

werden. Den Bisulfataufschluß der Tonerde darf man nicht in einer Platinschale vornehmen, besser ist, eine Sinterkorundschale zu verwenden. — Die Frage von Carlsohn, Leipzig, ob die analytischen Verfahren zur Bestimmung des Eisens durch organische Substanzen gestört werden, wird verneint. Dadurch hervorgerufene Eigenfärbungen können bei den großen Verdünnungen, in denen gemessen wird, vernachlässigt werden oder werden bei Verwendung entsprechend zusammengesetzter Blindlösungen kompensiert.

Dipl.-Ing. G. Bauer u. Dr. K. Ruthardt, Hanau:
„*Phosphorkorrosion an Platingeräten und Wege zu ihrer Verhütung*“.

Die häufigste Zerstörung von Platingeräten ist der sog. Phosphorbruch. Die Ursache besteht darin, daß Platin mit Phosphor warmbrüchige, z. T. sogar leichtschmelzende Legierungen bildet (Schmp. des Platin-Platinsubphosphid-Eutektikums 588°). Dieser Phosphorbruch tritt nun auch auf, wenn phosphorthaltige organische Substanzen, besonders Mehl, in Platingeräten verascht werden. Das Aussehen der beginnenden Korrosion ist sehr charakteristisch und kann leicht erkannt werden; außerdem kann der Nachweis des Phosphors mühelos spektralanalytisch und auch chemisch durchgeführt werden.

In der Praxis treten auch schon beim Glühen von Magnesiumammoniumphosphat zu Magnesiumpyrophosphat mitunter Phosphorbrüche auf. Aus diesem Grunde wurden

¹⁾ Vgl. a. Bauer, Chemiker-Ztg. 62, 257 [1938].

Glühungen von Phosphaten in Platintiegeln systematisch untersucht; dabei wurde zunächst gefunden, daß bei richtiger Glühung eines nach den üblichen Analysenvorschriften gefällten Magnesiumammonium-phosphatniederschlags kein Phosphorbruch auftritt. Die Fehlerquellen wurden klargestellt; weiterhin wurde verfolgt, wann überhaupt bei Glühungen von Phosphaten Zerstörungen auftreten. Dabei ergab sich, daß am gefährlichsten neben der Metaphosphorsäure die Metaphosphate sind; besonders beim Glühen mit Gasbrennern führen sie zu Korrosionen. Man muß also die Bildung von Metaphosphaten verhindern, z. B. durch Hinzufügen von Calciumoxyd, wirkungsvoller sind Aluminiumoxyd und Kieselsäure. Besonders letztere ist geeignet, um auch quantitative Phosphor- und Aschebestimmungen von organischem Material durchzuführen; dabei zeigt sich eine bestimmte Körnung des Siliciumdioxyds als besonders günstig.

Aussprache:

Schleicher, Aachen, fragt nach der Ursache der schützenden Wirkung von Sand bei der Mehlerwaschung. — Vortr.: Die Ursache wurde nicht voll aufgeklärt, da die praktischen Gesichtspunkte im Vordergrund standen. Wahrscheinlich spielt dabei die Bildung des Silicylphosphats und dessen Löslichkeit in Kieselsäure eine Rolle. — Fischer, Hanau: Die Schutzwirkung der Kieselsäure dürfte wohl im wesentlichen rein mechanisch bedingt, d. h. auf die räumliche Trennung der phosphorabgebenden Substanz von dem Platin zurückzuführen sein.

II. Fachgebiet Anorganische Chemie.

(Fachgruppe des VDCh.)

Sitzung am 10. Juni 1938.

Vorsitzender: Prof. Dr. W. Klemm, Danzig.

Vorträge zum Hauptthema:

Gasreaktionen in der anorganisch-chemischen Technik.

Dr. A. Jenkner, Wanne-Eickel: „*Verkokung und Verschmelzung*.“

Nach kurzer Beschreibung der Entwicklung der Verkokungstechnik werden als Beispiele moderner Koksofen der zweigeteilte, mit Einzelregeneratoren versehene Koksofen und der Koppers-Verbund-Kreisstromofen an Hand von Lichtbildern kurz beschrieben. Die derzeitigen Ofensysteme der deutschen Koksofenbaufirmen erfüllen die an einem modernen Ofen gestellten Forderungen, d. s. gleichmäßige Abgarung und geringer Wärmebedarf, in fast gleichem Ausmaße. Der Weg der Destillationsgase durch die Kondensations- und Absorptionsanlagen wird an Hand einer schematischen Darstellung kurz erläutert. Die Absorption des Benzols erfolgt im Kokereibetrieb noch ausschließlich mit Waschöl. Durch sorgfältige Betriebsüberwachung und Entwicklung der Untersuchungsmethoden konnte eine wesentliche Erhöhung der Benzolausbeute erreicht werden. Besonderes Interesse wurde in den letzten Jahren den Verfahren zugewandt, die eine Erhöhung der Benzolausbeute durch Beeinflussung des Weges der Destillationsgase im Koksofen anstreben. Statistisches Zahlenmaterial über die Koks-, Teer- und Benzolerzeugung sowie über die Gasabgabe zeigt die Entwicklung in den letzten Jahrzehnten. Besondere Aufgaben in der Kokereiwirtschaft für den Chemiker liegen in der Entwicklung wirtschaftlicher Verfahren zur Auswaschung des Ammoniaks und Schwefelwasserstoffs, worauf im Vortrage von Dr. Lorenzen noch näher eingegangen wird.

Im Rahmen des Vierjahresplanes gewann die in den Nachkriegsjahren als unwirtschaftlich abgetane Steinkohlenverschmelzung erhöhte Bedeutung. Die in den letzten Jahren entwickelten Verfahren der Brennstofftechnik (Essen), Krupp-Lurgi (Essen), das Spülgasverfahren der Kollergas (Berlin) und der Lurgi (Frankfurt) berechtigen zu der Annahme, daß diese Verfahren die Schmelzung der Steinkohle in wirtschaftlicher Weise ermöglichen, und daß damit ein weiterer Weg zur Deckung unseres heimischen Treibstoffbedarfes gefunden wird. Neben der Verwertung des Schmelzkokes als rauchloser Brennstoff für Hausfeuerung ergaben Vergasungsversuche, daß der Schmelzkoks einen ausgezeichneten Ausgangsstoff für die Herstellung von Synthesegas für die Benzinssynthese nach Fischer-Tropsch darstellt.

Die Erzeugnisse der Hochtemperaturverkokung weisen infolge der weitgehenden Verkrackung sowohl in der Zusammensetzung des Gases, Teers und Benzols, trotz der Verarbeitung der verschiedenartigsten Kohlen, nur geringe Unterschiede in der Zusammensetzung auf. Im Gegensatz hierzu können bei der Schmelzung die Unterschiede in den Eigenschaften der verarbeiteten Kohle noch in sämtlichen anfallenden Erzeugnissen erkannt werden. Eine Reihe von Fragen der nutzbringenden Anwendung der Schwelerzeugnisse, insbes. der Weiterverarbeitung des Schmelzteers, erfordert den erhöhten Einsatz des Chemikers.

Aussprache:

Vortr.: Die Stufenwascher zur Benzol- und Ammoniakauswaschung, nach deren Innenkonstruktion sich Pohl, Frankfurt a. M., erkundigt, sind in 8 Kammer eingeteilt, die in bekannter Weise mit Holzserien ausgelegt sind. Die geringere Waschfläche gegenüber dem bisherigen hohlen Wascher wird durch beschleunigte Umwälzung des Waschöls ausgeglichen. Jede Kammer besitzt eine eigene Pumpe für die Waschöl-Umwälzung. — Panzner, Breslau, weist auf die Studienanlage auf dem Großgaswerk in Breslau nach Hinselmann (20—30 t Tagesleistung) hin. Es handelt sich bei diesem System bekanntlich um eine Art Wärmemaschine, also um ein System, das gegenüber den anderen Fabrikaten weitest gehend mechanisch arbeitet. Nach Erforschung der kohlechemischen Voraussetzungen in bezug auf Einsatz billigster Gasflammköhlen ist die Entwicklung und Verbesserung des mechanischen Teiles in vollem Gange. Man kann schon heute sagen, daß die Anlage günstige Ergebnisse erzielen wird.

Dipl.-Ing. G. Wilke, Oberhausen-Holten: „*Die Erzeugung und Reinigung von Synthesegas für die Benzinssynthese*.“

Die Synthese von Kohlenwasserstoffen nach Fischer-Ruhrcchemie als Basis der Treibstoff-, Paraffin- und Fettsäureerzeugung geht ausschließlich von Gasen aus. Die Vergasungstechnik macht diese Synthese weitgehend frei in der Wahl der Rohstoffe. Als solche sind die meisten festen Brennstoffe und eine Reihe von Gasen verwendbar.

Es werden die Verfahren mit diskontinuierlicher Gaserzeugung besprochen, die stets stückigen Brennstoff erfordern. Hierbei ist zur Einstellung des erforderlichen CO:H₂-Verhältnisses 1:2 meist die Konvertierung eines Teiles des Gases erforderlich.

Die kontinuierlich arbeitenden Verfahren erzeugen in einem Arbeitsgang Synthesegas mit einem CO:H₂-Verhältnis 1:2. Sie führen dem Brennstoff die erforderliche Vergasungswärme durch Spülgas oder Außenbeheizung zu. Eine dritte Verfahrensgruppe arbeitet mit Sauerstoff und Wasserdampf als Vergasungsmittel. Das Gas kann dabei unter dem für die

neuere Verfahrensform der Fischer-Ruhrchemie-Synthese angewandten Druck von etwa 10 atü erzeugt werden. Als Ergänzung des Rohstoffes Kohle kann Synthesegas durch Spaltung von CH₄, C₁- und C₂-Kohlenwasserstoffen erzeugt werden. Hierfür kommen aus dem Verfahren selbst die Crackgase der Ölpalitanlage, im übrigen Koksofengas und Erdgas in Betracht. Die Verfahren hierzu liegen vor als Hochtemperatur-Spaltverfahren bei etwa 1400° und katalytische Spaltverfahren bei etwa 700°.

Die Schwefelreinheit des Synthesegases soll unter 0,2 g/100 m³ organischer Schwefel und unter 0,2 g/100 m³ H₂S sein. H₂S wird mit den üblichen Methoden entfernt, der organische Schwefel durch ein katalytisches Verfahren der Ruhrchemie, indem zwischen 200 und 300° der organische Schwefel zu H₂S umgewandelt und absorbiert wird. Der Katalysator, der besonders behandelt und geformt wird, besteht aus leicht herzustellenden, billigen Stoffen.

Dr. G. Schiller, Ludwigshafen: „Neuere Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen.“

In den letzten Jahren hat die Verwendung von Kohlenwasserstoffen enthaltenden Gasen wie Erdgas, Hydrierungsabgas und Raffinerieabgas als Ausgangsmaterial für die Wasserstoffherzeugung erheblich zugenommen. So wird in verschiedenen Anlagen in Amerika und England durch katalytische Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf Wasserstoff für Hydrierung von Kohle und Erdölen erzeugt, und weitere Anlagen sind im Bau.

Im folgenden wird ein Überblick über die zur Verfügung stehenden Wege zur Wasserstoffgewinnung aus Kohlenwasserstoffen gegeben. Das ältere Verfahren der direkten Spaltung von Methan in Kohlenstoff und Wasserstoff, wie es in Amerika ausgeführt wird, kommt für Neuanlagen nicht mehr in Frage, da man als Nebenprodukt Ruß von nicht besonders guter Qualität erhält und der erzeugte Wasserstoff erst nach einer umständlichen Reinigung (z. B. durch Tiefkühlung) verwendbar ist. Die diskontinuierlich in Wärmespeichern durchgeführte Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf blieb in ihrem Anwendungsgebiet beschränkt auf einige Anlagen zur Herstellung von Ammoniaksynthesegas aus Kokereigas.

Das katalytische Verfahren der Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf (z. B. CH₄ + H₂O = CO + 3H₂), an sich schon lange bekannt (z. B. D. R. P. 296866), kam erst zur praktischen Anwendung, als die Katalysatoren (aktiviertes Nickel) so verbessert waren, daß eine genügend tiefe Reaktionstemperatur (600—800°) eingehalten werden konnte und auch bei der Umsetzung von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen, wie sie in Raffinerieabgasen und den Abgasen der Hydrierung von Kohle und Ölen vorkommen, keine Rußbildung auftrat (Arbeiten der I. G. Farbenindustrie). Man verwendet im Betrieb Rohre aus Chrom-Nickel-Stahl, welche mit Kontakt gefüllt sind und von außen beheizt werden. Die Betriebserfahrungen von 7 Jahren haben sowohl die Haltbarkeit der Spezialstähle als auch die Beständigkeit der aktivierte Kontakte erwiesen. Da im Innern der Rohre eine möglichst tiefe Reaktionstemperatur eingehalten werden soll und die Kontakte in diesem Temperaturgebiet gegen Schwefel empfindlich sind, werden aus den Gasen vor der Umsetzung H₂S und organische S-Verbindungen entfernt. Diese Maßnahme ermöglicht in manchen Fällen eine Steigerung der Durchsatzleistung auf das Mehrfache. Das erzeugte Spaltgas enthält noch 1,5—2% CH₄; nach Umsetzung des Kohlenoxyds mit Wasserdampf ist der Wasserstoff für Hydrierungszwecke genügend rein. Man kann auch ein H₂-CO-Gemisch im Verhältnis 2:1 erzeugen, wenn man die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe mit einem Gemisch von Kohlensäure und Wasserdampf vornimmt. Die Entfernung des restlichen Methans, welches bei der NH₃-Synthese unerwünscht ist, kann durch Tiefkühlung oder durch Umsetzung mit Luft bzw. Sauerstoff geschehen. Diese Reaktion ist endotherm und wird, ebenfalls unter Verwendung von Kontakten, in einem Schachtofen durchgeführt, in den das heiße Gas aus den Rohren auf möglichst kurzem Weg gelangt.

Man kann dieses letztere Verfahren auch allein zur Herstellung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen verwenden, muß dann allerdings mit Sauerstoff arbeiten (CH₄ + 1/2O₂ = CO + 2H₂). Bei Zugabe von Wasserdampf, Anwendung von Kontakten und guter Wärmeausnutzung kann man den Sauerstoffverbrauch niedrig halten.

Dr. G. Hanschke, Ludwigshafen: „Die technische Gewinnung von Ammoniak.“

Die technische Gewinnung von Ammoniak aus den Elementen gründet sich auf die Versuche von Nernst und Haber über die Lage des Gleichgewichtes bei verschiedenen Temperaturen und Drucken.

Als Ausgangsgas dient noch heute ein Gemisch von Wassergas und Koksgeneratorgas; seit 1930 wird dieses Gemisch auch direkt in Winklergeneratoren aus Braunkohle mit 98%igem Sauerstoff, Luft und Dampf erzeugt. Der im Gas enthaltene Schwefelwasserstoff wird seit 1923 nach einem von Winkler ausgearbeiteten Verfahren mit Aktivkohle entfernt, neuerdings auch nach dem von Bähr entwickelten Alkazidverfahren¹⁾.

Mit einem Eisenoxydkontakt wird das CO des Gases mit überschüssigem Wasserdampf bis auf wenige Prozente in Wasserstoff und CO₂ umgesetzt (Wassergasreaktion). Gleichzeitig wird dabei der organische Schwefel in H₂S übergeführt. Vor dem Eintritt in die Kontaktöfen wird das Gas durch Berieseln mit Heißwasser mit Dampf gesättigt. Die Öfen werden nur im Anfang aufgeheizt. Durch Wärmeaustausch bzw. Einspritzen von Wasser wird die Temperatur so geregelt, daß sie anfangs 550—580°, zum Schluß 400—420° beträgt. Die heutigen Ofensysteme verarbeiten 6000 m³ Gas in der Stunde und laufen jahrelang ununterbrochen. Das konvertierte Gas gibt zunächst den überschüssigen Dampf in einem Rieselkühler ab, um hier das Heißwasser zu erzeugen, welches zur Dampfsättigung des Frischgases dient. Dann wird das Gas vollends heruntergekühlt und dem Gasbehälter zugeführt.

Aus diesem wird es von den Kompressoren angesaugt, auf 25 at komprimiert und durch die Waschtröhre der Druckwasserreinigung gedrückt, in welchen die Kohlensäure bis auf 1% und der aus dem organischen Schwefel stammende Schwefelwasserstoff herausgenommen wird. Das Gas wird nun weiter auf 200 at komprimiert und durch mit ammonikalischer Kupferoxydulösung berieselte Waschtröhre gedrückt. Dabei wird die Kohlensäure bis auf 1/100%, das Kohlenoxyd bis auf einige 1/100% entfernt. Es folgt noch eine Waschung mit konz. Ammoniakwasser, um die letzte Kohlensäure herauszunehmen.

Die Ammoniaköfen haben seit 1915 eine Höhe von 12 m und einen Dmr. von 800 mm. Im Innern befindet sich das Röhrenbündel, welches 2 m³ Kontakt enthält, die Regeneration und einen elektrischen Brenner zum Aufheizen. Der Mantel ist durch entsprechende Gasführung und eine Isolierschicht gegen Erwärmung und damit gegen Angriff durch Wasserstoff geschützt. Das gereinigte Gasgemisch nimmt zunächst in dem Regeneratorell des Ofens die Wärme der austretenden Gase auf, gelangt dann in den Kontakttraum, in welchem bei 200 at etwa 11% NH₃ gebildet werden, passiert darnach wieder den Regeneratorell, um seine Wärme abzugeben und tritt dann in einen Kühler ein, in welchem durch Wasserkühlung ein Teil des Ammoniaks verflüssigt wird. Das flüssige Ammoniak wird, soweit es nicht als solches gebraucht oder versandt wird, wieder vergast. Die bei der Vergasung erzeugte Kälte wird benutzt, um aus den Ofengasen noch einen weiteren Teil des Ammoniaks in flüssiger Form abzuscheiden. Wechselnde Mengen, im Mittel etwa 3%, Ammoniak verbleiben im Kreislaufgas, welches durch die Umlaufpumpe wieder dem Ofen zugeführt wird. Das durch Ammoniakbildung umgesetzte Gas wird durch Frischgas ersetzt.

Dr. G. Lorenzen, Bochum: „Gasreinigung, insbes. Entschwefelung und Schwefelgewinnung.“

In Kürze werden die Entstaubung, die elektrische Entfeuerung und die neueste Entwicklung der NH₃- und Benzol- bzw. Benzin-Entfernung sowie die Möglichkeiten der Anwendung von Druck erörtert.

Eingehender werden die Verfahren der Entschwefelung und ihre im Hinblick auf die Schwefelversorgung Deutschlands erforderliche Entwicklung zur Schwefelgewinnung behandelt. Die aus den Rohgasen gewinnbaren Schwefelmengen könnten den einheimischen Schwefelbedarf voraus-

¹⁾ S. Chem. Fabrik 11, 283 [1938]; vgl. auch Bosch, ebenda 6, 127 [1933], 7, 1 [1934].

sichtlich decken. Die altüberkommene Entschwefelung mit Fe_3O_4 ist durch Vervollkommenung der Apparate verbessert und verbilligt worden, insbes. durch die Turmreinigung von *Lenze* in ihren verschiedenen Ausführungsformen, die sich auch für Hochdruckreinigung eignen. Auf *Raffloer* geht das Verfahren der Gastechnik G. m. b. H. zurück, die Eisenoxydmasse in Kugelform zu verwenden. Die Schwefelgewinnung aus der Masse erfolgt durch Extraktion.

Die Naßreinigungsverfahren sind erheblich fortgeschritten. Darunter sind die Neutralisationsverfahren, bei denen H_2S mit alkalischen Flüssigkeiten ausgewaschen und durch Erwärmen wieder in Freiheit gesetzt wird, von den Oxydationsverfahren zu unterscheiden, bei welchen H_2S im Gange des Verfahrens zu elementarem S oder zu SO_4 umgewandelt wird. Nach dem älteren *Gluud-Still*-Verfahren sind als Vertreter der schwefelerzeugenden Verfahren in neuester Zeit besonders das *Thylox*-Verfahren, das Arsenverbindungen, und das *Staatsmijnen-Otto*-Verfahren, das $\dots\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Verbindungen als Sauerstoffüberträger benutzt, hervorgetreten. Unmittelbar zum $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ führen das kombinierte Gasentschwefelungsverfahren der Ges. f. Kohlentechnik als Fortentwicklung des *Feld*-Verfahrens und das *Katasulf*-Verfahren der I. G.⁴⁾, bei dem die Oxydation katalytisch innerhalb des Gasstroms vor sich geht.

Die Neutralisationsverfahren, bei denen *Pettit* und *Hultman-Pilo* anorganische Alkalien verwenden, sind weiterentwickelt durch Verfahren mit organischen Waschflüssigkeiten wie beim amerikanischen *Girbotol*- und beim Alkazid-Verfahren der I. G.⁵⁾. Dieses arbeitet je nach Zusammensetzung der zu entschwefelnden Gase mit verschiedenen Laugen, von denen die „Dik“-Lauge besonders zur selektiven Auswaschung von H_2S bei Gegenwart von CO , dient und die „S“-Lauge eine gleichzeitige Auswaschung von NH_3 und H_2S bei Kokereigasen und dabei die getrennte Aufarbeitung auf NH_3 und H_2S ermöglicht. Der Schwefelwasserstoff aus den Neutralisationsverfahren kann entweder nach dem Verfahren der Lurgi zu H_2SO_4 oder nach dem verbesserten *Claus*-Verfahren der I. G. zu reinem S aufgearbeitet werden⁶⁾.

Zum Schluß wird noch die Entfernung des Stickoxyds mittels Fe_3O_4 -Masse und die Enthaphthalinierung des Gases unter Hochdruck behandelt.

Dr. J. Barwasser, Frankfurt a. M.: „Die Herstellung von Röstgasen.“

Die Herstellung von Röstgasen wird in ihrem Wesen als Oxydationsvorgang von Schwefel und sulfidischen Materialien erörtert. Es werden die verschiedenen Möglichkeiten bezüglich der Zusammensetzung der Röstgase mit Rücksicht auf ihre spätere Weiterverarbeitung erläutert. Im besonderen wird herausgestellt, wie sich zu der gebräuchlichen Verwendung von Schwefel und Schwefelkies als Ausgangsmaterial für die Herstellung von SO_2 -Gasen immer mehr die sulfidischen Erze der Nichteisenmetalle gesellen.

Es wird eine Übersicht über die heute zur Verfügung stehenden Ausgangsmaterialien für die SO_2 -Gas-Erzeugung gegeben. Eine weitere Aufstellung zeigt, wie sich diese Ausgangsmaterialien entsprechend ihrer physikalischen Beschaffenheit zu verschiedenen Gruppen zusammenfassen lassen und welche Rösteinrichtungen für die Verarbeitung der einzelnen Gruppen zur Verfügung stehen. Nach einer Schilderung der für die Konstruktion von Röstapparaten zu beachtenden Gesichtspunkte wird näher auf die einzelnen Rösteinrichtungen eingegangen. Es wird gezeigt, wie sich die einzelnen Apparate aus ersten Anfängen zu den heutigen größeren Einheiten entwickelten. Es werden die Konstruktionen von Schwefelbrennern, Etagenöfen und Drehrohöfen für die verschiedenen Materialien, wie reiner Schwefelkies, Kohlenkiese, zink- und kupferhaltige Schwefelkiese und sulfidische Kupfererze besprochen. Ferner wird auf die Herstellung von Röstgasen in Schachtöfen und Konvertern der Kupferhütten eingegangen, außerdem auf die technischen Grundlagen für die Stauberrostung und die für diese benutzten Konstruktionseinrichtungen. Schließlich folgt eine nähere Erörterung des Sinter-Röst-Prozesses und die für diese Arbeit zur Verwendung kommenden Sinter-Röst-Einrichtungen.

⁴⁾ S. Bähr, Chem. Fabrik 11, 10 [1938].

⁵⁾ Ebenda S. 283.

Vorsitzender: Prof. Dr. A. Stock, Berlin.

Einzelvorträge:

Prof. A. Klemenc u. Dr. G. Wagner, Wien: „Über die Reaktionen des Dicarbongases“ (vorgetragen von G. Wagner).

Bei der thermischen Zersetzung des Tricarbondioxyds (*Kohlensuboxyd* C_2O_3) bildet sich bei 200° nach $\text{C}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$, Dicarbongas⁷⁾. Sein Auftreten durch das Absorptionsspektrum (der *Swan*-Bande) festzustellen, gelingt aber nur selten. Die Ursachen lassen sich aus den einzelnen Reaktionen verstehen, die im System des Tricarbondioxyds mit seinen Zersetzungprodukten möglich sind, vor allem der Polymerisation, die sich infolge ihrer großen Geschwindigkeit meist in den Vordergrund drängt. Die Beherrschung des Vorganges ist ungemein schwierig; er hängt von vielen Umständen ab, die nur zum geringsten Teil bekannt sind.

Die fast in jedem Fall auftretende Abspaltung des Dicarbons bemerkt man als rubinroten Niederschlag, fein verteilt in den farblosen bis hell gelbbraunen Polymerisationsprodukten des Tricarbondioxyds, die sich an der Wand des Erhitzungsgefäßes ausbilden. Diese Abspaltung kann oft sehr klein sein, ihr Ausmaß läßt sich aber immer an der Menge des gebildeten Kohlendioxyds genau ermitteln. In solchen Fällen scheint das Tricarbondioxyd wohl heterogen (auf der Glaswand) diesen geringen Zerfall einzugehen, so daß das Dicarbon, in sehr feiner Verteilung in das Polymerisat eingebettet, seine Reaktionsfähigkeit gegen Wasserstoff vollständig einbüßt und auch gegen Sauerstoff nur wenig in Reaktion treten kann.

Voraussichtlich ist das Dicarbongas, welches sich nach der obengenannten Gleichung homogen in der Gasphase bildet, sehr reaktionsfähig, und bei 200° werden bereits Reaktionen beobachtet, die Kohlenstoff erst bei wesentlich höheren Temperaturen zeigt. So müßten die mit der Abnahme der freien Energie verlaufenden Vorgänge 1. $\text{C}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2, \text{CO}$ 2. $\text{C}_2 + \text{mH}_2 \rightarrow \text{Kohlenwasserstoffe}$, möglich sein. Dies ist auch tatsächlich der Fall. Geht man von sorgfältig gereinigtem Tricarbondioxyd aus und gibt Sauerstoff oder Wasserstoff dazu, so zeigt sich bei günstig ablaufenden Reaktionen, daß Sauerstoff bzw. Wasserstoff aufgenommen und die entsprechenden Produkte gebildet werden. In solchen Fällen bestätigt nicht nur die Analyse der gebildeten Stoffe den Ablauf der Reaktion, sondern die Körbchen erscheinen, da nun kein polymerisiertes Dicarbongas an den Glaswänden niedergeschlagen ist, nicht mehr purpurrot, sondern fast farblos oder hellgelbbraun.

Ein Bild großer Schönheit entfaltet sich bei der thermischen Zersetzung des Tricarbondioxyds, wenn die Cuvette zur Aufnahme der *Swan*-Absorptionsbande mit einer kontinuierlichen starken Lichtquelle durchstrahlt wird. Das Dicarbongas wird von dem absorbierten Licht im Bereich von etwa 4700 \AA polymerisiert, etwa nach der Gleichung $x\text{C}_2 \rightarrow (\text{C}_2)_x$; die polymerisierten Moleküle sieht man als rote Nebel, die sich schließlich als feiner roter Staub auf den Boden der Cuvette niederschlagen. Dieses Verhalten, welches uns eine besondere Eigenschaft des Dicarbongases erkennen läßt, ist natürlich für die Aufnahme der *Swan*-Bande in Absorption ungünstig. Durch das einstrahlende Licht wird das Dicarbon polymerisiert und entzieht sich seinem Nachweis als absorbierendes Gas. Es wird ferner zufolge der Nebelbildung auch die Intensität der eingestrahlten kontinuierlichen Lichtquelle stark vermindert.

Aussprache:

Roth, Braunschweig: Die Reaktion $\text{C}_2\text{O}_3 \rightarrow (\text{CO}_2) + (\text{C}_2)$ ist so stark endotherm, daß es verwunderlich erscheint, daß sie bei 200° eintritt. Die Verbrennungswärme des „roten Graphits“ muß unbedingt gemessen werden. Bisher ist als größte Energiedifferenz von C-Modifikationen 18 kcal festgestellt worden. — Wallenfels, Heidelberg, fragt nach der vor kurzem mitgeteilten Reaktion des Dicarbongases mit C_2O_4 , die zum C_2O_3 führen soll; dieser Körper müßte nach den Erfahrungen über Lichtabsorption und Doppelbindung bereits im Sichtbaren absorbieren und ein spezifisches Kumulenspektrum zeigen. — Vortr.: Nach den bisherigen Erfahrungen scheint das flüssige C_2O_3 gelb gefärbt zu sein. — Koch, Essen: Ist es bekannt, ob der beobachtete rote Graphit gebundenen Sauerstoff enthält? Wir beobachteten, daß kolloidaler Graphit mit Salpetersäure ähnliche rote Körper bildet. — Vortr.: Da wir den roten Graphit bisher nicht weiter chemisch untersucht haben, können wir nicht sagen, ob er Sauerstoff enthält oder nicht. Nach der Art seiner Entstehung müßte er natürlich sauerstofffrei sein, da

⁷⁾ A. Klemenc, R. Wechselberg u. G. Wagner, Z. physik. Chem. Abt. A 170, 97 [1934].

dieser in dem sich bildenden Kohlendioxyd oder Kohlenoxyd am Schluß allein vorhanden sein wird.

Doz. Dr. A. Meuwesen, Erlangen: „*Dervate der Sulfoxylsäure H_2SO_x .*“

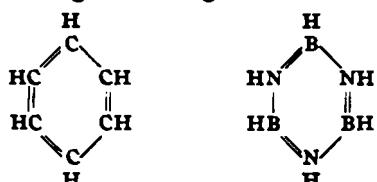
Von den niederen Schwefel-Sauerstoff-Säuren mit einem Schwefelatom hat die nur in ihren Derivaten bekannte Sulfoxylsäure wegen ihrer Beziehung zur hyposchwefeligen Säure, Thioschwefelsäure und den Polythionsäuren besonderes Interesse. — Wenig beständig ist ihr formales Anhydrid, das Schwefelmonoxyd¹⁾ (P. W. Schenk, 1933), welches beim Einleiten in Lauge hauptsächlich Thiosulfat, jedoch kein Sulfoxylat liefert. Als solches ist bislang nur das amorphe, sehr zersetzbare $CoSO_3 \cdot 3H_2O$ (R. Scholder, 1933) bekanntgeworden. — Recht stabil sind dagegen die Ester der Sulfoxylsäure, die in 2 isomeren Reihen zu existieren scheinen. Es konnte eine asymmetrische Verbindung, $C_6H_5 \cdot SO \cdot OC_6H_5$, als wasserlösliche, gegen Sauerstoff beständige und zu Sulfinate verseifbare Flüssigkeit gewonnen werden. Das isomere, symmetrisch gebaute Schwefelmonoxyd-Diäethylacetal, $S(OC_2H_5)_2$, ist mit Wasser nicht mischbar und autoxydabel; hierbei entsteht symmetrisches Diäthylsulfit. Der symmetrische Sulfoxylsäureester ist das (unter Luftausschluß) monatelang unverändert haltbare Schwefelanalogon des hypothetischen Kohlenoxyd-Diäethylacetals. Trotz vieler Bemühungen ist es nicht gelungen, $S(OC_2H_5)_2$ in Sulfoxylat überzuführen; statt seiner entsteht in der Hauptsache immer Thiosulfat. — Als Säurechlorid der o-Sulfoxylsäure, $S(OH)_2$, kann man das längst bekannte Schwefel(II)-chlorid auffassen. — Endlich ist das Nitril der Sulfoxylsäure, der Tetrahydroschwefelstickstoff, $(HSN)_4$, zu nennen. Er entsteht durch Reduktion von Schwefelstickstoff und ist das anorganische Gegenstück zum Cyanwasserstoff. Der interessante Körper stellt farblose, in Pyridin lösliche Kristalle dar, die mit Lauge wiederum fast nur zu Thiosulfat verseift werden. Aus Lösungen von Kaliumamid und $(HSN)_4$, in flüssigem Ammoniak gewinnt man das grünlich-gelbe $KS(N \cdot KNH_2)$, welches an der Luft sofort Autoxydation, meist unter Funkensprühen, erleidet. Hingegen ist das schön grüne $Hg(SN)_4$ luftbeständig und im Gegensatz zum Schwefelstickstoff auch schlagunempfindlich. Das Studium anderer Metallderivate des $(HSN)_4$ ist noch im Gange.

Den Sulfoxylsäure-Derivaten liegen also die beiden tautomeren Formen $S(OH)_2$ und $H \cdot SO \cdot OH$ zugrunde. Soweit sich diese im stark alkalischen Medium intermediär zu bilden vermögen, entsteht statt Sulfoxylat fast ausschließlich Thiosulfat (neben kleineren Mengen von Sulfid und Sulfit) bei der Verseifung. Es ist reizvoll, daß die Gruppe der Schwefelstickstoffverbindungen im $(HSN)_4$ einen Vertreter ins Lager der Sulfoxylsäurechemie entsendet.

Prof. Dr. E. Wiberg u. A. Bolz, Karlsruhe: „Über $B_3N_3H_6$, das „anorganische Benzol““ (vorgetragen von E. Wiberg).

Bei der Umsetzung von Diboran, B_2H_6 , oder Tetraboran, B_4H_{10} , mit Ammoniak unter geeigneten Reaktionsbedingungen entsteht in über 40%iger Ausbeute eine Substanz des Molekulargewichts und der Zusammensetzung $B_3N_3H_6$). Ersatz des Diborans durch Methyldiboran oder des Ammoniaks durch Methylamin führt zur Bildung von Methylderivaten dieser Verbindung.

Von den weit über 100 möglichen Strukturformeln für $B_3N_3H_6$ lassen sich auf Grund von Hydrolyseversuchen an den Methylderivaten alle bis auf eine ausschließen. Nach dieser stellt die Verbindung ein „anorganisches Benzol“ dar:



Je zwei benachbarte Kohlenstoffatome des Benzols sind dabei durch je ein Bor- und Stickstoffatom mit zusammen gleicher Außen elektronenzahl ersetzt.

¹⁾ S. diese Ztschr. 46, 390 [1933]; 50, 612 [1937].
2) S. ebenda 46, 748 [1933]; 47, 408 [1934].

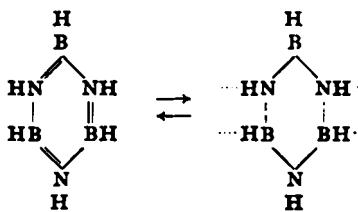
³⁾ Vgl. hierzu auch A. Stock u. E. Pohland, Ber. dtach. chem. Ges. 59, 2215 [1926], und A. Stock, E. Wiberg u. H. Martini, ebenda 63, 2927 [1930].

Für den Reaktionsverlauf der $B_3N_3H_6$ -Bildung aus Diboran und Ammoniak gilt, wie sich durch Abfangen der Zwischenstufen in Form von Derivaten sicherstellen läßt, das Schema $BH_3 \cdot BH_3 + 2NH_3 \rightarrow BH_3NH_3 \xrightarrow{-H_2} BH_3NH_2 \xrightarrow{-H_2} BHNH \rightarrow (BHNH)_2$. Hierdurch entsteht das $B_3N_3H_6$ letztlich durch Kondensation des „anorganischen Acetylens“ BNH_3 .

$B_3N_3H_6$ ist bei Zimmertemperatur eine wasserklare, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem aromatischen Geruch, die wie Benzol Fett und Picein zu lösen imstande ist. Flüssigkeitsdichten und Oberflächenspannungen sind von denen des Benzols nicht viel verschieden. Die Siedepunkte des $B_3N_3H_6$ und seiner Methylderivate („anorganisches Toluol“, „anorganisches m-Xylo“, „anorganisches Mesitylen“) sind denen der entsprechenden organischen Verbindungen proportional und nur um rund 8 % niedriger.

In chemischer Hinsicht ist $B_3N_3H_6$ viel reaktionsfähiger als Benzol. So lagert es schon bei Zimmertemperatur je 3 Mol HX (X z. B. = Cl, Br, OH, OR) an die vorhandenen Doppelbindungen an, wobei Derivate eines „anorganischen Cyclohexans“ entstehen. Beim Erwärmen auf über 50° bilden diese Verbindungen unter Abspaltung von je 3 Mol Wasserstoff das „aromatische System“ zurück; dementsprechend gelingt auch keine katalytische Hydrierung des $B_3N_3H_6$ zu einem „Hexahydrobenzol“ $B_3N_3H_8$. In manchen Fällen — so beim Methylderivat — spaltet sich der rückgebildete „Benzol“-Ring in drei gleiche Bruchstücke. Mit weiterem HX reagieren die „Cyclohexan“-Derivate bei erhöhter Temperatur unter Wasserstoffentwicklung und Substitution von H durch X. Die Einwirkung von überschüssigem Brom auf $B_3N_3H_6$ führt unter Bromwasserstoffabspaltung nur bis zur Stufe eines „Dibrombenzols“ $B_3N_3H_4Br_2$. — Die Methylderivate des $B_3N_3H_6$ gleichen letzterem im chemischen Verhalten.

Die große Reaktionsfähigkeit des „anorganischen Benzols“ spricht für eine teilweise „Aufrichtung“ der Doppelbindungen im $B_3N_3H_6$ -Molekül:



Die Parachorbestimmung bestätigt diese Annahme; denn der gefundene Parachor (210) liegt zwischen den für obige Strukturen zu erwartenden Werten (260 und 195).

Im Nebenergebnis führte die Untersuchung zur Entdeckung zweier flüchtiger Aminoderivate des als solches nicht existenzfähigen Monoborans $BH_3 \cdot NH_3$ und $BH_3(NH_3)_2$. Beide Verbindungen wurden durch Bestimmung physikalischer und chemischer Eigenschaften charakterisiert.

Aussprache:

Haucke, Darmstadt: 1. Warum werden nur 2 Moleküle Br_2 vom „anorg. Benzol“ aufgenommen; stimmt diese Br_2 -Addition mit der Konstitution überein? 2. Ist das Hexamethylderivat schon dargestellt und durch Hydrolyse die Lage der H-Atome festgestellt worden? — Vortr.: Zu 1. Benzol, das unter den gleichen Bedingungen wie $B_3N_3H_6$ bei Zimmertemperatur mit überschüssigem Brom zur Reaktion gebracht wurde, wurde ebenfalls nur bis zur Stufe des Dibrombenzols bromiert. Benzol und $B_3N_3H_6$ verhalten sich also gegenüber Brom ganz analog. Zu 2. Das Hexamethylderivat des $B_3N_3H_6$ wurde bisher noch nicht dargestellt. Es wäre durch Erhitzen von Methyldiboran und Methylamin gewinnbar und müßte bei der Hydrolyse 3 Mol Methylboräsäure und 3 Mol Methylamin je Mol $B_3N_3(CH_3)_6$ ergeben. — Stock, Berlin. — Schwarz, Königsberg, fragt nach der Darstellungsmethode für die im Zusammenhang mit der vorgetragenen Arbeit entdeckten flüchtigen Aluminiumwasserstoffe. — Vortr.: Die Darstellung erfolgt durch Einwirkung einer elektrischen Entladung auf ein Gemisch von Aluminiummethyl und Wasserstoff. — Klemm, Danzig: In welcher Weise wurden die Parachorwerte für die beiden $B_3N_3H_6$ -Strukturen errechnet? Es erschien bedenklich, wenn man ohne weiteres von der Kohlenstoff- zur Bor-Chemie extrapolierte. — Vortr.: Für das Bor wurde der aus Bestimmungen am Borchlorid, Borsäure-methyl- und -äthylester folgende Parachorwert eingesetzt, die Inkrementen für Stickstoff, Wasserstoff, Doppelbindungen und Sechsring wurden den aus organischen Verbindungen abgeleiteten Tabellen entnommen. — Roth, Braunschweig, hält eine thermochemische

Untersuchung der Aluminiumwasserstoffe für wünschenswert, namentlich im Hinblick auf einen Vergleich mit den entsprechenden Borwasserstoffen.

Prof. Dr. W. Klemm u. B. Hauschulz, Danzig-Langfuhr: „Die magnetischen Eigenschaften der Alkalimetallamalgame“ (vorgetragen von W. Klemm).

Die Systeme Alkalimetall—Quecksilber mit ihren sehr zahlreichen Verbindungen sind sehr geeignet, um zu untersuchen, wie weit sich das magnetische Verhalten für die Aufklärung von Zustandsdiagrammen auch bei solchen Stoffpaaren heranziehen läßt, die nur ganz schwach magnetisch sind. Die Untersuchung der Systeme Na/Hg, K/Hg, Rb/Hg und Cs/Hg zeigte, daß dies durchaus möglich ist: Alle bisher mit Sicherheit bekannten Verbindungen lassen sich durch Maxima oder Minima in der Suszeptibilität-Zusammensetzungskurve erkennen. Darüber hinaus ergeben sich weitere Unstetigkeiten, die auf die Existenz bisher noch unbekannter Verbindungen hinweisen. In einzelnen Fällen fanden sich Hinweise auf Lösungsgebiete; eine Klärung ist hier erst durch eine röntgenographische Untersuchung der betreffenden Teile der Zustandsdiagramme möglich. Es ist unbedingt davor zu warnen, jedes Maximum oder Minimum als Beweis für die Existenz einer Verbindung anzusehen.

Man hatte gehofft, für die Systematik der zahlreichen, wenig übersichtlichen intermetallischen Verbindungen in diesen Systemen aus dem magnetischen Verhalten Anhaltspunkte zu gewinnen. Von einigen Ausnahmen abgesehen, ist jedoch auch das magnetische Verhalten sehr unübersichtlich und gestattet nicht, in den verschiedenen Systemen einfache Zuordnungen zu treffen.

Vorsitzender: Prof. Dr. W. Jander, Frankfurt a. M.

W. Döll u. Prof. Dr. W. Klemm, Danzig-Langfuhr: „Über die Struktur einiger Dihalogenide“ (vorgetragen von W. Döll).

Aus Pulveraufnahmen konnten folgende Ergebnisse über die Gitter der Erdalkalihalogenide ermittelt werden: CaBr₂ kristallisiert in einer ins Rhombische verzerrten Rutilstruktur. BaCl₂, BaBr₂ und BaJ₂ besitzen PbCl₂-Struktur. Die Strukturen von SrBr₂ und SrJ₂ konnten noch nicht aufgeklärt werden; bei diesen Stoffen ließ sich jedoch eine Reihe

Tabelle 1.
Gittertypen.

	F ₂	Cl ₂	Br ₂	J ₂
Mg	TiO ₂	MgCl ₂	OdJ ₂	OdJ ₂
Ca	CaF ₂	~TiO ₂	~TiO ₂	OdJ ₂
Sr	CaF ₂	CaF ₂	nicht: TiO ₂ , nicht: CaF ₂ , nicht: PbCl ₂	nicht: TiO ₂ , nicht: OdJ ₂ , nicht: PbCl ₂
Ba	CaF ₂	PbCl ₂	PbCl ₂	PbCl ₂

Tabelle 2.

Gittertypus	Koord.-Zahl	Experimentell gefundene Existenzbedingungen T _{Kat.} /T _{AN.}	Polarisationswirkungen	Gitterart
CdJ ₂	6	0,35—0,60	groß	Schichtengitter
MgCl ₂	6	0,35—0,57	mittel	Schichtengitter
TiO ₂	6	0,50—0,68	gering	Koordinationsgitter
CaF ₂	8	>0,7	gering	Koordinationsgitter
PbCl ₂	9	0,65—0,79	groß	Koordinationsgitter

von Strukturen ausschließen. Aus den Messungen ergibt sich zusammen mit den schon bekannten Strukturen das in Tab. 1 wiedergegebene Bild. Hieraus und aus anderen Erfahrungen kann man Tab. 2 zusammenstellen.

Der PbCl₂-Struktur kommt eine ähnliche Bedeutung zu wie der CsCl-Struktur bei den Monohalogeniden: Es ist eine besonders eng gepackte Struktur, die nur dann stabil ist, wenn die van der Waalschen Kräfte sehr groß sind, d. h. also, wenn sowohl Kationen wie Anionen stark polarisierbar sind.

Charakteristisch ist ferner, daß sich zwischen den symmetrischen Strukturen verzerrte Strukturen befinden, so beim CaCl₂ und beim CaBr₂.

Begonnen wurde ferner die Untersuchung der Dihalogenide der Seltenen Erden^{a)}. EuF₂ besitzt CaF₂, EuCl₂ dagegen im Gegensatz zum SrCl₂ PbCl₂-Struktur. EuBr₂ kristallisiert in einer noch unbekannten Struktur. Die Polarisierbarkeit des Eu²⁺-Ions muß demnach zwischen der des Sr²⁺- und der des Pb²⁺-Ions liegen. Die Strukturen der Yb-Dihalogenide konnte noch nicht aufgeklärt werden. Die Strukturen scheinen verwickelt zu sein.

Prof. G. F. Hüttig, G. Markus u. E. Franz, Prag: „Über die Lösebarkeit und Aufschließbarkeit von Aluminiumoxyden“ (Röntgenaufnahmen von O. Hnevovsky; vorgetragen von G. Markus).

An Tonerdepräparaten verschiedener Vorgeschichte wurde die Abhängigkeit der Lösebarkeit vom Zustand des Bodenkörpers untersucht.

Al₂O₃·3N₂O₅·18H₂O wurde thermisch zersetzt unter Vermeidung eines Schmelzens. Die ursprünglich scharfen Röntgenlinien sind bei einem Bodenkörper Al₂O₃·0,47N₂O₅·2,46H₂O nur noch andeutungsweise vorhanden, hingegen beobachtet man eine Allgemeinschwärzung mit Maximum der Schwärzung dort, wo bei γ-Al₂O₃ die Hauptlinien liegen. Von den Zersetzungprodukten wurde die Lösebarkeit in Salpetersäure und Essigsäure bestimmt, sie nimmt i. allg. ab, zeigt aber vorübergehende Anstiege. Trägt man das Verhältnis der Lösebarkeiten $\frac{L_{HNO_3}}{L_{CH_3COOH}}$ auf, so ergeben sich zwei Maxima. In diesem Gebiet erfährt also Salpetersäure eine selektive Bevorzugung.

Ein in definierter Weise hergestelltes γ-Al₂O₃ wurde auf verschiedene Temperaturen zwischen 800 und 1100° 1 bzw. 6 h vorerhitzt. Die Röntgenogramme der 1-h-Reihe zeigen bei 850° nur die breiten Linien des γ-Al₂O₃, bei 950° schwache Linien des α-Al₂O₃, bei 1000° der 6-h-Reihe bzw. 1100° der 1-h-Reihe fast nur Linien des α-Al₂O₃. Die Lösebarkeit in Salzsäure ist vom Bodenkörpermengen abhängig, und zwar direkt proportional der Einwaage. Es sieht also so aus, als ob einem sehr schwer löslichen Al₂O₃ verhältnismäßig geringe Mengen eines leichter löslichen beigegeben wären; die Tangente des Winkels der Lösebarkeitsgeraden gegen die Abszisse ist ein Maß für den Gehalt an leichter löslicher Form. Ähnliche Verhältnisse liegen auch beim Übergang Anatase-Rutil vor. Betrachtet man die Lösebarkeit bei konstanter Einwaage in Abhängigkeit von der Temperaturvorbehandlung, so sieht man i. allg. einen Abfall mit steigender Vorbehandlungs-temperatur, zwischendurch gibt es aber 2 Anstiege der Lösebarkeit. Diese Erscheinung wird in Zusammenhang mit dem „Hedwall'schen Prinzip“ gebracht, da man mit der Möglichkeit rechnen kann, daß eine ähnliche Umwandlung, wie sie bei höheren Temperaturen das gesamte Kristallgitter erleidet, bei niedrigeren Temperaturen in der Oberfläche stattfindet. Die Beschaffenheit der Oberfläche kann aber für die Wirkung des Lösungsmittels mit von entscheidendem Einfluß sein.

Aussprache:

Krause, Breitau: Die verringerte Lölichkeit des mit HCl bei 850° behandelten Aluminiumoxyds scheint wenig verwunderlich, insofern, als HCl, HF usw. allgemein als Mineralisatoren bekannt sind. — Auf die Frage bezüglich des 2. Maximums bei dem $\frac{L_{HNO_3}}{L_{CH_3COOH}}$ erwidert Vortr., daß man bei dem Rekristallisationsvorgang mit erhöhter Aktivität rechnen müsse und daß das selektiv begünstigte Lösungsmittel in erhöhter Weise scheinbar beeinflußt wird.

— Auf die Frage von Klemm, Danzig, nach dem Verhalten gegenüber anderen Säuren wird auf die 104. Mitteilung (G. F. Hüttig, E. Zeidler u. E. Franz, Z. anorg. allg. Chem. 281, 110 [1937] hingewiesen.

^{a)} S. diese Ztschr. 50, 912 [1937].

Priv.-Doz. Dr. W. Machu, Wien: „Über die Hemmung der Säurekorrosion der Metalle durch organische Stoffe.“

Überraschenderweise kommt der Säureangriff auf das reine Metall bei Gegenwart organischer Stoffe fast vollständig zum Stillstand, während er bezüglich der auf dem Metall befindlichen Oxydschicht praktisch unverändert bleibt. Die chemische Zusammensetzung der wirksamen organischen Hemmungsmittel ist dabei derart verschiedenartig, daß sie zur Erklärung der Hemmungswirkung allein nicht ausreicht. Auch andere Erklärungsversuche, wie Überspannungserscheinungen, Ausbildung von Sperrsichten, Komplexbildungen usw., konnten als unzutreffend nachgewiesen werden. Wie nun durch Adsorptionsversuche von Gelatine an Eisen und Eisenoxyd festgestellt wurde, wird vom reinen metallischen Eisen ungleich mehr Hemmungsmittel adsorbiert als vom Eisenoxyd, so daß sich nur an ersterem eine gut schützend wirkende Adsorptionsschicht auszubilden vermag. Trotz sehr großer Porosität (60% Poren) konnte durch Ermittlung des elektrischen Widerstandes dieser Schicht *in situ* gezeigt werden, daß nur sie zufolge ihrer Nadelkissenstruktur für die Hemmungswirkung verantwortlich ist, indem die heterogene Reaktion zwischen Metall und Säure durch Herabsetzung des Diffusionsvermögens durch die Enge der Kanäle zwischen den Molekülketten und Micellen zum Stillstand kommt.

Diese Theorie konnte noch durch Bestimmung der Temperaturkoeffizienten der gelösten Metallmengen bestätigt werden. Da Korrosionsvorgänge Grenzflächenerscheinungen darstellen, müssen für die Reaktionsgeschwindigkeit vor allem Diffusionsvorgänge bestimmend sein. Im scheinbaren Widerspruch dazu sind jedoch die Temperaturkoeffizienten der Gewichtsverluste in reiner verdünnter Säure größer als die des Diffusionskoeffizienten, da sie fast die Werte für Reaktionen im homogenen System erreichen. Als Ursache dieser Anormalität konnte die starke Rührung der Grenzschicht durch den entwickelten Wasserstoff erkannt werden. Setzt man den Säuren organische Hemmungsmittel in hinreichenden Mengen zu, so wird nicht nur weniger Metall aufgelöst, sondern durch Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeit in den Poren der Adsorptionsschicht auch der Temperaturkoeffizient unter den Normalwert herabgesetzt. Schützt ein Stoff schlecht oder ist er in ungenügender Konzentration vorhanden, so erfolgt nicht nur stärkere Korrosion, sondern es wird auch wegen ungenügender Ausbildung der Deckschicht, die dann die Diffusion weniger stark behindert, ein höherer Temperaturkoeffizient beobachtet. Im vollen Einklang mit dieser Erklärung wird weder die Löslichkeit von Eisenoxyd in Säuren noch ihr Temperaturkoeffizient wesentlich verändert, da Eisenoxyd fast kein Adsorptionsvermögen für organische Stoffe besitzt. Die Hemmung der Säurekorrosion der Metalle durch organische Stoffe ist daher weder auf chemische noch elektrochemische Ursachen, sondern auf rein physikalische Erscheinungen, nämlich Diffusionsvorgänge, zurückzuführen“.

Aussprache:

Lange, Ludwigshafen a. Rh.: Ist die geringere Schutzwirkung von Anilin nicht eine Folge der Salzbildung mit der Beisäure? Wie verhalten sich andere organische Amine? — Vortr.: Eine Salzbildung hat auf die Hemmungswirkung keinen Einfluß, da andere organische Basen, wie z. B. Chinolin (in einer Konzentration von 3%), ohne weiteres wirksam sind. — Die Frage von Striebich, Siershahn, ob es gleichgültig ist, mit welcher Säure gebeizt wird, verneint Vortr.; die Sparbeizen sind vor allem in H_2SO_4 , teilweise auch in HCl wirksam, fast gar nicht aber in HNO_3 .

Sitzung am 11. Juni 1938.

Vorsitzender: Prof. Dr. A. Schleede, Berlin.

Weitere Vorträge zum Hauptthema:

Dr. Ph. Siedler, Frankfurt-Griesheim: „Die Gewinnung und Verwendung der Edelgase.“

Die Entdeckung der Edelgase durch William Ramsay und die Verflüssigung und Rektifikation der Luft durch Carl v. Linde haben sich gegenseitig gefördert. Durch Verfeinerung der Rektifikation gelang es schließlich Georges Claude, Neon und Helium aus der Luft technisch quantitativ zu gewinnen.

* S. Machu, Korros. u. Metallschutz 18, 1, 20 [1937].

Das Gemisch dieser Edelgase läßt sich durch Adsorption bei tiefen Temperaturen in seine Komponenten zerlegen. Eine Gewinnung von Helium in den für die Luftfahrt¹⁰⁾ nötigen Mengen konnte auf diesem Wege bisher nicht durchgeführt werden, weil der Durchsatz der 200000 fachen Luftmenge nötig ist. Sie ist deshalb an heliumreiche Erdgasquellen gebunden, die vorläufig nur in U. S. A. gefunden wurden. Es erscheint aber nicht unmöglich, daß ähnliche geologische Bedingungen auch in der Alten Welt angetroffen werden können. Helium wird außerdem auch als Ersatz des Stickstoffs im Atmungsgas für Tiefseetaucher und zur therapeutischen Behandlung bei Asthma und Erkrankungen der Atmungsorgane verwandt. Im Laboratorium dient es zur Erzeugung extrem tiefer Temperaturen. Auch zur Füllung von Leuchtrohren spielt es eine gewisse Rolle. Neon hat auf dem Gebiete der Beleuchtungstechnik weite Verbreitung gefunden. Es liefert bei elektrischer Anregung das bekannte feurig-rote Licht. Dieses läßt sich durch Zusatz von Quecksilberspuren und von Argon in ein kältebeständiges blaues, und dieses wieder durch Anwendung von Filtergläsern in grünes Licht umwandeln. Durch Phosphore lassen sich andere Lichtfarben und eine höhere Lichtausbeute erzielen, weil dabei das bisher verlorengehende Ultraviolett in sichtbares Licht umgewandelt wird. Neuerdings sind von der I. G. Farbenindustrie A.-G. Lumineszenzgläser auf Phosphatbasis erschmolzen worden, die ein dem Tageslicht sehr nahe kommendes Weiß in hoher Energieausbeute liefern. Die technische Gewinnung von Argon wurde 1913 von der Gesellschaft Linde mittels Luftrektifikation durchgeführt, um den Bedarf für die gasgefüllte Glühlampe zu decken. Krypton und Xenon werden neuerdings ebenfalls durch vollständige Rektifikation der Luft gewonnen. Eine solche Anlage in Leuna erzeugt im Jahre etwa 250 m³ Krypton-Xenon. Der Preis des Gases (1933: Krypton 25000,— RM., Xenon 32000,— RM.) konnte innerhalb 5 Jahren bei Abnahme großer Mengen um etwa vier Zehnerpotenzen gesenkt werden. Neuerdings sind zwei Anlagen nach einem Verfahren von Georges Claude gebaut worden, bei denen das Gemisch von Krypton-Xenon als Hauptprodukt gewonnen wird, indem man die schweren Edelgase aus schwach komprimierter an ihren Taupunkt gekühlter Luft mit wenig flüssiger Luft auswascht. Diese werden neuerdings zur Füllung von Glühlampen verwendet. Der Kolben solcher Lampen kann sehr viel kleiner gehalten werden als bei Argonfüllung. Die Kryptonlampe liefert ein sehr schönes weißes Licht und ergibt bei der Einfachwendel einen Lichtgewinn von 20%, bei der Doppelwendel einen solchen von etwa 10%. Kryptonlampen werden in Deutschland unter der Bezeichnung „K-Lampe“ (Type 220 Volt, 40 Watt) von der Osram G. m. b. H., Berlin, in den Handel gebracht. Die Vereinigte Glühlampen- und Elektrizitäts A. G. in Ujpest und die Compagnie des Lampes Réunies, Paris, liefern schon eine ganze Reihe von Lampen mit Kryptonfüllung. Die Edelgase, die für den Chemiker infolge ihrer Inertie zunächst nur theoretisches Interesse boten, sind gerade dank dieser Eigenschaft für die Luftfahrt und für die Lösung des Lichtproblems zu großer praktischer Bedeutung gelangt.

Aussprache:

Schleede, Berlin: 1. Ist bereits einmal untersucht worden, ob sich die Edelgasgewinnung an die Ammoniaksynthese anschließen ließe? — Vortr.: Der Gedanke, die Edelgase aus den Restgasen der Ammoniaksynthese zu gewinnen, in denen z. B. Argon bis auf etwa 20% angereichert werden kann, ist wiederholt an uns herangetragen und von uns geprüft worden. Der Vorteil, daß ein auf das 20fache angereichertes, also gewissermaßen auf 20 at komprimiertes Gas als Ausgangsmaterial vorliegt, ist also von geringer Bedeutung gegenüber den Nachteilen, die mit der Verwendung des durch andere Bestandteile verunreinigten Restgases vorhanden sind. Die Kosten der Reinigung gleichen den Vorteil des hohen Gehaltes an Edelgasen technisch und wirtschaftlich aus. Infolgedessen ist atmosphärische Luft immer noch das bequemste Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Edelgasen. — 2. Welche Lichtausbeuten lassen sich mit den edelgasegefüllten Lampen, insbes. den mit Luminescenzglas ausgestatteten Leuchtrohren erreichen? — Eckstein, Griesheim: Die Lichtausbeute einer 60-Watt-Glühlampe beträgt 11—12 Hlm/W, während sich mit einer weißleuchtenden Entladungsrohre aus lumineszierendem Phosphatglas 30—35 Hlm/W erzielen lassen.

¹⁰⁾ S. Hausen, Chem. Fabrik 11, 239 [1938].

Dr. Hellm. Fischer, Berlin-Siemensstadt: „Die Gewinnung von Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor durch Elektrolyse.“

In einer über vier Jahrzehnte währenden Entwicklung haben sich die Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff einerseits und Wasserstoff und Chlor andererseits in chemischer Hinsicht praktisch kaum verändert, während sie apparatechnisch den weitesten Wandlungen unterlagen. Bei der elektrolytischen Zersetzung des Wassers wurde mit den Unipolarzellen ein durch weitgehende Reinheit und hohe Betriebssicherheit gekennzeichneter technischer Stand erreicht. Die Entwicklung ist mit den Bipolarzellen hauptsächlich in Richtung einer Herabsetzung der elektrischen Energie, einer Verringerung des Platzbedarfes und einer Erhöhung der Leistung weitergegangen und auch heute noch nicht abgeschlossen. Unter Erörterung der für diese Entwicklung gegebenen Möglichkeiten werden die bisher erzielten Ergebnisse an drei modernen Bipolar-Zellentypen (Filterpreßzelle nach Bamag-Zdansky, Zelle der J. G. Farbenindustrie in Hochbauart, konzentrische Bauart des Rundzersetzers der Siemens & Halske A.-G.) dargelegt, die die Fortschritte in der genannten Richtung besonders gut kennzeichnen. Die den gleichen Zielen dienende Entwicklung der Hochdruckelektrolyse ist zwar über das Versuchsstadium noch nicht hinausgekommen, doch sind in der letzten Zeit in bezug auf die Materialfrage und die konstruktive Durchbildung recht bedeutende Verbesserungen erzielt worden, die den baldigen Bau technischer Einheiten ermöglichen dürften. In welchem Umfange sich die in kurzer Zeit groß gewordene Industrie der Erzeugung von elektrolytischem Wasserstoff weiter entwickeln wird, dürfte von den Erweiterungsmöglichkeiten der Anwendungsbiete abhängen.

Bei der elektrolytischen Zersetzung von Alkalichlorid ist heute vielfach das Chlor an Stelle der Alkalilauge zum Hauptprodukt geworden. Vom Standpunkt der Chlor-gewinnung dürften die im Energieverbrauch sparsameren Diaphragmen- oder Gasschirmzellen vor den Quecksilberzellen bevorzugt werden. Die bei der Wasserzersetzung ausgeprägten Entwicklungstendenzen sind auf diesem Gebiet nicht so rege. Es bestehen heute nebeneinander die wenig Platz beanspruchenden, aber auch weniger haltbaren Vertikalzellen neben den Zellen horizontaler Bauart, die größeren Raum beanspruchen, aber auch eine größere Lebensdauer aufweisen. Bei der Frage der Rentabilität spielt naturgemäß die unvermeidliche Verbindung der Chlorproduktion mit dem Absatz von Alkalilauge eine wichtige Rolle.

Dr. E. Schwabe, Ludwigshafen a. Rh.: „Flüssiger Chlorwasserstoff, seine technische Herstellung und seine Verwendung.“

Während man die meisten gasförmigen Reagenzien für den Laboratoriumsgebrauch schon immer in Stahlflaschen bezieht, ist dies bei dem Chlorwasserstoff vielfach noch nicht der Fall, obgleich auch dieses Gas schon seit mehreren Jahren in flüssiger Form im Handel zu haben ist. Reiner flüssiger Chlorwasserstoff ist ein Nichtleiter der Elektrizität, dagegen sind die meisten Lösungen davon gute Elektrizitätsleiter. Zn, Mg, Fe, Ag, Cd und Hg sind gegen ihn beständig; Al, Sn und Pb werden angegriffen. Von den anorganischen Stoffen sind nur SnCl_4 , PCl_5 , POCl_3 und PBr_3 in flüssigem Chlorwasserstoff löslich, während zahlreiche organische Verbindungen sich leicht darin lösen. Oft treten dabei chemische Umsetzungen ein. Bei der technischen Herstellung wird Chlorwasserstoffgas durch Umsetzung von Chlor und Wasserstoff gewonnen, mit Schwefelsäure getrocknet, in einem eisernen Kompressor auf etwa 60 at verdichtet und durch Abkühlen verflüssigt. Flüssiger Chlorwasserstoff wird teils an den Verbrauchsstellen entspannt und in Gasform angewendet, teils findet er auch für Druckreaktionen und für Umsetzungen in flüssiger Phase Verwendung. Die folgenden Reaktionen geben Beispiele für seine mannigfachen Anwendungsmöglichkeiten. Durch Anlagerung von Chlorwasserstoff entsteht aus Äthylen Äthylchlorid, aus Acetylen Vinylchlorid, aus Äthylenoxyd Äthylenchlorhydrin und aus Vinylacetylen 2-Chlorbutadien. Durch Umsetzung mit Alkoholen entstehen Alkychloride, z. B. aus Äthylalkohol Äthylchlorid und aus Zimtalkohol Cinnamylchlorid. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Aldehyde

erhält man chlorierte Äther, so aus Formaldehyd sym. Dichlor-dimethyläther und aus Acetaldehyd α,α' -Dichlor-diäthyläther. Durch gleichzeitige Einwirkung von Chlorwasserstoff und Formaldehyd auf aromatische Verbindungen kann man Chlor-methylgruppen in den aromatischen Kern einführen. Auf diese Weise kann man Toluol überführen in ein Gemisch von o- und p-Xylylchlorid, m-Xylo in Dichlormethyl-m-Xylo, p-Kresol-methyläther in 3-Methyl-6-methoxy-benzylchlorid. Durch Anwendung von Druck werden viele dieser Reaktionen begünstigt. In flüssiger Phase wurden bisher u. a. folgende Reaktionen durchgeführt: Überführung von Vinylacetat in α -Chloräthyl-acetat, von Allylalkohol in Allyläther, von Acetaldehyd in α,α' -Dichlor-diäthyläther, von Äthylenoxyd in Äthylenchlorhydrin, von Äthylalkohol in Äthylchlorid, von Äthylalkohol und Anilin in Mono- und Diäthylanilin und von Anilin allein in Diphenylamin.

In der Holzverzuckerung wird voraussichtlich der Chlorwasserstoff noch eine große Rolle spielen.

Vorsitzender: Prof. Dr. G. Keppeler, Hannover.

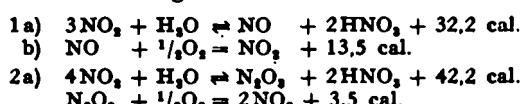
Dr. J. Barwasser, Frankfurt a. M.: „Die Verarbeitung von SO_2 -Gas auf Schwefelsäure.“

Bei der Umsetzung von SO_2 -Gasen mit Sauerstoff zu Schwefelsäure handelt es sich um eine Reaktion, deren Durchführung an die Verwendung von Katalysatoren gebunden ist. An den verschiedenen Herstellungsmethoden für Schwefelsäure wird gezeigt, welcher Art diese Katalysatoren sind. Hierbei wird auf die Anwendung der Katalysatoren in den drei Aggregatzuständen — gasförmig, flüssig und fest — eingegangen. Aus einer Betrachtung über die Vorteile in der Handhabung der verschiedenen Katalysatoren bei der Schwefelsäureherstellung wird der Schluß gezogen, daß die festen Kontakte den Vorzug verdienen. Es werden die erzielbaren Umsetzungen, bezogen auf die eigentlichen Reaktionsräume, der verschiedenen Schwefelsäureverfahren gegenübergestellt. Im besonderen findet alsdann eine Schilderung des heutigen Kontakt-Schwefelsäureprozesses statt, indem auf die Hauptgesichtspunkte, die für die Durchführung dieses Prozesses zu beachten sind, eingegangen wird. Es wird näher erläutert, in welcher Weise und mit welchen Einrichtungen man den diesbezüglichen Forderungen einer modernen Kontakt-Schwefelsäure-Anlage gerecht wird.

An Lichtbildern wird das Prinzip des Aufbaus einer Kontaktanlage gezeigt. Ein Film zeigt den Gang der Fabrikationsmethode in einer modernen Schwefelsäureanlage.

Dr. Chr. Beck, Ludwigshafen: „Salpetersäure aus Stickoxyden.“

Da man in den Ammoniakoxydationsanlagen nur eine etwa 45%ige Salpetersäure gewinnt, deren Konzentration mittels Schwefelsäure ziemlich teuer ist, versuchte man aus den Stickoxyden der Ammoniakoxydation direkt konz. Salpetersäure zu gewinnen. Bei den herrschenden NO_2 -Partialdrücken und Temperaturen ist das Gleichgewicht der Salpetersäurebildungsreaktionen



bei einer etwa 60%igen Salpetersäure erreicht.

Eine Konzentration von 68% HNO_3 kann bei Atmosphärendruck in Gegenwart von inerten Gasen keinesfalls überschritten werden, da bei dieser Konzentration die Zusammensetzung von Dampf und Flüssigkeit dieselbe ist, während bei höher konzentrierten Säuren der Dampf reicher an HNO_3 ist als die Flüssigkeit, so daß also hier durch Destillation die Säurekonzentration auf 68% sinkt.

Die HNO_3 -Bildung nach $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3 + 54.2 \text{ cal}$ (NO_2 , H_2O und HNO_3 gasförmig) ist in der Gasphase, wobei 7 Moleküle zusammentreffen müssen, bei den normalen Verhältnissen der NH_3 -Oxydation sehr unwahrscheinlich. Sie läßt sich aber, wenn NO_2 und Wasser in der flüssigen Phase vorliegen, unter hohem Sauerstoffdruck verhältnismäßig rasch durchführen, wobei man bei entsprechendem NO_2 -Überschuß unter einem O_2 -Druck von 50 at 99%ige Salpetersäure erhält. Man benötigt also zur

Durchführung dieser Reaktion flüssiges NO_2 . Aus den Gasen der NH_3 -Oxydation mit Luft läßt sich nach Abscheidung des überschüssigen Wassers durch Tieftkühlung nur festes N_2O_4 abscheiden, da der Dampfdruck von N_2O_4 beim Schmelzpunkt von $-10,4^\circ$ noch etwa $\frac{1}{3}$, at beträgt, während der Partialdruck der Stickoxyde in diesen Gasen etwa $\frac{1}{10}$, at erreicht. Man kann die so gewonnenen festen Stickoxyde auftauen und dann mit Sauerstoff und Wasser in hochkonzentrierte Salpetersäure überführen. Eine zweite Möglichkeit besteht in der Absorption des NO_2 der NH_3 -Verbrennungsgase in tiefgekühlter hochkonzentrierter Salpetersäure und Austreiben und Verflüssigen des NO_2 durch Abkühlung. Dieses Verfahren kann auch unter Druck (5 at) ausgeführt werden. Dabei ergeben sich Schwierigkeiten bei der Abscheidung des überschüssigen Reaktionswassers, das sofort einen Teil der Stickoxyde in verd. HNO_3 umwandelt. Falls die Kompression erst nach der Oxydation und Abscheidung des Reaktionswassers erfolgt, macht die Abführung der Oxydationswärme $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ zusammen mit der Kompressionswärme Schwierigkeiten. Endlich kann man NH_3 mit der theoretisch erforderlichen Menge O_2 verbrennen und bekommt auf diese Weise hochkonzentriertes NO_2 , das sich leicht verflüssigen läßt. Zur Vermeidung von Explosionen und zur Beherrschung der sehr hohen Reaktionswärme muß das $\text{NH}_3\text{-O}_2$ -Gemisch mit NO verdünnt werden, oder NH_3 muß in mehreren Stufen zugegeben werden unter jedesmaliger Abführung der Reaktionswärme, oder man verdünnt mit Wasserdampf, der mittels geeigneter Kühlvorrichtungen fast HNO_3 -frei wieder abgeschieden werden kann. Die genannten Verfahren zur Gewinnung von flüssigen Stickoxyden und hochkonzentrierter Salpetersäure kennzeichnen die Entwicklung, die die NO_2 -Absorption in den letzten 10—15 Jahren genommen hat.

Dr. habil. W. Laatsch, Halle a. d. S.: „Der Bau der Sorptionskomplexe deutscher Bodentypen“¹¹⁾.

Die Ton- und Humusteilchen unserer Acker- und Waldböden besitzen die Fähigkeit des Ionenaustausches. Sie sind damit Träger pflanzenaufnehmbarer Nährstoffe; denn die Pflanzenwurzeln können Kationen, welche an Ton- und Humus-

¹¹⁾ Vgl. auch Hofmann, Endell u. Wilm, diese Ztschr. 47, 539 [1934].

teilchen elektrostatisch gebunden sind, durch Kohlensäureausscheidung verdrängen und mit dem Bodenwasser aufnehmen. Die Fruchtbarkeit der Böden hängt jedoch nicht allein von der vorhandenen Menge aufnehmbarer Nährstoffe und dem Gehalt an Nährstoffträgern, sondern auch von einer größeren Zahl anderer Faktoren ab, unter denen die Bodenstruktur und die Pufferleistung die größte Rolle spielen. Böden mit guten Struktureigenschaften (lockerer Krümelstruktur) und großem Widerstand gegen Reaktionsänderungen zeichnen sich stets durch hohen Gehalt an austauschbar gebundenen Basen aus; Ca- und Mg-Ionen herrschen vor. Einen schnellen Einblick in diese Zusammenhänge gestattet die Elektrodialyse. Die Menge der dialysierbaren Basen und ihre Löslichkeit läßt sich nach Odén, Kötting u. a. durch Amperekurven veranschaulichen, welche ein gutes Bild vom Basenhaushalt verschiedener Bodentypen geben, sofern man alle Bodenhorizonte analysiert (Beispiele). Von der Menge austauschbarer Basen, die der Boden zu tragen vermag, gewinnt man nach Matson eine Vorstellung, wenn das elektrodialysierte Material mit steigenden Mengen einer Base versetzt und elektrometrisch titriert wird. Aus dem Verlauf der Titrationskurven ergibt sich einmal die Basenaustauschkapazität und zum anderen die Pufferleistung der dialysierten Ton-Humus-Komplexe in den verschiedenen pH-Bereichen (Beispiele). Die Kurven gestatten Rückschlüsse auf die qualitative Beschaffenheit der Sorptionskomplexe.

Röntgenographische Analysen haben ergeben, daß die ionenaustauschenden Tonteilchen der Ackerböden verschiedene kristalline, wasserhaltige Tonerde- und Eisentonersilicate darstellen, welche in Abhängigkeit von ihrer individuellen Struktur große Unterschiede in ihrer Quellbarkeit, ihrem Ionenaustauschvermögen und ihrer Zersetzung aufweisen. Vergleicht man nun die Titrationskurven elektrodialysierter, reiner, chemisch einheitlicher Tonsubstanzen mit den Kurven einzelner Bodentypen, so läßt sich die qualitative Beschaffenheit der betreffenden Bodenkomplexe genauer beurteilen (Beispiele).

Von größter Bedeutung für die nachhaltige Bodenfruchtbarkeit ist das Vorhandensein leicht verwitterbarer, basenreicher Silicate unter den feineren Korngrößen des Bodens. Ihr Nachweis durch die Dialyse und die elektrometrische Titration des dialysierten Materials wird erläutert. Aus den angeführten Analysen ergeben sich Ausblicke auf eine künftige Melioration reiner Sandböden durch silicatische Humusträger.

III. Fachgebiet Physikalische Chemie.

(Deutsche Bunsen-Gesellschaft.)

Sitzung am 9. Juni 1938.

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

Prof. Dr. W. A. Roth, Braunschweig: „Ausgewählte Probleme und Methoden der modernen Thermochemie.“

Es wird gezeigt, zu welchen Zwecken man genaue thermochemische Daten benötigt. Die Messungen der „klassischen“ Zeit (Jul. Thomsen und Marcellin Berthelot) genügen unseren Ansprüchen nicht mehr. Nach einer Zeit der Überschätzung, dann der Unterschätzung erlebt die Thermochemie jetzt eine zweite Blüte. Namentlich durch Anwendung elektrischer Methoden und Instrumente kann man jetzt weit genauer messen als früher; uns sind Temperatur- und Konzentrationsgebiete zugänglich, die den Klassikern verschlossen waren. Die modernen Meßmethoden werden eingehend und kritisch durchgesprochen. Die Wichtigkeit einer sicheren analytischen Rückendeckung wird betont. Möglichst direkte Messungen sind anzustreben und lassen sich öfter durchführen, als man früher annahm. Die Lücken in unseren thermochemischen Kenntnissen werden aufgezeigt. Namentlich in der Silicatchemie liegen erst die ersten Ansätze zur exakten thermochemischen Durchforschung vor; viele ältere Messungen müssen nachkontrolliert werden. Vortr. geht näher auf die Thermochemie der Eisenmetallurgie ein, namentlich auf die Schlackenbildungswärme. Für viele theoretische Berechnungen ist eine Extrapolation von Lösungswärmen und dgl. auf unendliche Verdünnung erforderlich. Auf dem Gebiete der äußerst verdünnten Lösungen liegen noch viele Widersprüche und Unsicherheiten vor. — Wenn auch in den letzten Jahrzehnten, namentlich in Amerika und in Deutschland, viel geschafft worden ist, so bleibt doch noch sehr viel zu tun.

Prof. Dr. W. Jost, Leipzig: „Verbrennungsvorgänge in Gasen.“

Es werden die Fragen behandelt: Wann explodiert ein erwärmtes Gasgemisch (insbes. ein Brennstoff-Dampf-Luft-Gemisch), wann und wie pflanzt sich eine an einer Stelle eines explosiven Gemisches eingelegte Verbrennung in das unverbrannte Frischgas hinein fort und wie lassen sich diese Vorgänge beeinflussen. Dabei wird als Grenzfall der Flammenfortpflanzung die Detonation gestreift, die rapide, mit dem Fortschreiten einer mit Überschallgeschwindigkeit laufenden Stoßwelle gekoppelte Umsetzung, deren Geschwindigkeit von reaktionskinetischen Größen nicht mehr abhängt, sofern nur überhaupt Detonation eintritt.

Die vorliegenden Experimente über das Einsetzen einer Explosion lassen folgendes erkennen: Betrachten wir etwa als Beispiel Versuche von Townend u. Mitarb., die für Äthan-Luft-Gemische und Drücke von 1 at aufwärts jeweils die Mindestdrücke bestimmten, bei denen bei vorgegebener Temperatur gerade noch von selbst Explosion einsetzt, und die gleichzeitig für jede Temperatur die Induktionszeiten bestimmten, die bis zum Einsetzen der Explosion verstrichen waren. Dabei treten Gebiete auf, in denen Induktionszeiten von Minuten, ja Stunden bis zur Selbstzündung vergehen. In solchen Fällen kann sicher nicht die durch die Reaktionswärme bedingte Temperatursteigerung des Gasgemisches die Ursache der Explosion gewesen sein, vielmehr muß das Gemisch während des allergrößten Teils der Induktionszeit praktisch auf konstanter Temperatur sich befinden haben. Man hat zwei Grenzfälle für die Entstehung einer Explosion zu berücksichtigen, die man als Wärmeexplosion und Explosion durch Kettenverzweigung zu bezeichnen pflegt; Ketten-