

Arbeitsgruppe für anorganische Chemie

Arbeitstagung vom 15.—16. Mai 1941 in Prag

Diese von dem Vorsitzenden der Arbeitsgruppe für anorganische Chemie, Prof. Klemm, Danzig, vorbereitete Kriegsarbeitstagung ist die erste, die eine Arbeitsgruppe des VDCh veranstaltet hat. Der Erfolg war groß; es hatten sich 250 Teilnehmer eingefunden, und die lebhaften wissenschaftlichen Aussprachen und die an die Vorträge anschließenden Besprechungen zwischen den Fachgenossen gleicher Interessengebiete bewiesen, daß gerade solche, auf einen kleinen Themenbereich abgestellten Tagungen mit verhältnismäßig geringer Teilnehmerzahl besonders fruchtbar sind.

Die örtliche Organisation in Prag war ausgezeichnet, so daß die Tagung trotz der Kriegsverhältnisse reibungslos ab lief. Hierfür ist vor allem dem Vorsitzenden der Chemischen Gesellschaft Prag, Professor Hütting, und seinen Helfern Hennig und Theimer zu danken.

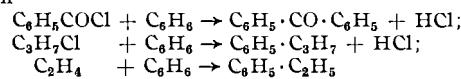
Prof. Hedvall, Göteborg: *Aktivierungseffekte an festen Stoffen durch Bestrahlung, Gasauflösung und Änderung des magnetischen Zustandes¹⁾.*

Hauptthema: **Seltene Elemente.**

Prof. Dr. H. Ulich, Karlsruhe: *Galliumchlorid als Reaktionsbeschleuniger.*

Nach seiner Stellung im Periodischen System, unter Al und zwischen Zn und Ge, muß Ga in ausgesprochenem Maße geneigt sein, metallorganische Verbindungen und Komplexverbindungen, die organische Moleküle enthalten, zu bilden. Da es gerade diese Eigenschaften sind, die die große Bedeutung der Zn- und Al-Verbindungen in der organischen Katalyse begründen, ist zu folgern, daß auch die Galliumverbindungen einen wichtigen Platz in der organischen katalytischen Chemie einzunehmen geeignet sind.

Um diese Voraussage zu prüfen, wurde zunächst gezeigt, daß GaCl_3 mit gleicher Leichtigkeit und nach dem gleichen Bauprinzip Anlagerungskomplexe mit organischen Molekülen bildet wie AlCl_3 . Sodann wurde die katalytische Wirksamkeit des GaCl_3 bei den Reaktionen

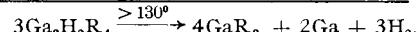
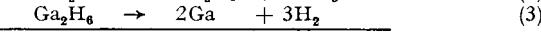
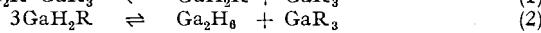
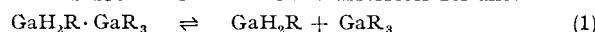


mit der des AlCl_3 verglichen. Bei den beiden Kohlenwasserstoffsynthesen zeigte sich das GaCl_3 dem AlCl_3 unter sonst gleichen Bedingungen überlegen.

Aussprache: Fulda, Lautawerk: Die Anreicherung des Galliums bei der elektrolytischen Raffination scheint nach Versuchen im Großen nicht in der erwarteten Weise vor sich zu gehen. Eine Nachprüfung durch Vortr. wäre sehr erwünscht. Auch eine Anreicherung an Gallium in den früheren Phasen des Al-Produktionsprozesses ist wahrscheinlich, z. B. bei der Zersetzung der Natrium-aluminatlösung durch Hydrolyse oder mit Kohlensäure. — Vortr. Bei der Äthylierung von Benzol, nach der Teichmann, Leverkusen, fragt, entstehen nach unseren bisherigen Feststellungen alle Homologen; die Mengenverhältnisse hängen von den Reaktionsbedingungen ab. — Die Frage von Rienäcker, Göttingen, ob schon katalytische Dehydratisationsreaktionen mit Galliumoxyd untersucht sind, wird verneint.

Prof. Dr. E. Wiberg u. Th. Johannsen, München: *Über einen flüssigen Galliumwasserstoff.* (Vorgetragen von E. Wiberg.)

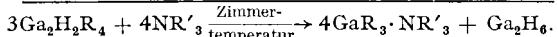
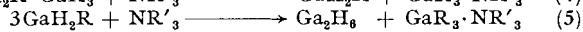
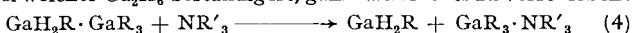
Galliumtrimethyl und Wasserstoff bilden in der elektrischen Glühlampe eine Verbindung $\text{Ga}_2\text{H}_2\text{R}_4$, die als Tetramethyl-derivat eines Galliumwasserstoffs der Formel Ga_2H_4 („Digallan“) aufzufassen ist. Sie stellt eine farblose, hochviscose Flüssigkeit dar, besitzt die unsymmetrische Konstitutionsformel $\text{GaH}_2\text{R}\cdot\text{GaR}_3$ und zerfällt beim Erhitzen auf über 130° in Galliumtrimethyl, Gallium und Wasserstoff. Die Zersetzung verläuft im einzelnen so, daß das Tetramethyl-digallan zunächst in die Komponenten GaR_3 und GaH_2R dissoziert, worauf sich letzteres unter Bildung von Galliumtrimethyl GaR_3 und Galliumwasserstoff Ga_2H_6 disproportioniert, welcher oberhalb 130° in Gallium und Wasserstoff zerfällt:



Eine Darstellung des Galliumwasserstoffs Ga_2H_6 ist auf diese Weise nicht möglich, da das Dissoziationsgleichgewicht (1) selbst bei den Temperaturen, bei denen das durch Disproportionierung gemäß (2) entstandene Digallan bereits zerfällt, noch ganz auf der Seite des Tetramethyl-digallans liegt. Dagegen gelingt es durch Zugabe von Triäthylamin, das in den Gleichgewichten (1) und (2)

¹⁾ Erscheint demnächst ausführlich in dieser Zeitschrift.

befindliche Galliumtrimethyl in Form der kristallisierten Additionsverbindung $\text{GaR}_3\cdot\text{NR}'_3$ (Schmp. 96,0°, Sdp. 177°, 0°-Tension 0,04 mm) abzufangen und so diese Gleichgewichte schon bei Zimmertemperatur, bei welcher Ga_2H_6 beständig ist, ganz nach rechts zu verschieben:



Auf diese Weise konnte der Galliumwasserstoff Ga_2H_6 unzersetzt isoliert werden. Er stellt eine leichtbewegliche, farblose, bis 130° beständige Flüssigkeit von der 0°-Tension 2,5 mm dar, welche bei 139° siedet, bei $-21,4^\circ$ erstarrt und oberhalb 130° verhältnismäßig rasch gemäß (3) in Gallium und Wasserstoff zerfällt.

Aussprache: Pietsch, Berlin: Im Rahmen von Arbeiten über die Bildung von Metallhydriden durch atomaren Wasserstoff²⁾ wurden, abgesehen von dem flüchtigen Thalliumhydrid, Hydride salzartigen Charakters von Indium und Gallium erhalten, u. zw. als gelblich-graue Oberflächenhäutchen auf dem Metalregulus. Als interessant sei die Reaktion zwischen Indiumdampf und atomarem Wasserdampf herausgestellt, die unter Leuchten — insbes. Emission der blauen Indiumlinie 4511 Å — erfolgt. Der Reaktionsvorgang dürfte etwa so verlaufen, daß im Dreierstoß ein Indiumatom mit zwei Wasserstoffatomen zusammentrifft, und daß von der Rekombinationsenergie der Wasserstoffreaktion die zur Emission von 4511 erforderlichen etwa 60 kcal/Mol bereitgestellt werden. Es bildet sich zuerst ein angeregtes Indiumatom, das infolge Reaktion in das Hydrid mit negativem Wasserstoff übergeht. — Klemm, Danzig: Die Darstellung des Gallium-Wasserstoffes beweist, daß es für das Auftreten der flüchtigen Wasserstoffverbindungen keine scharfe Grenze gibt. Ebenso wenig gibt es eine scharfe Grenze für die Fähigkeit der Elemente, negative Ionen zu bilden; denn auch die Elemente der 3. Gruppe können mit Gold und Platin Phasen mit Flußspattyp bilden. — Biltz, Hannover. — Ulich, Karlsruhe. — Höngschmid, München.

Doz. Dr. R. Juza, Heidelberg: *Über die salzartigen Verbindungen des Galliums und Indiums.*

Es wird über die salzartigen Verbindungen des Galliums und Indiums, geordnet nach den Wertigkeiten der Metall- und Nichtmetallionen, zusammenfassend berichtet und auf verschiedene Regelmäßigkeiten und Besonderheiten hingewiesen. Unter den Trihalogeniden zeigen z. B. die Indiumverbindungen eine Sonderstellung, eine Bevorzugung der Ionenbindung, die mit Bau und Größe des In^{3+} -Ions in Beziehung zu bringen ist. Bei dem Übergang zu Verbindungen mit dem zwei- und dreiwertigen Nichtmetallen macht sich die Ausbildung von Atombindungen oder metallischer Bindung bemerkbar. Die Sonderstellung der Indiumverbindungen ist bei den Oxyden noch feststellbar, bei den anderen Verbindungen, entsprechend dem Zurücktreten des ionogenen Charakters, nicht mehr. — Bei den zweiwertigen Verbindungen liegen recht komplizierte und noch nicht vollständig geklärte Verhältnisse vor. So lassen sich z. B. die Eigenschaften der Dihalogenide, wie Farblosigkeit, Diamagnetismus und Isomorphie mit SnCl_2 , noch nicht widerspruchsfrei zu einem Bild über die Konstitution dieser Verbindungen vereinigen. Das Nebeneinander von ein- und dreiwertigen Metallionen erscheint, ähnlich wie in den entsprechenden Thalliumverbindungen, am wahrscheinlichsten. — Die einwertigen Verbindungen des Galliums und Indiums haben, verglichen mit den TlI -Verbindungen, eine geringe Beständigkeit, da sie sehr zu Disproportionierung neigen. Die energetischen Verhältnisse werden an Hand der Wärmestufen diskutiert.

Aussprache: Morawietz, Bitterfeld: Es ist naheliegend, die 2-wertigen Verbindungen von Ga und In aufzufassen als aufgebaut aus 1- und 3-wertigen Metallionen, was den Diamagnetismus der 2-wertigen Verbindungen erklären würde. Auch die geringe Wärmetönung der Bildung von InCl_2 aus $\text{InCl}_3 + \text{InCl}$ entspricht der Auffassung, daß die Bildung lediglich eine Ineinanderdiffusion der beiden Komponenten ist. Die Isomorphie von InCl_2 und SnCl_2 würde resultieren aus einer statistischen Verteilung von In^+ und In^{3+} auf die Kationenplätze des Zinnclorürgitters, während die nicht so einfache Struktur der Chalkogenide u. U. die Annahme einer höheren Kationenordnung nahelegt. — Klemm, Danzig: Es ist zwar noch nicht streng bewiesen, aber doch wahrscheinlich, daß bei den Verbindungen des 2-wertigen Galliums und Indiums 1- und 3-wertige Ionen nebeneinander vorkommen und daß die früher gemachte Annahme von Doppelionen (wie beim Kalomel) nicht

²⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39, 577 [1933].

richtig ist. Auffällig bleibt dann aber, daß die Verbindungen der 2-wertigen Stufe ausgesprochen schwach gefärbt sind. Diese Frage verdient nähere Untersuchung. — Teworte, Berlin: Beim 2-wertigen Indium müssen wir wegen des magnetischen Verhaltens ein Nebeneinander von In^+ und In^{++} annehmen. Die gleichen Verhältnisse liegen bei den Verbindungen des sog. 4-wertigen Antimons vor. Man hatte bei diesen dunkel gefärbten Verbindungen schon immer das Nebeneinander von 3- und 5-wertigem Antimon vermutet. Es gelang mir in den letzten Wochen durch Aufnahme des ultravioletten Absorptionsspektrums der sog. 4-wertigen Antimonverbindungen der Nachweis, daß sich das Spektrum aus den Absorptionsbanden des 3-wertigen und 5-wertigen Antimons zusammensetzt; daneben zeigt sich bekanntlich im Gebiet des sichtbaren Lichts die die dunkle Färbung hervorruhende Absorption. Die Absorptionsaufnahmen müssen an den festen Verbindungen in einer Schichtdicke unter $\frac{1}{1000}$ mm vorgenommen werden. Das Nebeneinander zweier Wertigkeitstufen verursacht beim Antimon eine tiefe Färbung, beim Indium nicht. Die Farbvertiefung kann also offenbar durch verschiedene Wertigkeitstufen hervorgerufen werden, sie muß es aber nicht. Hierüber wären weitere Untersuchungen sehr von Nutzen. — Brill, Oppau: Es ist möglich, daß man in einem Gitter, das z. B. Ionen der gleichen Atomart, jedoch von verschiedener Wertigkeit, in statistischer Verteilung über die Gitterplätze enthält, zwischen verschiedenartigen Ionen deswegen nicht unterscheiden kann, weil eine Mesomerie eintritt, also sich ein mittlerer Zustand einstellt. — Wiberg, München: Die Farblosigkeit der Verbindungen des „2-wertigen“ Indiums braucht der Annahme eines Aufbaus aus 1- und 3-wertigem Indium nicht zu widersprechen, wenn man annimmt, daß die häufig zu beobachtende tiefe Farbe von Verbindungen mit verschiedenwertigem Zentralatom durch eine Resonanz zwischen den verschiedenen Wertigkeitstufen bedingt wird, während beim Fehlen einer solchen Resonanz (wie im Falle des Indiums) die Farbe einfach der der beiden Wertigkeitstufen entspricht. — Vortr.: Zur Klärung der recht mannigfaltigen Verhältnisse bei den 2-wertigen Verbindungen des Indiums und Galliums dürfte auch die ausführliche Untersuchung der „2-wertigen“ Thalliumverbindungen von Interesse sein. Bei diesen, z. B. bei dem $Tl[TiCl_4]$, herrscht vermutlich das eine hier maßgebende Extrem, das Nebeneinander von ausgesprochen ein- und 3-wertigen Metallionen vor, ein Aufbau, von dem sich die Verbindungen des Indiums und Galliums mehr oder weniger stark entfernen.

Dr. F. Ensslin, Oker: *Neuere Gewinnungsmethoden für Indium.*

Indium kommt in den Harzer Erzen in der Zinkblende vor und wird bei der Flotation in dem Zinkkonzentrat angereichert. Bei der Verarbeitung des Zinkkonzentrates auf Metall nach dem New-Jersey-Verfahren geht es bei der Destillation in das Rohzink über. Bei der anschließenden Raffination des Rohzinks nach dem New-Jersey-Verfahren fällt ein Waschzink an, in dem das Indium mit den schwerflüchtigen Bestandteilen Blei, Kupfer und Eisen angereichert ist. Bei dem nachfolgenden Saigmern des Waschzinks bei niedriger Temperatur entsteht eine Bleischicht mit 0,5—1,2% In, eine Zinkschicht mit 0,05—0,1% In sowie dem gesamten Kupfer und eine Hartzinkschicht, welche das Eisen und 0,01—0,1% In enthält. Letztere geht in den Betrieb zurück. Für die beiden ersten wurden technische Verfahren zur Gewinnung des Indiums ausgearbeitet.

Die Gewinnung des Indiums aus Blei geschieht in einem Flamm- oder Treibofen. Hierzu werden 2 t eingeschmolzen und die dabei entstehende Krätze, welche In-arm ist, abgezogen. Das Blei wird nunmehr bei 800° oxydierend behandelt, wobei sich eine flüssige Bleiglättet bildet, welche das gesamte In enthält. Nach dem Oxydieren von 7—15% des vorhandenen Bleis ist das gesamte In aus dem Metall entfernt und in die Glätte übergegangen. Aus einem Blei mit 0,69% In wird eine Glätte mit 4,6% In erhalten. Die Abgase müssen durch ein Filter von flüchtigen Bestandteilen befreit werden, da 10—25% des vorhandenen In verdampft werden. Die Glätte wird gemahlen und mit verd. Schwefelsäure gelaugt.

Die Gewinnung des Indiums aus dem oben genannten Waschzink geschieht durch vorsichtige Destillation in einen Faber-du-Faure-Ofen, wobei fast das gesamte Zink überdestilliert, während das In in dem Destillationsrückstand zurückbleibt. Aus 2,5 t Waschzink mit 0,05% In wurde ein Feinzink mit 0,0001% In überdestilliert. Der Destillationsrückstand bestand aus 15 kg Blei mit 2,8% In und 20 kg oxydischem Gekräzt mit 3% In. Beide lassen sich auf nassem Wege auf Indium weiterverarbeiten.

Ein drittes Verfahren zur Gewinnung des Indiums aus oxydischen bleihaltigen Materialien beruht darauf, daß das Indium in Gegenwart von Bleioxyd zu In-haltigem Blei reduziert wird, wobei die übrigen Verunreinigungen, wie Eisen und Zink, durch Zugabe von Schlackenbildnern, wie Soda und Kaliumcyanid, verschlackt werden. Das Blei dient hier als Sammler für das metallische Indium, welches sonst nicht zu einem Regulus zusammenschmilzt. Bei Materialien, welche wenig oder kein Blei enthalten, wird Bleiglättet zugegeben. Die Reduktionstemperatur soll nach Möglichkeit 1000 — 1100° nicht überschreiten.

In Gegenwart von schwefelhaltigen Produkten geht das Indium nicht in das Blei über, sondern verbleibt in der Schlacke. Hierbei

wird so verfahren, daß nur ein Teil des Bleis durch Zugabe einer ungenügenden Menge Reduktionsmittel zu Metall reduziert wird. Auch wird kein Schlackenbildner zugegeben, so daß sich das Indium in der zurückbleibenden Schlacke anreichert. Diese Schlacke wird nach der Zerkleinerung ebenfalls der Laugung zugeführt. Auf diesem Wege gelingt es, Indium zu einem solchen Preis herzustellen, daß eine technische Verwendung des Metalls in Frage kommt und damit zu hoffen ist, daß nunmehr Versuche zu einer weiter gehenden technischen Verwertung des Metalls durchgeführt werden.

Aussprache: Lissner, Brünn: Ist es möglich, Indium als Sulfid in einem Stein anzureichern und daraus zu gewinnen? — Vortr.: Indium kann in einem Stein angereichert werden, jedoch sind die Temperaturen in einem Schachtofen so hoch, daß das In verflüchtigt wird und in den Flugstaub übergeht. Die Flugstäube von Bleischachtöfen, in denen In-haltige Kräzte verschmolzen wird, enthalten bis zu 0,1% In. — Biltz, Hannover, fragt nach der analytischen Betriebskontrolle. — Vortr.: Lösen von 100—200 g Substanz in HNO_3 , abrauchen mit H_2SO_4 , Filtration, fällen der H_2S -Gruppe in 10 Vol.-%iger H_2SO_4 durch H_2S , Oxydation des H_2S -Filtrats, fällen des In und Fe mit NH_3 als Hydroxyde, lösen in HCl , neutralisieren, ansäuern mit Ameisensäure, Zugabe von Sulfo-salicylsäure und einleiten von H_2S , wobei In mit etwas Cd als Sulfide ausfallen; trennen durch H_2S -Fällung in 4 Vol.-%iger H_2SO_4 und Fällung als Hydroxyd, In-diäthyldithiocarbamat oder Phosphat. — Teichmann, Leverkusen.

Dr. Fr. Webke, Stuttgart: *Legierungen des Galliums und Indiums.*

Von den bisher bekannten Legierungen des Galliums und Indiums bieten diejenigen mit den Metallen aus der zweiten, dritten und vierten Nebengruppe des Periodischen Systems wenig Interessantes, da es sich durchweg um Systeme mit begrenzter Mischarkeit im festen oder auch schon im flüssigen Zustande ohne Verbindungsbildung handelt. Dagegen tritt in den Legierungen mit Kupfer, Silber und Gold die ganze Mannigfaltigkeit dieser Systeme zutage, wie das bei der Stellung des Galliums und Indiums inmitten der technisch so überaus wichtigen Legierungskomponenten, wie Zink, Aluminium, Zinn und Blei, zu erwarten ist.

Nach einem kurzen Überblick über zwei Legierungssysteme dieser Art (Cu —In, Au—Ga) wird eine systematische Einordnung der Gallium- und Indiumlegierungen in ihre Umgebung im Periodischen System vorgenommen. Dabei zeigt sich, daß die Galliumlegierungen denen des Aluminiums weitgehend ähneln, während bei den Indiumlegierungen mehr Anlehnung an den Nachbarn Zinn als an die Gruppenhomologen Aluminium und Gallium erfolgt. Dieses Verhalten kommt nicht nur in der Konstitution deutlich zum Ausdruck, sondern prägt sich auch in den sonstigen physikalisch-chemischen Eigenschaften der Legierungen (Kristallstruktur, Raumchemie u. a.) aus.

In einigen der untersuchten Systeme (Cu —In, Ni—In, Au—In) tritt die Erscheinung der Ausscheidungshärtung auf. Ihre systematische Erkundung führte zur Aufstellung ternärer Teildiagramme (Cu —Ni—In) und zur Auffindung von Legierungen mit nahezu beliebiger Aushärtungsgeschwindigkeit.

Endlich wurde die Frage der Ersetzbarkeit des Quecksilbers in Zahnplobmen durch Gallium geprüft. Eine nähere Untersuchung des ternären Systems Ag—Sn—Ga zeigte, daß Ag—Sn—Ga-Legierungen als Füllmittel für Zahnkavitäten an Stelle von Ag—Sn-Amalgamen nicht ohne weiteres geeignet sind, da sie in dem durch Anreiben von flüssigem Gallium mit fester Ag—Sn-Legierung bequem zugänglichem Gebiet zu weich sind. Proben größerer Härte, die galliumärmer sind, besitzen einen für die Verarbeitung zu hohen Schmelzpunkt.

Prof. Dr. R. Schwarz, Königsberg: *Die Chemie des Germaniums mit besonderer Berücksichtigung der Beziehungen zu seinen Nachbar-elementen.*

Die treffende Voraussage der Eigenschaften des Eka-Siliciums bedeutete nach Mendelejeffs Meinung den größten Triumph seines Periodischen Systems der Elemente. In der Tat erscheint auch uns Heutigen die präzise Prognose der wichtigsten Eigenschaften des Germaniums bewundernswert. Allerdings ist eine genaue Beschreibung des Germaniums erst heute nach den umfangreichen Arbeiten von L. M. Dennis, R. Schwarz und einigen anderen Forschern möglich. — Unter stetem Hinweis auf die Verhältnisse bei den übrigen Elementen der 4. Gruppe, speziell beim Silicium und Zinn, werden die wichtigsten physikalischen Konstanten des Elementes, sodann die Eigenschaften des Metalls, seiner Legierungen mit Al, Cu, Au, Mg, As, Sb, Bi, Si, Sn und das elektrochemische Verhalten des Germaniums geschildert. Von den Verbindungen werden besprochen: die Halogenide, die Oxyde, das kolloidchemische Verhalten des Dioxyds, die Germanate der Alkalien, Erdalkalien und des Aluminiums, die Peroxydhydrate, die Sulfosalze, die Heteropoly-säuren, die Stickstoffverbindungen, die gesättigten und ungesättigten Hydride und schließlich einige Klassen organischer Verbindungen, insbesondere die optisch aktiven, die ungesättigten und radikalartigen.

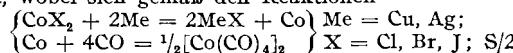
Abschließend wird festgestellt, daß das Verhalten des Germaniums seiner Stellung im Periodischen System entsprechend bald an die Chemie des Siliciums, bald an die des Zinns erinnert. Im ganzen gesehen, ist es dem Silicium ähnlicher als dem Zinn. Aber es entwickelt auch eine ganze Anzahl individueller Eigenschaften, die es in charakteristischer Weise vom Silicium absetzt. Und so erscheint denn die Chemie des Germaniums keineswegs, wie oberflächliche Beurteiler wohl gelegentlich meinten, als ein Abklatsch der Siliciumchemie. Sie birgt vielmehr trotz aller Analogien doch eine Fülle von interessanten Sonderheiten.

Aussprache: Weibke, Stuttgart: Die Beobachtung, daß Gold und Germanium unter Bildung eines Eutektikums ohne Auftreten von Verbindungen erstarrten, erscheint auffällig. Ist das System Ag-Ge bekannt? — *Vortr.:* Das System Silber-Germanium ist von uns nicht untersucht worden. Soviel ich weiß, ist eine Veröffentlichung hierüber auch von anderer Seite nicht erfolgt. — Lochmann, Berlin: 1. Gibt es eine Erklärung dafür, daß Germaniumoxyd (rein, aber von unbekannter Darstellung) in 6 n-HCl bei Zimmertemperatur derartig unlöslich ist, daß auch nach mehrtagigem Stehen keine Schwefelwasserstofffällung in der überstehenden Salzsäure erhalten werden kann? Beim Erhitzen zum Sieden erfolgt das Lösen fast sofort. 2. Gibt es eine Erklärung dafür, daß verdünnte Lösungen von Germaniumoxyd in 6 n-HCl (konstant siedende Säure) sich klar destillieren lassen, während germaniumreichere Lösungen ein trübes Destillat (GeO_3) ergeben? Auffällig ist, daß die zum Oxyd führende Hydrolyse des Tetrachlorids nur bei starken Lösungen und im Kühler abläuft, während i. allg. die Hydrolysevorgänge gerade umgekehrt durch Verdünnen und Erhitzen begünstigt werden. — *Vortr.:* Vermutlich war das Germaniumdioxid hoch geglättet. Es ist dann bei Zimmertemperatur sehr schwer löslich. Bei germaniumreichen Lösungen wird von der konstant siedenden Säure HCl in so reichlicher Menge zur Bildung von Tetrachlorid verbraucht, daß die Lösung dann nicht mehr konstant siedet, sondern Wasser mit übergeht. Dieses bewirkt dann im Kühler Hydrolyse. — Klemm, Danzig: Untersuchungen über Verbindungen des Siliciums und Germaniums mit den Elementen der 5. Gruppe zeigen interessante Abstufungen, wobei der Nichtmetallcharakter des 2. Partners eine wesentliche Rolle spielt. Von Verbindungen mit der normalen Valenz (Si_3N_4 und Ge_3N_4) kommt man über Verbindungen mit stöchiometrischer Zusammensetzung, aber nicht mehr normalem Valenzverhältnis (SiP und GeP), zu Verbindungen mit großen Phasenbreiten (Germaniumarsenide) und schließlich zu eutektischen Systemen. Bei sehr großen Verschiedenheiten der beiden Komponenten (z. B. Si/Bi) findet sich schließlich Nichtmischbarkeit im flüssigen Zustand. — W. Fischer, Freiburg.

Prof. Dr. W. Hieber, München: *Der gegenwärtige Stand der Chemie der Metallcarbonyle* (zusammenfassender Vortrag).

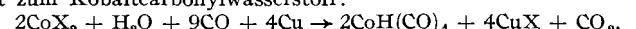
Nach kurzer Charakteristik der Entdeckungsgeschichte der Metallcarbonyle, ihrer direkten Synthese aus Metall und Kohlenoxyd, wobei sich zugleich ein Überblick über das bisherige System der Metallcarbonyle (bis 1938) ergibt, werden neuartige Bildungsweisen von Carbynylen bei CO-Reaktionen von Metallverbindungen der Eisenreihe in flüssigem System behandelt. Sie decken erst die engen Beziehungen zwischen den flüchtigen CO-Verbindungen der Eisengruppe auf, u. zw. hauptsächlich durch die Existenz und das Bildungsbestreben der Metallcarbonylwasserstoffe, die sich als isostere Verbindungen dem Nickelcarbonyl anschließen. In allen Fällen tritt die Bildungstendenz von Verbindungen mit abgeschlossener Edelgasschale in Erscheinung, ähnlich wie bei der Entstehung klassischer Ionen- oder Dipolkomplexe.

Neue Hochdrucksynthesen von Carbynylen aus Metallverbindungen auf trockenem Weg, wie sie im Laboratorium des Vortr. ausgebildet wurden, vermeiden erhebliche Nachteile der bisherigen Methoden. Der Mechanismus dieser Verfahren wird an Hand der Hochdrucksynthese von Kobaltcarbonyl aus Kobalthalogeniden dargelegt, wobei sich gemäß den Reaktionen



Gesetzmäßigkeiten in Abhängigkeit von der Natur des „Beimetalls“ (Cu, Ag u. a.) und vom Halogen (X) ergeben. Für Eisen und Nickel liegen die Verhältnisse ähnlich, ihre flüchtigen CO-Verbindungen bilden sich jedoch — entsprechend der Abstufung der Carbonylbildungswärmen — in ruhendem Gas vergleichsweise in geringerem Umfang als das dimere Kobaltcarbonyl. Man gewinnt ferner tiefere Einblicke in die technisch bedeutsame Rolle des Schwefels wie auch in die des Jods bei der Carbonylbildung.

Bei Anwesenheit von Wasserstoff sowie H-haltigen Substanzen wie Wasser führt die Hochdrucksynthese mit Kobaltverbindungen direkt zum Kobaltcarbonylwasserstoff:



In ähnlichem Sinne ist für das Kobalt die Bildung „gemischter“ Metallcarbonyle charakteristisch, sofern bei der Hochdrucksynthese Schwermetalle der 2.—4. Gruppe zugegen sind, z. B. $2\text{CoBr}_3 + 3\text{Me} + 8\text{CO} \rightarrow [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ Me + 2MeBr_2 (Me = Zn, Cd, Hg; Sn, Pb); desgl. die Typen $\text{Me}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ für Me = Ga, In, Tl und $\text{Co}(\text{CO})_4\text{Tl}$. Die Struktur dieser Schwermetallderivate der Carbonylwasserstoffe, die auch vom Eisencarbonylwasserstoff bekannt sind, dort jedoch

nur durch Umsetzungen auf flüssigem Weg entstehen, ist nicht salzartig (mehrkerlige Nichtelektrolyte); CO-haltige Ionen treten nur in wenigen Einzelfällen, beim Vorliegen „starker Komplexe“, auf.

In ihren Konsequenzen führen die modernen Hochdruckverfahren zur Aufdeckung neuer Carbonyle der Edelmetalle und damit zur Abrundung des Systems der Metallcarbonyle. Den Eisencarbonylen konnten die entsprechenden Verbindungen des Rutheniums und Osmiums zur Seite gestellt werden. Der Reaktionsmechanismus unterscheidet sich jedoch wesentlich von dem bei den Metallen der Eisenreihe beobachteten, wie sich besonders klar bei der Kohlenoxydreaktion der Iridiumhalogenide ergab: es findet ein stufenweiser Abbau des Halogengehalts unter gleichzeitiger CO-Anlagerung statt, entsprechend der Reihe $\text{IrHg}_3 \rightarrow \text{IrHg}_2(\text{CO})_2 \rightarrow \text{IrHg}(\text{CO})_3 \rightarrow [\text{Ir}(\text{CO})_3]_x$ bzw. $[\text{Ir}(\text{CO})_4]_2$; Edelmetalle (Ir) und Kohlenoxyd geben direkt kein Carbonyl.

Endlich konnte die Frage nach der Existenz von CO-Verbindungen der Metalle der 7. Gruppe durch die Aufdeckung der Rheniumcarbonyle grundsätzlich entschieden werden, wenn auch die auffallende Lücke beim Mangan selbst noch nicht geschlossen ist. Den Halogenpentacarbonylen $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ (X = Cl, Br, J), denen Radonstruktur zukommt, wurde neuerdings das dimere reine Pentacarbonyl $[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$ angeschlossen, das wiederum nicht durch direkte Hochdrucksynthese aus Metall, auch nicht durch weitere Reaktionen der äußerst stabilen Halogenocarbonyle entsteht, sondern nur durch unmittelbare Einwirkung von CO auf oxydische Rheniumverbindungen wie Perrhensat, Heptoxyd u. a., sowie aus dem Sulfid Re_2S_7 . Letzteres liefert bei Anwesenheit von Feuchtigkeit auch Carbonylwasserstoff, vermutlich $\text{ReH}(\text{CO})_5$.

Abschließend ergibt sich, daß die CO-Verbindungen der Nachbarlemente W, Re, Os und Ir ähnliche Züge hinsichtlich ihres Bildungsbestrebens zeigen, sich durch besonders große Stabilität auszeichnen und in mancher Hinsicht ein von den Carbonylen der Eisenreihe abweichendes Verhalten aufweisen.

Aussprache: Wiberg, München, fragt, ob die Möglichkeit einer Konstitution $(\text{CO})_5\text{Re}\cdot\text{Re}(\text{CO})_5$ (I) statt $(\text{CO})_4\text{Re}(\text{CO})_2\text{Re}(\text{CO})_4$ (II) für das Rheniumpentacarbonyl eindeutig ausgeschlossen werden kann und ob bei Annahme der Richtigkeit von Formel (II) eine Valenzbetätigung der Sauerstoffatome der beiden mittleren Kohlenoxydmoleküle anzunehmen ist. — *Vortr.:* Konstitution I erscheint bereits nach den allgemein gültigen Strukturprinzipien mehrkerniger Komplexe unwahrscheinlich; eine direkte Bindung der beiden Metallatome ist nach allen bisherigen Erfahrungen auszuschließen. Struktur II ist zwar noch nicht streng bewiesen, wird jedoch den allgemeinen Anschauungen über die Konstitution mehrkerniger Carbonyle in jeder Hinsicht gerecht. Dabei ist eine Valenzbetätigung der O-Atome der mittleren CO-Moleküle auszuschließen, wie überhaupt bei Metalcarbonylen vom chemischen Standpunkt aus nur eine Metall-Kohlenstoff-Bindung in Frage kommt. In dieser Hinsicht sei besonders auf die neuen röntgenanalytischen Untersuchungen am $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ verwiesen, die im wesentlichen mit den früheren Befunden von R. Brill übereinstimmen. — Klemm, Danzig.

Dr. K. Ruthardt, Hanau: *Zur Technik der Platinmetalle.*

Das Platin verdankt seine Bedeutung in der Technik, besonders in der chemischen und elektrischen Industrie, dem Umstand, daß es viele günstige Eigenschaften in einem Maße in sich vereinigt, wie dies bei keinem anderen Metall der Fall ist. Besonders wichtig ist dabei, daß Platin mit dem Sauerstoff keine wohldefinierte chemische Verbindung eingeha. Trotzdem treten aber zwischen Platin und Sauerstoff starke chemische Kräfte auf, deren Vorhandensein durch verschiedene praktische Beobachtungen angenommen werden muß. Auch die katalytische Wirksamkeit des Platins ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen.

Die Bedeutung der Platin-Begleitmetalle ist in der jeweiligen Eigenart ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften zu suchen, die bei aller Ähnlichkeit dieser Elemente doch vorhanden ist. Von diesen besonderen Merkmalen macht man sowohl bei der betriebsmäßigen Scheidung Gebrauch als auch bei ihrer technischen Verwendung. Rhodium und Iridium sind die wichtigsten Legierungsbestandteile der Platinlegierungen. Osmium und Palladium dagegen bilden eigene Legierungstypen.

Ein Teil der Platinbegleitmetalle konnte in der Technik durch wesentlich billigere Metalle ersetzt werden. Bei den Legierungen mit Platin ist dies vor allen Dingen dadurch möglich, daß auch die Legierungen des Platins mit einzelnen Unedelmetallen zum Unterschied von denen des Goldes weitgehend oxydationsbeständig sind.

Aussprache: Hättig, Prag: Der Anstieg des elektrischen Widerstandes eines Metallpulvers bzw. der Durchgang durch ein Maximum bei ansteigender Erhitzung scheint eine allgemeine Eigenschaft aller Metalle zu sein. Bei den bisher bekannten Fällen (vgl. z. B. *Grube* u. *Schlecht*) sieht es so aus, als ob die Temperaturlage des Maximums nur von dem Metall, jedoch weniger von dem Gas, in welchem die Erhitzung stattfindet, abhängig wäre. — *Vortr.:* Zum Unterschied von den Untersuchungen von *Grube* u. *Schlecht* handelt es sich im besprochenen Fall um ganz dünne Schichten, bei denen die Reaktion von der Natur des Gases abhängig ist. Dies

* Powell u. Ewens, J. chem. Soc. (London) 1939, 286.

wurde einmal dadurch gezeigt, daß das Ansteigen des Widerstandes auf praktisch unendlich für die einzelnen Gase bei ganz bestimmten Temperaturen erfolgt und daß weiterhin das Reflexionsvermögen dieser entstandenen Gas-Metall-Verbindungen für die einzelnen Gase ebenfalls verschieden und charakteristisch ist. — Manchot, München.

Prof. Dr. W. Fischer u. R. Bock, Freiburg: *Alte und neue Wege zur Gewinnung von reinen Scandiumverbindungen.* (Vorgetragen von W. Fischer.)

Nach Besprechung der Stellung des Scandiums im Periodischen System der Elemente wird eine Übersicht über die aus der Literatur bekannten Verfahren zur Trennung des Scandiums von anderen Elementen gegeben. Diese Verfahren werden einer experimentellen Kritik unter Anwendung röntgenspektrographischer Kontrolle unterzogen; danach sind alle diese Verfahren mit mehr oder weniger schwer wiegenden Mängeln behaftet. Nur die bisher kaum angewandte Sublimation des Scandiumacetylacetonats erweist sich bei genauerer Ausarbeitung als weitgehend selektive und wirksame Trennungsmethode. Ebenso selektiv und wirksam, aber wesentlich einfacher durchführbar und billiger ist ein neu aufgefundenes Verfahren (D. R. P. angem.), das auf der Extraktion des Scandiumrhodanids aus wässriger Lösung mittels Äther beruht. Es werden Einzelheiten zu diesem Verfahren mitgeteilt, das vor allem geeignet ist, die hartnäckigsten Begleiter des Scandiums, wie Cerit- und Yttererden, Titan, Zirkonium, Hafnium und Thorium, abzutrennen. Damit ist die präparative Chemie des Scandiums ganz wesentlich vereinfacht worden; das Verfahren ist aber auch den bekannten analytischen Trennungsverfahren überlegen, da es erlaubt, die oben genannten Elemente (mit Ausnahme des Titans) sowie Mn, Mg, Erdalkalien, Alkalien u. a. in einem einzigen Arbeitsgang mit ausreichender Genauigkeit zu entfernen.

Aussprache: Auf die Frage von Jüstel, Oranienburg, antwortet Vortr.: Die Th-Sc-Trennung nach der Jodatmethode von R. J. Meyer u. Speter ist unscharf, weil in stark saurer Lösung etwas Thorium in Lösung bleibt, in schwach saurer Lösung aber schon Scandium mitfällt. (Zusatz bei der Korrektur: Damit soll der Wert der Thoriumjodatfällung als Betriebsanalyse nicht in Frage gezogen werden.)

Dr. P. Ehrlich, Danzig: *Titanoxyde.*

Frühere Untersuchungen über Phasenverhältnisse und magnetisches Verhalten im System Titan—Sauerstoff werden kurz behandelt. Metallisches Titan kann Sauerstoff bis zur Zusammensetzung $TiO_{0,4}$ in homogener Phase in Form eines Additionsmischkristalls aufnehmen; dabei wächst die a-Achse nur anfangs ein wenig (0,3%), die c-Achse dagegen steigt bis zur Phasengrenze (ingesamt 1,8%) gleichmäßig an. Beim Übergang der Metall- zur TiO -Phase (NaCl-Typ) erleidet das Gitter nur geringfügige Änderung. Nach W. Klemm und L. Grimm kann auch Vanadinmetall Sauerstoff bis etwa zur Zusammensetzung $VO_{0,4}$ lösen. Da die Lücken des kubisch-raumzentrierten Gitters aus gestauchten Oktaedern bestehen, wird hier bei der Einlagerung von Sauerstoff das kubische Gitter zunächst tetragonal, später noch stärker verzerrt. Versuche über Sublimationserscheinungen der Metallphase geben bei $TiO_{0,2}$ ein Maximum; beim Vanadin liegen die Verhältnisse ähnlich.

Aussprache: Brauer, Darmstadt: Die Feststellung, daß das Gitter von Ti und V beim Einbau kleiner Mengen Sauerstoff gedehnt wird, ist plausibel, steht aber in Widerspruch mit einigen älteren Literaturangaben (Neuburger), Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten des V, Nb, Ta usw.). — Morawietz, Bitterfeld: Die Monoxyde SiO und BO wurden in präparativem Ausmaß dargestellt und unter Lichtabschluß analysiert. Sie wiesen streng stöchiometrische Zusammensetzung auf, was beweist, daß sie als Molekel SiO bzw. BO verdampfen, wenn sie auch bei der Kondensation vielleicht wieder disproportionieren. Bei V, Ti und Zr konnte keine so einfache Zusammensetzung der gleichfalls flüchtigen niederen Oxyde festgestellt werden. — Klemm, Danzig, weist auf die Bedeutung der Flüchtigkeit in intermetallischen Systemen hin.

Dr. E. F. Strotzer, Hannover: *Sulfide und Phosphide von Thorium und Zirkonium.*

Es werden Ergebnisse der Untersuchung folgender vier Systeme besprochen: Th/P, Th/S, Zr/P und Zr/S. Die Systeme wurden präparativ, tensionsanalytisch und durch röntgenographische Methoden untersucht. Über das Verhalten des Thoriums zu Phosphor und des Zirkons zu Phosphor und Schwefel wurde bereits berichtet⁴⁾.

Bei der noch unveröffentlichten Arbeit über Thoriumsulfide wurden Präparate aus den Elementen durch Drucksynthese gewonnen; reinstes Eindhovener Thoriummetall und mehrfach destillierter Schwefel wurden verwendet.

⁴⁾ Thoriumphosphide, E. Strotzer u. W. Biltz, mit röntgenograph. Beiträgen von K. Meisel, Z. anorg. allg. Chem. **238**, 60 [1938]; Zirkoniumphosphide, E. Strotzer u. W. Biltz, mit röntgenograph. Beiträgen von K. Meisel, ebenda **239**, 216 [1938]; Zirkoniumsulfide, E. Strotzer u. W. Biltz, mit röntgenograph. Beiträgen von K. Meisel, ebenda **242**, 249 [1939].

Als schwefelreichste Verbindung ergab sich aus präparativen, analytischen und tensimetrischen Daten und durch Aufnahme von Debye-Bildern das Sulfid $ThS_{2,38} = Th_3S_7$. Es ist als Verbindung mit Polysulfidcharakter aufzufassen und vermag Schwefel gelöst festzuhalten. Die nächst niedere Verbindung ist ThS_2 . Durch tensionsanalytische Untersuchung wurden die präparativen und röntgenographischen Ergebnisse bestätigt.

Unterhalb ThS_2 wurde mit Sicherheit das im Kochsalztyp kristallisierende ThS erkannt; es ist mit seinem breiten Homogenitätsbereich vergleichbar mit ThP. Ob zwischen dieser Phase und ThS_2 eine dritte liegt, ist wegen des Linienreichtums der Röntgenbilder noch nicht geklärt.

Im weiteren werden die bei beiden Elementen auftretenden Verbindungstypen verglichen und die Stellung von Thorium und Zirkonium im Periodischen System charakterisiert.

Aussprache: Brauer, Darmstadt.

Prof. Dr. W. Biltz, Hannover: *Statistisches aus der Sulfid- und Phosphidchemie⁵⁾.*

Aussprache: Hertel, Danzig: Erfäßt die Registrierung stabiler Verbindungen nur diejenigen, die bei einer bestimmten Bezugstemperatur (etwa 0°) stabil sind oder werden, größere Temperaturbereiche in Betracht gezogen? Besteht nicht die Gefahr, daß manche Verbindungen, die thermodynamisch stabil sind, nicht in Erscheinung treten, weil unter den Bedingungen des Experiments zwar die thermodynamischen Voraussetzungen für ihr Zustandekommen gegeben sind, die spontane Verbindung jedoch ausbleibt? Bei tieferen Temperaturen können Verbindungen stabil sein, weil die infolge der Abkühlung metastabil gewordenen Systeme „eingefroren“ sind. — Vortr.: Nach der Gleichgewichtslehre ist das Entscheidende die Beantwortung der Frage nach der Umkehrbarkeit. Demgemäß verfahren wir. Die Gebiete von Temperaturen und Drucken, in denen unsere Gleichgewichte zu beobachten waren, wechselten natürlich von System zu System. Es ist daher, wie im Vortrage gesagt wurde, durchaus möglich, daß wir Verbindungen nicht erfassen, die nur unter extremen Bedingungen meßbar im Gleichgewicht mit ihren Partnern stehen. — G. Lochmann, Berlin: V_2S_6 entsteht aus wässriger Lösung, falls den Lehrbuchangaben zu trauen ist, sehr leicht. Andererseits entfärbt sich die anfangs eigenartig rote Auflösung einer vanadinhaltigen K_2CO_3 -Schwefel-Schmelze durch bloßes Stehen (auch unter Luftabschluß) in einigen Stunden oder 1 bis 2 Tagen, woraus man wohl auf eine geringe Stabilität des aufgelösten VS_4 schließen darf, sofern „geringe Stabilität“ ganz ohne besonderen Gedanken verstanden wird. — Vortr.: V_2S_6 konnten wir als Gleichgewichtspräparat nicht erhalten, womit das Auftreten eines solchen Stoffes als instabiles Zwischenprodukt gewiß ebenso wenig in Abrede zu stellen ist, wie wir dies in ähnlich gelagerten anderen Fällen tun wollen. VS_4 tritt im Zustandsdiagramm auf und übrigens auch als Mineral. Näheres über das System V—S findet sich bei W. Biltz u. A. Köcher, Z. anorg. allg. Chem. **241**, 324 [1939]. — Klemm, Danzig: Die Zahl der gefundenen Sulfide steht in einem deutlich erkennbaren Zusammenhang zum Atombau. Bei den Elementen, bei denen die 2wertige Stufe besonders stabil ist (Ca, Mn, Zn), finden sich nur eine oder sehr wenige Verbindungen. Bei den Elementen dagegen, bei denen wir auch sonst zahlreiche Wertigkeiten kennen und bei denen bestimmte Konfigurationen nicht besonders ausgezeichnet sind, finden sich viele Verbindungen. Über diese Gesetzmäßigkeit lagert sich die Tendenz zur Bildung von Polyverbindungen, die von der 1. zur 8. Gruppe des Periodischen Systems abnimmt.

Dr. G. Brauer, Darmstadt: *Über die Oxyde, Nitride und Carbide von Niob.*

Als Grundlage für die Erforschung metallurgischer Reaktionen von Niob werden die Phasenverhältnisse in den Systemen Nb—O, Nb—N und Nb—C untersucht. Hierbei kommen außer präparativen und analytischen besonders röntgenographische Untersuchungsverfahren zur Anwendung.

Von den für Nioboxyde in der Literatur angegebenen Formeln entsprechen nur Nb_2O_5 , NbO_2 und NbO bestimmten Verbindungen. Niobpentoxyd vermag in drei Modifikationen (I, II und III) aufzutreten, die im Röntgenbild unterschieden werden können. Entwässerung gefällten Oxyhydrats führt zu I, Glühen bei höherer Temperatur erzeugt hieraus II und schließlich III. Die Umwandlung I → II → III läßt sich nicht durch irgendeine Wärmebehandlung rückgängig machen. Geschmolzenes und wieder erstarrtes Pentoxyd besitzt die Struktur III. Typ I ist isomorph mit Ta_2O_5 . Niedere Oxyde werden durch Reduktion mit Wasserstoff erhalten oder aus höheren Oxyden und Niobmetall synthetisiert. Oxydpräparate mit einem Sauerstoffgehalt bis zu einer Bruttozusammensetzung $NbO_2,40$ herab scheinen eine vom Pentoxyd nur wenig abweichende Konstitution zu besitzen. Bei weiterer Erniedrigung des Sauerstoffgehaltes tritt das bekannte Dioxyd NbO_2 mit sehr schmalem Homogenitätsbereich auf. Es geht bei Sauerstoffentzug über ein heterogenes Gebiet in die Verbindung NbO über. Dieses Monoxyd besitzt ein

⁵⁾ S. diese Ztschr. **54**, 320 [1941]; vgl. a. **46**, 224 [1938].

Kristallgitter, das dem Steinsalztyp sehr ähnlich ist, aber keine so gute Raumerfüllung hat wie dieses. Präparate mit noch geringerem Sauerstoffgehalt sind Gemische aus Monoxyd und Metall. Eine definierte Verbindung Nb_2O_3 kann nicht beobachtet werden.

Von den Nitriden und Carbiden des Niobs kannte man bisher nur NbN und NbC . Beide Verbindungen werden meist aus Nioboxyden hergestellt und sind dann nur schwer von Sauerstoff völlig zu befreien. Durch Glühen von Niobmetallpulver in Stickstoff können außer dem bekannten Nitrid NbN mit Steinsalzstruktur auch eine andere, hexagonal kristallisierende Verbindung NbN , oder ein Subnitrid Nb_2N , beide vom Einlagerungstyp, erhalten werden. In ähnlicher Weise führt die Umsetzung von Niob mit Kohlenstoff zu dem bekannten Carbid NbC oder zu dem neu aufgefundenen Subcarbid Nb_2C .

Nioboxyde lassen sich mit Kohle nicht zu reinem Metall reduzieren. Wendet man einen Überschuß von Kohle an, so entstehen Carbide; mit der berechneten Menge Kohle bleibt die Reduktion unvollständig. Bei diesen Erscheinungen spielt Mischkristallbildung unter Oxyden und Carbiden eine wesentliche Rolle. Derartige Mischkristalle können auch zwischen niedrigem Oxyd und niedrigem Nitrid beobachtet werden.

Aussprache: Biltz, Hannover: $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$ gab keine niederen Oxyde. Röntgenographisch ließ sich das Ta_2O_5 -Bild weit verfolgen, bis Ta-Linien aufraten. — Vortr.: Unsere Untersuchungen über $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$ sind noch nicht abgeschlossen, sie scheinen zu bestätigen, daß kein niederes Tantaloxyd $\text{TaO}_{>2}$ besteht. Das erwähnte, röntgenographisch in weiten Grenzen dominierende „ Ta_2O_5 -Bild“ ist jedoch nicht identisch mit dem Bild von reinem Ta_2O_5 ; es handelt sich wohl um eine an Sauerstoff etwas ärmere Phase. — Havik, Aussig: Ist Nb als Ion 3wertig? Obwohl bei Titrationen das genaue stöchiometrische Verhältnis nicht stimmt ($\text{Nb}_2\text{O}_{3,1}$ usw.). — Vortr.: In wäßriger Lösung liegt nach Grube⁸ tatsächlich Nb^{3+} -Ion vor. Doch ist sein Potential sehr unedel und seine Beständigkeit sehr gering. Es liegt kein grundsätzlicher Widerspruch darin, daß zwischen dem Befund in wäßriger Lösung und in fester Phase Unterschiede bestehen. — Klemm, Danzig: Die Frage, ob in der VO-Phase wirklich reine Kochsalzstruktur vorliegt, kann noch nicht als endgültig entschieden angesehen werden.

Dr. W. Oelsen, Abt.-Vorsteher im Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, Dozent für Metallchemie an der Universität Münster: *Die Grundlagen der Metallurgie des Vanadins und des Phosphors.*

Nach Erörterungen über die Bedeutung des Vanadins als Legierungselement für Stähle legte Vortr. zunächst die Aufgaben dar, die der Forschung erwachsen, nämlich die chemischen Grundlagen für die technische Gewinnung des Vanadins aus den Eisenenzen und dem Roheisen zu schaffen. An Hand der Ergebnisse der Arbeiten des KWI für Eisenforschung kennzeichnete er das Verhalten des in Eisenschmelzen gelösten Vanadins gegen Silicat-, Oxydul- und Sulfidschlacken, verglich es mit dem des Eisens, Mangans, Siliciums und Chroms und zeigte die Möglichkeiten der Abtrennung und Anreicherung des Vanadins auf. Die Aussagen, die den Schlackenzustandsdiagrammen über das metallurgische Verhalten eines Elements entnommen werden können, wurden für das Vanadin am Beispiel der $\text{FeO}-\text{V}_2\text{O}_5$ -Schlacken hervorgehoben.

Als eine der wesentlichsten Grundlagen für die Metallurgie des Phosphors, z. B. beim Thomasprozeß, wurde die Feststellung getroffen, daß das Eisenoxydul und die Calciumphosphate sich im Schmelzfluß nur wenig mischen. Gemenge aus Eisenphosphaten und Kalk bilden nach dem Niederschmelzen mit Eisen über der Eisenschmelze zwei scharf voneinander abgesetzte Schlackenschichten, eine obere eisenoxydularme Phosphatschicht und eine untere phosphorsäurearme Eisenoxydulschicht, die also beide trotz ihrer grundverschiedenen Zusammensetzung zugleich mit ein und derselben Eisenschmelze im Gleichgewicht sind. Auch bei den Eisenoxydul-Natriumphosphatschlacken wurden solche z. T. noch ausgeprägteren Entmischungen beobachtet. Durch Zugabe von anderen Salzen, wie z. B. Calciumfluorid und Calciumchlorid, die sich ebenfalls fast nicht mit Eisenoxydul, wohl aber mit den Phosphaten mischen, kann die Abtrennung beider Schichten noch verschärft werden.

Gegenüber hochbasischen, also kalk- oder natrinoxydureichen Schlacken verhalten sich die Oxyde des Vanadins auch bei Gegenwart von festem oder flüssigem Eisen der Phosphorsäure in mancher Hinsicht sehr ähnlich, so daß durch hochbasische Schlacken das Vanadin aus Eisenschmelzen noch weitergehend verschlackt und angereichert werden kann als durch Silicat- und Oxydulschlacken.

Aussprache: Roesner, Frankfurt a. M.

Dr. rer. nat. W. Peter, KWI für Eisenforschung, Düsseldorf: *Die Bedeutung einiger seltener Elemente, insbesondere Niob, Tantal und Zirkon, als Legierungsbestandteil im Stahl.*

Kennzeichnend für den Einfluß der einzelnen Legierungselemente auf die Härtefähigkeit und die sonstigen Eigenschaften

⁸ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, 771 [1938].

von Eisenlegierungen ist die Wirkung, die sie auf die polymorphen Umwandlungen des Eisens ausüben. Die seltenen Elemente, auf die in den letzten Jahren besonders die Aufmerksamkeit in der Stahltechnik gelenkt wurde, wie Vanadin, Titan, Tantal, Niob, Zirkon, Beryllium und Cer haben sämtlich die gemeinsame Eigenschaft, den Existenzbereich der kubisch-flächenzentrierten γ -Phase abzuschrägen bzw. einzugehen. Von Wichtigkeit für das Verhalten und die technische Anwendung dieser Elemente in den Legierungen des Eisens (kohlenstofffreie bzw. kohlenstoffarme Sonderstähle) ist die Tatsache, daß infolge der mit der Temperatur steigenden Löslichkeit für die gebildete intermetallische Verbindung die Möglichkeit zu einer Ausscheidungshärtung und den damit verbundenen Eigenschaftsveränderungen bestehen kann. Während an den Legierungssystemen mit vollkommen abgeschlossenem γ -Feld, wie Eisen-Titan und Eisen-Beryllium, die Ausscheidungshärtung hinreichend bekannt ist, liegen über die Ausscheidungshärtung bei den Systemen mit eingeengtem γ -Feld, wie Eisen-Niob, Eisen-Tantal, Eisen-Zirkon und Eisen-Cer, nur einige wenige Hinweise im Schrifttum vor. Die daraufhin an den Eisen-Niob-Legierungen durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß es möglich ist, Legierungen mit Gehalten bis zu 8,8% Nb auszuhärteten. Das in den Eisen-Niob-Legierungen auftretende Niobid kann durch Erhitzen auf hohe Temperaturen in Lösung gebracht und bei nachträglichem Anlassen auf Temperaturen oberhalb 500°, vornehmlich 600—650°, wieder ausgeschieden werden. Dabei tritt eine beträchtliche Härtezunahme ein, und zwar sind zur Erzielung einer möglichst großen Wirkung der Ausscheidungshärtung hohe Abschrecktemperaturen anzuwenden.

Die Eisen-Niob-Legierungen besitzen eine bemerkenswerte Dauerstandfestigkeit, wenn das nach dem Abschrecken in Lösung verbliebene Niobid durch Anlassen auf hohe Temperaturen im Bereich von 600—700° in einen wirksamen Verteilungsgrad gebracht wird. Die im günstigsten Fall erzielten Werte liegen bei 500° über 40 kg/min².

In den Eisen-Kohlenstoff-Legierungen bilden die Elemente Niob, Tantal und Zirkon besonders stabile Carbide. Die kennzeichnende Wirkung auf die Eisen-Kohlenstoff-Legierungen ist für alle drei Elemente gleich, wie aus der Ausbildung der betreffenden Dreistoffsysteme hervorgeht. Sowohl bei den Niob- als auch bei den Tantal- und Zirkonstählen müssen zwei verschiedene Bereiche, die ferritischen und die perlitzischen Stähle, unterschieden werden. Die Versuche an Niobstählen haben gezeigt, daß die Eigenheiten des Niobs als Legierungszusatz im Stahl im wesentlichen darauf beruhen, daß das Niobcarbid bei verhältnismäßig hohen Temperaturen im Austenit in Lösung geht. Je nachdem, ob das Niobcarbid vor dem Abschrecken in Lösung war oder nicht, tritt eine Verbesserung der Härbarkeit und Anlaßbeständigkeit bzw. eine verminderde Härtefähigkeit ein. Infolge der abschrägenden Wirkung des Niobs auf das γ -Gebiet überwiegt die Wirkung des Niobs als ungelöstes Sondercarbid in sehr starkem Maße.

Die ferritischen Niobstähle ähneln in ihrem Gefügeaufbau sehr stark den Eisen-Niob-Legierungen. Für den Härtungsvorgang ist von Wichtigkeit, daß das bei Raumtemperatur in den Stählen vorhandene Niobcarbid mit steigender Temperatur in Lösung gebracht werden kann und damit die Voraussetzung zu einer Ausscheidungshärtung gegeben ist.

Aussprache: Ensslin, Oker, fragt nach dem Verhalten von Stählen mit Niob und anderen Legierungselementen als Werkstoff bei der Verarbeitung S-haltiger Materialien bei 400—800° in neutralen Atmosphären. — Vortr.: Untersuchungen in dieser Richtung wurden bisher von uns nicht durchgeführt. Ergebnisse anderer Stellen über die Frage des Angriffs S-haltiger Materialien bei höherer Temperatur sind mir nicht bekanntgeworden. — Brauer, Darmstadt: Soll die Formel Nb_4C_3 für die im System Fe-Nb-C auftretende Verbindung eine Aussage über deren Konstitution machen, oder ist es eine „Bruttozusammensetzung“? — Vortr.: Die Zusammensetzung des in den Fe-Nb-C-Legierungen auftretenden Carbids wurde nach der Rückstandsanalyse ermittelt. Danach kann ihm sowohl die Zusammensetzung Nb_4C_3 als auch NbC zukommen. In der Veröffentlichung über das Dreistoffsysteem Fe—Nb—C wurde das Carbid Nb_4C_3 angenommen. — Lissner, Brünn, fragt nach den Wirkungen von Oxyden, Nitriden usw. als Legierungsbestandteile. — Vortr.: Die Elemente Tantal, Niob und Zirkon sind Nitridbildner. Niob-Stähle bestimmter Zusammensetzung sind als Nitrierstähle bekannt. Im Vergleich zu Tantal und Zirkon ist das Niob metallurgisch leicht zu handhaben. Während die Abbrandverluste beim Niob 3—5% betragen, brennt Tantal unter gleichen Bedingungen bis zu 50% ab. — Jüstel, Oranienburg, fragt, ob auch Ergebnisse über den Zusatz von Thorium zu Stahl bekannt sind. Ist Patentliteratur darüber vorhanden? — Vortr.: Die Untersuchungen über die Wirkung des Thoriums als Legierungszusatz zum Stahl scheiterten bisher daran, daß das Thorium fast vollkommen verschlackt. Auch bei Zugabe von Eisen-Thorium-Preßlingen konnten keine günstigeren Ergebnisse erzielt werden. Die Untersuchungen sind nur im Vakuum durchführbar. Derartige Versuche konnten im größeren Maßstabe noch nicht durchgeführt werden.

Dr. K. W. Fröhlich, Hanau: Neue Anwendung seltener Metalle.

1. Das Rhenium, das im Periodischen System den Übergang vom Unedelmetall Wolfram zu den edlen Platinmetallen vermittelt, kann in mancher Beziehung als 7. Platinmetall gewertet werden. Insbes. haben Legierungen des Platin mit Rhenium sehr edlen Charakter. Außer der schon länger bekannten thermoelektrischen Anwendung von Platin-Rhenium-Legierungen werden neuerdings Elektroden für Elektroanalysen aus einer Platin-Rhenium-Legierung hergestellt. Die Vorteile werden besprochen; Nachteile, insbes. eine Neigung zur Korrosion, treten nicht auf.

Schreibfederspitzen, für die bisher die kostspieligen Platinmetalle Osmium und Iridium verwendet werden müssen, werden heute in größerem Umfang aus Rhenium bzw. Rhenium-Legierungen hergestellt. Diese Legierungen erreichen die Härte des Bergkristalls und sind völlig frei von Tintenkorrosion. Auch die spezifischen katalytischen Eigenschaften von Platin-Rhenium-Legierungen werden in technischem Maßstab ausgenutzt.

2. Das Thorium hat zu den schon länger bekannten Anwendungen eine neue wichtige Verwendung als Legierungszusatz zu Heizleiter-Legierungen (z. B. Cr-Ni, Cr-Al-Stählen) gefunden, deren Lebensdauer auf das 5- bis 6fache erhöht wird. Die Ursache für diese Wirkung des Thoriums wird diskutiert; es wird eine Stickstoffverbindung vermutet. Ag-Th-Legierungen bewirken eine Verbesserung der bisher üblichen Kontakte aus Feinsilber. Die Ag-Th-Kontakte besitzen entweder längere Lebensdauer bei höherer Betriebssicherheit, oder aber es können höhere elektrische Leistungen im Dauerbetrieb ein- und ausgeschaltet werden als vom reinen Silber.

3. Das Niob verdient dadurch besonderes Interesse, daß es nunmehr in ziemlichem Umfang devisenunabhängig gewonnen werden kann. Es kann in ganz bestimmten Fällen als Werkstoff zur Herstellung von Spindüsen dienen. Die spezifische Eigentümlichkeit von Pt-Nb-Legierungen, gegenüber Phosphorkorrosion im Gegensatz zum reinen Platin unempfindlich zu sein, ist bereits vor einiger Zeit bekanntgeworden.

4. Beryllium läßt sich heute in Blechform verarbeiten und kann mit Vorteil zur Herstellung von Fenstern für Röntgenkameras verwendet werden, die infolge des sehr niedrigen Atomgewichts des Berylliums eine besonders günstige Durchlässigkeit für die Röntgenstrahlung besitzen.

Ein anderer Verwendungszweck des Be steht durch seine oberflächenhärtende Wirkung bei Eisen und Stahl in Aussicht; es handelt sich um einen Zementationsvorgang. Die Schichtenfolge wird besprochen.

5. Germaniumhaltige, mehrstoffige Silberlegierungen besitzen den höchsten negativen Temperaturbeiwert des Widerstandes, der bisher an metallischen Leitern beobachtet wurde. Sie finden infolgedessen verschiedene Anwendungszwecke in der Elektrotechnik, z. B. beim Bau von Kompensationswiderständen zur Schaffung temperaturunabhängiger Meß- und Schaltvorrichtungen.

Aussprache: Jüstel, Oranienburg: Ist es möglich, ThO₂ neben Th-Metall in sehr geringer Menge analytisch zu bestimmen? — Vortr.: Eine analytische Bestimmungsmöglichkeit für Sauerstoff in Thoriummetall ist mir nicht bekannt. Dagegen ist das Auftreten von Thoriumoxyd in den bekannten thoriumhaltigen Legierungen nach metallographisch-mikroskopischer Methode verhältnismäßig leicht nachweisbar. — Rienäcker, Göttingen. — Klemm, Danzig. — Hertel, Danzig.

Prof. Dr. W. Klemm, Danzig: Zur Chemie der seltenen Erden.

Die Chemie der seltenen Erden stellt einen der größten Triumphe der Chemie dar, da es gelang, praktisch alle seltenen Erden in hohem Reinheitsgrad darzustellen, ehe man Sichereres über die Zahl der tatsächlich existierenden seltenen Erden wußte. Für die Weiterentwicklung der Chemie der seltenen Erden war die Atomtheorie von entscheidender Bedeutung. Sie sagte voraus, daß zwischen den seltenen Erden und dem Tantal ein 4wertiges Element stehen müßte, was zur Entdeckung des Hafniums führte. Erst auf ihrer Grundlage war die Erkenntnis der Lanthanidenkontraktion und damit die sichere Einordnung des Ytriums möglich. Schließlich führte das Zusammenwirken von chemischen und physikalischen Untersuchungen zu der Erkenntnis der Zweiteilung der seltenen Erden, d. h. zu der Sonderstellung des Gd³⁺ mit halbabgeschlossener Konfiguration. Die hierzu führenden Ergebnisse sind bereits in dieser Zeitschrift ausführlich besprochen worden⁷⁾, ebenso die Arbeiten, die auf dieser Grundlage eine leichte Reindarstellung von Lanthan, Europium und Ytterbium sowie von Praseodym und Terbium gestatten⁸⁾. An neueren Arbeiten sind hier vor allen Dingen Untersuchungen von H. Bommer⁹⁾ zu nennen, der am Beispiel der C-Formen der Oxyde zeigte, daß sich auch bei den 3wertigen Ionen eine Zweiteilung bemerkbar macht. Ferner hat H. Bommer die Lösungswärmen aller Metalle in Salzsäure bestimmt und damit eine entscheidende Grundlage für die Thermochemie der seltenen Erden

geschaffen, für die bisher nur unvollständige und zum Teil ganz unrichtige Angaben vorlagen. Außerdem wurden von ihm und E. Hohmann die Lösungswärmen der Chloride und Jodide gemessen¹⁰⁾. An weiteren Untersuchungen ist vor allem die Feststellung von W. Noddack u. A. Brükl¹¹⁾ bzw. L. Holleck¹²⁾ zu nennen, daß unter bestimmten Bedingungen alle Erdmetalle in wässriger Lösung zweiwertige Verbindungen bilden können. Ferner ist die Reduktion der Erdchloride gemäß $2\text{MeCl}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow 6\text{HCl} + 2\text{Me}(\text{Au})$, die bereits durch G. Jantsch untersucht worden war, durch L. Holleck¹³⁾ systematisch geprüft worden; am leichtesten reduzierbar sind die Erdchloride mit dem kleinsten Radius des Kations.

Die weitere Entwicklung der Chemie der seltenen Erden verlangt vor allen Dingen wirksamere Reinigungsmethoden. Ferner ist ein weiterer Ausbau der präparativen Chemie, insbes. der binären Verbindungen mit Elementen der 3. bis 5. Gruppe dringend erforderlich. Die Ionen der seltenen Erden werden als große 3wertige Ionen mit fein abgestuften Ionenradien und Polarisationseigenschaften zu wichtigen kristalchemischen Ergebnissen führen. So wurde z. B. durch W. Klemm und H. A. Klein auf Grund einer Anregung von H. Bommer festgestellt, daß LaOF Flußpatstruktur besitzt. Vor allem aber wird es notwendig sein, die Metalle in größeren Mengen herzustellen und die intermetallischen Verbindungen zu untersuchen.

Aussprache: Auf die Anfrage von Remy, Hamburg, antwortet Vortr.: Die magnetoochemische Untersuchung des von Prandtl beschriebenen Präparates mit 5wertigem Praseodym ist im Einvernehmen mit Herrn Prandtl geplant, konnte jedoch noch nicht durchgeführt werden. Es wäre sehr erwünscht, daß dieses wichtige Ergebnis durch die unabhängige magnetische Methode nachgeprüft würde. — Höngschmid, München.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

Kriegsauszeichnungen: Dr. W. Breuel, Bayerische Stickstoffwerke Piesteritz, Leutnant und Kompanieführer, erhielt am 20. Juli das E. K. I. — Dipl.-Ing. H. E. Pix, Prag, Betriebschemiker bei den Böhmischo-Mährischen Stickstoffwerken in Mährisch-Ostrau, erhielt am 28. Juni das E. K. II und wurde zum Unteroffizier befördert.

Gefallen: Cand. chem. K. Th. Goldschmidt, Essen, Leutnant d. R., Inhaber des Eisernen Kreuzes und des Verwundetenabzeichens, am 15. Juli im Osten im Alter von 24 Jahren. — Dr. C. L. Hönn, Freiburg i. Br., Inhaber eines chemischen Laboratoriums, am 24. Juni im Osten im Alter von 39 Jahren als Sonderführer beim Stab einer Panzerformation. — Dr.-Ing. H. Schulz, Berlin-Dahlem, Oberingenieur an der T. H. Charlottenburg, Mitglied des VDCh seit 1937, am 15. Juli als Unteroffizier in den Kämpfen westlich Smolensk im 27. Lebensjahr.

Ernannt:

Reichsminister Prof. Dr.-Ing. F. Todt vom Führer zum Generalinspektor für Wasser und Energie (Vgl. S. 381).

Doz. Dr.-Ing. habil. H. Helberger, Berlin, früher Univ. Bonn, zum a. o. Prof. an der T. H. Berlin und gleichzeitig zum Direktor des Instituts für chemische Verfahrenstechnik. — Gewerbechemierat Dr. L. Kummerer zum Vorstand des Chemischen Materialprüfungsamtes der Bayer. Landesgewerbeanstalt Nürnberg unter Beförderung zum Gewerbe-Oberchemierat. — Dr. rer. nat. habil. F. Weygand, Heidelberg, zum Dozenten für das Fach Chemie.

Zum Präsidenten der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft wurde an Stelle des verstorbenen Präsidenten Geheimrat Carl Bosch vom Reichsminister Rust der bisherige 1. Schatzmeister der K.W.G., Dr.-Ing. e. h. A. Vögler, Generaldirektor der Vereinigten Stahlwerke A.-G., langjähriger früherer Vorsitzender des Vereins deutscher Eisenhüttenleute, ernannt. Er ernannte seinerseits an Stelle der beiden verstorbenen 1. und 2. Vizepräsidenten, Staatsminister Dr. Wacker und Dr. Karl Friedrich von Siemens, auf Vorschlag des Senats den Senator der K.W.G., Staatssekretär im Reichsernährungsministerium H. Bäcke und zum 2. Vizepräsidenten Ministerialdirektor Prof. Dr. R. Mentzel, Chef des Amtes Wissenschaft im Reichserziehungsministerium, Präsident der Deutschen Forschungsgemeinschaft und Geschäftsführer des Reichsforschungsrates. Als 3. Vizepräsident bleibt wie bisher Dr. rer. pol. h. c., Dr. h. c. H. A. Krüss, Generaldirektor der Preußischen Staatsbibliothek. Zu Schatzmeistern wurden gewählt: Prof. Dr. Dr. med. h. c. H. Hörlein, Elberfeld, Vorstands- und Zentralausschußmitglied der I. G. Farbenindustrie, Schatzmeister der Deutschen Chemischen Gesellschaft, und Staatsrat Dr. von Staub, Berlin. Ferner wurde die Wahl des Staatssekretärs im Auswärtigen Amt Dr. von Weizsäcker und des Dr. H. von Siemens, stellvertretendes Vorstandsmitglied der Siemens-Halske A.-G., beschlossen.

Berichtigung: Prof. Dr. L. Anschütz, Brünn, ist nicht erst jetzt, wir auf Seite 328 gemeldet, zum o. Prof. ernannt, sondern lediglich in dieser Eigenschaft anlässlich seiner Übernahme in den Reichsdienst bestätigt worden.

⁷⁾ Zur Systematik der seltenen Erden, s. diese Ztschr. 51, 575 [1938].
⁸⁾ Vgl. Brükl, ebenda 49, 159 [1936], 50, 25 [1937], 52, 151 [1939] sowie Beck, ebenda S. 536.
⁹⁾ Z. anorg. allg. Chem. 241, 273 [1939].

¹⁰⁾ Naturwiss. 27, 583 [1939].
¹¹⁾ Ebenda 50, 819 [1937].

¹²⁾ Diese Ztschr. 50, 362 [1937].
¹³⁾ Ebenda 51, 243 [1938].