

1922

77. Zur Kenntnis der alkalischen Kupferoxydlösungen und der Kupferoxyd-Ammin-Cellulose-Lösungen. II. B. 55, 1899—1912 [1922].

1923

78. Bemerkungen zu der Arbeit „Zur Kenntnis der Cellulose-Kupferverbindungen“ von K. Hess und E. Messmer. B. 56, 268—274 [1923].  
 79. Mit H. Gockel: Über die Chlorierung von Aminosäureestern. B. 56, 384—391 [1923].  
 80. Zur Kenntnis der alkalischen Kupferoxydlösungen. B. 56, 1653—1656 [1923].  
 81. Mit E. Reubke: Zur Kenntnis des Sulfamids. B. 56, 1656 bis 1663 [1923].  
 82. Mit A. P. Schulz: Über die Darstellung des  $\beta$ -Methylhydroxylamins mit Hilfe des hydroxylaminisodisulfosäuren Kaliums. B. 56, 1856—1860 [1923].  
 83. Mit R. Jöhöw und W. Teppohl: Über das  $\alpha, \delta$ -Diamino- $\gamma$ -valero lacton und über eine neue Synthese des Oxyprolins. B. 56, 1861—1866 [1923].  
 84. Mit R. Justh: Über die Verwendbarkeit der Chlorsulfonsäure für die Absorption des Äthylens aus Gasgemischen Brennstoffchemie 4, 150—154 [1923].  
 85. Unter Mitarbeit von F. Schottländer, C. Goslich, R. Peter, F. A. Meyer, H. Schlüter, W. Steinbach und C. Brodow: Über Orthodiaminopyrimidine und ihre Überführung in Purine. Lieb. Ann. 433, 266—296 [1923].

1924

86. Mit W. Lange: Über die bei der Umsetzung der konzentrierten Schwefelsäure mit Calciumfluorid sich abspielenden Reaktionen. B. 57, 1038—1045 [1924].  
 87. Mit H. Zander und H. Gaffron: Über Sulfamidsäureester und deren Umlagerung in betainartige Verbindungen. B. 57, 1045—1051 [1924].  
 88. Über das Verhalten von Natriumäthylatatlösungen zu Stickoxyd. B. 57, 2063—2065 [1924].  
 89. Mit W. Fischer: Über die  $\delta$ -Amino- $\alpha, \gamma$ -dioxyvaleriansäure. Lieb. Ann. 440, 167—176 [1924].

1925

90. Unter Mitarbeit von P. Baumgarten, L. Baermann, W. Lange und R. Justh: Zur Kenntnis der Chlorsulfonsäureester. Z. ang. Ch. 38, 441—444 [1925].  
 91. Mit E. Burmeister und R. Stahn: Beiträge zur Chemie des zweiwertigen Chroms. Z. anorg. u. allg. Chem. 147, 50—67 [1925].  
 92. Mit W. Lange (unter Mitarbeit von R. Stahn, R. Justh und P. Baumgarten): Beiträge zur Kenntnis der Reduktions-, Oxydations- und Autoxidationsvorgänge. Bd. 58, 2773—2790 [1925].

W. Lange.

Li				Be	B	C	N	O	F	Ne							
Na				Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar							
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ma	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	X
Gs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	Em	
Ra	Ac	Th	U														

Salzartigen ~      Metallartigen ~      Gasförmigen ~  
Hydride

[ \* Seltene Erden ]

Fig. 1.

nicht beobachtet werden. Bei der extremen Sonderstellung, die der Wasserstoff im periodischen System einnimmt, erscheint es kaum überraschend, daß sich an seinen Verbindungen solche Erscheinungen einstellen, die zwar auch bei den anderen Stoffklassen kaum völlig fehlen dürften, die aber gerade hier in dem charakteristischen Ausmaße eines Extremfalles auftreten und sich daher besonders gut zu einem ersten Studium eignen. — Anderseits bedingte diese ungewöhnliche Vielseitigkeit in der Eigenart der Wasserstoffverbindungen bis in die jüngste Zeit hinein ein Versagen aller Systemisierungsversuche, namentlich aber solcher, die sich auf die Erfahrungen und Analogien mit anderen Stoffklassen zu gründen versuchten.

2. Erst F. Paneth<sup>1)</sup> konnte die Hydride einer größeren Anzahl von Elementen als „gasförmige Hydride“

zu einer in sich abgeschlossenen Gruppe vereinigen. Solche gasförmige Hydride sind von den Elementen F, Cl, Br, I, O, S, Se, Te, Po, N, P, As, Sb, Bi, C, Si, Ge, Sn, Pb und B dargestellt worden. Die genannten Elemente bilden im periodischen System eine zusammenhängende, gegen die übrigen Elemente scharf und eindeutig abgrenzbare Gruppe. (Vgl. Fig. 1.)

Li				Be	B	C	N	O	F	Ne							
Na				Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar							
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ma	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	X
Gs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	Em	
Ra	Ac	Th	U														

Salzartigen ~      Metallartigen ~      Gasförmigen ~  
Hydride

[ \* Seltene Erden ]

3. Die tiefer liegende chemische Ähnlichkeit und Zusammenghörigkeit dürfte sich am kennzeichnendsten in dem Umstand aussprechen, daß allen diesen Hydriden im festen Zustand ein Molekülgitter zugeschrieben werden muß. Die Bindung des Wasserstoffes an die Elemente hat homöopolaren Charakter, wobei jedoch ein elektropositiver Charakter des Wasserstoffes um so deutlicher erkannt werden kann, je weiter man im periodischen System von links nach rechts schreitet.

4. Zur durchgängigen Berechnung der Bildungsaffinitäten liegt derzeit noch kein ausreichendes Material vor, jedoch kann man aus den bisher bekannten Bildungswärmen wohl qualitativ schließen, daß die Affinität (stets bezogen auf 1 H) im allgemeinen um so größer ist, je höher das Element in einer Kolonne und je weiter nach rechts es in einer Reihe des periodischen Systems steht, so daß dem Fluor die größte und etwa dem Blei die geringste Affinität zukommen dürfte.

5. Die stöchiometrische Zusammensetzung dieser Hydride entspricht — insofern man zum Vergleiche stets das bisher dargestellte wasserstoffreichste Hydrid heranzieht — durchweg derjenigen, die man nach der Stellung im periodischen System erwarten muß (also z. B.  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{SH}_2$ ,  $\text{CIH}$  usf.). Bei Zimmertemperatur sind in den Dämpfen dieser Hydride Dissoziations- und Assoziationsprodukte im allgemeinen kaum in merklicher Menge experimentell nachweisbar: Das chemische Gleichgewicht liegt meist bei weitem auf der Seite der nicht dissozierten einfachen Moleküle (bei dem Bor: Doppelmoleküle), d. h. es ist in diesen Dämpfen praktisch

## Zur Systematik der festen Metall-Wasserstoff-Verbindungen.

Studien zur Chemie des Wasserstoffes II \*).

Physikalisch-chemische Abteilung des chemischen Laboratoriums der Universität Jena.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker im September 1925 in Nürnberg

von GUSTAV F. HÜTTIG.  
(Eingeg. 4./9. 1925.)

1 \*\*). Trotz der einfachen und unveränderlichen Wertigkeit des Wasserstoffes treten bei seinen Verbindungen mit anderen Elementen so manchmal faltige und untereinander verschiedenartige Erscheinungen auf, wie sie in gleicher Weise bei den entsprechenden anderen Stoffklassen (Oxyde, Sulfide, Halogenide, Nitride usw.) gelten.

\*) Als erste Abhandlung dieser Reihe soll die von G. F. Hüttig und F. Brodkorb, „Zur Kenntnis des Systems Chromwasserstoff“, Z. anorg. u. allg. Chem. 144, 341 [1925], gelten.

\*\*) Um präzisere Bezugnahmen zu ermöglichen, sollen die einzelnen Absätze dieser Abhandlungsreihen künftig durch laufende Orientierungsnummern unterschieden werden.

nur die eine Molekülgattung vorhanden. Bei steigender Temperatur tritt die Dissoziation in die einzelnen Elemente immer deutlicher und nachweisbarer hervor, d. h. die Moleküle des betreffenden Hydrids sind nur bei gleichzeitiger Anwesenheit einer bestimmten Menge der Moleküle oder Atome der einzelnen freien Elemente existenzfähig, welch letztere untereinander natürlich in einem bestimmten, aber kontinuierlich veränderbaren und demnach nicht stöchiometrischen Verhältnis stehen können. Bei den Hydriden, deren Elemente (Metalle) einen geringen Sublimationsdruck haben, wird dieser infolge der Dissoziation des Hydrids bei höheren Temperaturen überschritten, wodurch Abscheidung des betreffenden Metalls und damit praktisch vollständige Zersetzung des Hydrids eintritt.

6. Bei der noch später eingehender zu besprechenden großen Neigung der Wasserstoffverbindungen, nicht nur zahlreiche Typen mit stark voneinander verschiedenen Merkmalen zu bilden, sondern zwischen den Grenztypen auch stets Übergänge zu schaffen, ist in dieser Gruppe die unvermittelte Abgeschlossenheit gegenüber den anderen Gruppen auffallend. Indessen fehlen solche Übergänge auch hier nicht vollständig. Man wird hier weniger an die schwerflüchtigen Wasserstoffverbindungen dieser Gruppe mit prozentual geringerem Wasserstoffgehalt (z. B.  $P_{12}H_6$ ,  $P_9H_2$ ,  $AsH$ )<sup>3)</sup> denken, wo nachweisbare Änderungen in der Bindungsart des Wasserstoffes kaum zu erwarten sind, als vielmehr daran, daß eine große Anzahl von Beobachtungen dafür sprechen, daß zumindest das Blei<sup>4)</sup> und vielleicht auch das Wismut (im weitesten Sinne gehört auch die Absorptionsfähigkeit von Wasserstoff durch Kohlenstoff hierher) befähigt sind, im festen Zustand Wasserstoff zu „okkludieren“ und sich dadurch der im periodischen System links von ihnen stehenden Gruppe der „metallartigen Hydride“ anzuschließen.

## 7. Die

### „metallartigen Hydride“

(auch „legierungsartige“ Hydride genannt)<sup>5)</sup> schließen sich im periodischen System links an die bisher besprochenen dampfförmigen Hydride an. Wir werden erkennen, daß es im Wesen der Sache liegt, daß nach der anderen Seite gegen die „salzartigen“ Hydride zu einer scharfe Trennungslinie nicht gezogen werden kann, daß aber die Metalle der Chrom-Uran-Kolonne noch auf keinen Fall der nächsten Gruppe zugerechnet werden können. Aus diesen Gründen erübrigts sich zunächst auch eine Aufzählung der hierher gehörenden Elemente.

8. Das Wesen dieser Vereinigungen mit Wasserstoff ist dadurch gekennzeichnet, daß das Metall je nach den jeweiligen Umständen kontinuierlich veränderliche Mengen Wasserstoff bis zu einem Maximalbetrag unter Bildung stets einer einzigen homogenen Phase aufzunehmen vermag, somit definitionsgemäß das Merkmal einer „Lösung“ vorliegt. Qualitativ bleibt der Charakter des Metalls hierbei durchaus erhalten, ebenso konnte bei den bisher untersuchten Fällen höchstens eine Dehnung<sup>6)</sup>, nicht aber eine qualitative Veränderung des Gitters festgestellt werden<sup>7)</sup>. Da also die Gitterpunkte besetzenden Metallatome in ihrem gegenseitigen Lagerungsverhältnis unverändert bleiben, so muß bei dem Vorgang der Auflösung des Wasserstoffs in dem Metall eine gewisse Diffusionsfähigkeit, d. h. freie Beweglichkeit des Wasserstoffes in dem Gitter angenommen werden, demzufolge etwa in dem Gitter auftretende Konzentrationsunterschiede des Wasserstoffs ausgeglichen werden. (Vgl. Absatz 13, 14, 34.)

9. Die Angaben der Literatur über die Menge des Wasserstoffes, die von einem Metall bei gegebenen Druck- und Temperaturverhältnissen aufgenommen wird bzw. die Angaben über die Affinitäten dieser Vorgänge (Zersetzungsdruk, Zersetzungstemperatur) schwanken häufig in weiten Grenzen und sind zum Teil sehr widersprüchsvoll. Die Ursachen sind — abgesehen von zweifelhaften Versuchsanordnungen — vor allem darin zu erblicken, daß die gemessenen Werte keinen Gleichgewichten entsprechen, sei es, daß ein Teil des Wasserstoffes labil in der Verbindung war<sup>8)</sup>, oder aber, daß umgekehrt der Wasserstoff nicht in das Gitter eindringt<sup>19)</sup>, trotzdem dieser Vorgang mit der Abgabe von freier Energie verbunden gewesen wäre, oder aber, daß schließlich bei Metall-„Schwämmen“ und -„Mohren“ Oberflächenkräfte mitwirken<sup>22, 10k</sup>), deren Studium an sich sehr interessant sein mag, die man aber bei der Schaffung eines ersten Vergleichsmaterials für die vorliegenden Zwecke schon wegen ihrer geringen Reproduzierbarkeit nach Möglichkeit ausschalten wird. Ferner sind in diesem Zusammenhang die Ergebnisse der sehr exakten Messungen von G. Wolff<sup>9)</sup> zu bedenken, welcher fand, daß, wenn man dem festen System Wasserstoff/Palladium, Wasserstoff entzieht, es nicht wieder ohne besondere Behandlung auf sein ursprüngliches Volumen zurückgeht und es einleuchtet, daß nunmehr auch das übrige Verhalten — z. B. gegenüber einer neuerlichen Wasserstoffaufnahme — von dem ursprünglichen verschieden ist. Trotzdem entbehrt natürlich die Frage nach der näheren Charakteristik des jeweils stabilsten Systems weder einer präzisen Exaktheit, noch auch einer experimentellen Überprüfungsmöglichkeit.

10. Die Metalle Al<sup>10h</sup> Ga, In, Tl<sup>10h</sup>), ferner Be, Mg, Zn<sup>10h, 11b</sup>, Cd<sup>10h, 11b</sup>, Hg und auch Ag<sup>10h, c, e, a</sup> und Au<sup>10h</sup>), die sich im periodischen System als geschlossene Gruppe links an diejenigen Elemente anschließen, die „gasiörmige“ Hydride bilden, sind weder im festen noch flüssigen, noch gasförmigen Zustand befähigt, sich mit nachweisbaren Mengen Wasserstoff zu vereinigen. Diejenigen spärlichen, meist unsicheren und widersprochenen Angaben der Literatur, die ein gegenteiliges Verhalten behaupten (Tl<sup>12</sup>), gasförmiges Indiumhydrid<sup>11a</sup> u. a.) werden als überholt angesehen, andere Angaben über solche Hydride beziehen sich auf Vereinigungen, die mit den hier zu behandelnden nicht verglichen werden können (vgl. Absatz 12). Mit all dem soll aber aus prinzipiellen physikochemischen Gründen nicht geleugnet werden, daß bei einem Zusammentreffen der Dämpfe dieser Metalle mit Wasserstoff (über solche Systeme vgl. Absatz 5) oder bei der Einwirkung eines Wasserstoffdruckes auf das feste oder flüssige Metall eine geringe Vereinigung stattfinden kann, die bei Verfeinerung der experimentellen Methoden in das Gebiet der direkten Nachweisbarkeit rücken könnte. Ferner ist zu bedenken, daß auch im festen Zustand die Wasserstoffaufnahme der Elemente Zn, Cd und Hg nicht bis zu denjenigen Temperaturen untersucht wurde, über die hinaus etwa bei Cu, Fe, Pt und anderen (Abs. 11, 21) erst eine nachweisbare Wasserstoffaufnahme festgestellt werden konnte. Schließlich scheint bei dem Ag doch eine, wenn auch sehr geringe direkt nachweisbare Lösbarkeit des Wasserstoffes vorhanden zu sein, so daß die eingangs dieses Absatzes genannten Elemente nur als Anfangsglieder der nachfolgenden Metalle anzusehen sind und dementsprechend ihre Löslichkeitskurven in der Fig. 2 noch unterhalb der Löslichkeitskurve des Pt anzunehmen sind.

11. Das Kupfer<sup>10 i, g, f, a, 24)</sup> zeigt von etwa 400° aufwärts sowohl im festen als auch im flüssigen Zustand

ein deutliches Aufnahmevermögen gegenüber Wasserstoff. Die Menge des aufgenommenen Wasserstoffs ist in der Fig. 2 zu ersehen. Diese Menge wächst mit steigender Temperatur ( $= t$ ). Die eingetragenen Gleichgewichtswerte sind von A. Sieverts und Mitarbeitern bei der Einstellung des Gleichgewichtes von beiden Seiten erhalten worden. Die Sättigungswerte, die für einen Druck  $p = 760$  mm eingetragen sind, lassen sich innerhalb des Versuchsfehlers für ein und dieselbe Temperatur nach der Gleichung  $\ln p : n = \text{Konstant}$  auch für andere Drücke berechnen, insolange die letzteren das Druckintervall von etwa 100–1100 mm nicht wesentlich übersteigen. Ferner bedeutet in der Fig. 2  $n =$  die Anzahl Gramm-Atome Wasserstoff, die auf ein Gramm-Atom des betreffenden Metalls aufgenommen wurden. Während also z. B. das mit Wasserstoff gesättigte Kupfer bei  $400^\circ\text{C}$  etwa einer stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{CuH}_{0.00002}$  entspricht, ist diese bei dem Schmelzpunkt auf etwa  $\text{CuH}_{0.00012}$  angestiegen. Dieser Anstieg erfolgt in einer glatten Kurve ohne jeden Knick<sup>15)</sup>. Der metallische Charakter des Kupfers erleidet durch die Wasserstoffaufnahme keine wahrnehmbare Veränderung. Die in der Fig. 2 gestrichelten Linien beziehen sich auf geschmolzene Metalle.

12. In der Literatur sind noch Verbindungen zwischen dem Kupfer und dem Wasserstoff beschrieben, denen die Zusammensetzung  $\text{CuH}$ , ja selbst  $\text{CuH}_2$  zugeschrieben wird<sup>13a)</sup>. Auch wir konnten uns überzeugen, daß man nach den angegebenen präparativen Vorschriften<sup>13), 14)</sup> zu solchen chemischen Verbindungen gelangt, wenn auch das Verhältnis von Cu : H bei den einzelnen dargestellten Präparaten sehr schwankte und Präparate mit einem höheren Wasserstoffgehalt als der Formel  $\text{CuH}_{0.06}$  entsprechen würde, von uns nicht gefaßt wurden; außerdem scheint für diese Verbindungen ein bestimmter Wasserstoffgehalt wesentlich zu sein. Alle diese Präparate zerfallen mit der Zeit von selbst in metallisches Kupfer und Wasserstoff, und zwar trägt die Kurve für die Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Zeit den Charakter einer autokatalytisch beschleunigten Reaktion, außerdem sind ihre Konstanten von den jeweils sonst noch anwesenden fremden Bestandteilen abhängig<sup>15)</sup>. Es liegt demnach hier kein stabil existierendes Gebilde vor und scheidet bei der vorliegenden Betrachtung aus.

13. Die Kurven, die die Abhängigkeit zwischen der Temperatur, der Zusammensetzung und dem Druck bei den stabilen Kupferwasserstoffverbindungen wiedergeben (Fig. 2), zeigen keinerlei Art von Haltepunkten oder auch nur Andeutungen hierzu. In dem Verlauf der  $n$ -Werte ist kein ausgezeichneter Punkt vorhanden, der gegenüber den anderen irgendeine abweichende diskontinuierliche Charakteristik hätte, so daß die hier vorkommenden Verbindungen nicht als „chemische Verbindungen“ angesprochen werden können. Dies um so mehr, als auch hier einfache stöchiometrische Verhältnisse nicht in Betracht kommen. (Vgl. Absatz 11.)

14. Hingegen scheinen hier die Gesetze für ideale Lösungen zumindest näherungsweise zuständig zu sein, insoweit, als man die Systeme bei konstanter Temperatur betrachtet. So ist nach A. Sieverts die Abhängigkeit der Menge des aufgenommenen Wasserstoffs ( $= n$ ) vom Druck  $p$  gegeben durch die Beziehung  $\ln p : n = \text{Konstant}$  (z. B. für  $t = 1123^\circ$  ist  $\ln p [\text{mm}] : n = 69\,680^{17})$ , was auf eine Aufspaltung der Wasserstoffmoleküle nach der Reaktion  $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$  bei dem Eintritt in die feste Phase und auf die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes hindeutet.

Unbefriedigend bleibt der Umstand, daß die Auflösung von CO und  $\text{SO}_2$ , bei denen eine solche Aufspaltung nicht in Frage kommt, ebenfalls der gleichen Gesetzmäßigkeit gehorchen. — Überträgt man die für die idealen Lösungen gültigen osmotischen Gesetze auf die vorliegenden Fälle, so müßte die Abhängigkeit des Druckes  $p$  von der auf-

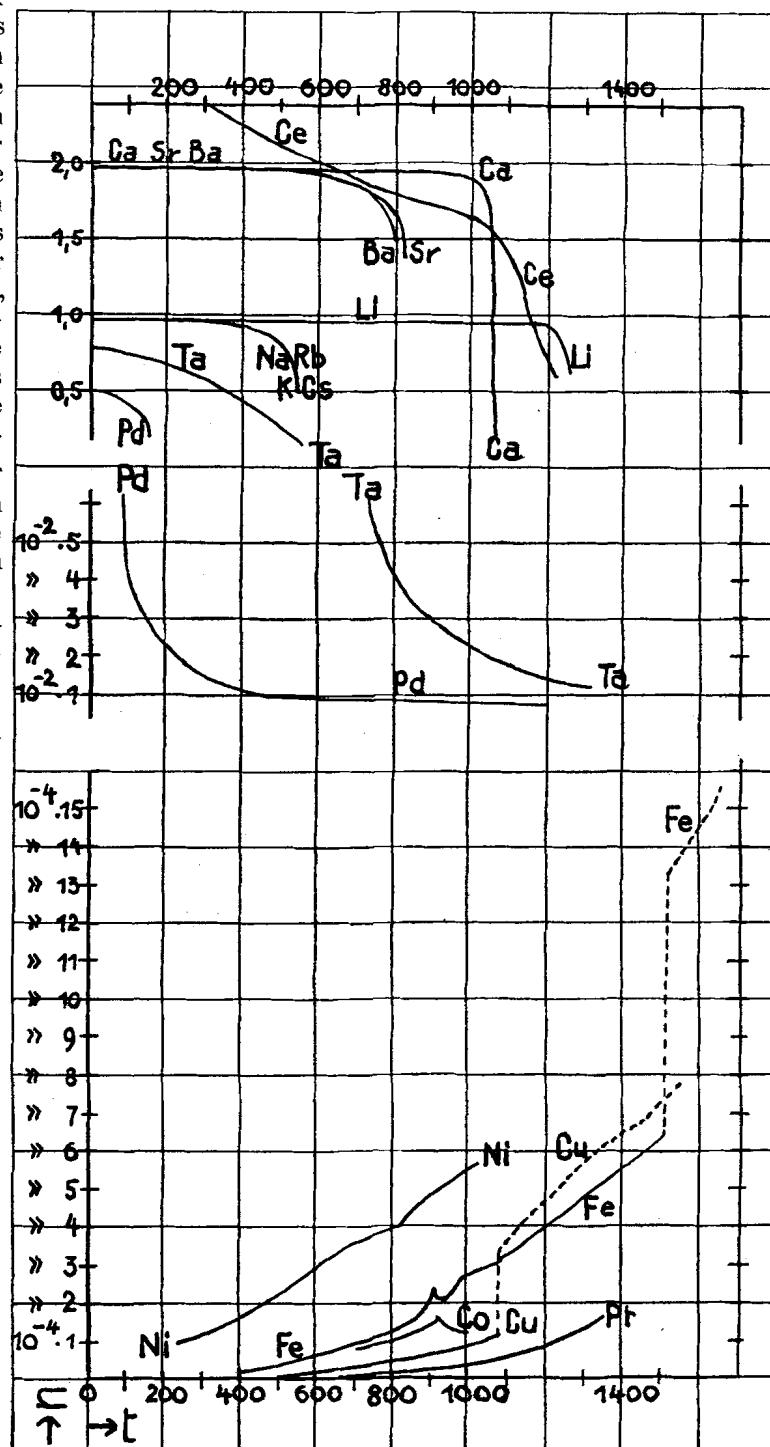


Fig. 2.  
Die Erläuterung zu dieser Figur befindet sich in Absatz 11.

genommenen Wasserstoffmenge bei konstanter Temperatur wiedergebbar sein durch die zweikonstantige Gleichung  $\ln k' - \ln p = k : n^{18a)}$ ; eine solche Wiedergabe des Verhaltens ist durchweg möglich (z. B. für  $t = 1123^\circ$  gilt  $8,235 - \ln p = 6,273 \cdot 10^{-4} : n^{17})$ ). Indessen bleibt es auch hier zweifelhaft, ob den beiden Konstanten  $k$  und  $k'$  die von der osmotischen Theorie geforderte Bedeutung zukommt.

15. Ein Verhalten, das außerhalb des metallischen Zustandes keine Analogie besitzt, trifft man an, wenn man die Systeme bei variablen Temperaturen betrachtet. Dadurch, daß das Kupfer bei gleichbleibendem Druck bei höheren Temperaturen mehr Wasserstoff aufzunehmen vermag als bei niederen Temperaturen (Absatz 11), folgt, daß dieser bei höheren Temperaturen aufgenommene Mehrgehalt an Wasserstoff mit einer größeren Affinität gebunden wird, als der erste bei niedrigerer Temperatur aufgenommene Wasserstoff gebunden wurde. Das ist auch gleichbedeutend mit der Tatsache, daß ein Bodenkörper von konstanter Zusammensetzung bei höherer Temperatur einen geringeren Dissoziationsdruck hat als bei niederer Temperatur. Dieses Verhalten ist schon rein qualitativ betrachtet völlig verschieden von demjenigen, wie es allgemein bei den Dampfdruck- und Sublimationskurven und vor allem bei den Dissoziationskurven heterogener Systeme zutrifft, wo durchweg bei konstanter Zusammensetzung des Bodenkörpers der Dissoziationsdruck (oder Verdampfungsdruck) mit steigender Temperatur steigt, bzw. wo die niedere Verbindung vergleichsweise mit größerer Affinität gebildet wird als die höhere Verbindung. Indessen ist bei diesen metallartigen Verbindungen zu bedenken, daß außer denjenigen Faktoren, die sonst bei Temperatursteigerung für die Stabilitätsverhältnisse des Systems maßgebend sind, auch noch dem metallischen Charakter entsprechend eine relativ sehr starke thermische Ausdehnung des Gitters eintritt. Wird aber in einem Stoff das Gitter geweitet, so vermag es Einlagerungen aufzunehmen, die es im normalen Zustand nicht aufzunehmen imstande ist<sup>19)</sup> (Abs. 9). Die Affinität wird also infolge der thermischen Aufweitung bei solchen Reaktionen vergrößert. Bei dem Kupfer (und ebenso auch bei dem Fe, Co, Ni und Pt, aber nicht mehr bei dem Pd) überwiegt dieser letztere Einfluß bei weitem. — Wenn auch dadurch bei dem Übergang zu variablen Temperaturen die unmittelbare Anwendbarkeit der osmotischen Gesetze in der ursprünglichen klassischen Form aufgehoben wird (wegen Inkonsistenz von Größen, die als konstant vorausgesetzt werden), so müssen dennoch diese Systeme ihrem Grundcharakter nach als Lösungen angesprochen werden, bei denen die spezifische Wirkung der chemischen Kräfte mit ihrem Bestreben, den gelösten Stoff ortsfest im Gitter zu fixieren, in den Hintergrund tritt. (Vgl. Absatz 17.)

16. Bewegt man sich im periodischen System von der Kupferkolonne aus abermals um eine Kolonne weiter nach links — also von Cu zu Ni, vom Ag zu Pd, vom Au zu Pt —, so wird in jedem einzelnen Fall die an übereinstimmenden Systemen gemessene Affinität gegenüber Wasserstoff und damit auch die Gesamtwaterstoffsauhnahmefähigkeit erheblich anwachsen.

17. Für das Platin<sup>10k, 11a, 20, 27c)</sup> gilt qualitativ das gleiche, wie es in den Absätzen 11, 13, 14, 15 vom Cu gesagt wurde. Gerade hier haben sich zahlreiche Untersuchungen mit dem Zustand des Wasserstoffes im Platin befaßt und sind zu dem Ergebnis gelangt, daß der Wasserstoff in dem Platin atomar enthalten sei<sup>21)</sup>. (Vgl. Absatz 14.) Aus Analogiegründen wurde diese Auffassung auch auf die anderen Metalle dieser Gruppe übertragen. Abweichend von dieser Auffassung nehmen K. Bennewitz und P. Günther<sup>21)</sup> an, daß der im Platin gelöste Wasserstoff darin vollständig in freie positive Kerne und negative Elektronen zerfallen ist. Diese Auffassung allgemein auf die metallartigen Wasserstoffverbindungen übertragen, würde nicht die gleichen Schwierigkeiten haben, wie sie in Absatz 14 für die anderen Auffassungen

geltend gemacht wurden. — Über Platinmohr, Katalyse, Diffusion usw. siehe die Absätze 31 und 32.

18. Auch das Nickel<sup>10a, b, i, k), 11a), 23, 24, 34)</sup> verhält sich qualitativ in gleicher Weise wie Pt und Cu. Ob der Knickpunkt bei 810° reell ist — also auf einer Modifikationsänderung oder auf der superponierenden Wirkung von in bereits messbarer Weise in Erscheinung tretenden chemischen Kräften beruht — wird wohl nicht sicher behauptet werden können. — Ferner ist von W. Schlenk und Th. Wechselfelder<sup>25)</sup> eine Verbindung  $\text{NiH}_2$  hergestellt worden, die gerade so wie das entsprechende Kupferhydrid (Abs. 12) wegen ihrer Unbeständigkeit aus dem Kreise dieser Betrachtungen ausscheidet.

19. Das Palladium ist dasjenige Metall, das Wasserstoff metallartig in weitaus größter Menge und mit größter Affinität zu binden vermag. Die Literatur über Experimentaluntersuchungen am Palladiumwasserstoff ist sehr groß<sup>10i, m), 26, 27a)</sup>. Die unterhalb etwa 150° ausgeführten Untersuchungen sind vielfach widerspruchsvoll. Diese geringe Reproduzierbarkeit hängt mit dem sich hier geltend machenden Einfluß der willkürlich veränderbaren Oberfläche zusammen, auch das Auftreten verschiedener Modifikationen wird angenommen. Wesentlich ist das Verhalten des kompakten Palladiums, wie es sich unabhängig von der Oberfläche in der nach den Sievertschen Experimenten gezeichneten Kurve (Fig. 2) ausspricht, die auch in annehmbarer Übereinstimmung mit den Experimentalergebnissen von Hoitsma<sup>28)</sup> steht. Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Metallwasserstoffsystemen nimmt hier die Menge des aufgenommenen Wasserstoffes bei konstantem Druck mit steigender Temperatur ab. Die Kurve hat zwei Wendepunkte ( $a, a'$ ), zwischen welchen beiden sie nahezu, aber keineswegs genau parallel zur n-Achse verläuft. Die röntgenspektrographischen Untersuchungen des mit Wasserstoff gesättigten Palladiums<sup>29)</sup> lassen mit Sicherheit lediglich eine Dehnung des Gitters gegenüber dem reinen Palladium erkennen. Die Eigenschaften der Kurven, die die elektrische Leitfähigkeit und die Dichte in der Abhängigkeit von der aufgenommenen Wasserstoffmenge darstellen<sup>9)</sup>, zeigen nahe Beziehungen zu der oben befindlichen Kurve über die Zersetzungstemperaturen bei konstantem Druck.

20. Auch die Ansichten über die inneren Zustände dieses Systems sind sehr zahlreich. Das Palladium zeigt von sämtlichen Metallen dieser Gruppe die größte Neigung sich mit dem Wasserstoff chemisch zu vereinigen. Dieser Einfluß überwiegt über den osmotischen, ohne ihn jedoch zu einer unmeßbaren Größe herabzumindern. Ebensowenig läßt er neben sich noch diejenigen Einflüsse aufkommen, deren Ursachen wir der thermischen Ausdehnung zuschreiben müßten (Abs. 15). Der chemisch (ortsfest) und der osmotisch (beweglich) gebundene Wasserstoff stehen untereinander in einem Gleichgewicht, das Verhalten nach außen stellt sich als eine Superposition dieser beiden Zustände dar. Wird dem Palladium allmählich bis zur Sättigung Wasserstoff (bei konstantem Druck und sinkender Temperatur) zugeführt, so wird in dem Teil des Vorganges, der dem Kurventeil  $a$  entspricht, der größte Teil des Wasserstoffes chemisch gebunden, ohne daß aber mit Rücksicht auf das stets vorhandene schwedende Gleichgewicht jemals zwei Phasen in dem festen Bodenkörper vorhanden wären. Es möge hier auf das mit dem System Wasserstoff/Palladium weitgehend übereinstimmende Zustandsdiagramm etwa des Systems  $\text{H}_2\text{O} - \text{WO}_3$  (gelbe Wolframsäure) hingewiesen werden<sup>18b)</sup>. In Fällen, die den

letzteren analog sind (Zeolithe) konnte O. Weigel<sup>30a)</sup> die Superposition dieser beiden Einflüsse (Attraktionskräfte und kinetische Kräfte) durch die diesen beiden Einflüssen Rechnung tragende van der Waals'sche Gleichung auch quantitativ darstellen. Da diese Gleichung in bezug auf die Berücksichtigung der Attraktionskräfte nur eine erste Näherung darstellt, und ihre Anwendbarkeit auf die Erfüllung bestimmter Voraussetzungen gegründet ist<sup>30b)</sup>, wird bei einer quantitativen Behandlung des vorliegenden Falles als Superposition dieser beiden Einflüsse wohl auch das Gesetz, nach welchem sich der Wasserstoff auf beide Bindungsarten verteilt mit in den Ansatz aufgenommen werden müssen<sup>18c)</sup>. Die Frage, ob, bzw. welche chemischen Verbindungen vorliegen, entbehrt hier (wie in allen ähnlichen Fällen) ebenso eines präziseren Inhaltes, wie etwa die Frage nach der chemischen Zusammensetzung einer flüssigen Lösung, die teilweise Solvate bildet. Lediglich als wahrscheinlich kann es bezeichnet werden, daß der Wasserstoff diejenigen ortsfesten Stellungen bevorzugt, in denen auf zwei Atome Palladium sich ein Atom Wasserstoff befindet.

21. In der Kolonne Ni - Pd - Pt erreicht die Aufnahmefähigkeit der Metalle, den Wasserstoff legierungsartig zu binden, für jede Reihe des periodischen Systems ein Maximum. Von den Metallen, die dann abermals links von dieser Kolonne stehen, zeigen nur noch die in der ersten Reihe befindlichen Metalle Kobalt<sup>10a, 11a, 34)</sup> und Eisen<sup>10i, k, a; 31; 32; 34)</sup> eine — gegenüber dem Nickel stark herabgeminderte — Tendenz, Wasserstoff zu binden. Ihre beiden Kurven liegen bereits wieder tief unter der Nickel-Kurve (Fig. 2). Die Deutung derselben ist analog wie bei dem Cu (Abs. 18) vorzunehmen; die fraglos reellen Knickpunkte dürften mit Modifikationsänderungen verknüpft sein. — Von dem links vom Fe stehenden Mangan sind überhaupt keine Wasserstoffverbindungen bekannt, wenn auch eine diesbezügliche systematische Untersuchung nicht überflüssig erscheint<sup>33, 34)</sup>. Ebenso wenig kennt man stabile Vereinigungen von Chrom<sup>34)</sup> und Wasserstoff. Wenn bei dem elektrolytisch abgeschiedenen Chrom vorübergehend Wasserstoff im Gitter aufgenommen wird<sup>35)</sup>, so handelt es sich um eine Vereinigung, die von selbst zerfällt<sup>36)</sup>. Ebenso sind von den links vom Pd und Pt stehenden Metallen Rhodium<sup>10k, 27d)</sup>, Iridium<sup>27b)</sup>, Ruthenium, Osmium, Molybdän und Wolfram<sup>10j)</sup> mit Sicherheit keine stabilen Verbindungen bekannt. Über Rhodium und Iridium sind Untersuchungen von A. Guttbier und Mitarbeitern ausgeführt worden. Aus seinen röntgenspektroskopischen Untersuchungen folgt, daß die verschiedenen Iridium-Arten („Ir-Kompakt“, „Ir-Schwarz“, „Ir-Schwamm“), die sich dem Wasserstoff gegenüber verschieden verhalten, zwar immer den gleichen Gittertypus, jedoch von verschiedener Dehnung (Gitterkonstante), haben. Das Präparat „Ir-Fein verteilt“ gibt überhaupt keine Röntgeninterferenzen, was auf eine völlige oder nahezu völlig regellose Lagerung der Atome hindeutet.

22. In der Chrom- bzw. Mangan-Kolonne erreicht die Wasserstoff-Aufnahmefähigkeit der Metalle abermals ein Minimum, um dann in den Kolonnen links davon zu einem neuerlichen Maximum, etwa bei dem Li und den Erdalkalien liegend, der Affinität zu Wasserstoff anzusteigen. Die Art der Wasserstoffbindung ist dort von den beiden anderen bisher besprochenen abermals verschieden. Man bezeichnet diese Gruppe von Wasserstoffverbindungen als die

„salzartigen Hydride“.

23. Das Aussehen der Wasserstoffverbindungen des Vanadins<sup>38)</sup>, Niobs<sup>38)</sup>, Tantals<sup>10j, 38)</sup> und Zirkons<sup>40)</sup> ist das eines schwarzen odersamtschwarzen lockeren Pulvers. Die entsprechenden Cer-Wasserstoffe werden als schwarze<sup>10o)</sup> oder auch rotbraune<sup>40)</sup> Körper beschrieben. Die Praseodym-Wasserstoffe sollen „schillernd amorph von grüner Farbe“<sup>40)</sup> sein. Die Erdalkali und Alkalii-Wasserstoffe sind grau bis weiß, die letzteren allenfalls auch durchsichtig<sup>40)</sup>. Das Lithiumhydrid kristallisiert regulär, die röntgenspektroskopischen Untersuchungen ergeben hier das Gitter vom Steinsalztypus. Die Li-Atome haben hier die Funktion von positiven Li-Ionen, die meisten H-Atome die Funktion von negativen H'-ionen<sup>43)</sup>. Dies steht im Einklang mit früheren Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit dieser Salze<sup>42)</sup>.

24. Das Mengenverhältnis der beiden an der Vereinigung beteiligten Komponenten wird allgemein durch stöchiometrische Formeln zum Ausdruck gebracht, so  $ZrH_2$ <sup>40)</sup>,  $ThH_4$  oder  $ThH_2$ <sup>40)</sup>,  $CeH_3$ <sup>40)</sup>,  $PrH_3$  oder  $PrH_2$ <sup>40)</sup>,  $CaH_2$ <sup>44b)</sup>,  $SrH_2$ <sup>44b)</sup>,  $BaH_2$ <sup>44a)</sup>,  $(RaH_2)$ <sup>39)</sup>,  $(AcH_3)$ <sup>39)</sup>,  $LiH$ <sup>41)</sup>,  $NaH$ <sup>44b)</sup>,  $KH$ <sup>44b)</sup>,  $RbH$ <sup>44b)</sup>,  $CsH$ <sup>44b)</sup>. Man kann allgemein von diesen Angaben sagen, daß sie lediglich obere Grenzwerte in bezug auf die Aufnahmefähigkeit dieser Metalle gegenüber Wasserstoff darstellen, die tatsächlich niemals erreicht werden und daß der wirkliche Wasserstoffgehalt zuweilen ganz erheblich hinter den durch diese Formeln ausgedrückten Mengenverhältnissen zurückbleiben kann. Aus den Analysenzahlen von W. Muthmann und L. Weiß<sup>38)</sup> berechnet sich die Zusammensetzung der Hydride des Vanadins, Niobs und Tantals mit  $VH_8$ ,  $NbH_{7,1}$  und  $TaH_{12,6}$ . Sind diese Zahlen schon mit Rücksicht auf die Eigenschaften dieser Verbindungen wenig wahrscheinlich, so werden sie es noch weniger dadurch, daß eine systematische Untersuchung des Systems Tantal/Wasserstoff durch A. Sieverts und E. Bergner<sup>10j)</sup> zu Tantal-Wasserstoffen geführt hat, deren maximaler Wasserstoffgehalt einer Formel  $TaH_{0,8}$  entspricht. Systematische Untersuchungen der Existenzgebiete der entsprechenden Vanadin- und Niob-Wasserstoffe sind bisher nicht ausgeführt worden, man kann es aber als ziemlich sicher annehmen, daß auch hier die oben genannten höheren Zahlen entsprechend herabzumindern sind. Vom Scandium und Yttrium liegen bisher keine Untersuchungen vor, es erscheint möglich, daß diese beiden Elemente sich mit einer geringen Wasserstoff-Affinität ihren Nebengruppen (Al, Ga, In, Tl) analog erweisen. Weniger wahrscheinlich ist es, daß sie einen durch ein neuerliches Affinitätsminimum gekennzeichneten Abschnitt bedeuten, die die zur Sprache stehende Gruppe in zwei Teile mit einer nicht überbrückbaren Gegensetlichkeit teilt (Alkalien und Erdalkalien einerseits, Zr- und Vd-Kolonne anderseits); in den Hydriden der seltenen Erden ist eine solche Brücke vom Ba über das Ce und Pr zum Hf gegeben, von welch letzterem ein dem Zr und Th analoges Verhalten nicht bezweifelt werden kann. Allerdings darf hierbei nicht übersehen werden, daß die an das Hf angrenzenden (also weniger basischen) seltenen Erden bisher auf ihre Vereinigungen mit Wasserstoff nicht untersucht sind. Das Analogie wie vom Scandium und Yttrium gilt auch vom Titan. Die Angaben über ein gasförmiges  $TiH_4$ <sup>11a)</sup> gelten als überholt.

25. Die Erscheinungen, die auftreten, wenn man diesen Hydriden den Wasserstoff bei niederen Temperaturen (also etwa bei Zimmertemperatur, wo störende Nebenerscheinungen wie Sublimation, Reaktion mit den Gefäßwandungen und andere nicht auftreten) allmäh-

lich entzieht, sind bei dem LiH<sup>41)</sup> und bei dem CaH<sub>2</sub><sup>15)</sup> des Näheren untersucht. In beiden Fällen ist der Gehalt an Wasserstoff schon unmittelbar nach der Darstellung etwas geringer, als der oben erwähnten stöchiometrischen Zusammensetzung entspricht. Der Wasserstoffdruck hat auch bei Zimmertemperatur meßbare Werte: Er wurde bei dem CaH<sub>2</sub> mit einigen Millimetern, bei dem LiH mit einigen Hundertsteln Millimetern gemessen. In dem Maße, als man dem Hydrid bei konstanter Temperatur Wasserstoff entzieht, sinkt der Gleichgewichtsdruck nahezu nach einer logarithmischen Funktion, wobei der Bodenkörper stets nur eine einzige homogene Phase mit variablen Wasserstoffgehalt bleibt. Die Einstellung erfolgt hier relativ sehr rasch. Ist der Wasserstoffgehalt des Bodenkörpers unter einen bestimmten Betrag gesunken, so tritt ein Entmischungsvorgang in zwei feste Phasen (eine H-reichere und eine H-ärmere) auf, welch letztere Reaktion nur äußerst langsam verläuft, so daß die Einstellung auf das Gleichgewicht nur schwer erreicht werden kann. Durch vorsichtiges Abpumpen kann man den gesetzmäßig logarithmisch verlaufenden Teil des Abbaues noch verhältnismäßig weit unterhalb des Entmischungspunktes in einem pseudostabilen Gebiete sich bewegend verfolgen, ohne daß die langsame Folgereaktion in Erscheinung tritt. Auf ein prinzipiell ähnliches Verhalten muß auch bei dem Sr und Ba geschlossen werden<sup>44a)</sup>. Die Hydride des Na<sup>44b)</sup> verhalten sich — insoweit, als aus unseren hier noch nicht abgeschlossenen Versuchen gefolgt werden kann<sup>15)</sup> — dadurch abweichend von den Erdalkalien, daß der durch seinen langsamen Verlauf störende Entmischungsvorgang in dem der Messung zugänglichen Bereich entweder gar nicht oder in einem viel späteren Stadium des Wasserstoffentzuges eintritt und daher auch hier die Endeinstellungen rascher und in einfacher Gesetzmäßigkeit erfolgen. Bei den im periodischen System rechts von den Erdalkalien stehenden, Hydride bildenden Metallen (seltenen Erden, Zr, Ta usw.) sind Zustandsdiagramme bei niederen Temperaturen nicht aufgenommen worden. Aus den bei höheren Temperaturen ausgeführten systematischen Untersuchungen an Ce<sup>10c, p)</sup> und Ta<sup>10j)</sup> kann man vergleichsweise folgern, daß hier das Zustandsdiagramm wieder dem der Alkalien ähnlicher wird. Indessen weichen die anderen Begleiterscheinungen (Einstellungsduauer, Reproduzierbarkeit, Aussehen) von den bei den Alkalihydriden beobachteten ab. In der Fig. 2 sind die Kurven für das Ce und Ta nach den Experimenten von A. Sieverts und Mitarbeitern<sup>10j, o, p)</sup> eingetragen, die Kurven für die entsprechenden Systeme der Alkalien und Erdalkalien sind als wahrscheinlichste Zusammenfassung der F. Ephraimischen<sup>44a, b)</sup> und unserer<sup>41, 16)</sup> Experimentalergebnisse eingetragen. Es darf jedoch zumindest bei den Erdalkalien und auch Alkalien nicht übersehen werden, daß bei den hier zum Vergleich herangezogenen höheren Temperaturen die bisher üblichen Versuchsanordnungen infolge von Sublimation und weiter sich daran anschließenden Folgeerscheinungen, zu keinen wirklichen Gleichgewichten führen können und die in der Figur eingezeichneten Kurven nur einen mehr qualitativen Vergleich ermöglichen sollen.

26. Der innere Bau der Hydride dieser Gruppe ergibt sich im wesentlichen bereits aus den im Absatz 23 behandelten Eigenschaften: Wir haben hier Salze vor uns, die, was chemischen Charakter und Gitter anbelangt, analog etwa dem Natriumchlorid konstituiert sind. Hierbei entspricht der Wasserstoff dem Halogen, er hat also die Funktion eines negativen Ions<sup>9b)</sup>. Aus dem Zustandsdiagramm des LiH (und nun auch des CaH<sub>2</sub>) wurde schon früher<sup>18d, 41)</sup> auf der Grundlage der osmotischen

Gesetze gefolgert, daß ein Teil der negativen H-ionen innerhalb des Gitters vagabundierend frei beweglich ist, daß dieser Anteil bei teilweisem Wasserstoffentzug strebt ist, sich — entsprechend einem den flüssigen Lösungen analogen osmotischen Diffusionsdruck — stets über das ganze Gitter zu verteilen und so eine einzige homogene Phase zu bilden, und daß dieser Anteil mit den übrigen in ortsfesten Stellungen gebundenen H'-ionen in einem kinetischen Gleichgewicht steht. Von Belang ist es, daß J. M. Bijvoet<sup>49)</sup> nunmehr aus röntgenspektroskopischen Untersuchungen folgert, daß ein erheblicher Anteil des Wasserstoffes in dem LiH frei beweglich enthalten sein muß; hierdurch würden auch diejenigen an dem LiH röntgenspektroskopisch beobachteten Erscheinungen, die bisher der Annahme einer völligen Analogie zwischen LiH und NaCl im Wege standen<sup>43)</sup>, ihre Erklärung finden.

27. Diese freie Beweglichkeit scheint am größten bei dem Na, K, Rb und Cs zu sein. Dies folgt aus der Möglichkeit, den ursprünglichen Hydriden von nahezu stöchiometrischer Zusammensetzung (MeH) den Wasserstoff weitgehend zu entziehen und dabei als Bodenkörper stets einheitliche homogene Stoffe zu behalten, deren Zersetzungsdruk in der Abhängigkeit von der Zusammensetzung sich als logarithmische Funktion darstellen läßt (Abs. 25). Eine größere Bedeutung ist in diesem Zusammenhang wohl auch dem Umstand beizumessen, daß die Hydride dieser Metalle bei gleicher Zusammensetzung (Me : H = 1 : 1) innerhalb des experimentellen Fehlers die identische Wasserstoff-Tensionskurve haben<sup>44b)</sup>. In der Tat muß — falls man voraussetzt, daß der Diffusionsdruck des frei beweglichen Wasserstoffs den idealen osmotischen Gesetzen folgt — gefolgt werden, daß alle individuellen (konstitutiven) Einflüsse verschwinden und der jeweilige Zersetzungsdruk, abgesehen von der Temperatur, lediglich durch das Molverhältnis der beiden im Bodenkörper vorhandenen Komponenten eindeutig festgelegt ist<sup>41b)</sup>.

28. Bei den Erdalkalien und bei dem sich hier diesen gleichartig verhaltenden Lithium ist die Fähigkeit des Wasserstoffes auch bei relativ hohen Konzentrationen das Gitter gleichmäßig auszufüllen bei weitem geringer. Entzieht man dem Hydrid verhältnismäßig geringe Mengen Wasserstoff, so kann Entmischung in zwei Phasen auftreten.

29. Von den elektropositivsten Metallen (Cs, Rb, K, Na) muß angenommen werden, daß sie die Fähigkeit, den Wasserstoff im negativ ionisierten Zustand zu erhalten, im Vergleich zu den Erdalkalien im hohen Maße besitzen. Bei den seltenen Erden und wohl noch mehr bei den Elementen der Thor- und Thallium-Kolonne dürfte diese Fähigkeit im Vergleich zu den Erdalkalien hingegen herabgemindert sein. Dem äußeren Aussehen nach sind die Hydride dieser letzteren Metalle (Ce, Th, Ta usw.) tatsächlich kaum mehr als salzartig anzusprechen, wenn sie auch keineswegs schon metallischen Charakter besitzen. Die hier wohl noch vorhandene, wenn auch schon stark herabgeminderte Fähigkeit negative H'-ionen zu bilden, dürfte hauptsächlich dadurch in Erscheinung treten, daß sie die Aufnahme weiterer mehr oder minder großer Mengen von Wasserstoff ermöglichen, der selbst nicht mehr ionisiert ist, aber mit dem negativ ionisierten Wasserstoff im Gleichgewicht steht und somit zu seiner Existenz notwendig ist; eine ideale obere Grenze in bezug auf die Aufnahmefähigkeit der Gitter für den Gesamtwaterstoff scheint durch die diesen Hydriden konventionellerweise zugeschriebenen stöchiometrischen Formeln gegeben zu sein. Auf diesem Wege ist der Übergang zu den metallartigen Hydriden denkbar, wobei die

Aufnahmefähigkeit in bezug auf den Gesamtwasserstoff in der Cr- und Mn-Kolonne durch ein Minimum hindurchschreitet. (Vgl. Abs. 22.) Da eine solche Aufnahme von zwei verschiedenen Arten von Wasserstoffbindungen von individuell verschiedener Bindungsaffinität auch innerhalb der Gruppe zu einem Wendepunkt in bezug auf die Größe der Affinität führen kann, ist von vornherein die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß etwa die Kolonne Sc, Y, schwerere seltene Erden in dieser Beziehung durch ein Minimum geht (Abs. 24).

30. In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß das Na primär große Mengen Wasserstoff auch als metallartiges Hydrid zu binden vermag, das erst später in die stabile Form des salzartigen Hydrides übergeht. Anderseits finden sich in der Literatur auch vereinzelte Angaben über „Perhydride“ des Ca<sup>50</sup>) und Li<sup>41a</sup>) vor.

31. Außer den bisher verzeichneten Wasserstoffverbindungen führt die Literatur eine Anzahl von Wasserstoffverbindungen an, die unter energetischen Umständen beobachtet oder angenommen wurden, wo thermodynamisch die Existenz solcher Hydride in größerer Menge ausgeschlossen erscheint, zumal es sich vielfach um Metalle handelt, wo ansonsten die Bildung von Hydriden nicht beobachtet wurde. Die hier zugrunde liegenden Vorgänge hängen zusammen mit Vorgängen im Inneren der Elektrode<sup>56, 60</sup>), Überspannungsscheinungen (vgl. a. Abs. 32)<sup>52</sup>), Vorgänge in der Entladungsröhre<sup>57, 59, 61</sup> und der Glimmentladung<sup>55, 62</sup>), Zerstäubungsscheinungen<sup>63, 64, 65</sup>), Erwärmung von Drähten in verdünnten Gasen<sup>58</sup>), Bandenspektren<sup>53, 54</sup>) und Vorgängen in dünnen Metallschichten<sup>66</sup>). — Sie beziehen sich auf die Metalle Pb<sup>52</sup>), Al<sup>64, 65, 66</sup>), Zn<sup>52, 53, 54, 66</sup>), Cd<sup>52, 53, 54, 66</sup>), Hg<sup>53, 54, 62, 100</sup>), Cu<sup>52, 53, 58, 64, 65</sup>), Ag<sup>52, 58, 64, 65, 66</sup>), Au<sup>63</sup>), Ni<sup>52</sup>), Pd<sup>58</sup>), Pt<sup>52, 58, 64, 65, 66</sup>), Fe<sup>56, 58, 64, 65</sup>), Cr<sup>52</sup>), W<sup>58, 59</sup>), Ta<sup>56</sup>), Na<sup>57, 62</sup>) und K<sup>57, 62</sup>). — Es wird sich hier teils um labile Verbindungen, teils um solche Verbindungen handeln, die sich in einem homogenen Gleichgewicht in außerordentlich geringer Menge bilden, aber durch hochempfindliche Methoden (z. B. Spektroskopie) zum Nachweis gebracht werden können, schließlich auch um solche Verbindungen von Atomen, deren Elektronen durch Zuführung größerer Energiebeträge in höhere Quantenbahnen gebracht worden sind, aus denen sie nicht sofort wieder zurückkehren<sup>51</sup>). Die Chemie solcher „angeregter“ oder „aktiver“ Atome ist durchaus nicht mit der Chemie der gleichen Atome im „normalen“ Zustand vergleichbar, sie eröffnet vielmehr den Ausblick auf ein neues Gebiet, das der „pathologischen Chemie“.

32. Im engsten Zusammenhang mit der Chemie des Wasserstoffes stehen auch bestimmte Erscheinungen der Adsorption<sup>27a, b, c, d; 69, 82, 83</sup>), der Diffusion<sup>10a, 72, 77, 79, 81, 84, 87, 89, 90, 92</sup>), der Katalyse<sup>80, 93</sup>), der Überspannung<sup>67, 68, 70, 73, 85, 86, 88</sup>), der elektromotorischen Kräfte<sup>91</sup>), der Thermoelektrizität zerstäubter Häutchen<sup>71</sup>) und der elektrisch geheizten Drähte<sup>78</sup>). Die diesbezüglichen Untersuchungen erstrecken sich auf die Elemente As<sup>70</sup>), Sb<sup>70</sup>), Bi<sup>70</sup>), C<sup>85</sup>), Si<sup>70</sup>), Sn<sup>70, 81, 86</sup>), Pb<sup>70, 72, 86</sup>), Al<sup>70, 72</sup>), In<sup>85</sup>), Tl<sup>70</sup>), Zn<sup>87, 70, 72, 86</sup>), Cd<sup>70</sup>), Hg<sup>68, 70</sup>), Cu<sup>10a, 69, 70, 72, 78, 81, 83, 85, 86, 87, 88, 89</sup>), Ag<sup>10a, 70, 76, 85, 88</sup>), Au<sup>70, 78, 79, 85, 86, 88</sup>), Ni<sup>10a, 70, 72, 74, 75, 80, 83, 85, 86, 88, 93</sup>), Pd<sup>27a, 70, 76, 82, 83, 84, 85, 88, 90, 92</sup>), Pt<sup>10a, 27c, 70, 76, 77, 78, 82, 85, 86, 87, 88</sup>), Co<sup>10a, 70</sup>), Rh<sup>27d, 70</sup>), Ir<sup>27b, 70</sup>), Fe<sup>10a, 70, 75, 77, 79, 81, 82, 85, 89, 91, 92</sup>), Ru<sup>70</sup>), Os<sup>70</sup>), Mn<sup>70</sup>), Cr<sup>70</sup>), Mo<sup>70</sup>), W<sup>70, 78</sup>), V<sup>70</sup>), Ta<sup>70, 75, 82</sup>), Ti<sup>70</sup>), Ca<sup>76</sup>), Na<sup>76</sup>) und K<sup>76</sup>).

33. Zusammenfassend<sup>94</sup>) kann man sagen, daß der Wasserstoff in drei verschiedenen Bindungsarten gebunden werden kann: Als vorwiegend elektropositiver, als metallartiger und als elektronegativer Wasserstoff. Die

Befähigung, den Wasserstoff in der ersten Art zu binden, erreicht in der Kolonne der Halogene (Fig. 1) ein Maximum; die Neigung, ihn in der zweiten Art aufzunehmen, erlangt in der Ni-Pd-Pt-Kolonne einen Höhepunkt, während die letzte Bindungsart ihr Maximum etwa bei dem Li und den Erdalkalien hat. Die Affinität dem Wasserstoff gegenüber wird im allgemeinen umso geringer, je entfernter das Element von der Kolonne mit der maximalen Wasserstoffaffinität steht. Dementsprechend zeichnen sich diejenigen Kolonnen von Elementen, die ungefähr gleich weit von der Kolonne mit der maximalen Wasserstoffaffinität entfernt sind durch ein Minimum an Affinität zum Wasserstoff aus (also etwa die Cr-U-Kolonne einerseits, die Al-Tl-Kolonne anderseits).

34. Die wichtigsten Grundsätze, die uns bei der Systemisierung leiteten, waren folgende:

I. Die durch die stöchiometrischen Formeln ausgedrückten Mengenverhältnisse entsprechen idealen Grenzfällen. Von diesen entfernen sich die festen metallartigen und salzartigen Wasserstoffverbindungen wohl immer in nachweisbarem Maße, meist sogar so sehr, daß die stöchiometrische Gesetzmäßigkeit fast völlig unkenntlich wird.

Die stöchiometrischen Gesetze fordern, daß in einem Gitter einer Verbindung z. B. vom Typus RX genau die gleiche Anzahl der Atome R und der Atome X vorhanden ist. Dieses kann im allgemeinen nur dann wirklich zutreffen, wenn alle Atome beider Gattungen dauernd an bestimmte Gitterpunkte gebunden sind. Tritt im Gitterverband infolge der Wärmebewegung hier und da ein Herausschleudern der Atome aus der ortsfesten Gleichgewichtslage ein — wie dies bei allen stabil reversiblen Bindungen oberhalb des absoluten Temperaturnullpunktes angenommen werden muß<sup>95</sup>) — so werden im allgemeinen die Atome beider Komponenten durchschnittlich in verschiedener Anzahl hiervon betroffen werden, d. h. in einem bestimmten Zeitpunkt ist die Anzahl der sich im Gitter heimatlos bewegenden Atome der einen Art verschieden von der anderen Art. In einem solchen Fall kann das Gitter nicht von beiden Atomarten die gleiche Gesamtanzahl beherbergen, sondern es muß gegenüber der beweglicheren Komponente die geringere Aufnahmefähigkeit besitzen.

II. Haben die Atome der einen Komponente eine große Beweglichkeit (z. B. Wasserstoff), die Atome der anderen Komponente hingegen eine relativ geringe Beweglichkeit (z. B. Metalle), so nähert sich ein solches System dem Grenzfall, daß sich die Atome innerhalb des von den anderen Atomen gebildeten Gittergerüstes entsprechend den osmotischen Diffusionsgesetzen frei bewegen. Die Menge der frei beweglichen Atome, die das Gittergerüst aufzunehmen vermag, ohne aus diesem seinen Gleichgewicht in ein anderes umzukippen, kann innerhalb bestimmter Grenzen variieren. Die obere (ideale) Grenze ist auch hier durch eine stöchiometrische Verhältniszahl festgelegt.

Solche feste Systeme, bestehend aus zwei Komponenten von sehr verschiedener Beweglichkeit, sind die metallartigen und die salzartigen Hydride: Die kontinuierliche Variationsmöglichkeit der Menge der frei beweglichen Komponente durch das Auftreten von festen Lösungen zwischen dem Metall einerseits und einer stöchiometrischen Metallwasserstoffverbindung anderseits zu erklären, mag allenfalls insolange zulässig sein, als man hierbei — ohne bestimmte Vorstellungen — zum Ausdruck bringen will, daß dieses System homogene Phasen kontinuierlich variabler Zusammensetzung zu bilden vermag. Diese Bezeichnungsweise wird aber falsch, wenn man damit die Tatsache festlegen will, daß sich primär neben dem Metall eine stöchiometrisch-chemische Metallwasserstoffverbindung bildet und dann infolge gegenseitigen Durchdringens dieser beiden Bestandteile die feste Lösung entsteht. Daß nicht dieser letztere Vorstellungskreis zutrifft, sondern lediglich die Annahme einer freien Beweglichkeit des sich stets über das ganze

Gittergerüst ausbreitenden Wasserstoffes den Tatsachen Rechnung trägt, ist in einer Reihe von Fällen (auch in anderen Stoffklassen) auf röntgenspektroskopischen, reaktionskinetischen und anderen Wegen festgelegt worden<sup>96, 41a)</sup>.

III. Zwischen den verschiedenen Bindungsarten des Wasserstoffes (elektropositiv, metallartig, elektronegativ), sowie zwischen der Bindung als frei beweglicher Wasserstoff (gelöster, osmotischer) und als chemisch (ortsfest) gebundener Wasserstoff bilden sich im festen Zustand Gleichgewichte heraus, so daß die verschiedenen realisierbaren Systeme im Prinzip nur voneinander graduell verschieden zu deuten sind und das System der Metallhydride (vielleicht mit Ausnahme der „gasförmigen“ Wasserstoffverbindungen) als ein Kontinuum von Übergängen, gekennzeichnet durch graduell verschiedene Lagen des Gleichgewichts aufzufassen sind (Abs. 20, 29).

Damit wird auch bei den metallartigen und salzartigen Hydriden die Frage, ob es sich um physikalische Vereinigungen (Lösungen) oder chemische Verbindungen handelt, hinfällig. Im allgemeisten Fall handelt es sich um Gleichgewichte zwischen beiden Formen.

### 35. Literaturverzeichnis

#### über die binären Wasserstoffverbindungen.

(Im allgemeinen ist nur die Literatur seit dem Erscheinen des entsprechenden letzten Bandes von Gmelin-Krauts Handbuch aufgenommen. Im Interesse einer kurzen gleichmäßigen Fassung ist meist das Zitat des Chemischen Centralblattes [C] vermerkt, wobei die Jahreszahl nur durch die beiden letzten Ziffern ausgedrückt ist. Die derzeitige Anordnung der Handbücher wird auch in künftigen Auflagen die Hydride niemals gemeinsam, sondern auf die einzelnen Elemente verteilt bringen.)

<sup>1)</sup> F. Paneth u. E. Rabinowitsch, Ber. 58, 1138 [1925] (zusammenfassende Darstellung); ferner auch F. Paneth u. Mitarbeiter, C 22 I, 1005, 1006; C 20 III, 902, 906; C 22 III, 1117 u. a. O. — <sup>2)</sup> Über Bau u. Größe der Nichtmetallhydride vgl. H. G. Grimm, Z. ang. Ch. 28, 557 [1925]; Über den Radius des Wasserstoffatoms in Kristallen G. Amionoff, C 24 I, 1493. — <sup>3)</sup> Vgl. A. Stock, C 20 III, 272. — H. Decker (Verh. Schw. Nat. Ges. Luzern 1924, II. Teil, S. 143—144) erwägt sogar die Möglichkeit durch Synthese von immer H-ärmeren Kohlenwasserstoffen bis zu dem ganz H-freien Diamant zu gelangen. — <sup>4)</sup> E. Rumpf, C 10 I, 1206; K. Kindler, C 28 III, 1406; W. Stahl, C 16 I, 324; vgl. auch Gmelin-Krauts Handbuch, 7. Aufl., 1924. — <sup>5)</sup> Vgl. das Kapitel über Metallwasserstoffverbindungen bei F. Ephraim, „Anorganische Chemie“, 1. Aufl., Verlag Stein-kopff, 1922, S. 690—695; ferner auch D. P. Smith, C 19 I, 803. — <sup>6)</sup> Z. B. am Chromwasserstoff gemeinschaftlich mit G. Wilke röntgenspektroskopisch festgestellt. — <sup>7)</sup> Bezugl. des Palladiums vgl. Abschn. 19. — <sup>8)</sup> G. F. Hüttig u. F. Brodkorb, Z. anorg. u. allg. Chem. 144, 341 [1925]. — <sup>9)</sup> G. Wolff, Z. phys. Chem. 87, 584 f. [1914]. — <sup>10)</sup> A. Sieverts u. Mitarbeiter. <sup>a)</sup> Z. phys. Chem. 60, 129. <sup>b)</sup> Ber. 42, 338. <sup>c)</sup> Otto Wallach, Festschrift 631. <sup>d)</sup> Z. anorg. Chem. 64, 29. <sup>e)</sup> Z. phys. Chem. 68, 115. <sup>f)</sup> Ber. 43, 893. <sup>g)</sup> Z. phys. Chem. 74, 277. <sup>h)</sup> Z. Elch. 16, 707. <sup>i)</sup> Z. phys. Chem. 77, 591. <sup>j)</sup> Ber. 44, 2394. <sup>k)</sup> Ber. 45, 221. <sup>l)</sup> Z. phys. Chem. 88, 103. <sup>m)</sup> Z. phys. Chem. 88, 451. <sup>n)</sup> Z. Elch. 22, 15. <sup>o)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 131, 65. <sup>p)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 146, 149. — <sup>11)</sup> Gmelins Handbuch. <sup>a)</sup> 7. Aufl. <sup>b)</sup> 8. Aufl. — <sup>12)</sup> L. Trost u. P. Hautefeuille, J. B. 1874, 239. — <sup>13)</sup> A. Wurtz, A. ch. [3] 11, 250 [1844]. — <sup>14)</sup> A. Sieverts, Z. anorg. Ch. 64, 29 [1909]. — <sup>15)</sup> G. F. Hüttig u. F. Brodkorb, hier erstmalig mitgeteilt. — <sup>16)</sup> Über die technischen Eigenschaften vgl. N. B. Pilling, C 19 III, 975. — <sup>17)</sup> Zugrunde gelegt sind die Experimentalwerte von A. Sieverts u. W. Krumphaar, Z. phys. Chem. 74, 277 [1910]. — <sup>18a)</sup> G. F. Hüttig, „Über Gitterbestandteile, die im Kristallgitter vagabundieren“, Fortschr. d. Chem. Phys. u. physik. Chem. 18 [1924], Heft 1, S. 16 ff. (Verlag Gebr. Bornträger, Berlin. Abhdrg. auch einzeln im Buchhandel.) <sup>b)</sup> Ebda. Tafel I, Fig. 9. <sup>c)</sup> Ebda. S. 31 ff.; vgl. auch O. Maas, C 24 II, 2381. <sup>d)</sup> Ebda. S. 80. — <sup>19)</sup> W. Biltz, Naturw. 13, 504 [1925]. — <sup>20)</sup> F. H. Pollard,

- C 23 III, 707; P. Anderson, C 22 III, 905; J. Langmuir, C 19 I, 900; C 18 I, 986; J. Eggert, C 15 II, 686; A. E. Freedmann, C 13 II, 1276; H. Heymann, C 13 I, 489; M. v. Pirani u. A. R. Meyer, C 10 II, 274. — <sup>21)</sup> K. Bennewitz u. P. Günther, C 24 II, 2382. — <sup>22)</sup> H. S. Taylor u. R. M. Burns, C 22 I, 173; J. W. Terwen, C 24 II, 1765; A. W. Gauger, C 24 I, 532; M. v. Pirani u. A. R. Meyer, C 10 II, 274. — <sup>24)</sup> R. A. Beebe u. H. S. Taylor, C 24 I, 1488. — <sup>25)</sup> W. Schlenk u. Th. Weichselfelder, Ber. 56, 2230 [1923]. — <sup>26)</sup> W. W. Hurst u. E. Rideal, C 24 II, 273; F. Heimburg, C 23 III, 338; J. B. Firth, C 21 III, 1225; E. B. Maxted, C 21 I, 205; C 20 III, 38; C 13 I, 1400; G. Tammann, C 19 I, 338; A. Holt, C 14 II, 755; F. Halla, C 14 I, 954; J. H. Andrew u. Holt, C 13 II, 1202; A. Holt, E. C. Edgar u. J. B. Firth, C 13 I, 1400; A. J. Berry, C 11 I, 1406; W. Kaufmann, Phys. Ztschr. 24, 278; A. E. Oxley, C 23 I, 567. — <sup>27)</sup> A. Gutbier u. Mitarbeiter. <sup>a)</sup> C 13 II, 26. <sup>b)</sup> C 19 III, 595. <sup>c)</sup> C 19 III, 596. <sup>d)</sup> C 20 I, 150. <sup>e)</sup> Bis jetzt unveröffentlicht. — <sup>28)</sup> Hoitsema, Z. phys. Chem. 17, 1 [1895]. — <sup>29)</sup> Mituo Yamada, C 23 III, 995; C 23 I, 1254; L. W. Mc. Keehan, C 23 III, 1636. — <sup>30), a)</sup> O. Weigel, Sitzungsber. Ges. Bef. ges. Naturw. Marburg, Nr. 5 (August 1924), 73—101. <sup>b)</sup> Dasselbe S. 100. — <sup>31)</sup> M. Bodenstein, C. 23 I, 1004. — <sup>32)</sup> G. Borelius u. Gunnesson, C 24 I, 876; F. Schmitz, C 19 III, 6; G. Charpy u. S. Bonnerot, C 13 I, 1089; Th. W. Richards, C 07 I, 1175; E. Heyn, C 07 I, 1486. — <sup>33)</sup> A. E. Oxley, C 23 I, 567. — <sup>34)</sup> A. Job u. R. Reich, C 24 I, 1656, berichten über die Anlagerung von Wasserstoff an Kolloide Fe, Ni, Co, Cr und Mn in stöchiometrischen Verhältnissen ähnlich den Schlenk-Weichselfelderschen Synthesen. Vgl. Fußnote <sup>26)</sup> und Abs. 12, 18. — <sup>35)</sup> H. Gruber, Z. Elch. 30, 396 [1924]. — <sup>36)</sup> G. F. Hüttig u. F. Brodkorb, Z. anorg. u. allg. Chem. 144, 341 [1925]. — <sup>37)</sup> Bis jetzt unveröffentlicht. — <sup>38)</sup> W. Muthmann u. L. Weiß, C 07 II, 1152. — <sup>39)</sup> F. H. Loring, C. 13 I, 1945. — <sup>40)</sup> Abeggs Handbuch der anorg. Chem. — <sup>41)</sup> a) G. F. Hüttig u. A. Krajewski, Z. anorg. u. allg. Chem. 141, 133 [1924]. — Dasselbst die vollst. Lit.-Ang. über LiH. <sup>b)</sup> Ebda. S. 160. <sup>c)</sup> Ebda. S. 137 u. a. bei anderen Autoren. <sup>d)</sup> Ebda. S. 138. — <sup>42)</sup> W. Nernst, Z. Elch. 26, 374 [1920]; K. Moers, Z. anorg. u. allg. Chem. 113, 179 [1920]; P. Günther, Ann. d. Phys. [4] 63, 476 [1920]; K. Peters, Z. anorg. u. allg. Chem. 131, 140 [1923]; Z. Elch. [7] 29, 312 [1923]. — <sup>43)</sup> J. M. Bijvoet u. A. Karssen, C 22 III, 20; C 24 I, 2489. — <sup>44)</sup> F. Ephraim u. E. Michel. <sup>a)</sup> C 22 III, 421. <sup>b)</sup> C 22 I, 1356. — <sup>45)</sup> D. C. Bardwell, C 23 I, 1209. — <sup>46)</sup> J. Meisenheimer, C 21 III, 449. — <sup>47)</sup> A. Guntz u. F. Benoit, C 24 I, 24. — <sup>48)</sup> G. F. Hüttig, Kolloid-Ztschr. 35, 338 [1924]. — <sup>49)</sup> Privatmitteilung. Veröffentlichung in der Abhandlungsreihe „Studien zur Chemie des Lithiums“ (Z. anorg. u. allg. Chem.) beabsichtigt. — <sup>50)</sup> Gauier, Compt. rend. 134, 1109 [1902]. — <sup>51)</sup> Vgl. z. B. Joos (Naturw. 13, Heft 32 [1925]), die Erklärung der Quecksilberhelide. — <sup>52)</sup> E. Newbery, C 24 II, 438. — <sup>53)</sup> R. S. Mulliken, C 24 I, 2669. — <sup>54)</sup> A. Kratzer, C 24 I, 11. — <sup>55)</sup> F. Paneth, C 23 I, 1485. — <sup>56)</sup> D. P. Smith, C 22 III, 466. — <sup>57)</sup> F. H. Newman, C 23 I, 808. — <sup>58)</sup> H. Busch, C 21 III, 509. — <sup>59)</sup> General Electric Co., Ltd., London, C 21 III, 909. — <sup>60)</sup>, a) E. Newbery, C 20 I, 695, 696. <sup>b)</sup> E. A. Harding usw., C 20 I, 696. — <sup>61)</sup> F. H. Newman, C 14 II, 1341. — <sup>62)</sup> V. L. Chrisler, C 09 II, 1910. — <sup>63)</sup>, a) V. Kohlschütter, C 08 II, 1563. <sup>b)</sup> B. Walter, C 08 II, 1563. — <sup>64)</sup> F. Fischer usw., C 08 II, 382. — <sup>65)</sup> V. Kohlschütter usw., C 08 I, 1872. — <sup>66)</sup> W. Heald, C 07 II, 1586. — <sup>67)</sup> G. M. Westrip, C 24 II, 1895. — <sup>68)</sup> J. Heyrowsky, C 24 II, 437. — <sup>69)</sup> R. N. Pease, C 24 I, 2327. — <sup>70)</sup> A. Thiel usw., C 24 I, 1323. — <sup>71)</sup> R. M. Holmes, C 24 I, 1006. — <sup>72)</sup> H. G. Deming, C 24 I, 872. — <sup>73)</sup> F. Meunier, C 24 I, 621. — <sup>74)</sup> F. Lombard, C 24 I, 544. — <sup>75)</sup> A. Coehn, C 23 III, 1375. — <sup>76)</sup> Y. Venkataramaiah, C 23 I, 1479. — <sup>77)</sup> M. Bodenstein, C 23 I, 1004. — <sup>78)</sup> J. J. Thomson, C 23 I, 292. — <sup>79)</sup> G. C. Schmidt usw., C 22 III, 1245. — <sup>80)</sup> H. S. Taylor, C 21 III, 991. — <sup>81)</sup> T. S. Fuller, C 21 I, 318. — <sup>82)</sup> E. A. Harding usw., C 19 I, 803. — <sup>83)</sup> D. P. Smith usw., C 17 I, 949. — <sup>84)</sup> A. Holt, C 15 I, 875. — <sup>85)</sup> A. Thiel usw., C 14 I, 732. —

- <sup>88)</sup> J. N. Pring, C 13 I, 1565. — <sup>87)</sup> H. Heymann, C 13 I, 489. — <sup>88)</sup> A. Thiel usw., C 12 II, 1894. — <sup>89)</sup> G. Charpy usw., C 12 I, 1287. — <sup>90)</sup> D. Tsakalotos, C 9 I, 1853. — <sup>91)</sup> Th. W. Richards usw., C 07 I, 1175. — <sup>92)</sup> A. Lessing, C 07 I, 932. — <sup>93)</sup> B. Foresti, Gazz. chim. ital. 53, 487. — <sup>94)</sup> Vgl. auch das Referat Z. ang. Ch. 38, 803 [1925]. — <sup>95)</sup> Vgl. z. B. Tubandt, Z. Elch. 26, 558 [1920]; 29, 313 [1923]; Z. anorg. u. allg. Chem. 115, 105 [1921]; H. Braune u. O. Hahn, Z. phys. Chem. 112, 270 [1924]; G. C. Schmidt, Z. Elch. 30, 440 [1924]; J. N. Frers, Ber. 57, 1693 [1924]. — <sup>96)</sup> Vgl. hierzu z. B. H. Jung, Z. anorg. u. allg. Chem. 142, 73 [1925]; W. Biltz, Z. anorg. u. allg. Chem. 143, 231 [1925]; G. Wilke, Z. anorg. u. allg. Chem. 144, 345 u. a. O. [1925]. — <sup>97)</sup> H. L. Riley, C 24, II, 1049. — <sup>98)</sup> J. F. Corrigan, C 20, III, 74. — <sup>99)</sup> Über den negativen Wasserstoff vgl. Clemenc, Z. Elch. 27, 470 [1921]. — <sup>100)</sup> Eucken, Ja. Ra. 16, 395 [1920]; Kratzer, Ann. d. Phys. 67, 127 [1922]; Mülliken, Natur 13, 489 [1924]; Bonhoeffer, Z. Elch. 31, 521 [1925].

[A. 153.]

## Verwendung von Bambus zur Gewinnung von Zellstoff.

Mitgeteilt aus der Facultad de Química Industrial y Agrícola de la Universidad Nacional del Litoral

von G. FESTER und G. MAIDANA (Santa Fe).

(Eingeg. 15. 9. 1 25)

Die Verwendung von Bambus als Rohmaterial für die Papierfabrikation in Ostasien geht bis in sehr frühe Zeiten zurück. Trotzdem sind die Grundlagen der modernen Zellstofffabrikation bisher kaum auf Bambus angewandt worden — eine Anlage soll in Britisch Indien arbeiten —, wiewohl es keineswegs an Vorschlägen und Versuchen gefehlt hat<sup>1)</sup>, diese in den Tropen und Subtropen, auch in der südlichen gemäßigten Zone überreichlich vorkommenden Gräser dem genannten Industriezweig nutzbar zu machen. Technische Schwierigkeiten in der Verarbeitung des Materials sind jedenfalls keine vorhanden, und die Vernachlässigung dieses Rohstoffs durch die Industrie dürfte wohl im wesentlichen auf wirtschaftliche und industriegeschichtliche Gründe zurückzuführen sein.

Das Gebiet der Argentinischen Republik ist besonders reich an Bambusvorkommen, die, mit 13 verschiedenen Arten, sich auf drei getrennte florengeographische Zonen verteilen<sup>2)</sup>. Die nördlichste Zone besteht in der Hauptsache aus dem tropischen Charakter tragenden Territorium Missiones, das mit Paraguay und den benachbarten Teilen Brasiliens eine pflanzengeographische Einheit bildet. In diesem Gebiet kommen sieben verschiedene Bambusarten vor, während die Einheimischen vier Arten unterscheiden mit den Namen bambú, caña tacuara, c. tacuaruzú und c. tacuarambó. Die Bambusvorkommen dieser Zone erstrecken sich erheblich weit nach Süden, und zwar in den sumpfigen Niederungen auf dem rechten Ufer des Rio Paraná, wo sie den Nordteil der Provinz Santa Fé erreichen. Eine weitere Bambuszone mit nur einer Spezies „caña de la sierra“ befindet sich in der feuchtheißen Niederung der Provinz Tucuman; diese Art kommt auch in Bolivia, Perú und Mexiko vor. Die dritte Zone endlich liegt weit im Süden, wo an den Seen und in den Gebirgstälern der Territorien Neuquén und Rio Negro die beiden Bambusarten „quila“ und „colihué“ des chilenischen Regen-Urwaldes die Anden überschreiten.

Während das patagonische Bambusdickicht meist nur fingerdicke Exemplare aufweist und mehr als Verkehrs-

<sup>1)</sup> Vgl. H. de Montessus de Ballore, la fabrication des cellulosés de papeterie autres que celle du bois, Paris 1913, S. 189 f. Ein Mikrophotogramm von Bambuszellstoff findet sich bei Herzberg, Papierprüfung.

<sup>2)</sup> Privatmitteilung von Prof. Dr. Hicken, Buenos Aires.

hindernis denn als Industrierohstoff anzusehen ist, erreicht namentlich die bambussa tacuara erhebliche Dimensionen, bis zu 25 m Höhe, wenn auch die Dicke des Rohrs nicht der der asiatischen Verwandten gleichkommt. Mit Rücksicht auf die Größe wie auf die Dichtigkeit des Vorkommens haben wir daher das gesamte Rohr für unsere Untersuchungen verwendet, zumal da das Material (hauptsächlich für Besenstiele) in der Provinz Santa Fé Marktartikel ist. Unsere Versuche, zu denen wir durch einen Grundbesitzer aus dem Norden der Provinz angeregt wurden, haben bestätigt, daß besondere technische Schwierigkeiten bei der Verarbeitung nicht bestehen. Neu ist an den Versuchen in der Hauptsache die Verwendung von kaustifizierter Holzaschenlauge an Stelle von Ätznatron zur Druckaufschließung, was dem europäischen Chemiker als Atavismus erscheinen mag, unter Berücksichtigung der örtlichen Umstände aber sehr wohl seine wirtschaftliche Berechtigung haben könnte. Angesichts des großen Waldreichtums des angrenzenden Chacos und der hohen Frachten für Kohle kommt nur Holz als Brennmaterial in Frage und die Asche, die im Eigenbetrieb nicht in genügenden Mengen anfällt, kann leicht von den großen Sägewerken und Quebrachoextraktfabriken beschafft werden. Insbesondere haben unsere Versuche ergeben, daß schon eine sehr geringe Alkalikonzentration zum befriedigenden Aufschluß hinreicht, so daß die Eindampfkosten für die Aschenlauge erspart werden. Abgesehen von der Druckaufschließung haben wir auch noch eine Behandlung mit konzentrierter Lauge ohne Druck und ein biologisches Verfahren versucht, doch ist das Ergebnis, wie erwartet, im wesentlichen negativ ausgefallen. Die Pektinstoffe usw. werden zwar so beseitigt, die Holzsubstanz aber im ersten Fall nur teilweise, im zweiten gar nicht angegriffen, so daß diese Verfahren höchstens als eine Art Aufbereitung in Frage kommen könnten, was aber unwirtschaftlich sein dürfte, da die dadurch erzielte Frachtersparnis wohl kaum die Mehrkosten einer doppelten Aufschließung decken würde.

### Experimentelles.

#### 1. Aufschluß mit Natronlauge.

1 kg Bambusrohr wurde in etwa 5 cm lange Stücke zersägt und 6 Stunden bei 4—6 Atm. Überdruck im Autoklav mit 4 l Natronlauge (25 g Natriumhydroxyd im Liter) behandelt. Die aufgeschlossenen Stücke ließen sich leicht zu einem homogenen Faserbrei zerdrücken, der, ausgewaschen und getrocknet, eine bräunliche Färbung aufwies, die namentlich von den ursprünglichen Knoten des Rohrs herrührte. Das Material wurde mit Chlorkalklösung von 4 Bé gebleicht (nach 40 Minuten Zugabe von Schwefelsäure), nach mehrstündiger Einwirkung ausgewaschen und in dünne Platten gepreßt. Die Farbe des Produktes zeigte nach dem Trocknen noch immer einen grauen Stich. Ausbeute: 1000 g Rohr (grün) mit 30 % Wassergehalt ergaben 320 g gebleichten lufttrocknen Zellstoff mit 6,8 %  $H_2O$ , entsprechend 42,5 % Ausbeute als Trockensubstanz berechnet.

#### 2. Aufschluß mit Holzaschenlauge.

Zum Aufschluß wurde eine Aschenlauge von 4 Bé benutzt, die durch Extrahieren der Asche von Quebracho Colorado und Kaustifizieren erhalten worden war. Die Lauge enthielt 10 g Alkalihydroxyd und 3,3 g Alkalikarbonat im Liter (beides als KOH gerechnet). 594 g Bambusrohr wurde wie bei Versuch 1 mit 15 l Aschenlauge aufgeschlossen. Die starke Verdünnung erwies sich offenbar als vorteilhaft, da schon das ungebleichte Produkt eine hellere Farbe als bei Versuch 1 aufwies und auch das