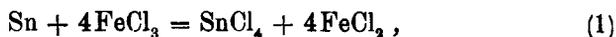


Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre XXX.¹⁾
Über die Bildungswärmen intermetallischer Verbindungen VI.²⁾
Zinnlegierungen.

VON WILHELM BILTZ UND WALTER HOLVERSCHEIT.

Mit 2 Figuren im Text.

Als kalorimetrisches Lösungsmittel für Zinn und Kupfer hatte sich Brom-Bromkalium bewährt³⁾, als Lösungsmittel für unedle Metalle Salzsäure verschiedener Stärke. Für intermetallische Verbindungen von Zinn mit unedlen Metallen erwies sich indessen Salzsäure nicht als empfehlenswert, weil sich Zinn darin sehr langsam löste, und ein bromhaltiges Lösungsmittel als unbrauchbar, weil die unedlen Metalle mit einem solchen zu heftig unter unkontrollierbaren Bromverlusten reagierten, wodurch ganz falsche Ergebnisse vorgetäuscht wurden. Es gelang indessen, das Lösen des Zinns in Salzsäure durch Zusatz von Ferrichlorid hinreichend zu beschleunigen.⁴⁾ Für alle folgenden Versuche diente daher eine Ferrichlorid-Salzsäure. Wie wir uns überzeugten, löst sich Zinn bei geeigneter Zusammensetzung dieses Lösungsmittels darin quantitativ nach der Gleichung:



wobei es für den analytischen oder thermischen Effekt belanglos ist, ob der Vorgang der Auflösung in die Teilvorgänge des Lösens von Zinn in Salzsäure, der Reduktion von Ferrichlorid durch dabei entstehenden Wasserstoff und die Oxydation des Zinnchlorürs zu Zinnchlorid auf Kosten weiteren Ferrichlorids zerlegt wird. Die benutzten unedlen Metalle: Calcium, Magnesium und Natrium lösten

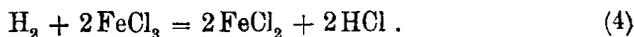
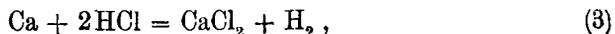
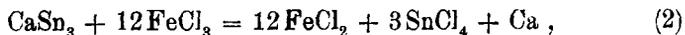
¹⁾ Abhandl. XXIX, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **134** (1924), 37.

²⁾ Abhandl. V, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **134** (1924), 25.

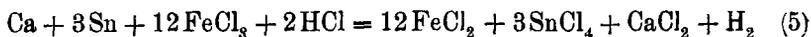
³⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **134** (1924), 30.

⁴⁾ Ein solcher Zusatz ist, wenn auch nicht für kalorimetrische Zwecke, mehrfach empfohlen, z. B. von A. KURTENACKER und F. WEBNER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **123** (1922), 166.

sich ohne jede Reduktion des anwesenden Ferrichlorids lediglich auf Kosten der Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung. Verbindungen der unedlen Metalle mit Zinn lösten sich indessen so langsam in Ferrichlorid-Salzsäure — die Verbindungen sind hier durchweg resistenter als die Einzelmetalle —, daß die unedle Komponente bzw. der von ihr gelieferte Wasserstoff keineswegs ohne Einfluß auf das Ferrichlorid blieb. So läßt sich beispielsweise das Auflösen von CaSn_3 mit folgenden Gleichungen beschreiben:



Wieviel des entstandenen Wasserstoffs nach (3) entwichen, wieviel nach (4) in Reaktion getreten war, mußte durch Analyse festgestellt werden. Die thermochemische Auswertung erfuhr damit eine Komplikation, der aber unter Zuhilfenahme der gerade hier aus der Literatur sehr genau bekannten Bildungswärmen der Reaktionsteilnehmer FeCl_3 , FeCl_2 und HCl begegnet werden konnte. Wäre die Reaktion nur nach (2) und (3) verlaufen, so wäre sie ohne weiteres mit der Gemischreaktion:



in Beziehung zu setzen gewesen. Infolge der Nebenreaktion mußte der nach (4) entwickelte Wärmeanteil von der beobachteten Lösungswärme der Legierung abgezogen werden, damit eine mit der Lösungswärme der Gemischreaktion (5) vergleichbare Wärmemenge erhalten wurde. In einzelnen arbeiteten wir wie folgt.

1. Verfahren.

Zur Herstellung des Lösungsmittels sättigte man zimmerwarme 8er Salzsäure¹⁾ mit kristallisiertem Ferrichlorid und mischte einen Raumteil dieser Stammlösung mit fünf Raumteilen 8er Säure. In einem solchen Gemische lösten sich unter den Bedingungen, bei denen im Kalorimeter gearbeitet wird, 2 g dünn gewalzter, 2—3 qmm großer Blättchen reinen KAHLBAUMSchen Zinns etwa innerhalb 10—30 Min. ohne sichtbare Wasserstoffentwicklung. Nahm man mehr Salzsäure, so trat Wasserstoffentwicklung ein; nahm man mehr Stammlösung, also mehr Eisenchlorid, so war die Einwirkung lang-

¹⁾ Vgl. über 8er Salzsäure *Z. anorg. u. allg. Chem.* **121** (1922), 10.

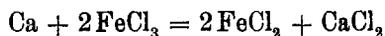
samer.¹⁾ Die Lösungsmittelmischung wurde immer auf den gleichen Eisengehalt von 20,45 g Fe im Liter eingestellt. Orientierungsversuche ergaben, daß die spezifische Wärme unseres Lösungsmittels von der der 8er Säure um kaum mehr als 1% verschieden ist. Die kalorimetrischen Messungen wurden daher mit der spezifischen Wärme der 8er Säure berechnet. Denn die schließlich interessierenden Endwerte sind Differenzwerte, bei deren Ermittlung die in die Rechnung eingehenden spezifischen Wärmen bis zu einem Betrage herausfallen, der hier innerhalb der sonstigen Fehler bleibt.

Von entscheidender Bedeutung war die analytische Prüfung des Endzustandes der Lösung. Man entnahm dazu der Kalorimeterflüssigkeit je 50 ccm und maß ihren Ferrosalzgehalt durch Titration mit Permanganat in der Kälte. Durch einen Blindversuch war die von der angewendeten Ferrichlorid-Salzsäure selbst verbrauchte Permanganatmenge, die pro 50 ccm Lösung um 0,2—0,3 ccm $\frac{1}{10}$ -n KMnO_4 schwankte, bestimmt worden. Wie die in den Tabellen 1—3 angegebenen, aus Versuchen mit Zinn allein und mit Zinn im Gemische mit unedlen Metallen stammenden Prozentzahlen zeigen, wird schon bei Zimmertemperatur quantitativ die der angewendeten Menge Zinns äquivalente Ferrisalzmenge reduziert. Besondere Versuche mit Zinnchlorürlösung erwiesen, daß man auch deren Zinngehalt durch Oxydation mit Ferrichlorid-Salzsäure und Titrieren des entstandenen Ferrosalzes ohne Verlust messen kann. Dieses letzte Verfahren ist in umgekehrter Anordnung zur Bestimmung von Ferrisalz mit Hilfe von titrierter Zinnchlorürlösung üblich²⁾; aber es ist auch in dem von uns verwendeten Sinne durchaus empfehlenswert. Die Kalorimeterlösungen, in denen metallisches Calcium, Magnesium oder Natrium aufgelöst worden waren, verbrauchten niemals mehr Permanganat, als dem Korrekturwert 0,2 bis 0,3 ccm entsprach. Hiermit ist erwiesen, daß reines Zinn quantitativ nach (1) gelöst wird, während die benutzten unedlen Metalle quantitativ nach (3) reagieren. Beim Auflösen der intermetallischen Verbindungen fand man eine stärkere Reduktion, als dem Zinngehalte entspricht. Aus dem Mehrverbrauch war zu berechnen, wieviel Prozente des vorhandenen unedlen Metalls unter Reduktion des Ferrisalzes, also im Sinne der Gleichungen (3) und (4) gewirkt

¹⁾ In reiner Stammlösung löste sich Zinn sehr langsam, aber es wurde dunkel und matt und löste sich in so geätztem Zustande in eisenfreier 8er Säure ziemlich schnell.

²⁾ A. CLASEN, *Maßanalyse*, S. 609 (1912).

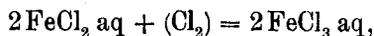
hatten. Es ist dabei thermochemisch und analytisch gleichgültig, ob man diese beiden Gleichungen in eine:



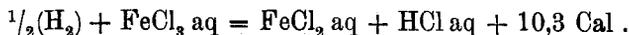
zusammenzieht oder nicht. Aber für die Auswertung ist es bequemer, zu trennen; es kommt dann als Korrekturgröße nur die der Gleichung (4) entsprechende Wärmemenge in Frage, da der Wärmebetrag, der nach (3) entsteht, in gleicher Weise auch von der Gemischreaktion (5) geliefert wird. Wieviel des unedlen Metalls reduzierend, wieviel lediglich wasserstoffentwickelnd wirkt, hängt von der Natur der Verbindung und auch von der Geschwindigkeit des Lösevorganges ab. Bei Mg_2Sn (Lösedauer 13—17 Min.) wirkten etwa 46% des Magnesiums reduzierend; bei Na_4Sn (Lösedauer 23—43 Min.) etwa 56%; bei den übrigen Na—Sn-Verbindungen (Lösedauer etwa 15 bis 30 Min.) einige 80%; bei CaSn_3 war ein Zusammenhang zwischen der Substanzmenge, der Lösedauer und der reduzierenden Wirkung unverkennbar:

g CaSn_3	Lösedauer	Reduzierend wirkende Menge Ca in Prozenten der Gesamtmenge Ca
2,0005	31 Min.	58,2
1,6644	21 „	57,0
1,3195	16 „	36,3

Zur Ermittlung der hiernach nötigen thermochemischen Korrektur war die von Reaktion (4) gelieferte Wärme zu bestimmen. Als Bildungswärme von 2HCl aus (H_2) und (Cl_2) in einer Konzentration, die der 8er Säure entspricht, wurde die mit Hilfe der interpolierten Verdünnungswärme korrigierte THOMSENSche Zahl 76,0 Cal. eingesetzt. Hieraus und aus der THOMSENSchen Lösungswärme von Eisen in $2(\text{HCl})\text{aq}$ ergab sich die Bildungswärme von FeCl_2aq aus Fe und (Cl_2) zu 97,3 Cal. Die Bildungswärme von FeCl_3aq aus Fe und (Cl_2) schließlich folgte aus der des FeCl_2aq und der Wärme der Reaktion:



die THOMSEN auf drei unabhängigen Wegen zu 55,5 Cal. gemessen hatte; die Bildungswärme von FeCl_3aq ist demnach 125,0 Cal. Aus diesen 3 Bildungswärmen der Reaktionsteilnehmer ergibt sich die gesuchte Wärme der Reaktion (4) zu:



Beispielsweise war in Versuch Nr. 136 (Tabelle 3) beim Auflösen von NaSn_2 ermittelt worden, daß pro Mol der Verbindung 184,2 Cal. frei wurden und daß 88,0% des vorhandenen Natriums

reduzierend gewirkt hatten. Subtrahierte man von der entwickelten Wärmemenge 184,2 die durch Reduktion gelieferte 0,88·10,3, so erhielt man mit 175,1 Cal die Wärmemenge, die geliefert worden wäre, wenn beim Auflösen der Verbindung das Zinn quantitativ und das Natrium gar nicht reduzierend gewirkt hätte, welche Wärmemenge unmittelbar mit der Lösungswärme des Gemisches von Zinn und Natrium vergleichbar ist, bei dem diese Voraussetzungen tatsächlich erfüllt sind.

2. Messungen.

Für die Herstellung der Calcium-Zinnverbindung, CaSn_3 ¹⁾, verwendete man bei Vorversuchen ausgesuchte Stücke technischen Elektrolytcalciums und bei den endgültigen Messungen das Reincalcium, das W. BILTZ und W. WAGNER²⁾ durch Hochvakuumdestillation und Umschmelzen im Argonapparate dargestellt hatten. Beim Erschmelzen der Legierung ist die Temperatur langsam zu steigern, weil sonst die Umsetzung leicht explosionsartig heftig verläuft. Schon das beweist eine hohe Bildungswärme der Verbindung. Die schnell abgekühlte erstarrte Schmelze sah im Schlibbild homogen aus; sie war leicht zu pulvern und enthielt in den oberen Teilen 10,05 und in den unteren 9,91% Ca; ber. 10,11% Ca.

Die Magnesium-Zinnverbindung, Mg_2Sn , im Argonapparate hergestellt, entsprach der Beschreibung GRUBES³⁾ und enthielt oben 70,83%, unten 71,20% Sn; ber. 70,93%.

Bei der Herstellung der Natrium-Zinnverbindungen, NaSn_2 , NaSn , Na_4Sn_3 , Na_2Sn und Na_4Sn folgten wir den Angaben C.H. MATHEWSONS⁴⁾, benutzten aber auch hier den Argonapparat. Das Natrium war unter einer Mischung von Paraffinöl und Petroleum umgeschmolzen worden; es wurde, in Stengel zerschnitten, mit Äther abgespült und unter Paraffinöl gewogen. Zur Analyse der Verbindungen ist es ratsam, sie mit Wasser und Salpetersäure zu zersetzen, die Mischung mit Salpetersäure abzurauchen und das Zinn als SnO_2 zur Auswage zu bringen. Einer bei Na_4Sn auftretenden Saigerung wurde durch gutes Umrühren und schnelles Abkühlen der Schmelze begegnet. Zusammensetzung und Eigenschaften der Verbindungen enthält die folgende Übersicht:

¹⁾ L. DONSKI, *Z. anorg. Chem.* **57** (1908), 212.

²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **134** (1924), 1.

³⁾ *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 79.

⁴⁾ *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 96.

Zinngehalt in Prozenten			
	oben	unten	ber.
NaSn ₃	91,0	91,4	91,2 hellgrau glänzend, in Bruch feinstrahlig kristallin.
NaSn	84,0	83,9	83,8 im Bruch grau matt; schnell oxydierbar.
Na ₄ Sn ₃	79,5	79,4	79,5 im Bruch grau glänzend; spröde.
Na ₂ Sn	72,25	72,3	72,1 dunkelblau bis bronzefarbig anlaufend.
Na ₄ Sn	56,55	56,7	56,4 silberhell, aber sehr schnell bronzefarbig anlaufend.

Bei weitem die sprödeste Legierung der ganzen Reihe ist, wie schon MATHEWSON hervorhebt, Na₂Sn₃. Sie nimmt auch hinsichtlich ihrer thermischen Umwandlung eine Sonderstellung ein. Die Abkühlung ist von einer merklichen Ausdehnung begleitet, das Schmelzrohr bekommt Risse und Sprünge. Beim Ausbringen aus dem Rohre zerfällt die Masse leicht in Stückchen von anscheinend muschligem Bruche. Wenngleich sie an Oxydierbarkeit durch die natriumreichsten Legierungen übertroffen wird, läßt sie sich doch wegen ihrer rissigen großen Oberfläche noch schwerer als diese handhaben.

Beim Kalorimetrieren benutzten wir die seit der ersten hiesigen Arbeit über diesen Gegenstand¹⁾ bewährte Art des Messens und Auswertens. Nur war insbesondere beim metallischen Natrium und Calcium jede Möglichkeit zu verhindern, daß durch sein geringes Eigengewicht oder durch Wasserstoffbläschen emporgetragenes Metall an die Oberfläche der Kalorimeterflüssigkeit gelangen und zur Entzündung dort angesammelten Knallgases führen konnte. Der früher²⁾ abgebildete und beschriebene Netzkorb wurde daher mit einem überall besonders lückenlos schließenden Deckel aus Platinnetz versehen, der mit einem Platindrahtbügel am Netzkorbe sicher befestigt wurde. Das Metall verblieb so bis zu seiner völligen Auflösung im Netzkorbe unter der Kalorimeterflüssigkeit und Unfälle durch Explosionen kamen nie vor. Die Angreifbarkeit und die Lösegeschwindigkeit unserer Proben war außerordentlich verschieden; hiernach mußten die Proben vorgerichtet werden. Zinn kam, wie schon erwähnt, in dünn gewalzten Blättchen zur Verwendung. Calcium in je einem zum größten Teile paraffinierten³⁾ Stücke. Ebenso Natrium; doch kam es vor, daß die Paraffinhaut infolge der Reaktionswärme zusammenschmolz und den Natriumrest völlig, also unangreifbar umschloß. Es wurde daher bei späteren Versuchen eine Kollodiumhaut benutzt, die indessen das Metall nicht so sicher schützte. Magnesium wurde immer mit Kollodium geschützt. Eine sehr auffällige Erscheinung ist die relativ große Resistenz der intermetallischen Zinnverbindungen, die die folgende Zusammenstellung zeigt:

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **121** (1922), 1. ²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **121** (1922), 3.

³⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **121** (1922), 12.

	Lösedauer
2 g Gemisch Ca + 3 Sn	7—15 Min.
2 „ Verb. CaSn ₃	31 „
0,7 „ Gemisch 2 Mg + Sn	4—7 „
0,7 „ Verb. Mg ₂ Sn	13—14 „
2 „ Gemisch Na + 2 Sn	10 „
2 „ Verb. NaSn ₂	23—30 „
1,7 „ Gemisch Na + Sn	8 „
1,7 „ Verb. NaSn	20 „
1,3 „ Gemisch 4 Na + 3 Sn	7 „
1,3 „ Verb. Na ₄ Sn ₃	17 „
0,9 „ Gemisch 2 Na + Sn	5 „
0,9 „ Verb. Na ₂ Sn	etwa 20 „
0,8 „ Gemisch 4 Na + Sn	4 „
0,8 „ Verb. Na ₄ Sn	etwa 30—40 „

Ähnliches hatte sich früher bei der Verbindung Mg₄Al₃ gezeigt.¹⁾ Sehr ausgeprägt ist die relative Resistenz der Kobalt-Zinnverbindung, die, wie TAMMANN²⁾ ausführlich zeigte, sowohl edler als Kobalt, wie edler als Zinn ist.

Für die Praxis der kalorimetrischen Messungen war diese unerwartete Resistenz recht unbequem. Man mußte unter Umständen, um eine hinreichende Lösegeschwindigkeit zu erreichen, das Material fein pulvern. Bei der Luftempfindlichkeit vieler Legierungen konnte aber das Pulver leicht eine Oxydation erleiden. Man stellte es deshalb erst unmittelbar vor dem Versuche her und überzeugte sich in besonderen „Warteraumversuchen“ davon, ob das Material, wenn es viel länger als nötig über der Kalorimeterflüssigkeit im Netzkorbe verblieben war, ungewöhnlich niedrige Lösungswärmen zeigte. In der Tat gaben sämtliche mit Legierungen ausgeführte Warteraumversuche zu kleine Lösungswärmen, ein Zeichen einer bereits während der Wartezeit eingetretenen Oxydation; doch erschienen, abgesehen vielleicht von Na₄Sn, die Fehler im Vergleiche mit der überschüssigen Länge der Verweilzeit unbedenklich für die Güte der unter Normalbedingungen erhaltenen Werte. Die Beschaffenheit der Legierungsproben war im einzelnen die folgende:

CaSn ₃	Pulver, feiner als 250 Siebmaschen pro Quadratcentimeter und gröber als 3300 Siebmaschen pro Quadratcentimeter.
Mg ₂ Sn	Pulver, feiner als 250 Maschen pro Quadratcentimeter und gröber als 1000 Maschen pro Quadratcentimeter.
NaSn ₂	etwa 4 blanke Stücke.
NaSn	etwa 4 blanke Stücke.
Na ₄ Sn ₃	2—3 mit Kollodium geschützte Stücke.
Na ₂ Sn	1 Stück, mit Kollodium geschützt.
Na ₄ Sn	5—10 mit Kollodium geschützte Stücke.

¹⁾ W. BILTZ und G. HOHOBST, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **121** (1922), 18.

²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **133** (1922), 179.

Tabelle 1. Calcium-Zinn.

Nr.	Metall in g	Ferrichlorid-Salzsäure in g	Dauer der Hauptperiode	$\Delta\theta$ beob.	Korrektur wegen			$\Delta\theta \cdot 1,008$ korr.	Atomistische bzw. molekul. Lösungswärme Cal.	Lösungswärme korr. Cal.
					Wärmeaustausch	Verdunstung	Katalysator			
122	Ca rein 0,2970	899,9	4'	1,408	+ 0,008	0,001	—	1,428	134,2	
118	0,2122 Sn rein	899,9	4'	1,021	- 0,003	0,001	—	1,027	135,0	
70	2,0002	799,9	15'	1,726	- 0,015	—	0,008	1,757	134,6	
74	1,8927	900,0	17'	1,485	- 0,036	—	—	1,460	63,49	
72	1,8500	800,1	17'	1,637	- 0,038	—	0,008	1,604	64,13	
75	1,8879	899,9	26'	1,414	- 0,030	—	—	1,425	64,14	
88	1,8376	900,0	10'	1,437	- 0,021	—	—	1,427	64,10	
91	1,8366	900,0	11'	1,433	- 0,011	—	—	1,433	64,21	
87	1,8355	899,9	12'	1,429	- 0,018	—	—	1,422	64,51	
92	1,8352	900,1	7'	1,428	- 0,013	—	—	1,426	64,05	
93	1,8324	899,9	11'	1,458	- 0,041	—	—	1,426	64,26	99,4
73	1,8124	800,0	14'	1,586	- 0,019	—	—	1,438	64,48	99,6
71	1,8112	800,0	18'	1,557	- 0,017	—	0,008	1,579	68,08	—
94	1,4442	900,0	10'	1,141	- 0,011	—	—	1,544	65,20	100,2
117	Ca rein + 3Sn 0,1972 Ca 1,7525 Sn	899,9	15'	2,279	+ 0,004	0,001	—	2,302	64,17 ± 0,15%	100,4
119	1,9497 0,2262 Ca 2,0102 Sn	900,0	7'	2,604	+ 0,021	0,001	—	2,647	325,7	100,4
120	2,2364 0,2120 Ca 1,8640 Sn 2,0960	900,0	12'	2,426	+ 0,016	0,001	—	2,463	326,5	100,4
127	CaSn ₃ rein 2,0005	900,0	31'	2,018	+ 0,052	0,001	—	2,087	324,1	100,5
125	1,6644	900,0	21'	1,746	- 0,009	0,001	0,008	1,744	325,4	58,2
128	1,3195	900,1	16'	1,382	- 0,010	0,001	—	1,384	288,6	276,6
									289,4	278,1
									289,3 ¹⁾	281,9

¹⁾ Eine Legierung aus Rohcalcium gab denselben Wert; doch fehlen zu der Korrektur die Titrationsergebnisse.

Tabelle 3. Natrium-Zinn.

Nr.	Metall in g	Ferri- chlorid- Salzsäure in g	Dauer der Haupt- periode	$\Delta \vartheta$ beob.	Korrektur wegen Wärme- austausch	Ver- dunstung	Kata- lysaator	800 T. S	Atomistische bzw. molek. Lösungswärme Cal.	Lösungs- wärme korr. Cal.
153	Na 0,6028 } mit Collodium geschützt	900,0	2'	2,246	+ 0,013	0,002	—	2,279	60,56	
152	0,2766 } geschützt	900,0	3'	1,022	+ 0,002	0,001	—	1,033	59,83	
156	0,4169 } mit Paraffin geschützt	900,0	5'	1,530	+ 0,015	0,002	—	1,559	59,91	
159	0,4081 } geschützt	900,0	3'	1,525	+ 0,010	0,002	—	1,549	60,81	
160	0,4244 ($1/2$ im Warterraum; mit Paraffin geschützt)	899,9	2'	1,586	+ 0,005	0,002	—	1,606	60,59	
169	0,3695 (45' im Warterraum; mit Collodium geschützt)	900,0	3'	1,339	+ 0,010	0,002	—	1,362	(59,03) 60,34 (Mittel ohne Nr. 169)	
173	Na + 2Sn 0,1888 Na 1,9487 Sn									
174	0,1375 0,1473 Na 1,5204 Sn	900,0	10'	2,210	+ 0,035	0,001	—	2,264	192,1	Red. Sn ^o / _{100,0}
136	1,6677 NaSn ₃	899,9	8'	1,737	+ 0,016	0,001	—	1,768	192,2 192,1	100,4 Red. Na ^o / _{100,4}
135	2,5046	900,0	30'	2,477	+ 0,040	—	—	2,537	184,2	88,0 175,1
137	1,7321	900,0	23'	1,733	+ 0,023	—	—	1,770	185,8	84,8 177,1
139	1,7242	900,0	41'	1,743	+ 0,008	—	—	1,765	186,1	89,6 176,9
140	1,4474	899,9	25'	1,489	- 0,004	—	—	1,497	185,0	84,0 179,4
142	1,6018 ($1/2$ im Warterraum)	900,0	18'	1,595	+ 0,011	—	—	1,619	(183,7)	(77,6) 177
172	Na + Sn 0,2756 Na 1,4223 Sn									
171	1,6979 0,2671 Na 1,3785 Sn	900,1	8'	2,121	+ 0,035	0,001	—	2,174	126,4	Red. Sn ^o / _{100,0}
144	1,6456 NaSn	900,0	8'	2,069	+ 0,033	0,001	—	2,120	127,1 126,7	100,2 Red. Na ^o / _{100,2}
142	1,6960	900,2	20'	2,080	+ 0,036	—	—	2,133	124,4	80,8 116,1
141	1,5812	899,9	21'	1,926	+ 0,040	—	—	1,982	124,0	83,6 115,4
144	1,3206	900,4	17'	1,668	- 0,008	—	—	1,673	125,4	87,2 116,4

167	0,2736 Na 1,0590 Sn	900,1	7'	1,840	+ 0,023	0,001	—	1,879	440,1	Red. Sn % 100,1
168	1,3326 Na ₄ Sn ₃ 0,2068 Na 0,8004 Sn	900,0	7'	1,415	- 0,003	0,001	—	1,424	441,3 440,7	Red. Na % 99,9
148	1,3430 Na ₄ Sn ₃	900,0	17'	1,870	+ 0,011	—	—	1,896	440,6	85,8
146	1,2092 Na	899,9	16'	1,665	+ 0,030	—	—	1,709	440,9	86,1
147	0,9190 Na	900,0	12'	1,289	- 0,008	—	—	1,291	438,5	84,0
149	1,0638 (1 ^b im Warteraum)	900,0	15'	1,429	+ 0,011	—	—	1,452	(425,8)	(75,6) 405,3 405,4 403,9 405
2Na + Sn										
166	0,2484 Na 0,6410 Sn	900,1	5'	1,439	+ 0,015	0,001	—	1,467	189,2	Red. Sn % 100,0
165	0,8894 Na 0,6072 Sn	900,0	6'	1,372	+ 0,008	0,001	—	1,392	189,5 189,4	100,3 Red. Na % 83,8
158	1,0728 Na ₂ Sn	900,1	24'	1,784	+ 0,018	—	—	1,816	194,7	177,4
151	1,0002 Na ₂ Sn	900,1	20'	1,666	+ 0,009	—	—	1,688	194,1	88,0
161	0,6828 Na ₂ Sn	900,0	16'	1,155	- 0,013	—	—	1,151	193,8	82,2
162	0,9692 (40' im Warteraum)	900,0	21'	1,591	+ 0,003	—	—	1,607	(190,6)	(78,6) 177
4Na + Sn										
180	0,3397 Na 0,4383 Sn	900,0	4'	1,634	+ 0,004	0,002	—	1,653	311,8	Red. Sn % 99,9
183	0,7780 Na 0,2389 Na 0,3082 Sn	900,0	3'	1,156	- 0,001	0,001	—	1,165	312,5 312,1	99,7 Red. Na % 56,9
176	0,9539 Na ₄ Sn Leg. II	900,0	23'	2,020	+ 0,041	—	—	2,077	318,7	56,3
175	0,7536 Na ₄ Sn Leg. II	900,0	43'	1,602	- 0,018	—	—	1,597	311,6	56,9
178	0,7688 Na ₄ Sn Leg. IV	900,1	43'	1,686	- 0,078	—	—	1,621	310,2	56,7
182	0,5209 Na ₄ Sn	900,0	31'	1,204	+ 0,084	—	—	1,139	318,8	55,8
179	0,7626 Na ₄ Sn	900,0	36'	1,670	- 0,058	—	0,008	1,617	311,8	56,6
138	0,7216 (30' im Warteraum; 10 Stücke)	900,4	22'	1,358	+ 0,031	—	—	1,400	288,5	(46,4) 291

Besonders auffällig und störend war die Resistenz der zuletzt genannten Verbindung Na_4Sn . Sie ist sehr luftempfindlich, löst sich aber in Ferrichlorid-Salzsäure extrem langsam. Man hat den Eindruck eines Passivierungsvorganges. Leider ist es untunlich, etwa durch Wasser oder sehr verdünnte Salzsäure nur die eine Komponente, das Natrium, herauszulösen; denn auch das Zinn wird dabei angegriffen. So muß man die verhältnismäßig große Unsicherheit bei den Messungen dieses Stoffes in Kauf nehmen, was aber angeht, weil sich seine Bildungswärme von den übrigen dieser Reihe stark unterscheidet. Ein Platinkatalysator brachte merkwürdigerweise hier ebensowenig wie bei CaSn_3 eine ersichtliche Beschleunigung.

Die Versuchsergebnisse sind nach demselben Schema, wie früher, in Tabelle 1—3 zusammengefaßt. Die Zimmertemperatur betrug 18° , abgesehen von der Magnesium-Zinn-Reihe, während der die Raumtemperatur auf 19 — 20° stieg. Der Wasserwert des Gerätes wurde nach den früher¹⁾ gemachten Angaben bemessen. In den letzten Spalten sind die Ergebnisse der Analysen der Endlösungen und gegebenenfalls die danach korrigierten Lösungswärmen angegeben.

Die Lösungswärme des reinen Calciums betrug 134,6 Cal. in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem bei Anwendung technischen Calciums erhaltenen Werte $134,4 \pm 0,3$ Cal.²⁾ Indessen liegen diese Werte merklich höher, als der hier früher von HOHORST und WAGNER beim Auflösen von Calcium in eisenfreier 8er Säure erhaltene, 130,1 Cal. Ebenso unterscheidet sich die Lösungswärme von Natrium, 60,34 Cal. von der früher mit eisenfreier Säure von HAASE bestimmten, 58,4 Cal. Das Plus mag zum Teil durch einen gewissen Unterschied der spezifischen Wärmen des Lösungsmittels bedingt sein, dann aber auch durch eine Folgereaktion. Ganz sicher liegt eine solche beim Zinn vor. Denn wenn man mit den THOMSENschen Werten die Wärme der Reaktion: $\text{Sn} + 4\text{FeCl}_3 = \text{SnCl}_4 + 4\text{FeCl}_2$ berechnet, findet man rund 20 Cal. weniger als 64,17. Aber diese Berechnung berücksichtigt nicht die Bildung der in der vorliegenden starken Salzsäure zweifellos entstehenden Zinnchlorwasserstoffsäure, die mit starker Wärmeentwicklung vor sich geht. Die Auflösung der Mischungen von Reincalcium und Zinn ergab 325,4 Cal. wiederum ohne wesentliche Abweichung von dem Resultat mit Rohcalcium $324,4 \pm 0,4$ Cal. Berechnet man die Wärmeentwicklung bei

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 129 (1923), 143.

²⁾ $\pm 0,3$ „mittlerer prozentischer Fehler des Resultats“.

den Mischversuchen aus den Lösungswärmen der Einzelmetalle, so folgt

	beob.	additiv
für Ca + 3 Sn	325,4	327,1
„ 2 Mg + Sn	309,8	311,8

Bei den Natriumlegierungen sind die additiven Werte durchweg niedriger, als die im Mischversuch beobachteten. Wir bevorzugen zur Berechnung der Bildungswärmen, wie stets, die im Mischversuche beobachteten; denn hier ist der Endzustand der Lösung hinsichtlich der im Kalorimeter zur Lösung gelangten Metalle sicher der gleiche, wie beim Lösen der Metallverbindung.

Bei CaSn_3 steigen die korrigierten Lösungswärmen merklich mit sinkender Dauer der Lösezeit. Wir wählen den höchsten, bei schnellster Auflösung erhaltenen Wert, weil wir uns mit diesem Versuche den kurzen Lösezeiten der Mischversuche am meisten nähern. Das Endergebnis ist folgendes:

Tabelle 4.

	Lösungswärme des Gemisches	Korrig. Lösungsw. der Verbindung	Bildungswärme Q
CaSn_3	325 Cal.	282 Cal.	43 Cal.
Mg_2Sn	310 „	261 „	49 „
NaSn_2	192 „	177 „	15 „
NaSn	127 „	116 „	11 „
Na_4Sn_3	441 „	405 „	36 „
Na_2Sn	189 „	177 „	12 „
Na_4Sn	312 „	291 „	21 „

Wir halten diese Ergebnisse für weniger genau, als die bei früheren kalorimetrischen Messungen mit reiner Salzsäure erhaltenen, aber immerhin zu der folgenden Auswertung für brauchbar.

3. Auswertung der Ergebnisse.

Die Energetik der Legierungen hatte bisher zwei allgemeine Ergebnisse¹⁾: 1. Die Bildungswärmen verschieden zusammengesetzter intermetallischer Verbindungen gleicher Metallpaare ordnen sich in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung (Valenzzahl der einen Komponente) in ein Affinitäts-Valenzdiagramm so, wie das auch sonst, insbesondere bei Komplexverbindungen festgestellt war. 2. Die Bildungswärmen gleich oder vergleichbar zusammengesetzter intermetallischer Verbindungen verschiedener Metallpaare sind um so

¹⁾ W. BILTZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **134** (1924), 37; *Z. f. angew. Chem.* **37** (1924), 391.

größer, je unedler die an der Verbindung beteiligten Metalle sind. Zu 1. liefert die Natrium-Zinnreihe ein neues Beispiel. Man rechnet wie früher die Bildungswärmen auf 1 Atom Natrium um (Spalte 2 der Tabelle 5); das sind Beträge, die, um die Verdampfungswärme des Natriums vermehrt, die thermische Abspaltbarkeit gasförmigen Natriums aus den Verbindungen darstellen, die also den Dissoziationswärmern der Oxyde, Hydrate, Ammoniakate usw. vergleichbar sind. In der Zeichnung Figur 1 sind diese Werte in Beziehung zu den Natriumindices der in der ersten Spalte der Tabelle 5 stehenden Formeln, also zu den Valenzzahlen des Zinns, gesetzt.

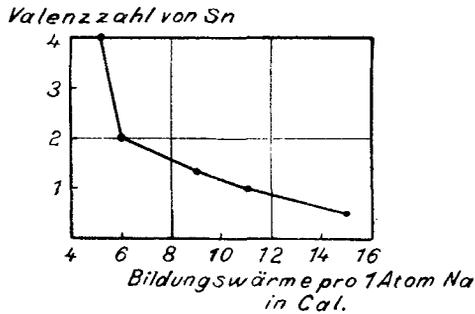


Fig. 1.

Tabelle 5.

1.	2. Q pro 1 Atom Na	3.	4. Q pro 1 Atom Sn
$\text{Na}_{0,5}\text{Sn}$	15 Cal.	$[\text{Na}_4][\text{Sn}_8]$	7,5 Cal.
NaSn	11 "	$[\text{Na}_4][\text{Sn}_4]$	11 "
$\text{Na}_{1,33}\text{Sn}$	9,0 "	$[\text{Na}_4][\text{Sn}_3]$	12 "
Na_2Sn	6,0 "	$[\text{Na}_4]\text{Sn}_2$	12 "
Na_4Sn	5,2 "	$[\text{Na}_4]\text{Sn}$	21 "

Der Verlauf der Affinitäts-Valenzzahl kurve gleicht völlig dem früher bei Calcium-Zinn und zahlreichen sonstigen Fällen beobachteten.

Es bietet im Sinne der Komplextheorie der intermetallischen Verbindungen etwas Verlockendes und mindestens für das Gedächtnis Bequemes, die Reihe der Natrium-Zinnverbindungen auf 4 Atome Natrium zu beziehen (Spalte 3 der Tabelle 5). Die Reihe bestünde dann also aus einem Natriumstannid, Na_4Sn und Natriumpolystanniden mit viermal negativem Zinn, abgesehen vielleicht von Na_2Sn mit zweimal negativem Zinn. In Figur 2 sind als Ordinaten die Anzahl Zinnatome, die an den Komplex $[\text{Na}_4]$ gebunden erscheinen, und als Abszissen die Bildungswärmen pro Atom Zinn (Tabelle 5,

Spalte 4) eingetragen. In dieser Darstellung der Sachlage erscheint eine Diskontinuität bei der Verbindung Na_4Sn_2 , die ja vielleicht auch valenzchemisch eine Sonderstellung einnimmt. Doch steht dahin, ob der Konstruktion der punktierten Linie in Fig. 2 mit Außerachtlassung dieser Verbindung eine sachliche Bedeutung zukommt, wie auch die Komplexbezeichnungen der Formeln in Spalte 3 der Tabelle durchaus hypothetischer Art sind.

Ein Vergleich von Verbindungen aus verschiedenen Metallen, aber gleicher Formelart, ist beim Zinn, abgesehen von dem schon früher¹⁾ besprochenen Cu_3Sn , in drei Fällen möglich. Als Maß für

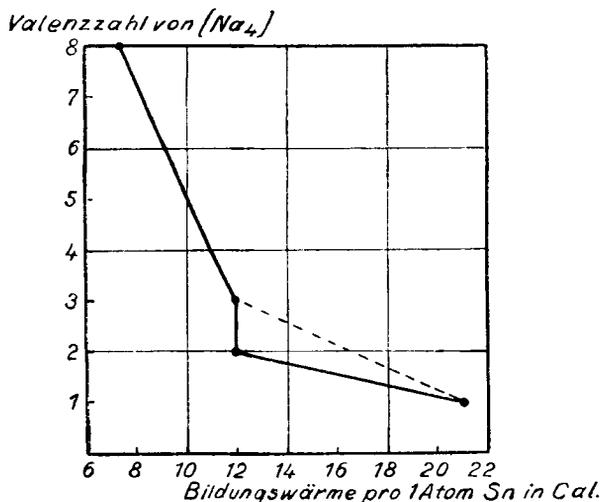


Fig. 2.

den Grad der edlen Art der beteiligten Metalle ist, wie früher, die „mittlere, äquivalente Oxydationswärme W “ der Verbindung gewählt:

Q	W	Q	W	Q	W
CaAl ₃ 51 Cal.	67 Cal.	NaSn ₂ 15 Cal.	39 Cal.	Mg ₃ Sn 48 Cal.	57 Cal.
CaSn ₃ 43 „	45 „	NaCd ₂ 8,5 „	37 „	Na ₂ Sn 12 „	45 „
CaCd ₃ 30 „	41 „				

Hier, wie in der Zusammenstellung aller untersuchter Zinnlegierungen (Tabelle 6) — die Bildungswärmen sind darin als Quotienten aus Q und der Zahl n der Atome der Verbindung ausgedrückt — sind die Bildungswärmen der intermetallischen Verbindungen den Oxydationswärmen, also dem unedlen Charakter der beteiligten Metalle teils streng, teils in großen Zügen symbat.

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 134 (1924), 45.

Tabelle 6.

	Q/n	W		Q/n	W
Mg ₃ Sn . .	16 Cal.	57 Cal.	NaSn ₂ . .	5,0 Cal.	39 Cal.
CaSn ₃ . .	11 „	45 „	Na ₄ Sn . .	4,2 „	47 „
NaSn . .	5,5 „	42 „	Na ₃ Sn . .	4,0 „	45 „
Na ₄ Sn ₃ . .	5,1 „	43 „	Cu ₃ Sn . .	2,0 „	23 „

Das unedle Magnesium steht an der Spitze, das edle Kupfer am Schluß. Immerhin fällt bei weiterer Prüfung z. B. an der Hand der Normalpotentiale auf, daß die metallischen Zinnverbindungen oft eine etwas höhere Bildungswärme zeigen, als im Vergleiche mit anderen intermetallischen Verbindungen zu erwarten wäre. Wie schon nach den Formeln Mg₂Sn und Na₄Sn wahrscheinlich wird, sind auch hiernach manche der intermetallischen Zinnverbindungen als polar und salzartig aufgebaut anzusehen.

4. Die Dichten der untersuchten Zinnverbindungen.

Die spezifischen Gewichte wurden unter Petroleum ($d_{25} = 0,8048$) nach dem Hochvakuumverfahren gemessen.

Tabelle 7.

	g	Verdrängtes Petroleum g	d_{25}	Mol. Vol.	Σ At. Vol.	Prozent. Kontraktion $\Delta\%$
CaSn ₃ ¹⁾ .	3,3949	0,4542 ²⁾	5,989	66,15	74,8	12
Mg ₂ Sn . .	2,3047	0,5117	3,625	46,2	44,3	— 4
NaSn ₂ . .	5,0780	0,8649	4,725	55,1	56,3	2
NaSn . .	3,7662	0,7597	3,990	35,5	40,0	11
Na ₄ Sn ₃ .	2,2416	0,5054	3,570	125,6	143,7	18
Na ₃ Sn . .	3,1059	0,8034	3,111	52,9	63,7	17
Na ₄ Sn . .	2,9615	1,0295	2,315	91,0	111,1	18

Auffällig ist, daß die unter starker Wärmeentwicklung entstehende Verbindung Mg₂Sn eine Raumvermehrung aufweist. In der Natrium–Zinnreihe zeigt sich eine Zunahme der Kontraktion mit wachsendem Natriumgehalte. Weitere Schlüsse irgend allgemeiner Art lassen diese Werte indessen einstweilen ebensowenig zu, wie die früheren Dichtemessungen an intermetallischen Verbindungen.

¹⁾ Messung von W. WAGNER.

²⁾ Die Dichte dieses Petroleums betrug bei 25° 0,8013.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. September 1924.