

und thermischer Vorgeschichte studiert. Dabei stellte sich heraus, dass bereits äusserst geringe Mengen *Pb*, *Sb*, *Bi*, *Cd* oder *Ag* diese Geschwindigkeit herabsetzen, während *Zn* oder *Al* dieselbe enorm beschleunigen. Im Falle des Zinks wurde ein Maximum der Umwandlungsgeschwindigkeit bei einem Gehalte von 0.05 % festgestellt.

VAN 'T HOFF-Laboratorium.

Utrecht, Februar 1936.

Chemistry. — *Der negative Ausdehnungskoeffizient des Jodsilbers.* Von ERNST COHEN und H. L. BREDÉE.

(Communicated at the meeting of February 29, 1936).

1. Bekanntlich entdeckte FIZEAU¹⁾ 1867 die merkwürdige Tatsache, dass das Jodsilber in dem Temperaturintervall -10 bis $+70^{\circ}$ C. einen negativen Ausdehnungskoeffizienten aufweist. Mittels eines sehr genauen optischen Verfahrens stellte er denselben (bei etwa 40° C.) auf -4.1×10^{-6} fest.

GRINNELL JONES und FREDERIC C. JELEN haben es sich in einer vor kurzem ausgeführten Untersuchung²⁾ zur Aufgabe gestellt die Zuverlässigkeit dieser Daten mittels eines neuen Verfahrens zu prüfen und die Ausdehnung mehrerer analogen Salze zu ermitteln in der Hoffnung einem zweiten derartigen Fall auf die Spur zu kommen. Das Ergebnis ihrer Bestimmungen am Silberjodid geht dahin, dass zwischen 20 und 60° C. der kubische Ausdehnungskoeffizient desselben -1.6×10^{-6} beträgt, ein Wert, welcher somit 2.5 Mal so gering ist als der von FIZEAU gefundene.

2. Zweck der nachstehenden Zeilen ist darzutun, dass die von den genannten amerikanischen Autoren getroffenen Fürsorgen nicht den Anforderungen Genüge leisten, welche nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete zu stellen sind und dass demzufolge ihre Ergebnisse dem Tatbestande nicht entsprechen.

3. Von ERNST COHEN und seinen Mitarbeitern³⁾ wurde qualitativ

¹⁾ Compt. rend. **64**, 314, 771 (1867); auch Pogg. Ann. **132**, 292, 303 (1867). Auch RODWELL (Chem. News **30**, 288 (1874); **31**, 5 (1875); Proc. Roy. Soc. **23**, 97 (1875); **25**, 280 (1877); **31**, 291 (1881)) fand, dass Jodsilber sich beim Erwärmen zusammenzieht. Seine quantitativen Bestimmungen sind indes nur orientierender Natur und können hier somit ausser Betracht gelassen werden.

²⁾ J. Am. Chem. Soc. **57**, 2532 (1935).

³⁾ Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie I—XVIII, Z. physik. Chem. (1920—1934). Auch Physico-Chemical Metamorphosis and some problems in Piezochemistry, 2nd edition, New-York and London (1928). Deutsche Ausgabe, Leipzig (1927).

sowie quantitativ der Nachweis erbracht, dass die festen Stoffe, welche wir täglich manipulieren, metastabile Gemische sind der Modifikationen, in denen dieselben aufzutreten im stande sind. Demzufolge kann den physikalisch-chemischen Konstanten jener Stoffe, welche, wenn auch chemisch rein, physikalisch unrein sind, eine Bedeutung nicht zugesprochen werden.

4. Auch das Silberjodid wurde nach dieser Richtung eingehend studiert, wobei sich herausstellte, dass, wie Tabelle 1 zeigt, die Werte, welche von verschiedenen Forschern für die Volumänderung gefunden wurde, welche die Umwandlung $\alpha\text{-AgJ} \rightarrow \beta\text{-AgJ}$ (bei 145.7° C.) begleitet, Differenzen von mehreren Hundert Prozenten aufweisen.

Nur wenn die betreffenden Objekte sowohl chemisch wie physikalisch rein sind, erhält man scharf definierte, reproduzierbare Werte, wie die letzten drei Zahlen der Tabelle dartun.

5. Die in der Tabelle unter 6 und 7 vermerkten Untersuchungen haben nun ergeben, dass das aus wässriger Silbernitratlösung mittels wässriger Jodkaliumlösung gefällte AgJ aus einem Gemisch- der α - und β -Modifikation besteht.

TABELLE 1.

Autorname	Volumänderung in $\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$
RODWELL ¹⁾ (1882)	— 0.0034
MALLARD und LE CHATELIER ²⁾ (1883)	— 0.0193
TAMMANN ³⁾ (1911)	— 0.0100
BENEDICKS ⁴⁾ (1912)	— 0.0091
BRIDGMAN ⁵⁾ (1915)	— 0.0086
COHEN und VAN DOBBENBURGH ⁶⁾ (direktes Verfahren).	— 0.0094 ²
Dieselben ⁶⁾ (indirektes Verfahren)	— 0.0094 ⁸
COHEN und BREDEE ⁷⁾ (Gasvolumenometrisch).	— 0.0094 ⁵

Handelt es sich um die Darstellung eines chemisch und physikalisch reinen Präparates, so ist das in oben erwähnter Weise gefällte Material zu schmelzen und sodann auf Zimmertemperatur abzukühlen. Dabei bildet

¹⁾ Chem. News **31**, 5 (1875).

²⁾ Compt. rend. **97**, 102 (1883); Bull. Soc. Min. de France **6**, 181 (1883); Compt. rend. **99**, 157 (1884); Bull. Soc. Min. de France **7**, 478 (1884); J. phys. (2) **4**, 305 (1885).

³⁾ Wied. Ann. Phys. **68**, 629 (1899); Z. physik. Chem. **75**, 733 (1911).

⁴⁾ J. Iron Steel Inst. London **86** (2), 247 (1912).

⁵⁾ Proc. Amer. Acad. Arts Sciences **51** (2), 55 (1915).

⁶⁾ Z. physik. Chem. A **137**, 289 (1928).

⁷⁾ Z. physik. Chem. A **140**, 199 (1929).

sich quantitativ α -AgJ, dessen physikalisch-chemische Konstanten völlig definiert und reproduzierbar sind.

6. GRINNELL JONES und FREDERIC C. JELEN teilen über das von ihnen verwendete Silberjodid folgendes mit: "Silver iodide was precipitated from a nitrate solution by the addition of potassium iodide solution".

Da sie das von ihnen studierte Objekt nicht vorher der Schmelzung unterwarfen, haben sie die Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten somit an einem physikalisch unreinen Material ausgeführt. Der gefundene Wert -1.6×10^{-6} ist demnach als ein zufälliger zu betrachten, dem keine Bedeutung zukommt.

7. Dass die genannten Autoren einen numerisch zu niedrigen Wert finden würden, lässt sich auf Grund folgender Ueberlegung voraussagen: Nach den oben (Tabelle 1 unter 6 und 7) aufgeführten Messungen ist die Umwandlung β -AgJ \rightarrow α -AgJ von einer Volumzunahme begleitet. Wandelt sich bei den Messungen des Ausdehnungskoeffizienten (welche von JONES und JELEN zwischen 20 und 60° C. ausgeführt wurden) das vorhandene metastabile β -Jodid in das stabile α -Jodid um, so wird der gefundene negative Ausdehnungskoeffizient zu klein. Tatsächlich fanden JONES und JELEN einen viel geringeren Wert (-1.6×10^{-6}) als FIZEAU (-4.1×10^{-6}) und wie sich sogleich ergeben wird, hat Letzterer chemisch und physikalisch reines α -AgJ zu seinen Messungen verwendet.

8. Dass dem so ist, ergibt sich aus der Mitteilung FIZEAUS, dass er zu den betreffenden Messungen Objekte benutzte, welche nach dem Fällen aus einer Silbernitratlösung mittels einer Jodkaliumlösung zuvor geschmolzen gewesen, bzw. nach dem Schmelzen und Erstarren noch während 4 Stunden bei 100° C. getempert waren.

Das von ihm verwendete Material war also das bei den Versuchstemperaturen auch physikalisch reine, stabile α -Silberjodid.

Bis auf Weiteres ist somit dem von FIZEAU ermittelten Werte -4.1×10^{-6} (bei 40° C.) volles Zutrauen entgegenzubringen.

Zusammenfassung.

Es wurde nachgewiesen, dass der Neubestimmung des negativen Ausdehnungskoeffizienten des α -AgJ seitens GRINNELL JONES und FREDERIC C. JELEN ein Fehler von mehreren Hundert Prozenten anhaftet infolge der Verwendung von *physikalisch* unreinem Material.

Utrecht, VAN 'T HOFF-Laboratorium.

Februar 1936.

Breda, Laboratorium der Hollandsche Kunstzijde Industrie, N.V.