

KWI. für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Colloquium am 20. Januar 1942.

Prof. Dr. Dr. nat. h. c. I. N. Stranski, Leiter des Instituts für physikalische Chemie der Universität Sofia, z. Z. Physikalisch-chemisches Institut der Universität Breslau: *Über den Schmelzvorgang bei nichtpolaren Kristallen.*

Der Gedanke, den Schmelzvorgang bei den Kristallen als eine Auflösung in der eigenen Schmelze zu betrachten, stammt von Tammann¹⁾. Volmer u. Schmidt²⁾ verbanden damit die bedeutsame Beobachtung, daß gerade gut ausgebildete Flächen an Hg- und Ga-Einkristallen durch die eigene Schmelze nicht vollkommen benetzt werden (ähnlich verhalten sich auch Cd- und Zn-Einkristalle³⁾), um experimentell nachzuweisen, daß an solchen Flächen beim Schmelzen kleine Überhitzbarkeiten eintreten. Im Einklang mit der insbesondere von Volmer und Schmidt vertretenen Auffassung und auf Grund einer Analyse des vorhandenen Beobachtungsmaterials über Kristallwachstum aus Schmelzen⁴⁾ wird folgende Annahme gemacht: Mit Annäherung an den Schmelzpunkt sollen die am schwächsten gebundenen Kristallbausteine eine dem Schmelzvorgang entsprechende Änderung noch unterhalb des Schmelzpunktes erfahren. Am schwächsten gebunden ist der Baustein in der Halbkristall-Lage und ebenso schwach gebunden - aber nur bei den nichtpolaren Kristallen - sind es auch die Bausteine an den Kristallecken der Gleichgewichtsform. Der Schmelzpunkt eines einzelnen Bausteins ist folgendermaßen zu definieren: Zur Hälfte einer hinreichend lang gewählten Beobachtungszeit muß der Baustein sich noch im ungeänderten und zur anderen Hälfte im umgewandelten Zustande vorfinden. Zwischen dem so definierten elementaren Schmelzpunkt des Bausteins in der Halbkristall-Lage und dem Schmelzpunkt des Kristalls müssen folgerichtig noch eine Reihe anderer elementarer Schmelzpunkte angenommen werden. An Hand eines vereinfachten Kristallmodells ergibt sich, daß die Kristallgleichgewichtsform dabei ständig komplizierter wird; mit Annäherung an den Schmelzpunkt werden die ursprünglichen Kristallecken von einer ständig wachsenden Anzahl neu auftretender Flächen geschnitten. Die neuen Flächen sind bereits unterhalb des Schmelzpunktes von Quasischmelzschichten bedeckt, und an diesen entsteht spontan die neue flüssige Phase. Dagegen sind die bei den tieferen Temperaturen vorhandenen Gleichgewichtsformflächen in der Regel durch die eigene Schmelze nur unvollkommen benetzbar, und zwar aus folgendem Grund: Diese Gleichgewichtsformflächen sind im allgemeinen Flächen mit großer Netzdichte. Die Molekeln der Schmelze haben aber eine größere Raumerfüllung als die Kristallbausteine. Daher wird man aus einfachen geometrischen Gründen die Kristallbausteine der äußersten Netzebene einer Gleichgewichtsformfläche nicht durch Schmelzmolekeln ersetzen können. Wiederum ist der Unterschied zwischen der Raumerfüllung im festen und flüssigen Zustande nicht so groß, daß eine dichteste Schmelznetzebene noch irgendwie sonst mit der Kristallnetzebene koinzidieren könnte. Bedeckt man demnach energetisch ausgezeichnete Stellen einer solchen Kristallfläche mit Schmelzmolekeln, so werden letztere schwächer gebunden sein als in der Oberflächenschicht der Schmelze, denn im ersten Fall würden die Einwirkungen seitens der tangential zur Fläche gelagerten Nachbarn praktisch fehlen. Wegen weiterer Einzelheiten und Anwendungen sei auf eine inzwischen anderwärts erschienene Veröffentlichung verwiesen⁵⁾.

Colloquium am 10. März 1942.

Prof. Dr. A. Pongratz und K. Schober: *Chemische und physikalische Merkmale von Vanadinoxidations-Katalysatoren.* (Vorgetragen von A. Pongratz.)

Ausgehend von einer Übersicht neuzeitlicher Verfahren von katalytischen Oxydationen in der Gasphase und der hierbei benutzten verschiedenartigen Katalysatoren, wird das Gemeinsame der verwendeten Katalysatoren hervorgehoben (die zugehörigen Elemente finden sich fast stets in den Gebieten der Minima der Atomvolumen in Abhängigkeit von der Ordnungszahl).

Im Zusammenhang mit der eigenen Fragestellung wird die maximale Reduktionswirkung von Naphthalindämpfen, Äthan und Äthylen auf Vanadinpentoxid unter Verwendung von Stickstoff als Trägergas bei Temperaturen über 300° analytisch festgehalten und die Sauerstoffabgabe im Durchschnitt zu 2,2% gefunden. Sowohl das unbenutzte Vanadinpentoxid als auch das schwarze Reduktionsprodukt wird röntgenographisch charakterisiert. Der schweren Reoxydierbarkeit der schwarzen Vanadinoxide bei 320°

zu Vanadinpentoxid wird der Befund der übermikroskopischen Aufnahmen gegenübergestellt, die eine wesentliche Vergrößerung des Korns im schwarzen Reduktionsprodukt im Vergleich zu dem des unbenutzten Vanadinpentoxides erkennen lassen. Dieser Befund wird in Parallele gebracht mit Beobachtungen von K. Brili⁶⁾ an Eisenoxydkatalysatoren für die Ammoniaksynthese (Vergrößerung und gleichzeitiges Unwirksamwerden von nicht mit Aluminiumoxyd stabilisiertem Eisenoxyd).

Die Studien wurden auf ein weiteres Katalysatormodell ausgedehnt: ein im wesentlichen aus Titanylvanadat bestehender Katalysator ($\text{TiO} \cdot (\text{VO})_2$) wird durch Naphthalindämpfe im Stickstoffstrom bei 320° ebenfalls zu grauschwarzen Produkten reduziert, deren Reoxydation aber vergleichsweise zum Reduktionsprodukt aus dem Vanadinpentoxid etwa nur den zehnten Teil der Zeit erfordert. In Übereinstimmung damit steht der Befund der übermikroskopischen Aufnahmen des Titanylvanadates und seines Reduktionsproduktes, die den gleichbleibenden feinen Verteilungen zeigen. Auch die Röntgeninterferenzspektren (Debye-Scherrer-Diagramme) der beiden Grenzzustände sind sich viel ähnlicher als das des Vanadinpentoxides und seines Reduktionsproduktes. Überdies ist im Falle des Titanylvanadates die Sauerstoffspanne zwischen diesem und seinem Reduktionsprodukt auf rund 4% erhöht (2,2% beim Vanadinpentoxid und seinem Reduktionsprodukt). Auf Träger aufgetragen sind die benutzten Typen grundsätzlich als Katalysatoren verwendbar.

Deutsche Chemische Gesellschaft zu Berlin.

Sitzung am 18. April 1942 im Hofmann-Haus.

Vorsitzender: Prof. Dr. P. A. Thießen.

I. N. Stranski: *Zur Deutung der Ätzfiguren an Al-Kristallflächen.*

Die Ätzfiguren an Al-Kristallflächen ergeben mit dem Abdruckverfahren von Mahl stets ein würfelförmiges Relief mit meistens gut ausgeprägten Ecken und Kanten. Vergleicht man dieses Ergebnis mit den Forderungen der Theorie, so ergibt sich eine volle Diskrepanz. Das Al müßte nämlich nach den bisherigen Erfahrungen mit anderen Metallen sich als ein nicht polarer Kristall verhalten. Die konvexen Teile der Ätzfiguren sollten danach gerundet sein, und die konkaven Teile in erster Linie die Flächen 111 und 001 aufweisen. Die gemeinsame Untersuchung dieses Falles mit Mahl ergab folgende Erklärung als recht befriedigend: Die Ätzfiguren werden nicht durch das Reagieren des Al-Kristalls selbst mit dem Lösungsmittel verursacht, sondern liefern einfach die Lösungsformen eines Reaktionsproduktes. Als solches wird eine die Al-Kristalloberfläche bedeckende Oxydschicht angenommen. Für die einionige Oxydschicht ergibt sich das NaCl-Gitter, und auf Grund einer Untersuchung der energetischen Verhältnisse an deren Oberfläche erscheint der Steinsalzcharakter in noch ausgeprägterem Maße als am massiven Steinsalz selbst. Die Form der Al-Ätzfiguren erhält damit eine sehr einfache und plausible Erklärung. Es war aber auch zu erwarten, daß der nicht polare Charakter des Aluminiums zum Vorschein kommen würde, wenn man den Sauerstoff beim Ätzvorgang ausschließt. Neuere Versuche von Mahl, bei welchen das Aluminium mit trockenem HCl-Gas bei etwa 300° geätzt wurde, haben diese Vermutung voll bestätigt. An den (konkaven) Ätzgruben erscheint tatsächlich das Oktaeder, dessen Ecken durch Würfflächen abgeschnitten sind.

Deutsche Keramische Gesellschaft.

Sächsische Bezirksgruppe.

8. Jahrestagung am 31. Januar und 1. Februar 1942 in Meißen.

Vorsitzender: Dr.-Ing. H. Lehmann, Dresden.

Prof. Dr.-Ing. A. Grumbrecht, Bergakademie Clausthal: *Die Sowjetunion und ihre Rohstoffquellen.*

Auf Grund persönlicher Eindrücke auf zwei Reisen, unterstützt durch anschauliche Lichtbilder, die sowohl Land und Leute als auch zahlenmäßige Einzelheiten vermittelten, gab Vortr. einen weitgespannten Überblick zu dem Vortragsthema.

Aussprache: Dr.-Ing. habil. K. Stöcke, Berlin, gab an Hand der geologischen Karte Rußlands einen speziellen Einblick in die Belange der Stein- und Erden-Industrie.

Prof. Dr. K. Endell, T. H. Berlin: *Was bringt die moderne Tonforschung dem Keramiker?*

Für die moderne Tonforschung waren in den vergangenen Jahren infolge des immer weiteren Eindringens in den Bereich kleinerer Teilchengrößen die Erkenntnisse der Röntgenfeinstrukturuntersuchung, der Elektronenmikroskopie und die Bestimmung der austauschfähigen Ionen von besonderer Bedeutung. Die besten Erkenntnisse auf dem Gebiet der Tonminerale liegen für den Kaolinit vor. Für die glimmerartigen Tonminerale, die sich bisher der

¹⁾ Z. physik. Chem., Abt. A, **68**, 205 [1910]. Vgl. auch R. Bloch, T. Brings u. W. Kulm, ebenda, Abt. B, **12**, 415 [1931].

²⁾ Ebenda, Abt. B, **35**, 407 [1937].

³⁾ I. N. Stranski u. E. K. Papad, ebenda, Abt. B, **38**, 451 [1938]; I. N. Stranski, Ber. dtsch. chem. Ges. (A) **12**, 141 [1939]; B. Ronkoff, Dissert. Sofia 1940; L. Kernutshew, Dissert. Sofia 1941.

⁴⁾ R. Nacken, Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Beil.-Bd. [Abh.] Abt. A **1915**, II, 133; Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A **1917**, 191.

⁵⁾ I. N. Stranski, Z. Physik **119**, 22 [1942].

⁶⁾ Vgl. diese Ztschr. **55**, 76 [1942].

⁷⁾ Vgl. hierzu den demnächst in dieser Ztschr. erscheinenden Aufsatz von U. Hofmann, „Neues aus der Chemie der Tone“, vorgetragen auf der Vortragsveranstaltung des VDCh in Breslau am 14. Februar 1942; s. u. S. 177.