

II. Fachgebiet Anorganische Chemie.

(Gemeinsame Veranstaltung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft und der Fachgruppe für anorganische Chemie des V. D. Ch.)

Hauptthema: „Reaktionen im festen Zustand.“

Vorsitzender: Prof. Dr. Klemm, Danzig.

Sitzung am 9. Juli 1936.

Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. J. A. Hedvall, Göteborg: „Über die Entwicklung unserer Kenntnisse von der Reaktionsfähigkeit des festen Zustandes.“

Es wird eine kurze Übersicht über die wichtigsten und am meisten entwicklungsfördernden Gedanken und experimentellen Ergebnisse gegeben. — Aus der Vorgeschichte werden in erster Linie die Arbeiten von van 't Hoff über feste Lösungen, von Roozeboom über heterogene Gleichgewichte und die Gibbs'sche Phasenregel erwähnt. Im nahen Zusammenhang mit diesen Arbeiten stehen die Tammann'schen Untersuchungen auf dem Gebiet der Metallographie, und es wird vor allem auf die Bedeutung seiner klassisch gewordenen Arbeiten über Legierungen und die darin verlaufenden Prozesse, über die Rekristallisationserscheinungen und die innere Beweglichkeit der Kristallgitter aufmerksam gemacht. Grundlegend für die hier in Frage kommende Forschung sind auch die gittertheoretischen Arbeiten von Born und den beiden englischen Forschern Bragg, die methodischen Errungenschaften von v. Laue und von Debye und Scherrer und die modernen chemisch-kristallographischen Untersuchungen von Niggli und von Goldschmidt. Die Bedeutung der namentlich von I. Kohl-schütter entwickelten Topochemie wird hervorgehoben. — Untersuchungen über die Bedingungen oder Voraussetzungen eines Materietransports in oder zwischen benachbarten Kristallgittern sind natürlich für das behandelte Thema von primärer Wichtigkeit. Die diesbezüglichen Arbeiten von v. Hevesy über die Diffusionsfähigkeit und Leitfähigkeit in Kristallaggregaten, von Gudden und Pohl über lichtelektrische Leitung, von Tubandt über die Gesetze der elektrolytischen Leitung im festen Zustande, von Smekal und von Jost über den Zusammenhang zwischen Gitterbau und elektrischer oder partikulärer Auflockerung, von Fajans über Deformationserscheinungen und von Grimm über die Energetik der Gitter werden erwähnt. Die bekannten Untersuchungen von W. Biltz und von Klemm über systematische Verwandtschaftslehre und Magnetochemie besitzen ein großes Interesse auch für Fragen dieser Art. Die vielseitigen, systematischen Arbeiten von Hüttig über die physikalische Chemie, namentlich der aktiven Oxyde und Oxydverbindungen, werden erwähnt. Auf die theoretische Begründung der Kinetik der Reaktionen im festen Zustande von Tammann und ihre weitere Entwicklung in erster Linie durch W. Jander, Fischbeck und gewissermaßen auch durch die Arbeiten von Hinshelwood wird eingegangen, ebenso wie auf die Untersuchungen von Jander über die Beweglichkeit freier Anhydridgruppen, die beim Erhitzen von Salzen der Sauerstoffsäuren gebildet werden können. — Von den Ergebnissen des Vortr. und seiner Schule werden jene Befunde angegeben, die für die Entwicklung dieses Gebietes der Chemie eine prägende Bedeutung besitzen, z. B.: die schnell verlaufenden additiven Umsetzungen, auch zur Bildung fester Lösungen; die Platzwechselreaktionen verschiedener Typen und die Möglichkeit, Vorgänge auch von dieser Art thermisch-analytisch zu verfolgen; die für die Silicatchemie interessanten Umsetzungen mit festem SiO_2 ; ferner der Einfluß der Vorgeschichte und Herstellungsbedingungen auf die physikalische und chemische Aktivität des Präparats; der unter Umständen nachweisbare Einfluß des Ionenleitungsvermögens auf die Reaktionsfähigkeit im festen Zustande; die in eine Regel zusammengefaßten Erfahrungen über die im Zusammenhang mit Umwandlungen oder Phasenübergängen jeder Art erhöhte Umsetzungsintensität eines Stoffes; in statu nascendi-Effekte und Einfluß verschiedener Modifikationen auf die Reaktionsfähigkeit auch im festen Zustande; der Einfluß des magnetischen oder elektrischen Zustandes auf die chemische oder katalytische Aktivität der betreffenden Substanz; Aktivierungserscheinungen ähnlicher Art durch Belichtung.

Prof. Dr. W. Jander, Institut für anorganische Chemie der Universität Frankfurt a. M.: „Der Verlauf von Reaktionen im festen Zustande.“

Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Reaktionen im festen Zustande werden auseinandergesetzt, und es wird gezeigt, daß für die Reaktionsgeschwindigkeiten nach Ausbildung der ersten Reaktionshaut die Diffusionsgeschwindigkeiten maßgebend sind, und daß außer dem Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit die Ablösarbeit berechnet werden kann. Dann wird auf anorganisch-chemische Fragen des Reaktionsverlaufes übergegangen. Reaktionen im festen Zustande verlaufen häufig anders und in anderer Richtung als in wäßrigen Lösungen. Besonders interessant ist hier der Säureplatzwechsel; denn dieser geht so vor sich, daß das Säureanhydrid von dem einen Basenoxyd zu dem anderen hinüberspringt, wie durch eine größere Anzahl von Tatsachen bewiesen werden kann. Präparativ ist von Wichtigkeit, daß nicht nur die Reaktionsrichtung und die Reaktionsart, sondern auch das Reaktionsprodukt bei einer Umsetzung im festen Zustande anders ist als in wäßrigen Lösungen. So kann der Fall eintreten, daß zur Darstellung einer Verbindung die Reaktion im festen Zustande der einzig mögliche Weg ist; an einigen Beispielen wird dies auseinandergesetzt. Schließlich werden Reaktionen behandelt, bei denen aus zwei Komponenten nicht nur eine, sondern zwei oder mehrere Verbindungen entstehen. Hier ergeben sich folgende Fragen: 1. Wie ist der allgemeine Reaktionsverlauf? 2. Welches ist das Primärprodukt? 3. Warum bildet sich fast stets zuerst gerade eine bestimmte Verbindung?

Es ist bemerkenswert, daß nach den bisherigen Untersuchungen als Primärprodukt bei den Systemen $\text{MeO} \cdot \text{X}_2\text{O}_3$, die Verbindung 1:1, bei den Systemen $\text{MeO} \cdot \text{XO}_2$ die Verbindung $2\text{MeO} \cdot \text{XO}_2$ und bei den Systemen $\text{MeO} \cdot \text{XO}_3$ die Verbindung 1:1 auftritt. Die Gründe dafür werden erörtert und insbesondere bei den Silicaten zweiwertiger Elemente näher behandelt.

Prof. Dr. G. F. Hüttig, Prag: „Die aktiven Zustände, welche bei Reaktionen durchschritten werden, an denen mehrere feste Stoffe teilnehmen“¹⁾.

Die Reaktionen vom Typus $\text{A}_{\text{fest}} + \text{B}_{\text{fest}} \rightarrow \text{AB}_{\text{fest}}$ können durch eine Reihe von aktiven Zwischenzuständen hindurchgehen, die präparativ mit praktisch unbegrenzter Lebensdauer darstellbar sind, falls die Reaktion im geeigneten Zeitpunkt durch Abkühlen auf Zimmertemperatur praktisch zum Stillstand gebracht wird. Die Entstehung und das Wesen dieser Zwischenzustände sind namentlich bei der Vereinigung zweier Oxyde (z. B. $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnFe}_2\text{O}_4$) mit Hilfe folgender Methoden untersucht worden: Bestimmung der Sorptionsfähigkeit gegenüber Farbstoffen aus Lösungen und Gasen, der katalytischen Fähigkeiten gegenüber dem Zerfall des Stickoxyduls und des Methanols und der Kohlendioxydbildung aus Kohlenmonoxyd und Sauerstoff, der Hygroskopizität, der Farbe, der pyknometrisch bestimmten Dichte, der magnetischen Suszeptibilität, der Röntgenogramme, der Fluoreszenz, der Emanierfähigkeit nach den Methoden von O. Hahn, der Gasabgabe (wenn das eine Oxyd dem Reaktionsgemisch als Carbonat zugeführt wurde), der Kinetik der Einzelstufen, der Auflösungsgeschwindigkeiten u. a. m. Es wurde ferner die Auswirkung verschiedener Einflüsse geprüft, wie sie etwa durch Veränderung des Mischungsverhältnisses, der Temperatur u. a. beurteilt werden können. Auf dieser Grundlage läßt sich der Gesamtverlauf der Reaktion zweckmäßigerweise in folgende Vorgänge einteilen: 1. Abdeckungsvorgänge, 2. Aktivierung infolge Bildung molekularer Oberflächenüberzüge, 3. Desaktivierung der molekularen Überzüge, 4. Aktivierung als Folge innerer Diffusion, 5. Bildung kristallisierter Aggregate der Additionsverbindung, 6. Ausheilung der Kristallbaufehler innerhalb der neu entstandenen kristallisierten Additions-

¹⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 47, 407 [1934].

verbindung. Von diesem Gesichtspunkt aus wird eine Ordnung und Einteilung der bereits untersuchten Systeme gegeben. Schließlich werden die bei dem entgegengesetzten Vorgange, nämlich $AB_{\text{fest}} \rightarrow A_{\text{fest}} + B_{\text{fest}}$, auftretenden Zwischenstufen erörtert und einige die Mischkatalysatoren betreffende Probleme gestreift.

Aussprache (zu den Vorträgen Hedvall, Jander, Hüttig):

Gerlach, München: Die Versuche von Hedvall über Reaktionen am Curiepunkt berühren die grundsätzliche Frage nach dem sehr weitgehend ungeklärten Vorgang des Verlustes der spontanen Magnetisierung. Mit dieser ist eine Volumenvergrößerung verbunden. Können nun die beobachteten Reaktionsänderungen (z. B. auch die erhöhte Löslichkeit des Seignettesalzes) durch die Volumenzunahme primär erklärt werden oder hängen sie mit inneren Vorgängen (Elektroneneffekten) zusammen, die ihrerseits auch die Ursache der anomalen Wärmeausdehnung sind? Ich möchte auf folgende mögliche Analogie hinweisen: Beim Curiepunkt ändern sich der elektrische Widerstand und die Thermokraft, außerdem tritt direkt am Curiepunkt eine plötzliche Erholung des Widerstandes von verformtem Nickel ein. Letzteres möchte ich als eine direkte Folge der starken Volumenvergrößerung ansehen, welche die Finordnung gestörter Gitteratome erleichtert. Ersteres dagegen ist auf innere, noch unbekannte Vorgänge zurückzuführen, welche mit der Volumänderung zusammenhängen; aber ob sie auf ihr beruhen, ist unsicher. Die Änderung des Widerstandes ist primär mit der Volumenänderung nicht in Verbindung zu bringen. Wir dürfen aber nicht vergessen, daß bei sehr kleinen Abstandsänderungen sehr große Änderungen innerer Kräfte auftreten können, wenn diese z. B. mit einer hohen Potenz des Abstandes gehen. — Hedvall: Ich glaube bestimmt, daß die inneren elektrischen Störungen das primäre Moment darstellen; ganz eindeutig beweisen kann ich es aber bis jetzt kaum. Statistisch gesehen wäre es wohl allerdings unwahrscheinlich, daß bei so verschiedenen Katalysatoren (Ni verschiedener Qualität, Fe, MgO, Fe₂O₃, Heuslersche Legierungen) und mit so verschiedenen Substraten wie die von mir angewendeten, ganz ähnliche Veränderungen beim Verlust des Magnetismus eintreten würden. Die Tatsache, daß die Gittererweiterung beim Erhitzen des Katalysators in Temperaturgebieten unter dem Curiepunkt keine entsprechenden Änderungen in bezug auf die Katalysierfähigkeit hervorruft, und daß die Volumenzunahme beim Curiepunkt hinsichtlich einer Oberflächenvergrößerung der aus ganz feinen Kriställchen gepreßten Seignettesalzpastillen wohl sehr wenig zu bedeuten hat, scheint mir zu zeigen, daß meine Auffassung — und das ist, wenn ich richtig verstanden habe, auch die Einstellung von Gerlach — über die primäre Rolle der Elektronenänderungen bei den Erscheinungen beim Verlust des Ferromagnetismus wohl a priori die wahrscheinlichste ist. — Schwab, München: Zu der Frage von Gerlach möchte ich daran erinnern, daß Abhängigkeiten chemischer Eigenschaften von Gitterabständen oft untersucht sind, aber kaum entscheidend als solche erkannt werden konnten, da man stets gleichzeitig mit dem Gitterabstand auch chemische oder elektronische (Curiepunkt) Eigenschaften ändert. Hüttigs „Struktur-Effekt“ ist mit unserer „strukturellen Verstärkung“ insofern in Parallele zu stellen, als hier ein Zuschlag eine bestimmte, in seinem Fall reaktionshemmende, räumliche Anordnung (Umhüllung) schafft. „Synergie“ als Ergebnis der Diffusion in der zweiten Aktivierungsphase *d* ist dann nachgewiesen, wenn die Aktivierungswärme erniedrigt ist. — Hüttig, Prag: Die bei der ersten und zweiten Aktivierung erreichten Zustände sind bei manchen Systemen durch gleiche Aktivierungswärmen bei der Katalyse gekennzeichnet, was wohl mit dem Vorstellungskreis von Schwab im Einklang steht. — Fricke, Stuttgart: Man kann bei der Bildung aktiver Oxyde nicht ohne weiteres sagen, daß das Oxyd bei vergleichbaren Herstellungsbedingungen um so energiereicher sei, je besser durchgebildet der Ausgangskristall (Hydroxyd, Carbonat usw.) sei. Beim Ausgehen von krist. Nadeleisenerz (FeOOH) erhielten wir trotz schonendsten Abbaues α -Oxyde, die gegenüber dem stabilen Oxyd nur bis zu 5 kcal Energieinhalt pro Mol mehr hatten als stabiles α -Oxyd (mit P. Ackermann). Beim Ausgehen von röntgenographisch amorphem Eisenoxydhydrat aber erhielten wir α -Oxyde mit bis zu 13 kcal Mehrgehalt an Gesamtenergie (mit L. Klenk). In diesen Fällen ließen sich röntgenographisch die Gründe des Energie reichums der aktiven Oxyde noch weitgehend erfassen. Bei den alleraktivsten Formen versagt bisher die Röntgenanalyse, weil diese röntgenographisch vollkommen amorph sind. — Hüttig, Prag: Die individuellen Verschiedenheiten, die sich je nach den Ausgangsstoffen bei einem Metalloxyd vorfinden, sind an letzte, noch vorhandene Reste des Ausgangsstoffes gebunden. — Jander, Frankfurt-Main: Zur Frage Krause: Die Bildung von Orthosilicaten als Primärprodukt gilt nur beim Erhitzen der Einzelkomponenten. Es ist durchaus möglich, daß in besonders gelagerten Fällen, wie bei der Entwässerung des Specksteins, gleich das Metasilicat entsteht. Zur Frage Kortüm: Man muß scharf unterscheiden zwischen der Aktivierungsenergie und der Ablöscarbeit. Über die Aktivierungsenergie, die uns ebenso wie bei den Gas-

reaktionen die Energie angibt, die wir in die Moleküle noch hineinstecken müssen, nachdem sie aus dem Kristallverband herausgelöst sind, damit sie reagieren können, wissen wir noch nichts. Das *q* bezieht sich stets auf die Ablöscarbeit. Zur Frage Schulz, Bitterfeld: Bei den Reaktionen, bei denen mehrere Verbindungen entstehen, muß die Umsetzung im Endeffekt zu der den Mischungsverhältnissen entsprechenden Verbindung führen. Alle vorhergehenden Zustände stehen nicht im Gleichgewicht. — Schenck, Marburg.

Vorsitzender: Prof. Dr. Grimm, Heidelberg.

Prof. Dr. G. Masing, Berlin: „Reaktionen in festen Metallen und ihre technischen Effekte.“

Im folgenden werden nur die Reaktionen betrachtet, bei denen der Ausgangszustand ein homogener Mischkristall ist.

Im Gleichgewicht vollzieht sich eine Umwandlung eines Kristalles β in einen Kristall α unter Konzentrationsänderungen, die durch Diffusion ausgeglichen werden. Die Keimbildung in der Nähe des Gleichgewichtes erfolgt aber ohne Konzentrationsänderung, weil für eine solche ein Anstoß fehlt. Eine Voraussetzung für eine solche Keimbildung sind thermische Konzentrationschwankungen des Mischkristalles. Die Temperatur, bei der eine solche Keimbildung möglich wird, braucht nicht mit den Gleichgewichtstemperaturen des Umwandlungsintervalls zusammenzufallen. Demnach sind die Keime bei der Ausscheidung eines reinen Bestandteiles aus einer Lösung wahrscheinlich instabil und enthalten eine gewisse Menge des Lösungsmittels. Ihre Bedeutung in der Legierungskunde wird erläutert an der Ausscheidung des Ferrits aus stark unterkühltem Austenit (Arbeit von Wever und Lange) und an Beobachtungen von Kußmann an Umwandlungen im System Pt-Fe.

Die Orientierung des Keimes steht in einer gesetzmäßigen Beziehung zur Orientierung des Ausgangskristalles. Hieraus ergibt sich oft die Möglichkeit, die Zwischenzustände während der Keimbildung anzugeben. Im Fall des Martensits sind sie verwirklicht worden. Der Fortgang der Umwandlung läßt sich im Falle eines eutektoiden Zerfalles leicht verstehen und beschreiben. Die eine der sich bildenden Kristallarten ist die führende, die andere folgt. Bei der Ausscheidung einer Kristallart aus einem übersättigten Mischkristall ist eine kontinuierliche Konzentrationsänderung des Mutterkristalls zu erwarten. Die Röntgenbeobachtungen scheinen dieser Annahme zuweilen zu widersprechen; z. B. bei Ag-Cu- und Au-Ni-Legierungen. Frörterung der thermodynamischen Möglichkeit eines sprunghaften Zerfalles.

Bei Ausscheidungen in großer Entfernung vom Gleichgewicht kann die „Keimbildung“ bereits mit Konzentrationsänderungen verknüpft sein. Beobachtungen an Al-Cu-Legierungen. Ansammlungen von Cu-Atomen im Raungitter als Beginn der Ausscheidung. Zeitgesetz der Aushärtung und Zahl der Cu-Atome in diesen Gruppen. Einfluß von Temperaturänderungen im Verlaufe der Aushärtung und Rückschlüsse auf die Stabilität und Beschaffenheit der gebildeten Keime.

Von Umwandlungen, die ohne jeden Platzwechsel erfolgen, ist die Martensitumwandlung besonders gut untersucht. Sie erfolgt immer nach einer Unterkühlung, dann plötzlich, umfaßt aber nicht das ganze Metall. Sie verläuft athermisch. Sie zeigt eine echte, d. h. von der Abkühlungsgeschwindigkeit unabhängige Hysterese, die vielleicht durch die mit der Umwandlung verbundenen mechanischen Spannungen erklärt werden kann.

Die technischen Wirkungen der Reaktionen im festen Zustande sind nur in ihren höchstdispersen Anfängen bedeutungsvoll. Die Erhöhung der Härte weist darauf hin, daß das Starten der Gleitung über eine größere Anzahl von Atomen zugleich erfolgt. Die Härtung bedeutet eine Erschwerung der Gleitung. Die Erhöhung der Koerzitivkraft ist wahrscheinlich auf Spannungen zurückzuführen. Sie kann sehr erheblich sein. Die Widerstandserhöhung ist theoretisch noch wenig geklärt.

Aussprache:

Gerlach, München: Ich glaube, daß die Härteabnahme durch Temperaturerhöhung während der Aushärtung eher auf einem Rückgang der Verformung (inneren Spannungen z. B.) beruht, als auf einem anfänglichen Rückgang der Ausscheidung. Auch die Untersuchung der „Inkubationseffekte“ (z. B. ihre Abhängigkeit von Abschreckspannungen) muß die Erholung von den Spannungen

beim Anlassen trennen von den eigentlichen Aushärtungsfolgen. — Vortr.: Der an und für sich sehr berechnete Ansatz der inneren Spannungen und ihrer Beseitigung durch Erholung dürfte nicht ausreichen, um die Anomalien bei stufenweiser Überhitzung von übersättigten Mischkristallen zu erklären, da sie nicht nur die Härte, sondern auch den elektrischen Widerstand betreffen. Die Widerstandsanomalien sind viel zu groß, um eine mechanische Erklärung durch Beseitigung von Spannungen wahrscheinlich erscheinen zu lassen. — Grimm, Heidelberg: Sind die Röntgenaufnahmen ausgewertet worden zur Bestimmung von Teilchengrößen? — Vortr.: Die in Frage kommenden Zustände sind so hoch dispers, daß die Röntgenaufnahmen nur wenig über den Dispersitätsgrad aussagen können. Die wichtigste Feststellung ist die Messung der Breite der Röntgenlinien, die aber meistens nicht durch Dispersität allein, sondern auch durch einige andere Faktoren bestimmt wird.

Prof. Dr. W. Eitel, Berlin: „Die Reaktionen im festen Zustande in der Silicatindustrie.“

Die Rolle, welche die Reaktionen im festen Zustande in den Silicatindustrien spielen, ist recht verschieden. Während man in der Keramik am weitest gehenden die Bildung von Schmelzphasen im Sinterungsgebiet hintanzuhalten pflegt, besonders wenn es sich um Gewinnung maßhaltiger Ware handelt, geht man in der Zementindustrie bei der Herstellung des Klinkers bereits planmäßig über die Sinterungsgrenze hinaus, so daß sich wesentliche Umsetzungen bereits in der Schmelzphase vollziehen, und in der Glasfabrikation übergeht man beim Niederschmelzen des Gemenges möglichst rasch das Reaktionsbereich im festen Zustande. Trotzdem ist in allen Fällen die Erkenntnis dieser Vorgänge in jedem Einzelfall überaus wichtig, weil die Entstehung bestimmter Kristallarten für die Beurteilung der Umsetzungen wesentlich ist. In der Glasindustrie — um mit dieser zu beginnen — spielen neben den Reaktionen beim Beginn der Gemengeschmelzung vor allen Dingen die Reaktionen der Glasoberfläche mit Gasen schon bei niedrigen Temperaturen eine Rolle, ferner z. B. die Austauschvorgänge von Natrium- und Metallionen. In der Keramik ist die Erkenntnis des Kaolinerfalls und die Neubildung der Mullitphase grundlegend, ferner die zahlreichen polymorphen Umwandlungen der Kieselsäure und z. B. im System $\text{MgO}-\text{SiO}_2$. In der Zementfabrikation setzt schon bei relativ niedrigen Temperaturen die Bildung von Ca_2SiO_4 , $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ und $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ein; die vor allem wichtige Entstehung von $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ erfolgt aber erst bei Bildung einer polyeutektischen Schmelze oberhalb etwa 1280° . Interessant ist bei MgO -haltigen Rohmehlen die intermediäre Bindung von MgO in der Kristallart $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (Merwinitt) und u. U. auch von Spinell, worauf bei höheren Temperaturen die Magnesia wieder abgespalten wird.

Aussprache:

Jander, Frankfurt/Main.

Sitzung am 10. Juli 1936.

(Fachgruppe des V. D. Ch.)

Vorsitzender: Prof. Dr. Zintl, Darmstadt.

Wissenschaftliche Sitzung:

Einzelvorträge.

• Prof. Dr. O. Hönigschmid, München: „Neuere Ergebnisse moderner Atomgewichtsforschung“. Referat s. S. 598.

Doz. Dr. U. Hofmann, F. Maegdefrau und W. Bilke, Münster: „Neuere Untersuchungen über Tonminerale“²⁾.

Bei einer Untersuchung des Tons darf heute als wahrscheinlichste Annahme zugrunde gelegt werden, daß Ton stets aus Mineralien kristalliner Struktur besteht. Als häufigste Tonminerale fanden wir in über 200 untersuchten Tonen und tonhaltigen Vorkommen Montmorillonit, Kaolinit und ein Mineral, das wir als „Glimmerton“ bezeichnen und das sich nach chemischer Zusammensetzung, optischem Verhalten und Kristallstruktur als äußerst fein verteilter (verwitterter?) Glimmer erweist. Auch einige seltenere Tonminerale und verwandte Mineralien, wie Glaukonit (Grünsand) und Seladonit,

können genau beschrieben werden. Das kolloidchemische Verhalten, insbesondere der Basenaustausch der Tone und Tonböden, stimmt stets gut mit den Eigenschaften und der Menge an anwesenden Tonmineralien überein. Bei Montmorillonit gibt die optische, kolloidchemische und röntgenographische Untersuchung weitgehenden Aufschluß über den Vorgang der innerkristallinen Quellung, des Basenaustausches und über Besonderheiten der Kristallstruktur.

Prof. Dr. A. Simon, Dresden: „Über Konstitution, Stabilität und Ramanspektrum des Wasserstoffsuperoxydes in alkalischer Lösung.“

In Anbetracht der Bedeutung, die das H_2O_2 als intermediäres Produkt bei der Zellatmung und der von uns studierten Wechselwirkung mit Hämoglobin und Eisensalzen hat, war die Kenntnis seiner Struktur und Stabilität, vor allem auch die Aufklärung der Abnahme der letzteren in alkalischer Lösung wichtig. Wir haben deshalb versucht, mit Hilfe des Ramaneffekts hier Aufschluß zu erhalten. Die experimentellen Schwierigkeiten, hochprozentige H_2O_2 -Lösungen in äquivalent K-, Na- und Li-alkalischer Lösung optisch homogen und nicht schäumend herzustellen und zu untersuchen, seien hier nur angedeutet. Bei 40%igen äquivalent K-alkalischen Lösungen war die der O—O-Bindung zuzuordnende Frequenz mit einer 9 cal geringeren Energie anzuregen als in neutraler Lösung. Unter der Annahme des harmonischen Oszillators berechnet sich die Federkraft zwischen O—O in alkalischer Lösung gegenüber der neutralen etwa um 10% geschwächt. Die der O—O-Bindung zugehörige Frequenz von 877 cm^{-1} zeigte in alkalischer Lösung eine Erniedrigung von $\sim 33\text{ cm}^{-1}$. Da Li, Na und K-Hydroxyd um den gleichen Betrag erniedrigen, ist anzunehmen, daß die niedere Frequenz von 843 cm^{-1} der O—O-Bindung im Ion HO_2^- zukommt. Dies wird durch Messungen in verschiedener Alkalikonzentration erhärtet, da die Verschiebung konzentrationsunabhängig, die Intensität dagegen konzentrationsabhängig ist. Bei $1/2$ äquivalenter KOH-Konzentration treten beide Linien, die verschobene und unverschobene, in \sim gleicher Intensität auf, so daß eine elektrostatische Einwirkung für die Linienverschiebung als Erklärung ausscheidet. Ebenso schließen die Aufnahmen das Auftreten einer zweiten Modifikation des H_2O_2 , etwa $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{O}$, in alkalischer Lösung aus. Die Hydrolyse berechnet sich bei 40%igem H_2O_2 bei KOH zu $\sim 3\%$, so daß sie für unsere Aufnahmen nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die der OH-Gruppe zugehörige Bande des H_2O_2 ist wesentlich schmäler als im H_2O , was für eine geringere Assoziation des H_2O_2 gegenüber H_2O spricht. NH_4OH bringt keine Verschiebung, was mit der Hydrolyse erklärlich wird. Hier ist auch die Zersetzlichkeit wesentlich kleiner. Es folgen Erörterungen über Kettenreaktionen.

Prof. Dr. E. Zintl, Darmstadt: „Orthosalze“ (nach Versuchen mit W. Morawietz und G. Woltersdorf).

Natriumoxyd Na_2O vereinigt sich mit den meisten Metalloxyden und vielen Salzen von Sauerstoffsäuren in festem Zustand zu Orthosalzen, z. B. Orthoargentit Na_3AgO_2 , Orthoberyllat Na_4BeO_3 , Orthoborat Na_3BO_3 , Orthoaluminat Na_5AlO_4 , Orthostannat Na_4SnO_4 , Orthonitrat Na_3NO_4 , Orthonitrit Na_3NO_3 , Orthotellurat Na_4TeO_6 , Orthoperjodat Na_5JO_6 , Orthozinkat Na_4ZnO_4 , Orthonickelit Na_2NiO_2 u. a. Mit NaOH oder Na_2CO_3 sind derartige Salze meist nicht zu erhalten. Bei Verwendung von Na_2O ist ihre Bildung energetisch begünstigt, weil die Abspaltung von H_2O oder CO_2 entfällt. — Oxyde bilden dann salzartige Verbindungen miteinander, wenn die Feldwirkung ihrer positiven Ionen hinreichend verschieden ist. Als „basische“ Komponenten zur Herstellung von Orthosalzen sind deshalb die Oxyde von Alkalimetallen besonders geeignet. Aus der Zusammensetzung der Orthosalze kann (mit gewisser Vorsicht) die Koordinationszahl des „säurebildenden“ Zentralions abgeleitet werden. Modellrechnungen liefern eine Deutung der Abhängigkeit dieser Koordinationszahlen von Ladung und Radius edelgasähnlicher Zentralionen. An die Untersuchung der Orthosalze knüpfen sich Betrachtungen über die Struktur basenärmerer Salze und ihre Fähigkeit zur Glasbildung: Steigende Polarisationswirkung der positiven Ionen in Oxyden führt von Koordinationsgittern (Na_2O , CaO , PbO_2)

²⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 47, 406 [1934].

über glasbildende Oxyde mit Makromolekülstruktur (B_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5) schließlich zu leichtflüchtigen Oxyden mit Molekül-gittern (CO_2 , Cl_2O_7), weil die Polarisierbarkeit des Sauerstoffs mit steigender Polarisierung (nach Ausweis der Molrefraktion) abnimmt. Zur Glasbildung sind infolgedessen die höchsten Oxyde jener Elemente befähigt, die sich im Periodischen System annähernd um eine von links oben nach rechts unten verlaufende Diagonale gruppieren. Orthosalze kristallisieren gut und lassen sich nicht zum Glas unterkühlen, weil hier vielkernige Anionen in der Schmelze fehlen. Die Bildung solcher Anionen in geschmolzenen Salzen Na_mXO_n erfolgt nur bei mittelstarker Feldwirkung der Ionen X und einem Mengenverhältnis des basischen und sauren Oxyds, bei dem $n = O : X$ hinreichend unter der Koordinationszahl im Ortho-salz liegt. Salze Na_mXO_n mit extrem stark polarisierenden Ionen X enthalten keine mehrkernigen Anionen und bilden daher keine Gläser; z. B. existiert neben Orthonitrat Na_3NO_4 und Metanitrat $NaNO_3$ kein dem Pyrophosphat analoges Pyronitrat. Daß z. B. $NaPO_3$ sich polymerisiert und Gläser bildet, $NaNO_3$ aber nicht, ist letzten Endes auf die gleiche Ursache zurückzuführen wie der Strukturunterschied von SiO_2 und CO_2 . Mit ähnlichen Betrachtungen läßt sich u. a. die Abstufung der Schmelzpunkte von Oxosalzen qualitativ deuten. Die Versuche werden in verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

W. Klemm, Danzig-Langfuhr: „Neuere Untersuchungen auf dem Gebiete der seltenen Erden.“

Selenide und Telluride der seltenen Erden sind bisher noch nicht bekannt. Es sind mit A. Koczy die Triselenide von Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy und Er dargestellt worden. Da bei den meisten Elementen Metalle nicht zur Verfügung standen, ließ man Selenwasserstoff bei hohen Temperaturen auf das Oxyd (La, Ce, Pr, Nd und Sm) bzw. auf das wasserfreie Chlorid einwirken. Nach den Röntgendiagrammen gibt es drei Gitterstrukturen: die erste findet sich zwischen La und Nd, die zweite bei Sm und Dy, die dritte bei Y und Sc. Er_2Se_3 scheint dimorph zu sein. Die Molekulargewichte fallen bis zum Dy_2Se_3 regelmäßig ab, Er_2Se_3 und Y_2Se_3 besitzen wesentlich größere Volumina. Die Präparate sind bis auf Sc_2Se_3 , La_2Se_3 und Pr_2Se_3 durchweg dunkel gefärbt. — Aus dem magnetischen Verhalten ergibt sich, daß die Wirkung der Gitterfelder auf die Ionen etwas geringer ist als bei den Oxyden. Polyselenide der Formel Me_2Se_4 wurden beim La, Ce, Pr und (nicht ganz rein) beim Nd erhalten.

Mit H. Bommer wurden die Gitterstrukturen und das magnetische Verhalten der Metalle untersucht. Diese wurden hergestellt durch Einwirkung verschiedener Alkalimetalle (K, Rb, Cs) auf die wasserfreien Chloride. Untersucht wurde dann das Gemisch aus Erdmetall und Alkalichlorid. Soweit die Gitterstrukturen und Magnetismuswerte schon bekannt waren, stimmen die nach dieser Methode gefundenen Werte mit den besten Literaturwerten sehr gut überein. Untersucht wurden La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Er. Die Atomvolumina fallen i. allg. ziemlich regelmäßig mit steigendem Atomgewicht ab. Der Wert für Ce und Pr liegt tiefer, als dem allgemeinen Kurvenverlauf entspricht. Dies ist darauf zurückzuführen, daß diese Metalle außer 3wertigen Ionen 4wertige Ionen neben dem Elektronengas enthalten. Letzteres wurde durch die magnetische Untersuchung sichergestellt. — Neben dem ferromagnetischen Gd wurde ein anderes Erdmetall mit ausgesprochen ferromagnetischen Eigenschaften nicht gefunden. Jedoch zeigten sich beim Er und besonders beim Dy bei tiefen Temperaturen deutliche Übergangserscheinungen zwischen paramagnetischem und ferromagnetischem Verhalten. — Die Versuche, Sm und Eu-Metall herzustellen, haben bis jetzt noch nicht zum Ziele geführt. Man erhielt entweder nur die Dihalogenide oder aber Gemische der Dihalogenide mit dem Metall.

Dr. W. H. Albrecht, Dresden: „Magnetische Messungen an den Oxyden des Mangans, insbes. dem MnO .“

Die magnetischen Eigenschaften der Oxydhydrate und Oxyde der Elemente der Eisengruppe bieten deshalb ein besonderes Interesse, weil man aus ihnen einmal wichtige

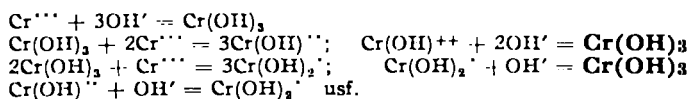
Hinweise für die Theorie des Magnetismus finden und andererseits auf den Aufbau der untersuchten Verbindungen schließen kann. Da wir bei tensimetrischen Untersuchungen festgestellt hatten, daß die einzelnen Oxyde des Mangans feste Lösungen zu bilden vermögen, die bei röntgenographischen Untersuchungen von Le Blanc nicht zu erkennen waren, sollte hier der Magnetismus zur Entscheidung mit herangezogen werden. Das Studium der magnetischen Eigenschaften im Temperaturbereich zwischen -185° und $+20^\circ$, das bei MnO begonnen wurde, ergab, daß der Verlauf der $\left(\frac{1}{\chi} T\right)$ -Kurve eine Unstetigkeit bei -140° hat, und daß diese Unstetigkeit je nach dem Ausgangsmaterial (Carbonat, Oxalat, Hydrat) und je nach der Zersetzungstemperatur deutliche Unterschiede zeigt, ferner ändert sich die Kurve sofort, wenn eine auch nur geringfügige Oxydation des MnO einsetzt. Gleichzeitig mit der Veränderung der magnetischen Eigenschaften ändert sich auch die Farbe der Oxyde, ihre scheinbare Dichte und ihr Verhalten gegen Sauerstoff, während im Röntgenbild kein Unterschied aufzufinden ist.

Aussprache:

Klemm, Danzig. — Clusius, München: Die vom Vortr. beobachteten Erscheinungen sind höchstwahrscheinlich unter die Zustandsübergänge höherer Ordnung nach Ehrenfest einzureihen. Diese sind grundsätzlich von den gewöhnlichen Phasenumwandlungen dadurch unterscheidbar, daß Eigenschaftsänderungen innerhalb eines bestimmten Temperaturbereiches und nicht isotherm bei einem bestimmten Temperaturpunkt stattfinden. Wahrscheinlich würde Vortr. eine Hysteresis finden, wenn die Suszeptibilität einmal bei steigender und einmal bei sinkender Temperatur untersucht würde. Die Verhältnisse liegen thermodynamisch ähnlich wie bei den Rotationserscheinungen im Gitter. — Simon, Dresden, weist darauf hin, daß es sich beim MnO um labile Zwischenzustände handelt und geplant ist, im kritischen Gebiet des Springpunktes durch Tempern kurz unter- und oberhalb der „kritischen“ Temperatur näheren Einblick zu erhalten.

Doz. Dr. H. W. Kohlschütter, Darmstadt: „Über aktives Chrom(3)oxyd.“

Chromoxydpräparate für katalytische Zwecke werden häufig durch Fällung von Chromhydroxyd aus Chromnitrat- oder -chloridlösungen und anschließende Entwässerung des Hydroxyds hergestellt. Dabei hängt die Oberflächenentwicklung der Präparate nicht allein von den Bedingungen der Entwässerung, sondern auch in besonders ausgesprochener Weise von der Fällungsgeschwindigkeit ab. Unter sonst vergleichbaren Verhältnissen führt langsame Fällung des Hydroxyds zu oberflächenreichen, sehr porösen, rasche Fällung dagegen zu oberflächenärmeren, kompakteren Oxyden. Der Verteilungszustand des Hydroxyds und des zugehörigen Oxyds kann demnach nicht eine einfache Folge der „Häufungsgeschwindigkeit“ und der „Ordnungsgeschwindigkeit“ des Hydroxyds sein, wie das sonst bei gewöhnlichen Fällungsreaktionen beobachtet wird. Die Reaktion von Chrom-Ionen mit der äquivalenten Menge Hydroxyl-Ionen führt entweder unmittelbar oder (bei langsamem Zusatz der Hydroxyl-Ionen) auf dem Umweg über eine nochmalige Auflösung zu basischen Salzen zum Hydroxyd:



Die sekundär gefällten Hydroxyde (fett gedruckt) unterscheiden sich im nicht gealterten Zustand von dem primär gefällten Hydroxyd durch die molekulare Struktur. Es liegt ihnen die Struktur der löslichen basischen Salze zugrunde, aus denen sie sich durch Aufnahme der restlichen Hydroxyl-Ionen bildeten.

Bei der Entwässerung der Hydroxyde im Vakuum wirken sich die Unterschiede ihrer Struktur vor allem im letzten Stadium der Entwässerung aus. Bei den rasch (primär) gefällten Hydroxyden ist die kontinuierliche Wasserabgabe mit einer kontinuierlichen Sinterung verbunden; bei den langsam (sekundär) gefällten Hydroxyden bleibt die Sinterung hinter der Entwässerung mehr zurück als bei den schnell gefällten Hydroxyden. Dieses Verhalten läßt sich mit den gegen-

wärtigen Kenntnissen über die Struktur basischer Chromsalze erklären. Es wird daraus auch verständlich, daß sich zur Herstellung oberflächenreicher Oxyde Hydroxydfällungen aus Nitrat- oder Chloridlösungen besser eignen als Fällungen aus Sulfatlösungen.

Aussprache:

Fischer, Freiburg.

Prof. Dr. A. Stock, Karlsruhe: „Boransalze“ (mit F. Kurzen, H. Laudenklos, W. Sütterlin³⁾).

Durch Schütteln der betreffenden Amalgame mit überschüssigem B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 werden die Salze $K_2(B_2H_6)$, $Na_2(B_2H_6)$, $Ca(B_2H_6)$, $K_2(B_4H_{10})$, $Na_2(B_4H_{10})$, $K_2(B_5H_9)$ dargestellt. Durch Abgießen und Abdestillieren des Quecksilbers im Hochvakuum lassen sich die Diboransalze unzersetzt als nichtflüchtige, feste, weiße Stoffe isolieren. Die anderen gehen dabei in die H-ärmeren Salze $K_2(B_4H_8)$, $Na_2(B_4H_8)$, $K_2(B_5H_8)$ über.

Bei höherem Erhitzen der Alkaliborane, bis 450°, entstehen Wasserstoff, abdestillierendes Alkalimetall, eine kleine Menge eines Sublimats des Diboransalzes des betreffenden Metalls und ein Rückstand von der ungefähren Formel $Me_2(B_4H_4)$ aus $Me_2(B_2H_6)$ und aus $Me_2(B_4H_{10})$, $K_2(B_5H_9)$ aus $K_2(B_5H_9)$. Bei der Einwirkung von Halogenwasserstoff auf die Salze wird teilweise das dem Salz zugrunde liegende Boran unter gleichzeitiger Bildung von Alkalihalogenid in Freiheit gesetzt, teilweise in den Salzen H durch Halogen substituiert; aus $K_2(B_4H_{10})$ und überschüssigem HCl kommt man zu $K_2(B_4H_9Cl)$. Die näher untersuchte Hydrolyse des $K_2(B_2H_6)$ führt über $K_2(B_2H_4(OH)_2)$, das mit dem früher aus B_2H_6 und Kalilauge erhaltenen „Kaliumhypoborat“ identisch ist, und über die sehr unbeständige Stufe des $K_2(B_2(OH)_4)$ zu Kaliummetaborat. Die von L. und W. Klemm vorgenommene magnetische Untersuchung der Salze $K_2(B_2H_6)$ und $K_2(B_4H_{10}(OH)_2)$ zeigte, daß beide Verbindungen diamagnetisch sind. In ihren Debye-Scherrer-Diagrammen stimmen einerseits die drei K-Salze, andererseits die beiden Na-Salze auffallend überein (Versuche von Dr. E. Schwarz v. Bergkampff, der darüber an anderer Stelle berichtet wird). Ein von der Theorie vorauszuweisendes Salz $K(BH_4)$ ließ sich aus $K_2(B_2H_6)$ und (schwach) aktiviertem H nicht erhalten.

Die Existenz und die Eigenschaften der beschriebenen Boransalze lassen Schlüsse hinsichtlich der Konstitution der Borane zu (s. den folgenden Vortrag).

Doz. Dr. F. Wiberg, Karlsruhe: „Konstitutionsfragen der Borwasserstoffchemie.“

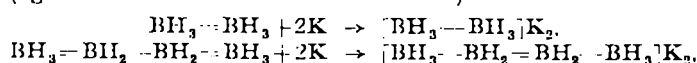
Über den Reaktionsmechanismus der Borwasserstoffbildung aus Magnesiumborid und Säure läßt sich nach dem heutigen Stand der Kenntnisse folgendes Bild entwerfen: Das Magnesiumborid, in dessen Gitter vorgebildete B_4 -Komplexe angenommen werden müssen, erfährt zunächst eine Hydrolyse zu einem basischen Magnesiumsalz: $[B_4H_4](MgOH)_6$ (isolierbar). Der größere Teil dieses Salzes setzt sich mit Wasser unter Wasserstoffentwicklung und Ersatz von an B gebundenem H durch OH um: $[B_4H_4](MgOH)_6 + 6HOH \rightarrow [B_4(OH)_4](MgOH)_6$ (isolierbar) + $6H_2$; ein kleinerer Teil unterliegt weiterer Hydrolyse unter Bildung von Borwasserstoff: $[B_4H_4](MgOH)_6 + 6HOH \rightarrow B_4H_{12}(-H_2 \rightarrow B_4H_{10}^{(4)}) + 6Mg(OH)_2$. Die Bildung der übrigen, in sehr geringen Mengen dem Hauptprodukt B_4H_{10} beigemischten Borwasserstoffe B_5H_9 , B_6H_{10} , $B_{10}H_{14}$ dürfte auf eine Art Crackprozeß (Aufspaltung des B_4H_{10} durch naszierenden Wasserstoff und nachfolgende Vereinigung der Bruchstücke zu größeren Molekülen) zurückzuführen sein.

Die bis heute bekannten Borwasserstoffe lassen sich nach dem Grad ihrer Beständigkeit in zwei Gruppen mit den allgemeinen Formeln B_nH_{n+4} (B_2H_6 , B_3H_8 , B_4H_{10} , $B_{10}H_{14}$) und B_nH_{n+6}

(B_4H_{10} , B_5H_{11}) einteilen. Genaue Strukturformeln können dabei bis jetzt nur für die Anfangsglieder der beiden Reihen, B_2H_6 und B_4H_{10} , aufgestellt werden. Sie ergeben sich aus einem Vergleich der Bor- mit der Kohlenstoff- und Stickstoffchemie und können vereinfacht als $[BH_2]_2$ und $[BH_2]_4$ geschrieben werden. Danach sind B_2H_6 und B_4H_{10} ungesättigte, mehrbasische Säuren, die in ihrer Elektronen-anordnung dem Äthylen und Butadien vergleichbar sind.

Der saure Charakter läßt sich durch Salzbildung mit Ammoniak nachweisen. Entsprechend den gegebenen Formeln werden dabei vom B_2H_6 zwei, vom B_4H_{10} vier Ammoniakmoleküle aufgenommen: $[B_2H_4]H_2 + 2NH_3 \rightarrow [B_2H_4](NH_3)_2$, $[B_4H_8]H_2 + 4NH_3 \rightarrow [B_4H_8](NH_3)_4$. Die Ammoniakverbindungen leiten als Salze in Lösung den Strom. Die Sondernstellung einzelner Wasserstoffatome kann auch von der Seite der „nichtsaurer“ Wasserstoffatome her bewiesen werden. So sind im B_2H_6 maximal vier, im B_4H_{10} maximal sechs Wasserstoffatome durch einwertige Gruppen ersetzbar: $[B_2H_4]H_2 + 4(CH_3)_3 \rightarrow [B_2(CH_3)_4]H_2$, $[B_4H_8]H_2 + 6NH_3 \rightarrow [B_4(NH_3)_6]H_2$.

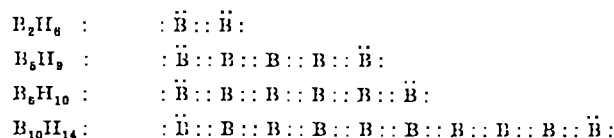
Der ungesättigte Charakter folgt u. a. aus der Möglichkeit der Anlagerung von Natrium- und Kaliumatomen (vgl. vorstehendes Referat von A. Stock):



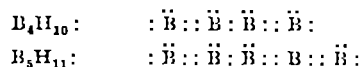
sowie aus vorläufigen Messungen des Ultraviolett-Absorptionsspektrums, die eine dem Äthylen bzw. Butadien vergleichbare, auf die Anwesenheit von Doppelbindungen im Molekül hinweisende Absorption ergeben.

Ebenso stützen die Ergebnisse von Parachor-, Dipol- und magnetischen Messungen am B_2H_6 eindeutig die oben gegebene Diboranformel.

Für die höheren Borwasserstoffe lassen sich zurzeit noch keine gesicherten Strukturformeln aufstellen. Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich bei ihnen um Kettenmoleküle. In diesem Fall ergibt sich für die beständige Reihe B_nH_{n+4} aus der Zahl der verfügbaren Bindungselektronen ein dem B_2H_6 entsprechendes einheitliches Elektronenarrangementsprinzip des Borgerüsts:



Für die unbeständigere Reihe B_nH_{n+6} folgt eine analoge Elektronenverteilung, jedoch mit einer aufgerichteten Doppelbindung, entsprechend dem Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen:



Aussprache:

Klemm, Danzig. — Clusius, München. — Hofmann, Münster: Diese Deutung der Borbindung läßt doch auch die Triarylboratriumverbindungen E. Krauses verstehen, u. U. durch eine Bindung zweier Bortriaryle durch die von den zwei Na gelieferten Elektronen? — Zintl, Darmstadt. — von Antropoff, Bonn: Es wäre interessant festzustellen, ob die Borane mit den entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen Mischkristalle bilden.

Dr.-Ing. G. Roesner, Frankfurt a. M.: „Schwefelgewinnung aus Schwefeldioxyd durch thermische Reduktion; physikalisch-chemische Grundlagen und technische Gestaltung.“

Als Beitrag zur Frage: „Industrielle Abgase-Vernichtung oder Nutzbarmachung?“ wurde in mehrjähriger Arbeit im Chemischen Laboratorium der Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., ein Verfahren ausgearbeitet, den SO_2 -Gehalt dünner oder im SO_2 -Gehalt schwankender Röstgase, die für die Gewinnung von H_2SO_4 aus technischen und wirtschaftlichen Gründen häufig ungeeignet sind, auf Elementarschwefel zu verarbeiten. SO_2 läßt sich durch gasförmige, flüssige oder feste Brennstoffe bei erhöhter Temperatur zu Elementarschwefel reduzieren. Die Reduktion verläuft nicht quantitativ

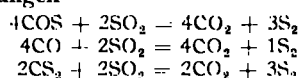
³⁾ Ein Teil veröffentlicht: Z. anorg. allg. Chem. **225**, 225, 243 [1935].

⁴⁾ Eine Verbindung B_4H_{12} ist aus räumlichen Gründen nicht existenzfähig, da sie für 2 Boratome eine Überschreitung der maximalen Bor-Koordinationszahl 4 verlangt.

nach der Gleichung: $\text{SO}_2 + \text{C} = \text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{S}_2$, sondern ist durch folgende Gleichgewichtsreaktionen gekennzeichnet:

1. $\text{SO}_2 + \text{C} = \text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{S}_2$
2. $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$
3. $\text{C} + \text{S}_2 = \text{CS}_2$
4. $4\text{CO} + 2\text{SO}_2 = 4\text{CO}_2 + \text{S}_2$
5. $2\text{CO} + \text{S}_2 = 2\text{COS}$
6. $2\text{COS} = \text{CO}_2 + \text{CS}_2$

Die Gleichgewichtsberechnung ergibt, daß in dem für die Reduktion mit Koks technisch wichtigen Temperaturgebiet von 1000–1200° kein SO_2 mehr vorhanden ist und nur noch weniger als 25 % vom S in Dampfform vorliegen, während die anderen Gaskomponenten in der Hauptsache CO , CS_2 neben wenig CO_2 und COS sind. Experimentaluntersuchungen dagegen ergaben, daß bei technisch in Frage kommenden Strömungsgeschwindigkeiten der Gleichgewichtszustand nicht erreicht wird und daß die Umsetzung nach Gleichung 1 bedeutend rascher als die Umsetzung nach 2 verläuft. Stets ist aber, selbst bei Gegenwart von SO_2 in den die reduzierende Koks-schicht verlassenden Gasgemischen, noch eine bestimmte Menge an CO und COS vorhanden. Es ist nicht möglich, in einem einzigen Prozeß durch Einwirkung von Kohlenstoff SO_2 quantitativ zu S zu reduzieren. Es gelingt aber an eisenhaltigen Katalysatoren, die in Nebenreaktion entstandenen Komponenten COS , CO und CS_2 durch Einwirkung von SO_2 nach den Gleichungen



praktisch quantitativ in Schwefeldampf und CO_2 überzuführen. Während diese Umsetzungen exotherm verlaufen, ist der eigentliche Reduktionsprozeß nur dann selbstgänglich, wenn 100%iges SO_2 durch Wärmeaustausch vorgewärmt bzw. nach Zusatz einer geringen Luftmenge der Reduktion an Koks unterworfen wird. Aus den Untersuchungen ergeben sich für ein Schwefelgewinnungsverfahren folgende Richtlinien: a) Der Reduktionsprozeß wird durch Einhalten bestimmter Strömungsgeschwindigkeiten so geleitet, daß hauptsächlich Elementarschwefel und CO_2 entstehen; b) die in Nebenreaktion unvermeidlich gebildeten Komponenten CO , CS_2 und COS werden durch Überleiten über einen nachgeschalteten Katalysator unter Einwirkung von SO_2 in Elementarschwefel aufgespalten; c) die in gleichmäßiger Zusammensetzung zur Reduktion gelangenden Gase werden so eingestellt, daß sie bei möglichst hohem SO_2 -Gehalt einen möglichst niedrigen Anteil O_2 aufweisen, um den zur Bindung des O_2 erforderlichen Verbrauch an Reduktionsstoff pro Einheit Elementarschwefel weitgehend zu erniedrigen. Deshalb werden im SO_2 -Gehalt stark schwankende oder arme Gase dem Reduktionsprozeß nicht unmittelbar unterworfen, sondern durch Einschalten eines Absorptionsverfahrens, vorteilhaft mittels organischer Basen, (Sulfidinverfahren) auf 100%iges SO_2 angereichert. Gegenüber dem direkten Durchsatz eines Röstgases von z. B. 3 Vol.-% SO_2 und 13 Vol.-% O_2 betragen bei Zwischenschaltung der Anreicherung die im Reduktionsprozeß zu bewältigenden Gas-mengen nur den 33sten Teil und der Koksverbrauch pro Tonne Schwefel nur ungefähr $\frac{1}{5}$. Da in Deutschland noch sehr beträchtliche Mengen dünner Röstgase ungenutzt verlorengehen und der Schwefelbedarf nur zu 50% durch einheimische Produktion gedeckt wird, ist das Verfahren über die Wirtschaftlichkeit hinaus auch unter hygienischen und volkswirtschaftlichen Gesichtspunkten zu werten.

Aussprache:

Auf Anfrage von Ensslin, Oker/Harz, antwortet Vortr.: Die wirtschaftlichste Lösung der Abgasfrage ist die Verarbeitung SO_2 -haltiger Abgase auf Schwefelsäure, wenn deren Absatz möglich ist. Nur wenn die Schwefelsäureerzeugung aus technischen oder wirtschaftlichen Gründen nicht in Frage kommt, empfiehlt sich eine Verarbeitung der Röstgase auf Elementarschwefel.

Priv.-Doz. Dr. techn. Ing. A. Kutzelnigg, Wien: „Schichtengittersysteme als neue Gruppe von Fluorophoren.“

Die lumineszenzfähigen festen Stoffe lassen sich in mehrere Gruppen einteilen. In dem einen Falle ist das Lumineszenzvermögen durch Fremdmetallspuren in einem sulfidischen oder oxydischen Grundmaterial bedingt (Lenard-Phosphore), in einem anderen Falle durch das gleichzeitige Auftreten

zweier Modifikationen derselben Verbindung (ZnS , Schleede); wieder anderer Art ist das Lumineszenzvermögen der Uranylverbindungen oder von Salzen der seltenen Erden. Einer weiteren Gruppe lumineszenzfähiger Stoffe ist, wie Vortr. gezeigt hat⁵⁾, ein bestimmter Gitterbau, nämlich Schichtengitterstruktur, gemeinsam.

Zu den bereits mitgeteilten Systemen dieser neuen Gruppe kommen die folgenden hinzu: $\text{CdBr}_2\text{—MnCl}_2$ (rote Fluoreszenz), $\text{ZnJ}_2\text{—MnCl}_2$ (grüne Fluoreszenz), $\text{CaJ}_2\text{—MnCl}_2$ (kresse Fluoreszenz). Ferner kann an die Stelle des Manganchlorids das Bromid oder Jodid treten, ohne daß sich die Fluoreszenzfarbe wesentlich ändert. Diese Fluorophore werden ebenfalls nicht nur durch Zusammenschmelzen sondern auch durch Verreiben der Bestandteile erhalten. Wahrscheinlich gehört auch das Mineral Brucit zu den Schichtengitterfluorophoren (System $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{—Mn}(\text{OH})_2$, hellblaue Fluoreszenz).

Ferner zeigen einige in Schichtengittern kristallisierende Halogenide bei tiefen Temperaturen im reinen Zustande zum Teil sehr lebhaft Fluoreszenz. Allerdings muß hinsichtlich der Reinheit noch ein Vorbehalt gemacht werden, da sie sich bekanntlich nicht so leicht beweisen läßt. Cadmiumjodid fluoresciert auch nach wiederholtem Umkristallisieren bei der Temperatur der flüssigen Luft hellgrünlichgelb. Mit fortschreitender Erwärmung wechselt die Fluoreszenzfarbe (violett-rosa, weiß, kreß). Bei Raumtemperatur ist die Ultraviolettfluoreszenz des Cadmiumjodides nur mehr sehr schwach. Doch konnte Kumau⁶⁾ sorgfältig gereinigtes Cadmiumjodid mit Röntgen- oder Kathodenstrahlen zur Fluoreszenz erregen. Tieftemperaturfluoreszenz wurde auch bei wasserfreiem Cadmiumbromid und -chlorid, bei Quecksilber-(2)-jodid (scharlachrot), Bleijodid (kreß) und wasserfreiem Manganchlorid (rot) beobachtet.

In den Systemen $\text{CdJ}_2\text{—MnCl}_2$ und $\text{CdJ}_2\text{—PhJ}_2$ unterscheiden sich die Fluoreszenzbanden stark durch ihre Temperaturabhängigkeit. Die rote Mangan-Fluoreszenz wird durch Kühlung auf -79° zum Verschwinden gebracht, während sie bei 200° noch deutlich zu beobachten ist. Umgekehrt tritt die Blei-Fluoreszenz bei der Kühlung stärker hervor, während sie bei 200° verschwunden ist.

Schon ein Zusatz von wenigen Prozenten Zinkjodid zu Cadmiumjodid bewirkt ein Umschlagen der Mangan-Fluoreszenz von Rot nach Grünlichgelb. Die thermische Analyse zeigt, daß in dem System $\text{CdJ}_2\text{—ZnJ}_2$ mehrere Arten von Mischkristallen auftreten. Nur in dem engen Bereich der z-Mischkristalle ist die Fluoreszenz rein rot.

Aussprache:

Schleede, Berlin: Die vom Vortr. aufgefundenen neuen Lumino-phore sind mit Bezug auf die Mengenverhältnisse ihrer Zusammensetzung ($\text{CdJ}_2 + 2\text{—}5\% \text{ MnCl}_2$) vergleichbar dem Zinksilicat, das für die Herstellung von Röntgenschirmen praktische Bedeutung besitzt. Das Zinkorthosilicat erlangt seine Lumineszenzfähigkeit durch Gegenwart von 1–2% Mangansilicat.

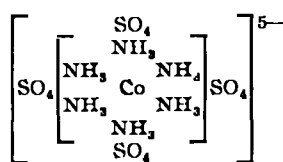
Prof. Dr. H. Brintzinger, Kiel: „Das System $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ im gelösten Zustand.“ (Nach Versuchen mit W. Eckardt.)

Im festen Zustand ist das Bestehen einer Verbindung durch die Einlagerung ihrer Einzelteilchen in ein Kristallgitter bedingt. Beim Inlösungsgehen solcher Verbindungen können diese Einzelteilchen als solche erhalten bleiben. Es können sich im gelösten Zustand aber auch neue stabile Einzelteilchen durch eine Reaktion der Einzelteilchen des aufgelösten Stoffes mit den Molekülen des Lösungsmittels bzw. mit anderen in der Lösung vorhandenen Einzelteilchen oder auch durch Aggregation von zwei oder mehr der ursprünglich vorhandenen oder so entstandenen Einzelteilchen zu polymeren Teilchen ausbilden. Eine sich aus einer Lösung abscheidende Verbindung braucht also durchaus nicht in dieser Lösung präformiert gewesen zu sein. Es ist deshalb auch nicht möglich, auf Grund der Zusammensetzung einer Verbindung, die sich als Bodenkörper aus einem System von zwei oder mehr Stoffen abgeschieden hat, einen bündigen Schluß auf die Zusammensetzung der in der Lösung des betreffenden Systems vorliegenden Verbindung zu ziehen.

⁵⁾ Diese Ztschr. 49, 267 [1936].

⁶⁾ Dissertation, Greifswald 1930.

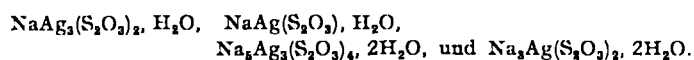
Ich bin zurzeit damit beschäftigt, gemeinsam mit meinen Mitarbeitern, diese Verhältnisse bei den Stoffen im gelösten Zustand durch die Untersuchung einer großen Zahl verschiedenartiger Systeme zu erforschen, wobei wir u. a. auch die überaus interessante große Klasse der zwei- und mehrschaligen Komplexverbindungen mit dem Ionentypus



aufgefunden haben.

Im Rahmen dieser Arbeiten untersuchten wir auch das System $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$. Wir fanden, daß bei den von uns eingehaltenen Temperaturen bei Konzentrationen bis zu etwa 30 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in 100 g Lösung und bei wechselnder Silberionenkonzentration das Ion $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ und bei Konzentrationen von etwa 38 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in 100 g Lösung bis zur Sättigung der Lösung an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und bei wechselnder Silberionenkonzentration das Ion $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{10-}$ in der Lösung vorhanden ist. Zwischen den Existenzbereichen dieser beiden komplexen Thiosulfato-argentaat-Ionen befindet sich ein Bereich des Übergangs vom einen zum anderen Ion, angezeigt durch einen Gang der nach verschiedenen Zeiten ermittelten Dialysenkoeffizienten.

Im gelösten Zustand existieren demnach nur zwei komplexe Silber-thiosulfat-Verbindungen, während nach H. Bassett und J. T. Lemon als Bodenkörper aus solchen Lösungen vier Verbindungen abgeschieden werden, die folgendermaßen zusammengesetzt sind:



Nur eine von diesen, $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3), \text{H}_2\text{O}$, entspricht einem der beiden von uns im gelösten Zustand gefundenen Ionen, $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$. Bei dieser ist also das komplexe Ion schon im gelösten Zustand präformiert. Die anderen kristallisierten Verbindungen bilden sich dagegen erst durch Hereinnahme der verschiedenen zur Verfügung stehenden Komponenten $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{10-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ und Na^+ in das Kristallgitter.

Aussprache:

Hüttig, Prag: Die Salze, welche sich im festen Zustand ausscheiden, werden wohl auch alle in der Lösung Ionen unterhalten, nur mag die Menge so gering sein, daß sie nach den vorliegenden Methoden nicht gefaßt werden. — Fischer, Freiburg. — Fricke, Stuttgart: Es handelt sich also bei den Lösungen des Vortr. um sog. „unkongruente“ Lösungen im Sinne der klassischen Gleichgewichtslehre. Zu einem bestimmten, wenn auch u. U. beliebig kleinen Bruchteil, können die Baugruppen des Bodenkörpers darum doch in der Lösung vorhanden sein. — Vortr.: Daß eine kristallisierte Verbindung in der Lösung, aus der sie sich ausscheidet, nicht präformiert zu sein braucht, ist eigentlich nicht so sehr überraschend, da ja im Kristallgitter befindliche und im Zustand der Lösung befindliche Verbindungen ganz verschiedenartig bedingt sind.

Prof. H. Funk, München: „Über die Reaktion verschiedener Metallchloride mit Phenol und β -Naphthol.“

Eine ganze Anzahl Metallchloride reagiert mit Phenolen unter Chlorwasserstoffentwicklung und Bildung wohldefinierter, kristallisierter Verbindungen. Oft geht der Austausch des Halogens mit auffallender Leichtigkeit schon bei Zimmertemperatur vor sich, wobei ein teilweiser, bei erhöhter Temperatur in vielen Fällen (z. B. bei TiCl_4 , NbCl_5 , TaCl_5 und WCl_6) auch ein völliger Ersatz durch OC_6H_5 -Gruppen oder andere Phenolreste eintritt. Die entstehenden Verbindungen lösen sich vielfach in organischen Lösungsmitteln, aber nicht in Wasser, welches viele von ihnen zersetzt. Beständigkeit und Farbe dieser Verbindungen hängen zunächst von dem zugrunde liegenden Metall ab, doch zeigen sich folgende Regelmäßigkeiten: Gefärbte Chloride geben stets noch tiefer gefärbte Phenolderivate, aber auch farblose Chloride (TiCl_4 , TaCl_5) können stark gefärbte Produkte liefern. Verbindungen, die

durch Ersatz sämtlicher Chloratome des betr. Chlorides entstehen, sind schwächer gefärbt als die Produkte teilweiser Substitution. Naphtholderivate sind stärker gefärbt als Phenolderivate.

Die Feuchtigkeitsempfindlichkeit (Hydrolysierbarkeit) der Metallchloride ist in den Substitutionsprodukten stark vermindert; in den völlig substituierten naturgemäß stärker als in den nur teilweise substituierten. Unter den vollsubstituierten sind die Naphtholverbindungen noch beständiger als die Phenolverbindungen. Ferner nimmt die Beständigkeit dieser Verbindungen gegen Wasser mit steigender Gruppennummer des Metalles zu. Dementsprechend nehmen in dieser Hinsicht die tiefgefärbten Wolframverbindungen eine Sonderstellung ein. Sie werden weder durch heiße verdünnte Lauge, noch durch heiße verdünnte Säure merklich angegriffen. Sie kristallisieren auch besonders gut; z. B. kann $\text{WCl}_6(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$ in schönen schwarzen Prismen und $\text{W}(\text{OC}_6\text{H}_5)_6$ in mehr als zentimeterlangen, tiefroten Nadeln erhalten werden. Letztere Verbindung zeigt in Benzol (kryoskop.) einfaches Molekulargewicht.

In der 5. und 6. Gruppe liegen die Dinge insofern einfach, als nur ein teilweiser oder völliger Ersatz des Halogens eintritt. In der 4. Gruppe tritt eine Besonderheit auf, indem die gebildeten Substitutionsprodukte noch Chlorwasserstoff addieren können (z. B. $\text{SnCl}_4(\text{OC}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCl}$). Noch komplizierter werden die Verhältnisse in der 3. Gruppe, wie aus den Untersuchungen mit Aluminiumchlorid hervorgeht, wobei verschiedene Verbindungen beobachtet wurden, die zwei, möglicherweise sogar drei Atome Aluminium im Molekül enthalten.

Aussprache:

Klemm, Danzig. — Hedvall, Göteborg: Ich möchte die Aufmerksamkeit auf die Wichtigkeit der Herstellung von in organischen Lösungsmitteln löslichen Verbindungen zwischen organischen und anorganischen Stoffen lenken, und zwar weil es bei Umsetzungen zwischen lauter festen Stoffen für die Bestimmung des Umsetzungsgrades meistens notwendig ist, andere Lösungsmittel als Wasser zu verwenden. Die Ergebnisse des Vortr. stellen offenbar eine Erweiterung dieser Möglichkeit dar, und es wäre sehr zu begrüßen, wenn Versuche dieser Art sich auch über andere Salze als Halogenide erstrecken würden. — Fischer, Freiburg. — Hüttig, Prag: Die Verbindungen etwa vom Typus $\text{W}(\text{OC}_6\text{H}_5)_6$ wären wohl geeignet, durch eine erzwungene Hydrolyse völlig elektrolytfreie Wolframsäure zu geben. Bei anderen der besprochenen Verbindungen läßt sich vermuten, daß die aus ihnen durch Zersetzung gewonnenen Oxyde Katalysatoren bestimmter spezifischer Eigenschaften liefern könnten.

Dozent Dr. R. Klement, Frankfurt a. M.: „Basische Magnesiumphosphate.“

Bei der Hydrolyse von sek. Magnesiumphosphat unter verschiedenen Bedingungen werden basische Magnesiumphosphate mit verschiedenem Gehalt an $\text{Mg}(\text{OH})_2$ erhalten.

1. Tyrode-Lösung führt sek. Magnesiumphosphat innerhalb von 5 Wochen bei 37° in tert. Magnesiumphosphat $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ über, das in monoklinen Nadeln kristallisiert. Im Tensiometer verliert es bei 120° 5 Mol Wasser, bei 300° noch 2 Mol, bei 400° gibt das Monohydrat $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auch das letzte Mol Wasser ab.

2. Durch Wasser wird sek. Magnesiumphosphat bei 37° innerhalb von 4 Monaten in ein basisches Magnesiumphosphat von der Zusammensetzung $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{1}{3}\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (I) bzw. $\text{Mg}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ (II) verwandelt, das ebenfalls in monoklinen Nadeln kristallisiert. Diese Zusammensetzung entspricht, abgesehen vom Kristallwassergehalt, dem Calcium-Hydroxylapatit. Das Röntgendiagramm stimmt aber völlig mit dem des tert. Magnesiumphosphats überein. Das Magnesiumhydroxyd ist also wahrscheinlich unter Mischkristallbildung in das tert. Magnesiumphosphat eingebaut worden. Im Tensiometer verliert dieses basische Phosphat bei 120° zuerst 7 Mol Wasser [bezogen auf die Formel (I)], bei 200° noch 1 Mol, bei 400° auch das letzte Mol. Das Konstitutionswasser läßt sich aber erst bei etwa 1000° entfernen, während $\text{Mg}(\text{OH})_2$ allein schon bei etwa 200° Wasser abgibt. Es liegt also keine Mischung von tert. Magnesiumphosphat mit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vor. Dieses Phosphat zeigt in seinem ganzen Verhalten keine Ähnlichkeit mit dem Calcium-Hydroxylapatit.

3. Bei der Behandlung von sek. Magnesiumphosphat mit $\frac{1}{100}$ NaOH bei 37° entsteht innerhalb von etwa 6 Wochen ein basisches Phosphat von der Zusammensetzung $Mg_3(PO_4)_2 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 9H_2O$, die, abgesehen vom Kristallwassergehalt, einem Hydroxyl-Wagnerit entspricht. Bei weiterer Einwirkung von NaOH schreitet die Hydrolyse zu $Mg(OH)_2$ fort. Dieses Phosphat kristallisiert monoklin in Sphärolithen. Das Röntgendiagramm unterscheidet sich deutlich von dem des tert. Magnesiumphosphats. Eine vollständige Strukturanalyse konnte wegen der Kleinheit der Kristalle nicht durchgeführt werden. Die Wasserabgabe erfolgt wie bei 2. Auch hier liegt also keine

Mischung von tert. Magnesiumphosphat mit $Mg(OH)_2$ vor, sondern eine neue Verbindung mit neuem Kristallgitter und neuen Eigenschaften.

Mit Bezug auf den Zustand des Magnesiums in der anorganischen Knochensubstanz kann aus den Befunden nur geschlossen werden, daß hier die geringe Magnesium-Menge isomorph in das Gitter des Hydroxylapatits eingebaut ist.

Aussprache:

Schleede, Berlin. — Klemm, Danzig. — Hüttig, Prag.

III. Fachgebiet Physikalische Chemie.

(Deutsche Bunsen-Gesellschaft.)

Vorsitzender: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck, Marburg.

Sitzung am 10. Juli 1936.

Wissenschaftliche Sitzung:

* Prof. R. Schenck, Marburg: „Die Kontaktfrage ein Gleichgewichtsproblem?“

Kontaktmassen sind Beschleuniger und Lenker chemischer Reaktionen. Man sieht in ihnen meist Überträger bestimmter Reaktionsteilnehmer, welche aber nur locker haften dürfen. Am besten geeignet für die Übertragung sind nahe unkehrbare Systeme. Reine feste Stoffe sind selten verwendbar.

Häufig bedarf es einer besonderen Vorbereitung des Überträgers, durch welche seine Affinitätsverhältnisse zu dem zu übertragenden Stoffe entweder eine Verstärkung oder eine Schwächung erfahren. Ein großes Erfahrungsmaterial liegt vor. Es fehlt aber an Gesichtspunkten, den bestgeeigneten Katalysator theoretisch vorauszusagen.

In dem Vortrag werden die Prinzipien der Affinitätsbeeinflussung behandelt. Es sind dies: 1. die Feinverteilung des Stoffes mit einer starken Vergrößerung der Oberfläche, bei welcher nicht nur die Reaktionsgelegenheiten vergrößert, sondern auch die Affinitätsverhältnisse nach der günstigen Richtung verschoben werden. Fein verteiltes Material erweist sich nach den Untersuchungen des Vortr. unedler als gesintertes. Es gilt das nicht nur für Beziehungen zum Sauerstoff, sondern auch zu anderen Stoffen. Adsorption und chemische Affinität stehen häufig in naher Beziehung zueinander — 2. die Beeinflussung durch ein oder mehrere Zusatzstoffe (Mehrstoffkontakte); ihre Wirksamkeit beruht entweder in der Verbindungsbildung des Überträgerstoffes oder in der Mischbarkeit mit dem Zusatz, wobei die Affinität sich ändert. Im gleichen Sinne wirken Isomorphie der Bodenkörper miteinander oder Adsorption des einen an dem anderen. Richtung und Größe des Einflusses lassen sich mit Hilfe der Lehre von den chemischen Gleichgewichten übersehen. Zum Studium sind am besten Sauerstoffsysteme geeignet, aber auch Sulfid- und Carbidsysteme sind untersucht. Ein reiches systematisches Untersuchungsmaterial wird diskutiert, erhalten durch die Messung von Gasgleichgewichten über den Bodenphasen; je nach Umständen wurde auf die Affinität geschlossen aus Sauerstofftensionen oder Gleichgewichtsverhältnissen CO_2/CO , SiH_4/H_2 , CH_4/H_2 . Die aufgestellten Prinzipien haben allgemeine Gültigkeit.

Des weiteren werden erörtert die Reaktionstypen, welche sich für die Übertragung besonders gut eignen, solche, bei denen eine Stoffart aus dem Gasraum übertragen wird und andere, bei denen der Kontakt gleichzeitig zwei aufnimmt und unter Regeneration des ursprünglichen Bodenkörpers als Gasverbindung abgibt. Die Vorgänge letzterer Art haben eine große Ähnlichkeit mit den hüttenmännisch wichtigen Röst- und Frischreaktionen, bei denen zwei Verbindungen desselben Metalles unter Rückbildung des Metalles und Abgabe eines Gases reagieren.

Kontaktkunde und Metallkunde haben viel Ähnlichkeit miteinander; beide bedienen sich der Phasenlehre; die erste fügt zu den Methoden der Metallkunde noch die Gleichgewichtsuntersuchungen der Gasphase.

Prof. Dr. E. Hückel, Stuttgart: „Die Bedeutung der neuen Quantentheorie für die Chemie.“

Die neue Quantentheorie (deren Formulierung als sog. Wellenmechanik am bekanntesten ist), stellt die Gesetze dar, die das atomare Geschehen beherrschen, soweit es sich nicht um den Aufbau und die Umwandlung der Atomkerne handelt. Damit bildet sie auch die vollständige theoretische Grundlage für die gesamte Chemie. Die Zurückführung des chemischen Geschehens auf die Grundgesetze der Physik bietet deshalb heute nicht mehr prinzipielle, sondern nur noch methodische Schwierigkeiten. Diese haben ihren Grund in der Kompliziertheit der den Chemiker interessierenden molekularen Systeme.

Die neue Quantentheorie hat Bedeutung für die Chemie in zweierlei Hinsicht:

I. Sie erweitert die experimentellen Forschungsmethoden in der Chemie.

II. Sie ist nicht nur in der Lage, von den Chemikern entwickelte Vorstellungen über Konstitution und reaktives Verhalten auf physikalische Grundgesetze zurückzuführen, sondern auch diese Vorstellungen zu vertiefen und zu erweitern, so daß Fragen beantwortet werden können, zu deren Beantwortung jene Vorstellungen nicht ausreichen.

Zu I. Als experimentelle Methoden, die auf der neuen Quantentheorie beruhen bzw. erst auf Grund dieser Theorie voll ausgeschöpft werden können, seien angeführt: Untersuchung der Spektren, der Raman-Spektren, Beobachtung von Elektroneninterferenzen, Untersuchung des magnetischen Verhaltens.

Zu II. Erst die neue Quantentheorie ermöglicht die zwischen den Atomen wirkenden Kräfte zu verstehen und in einfacheren Fällen auch quantitativ zu berechnen: Die Kohäsionskräfte und die Valenzkräfte. Sie gibt eine Begründung für die Wertigkeiten der Atome und für die Gerichtetheit der Valenzen. Sie ermöglicht ein Verständnis und die Beschreibung von Bindungszuständen, die sich nicht in das Valenzschema einfügen lassen; so z. B. bei den aromatischen Verbindungen. Sie gibt auch eine Erklärung für das Auftreten gewisser freier Radikale der organischen Chemie. Sie wird wahrscheinlich auch einmal in der Lage sein, Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe zu deuten. Sie ermöglicht ferner die absolute Berechnung von chemischen Gleichgewichten. Sie gestattet — wenigstens in bestimmten einfachen Fällen — den Ablauf chemischer Reaktionen zu beschreiben und zu berechnen. Auch liegen bereits Ansätze zur theoretischen Behandlung der Katalyse vor.

Die Schwierigkeiten, welche heute einer für den Chemiker fruchtbaren Anwendung der Theorie entgegenstehen, liegen einmal in der Kompliziertheit der Systeme, mit denen es der Chemiker zu tun hat. Zum andern aber darin, daß der Chemiker die Theorie und ihre Handhabung wegen ihrer nicht ganz einfachen mathematischen Form nicht beherrschen kann, während andererseits dem theoretischen Physiker die chemischen Fragestellungen und die Denkweise des Chemikers meist fern liegen. Von einer Zusammenarbeit zwischen Chemie und Physik auf diesem Gebiet kann man indessen schöne Erfolge erhoffen.