in Sauerstoff nahmen allmählich an der Luft an Gewicht zu. Man fand, daß 21.916 g an der Luft in wenigen Stunden um 2 mg zunahmen und beim 48stündigen Stehen im Exsikkator um weitere 2 mg sich vermehrten. Diese Zahlen stellen natürlich nicht die gesamte Oxydation des Metalles dar. Die geringe Oxydation jedoch beeinflußt das Ergebnis nicht, welches berechnet wird aus dem Gewicht des beim Verbrennen des Metalles aufgenommenen Sauerstoffs. Man benutzte das folgende Verfahren bei der Bestimmung: Watte wurde auf den Boden einer Bombe von 600 ccm Inhalt gebracht, und ein loser Strang davon nach oben gezogen, so daß er über den großen Bausch der Drehspäne herausragte. Die Entzündung erfolgte durch einen feinen Baumwollenfaden, der an einem

die Elektroden verbindenden Draht befestigt war. Nach der Verbrennung schüttete man den Inhalt der Bombe aus und sammelte ihn in einem Tiegel; dann erhitze man diesen vorsichtig zwei- bis dreimal, bis das Gewicht konstant blieb. Sodann spülte man die Bombe mit Wasser aus, um den zurückgebliebenen Staub von Cadmiumoxyd zu entfernen. Diesen sammelte man auf einen Goochfilter, erhitze ihn, bestimmte sein Gewicht und addierte es zu dem vorher bestimmten Gewicht. Folgendes sind die Resultate:

Cadmium (a)	21.820	23.047	27.107 g
Gewicht des Produktes (b)	24.355	25.684	30.170
„ d. gebund. O ₂ (b— a) (c)	2.535	2.637	3.063
Baumwolle	0.218	0.150	0.137
Gewicht von O ₂ in der Bombe.	8.5	10.5	11.00
Wasserwert des Systemes	3656	3632	3635
Temperaturintervall	2.951	3.053	3.600°
Wärmetönung	10789	11088	13086 cal
„ der Watte	882	606	544
„ c (d)	9908	10482	12542
„ für 1 g O $\frac{d}{c}$	3909	3975	4094

Ein Teil des Verbrennungsproduktes war rotbraunes Cadmiumoxyd, welches an den Wänden der Bombe saß, und ein beträchtlicher Teil war zu einer schwarzen Masse zusammengesintert, die oben geschmolzen war und auch einige Kristalle zeigte. Das Atomverhältnis des angewandten Cadmiums zum aufgenommenen Sauerstoff war 1.22, 1.25 und 1.26 zu 1; d. h.: der fünfte Teil des Cadmiums war nicht verbrannt. In der gesinterten Masse war freies Metall nicht zu erkennen; sie hinterließ aber etwas Metall bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure. Es ist nicht wahrscheinlich, daß Cadmiumsuboxyd vorhanden war, da dies beim Erhitzen in Oxyd und Metall zerfällt. Wegen der Einwirkung der Wärme auf Cadmiumoxyd siehe die Bemerkung auf Seite 112.

Die mittlere Wärmetönung für 1 g Sauerstoff fand sich zu 3993 cal, und für die Verbindung von 1 g-Atom Sauerstoff mit Cadmium unter Bildung von kristallisiertem Oxyd neben wenig amorphem Oxyd ergab sich zu 63900 cal.

Cadmiumoxyd.

Aus einer siedenden Lösung von reinem Sulfat wurde Cadmiumcarbonat durch einen geringen Überschuß von Natriumcarbonat gefällt; man wusch, trocknete und erhitze es dann auf helle Rotglut. Der für den kalorimetrischen Versuch benutzte Teil des Oxyds wurde in einem Platintiegel auf Rotglut erhitzt. Tiegel nebst In-

halt ließ man in einem Exsikkator abkühlen, wog sie und warf das Oxyd sogleich in die Bombe.

Folgendes sind die Ergebnisse mit Cadmiumoxyd:

Cadmiumoxyd (a)	5.840	6.372 g
Schwefel	2.344	2.095
Natriumperoxyd	27.00	27.00
Wasserwert des Systemes	4130	4232
Temperaturintervall	3.057	2.677 ^o
Wärmetönung	12625	11329 cal
„ v. Schwefel	12282	10978
„ v. Eisen	30	40
„ v. Cadmiumoxyd (b)	313	311
„ v. 1 g CdO $\frac{b}{a}$	53	49

Wenn auch die Zahlen gut übereinstimmen, so können sie doch nur als Näherungswerte betrachtet werden, da die Wärmetönung des Cadmiumoxyds nur 2.5 % von der gesamten Verbrennungswärme beträgt. Der Mittelwert ist 51 cal, und für 1 g-Molekel Cadmiumoxyd erhält man $51 \times 128.4 = 6548$ cal.

MEUNIER¹ beobachtete, daß Cadmiumoxyd sich in geschmolzenem Natriumhydroxyd auflöst, aber er isolierte die Verbindung nicht. Ich habe gefunden, daß das Oxyd sich nicht löst, wenn das Natriumhydroxyd zuerst erhitzt wird, bis es frei von Wasser ist. Wenn man dagegen dem Natriumhydroxyd etwas Wasser zufügt, so löst es Cadmiumoxyd beim Erhitzen auf. Die geschmolzene Masse war weiß; nach der Behandlung mit sehr wenig Wasser gab die filtrierte Flüssigkeit bei der Verdünnung nur sehr wenig Cadmiumhydroxyd. Die Schmelzen in der Bombe waren gelb, und aus den bereits angegebenen Gründen wird diese Farbe nicht durch Cadmiumsulfid bedingt. Der Unterschied im Zustand der beiden Arten von Schmelzen mag den Farbunterschied erklären. Im ersten Fall erfolgt die Reaktion mit geschmolzenem, wasserhaltigem Natriumhydroxyd; im zweiten Falle aber mit Natriumoxyd bei hoher Temperatur. Es wurde gefunden, daß beim Erhitzen eines Gemisches von Natriumperoxyd und Cadmiumoxyd reichlich Sauerstoff abgegeben wurde, und daß die gesinterte Masse in Wasser nur rötliches Oxyd und kein weißes Hydroxyd zurückließ. Offenbar war die Temperatur nicht ausreichend, um die Vereinigung der beiden Oxyde zu bewirken.

Cadmiumsulfid.

Cadmiumsulfid, welches durch Schwefelwasserstoff aus einer heißen Lösung des Sulfats gefällt war, erhitzte man nach dem Aus-

¹ *Compt. rend.* 63, 330.

waschen und Trocknen in einem trockenen Strom von Schwefelwasserstoff und ließ es dann in dem Gase abkühlen. Nach dem Pulverisieren erhitzte man es nochmals wie vorher. Man fand in dem Präparat 77.74 % Metall, während in CdS 77.80 % vorhanden sind. Unter dem Mikroskop erschien es als amorphes Pulver mit sehr wenig ganz kleinen Kristallen. Folgendes sind die Versuchsergebnisse:

Cadmiumsulfid	5.470	5.209	5.220 g
Schwefel	0.0	0.500	0.500
Natriumperoxyd	12.7	20.00	20.00
Wasserwert des Systemes	3942	3988	3984
Temperaturintervall	1.715	2.291	2.283°
Wärmetönung	6760	9136	9095 cal
„ v. Schwefel	0	2620	2620
„ v. Eisen	50	50	50
„ v. CdS	6710	6466	6425
„ v. 1 g CdS	1227	1241	1231

Der Mittelwert beträgt 1233 cal für die Reaktionswärme von 1 g Cadmiumsulfid mit Natriumperoxyd. Für 1 g-Molekel erhält man 178100 cal.

Für die Bildungswärme von Cadmiumsulfid haben wir:

Cd + Na ₂ O ₂	= 44100 cal.
S + 3 Na ₂ O ₂	= 168000
Cd + S + 4 Na ₂ O ₂	= 212100
CdS + 4 Na ₂ O ₂	= 178100
Cd + S(rhombisch) = CdS(krist.)	= 34000

Zusammenfassung:

Cd + Na ₂ O ₂	= 44100 cal ¹
Na ₂ O + O	= 19400
Cd + O + Na ₂ O	= 63500
CdO + Na ₂ O	= 6500 ¹ approx.
Cd + O = CdO(amorph)	= 57000 ² „
Cd + O = CdO(meist. krist.)	= 63000 ¹ „
Cd + S(rhombisch) = CdS(krist.)	= 34000 ²

THOMSON fand Cd, O, H₂O = 65800 cal und Cd, S, H₂O = 32350 cal.

Bemerkung über Ferrooxyd.

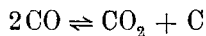
Nach den Angaben in MOISSANS *Traité de Chimie* erschien es am besten, die erforderliche Menge Ferrooxyd aus Ferrooxalat herzustellen. Bei dem ersten Versuch erhitzte man das Oxalat schnell auf Rotglut in einer Kugel mit engem Hals, dessen Ende in Wasser tauchte. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hatte, verschloß

¹ Experimentell ermittelt.

² Abgeleiteter Wert.

man den Hals und ließ die Kugel abkühlen. Es fand sich, daß das Produkt sehr nahezu den Prozentgehalt an Eisen enthielt, welcher dem Ferrooxyd entspricht. Es war jedoch ein Gemisch von metallischem Eisen, Ferro- und Ferrioxyd und enthielt so viel Kohlenstoff, daß es für die kalorimetrischen Bestimmungen nicht anwendbar war.

Wenn Ferrooxalat schnell erhitzt wird, so unterliegt das zuerst aus dem Oxalat in Berührung mit den heißen Wänden des Gefäßes gebildete Reduktionsprodukt der Einwirkung der Kohlenoxyde und des Wasserdampfes, die sich aus dem sich zersetzenden Oxalat bilden. Unter diesen Verhältnissen scheidet sich Kohle ab, da bekanntlich Kohlenmonoxyd bei 1000° nach der Gleichung



dissoziiert.

Um die Abscheidung der Kohle oder die Bildung von Eisenkarbid zu verhindern, erhitze man Ferrooxalat in einem Strom von reinem Stickstoff. Man erhöhte die Temperatur allmählich, so daß man nach 4 Stunden auf etwa 520° kam, wo Kohlendioxyd nicht mehr abgegeben wurde; dann erhöhte man die Temperatur auf etwa 900° , wo noch etwas Kohlendioxyd entwich. Nach einer Stunde schmolz man die Kugel ab. Das Produkt war grau und löste sich in Salzsäure unter Entwicklung von Wasserstoff; es war frei von Kohle. Eine Bestimmung des Eisens als Ferrioxyd führte zu einem Atomverhältnis 1.253 Fe:1O. Aus dem Gewichtsverlust beim Erhitzen der Substanz in Wasserstoff erhielt man ein Verhältnis von 1.240 Fe:1O. Der Mittelwert ist 1.25 Atome Eisen auf 1 Atom Sauerstoff, und demnach gibt die Formel Fe_5O_4 die Zusammensetzung der Substanz wieder. Das Atomverhältnis ist sehr wahrscheinlich ein zufälliges, und die Substanz ist zu betrachten als ein Gemisch von 4 Molen Ferrooxyd mit einem Atom Eisen. Ein derartiges Gemisch enthält 16.27 % metallisches Eisen.

Mehrere Chemiker haben verschiedene Wege zur Herstellung von Ferrooxyd angegeben, aber augenscheinlich hat keiner — mit Ausnahme von RUFF und GERSTEN¹ — das Produkt analysiert. Sie versuchten es herzustellen durch Überleiten eines Gemisches gleicher Volumina von Wasserstoff und Kohlendioxyd über ein Gemisch gleicher Teile von Eisencarbonat und Ferrooxalat bei Rotglut. Sie fanden,

¹ l. c.

daß das Produkt FeO , Fe_3O_4 , CO_2 (als FeCO_3) und amorphe Kohle enthielt.

Bemerkung über die Verflüchtigung von Cadmiumoxyd.

Ich habe beobachtet, daß Cadmiumoxyd bei 900° in einem elektrischen Platinwiderstandsofen einen Gewichtsverlust erleidet. Ein Versuch wurde ausgeführt mit dem auf Seite 108 beschriebenen Präparat. Die Temperatur ging bisweilen bis zum Schmelzpunkt des Silbers — 962° —, war aber gewöhnlich niedriger. Das Gewicht des Cadmiumoxyds nach dem Erhitzen auf Rotglut und nach Abkühlung im Exsikkator betrug 3.050 g. Nach mehrfachem Erhitzen beobachtete man die folgenden Gewichte: 3.036 nach einigen Minuten; 3.029 nach unbestimmter Zeit; 3.025 eine Stunde später; 3.016 nach weiteren zwei Stunden; 3.007 drei Stunden später; 3.001 6 Stunden später; 3.000 nach 4 Stunden. Der gesamte Verlust betrug 1.66 %. Das rotbraune Oxyd hatte sich in eine schwarze, gesinterte Masse verwandelt, die etwas kristallinische Struktur zeigte. Oben im Tiegel fand sich ein rötlicher Niederschlag.

Bei einem anderen Versuch erhitze man 28.088 g käufliches Cadmiumoxyd mehrere Male, im ganzen 96 Stunden. Der gesamte Verlust betrug 0.641 g oder 2.28 %. Die Temperatur bei dieser Prüfung war während der längsten Zeit etwas höher als beim ersten Versuch.

Die Ergebnisse zeigen, daß das rotbraune amorphe Cadmiumoxyd sich bei 900 — 1000° verflüchtigt oder dissoziiert, und daß die Geschwindigkeit des Gewichtsverlustes geringer wird in dem Maße, wie das Oxyd in eine dichtere und mehr krystallinische Form übergeht.

Es war kein Apparat vorhanden zur Bestimmung des Schmelzpunktes oder zur Untersuchung des Dampf- oder Dissoziationsdruckes von Cadmiumoxyd.

New Haven, U. S. A., The Sheffield Chem. Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juni 1913.
