

Fortschritte der anorganischen Chemie 1930 bis 1933.

Teil II. Systematische (messende) Untersuchungen.¹⁾

Von Prof. Dr. WILHELM KLEMM.

(Eingeg. 11. Januar 1934.)

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Danzig-Langfuhr.

Inhalt: Teil II: Systematische (messende) Untersuchungen. A. Gleichgewichte: 1. Heterogene Systeme: a) Thermische Analyse, b) Tensimetrische Analyse. 2. Homogene Systeme. 3. Verschiedenes. B. Die Eigenschaften der Verbindungen: 1. Beugung von Röntgen- und Elektronenstrahlen. 2. Dipolmessungen. 3. Raman-Effekt und Ultrarotspektrum. 4. Magnetochemie. C. Allgemeine Ergebnisse: 1. Komplexverbindungen. 2. Übergänge zwischen den Bindungsarten. 3. Aufbau der Atomkerne.

II. Systematische (messende) Untersuchungen.

Zwar hat die präparative anorganische Chemie, wie im Teil I gezeigt wurde, in den letzten Jahren sehr wichtige Ergebnisse erzielt; die Aufgaben liegen aber doch heute weniger darin, neue Stoffe und Stoffklassen zu finden, also unsere Erkenntnisse zu verbreitern, als vielmehr darin, sie zu vertiefen. Es gilt vor allem, die Eigenschaften der Verbindungen zu studieren, durch Vergleich Gesetzmäßigkeiten zu finden, ihre Ursachen zu erkennen und so zu neuer, vertiefter Einsicht über den stofflichen Aufbau zu gelangen. Dabei gilt es zunächst oft nur, rein experimentell falsche Angaben zu berichtigen. Ferner müssen unzählige Messungen durchgeführt werden, wofür die Methoden im Prinzip bekannt sind, die Anwendung auf irgendeinen Spezialfall aber oft wegen des Ausschlusses von Luft und Feuchtigkeit, der Wahl eines geeigneten Gefäßmaterials usw. eine schwierige Sonderaufgabe darstellt.

Eine recht große Schwierigkeit, die immer wieder betont werden muß, liegt darin, daß die schulmäßigen Begriffe vielfach nicht mehr ausreichen. Man braucht dabei gar nicht weit zu gehen; mehr oder weniger werden davon alle sogenannten „Grundgesetze“ der Chemie betroffen. Schon der Begriff „reiner Stoff“ bereitet Schwierigkeiten. Man wird ohne Zweifel geneigt sein, Wasserstoff als einen solchen anzusprechen. Aber wie soll man das Auftreten von ortho- und para-Wasserstoff berücksichtigen? Ein und dieselbe Probe von Wasserstoffgas kann ja je nach der Vorbehandlung ganz verschiedene Eigenschaften haben. Dabei braucht man noch gar nicht zu berücksichtigen, daß auch das Mengenverhältnis der Isotopen verschieden sein kann. Und das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen? Gewiß, in den weitaus meisten Fällen gilt es innerhalb der Grenzen der Prüfungsmöglichkeit. Aber vielfach, insbesondere bei den metallischen Verbindungen²⁾, gilt es auch nicht. Schon bei ganz einfachen Stoffen, z. B. beim FeS, ist gar keine Rede davon, daß sich der Stoff mit genau stöchiometrischer Zusammensetzung irgendwie charakteristisch von Präparaten mit etwas mehr Metall oder etwas mehr Schwefel unterscheidet; die Ausdrucksweise, FeS sei die „reine“, d. h. die der idealen Gitterbesetzung entsprechende Verbindung, und sie könne nun Fe bzw. S lösen, verschleiert eigentlich den wahren Tatbestand. Das ist von den Forschern, die sich mit intermetallischen Verbindungen beschäftigen, durchaus erkannt worden; der Begriff „Verbindung“ verliert hier mehr oder weniger seinen Sinn. Man bezeichnet jetzt Gebiete gleichen Gitterbaues, aber verschiedener

Zusammensetzung nicht mehr wie früher als feste Lösungen — man kann ja experimentell gar nicht angeben, welches das reine Lösungsmittel ist —, sondern man spricht von „Phasen“. In der Regel gibt man an, welche Zusammensetzung der idealen Besetzung des im Einzelfall vorliegenden Gitters entsprechen würde. Dabei ist es durchaus möglich, daß das Existenzgebiet der Phase diese Zusammensetzung gar nicht einschließt. Ein solcher Fall liegt z. B. beim FeO vor. Früher hätte niemand daran gezweifelt, daß es bei hinreichender Sorgfalt möglich sein müsse, diese Verbindung in der richtigen Zusammensetzung darzustellen, um so mehr als Kochsalzgitter vorliegt; in Wirklichkeit ist das FeO bei Zimmertemperatur gar nicht, bei höheren Temperaturen nach Untersuchungen von R. Schenck und Th. Dingmann³⁾ nur bei einem — je nach der Temperatur innerhalb verschiedener Grenzen liegenden — Sauerstoffüberschuß stabil. Daß schließlich mit der Anwendung des „Wertigkeits“-Begriffes, auf dem sich ja das ganze stolze Gebäude der organischen Chemie aufbaut, heute die größten Schwierigkeiten verbunden sind, hat u. a. H. Remy in seinem Lehrbuch der anorganischen Chemie (Bd. I, S. 13) in sehr klarer Weise auseinandergesetzt. Trotzdem wird man natürlich — insbesondere im Anfängerunterricht — auf alle diese Grundbegriffe nicht verzichten können, nur muß man sich klar sein, daß sie für eine eingehende Behandlung nicht ausreichen.

A. Gleichgewichte.

Die Durchführung der genannten Aufgaben der anorganischen Chemie erfordert vor allem die Feststellung, welche Verbindungen überhaupt existieren, und ferner, unter welchen Bedingungen sie stabil sind. Die Tendenz geht dahin, derartige Feststellungen an heterogenen Systemen zu treffen und nicht, wie früher meist üblich, in wäßrigen Lösungen, bei denen die Verhältnisse fast immer viel komplizierter liegen.

1. **Heterogene Systeme.** Die hier in Frage kommenden Untersuchungsmethoden sind zunächst die klassischen der Phasenlehre: thermische und tensimetrische Analyse. Beide ergänzen sich in ihrem Anwendungsbereich: die erstere setzt voraus, daß der Dampfdruck beim Schmelzpunkt nicht allzu groß ist; die letztere verlangt gerade, daß der Partialdruck eines Teilnehmers des Systems schon bei Temperaturen meßbar ist, bei denen der Bodenkörper noch fest ist. Alle Angaben über die Existenz oder Nichtexistenz einer Verbindung gelten natürlich — was nicht immer scharf genug betont wird — nur für die Temperaturgebiete, die wirklich untersucht sind. Eine Variation der Temperatur ist für ein Gebiet bestimmter Zusammensetzung bei der tensimetrischen Analyse meist nur innerhalb enger Grenzen möglich. Bei

¹⁾ Teil I vgl. diese Ztschr. 47, 17 [1934].²⁾ Vgl. dazu die ausgezeichnete Zusammenfassung von A. Westgren, diese Ztschr. 45, 33 [1932].³⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 166, 144 [1927].

der thermischen Analyse läßt sich die Temperatur genügend variieren, so daß auch die Umsetzungen im festen Zustande erfaßt werden können, wenn sie schnell genug erfolgen; leider ist das bei tiefen Temperaturen meist nicht der Fall. Als ein nützliches Hilfsmittel für diese Fälle schlagen *G. Grube* und *J. Hille*⁴⁾ für metallische Systeme die Untersuchung des elektrischen Leitvermögens vor. Dieses zeigt in Mischkristallreihen bei den Konzentrationen, bei denen Verbindungen vorliegen, spitze Maxima. Da die Proben vor der Bestimmung der Leitfähigkeit bei einer bestimmten Temperatur beliebig lange getempert werden können, kann man so auch langsam verlaufende Umwandlungen erfassen.

Der bedeutendste Fortschritt für die Aufklärung von Zustandsdiagrammen liegt in der Anwendung der Röntgenographie. Man muß heute jede Untersuchung, möge es sich um eine mehr präparative Arbeit oder um thermische oder tensimetrische Analysen handeln, bei der die wichtigsten Präparate nicht mindestens durch *Debye*-Aufnahmen charakterisiert sind, als unvollständig bezeichnen. So kann z. B. die schöne und umfassende Untersuchung von *L. Wöhler*, *K. Ewald* und *H. G. Krall*⁵⁾ über die Sulfide, Selenide und Telluride der Platinmetalle nur als eine — wenn auch sehr wertvolle! — Vorarbeit angesehen werden, nicht aber als eine endgültige Klärung der Verhältnisse, da die Beweisführung dafür, daß die einzelnen Präparate wirklich Verbindungen darstellen, in vielen Fällen nicht ausreicht.

a) *Thermische Analyse*. Die thermische Analyse ist in der Berichtszeit vor allem nach der Richtung hoher und höchster Temperaturen — über 2500° — weiterentwickelt worden. Besonders zu nennen sind hier Untersuchungen von *H. v. Wartenberg* und von *O. Ruff* und ihren Mitarbeitern. Zur Messung dieser Temperaturen kommen natürlich nur optische Methoden in Frage. Die Erzeugung der Temperaturen erfolgte bei beiden Autoren durch geeignet konstruierte Gebläseflammen. Dabei muß dafür Sorge getragen werden, daß man wirklich die Bedingungen des schwarzen Körpers realisiert und daß z. B. die Rauchgase der Flammen die optische Beobachtung nicht fälschen; ferner muß wegen der Verdampfungsverluste die Bestimmung der Zusammensetzung nach der Messung erfolgen, und schließlich dürfen die Substanzen nicht mit dem Trägermaterial reagieren. *v. Wartenberg*⁶⁾ ging so vor, daß er kleine, rechtwinklig gebogene Stäbchen an ein Zirkondioxydstäbchen anheftete und nun einmal das Geradebiegen (Schmelzbeginn; eutektische Temperatur) und ferner das Schmelzen der Spitze (Beendigung des Schmelzens) beobachtete. Dieses äußerst einfache Verfahren kann nur eine allererste Übersicht geben; aber es gestattet, eine sehr große Anzahl von Systemen erstmalig zu untersuchen, so daß für spätere eingehendere Arbeiten sehr wertvolle Vorergebnisse vorliegen. Leider haben sich, was für die Praxis sehr wichtig gewesen wäre, besonders hochschmelzende Verbindungen nicht ergeben.

Die Arbeiten von *Ruff* u. Mitarbeitern⁷⁾ sind durch die Anwendung der verschiedenartigsten Untersuchungsmethoden gekennzeichnet. Insbesondere wurden in sehr starkem Maße röntgenographische Beobachtungen herangezogen, vor allem auch bei höheren Temperaturen. *Ruff* und *Ebert* sind so in der Lage gewesen, die keramisch sehr wichtige Polymorphie des ZrO_2 und ihre Beeinflussung durch Zusätze vollständig aufzuklären. Die

Untersuchungen umfassen nicht ein so großes Gebiet wie die von *v. Wartenberg*, sind aber wesentlich eingehender.

Schließlich sei noch auf die intensive Bearbeitung hingewiesen, die das System Kalk — Phosphorsäure erfahren hat⁸⁾. Eine besondere Bedeutung kommt in diesem System, wie *Trömel* und *Schleede* zeigen konnten, dem „Hydroxyl-Apatit“ $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ zu. Zum Beispiel bildet sich dieser — nicht $Ca_3(PO_4)_2$ — bei der Fällung von Calciumsalzlösungen mit löslichen Phosphaten und Ammoniak; beim Glühen bleibt er unverändert und gibt nicht, wie man vielleicht erwarten würde, Wasser ab. Ein Eingehen auf Einzelheiten ist hier leider nicht möglich.

Bei tiefschmelzenden Substanzen bereitet die Bestimmung der thermischen Diagramme durch Abkühlungskurven unter zeitlicher Verfolgung der Temperatur oft Schwierigkeiten, weil die Gemische amorph erstarren; es empfiehlt sich dann, die Schmelzerscheinungen direkt zu beobachten⁹⁾.

b) *Tensimetrische Analyse*. Der klassische Anwendungsbereich der tensimetrischen Analyse ist das Gebiet der Hydrate und Ammoniakate, d. h. also solcher Systeme, bei denen die flüchtige Komponente bei den zur Messung geeigneten Drucken bei Zimmertemperatur gasförmig ist. Die Übertragung auf Oxyde, Thiohydrate, Phosphoniakate usw. macht keine grundsätzlichen Schwierigkeiten; auch hier bewähren sich dem *Hüttigschen* Tensieudimeter nachgebildete Apparaturen. Anders ist es mit solchen Systemen, bei denen die leicht flüchtige Komponente erst bei höheren Temperaturen einen nennenswerten Dampfdruck besitzt. Hier muß die ganze Apparatur geheizt werden: zur Druckmessung kommt in erster Linie das *Bodensteinsche* Quarzspiralanometer in Frage, das meist als Nullinstrument benutzt wird. Die Schwierigkeit liegt hier besonders darin, ein geeignetes „Ventil“ zu konstruieren, um Fremdtensionen zu entfernen, und vor allem, um zur Änderung der Zusammensetzung des Bodenkörpers dem System einen Teil der flüchtigen Komponente zu entziehen. Eine für Sulfide und Phosphide sehr geeignete Einrichtung schuf *R. Juza*¹⁰⁾: an die Apparatur ist eine sehr enge Kapillare angesetzt, die sowohl gekühlt wie auch geheizt werden kann. Beim Kühlen kondensiert sich eine minimale Menge Schwefel bzw. Phosphor in der Kapillare und verschließt so die Apparatur, so daß man die Druckbestimmung vornehmen kann; beim Erhitzen schmilzt der Kapillareninhalt, und man kann evtl. vorhandene Fremdtension bzw. eine geeignete Menge Schwefel bzw. Phosphor abpumpen. *W. Biltz* und *R. Juza* haben so in zahlreichen Arbeiten Sulfide von Edelmetallen untersucht; da diese Arbeitsreihe noch nicht abgeschlossen ist, sei von einer zusammenhängenden Besprechung abgesehen. Hingewiesen sei nur darauf, daß Edelmetalle, wie Platin, sich in den Sulfiden garnicht besonders „edel“ verhalten wie etwa gegen Sauerstoff oder die Halogene, sondern sich mit Schwefel mit sehr großer Affinität verbinden, so daß oft erst bei 1000° oder noch höher meßbare Drucke auftreten. Besonders erfolgreich erwies sich die Methode im Verein mit magnetischen, röntgenographischen und Dichtemessungen zur Aufklärung des Systems Eisen—Schwefel, das erstaunlicherweise bisher noch nicht völlig geklärt war, jetzt aber im

⁸⁾ Vgl. darüber z. B. *M. A. Bredig*, *H. H. Franck* u. *H. Földner*, Ztschr. Elektrochem. 39, 959 [1933].

⁹⁾ Vgl. z. B. die Literaturzusammenstellung bei *L. Klemm*, *W. Klemm* u. *G. Schiemann*, Ztschr. physikal. Chem. (A) 165, 383/85 [1933].

¹⁰⁾ Vgl. *W. Biltz* u. *R. Juza*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 190, 164 [1930].

⁴⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 194, 179 [1930].

⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 1638 [1933].

⁶⁾ Letzte Mitteilung Ztschr. anorgan. allg. Chem. 208, 380 [1932].

⁷⁾ Letzte Mitteilung ebenda 213, 333 [1933].

Bereich FeS_2 (Pyrit) bis FeS (Troilit) in allen Einzelheiten bekannt ist¹¹⁾. Ebenso konnte die Aufnahme von Schwefel durch Kohle weitgehend geklärt werden¹²⁾.

Auch bei der Untersuchung der Phosphide von *W. Biltz* und *H. Haraldsen*¹³⁾ bewährte sich das Verfahren aufs beste. An Stelle der zahlreichen Phosphor-„Verbindungen“, die bei den Metallen Kupfer, Silber und Gold in der Literatur beschrieben sind, ist jetzt eine geringe Anzahl getreten, deren Existenz phasentheoretisch und röntgenographisch bewiesen ist. Außer Cu_3P , Ag_3P , AgP_2 und Au_2P_3 gibt es keine weiteren stabilen Verbindungen, alle übrigen sind zu streichen. Auch hier liegen die Affinitätsverhältnisse anders, als es der „Edelkeit“ der Metalle entspricht. Zwar zeigt das unedelste Metall, das Kupfer, die größte Affinität zum Phosphor, aber das Goldphosphid ist wesentlich beständiger als die Silberphosphide. Ohne Zweifel ist durch diese Erweiterung der Methode für die Untersuchung derartiger Systeme ein wesentlicher Fortschritt erzielt.

Man kann zur tensimetrischen Untersuchung aber nicht nur solche Fälle heranziehen, in denen eine Komponente flüchtig ist, man kann darüber hinaus auch die Verschiebung von Gasgleichgewichten messen. Zum Beispiel verschiebt sich das Gleichgewicht $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$, wenn der Kohlenstoff chemisch gebunden wird. Auf diese Weise haben *R. Schenck*¹⁴⁾ und Mitarbeiter eine große Anzahl von technisch wichtigen Metall-Kohlenstoff-Systemen untersucht. Auch das *Boudouard*-Gleichgewicht $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ kann man hierfür heranziehen.

Für die Untersuchung der Beständigkeit von Oxyden ist vielfach, insbesondere durch *L. Wöhler* und Mitarb., das Wassergleichgewicht herangezogen worden. Soweit es sich dabei um unedle Oxyde handelt, ergeben sich Werte, die mit thermochemischen Bestimmungen befriedigend übereinstimmen; bei edlen Oxyden ($Q < 100 \text{ kcal}$) erhält man aber ganz falsche Werte. Auf diese Schwierigkeit haben erstmalig *W. Biltz* und *H. Müller*¹⁵⁾ hingewiesen, ohne jedoch eine befriedigende Erklärung geben zu können.

Eine für diese Fragen sehr wesentliche Beobachtung verdankt man *Ph. Emmett* und *J. F. Schultz*¹⁶⁾. Diese Autoren fanden bei verschiedenen Systemen große Unterschiede zwischen dynamisch und statisch bestimmten Werten. Eine Erklärung ergab sich dadurch, daß bei den statischen Versuchen infolge thermischer Diffusion die Zusammensetzung der Gasphase in der Apparatur nicht gleichmäßig ist; das schwerere Gas verschiebt sich mehr nach dem kalten, das leichtere nach dem heißen Teile. Die Zusammensetzung des Gases in der heißen Zone entspricht den dynamisch gemessenen, mit den thermochemischen Daten übereinstimmenden Werten, die der kalten Zone dagegen nicht. Nun haben die amerikanischen Autoren zwar typisch edle Oxyde nicht untersucht, sondern nur Fe-, Co- und Ni-Oxyde. Es scheint aber zur Erklärung der Anomalien bei den edlen Oxyden dringend erforderlich, noch einmal neue, insbesondere dynamische Versuche unter Berücksichtigung des Befundes von *Emmett* und *Schultz* durchzuführen.

¹¹⁾ *R. Juza* u. *W. Biltz*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 205, 273 [1932].

¹²⁾ *R. Juza* u. *W. Blanke*, ebenda 210, 81 [1933].

¹³⁾ *H. Haraldsen* u. *W. Biltz*, Ztschr. Elektrochem. 37, 502 [1931]. *H. Haraldsen*, Osloer Academie-Ber., Math. nat. Kl. 1932, Nr. 9.

¹⁴⁾ Vgl. z. B. *R. Schenck*, *F. Kurzen* u. *H. Wesselkock*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 203, 159 [1931].

¹⁵⁾ Ebenda 163, 285 [1927].

¹⁶⁾ Vgl. z. B. Journ. Amer. chem. Soc. 54, 3780 [1932]; 55, 1376 [1933].

2. Homogene Systeme. Hier sind zu unterscheiden: Untersuchungen an Schmelzen bei hohen und an Lösungen bei tiefen Temperaturen. Gleichgewichte in Schmelzen vom Typus $\text{Pb} + \text{SnCl}_2 \rightleftharpoons \text{PbCl}_2 + \text{Sn}$ sind von *R. Lorenz* und seinen Schülern in großer Zahl gemessen worden. Die Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß hier das ideale Massenwirkungsgesetz nicht anwendbar ist, sondern daß ein erweitertes Massenwirkungsgesetz benutzt werden muß. Die erneute Bearbeitung bereits von *Lorenz* untersuchter Systeme durch *F. Körber* und *W. Oelsen*¹⁷⁾ zeigte nun, daß die Ergebnisse von *Lorenz* irrtümlich, und zwar dadurch vorgetäuscht sind, daß nicht hinreichend schnell abgeschreckt wurde. Sorgt man für genügend rasche Abschreckung, so erweist sich das ideale Massenwirkungsgesetz als erfüllt. Außerdem findet man dann die der Reaktionswärme entsprechende Temperaturabhängigkeit, während nach den Versuchen von *Lorenz* der Einfluß der Temperatur von untergeordneter Bedeutung erschien. Schon sehr viel früher hatte *K. Jellinek* mit Mitarb.¹⁸⁾ aus Verdrängungsgleichgewichten unedler Metalle aus Halogenidschmelzen auf die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes in Schmelzen geschlossen. Zu demselben Schluß waren *G. Tammann* und *W. Oelsen*¹⁹⁾ bei einer Bearbeitung der Literaturangaben über Schlacken gekommen. Auch neuere Arbeiten von *W. Jander*, *Rinck* und *Krings* ergaben das gleiche.

Während man bisher bei derartigen Schmelzgleichgewichten nur das Metall variierte, hat neuerdings *K. Jellinek* mit Mitarb.²⁰⁾ Metallloid-Verdrängungsgleichgewichte vom Typus $\text{Cl}_2 + 2\text{AgBr} \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2\text{AgCl}$ untersucht und gefunden, daß das einfache Massenwirkungsgesetz auch hier anwendbar ist. Die Versuche führten ferner zu dem merkwürdigen Ergebnis, daß in den Schmelzen der Silber- und Kalium-Halogenid-Mischungen Cl_2^{2-} - bzw. Br_2^{2-} -, bei den Bleihalogeniden sogar Cl_4^{4-} - und Br_4^{4-} -Ionen anzunehmen sind. Eine Bestätigung dieses auffälligen Befundes auf anderem Wege wird abzuwarten sein.

Natürlich nehmen die Untersuchungen in wäßrigen Lösungen noch immer einen sehr breiten Raum ein. Eine Besprechung auch nur der wichtigsten Arbeiten würde den Rahmen dieses Berichtes überschreiten; es kann daher nur sehr wenig hervorgehoben werden. *G. Jander* hat mit Mitarbeitern eingehend das Verhalten gelöster amphoterer Oxydhydrate studiert, wobei neben optischen, präparativen und analytischen Untersuchungen insbesondere die Bestimmung der Molekülgröße aus dem Diffusionsvermögen herangezogen wurde. Von den Ergebnissen sei etwas eingehender über eine Untersuchung über die Perjod-Wolframsäure berichtet²¹⁾. Derartige Heteropolysäuren, die ja in verschiedenster Richtung von Bedeutung sind, pflegte man bisher im Unterricht nach der bekannten Systematik von *Miolati* und *Rosenheim* zu behandeln, die dieses ganze komplizierte Gebiet mit Hilfe weniger, auf der *Wernerschen* Koordinationslehre basierender Annahmen darzustellen gestattet. Nun sind allerdings schon mehrfach Bedenken gegen dieses Formulierungssystem erhoben worden (*Prandtl*, *Pauling*, *Ephraim*). Z. B. formuliert *L. Pauling*²²⁾ auf Grund kristallchemischer Über-

¹⁷⁾ Ztschr. Elektrochem. 38, 557 [1932].

¹⁸⁾ Vgl. z. B. *K. Jellinek* u. *G. Tomoff*, Ztschr. physikal. Chem. 111, 234 [1924].

¹⁹⁾ Arch. Eisenhüttenwesen 5, 75 [1931].

²⁰⁾ Vgl. z. B. *K. Jellinek* u. *H. Weberbauer*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 212, 337 [1933].

²¹⁾ *G. Jander* u. *H. Witzmann*, ebenda 214, 145 [1933].

²²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2368 [1929].

legungen wohl die Verbindungen der Sechser-Reihe, z. B. $H_5[J(VO_4)_6]$ wie *Miolati* und *Rosenheim*, nicht aber die der Zwölfer-Klasse; hier schreibt er statt $H_7[As(Mo_2O_7)_6] \cdot aq.$ $H_3[AsO_4 \cdot Mo_{12}O_{18}(OH)_{36}]$. Nach den Formeln von *Miolati* und *Rosenheim* hätte man erwarten müssen, daß bei Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration zunächst ein Übergang etwa von WO_4^{2-} in $W_2O_7^{2-}$ erfolgt, da ja dem Rest der Pyrosäure eine besondere Bedeutung zukommen soll. Tatsächlich erfolgt aber ein direkter Übergang zur Hexawolframsäure gemäß $6WO_4^{2-} + 7H^+ \rightleftharpoons (HW_6O_{21})^{5-} + 3H_2O$, ohne daß $W_2O_7^{2-}$ als beständige Zwischenstufe auftritt. Dabei ist es ganz gleichgültig, ob die Lösung eine Säure enthält, die zu einer Heteropolysäure führt — also z. B. Arsensäure — oder nicht. *Jander* meint daher, daß man die Konstitution der Heteropolysäuren auf die Isopolysäuren zurückführen müsse, nicht umgekehrt, und daß das dringendste Problem darin bestehe, erst einmal die Konstitution der Isopolysäuren aufzuklären, wozu allerdings chemische Methoden allein nicht ausreichen dürften.

Diffusionsmessungen, die sich bei den *Janderschen* Untersuchungen als so nützlich erwiesen haben, erfordern viel Zeit. Man kann die Molekulargröße gelöster Stoffe viel schneller durch Bestimmung der Dialysengeschwindigkeit bestimmen. Auf diesem Wege haben *H. und W. Britzinger*²³⁾ die Angaben von *Jander* bestätigen können und außerdem sehr aufschlußreiche Untersuchungen über die Alterung von molekular-dispers gelöster Kiesel- und Titansäure, über den enzymatischen Stärkeabbau und anderes durchgeführt.

Es ist allgemein bekannt, daß viele Salzlösungen (z. B. Zinksalze) sauer reagieren; man pflegte dies als Folge der Hydrolyse anzusehen. Diese Erklärung reicht jedoch nicht aus; vielmehr sind nach Arbeiten der *Meerweinschen Schule*²⁴⁾ Komplexbildungen die Ursache für die saure Reaktion. So bildet sich z. B. aus $ZnCl_2$ mit wenig Wasser die starke Oxsäure $[Cl_2Zn(OH)_2]H_2$, erst mit viel Wasser entsteht dann das polare Aquosalz $[Zn(H_2O)_4]Cl_2$. Derartige Aquosäuren kennt man beim Platin schon längst; es ist das Verdienst von *Meerwein* und seinen Mitarbeitern, nachgewiesen zu haben, daß es sich dabei nicht um eine spezielle Eigentümlichkeit des Platins und verwandter Elemente, sondern um eine ganz allgemeine Erscheinung handelt. Diese Fähigkeit der Metallhalogenide zur Bildung von Aquosäuren ist um so größer, je höher die Ionisierungsspannung des Metallatoms und je geringer die Elektronenaffinität des Halogenatoms ist. Seltener sind die entsprechenden Aquobasen; hier sind vor allem Fluoride stark basischer Elemente, wie z. B. CsF , zu nennen.

Eine besonders intensive Bearbeitung haben die nicht wäßrigen Lösungen erfahren. Eine sehr klare Zusammenfassung über die hier erzielten Ergebnisse findet sich bei *H. Ulich*²⁵⁾. *Ulich* unterscheidet echte Elektrolyte, die auch im reinen Zustand aus Ionen aufgebaut sind (z. B. $NaCl$) und potentielle Elektrolyte, die erst besonderer Lösungsmittel oder Zusätze bedürfen, um Ionen zu bilden (z. B. HCl). Bei den Lösungsmitteln gibt es nivelierende und differenzierende. In den ersteren (z. B. H_2O) sind die meisten echten Elektrolyte „stark“, in den letzteren (z. B. Aceton, Nitrobenzol) zeigen sie große Unterschiede. Daß bei den potentiellen Elektrolyten das Lösungsmittel, insbesondere seine Pro-

tonenaffinität, eine sehr große Rolle spielt, ergibt sich schon aus der Einteilung. Definiert man, was sich immer mehr einbürgert, nach *Bronsted* Säuren als Stoffe, die H^+ -Ionen abspalten, Basen als Stoffe, die H^+ -Ionen binden können, so verhält sich z. B. Essigsäure in flüssigem Ammoniak als starke Säure, in Wasser als schwache Säure, in wasserfreiem Fluorwasserstoff als starke Base. Fluorwasserstoff, über dessen Eigenschaften als Lösungsmittel insbesondere von *K. Fredenhagen*²⁶⁾ wichtige Arbeiten vorliegen, ist von ganz besonderem Interesse. Einmal gibt er wegen seiner hohen Dielektrizitätskonstante sehr gut leitende Lösungen, zum andern ist die Protonenaffinität des Fluorions so gering, daß alle bisher untersuchten, in Fluorwasserstoff unzerstört löslichen Verbindungen H^+ -Ionen des Fluorwasserstoffs binden, so daß als negatives Ion immer nur das Fluorion vorkommt²⁷⁾.

3. Verschiedenes. Eine sehr starke Bearbeitung hat das Gebiet der Oxyd-Hydrate erfahren; eine Seite dieser Zeitschrift würde nicht ausreichen, um auch nur ein Literaturverzeichnis aufzunehmen. Zur Untersuchung der Oxydhydrate wurden neben Dampfdruckmessungen besonders röntgenographische Bestimmungen herangezogen. Früher glaubte man, diese Systeme nur kolloidchemisch behandeln zu können; die neueren Untersuchungen (*Willstätter, Hüttig, W. Biltz, A. Simon, Thiessen, Fricke* und viele andere) haben gezeigt, daß die Bildung von stöchiometrischen Verbindungen definierter Kristallstruktur durchaus eine wesentliche Rolle spielt. Freilich ist es nicht möglich, präzise, mit wenigen Worten ausdrückbare Ergebnisse herauszuschälen. Die Verhältnisse liegen dazu zu kompliziert. Vor allem ist immer zu berücksichtigen, daß die Dampfdruckmessungen wegen der kolloidchemischen Einflüsse und der Alterungserscheinungen sehr schwer auswertbar sind. Es lassen sich zwar manchmal — z. B. durch Hydrolyse von Äthylaten (*Thiessen*) — ganz „junge“ Präparate herstellen, bei denen man bei nicht zu hohen Temperaturen einen reversiblen Wasserab- und -aufbau durchführen und so gut definierte Abbaustufen unterscheiden kann. Meist aber verlaufen gleichzeitig mit der sehr langsam erfolgenden Wasserabgabe Alterungsprozesse; die Drucke lassen sich nur „von unten“ einstellen und können wohl zur Charakterisierung sehr nützlich sein, aber nicht als wahre Gleichgewichtsdrucke angesehen werden. Gelegentlich erweist sich auch das magnetische Verhalten als empfindliches Kriterium; zwischen paramagnetischen stabilen Stufen finden sich oft instabile ferromagnetische²⁸⁾ Zwischenstufen (*Hüttig und Kittel*), die sich meist durch besondere katalytische Aktivität auszeichnen. Gute Dienste hat in der Oxydhydratchemie die Extraktion mit flüssigem Ammoniak geleistet; *W. Biltz* und *O. Rahlfs*²⁹⁾ konnten so u. a. die Existenz der manganigen Säure H_2MnO_3 nachweisen.

Es ist allgemein bekannt, daß im festen Zustande bei gleichbleibender Zusammensetzung Umwandlungen unter Ausbildung einer neuen Phase auftreten können, die thermodynamisch dem Schmelzvorgang verwandt sind. Neuerdings hat sich gezeigt, daß solche Umwandlungen auch stattfinden können, ohne daß sich eine andere Phase ausbildet. Das markanteste Beispiel hier-

²⁶⁾ Ebenda 37, 684 [1931]; Ztschr. physikal. Chem. (A) 164, 176 [1933].

²⁷⁾ Vielleicht wirkt $HClO_4$ selbst noch in Fluorwasserstoff als Säure (vgl. *Ulich*, l. c.).

²⁸⁾ Die außerordentlich zahlreichen Untersuchungen über ferromagnetische Ferrioxysäuren sollen hier nicht besprochen werden, da die Angelegenheit noch sehr im Fluß ist.

²⁹⁾ Nachr. Ges. Wiss., Göttingen, Math. phys. Kl. 1930, 189.

²³⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 196, 33 ff. [1931]; vgl. ferner diese Ztschr. 47, 61 [1934].

²⁴⁾ Vgl. z. B. *F. Reiff*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 208, 321 [1932].

²⁵⁾ Ztschr. Elektrochem. 39, 483 [1933].

für ist das kondensierte Helium, das wegen der ganz besonders kleinen *van der Waalsschen* Kräfte ein auffälliges Verhalten zeigt. In flüssigem Helium tritt bei 2,19° abs., dem sogen. λ -Punkt, eine Anomalie auf³⁰⁾: der Verlauf der spez. Wärme zeigt eine Diskontinuität, ferner ändert sich bei gleichbleibendem Volumen der Ausdehnungskoeffizient. Dieser λ -Punkt verschiebt sich mit dem Druck. Man kann danach mit einer gewissen Berechtigung von einem Übergang zwischen zwei Modifikationen des flüssigen Heliums sprechen; diese Umwandlung ist aber im Gegensatz zu den normalen Phasenumwandlungen nicht mit einer Entropiedifferenz (Umwandlungswärme) und einer Volumänderung verbunden. *P. Ehrenfest*³¹⁾ nennt derartige Vorgänge deshalb Phasenumwandlungen „zweiter Ordnung“, im Gegensatz zu den normalen Umwandlungen „erster Ordnung“.

Solche Phasenumwandlungen zweiter Ordnung treten nun oft auch auf, wenn die Moleküle im Kristall zu rotieren beginnen, was man bei Dipolmolekülen sehr leicht durch den starken Anstieg der Dielektrizitätskonstante feststellen kann; besonders hübsch kann man diese Änderung im dielektrischen Verhalten beim festen Chlorwasserstoff verfolgen³²⁾. Dieser Beginn der Rotation kann natürlich zu einer Phasenumwandlung erster Ordnung führen, d. h. einem Modifikationswechsel; Beispiele hierfür sind HCl ³³⁾ und SiH_4 ³⁴⁾. Er kann aber auch eine Umwandlung zweiter Ordnung bedingen. Das am längsten hierfür bekannte Beispiel sind die Ammoniumhalogenide³⁵⁾; ferner gehört hierher das Methan³⁶⁾ (Gegensatz zum SiH_4 !).

Die Phasenumwandlungen sind von großer Bedeutung für die Reaktionen im festen Zustande. Es zeigt sich nämlich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei den Umwandlungstemperaturen Maxima aufweist. Ein sehr hübsches Beispiel hierfür ist die von *J. A. Hedvall* und *P. Sjöman*³⁷⁾ untersuchte Reaktion zwischen SiO_2 und Fe_2O_3 . Im übrigen kann auf einen Bericht über Reaktionen im festen Zustande verzichtet werden, da über diesen Gegenstand bereits mehrfach in dieser Zeitschrift referiert wurde³⁸⁾.

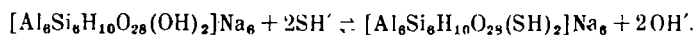
Auch für heterogene Reaktionen spielen Phasenumwandlungen eine Rolle. Zum Beispiel zeigt die Aufnahme von Stickstoff durch festes Calcium nach den Versuchen verschiedener Autoren (*Brandt*, *Ruff*, *v. Antropoff*) zwischen 400 und 500° ein Maximum der Geschwindigkeit. Tatsächlich erfolgt nach *E. Rinck*³⁹⁾ bei 450° eine Umwandlung, und zwar geht bei dieser Temperatur nach *F. Ebert*, *H. Hartmann* und *H. Peisker*⁴⁰⁾ das kubisch-flächenzentrierte α -Calcium in das hexagonal dichtest gepackte β -Calcium über.

Schließlich seien noch einige Arbeitsreihen angeführt, die nur noch sehr lose mit Gleichgewichtsmes-

sungen zusammenhängen. Die Einwirkung von atomarem Wasserstoff auf Metalle führt in der Regel zur Rekombination der H-Atome. Unter geeigneten Versuchsbedingungen ist es aber, wie zuerst *P. Schultze* und *E. Müller*⁴¹⁾ gezeigt haben, beim Blei möglich, ein — in diesem Falle flüchtiges — Hydrid zu erhalten. Neuerdings gelang es *E. Pietsch*⁴²⁾ mit Mitarb., bei einer großen Anzahl von Metallen (Ag, Cu, Au, Be, Ga, In, Ta) durch Einwirkung von Wasserstoffatomen Oberflächenschichten aus salzartigen Hydriden zu erhalten, von denen einige durch ihren Wasserstoff-Partialdruck (der natürlich nicht reversibel ist!) charakterisiert werden konnten. Beim Indium gelang es, durch Einwirkung von Wasserstoffatomen auf den Dampf das Hydrid in nahezu reiner Form zu erhalten; eine Analysenangabe fehlt jedoch bisher. In ganz ähnlicher Weise erhielten *K. H. Geib* und *P. Harteck*⁴³⁾ durch Einwirkung von Wasserstoffatomen auf Quecksilberdampf bei niedrigen Temperaturen ein mit flüssiger Luft kondensierbares schwarzes Reaktionsprodukt, das beim Erwärmen auf —78° in Quecksilber und Wasserstoff zerfiel und zu etwa 70% aus dem aus Bandenspektren bekannten HgH bestand.

Ferner sind in der Berichtszeit eine große Reihe technisch wichtiger Untersuchungen ausgeführt worden, z. B. über Silicate, Aluminate, den Glaszustand und vieles andere. Von diesen seien etwas eingehender einige Arbeiten über Ultramarine besprochen. Eine Brücke zwischen der Chemie der Ultramarine und der Permutite schlugen Untersuchungen von *E. Gruner*. Dieser Autor⁴⁴⁾ konnte zunächst eine Klassifizierung der Permutite durchführen, indem er zeigte, daß es sich um Salze einer Aluminiumkieselsäure $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}]_n \cdot \text{H}_2\text{O} = (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ handelt. Das Anhydrid dieser Säure besitzt die gleiche Zusammensetzung wie Kaolin. Die Aluminiumkieselsäure bildet saure und normale Salze. Beim Basenaustausch mit hydratisierten Ionen, z. B. $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ geht das Hydratationswasser mit in den Permutit hinein. Das dem Anion $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}]^{2-}$ zugehörige Wasser ist mit flüssigem Ammoniak nicht extrahierbar, dagegen ist das Hydratationswasser durch Ammoniak ersetzbar.

Mit Wasser hydrolysieren die Alkalipermutite unter Abspaltung eines Drittels ihres Alkalis⁴⁵⁾. Der diesem abspaltbaren Alkali äquivalente Teil des Wassers kann durch Einwirkung konzentrierter Alkalisulfidlösungen durch Schwefelwasserstoff ersetzt werden, was man am besten folgendermaßen formuliert⁴⁶⁾:



Dabei färbt sich der Permutit blau; es beruht dies auf einer Oxydation unter Bildung eines Polysulfidpermutites $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{H}_{10}\text{O}_{28}\text{S}_2]\text{Na}_6$ ⁴⁶⁾ durch den von den Permutiten eingeschlossenen Luftsauerstoff. Werden diese sehr unbeständigen Polysulfidpermutite auf 250° im Bombenrohr erhitzt, so werden sie sehr stabil und gehen in „hydrogene“ Ultramarine über, die bei der Röntgenanalyse die charakteristischen Interferenzen der normalen, „pyrogenen“ Ultramarine zeigen.

Struktur und Atomanordnung in den Ultramarinen bestimmte *F. M. Jäger*⁴⁷⁾. Alle Ultramarine, gleichgültig welcher Zusammensetzung, kristallisieren kubisch; der gitterbildende Bestandteil ist die Elementgruppe

³⁰⁾ Vgl. *W. H. Keesom* u. *K. Clusius*, *Amsterdamer Acad. Ber.* 34, 605 [1931]; 35, 307 [1932]. *W. H. Keesom* u. *A. P. Keesom*, ebenda 35, 736 [1932].

³¹⁾ Ebenda 36, 153 [1933].

³²⁾ Vgl. dazu *R. M. Cone*, *G. H. Denison* u. *J. D. Kemp*, *Journ. Amer. chem. Soc.* 53, 1278 [1931].

³³⁾ *F. Simon* u. *C. v. Simon*, *Ztschr. Physik* 21, 168 [1924].

³⁴⁾ *K. Clusius*, *Ztschr. physikal. Chem. (B)* 23, 213 [1933].

³⁵⁾ *F. Simon*, *Ann. Physik* 68, 163 [1922].

³⁶⁾ *W. Heuse*, *Ztschr. physikal. Chem. (A)* 147, 282 [1930].

³⁷⁾ *Ztschr. Elektrochem.* 37, 130 [1931].

³⁸⁾ Vgl. z. B. *G. Tammann*, diese *Ztschr.* 39, 661 u. 689 [1926]; *W. Jander*, ebenda 41, 73 [1928]; *J. A. Hedvall*, ebenda 44, 781 [1931].

³⁹⁾ *Compt. rend. Acad. Sciences* 192, 421 [1931].

⁴⁰⁾ *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* 213, 126 [1933].

⁴¹⁾ *Ztschr. physikal. Chem. (B)* 6, 267 [1929].

⁴²⁾ *Ztschr. Elektrochem.* 39, 577 [1933].

⁴³⁾ *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 65, 1550 [1932].

⁴⁴⁾ *E. Gruner* u. *F. Hirsch*, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* 202, 337 [1931].

⁴⁵⁾ *E. Gruner* u. *F. Hirsch*, ebenda 204, 232 [1932].

⁴⁶⁾ *E. Gruner*, ebenda 204, 247 [1932].

⁴⁷⁾ *Trans. Faraday Soc.* 25, 320 [1929].

$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{R}_2$. Alle übrigen in den Ultramarinen enthaltenen Elemente, besonders der Schwefel, sind gittermäßig nicht orientiert, d. h. frei beweglich.

K. Leschewski und H. Möller⁴⁸⁾ fanden, daß Ultramarin Farbe und kristallinische Struktur verliert, wenn ihm (mittels Äthylenchlorhydrin) Alkali entzogen wird.

⁴⁸⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 209, 369, 377 [1932].

Zwischen dem Alkali- und dem Schwefelanteil scheinen — was übrigens auch aus den Arbeiten von Gruner hervorgeht — gewisse Beziehungen zu bestehen. Der Schwefelanteil des blauen Ultramarins ist gegen Wasserstoff und Sauerstoff reaktionsfähig; mit Wasserstoff hellt sich die Farbe auf, mit Sauerstoff wird sie dunkler.

(Fortsetzung folgt.)

Zur Kenntnis der Sauerstoffaufnahme und Alterung von Steinkohlen bei gewöhnlicher Temperatur und über den Chemismus der Sorption des Sauerstoffs.

Von Prof. Dr. KARL BUNTE und Dr. HORST BRÜCKNER*).

(Eingeg. 8. Dezember 1933)

Mitteilung aus dem Gasinstitut des D. V. G. W. an der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Bereits während des Lagerns bei gewöhnlicher Temperatur findet bei fast sämtlichen Steinkohlen eine langsame stetige Sauerstoffaufnahme und damit eine Entwertung der Kohle statt.

Die bisherigen Untersuchungen über die Sauerstoffaufnahme und Veränderung des Verkokungsverhaltens von Kohlen wurden fast ausschließlich durch Alterung bei erhöhter Temperatur erhalten¹⁻⁷⁾.

Direkte Messungen über die Sauerstoffabsorption der Kohle bei nur wenig erhöhten Temperaturen im Hinblick auf deren Selbstentzündlichkeit haben vor allem Mahler⁸⁾, Dennstedt⁹⁾ und H. Winter u. G. Free¹⁰⁾ durchgeführt. Letztere fanden, daß frische Kohle bereits bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (110–120°) beträchtliche Mengen Sauerstoff aufnimmt, wobei sich außer Kohlendioxyd und Wasser Kohlenoxyd bildet.

Den Einfluß der Lagerung bei gewöhnlicher Temperatur auf die Verkokungsfähigkeit der Kohle hat kürzlich H. Löhr¹¹⁾ wiederum feststellen können.

Die außerordentlich großen Änderungen des Erweichungs- und Koksungsverhaltens bei nur kurzen Lagerungszeiten veranlaßten die Ausbildung einer einfachen Methode, um die Lagerungsbeständigkeit einer Kohle bzw. deren Sauerstoffaufnahme und damit deren Neigung bzw. Möglichkeit zur Selbstentzündung im Laboratoriumsmaßstab mit möglichst einfachen Hilfsmitteln

feststellen zu können. Es zeigte sich, daß die Sauerstoffaufnahme der Kohlen bereits bei gewöhnlicher Temperatur so stark ist, daß diese manometrisch gemessen werden kann.

20 g der feingepulverten Kohle (4900 Maschensieb) werden in einem mit Manometer und Gaszuführungsrohr nebst Hahn versehenen 1-l-Erlenmeyerkolben, der mit Luft gefüllt ist, bei Zimmertemperatur stehengelassen und die Sauerstoffaufnahme der Kohle zunächst täglich, darauf in größeren Zeitabständen, aus dem Druckabfall unter Berücksichtigung der jeweiligen Temperatur und des Barometerstandes berechnet. Die Sauerstoffaufnahme

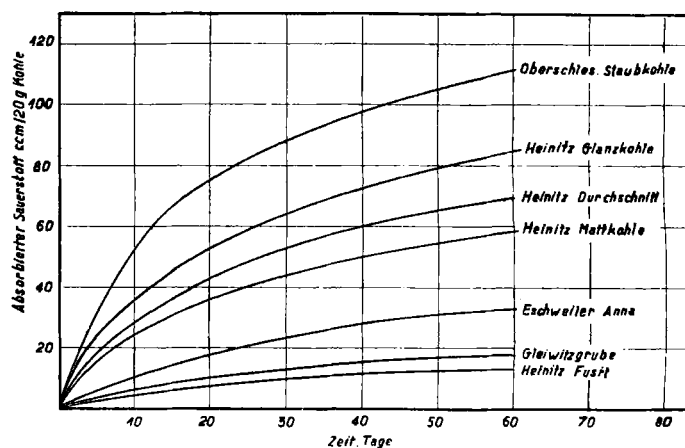


Abb. 1.

der Kohleproben in Abhängigkeit von der Zeit ist in Abb. 1 graphisch wiedergegeben; die Art des Kurvenverlaufs ähnelt sehr den von K. Peters und W. Picker¹²⁾ gefundenen Werten über die Gewichtszunahme und Heizwertverminderung fein gepulverter Kohlen.

Nach 60 Tagen wurden die Versuche abgebrochen und das Restgas analysiert. In Tabelle 1 enthalten Spalte 1–4 die Rohanalysen der Kohlen, Spalte 5 und 6 die Sauerstoffaufnahme und Spalte 7–10 die Restgasanalysen.

¹²⁾ Diese Ztschr. 46, 498 [1933].

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Kohle	Wasser	Asche	Koksrückstand	cm³ absorbiert von 20 g Kohle		CO₂	O₂	CO	N₂
	%	%	%	nach 1 Tag	nach 60 Tagen				
Eschweiler Kokskohle	1,0	9,1	81,0	1,5	42	0,5	13,2	0,2	86,1
Kokskohle Gieswitzergrube	1,5	5,4	70,4	1,0	18	0,3	18,6	0,3	80,8
Gaskohle Heinitz	1,3	1,9	65,8	5,5	69	0,2	12,2	0,2	87,4
Heinitz Glanzkohle	2,3	1,5	64,6	7,5	84	0,4	10,8	0,2	88,6
Heinitz Mattkohle	1,5	4,8	64,8	4,0	59	0,0	14,2	—	85,8
Heinitz Faserkohle	0,9	9,2	80,8	0,5	17	0,0	19,0	—	81,0
Oberschles. Staubkohle	4,6	12,2	64,2	21,0	112	0,9	8,1	0,3	90,7

*) Erweiterte Fassung eines Teiles des Vortrages in der Fachgruppe „Brennstoff- und Mineralölchemie“ in Würzburg.

¹⁾ E. Richters, DINGLERS polytechn. Journ. 195, 315, 449; 196, 317 [1870]. ²⁾ Barash, Gas Journ. 172, 17 [1925].

³⁾ E. T. Layng u. A. W. Coffman, Ind. Engin. Chem. 19, 8, 924 [1927].

⁴⁾ Roberts, Coal Carbonisation, London 1927.

⁵⁾ Donally, Foott, Nielsen u. Reilly, Journ. Soc. chem. Ind. 47, 1, 139, 142, 189 T [1928]; 48, 38, 101 T [1929].

⁶⁾ R. V. Wheeler u. T. G. Woolhouse, Fuel 11, 44 [1932].

⁷⁾ R. J. Rose u. J. J. S. Sebastian, ebenda 11, 282 [1932].

⁸⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 150, 1521 [1910].

⁹⁾ Diese Ztschr. 21, 1825 [1908]; 25, 2625 [1912].

¹⁰⁾ Glückauf 68, 603 [1932].

¹¹⁾ Dissertation, Karlsruhe 1933.