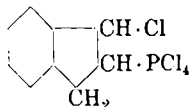


kann man sich nicht der Meinung von E. Bergmann und A. Bondi anschließen, daß ihre Versuche einen Beweis für diese Anschauung erbracht haben. Einmal ist die von ihnen studierte Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Inden und andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe in ihrem Verlauf nicht sicher geklärt⁶⁾, da sich das von den Autoren angenommene Anlagerungsprodukt



nicht hat fassen lassen⁷⁾. Dann aber sind selbst solche Fälle⁸⁾ nicht als ein Beweis für die Sonderstellung eines Chloratoms im Phosphorpentachlorid anzusehen, in denen dieses Reagens nachgewiesenermaßen unter Erhaltung der Gruppe $\cdot\text{PCl}_4$ in Reaktion tritt; denn es besteht die Möglichkeit, daß alle Chloratome des Phosphorpentachlorids eine außergewöhnliche, jedoch gleich große Reaktionsfähigkeit besitzen, daß aber die Valenzverhältnisse des Moleküls sich grundlegend ändern, wenn irgendeines dieser fünf Chloratome gegen einen weniger elektronegativen Substituenten ausgetauscht wird.

Zur völligen Klärung des Valenzproblems des fünfwertigen elektronegativen Phosphoratoms sind daher noch weitere Untersuchungen erforderlich.

⁶⁾ Vgl. Dr. W. Broeker, Hoechst, diese Ztschr. 43, 717 [1930].

⁷⁾ C. Harnist, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2307 [1930], berichtet dagegen, bereits im Jahre 1910 im Laboratorium von Thiele in Straßburg derartige Additionsprodukte erhalten zu haben, die aus Acetylen-tetrachloridlösungen mit einem Molekül Phosphorpentachlorid kristallisierten.

⁸⁾ Vgl. A. Michaelis und W. Kerkhof, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31, 2172 [1898], sowie L. Anschütz, Liebigs Ann. 454, 73 [1927].

Zur gasanalytischen Kohlenoxydbestimmung.

Von P. Schläpfer, Zürich.

43, 979 [1930] dieser Zeitschrift veröffentlicht Dr. Egbert Dittrich „Untersuchungen über die Bestimmung des Kohlenoxydes“ mit den von mir und E. Hofmann vorgeschlagenen Jodpentoxyd-Oleum-Suspensionen¹⁾ und sagt zusammenfassend, die Jodpentoxyd-Oleum-Aufschlammung komme nur für Gase in Frage, die keine höheren Paraffine enthalten. Diese Feststellung steht nicht im Widerspruch zu unseren eigenen Untersuchungen. Daß die Jodpentoxyd-Schwefelsäure-Suspensionen nicht ohne weiteres für die Untersuchung von Schwelgasen usw. brauchbar sind, ergibt sich bereits aus unserer Veröffentlichung²⁾, wo auf die Arbeiten meines Schülers Ruf³⁾ hingewiesen und darauf aufmerksam gemacht wird, es sei noch zu untersuchen, welche gesättigten Kohlenwasserstoffe vom Äthan an aufwärts eventuell durch Jodpentoxyd-Schwefelsäure-Suspensionen angegriffen werden. Diese Frage hat schon vor längerer Zeit neben andern Studien über die Jodpentoxyd-Oleum-Methode mein Mitarbeiter Dipl.-Ing. Chem. C. Mosca in Angriff genommen. Wir werden demnächst über die Ergebnisse zusammenhängend berichten, bemerken aber heute schon, daß sich die Jodpentoxydmethode für die Untersuchung von Verbrennungsgasen, Generator- und Wassergas als sehr praktisch erwiesen hat. Man erkennt auch mit Sicherheit, ob Kohlenoxyd in diesen Gasen zugegen ist und ob es bei der Analyse wirklich entfernt worden ist, ohne daß man mehrere Pipetten anwenden muß.

¹⁾ P. Schläpfer u. E. Hofmann, Bericht Nr. 25 der E.M.P.A. an der Techn. Hochschule Zürich. Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-, Wasserfachmännern 7, 293, 349 [1927].

²⁾ l. c.

³⁾ P. Schläpfer u. H. Ruf, Bericht Nr. 32 der E.M.P.A. an der Techn. Hochschule Zürich. Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-, Wasserfachmännern 9, 5, 47, 76, 112, 149 [1929].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin.

Colloquium vom 24. November 1930.

Vorsitzender: Prof. Dr. Polanyi.

Prof. Dr. M. Polanyi, Berlin: „Über Reaktionen freier Atome“ (nach gemeinsamen Untersuchungen mit H. v. Hartel).

Die valenzmäßig abgesättigten Verbindungen, die präparativ darstellbar sind oder in der Natur vorkommen, reagieren miteinander eigentlich nur in ganz seltenen Fällen. Es ist nämlich auch bei Reaktionen, die man normalerweise als heftig ablaufend betrachten würde, noch immer der weitüberwiegende Teil der Zusammenstöße chemisch erfolglos. Auf dieser allgemeinen Reaktionsstrategie beruht die Existenz der unübersehbaren Mannigfaltigkeit von Stoffen, die bei Aufhebung des Reaktionshindernisses in ein Gleichgewicht übergehen würden (wie man es etwa bei Erhitzung auf hohe Temperaturen kennt), in dem nur ganz wenige Stoffe übrigbleiben würden.

Umgekehrt muß aus der Kurzlebigkeit der freien Atome und Radikale geschlossen werden, daß diese Körper ein besonders hohes Reaktionsvermögen besitzen, denn wir wissen heute, daß die ungesättigten Partikel im isolierten Zustand beliebig lang bestehen würden. Wenn sie sich trotzdem der präparativen Erfassung entziehen, so kann die Ursache nur darin gelegen sein, daß sie miteinander und mit anderen Stoffen ausnehmend schnell reagieren. Da diese schnellen Reaktionen freier Atome und Radikale im Gegensatz zu den langsamen Umsetzungen gesättigter Körper, bei denen immer erst Bindungen gelöst bzw. neue geschlossen werden müssen, theoretisch als wesentlich einfachere Vorgänge erscheinen, wurden Messungen über die Geschwindigkeit der Reaktionen, die viele millionenmal größer sind als die gewöhnlich untersuchten, ausgeführt. Als vorläufiges Ergebnis zeigt sich, daß freie Atome in vielen Fällen bei jedem Stoß reagieren, daß aber manchmal, namentlich beim Zusammenwirken mit organischen Körpern, eine Reaktionsträgheit vorhanden ist, die im gesetzmäßigen Zusammenhang mit der Konstitution dieser Körper steht. Dabei entreißen freie Atome dem organischen

Molekül ein Atom, und das restliche Radikal wird im gasförmigen Zustand frei.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeit von Umsetzungen, bei denen jeder oder fast jeder Stoß zu einer Reaktion führt, läßt man die reagierenden Körper in einem langen Rohr von beiden Seiten her gegeneinanderströmen. Der Druck wird dabei so klein gehalten — etwa einige tausendstel Millimeter —, daß sich die Gase unbehindert durchdringen können, da die mittlere freie Weglänge ungefähr die Dimension des Rohrdurchmessers hat. Im speziellen Fall der besonders eingehend verfolgten Reaktionen von Alkalimetallen mit Halogenen und flüchtigen Halogensalzen geht die Umsetzung so vor sich, daß sich ungefähr bei jedem Zusammentreffen der Moleküle ein Alkali-halogen-Molekül bildet und ein mitunter sehr wesentlicher Anteil der freiwerdenden Reaktionsenergie als Licht der D-Linie des Natriums abgestrahlt wird. Aus der Verteilung des an der Rohrwandung niedergeschlagenen Alkali-Halogenids sowie der Ausdehnung der Leuchterscheinung längs des Rohres kann auf die Geschwindigkeit der Gasreaktion sowie auf den Anteil einer parallel laufenden Wandreaktion geschlossen werden.

Diese Methode versagt aber immer dann, wenn die Reaktion entweder ohne Leuchterscheinung oder mit erheblicher Trägheit abläuft. In beiden Fällen wird die Auseinanderhaltung von Gasraum- und Wandreaktion immer schwieriger, außerdem würde die Methode bei langsamen Reaktionen auch unter Ausschluß einer Wandreaktion schon wegen der dabei erforderlichen Rohrlängen undurchführbar.

Nachdem in den letzten Jahren immer mehr Fälle von Atomreaktionen beobachtet wurden, bei denen diese Schwierigkeiten eine Erfassung der Reaktionsgeschwindigkeit nach der hier beschriebenen Methode („hochverdünnte Flammen“) unmöglich machten, war eine neue Arbeitsweise notwendig, die eine Verfolgung solcher Reaktionen gestattet, die zwar langsamer als bei jedem Stoß vor sich gehen, aber doch viel schneller als die nach den bekannten Methoden der Gaskinetik verfolgbaren Umsetzungen.

Das Prinzip der neuen Methode, die zur Bestimmung von Geschwindigkeiten entsprechend einer Stoßausbeute zwischen 10 und etwa 100 000 geeignet ist, besteht im wesentlichen darin, daß der eine Reaktionspartner (bisher wurden nur die

Reaktionen von Natriumdampf untersucht) mit einem Trägergas — Stickstoff oder Wasserstoff von etwa 1 mm Druck — in den Reaktionsraum eingeblasen wird, in dem sich das gleiche Trägergas mit einer Beimischung des anderen Reaktionspartners befindet. Als Reaktionspartner wurden bei dieser Untersuchung hauptsächlich organische Halogenverbindungen genommen. Das Natrium diffundiert durch das Gemisch von Trägergas und Halogenverbindung und wird nach einer bestimmten Anzahl von Zusammenstößen von der Halogenverbindung verzehrt. Die Zone, innerhalb deren sich noch Natriumdampf befindet, wird durch Einstrahlung von Natrium-Resonanzlicht sichtbar gemacht, indem die Resonanzfluoreszenz des Natriumdampfes beobachtet wird. Dabei erscheint die mit Natrium erfüllte Zone als leuchtende „Flamme“, aus deren Größe bei bekanntem Partialdruck der Halogenverbindung und der Diffusionskonstante des Natriumdampfes im Gasmisch ein Schluß auf die zur Reaktion des Natriums notwendige Stoßzahl mit der Halogenverbindung gezogen werden kann.

Mit der neuen Methode wurden zunächst die für eine Umsetzung notwendigen Stoßzahlen der Reaktionen der Methylhalogene CH_3J , CH_3Br , CH_3Cl und CH_3F bestimmt, und es ergaben sich dabei wesentliche Abweichungen von der früheren Vermutung, daß exotherme Atomreaktionen bei jedem Stoß vor sich gehen sollten. Während das erste Glied — CH_3J — bei jedem Stoß mit Natrium zu einer Umsetzung führte, brauchte CH_3Br etwa 20, CH_3Cl etwa 5000 und CH_3F über 10 000 000 Stöße, um mit Natrium zu reagieren.

Die dieser Reaktionsträgheit gemäß der Arrhenius-Trautzschen Gleichung zukommende Aktivierungswärme läßt sich unabhängig einerseits aus der Stoßzahl, andererseits aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen und hat in allen untersuchten Fällen auf beiden Wegen die gleiche Größe für Q ergeben. Eine grundsätzliche Ausnahme hiervon macht nur die Reaktion von Natriumdampf mit Dicyan. Obwohl hier zu einer Umsetzung etwa 20 000 Zusammenstöße erforderlich sind, ist die Reaktion im weitesten Ausmaß temperaturunabhängig. Eine Erklärung für diese zunächst befremdende Erscheinung kann darin gesehen werden, daß hier die Reaktionsträgheit durch Abschirmen des empfindlichen Bezirkes der aufzusplittenden C-C-Bindung durch die endständigen N-Atome bedingt ist, welche Reaktionshemmung durch Erhöhen der Temperatur natürlich in keiner Weise herabgemindert wird.

Außer der eingehend untersuchten Reihe der Methylhalogene wurde noch eine Reihe analoger Verbindungen orientierungsweise aufgenommen. Bei allen organischen Halogenverbindungen ergab sich die gleiche Abstufung der Reaktionsgeschwindigkeit, indem in den homologen Reihen $\text{R}-\text{J}$, $\text{R}-\text{Br}$, $\text{R}-\text{Cl}$, $\text{R}-\text{F}$ durchweg die Jodide bei annähernd jedem Stoß reagierten und die weiteren Glieder mit einer der Reihe nach ansteigenden Trägheit behaftet waren.

Die Chloride mit mehr als einem Halogenatom am gleichen Kohlenstoff reagieren mit Natrium um so schneller, je größer die Zahl der am gleichen Kohlenstoff sitzenden Chloratome ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt in der Folge CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 von 5000 Stößen über 200, 6 bis zu 1. Auch andere am gleichen Kohlenstoff sitzende Gruppen, namentlich Alkylreste, erniedrigen die zur Umsetzung mit Natrium erforderliche Stoßzahl.

In der Diskussion brachte Prof. Freundlich den Hinweis auf analoge Beobachtungen an organischen Jodverbindungen, wozu Prof. Polanyi noch die ähnlichen Verhältnisse bei der Fittigschen Synthese, der Verseifungsgeschwindigkeit und anderen organischen Umsetzungen anführte.

Geheimrat Haber hebt die Bedeutung der Untersuchungen hervor, die auf einem methodisch neuen Weg zu wichtigen Ergebnissen geführt haben.

Vortragsabend der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde. Berlin, 22. Januar 1931.

Vorsitzender: Prof. Dr. O. Bauer.

Prof. Dr.-Ing. e. h. O. Bauer, Berlin: „Einfluß geringer Mengen von Fremdmetallen auf die Eigenschaften von Raffinadezink.“

In gemeinsam mit P. Zunker durchgeführten Versuchen hat Votr. die Beeinflussung des Schwindmaßes, der spezifischen

Schlagarbeit und der Brinellhärte gegossener Zinkproben durch verschiedene metallische Zusätze verfolgt. Im Gange sind noch Untersuchungen über deren Einfluß auf die Walzbarkeit und die Korrosion durch Chemikalien und Atmosphären. Dem Ausgangsmaterial, Raffinadezink mit 1,12% Pb, 0,11% Cd, 0,03% Fe und 0,002% Cu, wurde jedesmal ein Fremdmetall in verschiedenen Mengen (0,1—3,0 Gew.-%) zugesetzt. Der Einfluß des Bleies wurde an reinem Kahlbaumzink ermittelt. Im allgemeinen wird die Schwindung gegossener Reinformetalle durch Zusätze vermindert, eine Tatsache von gewisser gießereitechnischer Bedeutung.

Im einzelnen ergab sich hier, daß das Schwindmaß des Raffinadezinks, bei gleichen Gewichtsteilen der Zusätze, durch Eisen und Kupfer wenig, durch Antimon und Cadmium erheblich, am meisten durch Zinn und Magnesium erniedrigt wird, und zwar von 1,7% (Raffinadezink) bis herab zu weniger als 1,0% bei 3% Zusatz von Sn oder Mg. Geringe Mengen der Zusätze wirken durchweg, besonders bei Sn, Mg und Sb, verhältnismäßig stark. Ein Zusatz von Blei verändert das Schwindmaß des Reinzinks nur wenig.

Die spezifische Schlagarbeit des gegossenen Raffinadezinks wird durch Zusatz von Kupfer stetig verbessert; auch ein Gehalt von 3% Zinn ist günstig; Cadmium wirkt fast gar nicht ein, während Antimon und besonders Magnesium und Eisen die Gußproben spröde machen. Hier wirkt sich besonders die Beeinflussung des Gußgefüges, der Korngröße und der Transkristallisation durch die verschiedenen Zusätze aus.

Die Brinellhärte der Legierungsgußproben nimmt durchweg mit steigendem Gewichtsanteil des Zusatzes zu; besonders stark härtet Magnesium, dann Kupfer und Eisen, was vielleicht damit zusammenhängt, daß diese drei Zusatzstoffe mit Zink Verbindungen bilden. Bleizusatz verändert die Härte des gegossenen Reinzinks ebenso wenig wie dessen spezifische Schlagarbeit.

Eine zusammenfassende Deutung der Versuchsergebnisse, deren Zusammenhang mit den binären Zustandsdiagrammen, wenigstens bisher, noch dunkel ist, soll demnächst nach Beendigung der Arbeiten versucht werden.

In der Aussprache wies Prof. Dr. Fraenkel, Frankfurt, darauf hin, daß nach seinen früheren Versuchen die Schlagarbeit gepreßter und gewalzter Zinkproben durch Zusätze stets stark verringert wird; besonders ungünstig wirkt in diesem Falle Zinn. Dr. Eger spricht über das amerikanische reinste Zink, das die Möglichkeit gibt, die Wirkungen auch allergeringster Mengen von Verunreinigungen zu verfolgen. Dr. Dahl fragt nach den Zusammenhängen zwischen Erstarrungstemperatur und Schwindung der Legierungen. Dr. Weerts meint, daß sich in der Beeinflussung des Schwindmaßes Gesetzmäßigkeiten insofern andeuten, als die kubisch kristallisierenden Zusätze sehr viel weniger wirken als die Metalle, die in Gittern von geringerer Symmetrie kristallisieren. Ferner härteten die Zusätze anscheinend um so mehr, je niedriger ihr Atomgewicht ist. Freilich darf man aus Härtemessungen allgemeine Schlüsse auf die Legierungswirkungen nur dann ziehen, wenn man von sorgfältig normalisiertem Gefüge ausgeht. Dr. Masing verweist auf die sehr lehrreichen Untersuchungen von Anderson über die Veränderung des Schwindmaßes von Aluminium durch Kupferzusatz; die dort gefundenen Aufschlüsse über die Vorgänge bei Erstarrung und Abkühlung dürften auch für die Deutung der vorgetragenen Versuchsergebnisse wichtig sein.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

XV. internationaler landwirtschaftlicher Kongreß in Prag

am 5., 6., 7. und 8. Juni 1931.

In sieben Sektionen werden behandelt werden: 1. Agrarpolitik und Landwirtschaftslehre. 2. Landwirtschaftlicher Unterricht und Propaganda. 3. Landwirtschaftliches Genossenschaftswesen. 4. Pflanzenproduktion. 5. Tierproduktion. 6. Landwirtschaftliche Industrie. 7. Die Frau auf dem Lande.

Die „Eisenbahnbegünstigungen“ sehen für Besucher aus Deutschland Ermäßigung für Gruppen von mindestens 20 Personen und 30 km vor. Sitz des Organisationsausschusses: Praha II-Dlážděná 2.