

proben übertrifft alle anderen colorimetrischen Bestimmungsverfahren an Zuverlässigkeit.

Die dabei erreichbare untere Nachweisgrenze beträgt, bezogen auf den Gehalt der Untersuchungsproben, für 1. Rhodan: 0,005 millimolar, entsprechend 0,29 mg im Liter. 2. Brom: 0,001 millimolar, entsprechend 0,08 mg im Liter. 3. Jod: 0,0002 millimolar, entsprechend 0,025 mg im Liter. —

Dr. R. Kölliker, Berlin: „Fortschritte in der Entnahme und Bestimmung kleinstter Gasmengen.“ (Dieser Vortrag fand nochmals und vor größerem Zuhörerkreis in der Fachgruppe für Luftschutz statt und ist deshalb dort, Seite 436, referiert.)

Dr. O. Feußner, Hanau: „Die Frage konstanter und reproduzierbarer elektrischer Lichterzeugung für technische Spektralanalyse.“

Zur quantitativen Auswertung von Spektrogrammen muß das gegenseitige Intensitätsverhältnis möglichst aller Linien nur von der Zusammensetzung der Untersuchungselektroden abhängen, nicht aber von schwankenden äußeren Einflüssen, wie Entladungsbedingungen und ähnliches; dies besonders deshalb, weil sehr oft allgemeine Änderungen im Spektralcharakter Hinweise auf bestimmte Zusammensetzung der Elektroden geben. Die Elektroden sollen so angeordnet sein, daß durch ihre eigene Schattenwirkung nicht wechselnde Teile der das Spektrallicht emittierenden Funkenbahn ausgebündet werden können, da innerhalb des Funkens selbst der spektrale Charakter erheblichen Wandlungen unterworfen ist.

In allgemeinen ist ein Spektrum um so funkenähnlicher, d. h. meistenteils auch um so linienreicher, je höher die Temperatur des emittierenden Metalldampfes ist. Der Metalldampf pflegt in Form von Fackeln, die keineswegs immer in die Richtung der Verbindungslien der Elektroden fallen, von den Elektroden zu entweichen und ist in der Nähe seiner Entstehungsstelle in der Temperatur am höchsten; daher die Notwendigkeit, die wechselnde Ausblendung durch die Elektroden selbst usw. zu vermeiden. Im übrigen steigt die Temperatur des Metalldampfes mit zunehmender Stromstärke und Strombelastung (Ampere pro Quadratmillimeter) im Funken. Bei Benutzung von sogenannten „kondensierten“ Funken ist nun die Stromstärke im Funken durch die Größe, der Kapazität und durch die Wellenlänge der entstehenden Hochfrequenzschwingung bestimmt. Je höher die Kapazität und je kürzer die Wellenlänge, um so höher die Strombelastung, um so heißer der entstehende Metalldampf, um so funkenähnlicher das Spektrum. Auch bei festgehaltener Wellenlänge und Kapazität steigt aber die Stromstärke im Funken durch Steigerung der Entladungsspannung beim Überschlag. Wegen der Inkonstanz dieser Spannung ohne Verwendung besonders steuernder Organe ändert sich für gewöhnlich der Charakter des Spektrums in erheblichen Grenzen. Man muß deshalb für konstante Überschlagsspannung Sorge tragen, was am besten durch Steuerung der Entladung mit Hilfe eines rotierenden Unterbrechers geschieht. Zur Vermeidung von Selbstabsorption und Änderung der Entladung infolge der Erhitzung der Elektroden wird weiterhin die Verwendung eines angekoppelten Schwingungskreises vorgeschlagen, wodurch nach einer im einzelnen festzulegenden Anzahl von Hochfrequenzschwingungen ein exaktes Erlöschen der Entladung stattfindet.

Unter Benutzung dieser Gesichtspunkte ist ein neues Gerät entwickelt worden, das bei leichter und übersichtlicher Bedienbarkeit Funkenspektrogramme von bisher unerreichter Konstanz und Reproduzierbarkeit zu erreichen gestattet. Um für verschiedene Untersuchungszwecke die zugehörigen Entladungsarten einzustellen zu können, sind drei verschiedene Schaltungen, mit geringer, mit mittlerer und mit hoher Strombelastung des Funken vorgesehen. Die Entladungsspannung wird durch einen synchron umlaufenden Unterbrecher konstant gehalten. Das sichere Erlöschen der Entladungen wird durch Anwendung von Wienschen Löschenkunstrecken und geeigneter Ankopplung des Sekundärkreises erzielt. Da die Wellenlänge praktisch einflußlos auf den Charakter des Spektrums ist, wird mit konstanter Wellenlänge gearbeitet, wodurch sich eine wesentliche Vereinfachung in der Bedienung ergibt. —

Aussprache:

Gerlach, München.

Dr. J. Fischer, Breslau: „Über die Bestimmung des Fluors nach der Bleichlorofluoridmethode bei Gegenwart von Sulfaten.“

Die Bestimmung des Fluors als Bleichlorofluorid liefert, wie der Verfasser bereits früher ausgeführt hat, bei geeigneter Modifikation der von Stark angegebenen Methode sehr gute Werte. Bemerkenswert ist, daß die Gegenwart von Kieselsäure bei diesem Verfahren nicht stört, daß also auch der Fluorgehalt von Silicofluoriden so bestimmt werden kann.

Sehr einfach gestaltete sich ferner die — sonst nur indirekt auszuführende — Bestimmung von Fluor in Gegenwart von Sulfaten und Phosphaten, wenn man nach dem von Willard u. Winter angegebenen Verfahren das Fluor durch Destillation mit Überchlorsäure verflüchtigt und im Destillat das Fluor als Bleichlorofluorid bestimmt. Die Methode gestattet nicht nur, noch kleine Fluormengen (20 mg) mit befriedigender Genauigkeit ( $\sim 2\%$ ) zu bestimmen, sondern zeichnet sich auch durch Einfachheit und Schnelligkeit aus. —

## II. Fachgruppe für anorganische Chemie.

Vorsitzender: Prof. Dr. W. A. Roth, Braunschweig.

Sitzung am 9. Juni 1933 (etwa 90 Teilnehmer).

Geschäftliche Sitzung:

Vorstandswahlen: Bis zur Neuregelung verbleibt der bisherige Vorstand im Amt.

Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. W. Jander und Dr. E. Hoffmann, Würzburg: „Die Reaktionen zwischen CaO und SiO<sub>2</sub> im festen Zustande.“

Beim Erhitzen von CaCO<sub>3</sub> bzw. CaO und SiO<sub>2</sub>, können sich von etwa 650° an im festen Zustande vier verschiedene Silicate bilden, 3CaO · SiO<sub>2</sub>, 2CaO · SiO<sub>2</sub>, 3CaO · 2SiO<sub>2</sub> und CaO · SiO<sub>2</sub>. Die Aufklärung, welche Verbindungen unter den verschiedensten Bedingungen entstehen, wurde von uns systematisch in Angriff genommen. Während man zur Untersuchung bisher auf qualitative mikroskopische Beobachtungen angewiesen war, gelang es uns, eine quantitative analytische Methode zur Bestimmung der einzelnen Silicate und der Ausgangskomponenten, CaO und SiO<sub>2</sub>, zu finden.

Als erstes wurde zunächst die Reaktion bei 1200° in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis, von der Zeit und von der vorhergehenden Durchmischung untersucht. Dabei ergab sich, daß sich durchweg zuerst neben unreagierten Teilen praktisch nur 2CaO · SiO<sub>2</sub> vorfindet. Bei Überschuß von CaO ist und bleibt dieses auch bei längeren Erhitzungszeiten das Hauptprodukt; 3CaO · SiO<sub>2</sub> bildet sich bei 1200° nur in geringem Maße. Bei Überschuß von SiO<sub>2</sub>, dagegen entsteht aus dem Disilicat sehr bald über das 3CaO · 2SiO<sub>2</sub> das Metasilicat, CaO · SiO<sub>2</sub>. Das Disilicat verschwindet aber erst dann vollkommen, wenn auch aller freier Kalk verbraucht ist. Das molare Mischungsverhältnis 1 : 1 nimmt eine Mittelstellung ein. Der Prozentgehalt an Disilicat nimmt zuerst mit der Zeit zu, geht dann über ein Maximum, um zum Schluß Null zu werden. Genau so verhält sich das 3CaO · 2SiO<sub>2</sub>, nur zeitlich später, so daß zum Schluß der Wollastonit übrigbleibt.

Aus den Funden geht hervor, daß bei der Reaktion von CaO mit SiO<sub>2</sub> bei 1200° sich an der Berührungsfläche der CaO- und SiO<sub>2</sub>-Körner eine Reaktionszone von 2CaO · SiO<sub>2</sub> bildet. Durch Diffusion von CaO durch diese Zone oder aus ihr heraus können dann je nach dem Mischungsverhältnis die anderen calciumärmeren Silicate entstehen. —

Aussprache:

Roth, Braunschweig: Fast alle Bildungswärmen der Silicate sind sehr unsicher. — Hüttig, Prag. — Krauß, Braunschweig.

Dr. C. Kröger, Breslau: „Die Einwirkung von Quarz und Alkalisilikaten auf Alkalicarbonate.“

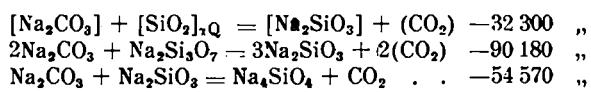
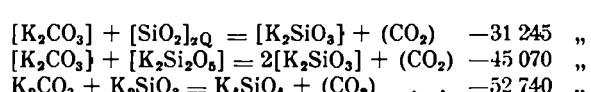
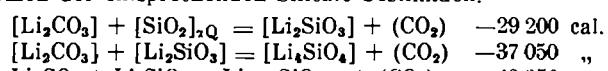
Die in den ternären Systemen Alkalioxyd—SiO<sub>2</sub>—CO<sub>2</sub> auftretenden Gleichgewichte, welche für die Petrologie und die Technik von Interesse sind, wurden manometrisch gemessen. Es ergab sich, daß bei Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kein univariantes, sondern ein divariantes System vorliegt. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> beginnt bei  $\approx 750^{\circ}$  zu dissoziieren. Die sich mit steigender Temperatur einstellenden Gleichgewichtsdrucke sind von der Menge des gebildeten Li<sub>2</sub>O abhängig.

Die Einwirkung des Quarzes auf die Alkalicarbonate erfolgt in fester Phase, sie beginnt bei  $\approx 300^\circ$ . Die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit der einzelnen Komponenten ineinander, die wiederum außer von der Temperatur noch von der Korngröße und dem Mischungsverhältnis der Reaktionsteilnehmer abhängig ist. Die bei übereinstimmenden Temperaturen sich einstellenden Enddrucke sind dieselben, gleichgültig, welches Mischungsverhältnis vorliegt. Es bildet sich also stets das Metasilicat. Beim System  $K_2CO_3-SiO_2$  und  $Na_2CO_3-SiO_2$  tritt noch in steigendem Maße Disilicatbildung ein.

Bei weiter erhöhten Temperaturen geben die Metasilicate mit den Carbonaten Orthosilicate,  $Li_2SiO_3$  bei etwa  $500^\circ$ ,  $K_2SiO_3$  bei etwa  $750^\circ$ ,  $Na_2SiO_3$  bei  $850^\circ$ . Ein reversibler Gleichgewichtsdruck von 1 at wird rasch bei  $750^\circ$ ,  $1050^\circ$  und  $1085^\circ$  erreicht. Das bisher nicht bekannte Kaliumorthosilicat konnte so hergestellt werden.

Die Einwirkung der Disilicate auf die entsprechenden Carbonate erfolgt bei Temperaturen unterhalb des Meta-Ortho-Silicat-Gleichgewichtes und führt beim Natrium und Kalium zur Metasilicatbildung. Lithiumorthosilicat und -carbonat bilden ein lithiumoxydreicheres Silicat (entweder  $Li_2SiO_5$  oder  $Li_2SiO_6$ ). Natriumtrisilicat reagiert mit Natriumcarbonat zwischen  $600$  bis  $900^\circ$  zum Metasilicat.

Aus den Temperaturdruckkurven lassen sich die Wärmetönungen folgender Reaktionen und damit auch die Bildungswärmen der entsprechenden Silicate bestimmen.



Bei den Reaktionen zwischen Silikaten und Carbonaten findet mit steigender Temperatur im wachsenden Maße eine Mitwirkung gesättigter eutektischer Schmelzen statt. Ist die Temperatur jedoch schon so hoch, daß der Schmelzpunkt eines Reaktionsteilnehmers überschritten ist, so können bi-, ja trivariante Gleichgewichte auftreten, da die anderen Reaktionsteilnehmer bis zu einem gewissen Grade homogen gelöst werden können. (Erscheint ausführlich in der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.) —

#### Aussprache:

Hüttig, Prag: Die beobachteten Gleichgewichte dürften nicht dieselben sein, die sich aus thermochemischen Daten berechnen; es dürften hier vielmehr die davon verschiedenen, durch die Zustände in den Phasengrenzflächen bedingten Gleichgewichte vorliegen. — Jander, Würzburg, rät zur Vorsicht, wenn man nur Drucke von der Carbonat-SiO<sub>2</sub>-Seite erreicht, nicht von der anderen Seite; die CO<sub>2</sub>-Drucke dürfen nur dann als Gleichgewichtsdrucke angesehen werden, wenn man die Drucke von beiden Seiten erreicht. — Schwarz, Frankfurt a. M.: Versuche mit den polymorphen Formen des SiO<sub>2</sub> könnten entscheiden, ob bei den Versuchen des Vortr. echte Gleichgewichte vorgelegen haben und auch, ob die berechneten Wärmetönungen rekonstruierbare Zahlen bedeuten. — Vortr.: Es handelt sich sicher um Gleichgewichte, auch bei der Metasilicatbildung, weil bei verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten (verschiedene Mischungsverhältnisse) dieselben Drucke erreicht werden.

Dr. J. D'Ans, Berlin: „Phasentheoretisch interessante wäßrige Salzsysteme. Die Gewinnung des Rubidiums aus Carnallit.“

Die Frage nach der relativen Beständigkeit der metastabilen Hydrate des Magnesiumsulfates mit 5, 4, 2, 5/4 H<sub>2</sub>O konnte durch Bestimmung von Löslichkeiten im System MgSO<sub>4</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O bei  $55^\circ$  zum Teil geklärt werden. Es gelang, genügend große Stücke der Löslichkeitskurven des MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 6H<sub>2</sub>O, 4H<sub>2</sub>O, 5/4H<sub>2</sub>O und 1H<sub>2</sub>O zu fassen. Das 5/4H<sub>2</sub>O ist meta-

stabil, hat aber eine Löslichkeit, die der des Kieserites sehr nahe steht.

In quaternären und höheren Systemen kann man aus den Projektionen der räumlichen Diagramme höchstens zwei unabhängige absolute Konzentrationen ablesen. Um alle zu kennen, sind daher immer noch Zahlentabellen erforderlich. Am einfachen Beispiel des Systems NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O wird gezeigt, wie man durch Miteinzeichnen der orthogonalen Projektion einer Parallelprojektion neben der gewöhnlichen orthogonalen Projektion des Raummodells in einfacher Weise dem Diagramm alles Wünschenswerte entnehmen kann. Das ist sowohl im dreiachsigem wie im vierachsigen Koordinatenraum durchführbar. Letzterer wird für reziproke Salzpaare benötigt. Bei der Untersuchung verschiedener reziproker Salzpaare, die neben Wasser zwei flüssige Komponenten haben, ist der Fall aufgetreten, daß die Grenzkurve der Sättigungsgebiete der zwei Salze stark gekrümmmt ist, so daß ein Kristallisierungsweg eine Tangente wird; dort hört die Grenzkurve als Kristallisationsbahn auf, ein phasentheoretisch bemerkenswerter Fall.

Am schwierigsten sind isomorphe Mischungen zu behandeln; der Fall von isomorphen Doppelsalzen, die sich inkongruent lösen, also sich mit Wasser spalten, ist noch kaum behandelt worden. Ein solcher Fall liegt beim (Krb)Cl·MgCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O vor. Durch Ausnutzung der phasentheoretischen Untersuchung gelang es, durch eine neuartige Kombination von fraktionierter Spaltung und Kristallisation aus dem natürlichen Carnallit mit 0,02% RbCl in einfacher Weise und rasch reinen Rubidiumcarnallit mit guter Ausbeute zu gewinnen, aus dem man in einfachster Weise reine Rubidiumsalze darstellen kann. —

#### Aussprache:

Roth, Braunschweig. — Henglein, Köln.

Prof. Dr. H. Remy, Hamburg: „Über Fluorokomplexsalze des dreivertigen Eisens und des Aluminiums.“

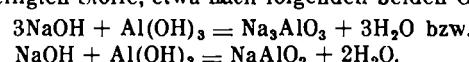
Es wird über die Ergebnisse einer systematischen Untersuchung der Doppelsalze des Eisen(3)-fluorids und des Aluminiumfluorids mit organisch substituierten Ammoniumbasen berichtet. Die Untersuchung führte zu einer großen Anzahl von verschiedenen Typen von recht mannigfaltiger Zusammensetzung. Dieselben lassen sich aber auf drei Grundtypen von Komplexverbindungen mit den Koordinationszahlen 4, 5 und 6 zurückführen. Wie auf Grund der Berechnung der Bildungsenergie der Komplexionen zu erwarten, werden die Verbindungen mit der Koordinationszahl 5 bevorzugt. Eine zum Vergleich vorgenommene statistische Auswertung der bisherigen Literaturdaten führt im wesentlichen zu demselben Ergebnis. —

#### Aussprache:

Ruff, Breslau: Die Häufigkeit ist doch wohl in erster Linie durch die Bedingungen für die Gewinnung der Salze (Temperatur und Löslichkeit) bedingt. Es dürfte sich lohnen, die statistischen Zahlen z. B. durch solche der Löslichkeit bei gleicher Temperatur zu ergänzen. — Schwarz, Frankfurt a. M.: Die Frage nach der „relativen Häufigkeit“ würde sich präziser beantworten lassen, wenn man systematisch die entsprechenden ternären Zustandsdiagramme aufnehmen würde. Hinsichtlich der Verbindungen mit der Koordinationszahl 5 könnte die röntgenographische Untersuchung Aufschluß geben, ob hier evtl. zweikernige Komplexe mit der Koordinationszahl 6 vorliegen. — Auf eine Anfrage von Fischer, Breslau, erwidert Vortr., daß die dargestellten Doppelfluoride alle verhältnismäßig niedrige Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte haben und zur Herstellung wasserfreier Flüssigkeiten nicht geeignet scheinen. — Henglein, Köln. — Bräntzinger, Jena.

Prof. Dr. H. Bräntzinger, Jena: „Hydroxoverbindungen.“

Die beim Auflösen der sogenannten amphoteren Hydroxyde in Lösungen starker Basen eintretende Reaktion wurde bisher fast allgemein als Neutralisationsreaktion angesprochen, bei der unter Wasseraustritt das Salz der starken Base und des als schwache Säure aufgefaßten amphoteren Hydroxyds entsteht; die hierüber ausgeführten Untersuchungen befaßten sich im wesentlichen mit der Frage der Molverhältnisse der beiden an der Reaktion beteiligten Stoffe, etwa nach folgenden beiden Gleichungen:



Vom komplexchemischen Standpunkt aus schien es aber näherzuliegen, daß, wie z. B. bei der Reaktion zwischen  $\text{PtCl}_4$  und  $2\text{HCl}$  die Verbindung  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ , auch aus den beiden Verbindungen erster Ordnung  $\text{NaOH}$  und  $\text{Al}(\text{OH})_3$  eine Anlagerungsverbindung entstehen müsse, die je nach den Molverhältnissen der beiden Reaktionspartner als  $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$  oder als  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  zu formulieren sein würde. Diese Auffassung hat Vortr. schon seit Jahren in seinen Vorlesungen vertreten.

Mit Hilfe der Dialysenmethode nach H. Brinzingert<sup>1)</sup> wurden nun von zahlreichen derartigen Lösungen die Dialysenkoeffizienten  $\lambda_{M_1}$  der betreffenden Anionen bestimmt und hieraus nach  $\lambda_{M_1} V_{M_1} = \lambda_{M_2} V_{M_2}$  durch Vergleich mit den Dialysenkoeffizienten  $\lambda_{M_2}$  von bekannten Stoffen mit den Ionengewichten  $M_2$ , die Ionengewichte  $M_1$  der unbekannten Anionen gefunden. Aus den so erhaltenen Ionengewichten ergibt sich dann die Zusammensetzung der untersuchten Anionen. In allen Fällen zeigte sich, daß die gefundenen Ionengewichte nicht auf die Formeln der früher angenommenen anhydrischen Verbindungen passen, sondern mit großer Genauigkeit das Vorhandensein von einfachen ein- oder mehrkernigen Hydroxoverbindungen beweisen. Die in den alkalischen Lösungen der amphoteren Hydroxyde vorhandenen Verbindungen entsprechen demnach folgender Zusammensetzung: Kaliumstannat:  $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ ; Kaliumantimonit:  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ ; Kaliumantimonat:  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_5]$ ; Kaliumzinkat:  $\text{K}_4[\text{Zn}_2(\text{OH})_6]$ ; Kaliumaluminat:  $\text{K}_2[\text{Al}_2(\text{OH})_6]$ ; Kaliungallat:  $\text{K}_2[\text{Ga}_2(\text{OH})_6]$ . —

#### Aussprache:

Fricke, Greifswald: Die Säurestärken der behandelten Stoffe sind zum Teil so groß, daß man Salzbildung sicher nicht ganz ausschließen kann. Außerdem kann man die gefundenen Ionengrößen prinzipiell auch durch Hydratation erklären. Um das auszuschließen, müßte man die Laugenkonzentration über Zehnerpotenzen variieren. — Henglein, Köln.

Priv.-Doz. Dr.-Ing. H. Hartmann, Breslau: „Neues über Erdalkali-Stickstoff-Verbindungen.“

Bei Azotierungsversuchen von metallischem Strontium hatte sich gezeigt, daß das Metall mehr Stickstoff aufzunehmen imstande ist, als dem Nitrid  $\text{Sr}_3\text{N}_2$  entspricht. Sowohl aus den Bildungsbedingungen als auch aus dem chemischen Verhalten muß geschlossen werden, daß es sich bei dem Reaktionsprodukt um ein neues, stickstoffreicheres Nitrid von der Zusammensetzung  $\text{Sr}_3\text{N}_4$  handelt. In hohem Reinheitsgrad konnte dieser Körper durch thermische Zersetzung des aus dem Metallammoniak dargestellten Amides im Vakuum gewonnen werden. Dieser Abbau führte über das Imid des Strontiums, welches erstmalig rein isoliert und beschrieben werden konnte.

Analoge Versuche beim Barium hatten hinsichtlich der Darstellung eines Pernitrides keinen Erfolg. Wohl konnte aber auch hier das Imid erstmalig dargestellt, und seine hauptsächlichsten Eigenschaften konnten untersucht werden.

Azotierungsversuche beim metallischen Calcium, die bei von  $300^\circ$  an steigenden und jedesmal konstant gehaltenen Temperaturen durchgeführt wurden, zeigten auf Grund röntgenographischer Aufnahmen der Reaktionsprodukte, daß es zwei verschiedene Modifikationen des Nitrides  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  gibt, mit einem Umwandlungspunkt in der Nähe von  $550^\circ$ . Diese  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung des Nitrides wird für das eigentümliche Minimum in der Azotierungsgeschwindigkeit des Calciums verantwortlich gemacht. Ein Pernitrid wurde bei diesen Versuchen nicht beobachtet. Wurde dagegen das Amid im Vakuum bei höheren Temperaturen abgebaut, so gelang neben der Darstellung des Imides auch die eines Pernitrids. —

Anm.: Während der Abfassung der Arbeit erschien eine Mitteilung von H. H. Frank (Naturwissenschaften 21, 330 [1933]), deren Inhalt sich bezüglich der  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung des  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  mit unseren Ergebnissen deckt.

#### Aussprache:

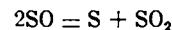
Kröger, Breslau. — H. H. Franck, Berlin-Charlottenburg.

<sup>1)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168, 145, 150 [1927]; 196, 33 [1931].

<sup>2)</sup> Je nach den Versuchsbedingungen wurden auch höher aggregierte Stannat-Ionen festgestellt.

Dr. P. W. Schenk, Frankfurt a. M. (gemeinsam mit Dr. H. Cordes): „Über das Schwefelmonoxyd.“

In einer elektrischen Entladung in Schwefeldioxyd entsteht Schwefelmonoxyd, das man aus der Entladungszone absaugen kann<sup>1)</sup>. Durch Zusatz von Schwefeldampf und Anwendung einer kondensierten Gleichstromentladung bei Drucken bis etwa 10 mm kann man reines SO gewinnen. Durch Elementaranalyse wird die Formel SO bestätigt. Ein im Ultravioletten zwischen 2500—3400 Å gelegenes Absorptionsspektrum des SO gestattet den Nachweis dieser Verbindung bis herab zu sehr kleinen Drucken. Bei Zimmertemperatur ist SO ein Gas, das sich in trockenen Gefäßen einige Tage lang hält. Bei Temperaturerhöhung auf  $100^\circ$  wird seine Zerfallsgeschwindigkeit so groß, daß in wenigen Minuten alles SO nach der Gleichung



zerfallen ist. Mit Sauerstoff reagiert SO bei Zimmertemperatur nicht. Erst ein elektrischer Funken bewirkt die Vereinigung. Mit Metallen wie Kupfer und Quecksilber reagiert es lebhaft. In flüssiger Luft wird SO zu einem orangefarbenen Körper kondensiert, der beim Verdampfen nur  $\text{SO}_2$  in den Gasraum abgibt. Es hinterbleibt schließlich elementarer Schwefel. Der orangefarbene Körper verhält sich gegen Alkalilauge wie das Anhydrid der Thioschwefelsäure. SO mit Alkali umgesetzt, ergibt Sulfoxylat bzw. Hyposulfit.

Die Kenntnis der wichtigsten Eigenschaften des Schwefelmonoxids gestattete den Nachweis dieser Verbindung auch bei einigen chemischen Reaktionen. So konnte nachgewiesen werden, daß die oberhalb  $180^\circ$  einsetzende Reaktion zwischen Thionylchlorid und molekularem Silber unter geeigneten Bedingungen SO liefert. Bei  $350^\circ$  geht diese Reaktion mit beträchtlicher Ausbeute vor sich. Ebenso liefert die einfache Verbrennung von Schwefel mit Sauerstoff, sofern man Schwefel im Überschuß hat, SO. Versuche, das SO aus festen Körpern oder aus Lösungen darzustellen, wie etwa durch Zersetzung von Hyposulfit oder Thiosulfat, oder bei Reaktionen, die gleichzeitig Wasserdampf liefern, wie die Umsetzung zwischen  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$ , schlagen fehl, da SO gegen geringe Wassermengen sehr empfindlich ist. —

#### Aussprache:

Ruff, Breslau, stellte bei der Aufbewahrung von  $\text{SF}_4$  und  $\text{S}_2\text{F}_2$  in Quarzglas die Bildung von  $\text{SiF}_4$  und Schwefeloxyden fest, die kondensiert und fraktioniert wurden. Sie waren frei von  $\text{SO}_2$  und lieferten mit Natronlauge eine Lösung, die so viel Jod verbrauchte, als ob sich etwa zwei Mol des Gases zu einem Mol Thiosulfat umgesetzt hätten. Das Molekulargewicht einer solchen Gasprobe entsprach vielleicht zufällig ziemlich genau 48. Ein orangefarbenes Kondensat wurde nicht beobachtet. — Henglein, Köln: In Leverkusen wurde versucht, aus Thionylchlorid und Alkalimetallen Schwefelmonoxyd herzustellen. Mit K tritt heftige Explosion ein. — Galle, München, betont die Unmöglichkeit, das Schwefelmonoxyd durch Fraktionierung zu reinigen. — Auf eine Frage von Roth, Braunschweig, erwidert Vortr., daß eine Mol-Gew.-Bestimmung durch Ermittlung der Gasdichte noch nicht erfolgt, aber in Angriff genommen ist. Daß es sich aber im Gaszustand um ein zweiatomiges Molekül handelt, dafür liegt ein Hinweis bereits in dem gezeigten Bandenspektrum vor, indem die Bandenfolge eine lineare Abnahme der Größe des Schwingungsquants aufweist.

Prof. Dr. W. A. Roth, Braunschweig, und Mitarbeiter: „Zur Thermochemie der dritten Gruppe des periodischen Systems.“

#### I. Aluminium.

a) Für die Bildungswärme des  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Korund) haben wir gefunden (bei  $20^\circ$ , konstantem Druck, die Gewichte auf das Vakuum reduziert)  $+393,0 \pm 0,4$  kcal; früher hatten wir in Übereinstimmung mit Berthelot  $+380,2$  kcal gefunden. Der große Unterschied erklärt sich dadurch, daß die früheren Verbrennungen in Tonschälchen ausgeführt waren, die durch das geschmolzene Metall angegriffen (teilweise reduziert)

<sup>1)</sup> Peter W. Schenk, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 211, 150 [1933].

wurden. Jetzt konnten wir Schälchen aus Sinterkorund verwenden. (Roth und A. Meichsner.)

b) Zur Messung der Umwandlungswärme von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in Korund wurde einerseits das metastabile Oxyd dadurch hoch erhitzt, daß wir es in der calorimetrischen Bombe mit Paraffinöl abbrannten. Das bei  $450^\circ$  hergestellte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $s = 3,294$ ) entwickelt  $4,2 \pm 0,2$  kcal beim Übergang in Korund. (Roth und A. Büchner.)

c) Die Bildungswärme des Aluminiumcarbids wird zu  $+63$  und zu  $+245$  kcal angegeben, d. h. die aus Gleichgewichten bei sehr hohen Temperaturen abgeleitete Zahl ist nur  $\frac{1}{4}$  der aus Verbrennungsversuchen abgeleiteten. Eigene Messungen (Oxydation in der Bombe) ergaben vorläufig etwa 100 kcal, ähnlich wie Baur und Brunner aus Gleichgewichten ableiteten (Roth und A. Meichsner). — Die Ionisierungswärme von  $\text{Al}' \rightarrow \text{Al}''$  ist  $+129,7$  kcal.

## II. Gallium.

d) Von Gallium wurde die Schmelzwärme neu bestimmt. Die Berechnung aus der Erstarrungswärme und aus dem Wärmeinhalt von flüssigem und festem Metall beim Schmelzpunkt (in unserem Fall  $+29,45^\circ$ ) ergab in vorzüglicher Übereinstimmung fast den gleichen Wert, den Berthelot angibt, obwohl wir wesentlich höhere spezifische Wärmen fanden als er. (Atomwärme des festen Metalls zwischen 0 und  $24^\circ$  6,3 statt Berthelots Zahl 5,4; die des flüssigen Metalls ist höher.) Die Schmelzwärme pro Grammatom ist 1,33, kcal. (Roth und Ingrid Meyer.)

## III. Indium.

e) Die Schmelzwärme des Indiums (Schmp.  $+155,5 \pm 0,5^\circ$ ) wurde erstmalig gemessen und dabei die Messung der spezifischen Wärme des festen Metalls durch Bunsen ziemlich gut bestätigt (6,67 statt 6,53 zwischen 0 und  $100^\circ$ ). Die Schmelzwärme pro Grammatom beträgt 0,793 kcal. Q/T zeigt in der Reihe Al, Ga, In, Tl keine Regelmäßigkeit. (Roth und Ingrid Meyer.)

### Aussprache:

Ruff, Breslau, ist der Meinung, daß die Berechnung von Reaktionswärmien aus beobachteten Dissoziationsdrucken zur Kontrolle der Zuverlässigkeit dieser Messung brauchbare Näherungswerte ergeben. — Hütting, Prag: Der Energiegehalt des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  kann möglicherweise Schwankungen unterliegen, da es nämlich, unterhalb  $400^\circ$  dargestellt, in vorwiegend amorphem Zustand entsteht. — Henglein, Köln. — Fricke, Greifswald.

Prof. Mil. Z. Jovitschitsch, Belgrad: „Die Umwandlung von Elementen mittels elektrischer Strahlen.“

Durch die Einwirkung elektrischer Strahlen — eine Art elektrodenloser Entladung — auf Kohlenwasserstoffe entstehen stets Produkte, deren Elementaranalysen nie auf 100 stimmen wollten. Dadurch entstand ein Defizitproblem, dessen eingehende Studierung schließlich zu solchen Resultaten führte, durch welche in den Strahlen eine Methode zur synthetischen Darstellung zuerst des Sauerstoffs und dann auch jener des Stickstoffs, Schwefels und Siliciums erkannt werden mußte.

Demzufolge dürfte die physikalische Auffassung von der Unbezwinglichkeit der Atome bzw. Kerne kaum ein absolutes Recht behalten, deren Zerstörung nur noch durch die bombardierende Wirkung mit den  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Strahlen und Protonen gelingen und so zur Verwandlung von Materien führen soll.

In bezug auf die Wirkungsweise der elektrischen Strahlen läßt sich vermutungsweise folgende Auffassung aussprechen: Ein Kohlenstoffatom mit seinen sechs und zwei Wasserstoffatomen mit ihren zwei positiven Kernladungen könnten darunter in energetische Kombination treten und so Anlaß zur Bildung eines neuen Grundstoffes mit acht Ladungen — des Sauerstoffs — geben. Die elektrische Energie der Strahlen würde hierbei eine Wirkung vernimmen, deren Angriffspunkt die elektrische Energie der Atomkerne selbst ist, wobei es direkt zur Assoziation der positiven Kernladungen käme. —

Prof. Mil. Z. Jovitschitsch, Belgrad: „Periodisches System vom physikalischen Standpunkte.“

Da das erste synthetische Element der Sauerstoff mit dem Atomgewicht 16 war und da die Differenz der Atomgewichte homologer Familien des periodischen Systems ebenfalls 16 oder ein Vielfaches dieser Zahl aufweist, so handelte es sich vor allem darum, diese letztere Gesetzmäßigkeit als solche und nicht etwa als eine eventuelle Zufälligkeit festzustellen. Nachdem ich mit chemischen Überlegungen damit fertig war, besprach ich das Problem mit einigen namhaften Physikern, die das periodische System als Folge einer „allgemeinen, einfachen“ Gesetzmäßigkeit des Kernaufbaues hinstellen möchten. Jene auffallenden Häufungsstellen für die Atomgewichtsdifferenzen,  $\Delta A$ , homologer Reihen, ausgedrückt in Mittelwerten  $\Delta A = 16,57, 46,3$  und  $87,8$ , versuchen sie mit drei Hauptprinzipien, deren sich die Natur im Bau von Elementen aus Protonen und Elektronen bedient, verständlich zu machen.

Abgesehen davon, daß dies reine Hypothese ist, daß damit keine Erklärung für die Existenz des Systems periodischer Wiederholungen homologer Reihen gegeben werden kann, muß man die Rechnung mit den Mittelwerten für  $\Delta A$  zurückstellen, da die Abweichung eines Elementes (von obigen Ziffern) nicht die Richtigkeit eines anderen stören und umgekehrt verbessern soll. Es kommen nur die Einzelwerte für  $\Delta A$  in Betracht, und diese stimmen ganz gut mit den theoretischen Werten, unter Zuhilfenahme von isotopen Elementen, überein.

Das vorliegende Problem gipfelt in der Frage: ob das natürliche, nur mit realen Dingen und Werten rechnende System den von Mendeleeff gegebenen und von mir vertretenen Sinn habe und ob das Hauptergebnis meiner Elektrosynthesen eine experimentelle Wirklichkeit ist. Wenn dies der Fall ist, so dürften sich jene in der synthetischen Darstellung von Elementen und diese bei dem periodischen System obwaltende Gesetzmäßigkeit auf eine und dieselbe Ursache zurückführen lassen. —

### Aussprache:

Roth, Braunschweig.

Prof. Dr. R. Fricke, Greifswald: „Wärmeinhalt und Gitterdurchbildung bei Zinkoxyden.“ (Nach Versuchen zusammen mit P. Ackermann.)

Aus rhombisch kristallisiertem Zinkhydroxyd wurden durch Entwässern bei Temperaturen von  $82$  bis  $600^\circ$  Zinkoxydpräparate hergestellt. Bei Messung der Lösungswärmen in Flußsäure zeigte sich, daß die Zinkoxyde einen um so höheren Wärmeinhalt hatten, bei je tieferer Temperatur sie dargestellt waren. So zeigte das bei  $82^\circ$  gewonnene Oxyd eine um 0,65 kcal größere molekulare Lösungswärme als das bei  $600^\circ$  erwachsene.

Eine quantitative Röntgenuntersuchung der verschiedenen Präparate ergab, daß die energiereicheren Oxyde geringere Linienintensitäten liefern und daß bei ihnen außerdem die Intensitäten nach höheren Ordnungen hin erheblich stärker abfallen, als bei den normalen, hoch erhitzten Oxyden. Beide Kriterien sprechen nach Hengstenberg und Mark für eine „Aufrauhung“ der Gitterebenen (Analogon zum Debye-Wallerschen Temperatureffekt), resp. für unvollkommene Gitterdurchbildung.

Linienverbreiterung konnte auf den Diagrammen der energiereicheren Oxyde auch bei Photometrierung 1:5 nicht nachgewiesen werden, ebenso keine Gitterweitung. Die Größe der Primärteilchen lag mikroskopisch überall um 0,001 mm.

Die Energieunterschiede sind damit ganz eindeutig auf Gitterfehler der bei niedriger Temperatur gewonnenen Oxyde zurückgeführt. —

### Aussprache:

Hütting, Prag, hat aus den Löslichkeitsdaten verschiedener Zinkoxyde in Ammoniak Unterschiede in der freien Energie bis zu 700 cal berechnet, also dieselbe Größenordnung, wie sie Vortr. für die Gesamtenergie findet. Es ist möglich, daß die pyknometrisch bestimmten Dichteunterschiede auf Fehlstellen im Gitter zurückzuführen sind. Die energetischen und röntgenspektroskopischen Untersuchungen des Vortr. können grundlegende Aufklärungen über das Wesen des aktiven Zustandes bringen. — Henglein, Köln: Die Zinkoxyde verhalten sich verschieden bei der Weißgummiherstellung; vielleicht gehen die vom Vortr. festgestellten Eigenschaften mit diesem Ver-

halten parallel. — Vortr.: Wenn sich bei sorgfältiger Nachprüfung unter Verwendung verschiedener, vor allein dipolfreier Pyknometerflüssigkeiten die geringeren Dichten der energiereicherem Oxyde des Zn bewahrheiten sollten, so läge erstmalig der Fall vor, daß die Röntgendichte nicht zuverlässig wäre, weil sie für die gestörten und ungestörten Gitter gleich ist. — Sacher, Düsseldorf.

Priv.-Doz. Dr. Ulrich Hofmann, Berlin: „Reaktionen an Graphit-Einkristallen.“ (Gemeinsam mit A. Frenzel und D. Wilm.)

An Graphit-Einkristallen (sechseckige Blättchen von etwa 2 mm Durchmesser und etwa  $\frac{1}{100}$  mm Dicke) wurde der Ablauf der Verbrennung in Sauerstoff bei  $700^\circ$  und der Aktivierung in Kohlendioxyd bei  $1000^\circ$  mikrophotographisch aufgenommen. Die Mikrophotographien zeigen einwandfrei, daß der Angriff der Oxydation nur in geringem Maße von den Schichtebenenrändern her, in starkem Maße aber senkrecht zu den Schichtebenen fortschreitet, so daß bei beiden Vorgängen sechseckige Ätzgruben entstehen, die sich schließlich zu sechseckigen Löchern vertiefen. Auch das Eindringen des Sauerstoffes bzw. Kohlendioxydes zwischen die Schichtebenen (L. Meyer) wird sichtbar. Die röntgenoptische Kristallformbestimmung gibt bei kleinsten Kohlenstoffkristallen (Aktivkohlen) einen analogen Verlauf. Im Vergleich zu der Steigerung der aktiven Eigenschaften bei der Aktivierung sind diese Änderungen der Einzelkristalle aber unbedeutend. Es kann vielmehr belegt werden, daß diese Steigerung auf der Auflösung der kristallinen Aggregate beruht.

Die ungewöhnlich starke Bindung der C-Atome aneinander in den Schichtebenen ermöglicht es, solche Graphit-Einkristalle von 2 mm Durchmesser ohne Zerkleinerung zu Graphitsäure-Einkristallen zu oxydieren, die einzelnen mehrere Quadratmillimeter großen monoatomaren Schichtebenen also unzerstört in selbständige Makromoleküle überzuführen. Dabei wird die Vergrößerung des Schichtebenenabstandes bei der Bildung und besonders bei der Quellung des Graphitsäure-Einkralls in Wasser deutlich sichtbar. Die bisher nur aus Debye-Aufnahmen ermittelte Struktur der Graphitsäure wird durch Drehkristallaufnahmen dieser Einkristalle bestätigt und festgelegt. Ein Graphitsäure-Einkristall kann durch Reduktion unter Verminderung des Schichtebenenabstandes wieder in den Graphit-Einkristall zurückgeführt werden. Der auffallenderweise kontinuierliche Übergang von Graphitsäure in Graphit wird also am Einkristall sichtbar bestätigt.

Auch die Quellung von Graphit zu blauem Graphit läßt sich an Einkristallen durchführen und wieder rückgängig machen.

Diese Einkristallreaktionen geben ein anschauliches Beispiel für topochemische Vorgänge. —

#### Aussprache:

Roth, Braunschweig: Die Graphiteinkristalle (aus Calcit oder Gneis) sind hochgepreßt, haben höheres spez. Gewicht und höhere Verbrennungswärme als gewöhnlicher Graphit. Es ist  $\alpha$ -Graphit, wie Temperkohle, die ja auch unter enormem Druck entstanden ist. — Ruff, Breslau, ist beim Arbeiten mit Graphit, gemeinsam mit Bretschneider, auf anderem Wege zu gleichen Folgerungen wie der Vortr. gekommen.

Prof. Dr. Fr. Hein, Leipzig: „Reaktionen des Silberpermanganats.“ (Nach Versuchen mit W. Daniel und H. Schramm.) .

Die von den Alkalipermanganaten geläufige hohe Reaktionsfähigkeit nimmt beim  $\text{AgMnO}_4$ , wie schon verschiedentlich beobachtet, besondere Ausmaße an. Wir untersuchten eingehender die bereits analytisch von uns ausgewertete Reaktion mit molekularem Wasserstoff, die über  $\text{AgMnO}_3$  zum  $\text{AgMnO}_2$  führt und in ihrer Geschwindigkeit durch die verschiedenen Ag-Salze charakteristisch beeinflußt werden kann.

Bemerkenswerterweise führt die Reduktion mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu einem in der Zusammensetzung verschiedenen, in der Gitterstruktur aber identischen Produkt, während der milde thermische Abbau auch dem Gitter nach abweichende Präparate liefert. Besonders eigenartig ist die Fähigkeit des  $\text{AgMnO}_4$ , Edelmetalle, insbesondere Silber, selbst zu korrodieren. Diese

beim Ag näher studierte Umsetzung verläuft u. a. je nach der Vorbehandlung des Metalles nach verschiedenen Richtungen und wird wesentlich durch topochemische Faktoren bestimmt. Die Reaktionsprodukte fallen dadurch auf, daß sie in pH-Gebieten  $\leq 7$  momentan disproportionieren, wobei für  $\text{pH} < 7 \text{ MnO}_4^-$ , für  $\text{pH} > 7 \text{ MnO}_4^-$  entsteht. —

#### Aussprache:

Menzel, Dresden, fragt, ob bei einer in Gebrauch befindlichen  $\text{H}_2$ -Absorptionspipette die ursprüngliche Versilberung des Kieselgels bereits vollständig durch Silberpermanganat oxydiert ist, und welches der schwarze Endbodenkörper in einer aufgebrauchten und sehr lange abgestandenen Pipettenfüllung ist. — Vortr. antwortet, daß die Versilberung des Kieselgels fast momentan mit der  $\text{AgMnO}_4$ -Lösung reagiert und daß der Bodenkörper einer verbrauchten Pipettenfüllung etwa der Zusammensetzung  $(\text{AgMnO}_3)_X$  entspricht, die aber mit Äther und Ausnützung der Füllung wechselt. — Auf Anfragen von Henglein, Köln, und Roth, Braunschweig, wird erwidert, daß die Reduktion sicher auch über  $\text{AgMnO}_2$  hinausgeht, aber die Reduktionsgeschwindigkeit für dieses Produkt bei gewöhnlicher Temperatur sehr gering ist; Silberperrhennat reagiert bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit molekularem Wasserstoff.

Dr. K. W. Fröhlich, Schwäb.-Gmünd: „Die elektrolytische Entfettung als Ursache für Fehler bei der galvanischen Oberflächenveredlung von Kupferlegierungen.“

Beim galvanischen Überziehen, beispielsweise Versilbern von Gegenständen aus Kupfer oder bestimmten Kupferlegierungen, tritt öfters eine eigentümliche Fehlererscheinung auf, aus Poren oder Wärzchen bestehend, die den Niederschlag streifenförmig oder in Nestern durchsetzen und die Erzeugung einer einwandfreien Politur unmöglich machen. Es wird gezeigt, daß diese Fehler dann in Erscheinung treten, wenn zwei Unstände gleichzeitig vorliegen:

1. das Grundmetall muß sauerstoff- oder phosphorhaltig sein;
2. die vor dem Galvanisierungsprozeß notwendige Entfettung muß nach der elektrolytischen Methode erzielt worden sein.

Kupfer und eine Reihe von Kupferlegierungen enthalten praktisch stets Sauerstoff. Häufig setzt man zu dessen Entfernung den Schmelzen Phosphorkupfer zu, so daß auf diese Weise leicht überschüssiger Phosphor in den Werkstoff gelangt. Letzterer liegt dann als Verbindung  $\text{Cu}_3\text{P}$  vor, während der Sauerstoff als  $\text{Cu}_2\text{O}$  gebunden ist.

Bei der elektrolytischen Entfettung, die wegen ihrer Gründlichkeit sehr häufig angewendet wird und bei der die betreffenden Gegenstände als Kathode in eine alkalische Lösung gehängt werden, wirkt auf die Metallfläche Wasserstoff in statu nascendi ein, und zwar reduzierend auf die an der Oberfläche liegenden Einschlüsse von  $\text{Cu}_3\text{P}$  bzw.  $\text{Cu}_2\text{O}$ , und vermag dabei eine gewisse Tiefenwirkung auszuüben; an den betreffenden Stellen hinterbleiben mit Kupferschwamm mehr oder weniger erfüllte Poren, die die ursprüngliche Gleichmäßigkeit der Metallfläche unterbrechen und die „Topographie“ des nachfolgend erzeugten Niederschlages entsprechend gestalten. Die Erscheinung läßt sich experimentell wiedergeben.

Weitere Versuche galten der Frage, inwiefern die Erscheinung von der angewendeten Spannung und Stromdichte sowie von der Konzentration des Grundmetalles an Sauerstoff bzw. Phosphor abhängig ist. Diese Abhängigkeit ist bei Sauerstoffgehalten enger umgrenzt als bei Phosphorgehalten; letztere können schon in der Größenordnung  $10^{-3}$  die Fehler verursachen.

Eine Zwischenbehandlung der Gegenstände in cyankalischen Lösungen vermag das Auftreten der Fehler unter bestimmten Bedingungen zu verhindern.

Die geschilderten Vorgänge werden durch Lichtbilder belegt. —

Dr. H. Lehrecke, Landskrona (Schweden): „Die modernen Methoden der Phosphorsäureherstellung, insbesondere auf nassem Wege.“

Die technische Herstellung von Phosphorsäure durch Aufschluß von Rohphosphaten mit Schwefelsäure hat auch heute

noch ihre Bedeutung beibehalten, wenn auch in dem letzten Jahrzehnt das Interesse für die Herstellung von Phosphorsäure auf thermischem Wege besonders lebhaft war. Die Entwicklung der Düngerindustrie in der Richtung der Herstellung kombinierter und hoch konzentrierter Düngemittel brachte die Notwendigkeit mit sich, die hierfür erforderliche Phosphorsäure in geeigneter Konzentration und billiger als bisher herzustellen. Diese Forderungen gaben der Entwicklung der Schwefelsäureaufschlußmethode in den letzten Jahren einen starken Anstoß und führten zum Verlassen der im großen Ausmaße angewandten Dekantationsmethode und zur Verwendung der Filtration für die Abtrennung der Phosphorsäure vom Calciumsulfat, da nur hierdurch die Erreichung höherer Phosphorsäurekonzentrationen und kleiner Anlagen mit hoher Leistung möglich war.

Dieser Entwicklungsweg hing ab von der Lösung der Aufgabe, die für die Filtration geeigneten Kristallformen des Calciumsulfates zu finden. Die im Jahre 1927 begonnenen Arbeiten von S. G. Nordengren führten zu der Erkenntnis, daß das Calciumsulfat-Semihydrat und der Anhydrit bessere Filtrationseigenschaften aufweisen als die wasserreichere Form des Dihydrates. Ein weiteres Ergebnis dieser Arbeiten war, daß man unter bestimmten Bedingungen der  $P_2O_5$ -Konzentration und der Aufschlußtemperatur die wasserarmen Formen des Calciumsulfates stabilisieren, d. h. widerstandsfähig gegen Wasseraufnahme beim Auswaschen machen kann. Die für die Bildung des instabilen und des stabilen Semihydrates gefundenen Funktionen zwischen Säurekonzentration und Temperatur und ihr graphischer Verlauf wurden mitgeteilt. Danach kann der Aufschluß bei hoher Konzentration in offenen Gefäßen vor sich gehen.

Erst die Auswertung dieser Erkenntnisse führte zur grundsätzlichen Lösung des Filtrationsverfahrens. Dieses brachte weiter die apparative Aufgabe mit sich, eine den Forderungen des Verfahrens angepaßte Filtrationseinrichtung zu finden. Eine solche neue Einrichtung wurde für das Nordengren-Verfahren konstruiert und im Bilde gezeigt.

Vortr. schilderte weiter die Verwendung des beim Schwefelsäureaufschluß anfallenden Calciumsulfates für verschiedene Zwecke und ging kurz auf die anderen nassen Methoden des Phosphataufschlusses ein. Zum Schluß wurde eine Reihe der wichtigsten wirtschaftlichen Zahlen für die Herstellung von Phosphorsäure mittels Schwefelsäure einerseits und auf thermischem Wege andererseits mitgeteilt. —

#### Aussprache:

Prof. D'Ans, Berlin: Aus dem zu etwa 230° geschätzten Umwandlungspunkt Gips → neues Hemihydrat würde nach der Phasenregel folgen, daß dieses Hemihydrat instabiler sein müßte als das altbekannte, für das Van 't Hoff den Umwandlungspunkt zu 107° bestimmt hat, was mit seinem Verhalten in Widerspruch steht. — Prof. W. I. Müller, Wien.

Dr. R. Klement, Frankfurt a. M.: „Die Zusammensetzung der anorganischen Knochen- und Zahnsubstanz.“

Aus Versuchen über die Löslichkeit der anorganischen Knochensubstanz<sup>1)</sup> folgt, daß das von A. Werner angenommene komplexe Calcium-phosphato-carbonat  $[Ca(Ca_3P_2O_8)_3]CO_3$  nicht im Knochen enthalten sein kann. Weiter wird aus diesen Versuchen geschlossen, daß Magnesium, Natrium und Kalium als Carbonat bzw. als Bicarbonate in der Knochensubstanz vorhanden sind. Berechnet man unter dieser Voraussetzung aus Analysenwerten die Zusammensetzung der anorganischen Knochensubstanz, so ergibt sich, daß sie in der Hauptsache aus einem basischen Calciumphosphat von der Zusammensetzung  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  besteht, und daß Calciumcarbonat nur in geringerer Menge vorhanden ist.

Nachdem von anderer Seite (Trömel, Schleede u. a.) gezeigt worden ist, daß bei der Fällung bzw. bei der Hydrolyse von Calciumphosphaten immer eine Verbindung von der Zusammensetzung des oben angeführten basischen Calciumphos-

<sup>1)</sup> Klement, Ztschr. physiol. Chem. 184, 132 [1929].

phats entsteht, die Hydroxylapatit genannt worden ist, sind von Trömel Röntgendiagramme von anorganischer Knochensubstanz von Mensch und Rind aufgenommen worden<sup>2)</sup>, aus denen sich mit Sicherheit ergibt, daß die anorganische Knochensubstanz aus Hydroxylapatit besteht. Auch das Röntgendiagramm der anorganischen Zahnsubstanz erweist sich mit dem des Hydroxylapatits identisch. Hiernach enthalten die Zähne zumindest nur ganz geringe Mengen Fluor<sup>3)</sup>, da sonst wenigstens im Schmelz das Diagramm des Fluorapatits auftreten müßte<sup>4)</sup>.

Durch Hydrolyse von sekundärem Calciumphosphat mit Tyrodelösung gelingt es, in vitro „künstliche“ anorganische Knochensubstanz darzustellen, die der natürlichen hinsichtlich des Gehaltes an Hydroxylapatit und an Calciumcarbonat fast völlig entspricht<sup>5)</sup>. Durch diesen Versuch wird die Annahme von Shear und Kramer<sup>6)</sup> bewiesen, nach der bei der Knochenbildung zuerst sekundäres Calciumphosphat auftritt. —

#### Aussprache:

Menzel, Dresden.

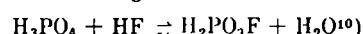
Priv.-Doz. Dr. Willy Lange, Berlin: „Fluorphosphorsäuren.“

Vortr. konnte in den letzten Jahren Verbindungen der drei theoretisch zu erwartenden Fluorosäuren des fünfwertigen Phosphors — der Difluorphosphorsäure  $H[PO_2F_2]$ , der Monofluorphosphorsäure  $H_2[PO_3F]$  und der komplexen Phosphorhexafluorwasserstoffsaure  $H[PF_6]$  — darstellen und einfache Methoden zu ihrer Gewinnung angeben.

Die Ammoniumsalze der beiden ersten Fluorosäuren werden durch Umsetzung von Phosphorpentoxid und Ammoniumfluorid nach



dargestellt. Das Difluorphosphat-Ion  $[PO_2F_2]^-$  gibt die Perchloratreaktionen, allerdings zum Teil nur in abgeschwächtem Maße<sup>7)</sup>. Auch kristallographisch sind Beziehungen zwischen Perchloraten und Difluorphosphate vorhanden, ohne daß aber Isomorphie nachzuweisen ist. Die Monofluorphosphorsäure  $H_2[PO_3F]$  zeigt in ganz ausgesprochenem Maße alle Reaktionen der Schwefelsäure<sup>8)</sup>. Dabei ist die Übereinstimmung in Zusammensetzung und Wasserlöslichkeit entsprechender Salze überraschend. Auch kristallographisch gleichen sich Sulfate und Monofluorphosphate weitgehend. Die Ester der Monofluorphosphorsäure sind recht beständig und sehr giftig<sup>9)</sup>. Phosphorsäure reagiert mit Fluorwasserstoff selbst bei Gegenwart größerer Wassermengen nach



Die beiden Reihen von Säuren, deren Verbindungen sich chemisch und kristallographisch wie Perchlorat oder wie Sulfat verhalten, sind — nach dem Periodischen System der Elemente geordnet — folgende:

- I).  $H[BF_4]$ , —,  $H[PO_2F_2]$ ,  $H[SO_3F]^{11)}$ ,  $H[ClO_4]$ .  
II).  $H_2[BeF_4]$ , —,  $H_2[PO_3F]$ ,  $H_2[SO_4]$ .

Die Zusammenhänge innerhalb jeder Reihe beruhen auf der gleichen Größe der Anionen-Zentralatome, auf deren gleicher Koord.-Zahl, weiter darauf, daß als Liganden nur die gleich großen Ionen O<sup>2-</sup> und F fungieren, und schließlich auf der gleichen Ladung der Anionen. Die Wertigkeit der Zentralatome ist gleichgültig, sie muß nur die größtmögliche sein, damit das Atom den erforderlichen geringen Durchmesser besitzt. Die Bindungsart der Liganden — durch Haupt- oder Nebenvalenz — ist ohne Belang.

<sup>1)</sup> Klement u. Trömel, Ztschr. physiol. Chem. 213, 263 [1932].

<sup>2)</sup> Vgl. S. Gabriel, ebenda 18, 281 [1894].

<sup>3)</sup> Vgl. Möller u. Trömel, Naturwiss. 21, 346 [1933].

<sup>4)</sup> Klement, Ztschr. physiol. Chem. 196, 140 [1931].

<sup>5)</sup> Journ. biol. Chemistry 79, 105 [1928].

<sup>6)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 786 [1929].

<sup>7)</sup> Ebenda 62, 793 [1929]. Nature 126, 916 [1930].

<sup>8)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 1598 [1932].

<sup>9)</sup> Ebenda 64, 2772 [1931].

<sup>10)</sup> Ebenda 60, 962 [1927].

Das Ammoniumsalz der Phosphorhexafluorwasserstoffsäure wird durch Umsetzung von Phosphorpentachlorid und Ammoniumfluorid nach



dargestellt<sup>1)</sup>. Das  $[\text{PF}_6]^-$ -Ion zeigt sämtliche Reaktionen der Perchlorsäure. Die Salze verhalten sich kristallographisch wie die entsprechenden Halogenide, ohne daß Isomorphie vorliegt<sup>2)</sup>. —

Dr. J. Fischer, Breslau: „Über eine einfache und leistungsfähige Ausführungsform von Membranmanometern.“

Membranmanometer sind in großer Zahl in der Literatur beschrieben. Die Anfertigung brauchbarer Membranen aus Glas oder Quarz, die zusammen mit der Kapsel durch Einfallenlassen einer dünnwandigen Kugel hergestellt werden, macht keine Schwierigkeiten; dagegen haben die verschiedenen Ablesevorrichtungen mehr oder weniger große Unvollkommenheiten.

Die zur Verfolgung der nur geringfügigen Membranbewegung meist verwendeten Hebelsysteme müssen — auch bei der Verwendung eines Lichtzeigers — sehr sorgfältig gelagert werden und sind gegen Temperaturschwankungen und Erschütterungen empfindlich.

Der neue Ablesemechanismus kann ebenfalls als ungleicharmiger Hebel angesehen werden, doch sind dabei die Drehlager durch dünne elastische Fäden (Glas bzw. Quarz) ersetzt, wodurch sich bei großer Empfindlichkeit ein überraschend einfacher Aufbau des ganzen Systems ergibt.

Die Herstellung bereitet bei einem Geschick im Glasblasen keine Schwierigkeiten und ist in kurzer Zeit ausgeführt. Quarz ist wegen seiner Freiheit von elastischen Nachwirkungen für vorliegenden Zweck ein ideales Material. Doch wurden auch mit Glas durchaus befriedigende Ergebnisse erzielt.

Die Empfindlichkeit kann durch Änderung der Dimensionen der Membrane leicht innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Ein ziemlich unempfindliches Exemplar (Membrandurchmesser 18 mm, Zeigerlänge 90 mm), das einer Druckdifferenz von 1 at standhielt, ergab bei Ablesung mit einer Fernrohrlupe (Vergr. 34×, Okularmikrometer 100 Teilstriche) für eine Druckdifferenz von 1 mm Hg-Quecksilbersäule einen Ausschlag von 1 Teilstrich.

Das Manometer besitzt eine gute Nullpunktsskonanz, eine temperaturunabhängige Empfindlichkeit und bei mäßigen Ausschlägen eine gradlinige Charakteristik. Trotzdem dürfte seine Bedeutung bei der Verwendung als Nullinstrument liegen.

Seine charakteristischen Eigenschaften — leichte Herstellbarkeit, geringes Eigenvolumen, kompendiöser Aufbau, Unempfindlichkeit gegen chemische und mechanische Einflüsse, Anwendbarkeit in einem großen Temperaturintervall — dürften es zu einem in vielen Fällen mit Vorteil zu verwendenden Druckmesser machen. —

Priv.-Doz. Dr. K. Gleu, Jena: „Persalpetrige Säure.“

Bei der Reaktion zwischen salpetriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung entsteht primär eine gelbe Färbung, die durch die Bildung von persalpetriger Säure bedingt ist. Diese ist in saurer Lösung nur wenige Sekunden lang beständig und lagert sich schnell in Salpetersäure um. Man kann sie aber verhältnismäßig haltbar und deshalb der Untersuchung zugänglich machen, wenn man sofort nach dem Ansäuern eines Gemisches aus Nitrit und Wasserstoffsuperoxyd Alkali im Überschuß zusetzt, wobei sich unter noch tieferer Gelbfärbung die Alkalipernitrite in wässriger Lösung bilden. Durch Titrationen läßt sich zeigen, daß in derartig hergestellten Alkalipernitritlösungen das Verhältnis von aktivem Sauerstoff zu vorhandenem Nitrit gleich 1 : 1 ist, so daß durch diese Untersuchungen eine weitere Stütze für die Formel  $\text{HNO}_2\text{O}$  geliefert wird. Die Ausbeute an Pernitrit beträgt bei Anwendung etwa einfacher molarer Lösungen ungefähr 50% der Theorie. —

<sup>1)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 1253 [1932].

<sup>2)</sup> Ebenda 63, 1058 [1930]. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 208, 387 [1932].

### III. Fachgruppe für organische Chemie.

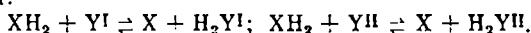
Vorsitzender: Prof. Dr. Pfeiffer, Bonn.

Sitzung am 8. Juni 1933 (63 Teilnehmer).

#### Wissenschaftliche Sitzung:

\* Geh. Rat Prof. Dr. O. Dimototh: „Beziehungen zwischen Affinität und Reaktionsgeschwindigkeit.“

Die Frage nach einem Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Affinität wird von den Thermodynamikern verneint, während Organiker vielfach von Reaktionsgeschwindigkeiten auf Affinitäten schließen. Um die Frage zu klären, wurden Versuche angestellt, bei denen Geschwindigkeitskonstante und freie Energie bei analogen chemischen Vorgängen in homogener Lösung gemessen wurden. Wesentlich ist, nur solche Vorgänge zu vergleichen, bei denen der Reaktionsweg derselbe ist und nicht Zwischenstufen, deren Bildungsaffinität mit der gemessenen Gesamtaffinität in keiner Beziehung steht, die Geschwindigkeit bestimmen. Die untersuchten Reaktionen waren umkehrbar, nach beiden Richtungen bimolekular und symmetrisch: Dehydrierungsvorgänge von dem allgemeinen Schema:



YI, YII usw. waren Chinone, deren Oxydationspotential, also deren Affinität zu Wasserstoff bestimmt wurde; als zu dehydrierende Verbindungen wurden Hydrazoverbindungen und Dihydropyridinabkömmlinge gewählt; auch im Sinne der Gleichung von rechts nach links wurde eine Azoverbindung durch Hydrochinone steigender Wasserstoffaffinität hydriert. Lösungsmittel war Eisessig, Temperatur 20°.

Es ergab sich eine Beziehung zwischen Potential und Geschwindigkeit:  $\log \frac{k_2}{k_1} = m(E_2 - E_1)$ . Die Werte von m bewegten sich um den Mittelwert  $m = 17$ .

Der Sinn dieser Beziehung ergibt sich, wenn man voraussetzt, daß bei analogen umkehrbaren Vorgängen das Anwachsen der Gleichgewichtskonstante K mit den Veränderungen der Geschwindigkeitskonstanten k und k' der Hin- und Rückreaktion in einem vernünftigen Zusammenhang steht. Bei völlig symmetrischen Vorgängen kann dieser nur darin bestehen, daß das Wachsen von K bedingt ist durch Wachsen der Werte von k und gleichwertiges Sinken der Werte von k', entsprechend der Gleichung:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{k_1'}{k_2'} = \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} = e^{-\frac{0.5(A_2 - A_1)}{RT}}$$

wobei K<sub>1</sub> und K<sub>2</sub> die Gleichgewichtskonstanten, k<sub>2</sub> und k<sub>1</sub> die Geschwindigkeitskonstanten der Hinreaktion, k<sub>1'</sub> und k<sub>2'</sub> die Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktion und A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> die maximalen Arbeiten der beiden zu vergleichenden Vorgänge bedeuten.

Setzt man für A das Normalpotential E ein und für T die Versuchstemperatur 293, so ergibt sich  $\frac{k_2}{k_1} = 17.2(E_2 - E_1)$ , in guter Übereinstimmung mit den Versuchen.

Ist für die Reaktion eines Stoffes YI mit XH<sub>2</sub> die Aktivierungswärme q<sub>1</sub>, also  $k_1 = ae^{-\frac{q_1}{RT}}$ , so gilt für den Stoff YII, dessen Affinität um A<sub>2</sub> - A<sub>1</sub> größer ist:  $k_2 = ae^{-\frac{q_1}{RT} \cdot 0.5(A_2 - A_1)}$ . Es ist dies ein Grenzgesetz, geltend für Stoffe einer „dynamisch homologen Reihe“, die sich durch gar nichts voneinander unterscheiden sollen als durch die Affinität zu dem betreffenden Reagens. Reale Stoffe einer Körperfklasse werden nie ideal „dynamisch homolog“ sein. Es gibt aber, wie die Versuche zeigen, Reihen, deren kinetisches Verhalten durch dieses Grenzgesetz mit guter Annäherung beschrieben werden kann.

\* Anmerkung: Die mit einem Stern \* versehenen Vorträge wurden in einer besonderen Reihe „Zusammenfassende Fachvorträge“ im Großen Huttensaal gehalten; vgl. dazu die Ausführungen Prof. Rassows auf S. 359.