

Diskussionstagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft 22./23. 4. 1949 in Göttingen

R. FRICKE, Stuttgart: *Aktive Zustände und katalytische Wirksamkeit fester Oberflächen.*

Als Aktivität fester Stoffe soll deren Abweichung vom thermodynamisch stabilen Zustand bezeichnet werden. Eine rationale Untersuchung dieser Abweichungen ist nur röntgenographisch möglich. Da diese Methode aber nur die Primärteilchengröße erfaßt, ist parallel eine elektronenmikroskopische oder eine Untersuchung mit Kleinstwinkelstreuung dringend notwendig.

Das Maximum der Gitterstörungsmöglichkeiten im kompakten festen Material entspricht etwa dem quasiflüssigen amorphen Zustand und damit etwa der halben Schmelzwärme. Es ist aber sicher nicht richtig, diesen Zustand schlechtweg als den aktivsten kompakten zu bezeichnen. Zum mindesten bringen die Gitterstörungen bei den verschiedenen Typen des Kristallbaus eine sehr viel größere Mannigfaltigkeit mit sich.

Das Extrem der Gitterstörung und gleichzeitig der Zerteilung entspricht etwa der inneren Sublimationsenergie.

Die röntgenographisch erfaßbaren und vermeßbaren Gitterstörungen kompakter Stoffe sind: Veränderungen der Netzebenenabstände, Schwan- kungen der Netzebenenabstände um einen Mittelwert, Verbiegungen von Netzebenen und unregelmäßige Gitterstörungen („Aufrauungen der Netzebenen“), außerdem noch verschiedene spezielle Störungsarten bei Schichtgittern. Es ist wesentlich, daß man mit *Debye-Scherrer*-Aufnahmen, an Hand der Interferenzverbreiterungen mittlere Primärteilchengrößen neben außerdem noch vorhandenen inneren Spannungen, wie Schwankungen der Netzebenenabstände usw. erfassen kann.

Die Oberflächenentwicklung diskret disperser Stoffe, welche sich mit den obengenannten Methoden festlegen läßt, ist bei Gaskontakten und Adsorptionsmitteln meist abgelöst durch eine außerordentlich starke Porosität kompakt disperser Stoffe. Für diese haben die obengenannten Untersuchungsmethoden nur einen sehr bedingten Wert. Adsorptions- und Kapillarkondensationsmessungen sind hier zur Charakterisierung ganz unentbehrlich.

Mit den genannten Verfahren erfaßt man die Oberflächenentwicklung und den Zustand des Inneren der Kristalle. Von dem Zustand der Oberfläche der festen Körper erfährt man nichts. Die stillschweigende Annahme, daß der Zustand des Inneren sich auf die Oberfläche fortsetzt, dürfte in sehr vielen Fällen nicht richtig sein; ja es sind sogar bei normalen Oberflächen oft Besonderheiten der Struktur zu erwarten.

Die Elektroneninterferometrie erfaßt in der Hauptsache oberflächliche Bezirke, aber nicht die eigentliche Oberfläche des Festkörpers. Ähnliches gilt für die Emaniermethode *Otto Hahns*, welche in der Hand eines erfahrenen Experimentators, insbesondere bei Parallelbenützung anderer Methoden sehr viele wertvolle Aufschlüsse zu liefern imstande ist.

Bei Adsorptionsmessungen zur Charakterisierung der Oberfläche sollte stets die chemische Adsorption neben der physikalischen gemessen werden. Die außerordentliche Mannigfaltigkeit der Besonderheiten realer Festkörper wird immer eine Mehrzahl von Untersuchungsmethoden erfordern, wenn Aufschlüsse über Besonderheiten der Oberfläche erhalten werden sollen.

Das *Mahlische* Abdruckverfahren der Elektronenmikroskopie arbeitet noch nicht genügend scharf für die Erfassung atomarer Feinheiten. Ob Ecken und Kanten oder Störstellen mit besonderer Struktur oder aber die ganzen Oberflächen bei den Kontakten wirksam sind, ist meist noch unentschieden und sicher von Fall zu Fall außerordentlich unterschiedlich.

Besonders hochaktive (energiereiche) Stoffe sind meist auch katalytisch sehr wirksam, aber selten in dem gewünschten Maße selektiv wirksam. Die Darstellung der selektiven Katalysatoren ist nicht nur präparativ möglich. Man kann auch so vorgehen, daß man leicht herstellbare höchstaktive Stoffe selektiv vergiftet.

Prinzipiell wurde auf die Frage eingegangen, wie experimentell möglichst stark disperses und möglichst stark gestörtes Material hergestellt werden kann und zwar unter den oben teilweise schon berührten Gesichtspunkten der Dispersion, der Kondensation und der Topochemie.

Aussprache:

Vortr.: In allen Fällen ist eine Vielzahl von Aufnahmen an jeweils verschiedenen Stellen zur Charakterisierung eines Präparates notwendig. *Lange*, Erlangen: Zur Messung von Elektronenaustrittsarbeiten aus Oberflächen liefern Messungen der Voltapotentiale genauere, zuverlässigere Ergebnisse als lichtelektrische Messungen oder Glühelktronenmethoden.

ERIKA CREMER, Innsbruck: *Zur Absolutberechnung der Geschwindigkeit heterogener Reaktionen.*

Im Gegensatz zur Ansicht von *Bodenstein* besteht ein prinzipieller Unterschied zwischen homogener Reaktion und heterogener Katalyse, indem bei letzterer die auf einer festen Unterlage fixierte Molekel bevorzugt ist. Sieht man nun nach irgendwelchen Gesetzmäßigkeiten, so liegt es nahe, von der bekannten Geschwindigkeitsgleichung $\log k = \log A - q/RT$ auszugehen, in welcher $\log A$ die Reaktionstropie und q die Aktivierungsenergie darstellt. Es ergibt sich nun, daß ein großer Wert von q meistens von einem großen A -Wert begleitet ist und umgekehrt. Empirisch findet man die Gleichung $\log A = q/a + \text{const.}$. Z. B. ergibt sich für den Äthanol-Zerfall an Oxyden der seltenen Erden $q = 30$ kcal, an La_2O_3 $q = 32$ kcal, trotzdem katalysiert letzteres gleich gut. Beim käuflichen Al_2O_3 beträgt q 13 kcal, der A -Faktor ist dabei um vier Zehnerpotenzen kleiner. Dabei ist wichtig, daß bei höher und tiefer Temperatur das gleiche Zentrum wirksam ist und daß die Ordnung der Reaktion genau bekannt ist. Der Verlauf der Reaktion nach nullter Ordnung wird für den Zerfall verschiedener Alkohole für

das in Frage kommende Druckintervall experimentell erwiesen. Für den Zerfall von Äthylechlorid an verschiedenen Chloriden ergibt die Auswertung der Versuche von *Grimm* und *Schwamberger* $a = \text{const.}$ innerhalb der gleichen Wertigkeit.

Zur Deutung scheint zunächst die Morphologie der Kontakte geeignet. Neben einer *Gaußschen* Fehlerfunktion für die Verteilung der Zentren ergibt sich die Möglichkeit einer *Boltzmann*-Verteilung, also eines eingefrorenen Gleichgewichts mit $a = R \cdot \theta$ (θ = Vorbehandlung- bzw. Einfrieretemperatur). Die Annahme einer solchen Verteilung würde bei der *Freundlich*-Isotherme $a = k \cdot c^n$ für den Exponenten $n = T/\theta$ ergeben, wenn man außerdem annimmt, daß das Potenzgesetz aus einer Überlagerung der *Langmuir*-Isothermen sämtlicher Zentren resultiert. Z. B. beim Neodymoxyd konnte gezeigt werden, daß n der Vorbehandlungstemperatur umgekehrt proportional ist, also die vermutete Zentrenverteilung vorliegt.

Das reicht jedoch zur Erklärung der Beziehung zwischen q und $\log A$ allein nicht aus.

Kompensationseffekte wurden auch von anderen Autoren, so z. B. von *Rienäcker* und von *Schwab* beim Ameisensäure-Zerfall an Metallkontakten gefunden. *Patat* und *Weidlich* fanden sogar eine Überkompensation. Im $\log k - 1/T$ -Diagramm schneiden sich dann die Kurven mit verschiedenem q und $\log A$ rechts, also bei tiefer Temperatur. Dies ist der Fall bei der Reaktion $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCl} = \text{CH}_2\text{CHCl}$.

Man kann nun den Ansatz $v = z \cdot v \cdot \exp(q/RT)$ (z = Zahl der Zentren, $v \approx 10^{13}$), der bei schlechten Zentren gut geht, bei guten Zentren im Sinne eines Tunneleffektes modifizieren. Für den entsprechenden *Gamow*-Faktor $\alpha = \exp(-f \cdot \sqrt{U-E} \cdot r)$ (U = Höhe des *Gamow*-Berges, E = Höhe des Tunnels, r = seine Länge und $f \sim \sqrt{m}$) gibt Einsetzen der Masse des Elektrons die richtige Größenordnung. Es ergibt sich so die Gesamtgleichung $v = \alpha \cdot z \cdot v \cdot \exp(-q/RT)$.

Aussprache:

Eucken, Göttingen: Der Häufigkeitsfaktor A wird maßgebend bestimmt durch die statistische Wahrscheinlichkeit des aktiven Übergangszustandes. Diese statistische Wahrscheinlichkeit steigt mit der Höhe der Aktivierungsschwelle an, wie sich am Beispiel der Wasserstoff-Austausch-Katalyse zeigen läßt. *Patat*, Basel: Diese Verhältnisse kann man nicht durchrechnen; man sollte im Anschluß an *E. Cremer* das Umspringen der Valenzelektronen besser als einen Elektronen-Tunneleffekt durch eine aus den gesamten Reaktionshemmungen zusammengefaßte Potentialschwelle behandeln. *Wicke*, Göttingen: Die nach dieser Vorstellung von *E. Cremer* durchgeführte Rechnung führt nicht zu der experimentell gefundenen Beziehung zwischen A und q . Diese Beziehung wurde auch außerhalb der heterogenen Katalyse, z. B. bei homogenen Lösungsreaktionen, gefunden.

E. WICKE, Göttingen: *Oxydische Kontakte und ihr Verhalten bei der Dehydrierung und Dehydratation.*

Die katalytischen Reaktionen der Kohlenwasserstoffe, Hydrierung, Dehydrierung, Spaltung, Isomerisation verlaufen an Metallen und Oxyd-Kontakten. Als charakteristisch für oxydische Kontakte kann jedoch die Dehydratation von Alkoholen zu Olefinen gelten. Reaktionen wie die Fischer-Tropsch-Synthese oder die Ammoniak-Synthese verlaufen dagegen über Carbide bzw. Nitrid-Bildungen an der Oberfläche metallischer Kontakte.

Einen Überblick über den aktiven Oberflächenanteil der Kontakte liefern Messungen der chemischen und der physikalischen Adsorption. Dieser beträgt bei den oxydischen Kontakten wie Zinkoxyd, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Bauxit größenordnungsmäßig 10 bis 30%, was die ausschließlich aktive Wirkung von Ecken, Kanten und thermodynamischen Störstellen an der Oberfläche unwahrscheinlich macht.

Die Mehrzahl der erwähnten Reaktionen verlaufen unter Mitwirkung adsorbierter Wasserstoff-Partikeln, wobei an Metallen die Wasserstoff-Elektronen z. T. in das Metall-Elektronengas übergehen. Bei den Oxyd-Kontakten findet eine polare Adsorption, vorwiegend unter Bildung oberflächlicher OH-Gruppen statt.

Ob dieser Reduktionsvorgang auch in die tieferen Schichten vordringend zur dreidimensionalen Reduktion führt, hängt von Arbeitsbedingungen und Kontaktmaterial ab.

Diese chemische Adsorption des Wasserstoffs an Oxyd-Oberflächen erfolgt nur dann, wenn energetisch gesehen ein Weg über eine verhältnismäßig niedrige Potentialschwelle zur Dissoziation der aus dem Gasraum auftretenden Wasserstoff-Molekeln führt.

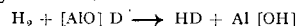
Beim Wurtzitgitter des Zinkoxyds, an dessen Basisflächen entweder Zink-Partikeln oder Sauerstoff-Partikeln eine äußere Schicht bilden, ist eine solche Adsorption anzunehmen. Sie führt bei wenig erhöhter Temperatur ($< 100^\circ$) zu hydrid- und hydroxyd-artiger Bindung des Wasserstoffs an benachbarten Zink- und Sauerstoff-Ionen an Oberflächen mit herausstehender Zink-Ionenschicht, bei höheren Temperaturen (Oberflächendiffusion!) schließlich zur Bildung adsorbierter Wasser-Molekeln und oberflächlicher Reduktion.

Die Zersetzung von Alkoholen an Zinkoxyd erfolgt bei einer Dehydrierung an den Oberflächen mit außenliegenden Zn-Partikeln. Diese Vorstellung macht die den Metallkontakten analoge hydrierende und dehydrierende Wirkung bestimmter Oxydkontakte verständlich. Die dehydrierende Wirkung wird durch eine Wasserstoff-Austauschreaktion gedeutet, die zu einem geringen Bruchteil ebenfalls am Zinkoxyd, überwiegend aber an Kontakten mit vorzugsweise an der Oberfläche liegenden Sauerstoff-Partikeln stattfindet.

Die Beobachtung, daß nur etwa 10% der γ -Aluminiumoxyd-Oberfläche

katalytisch wirksam sind, legt die Vermutung nahe, daß hier ein Sonderfall gegenüber dem allgemeinen Verhalten der Oxydkontakte vorliegt. Diese wird gestützt durch eine gesetzmäßige Fehlstellenstruktur des γ -Aluminiumoxyds, die durch den Ausfall von $\frac{1}{9}$ aller Metallionenstellen aus dem analog kristallisierten Spinnellgitter des $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ gegeben ist.

Diese Leerstellen besitzen eine besonders große Affinität zu positiven Partikeln und halten Protonen unter Hydroxyl-Gruppenbildung sowie Wasser in dissoziierter Form fest. An diesen Hydroxyl-Gruppen erfolgt dann der Alkohol-Zerfall nach einer Wasserstoff-Austauschreaktion. Die katalytische Wirksamkeit dieser Hydroxyl-Gruppen konnte durch Isotopenaustauschmessungen nach dem Schema:



bestätigt werden.

Aussprache:

Vortr.: Das für den Isotopenaustausch benutzte Aluminiumoxyd wurde bei 900° im Vakuum ausgeheizt. Der Zustand der Oberfläche wurde durch Wasserdampf (entsprechend dem Sättigungsdruck bei der Temperatur der festen Kohlensäure) reproduzierbar eingestellt. Unter diesen Bedingungen erfolgte eine Anfangsbedeckung von etwa 0,5% der Oberfläche mit OH-Gruppen.

A. EUCKEN, Göttingen: Metallische Hydrierkontakte für C-C-Doppelbindung unter besonderer Berücksichtigung des Ni.

In den letzten Jahren ist im Göttinger Institut die Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe an Ni eingehend untersucht worden¹⁾, indem Reaktionsversuche mit Adsorptionsmessungen gekoppelt wurden. Bei letzteren ergibt sich aus dem Vergleich der kalorimetrisch bestimmten mit der aus den Adsorptionsmessungen berechneten Adsorptionswärme, daß oberhalb 0° C der Wasserstoff atomar adsorbiert ist. Weiterhin ergibt sich aus Messungen von Isobaren bei allmählich steigender bzw. sinkender Temperatur, daß der Wasserstoff bei tiefen Temperaturen (um -80° C) in Gestalt von Molekeln chemisch adsorbiert ist. Oberhalb 0° C findet man für die (atomare) Adsorptionswärme $W_a = 20,5 - 18,5 \cdot \theta_H$ kcal pro mol H_2 , für die Aktivierungsenergie der Adsorption ergibt sich $A_E = 6,6 + 9,2 \cdot \theta_H$ kcal und hieraus für die Desaktivierungsenergie $D_E = 27,1 - 9,3 \cdot \theta_H$ kcal. Diese Veränderlichkeit der Adsorptionswärme ist nun nicht auf das Vorhandensein verschiedener Zentren zurückzuführen, sondern darauf, daß sich infolge der gegenseitigen Beeinflussung der H-Atome sämtliche Potentialmulden der im Prinzip gleichartigen Zentren kontinuierlich ändern. Das ergibt sich vor allem aus Adsorptionsmessungen mit Wasserstoff-Vorbeladung bei erhöhter Temperatur. Im einzelnen verläuft der Adsorptionsvorgang so, daß der Wasserstoff zunächst rasch in Gestalt von Molekeln adsorbiert wird und dann in Atome dissoziiert, die sich im Verlauf einiger Stunden (bei Zimmertemperatur) gleichmäßig über die Oberfläche verteilen.

Bei den Reaktionsversuchen wurde vorzugsweise mit Cyclohexen gearbeitet, da dieses relativ wenig vergiftend wirkt. Auf Grund von Vorbeladungsversuchen kann man sowohl die Reaktion in der oberflächennahen Schicht als auch zwischen adsorbiertem Cyclohexen und aufliegendem Wasserstoff unterscheiden. Die Reaktion verläuft also nach dem Schema H_2 (adsorbiert) + C_6H_{10} (aufliegend). Dabei zeigt sich ferner, daß weder der atomare Zustand des Wasserstoffs noch der molekulare reaktionskinetisch wirksam sein kann. Man muß vielmehr annehmen, daß der adsorbierte Wasserstoff nur unmittelbar nach der Dissoziation der Molekeln in die Atome besonders reaktionsfähig ist, solange die beiden Atome ein „Atompaar“ bilden. Das bedeutet aber, daß die Dissoziation der H_2 -Molekeln den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Bruttovorgangs bildet.

Setzt man die Reaktionsgeschwindigkeit im quasistationären Zustand proportional der Belegungsdichte mit Atompaaren und der Zahl der in der Zeiteinheit aufliegenden C_6H_{10} -Molekeln, so ergibt sich eine Gleichung, die bis auf den Faktor O/V (O = Kontaktoberfläche, V = Volumen des Gasraums) universell ist. Tatsächlich lassen sich die Reaktionsversuche mit den verschiedensten Ni-Präparaten (Pulver, Blech, im Hochvakuum aufgedampfter Film und Raney-Nickel) auf diese Weise einheitlich, d. h. mit gleichen Stoffausbeutefaktoren und Aktivierungsenergien darstellen, wobei sich für den Faktor O/V Werte ergeben, die innerhalb eines geringen Spielraums mit dem aus der Argon-Isothermie bei 90° K gewonnenen übereinstimmen. Innerhalb der einzelnen Versuchsreihen macht sich eine geringe Vergiftung durch sich bildende H-Atome bemerkbar. Eine Vergiftung durch den ungesättigten Kohlenwasserstoff tritt nur bei höheren Drucken als den hier verwendeten von ca. 0,01 mm Hg auf.

Hinsichtlich des (unvergifteten) Reaktionsmechanismus sind die Unterschiede der verschieden hergestellten Ni-Präparate sehr gering; das gilt, solange die Herstellungstemperatur unter 300° C liegt. Bei Überschreitung dieser Temperatur nimmt die Aktivität und gleichzeitig das Adsorptionsvermögen für Wasserstoff stark ab, während die Oberflächengröße bis über 400° hinaus praktisch konstant bleibt. Die Elektronenbeugung an im Elektronenmikroskop hergestellten und in gleicher Weise wie die Pulverpräparate behandelten feinkörnigen Nickel-Niederschlägen zeigt bei Reduktionstemperaturen zwischen 250 und 300° C das Auftreten einer hexagonalen Nickel-Modifikation, die offenbar einer Oberflächenschicht auf einem kubischen Kern zuzuschreiben ist, da sich bei der Röntgenbeugung das normale kubische Gitter ergibt. An hexagonalem Nickel wurde bereits früher ein gegenüber dem kubischen Nickel stark erhöhtes Lösungsvermögen für Wasserstoff festgestellt.

Aussprache:

H. H. Frank, Berlin: In der Praxis ist ein aus Nitrat hergestellter Ni-Katalysator wirksamer als ein solcher aus Formiat. Die Möglichkeit von Wechselstrukturen zwischen kubischem und hexagonalem Nickel schafft Aktivstellen. — Da Raney-Nickel (30 m²/g) im Gegensatz zu Ni-Pulver (1,5 m²/g) sehr schwer vergiftbar ist, besteht die Möglichkeit, daß Flächen leichter zu vergiften sind als Ecken und Kanten. Vortr.: Aktive Zentren haben einen zu hohen Energiegehalt von ca. 20 kcal, außerdem ist bei der chemischen Adsorption die halbe Oberfläche belegt; beides spricht für die hier entwickelte Vorstellung. Wicke, Göttingen: Nach Emmet und Brunauer geht die NH_3 -Synthese an der Oktaederfläche des metallischen Eisens.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 61, 29 [1949].

M. PIER und Mitarbeiter: Einiges über Hydrier- und Spaltkontakte bei der Öl- und Kohleverarbeitung (Vorgetragen von O. REITZ, Ludwigshafen Rhein).

Die seit 1924 bei der BASF betriebenen Versuche zur katalytischen Druckhydrierung von Kohlen, Ölen und Teeren führten zur Entwicklung schwefelfester Katalysatoren, deren Verwendung seit 1927 die Herstellung des Leunabenzins und später auch die Benzinerzeugung aus Steinkohle ermöglicht hat.

In der Sumpffase wird zunächst das Öl bzw. die in Öl angepastete Kohle mit feinverteiltem billigen Katalysator bei etwa 475° und 200 bis 600 Atm Wasserstoff-Druck zu Mittelöl umgesetzt. Dieses wird dann in der anschließenden Gasphase mit besonders aktiven stückigen Kontakten bei 200–300 Atm unter 400° zu Benzin verarbeitet.

Für die zu besprechenden Reaktionen in der Gasphase sind die Sulfide und Oxyde der Metalle der VI. Gruppe besonders wichtig. So lieferte das Molybdänoxid mit Zinkoxyd- und Magnesiumoxyd-Zusätzen bei 500° aromatische Benzine. Später fand man in einem auf spezielle Weise hergestellten Wolframsulfid einen bei tieferen Temperaturen arbeitenden Kontakt.

Die untersuchten und bekannten Anwendungsmöglichkeiten dieses Kontaktes können hier nur zusammengefaßt wiedergegeben werden. Bei Drucken um 200 Atm und Temperaturen von 200 bzw. 300° werden Olefine und Aromaten hydriert, bei etwas höheren Temperaturen erfolgt die Raffination, d. h. die Reduktion organischer Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefel-Verbindungen. Bei etwa 400° tritt außerdem die Isomerisierung von Aliphaten und Naphthenen ein, so wird z. B. n-Butan zu i-Butan, Cyclohexan zu Methylcyclopentan umgewandelt; außerdem beginnt die (hydrierende) Spaltung der höheren Kohlenwasserstoffe. Dabei werden einerseits die Paraffine, andererseits aber auch Naphthene wie das vorher aus Naphthalin gebildete Dekalin in niedriger siedendes Benzin umgewandelt. Die hydrierende Spaltung erfolgt nach eingehenden Autoklavenversuchen so, daß die Normalparaffine zunächst isomerisiert werden, wobei sich in der Regel eine endständige Methyl-Gruppe in die 2-Stellung umlagert. Diese Isomerisierung erfordert eine höhere Temperatur als die Spaltung, die daher anschließend erheblich schneller erfolgt. Die hydrierende Spaltung führt zum Unterschied vom Kracken stets zu gesättigten Spaltstücken.

Der Wunsch, Kontakte mit nur einer der Eigenschaften des reinen Wolframsulfid-Kontaktes herzustellen, nämlich nur hydrierender oder nur spaltender Wirkung, führte zur Entwicklung wolframsulfid-haltiger Misch- und Trägerkontakte. Nachdem sowohl die Herstellung ausschließlich hydrierender als auch bevorzugt spaltender Kontakte gelungen war, welche letztere ein klopfkosteres Benzin ergaben, aber stärker empfindlich gegen Aminstickstoff waren, wurde die Gasphase in zwei Stufen unterteilt:

Die Vorhydrierung als Raffinationsstufe wird mit Kontakten durchgeführt, in denen das Wolframsulfid mit aktiver Tonerde unter Zusatz kleiner Mengen Nickelsulfid „verdünnt“ ist; die anschließende Benzinierung mit Spaltkontakten, die durch „Verdünnen“ des Wolframsulfids mit durch Flußsäure aktivierter Bleicherde erhalten worden waren. Die so hergestellten „Benzinierungskatalysatoren“ enthalten nur noch 5% der kostspieligen Wolfram-Menge des unverdünnten Kontaktes.

Der Vergleich der abgewandelten Wolframsulfid-Katalysatoren mit anderen einerseits zu Dehydrierungen und Dehydratisierungen andererseits zu Spaltungen herangezogenen Kontakten zeigt einen gewissen, theoretisch noch ungeklärten Zusammenhang zwischen sauren und basischen Eigenschaften der Katalysatoren und ihrer Spalt- und Hydrieraktivität, aus dem bei der Kontaktentwicklung Nutzen gezogen werden kann.

Aussprache:

Vortr.: Die der hydrierenden Spaltung vorangehende Isomerisierung kann beispielsweise am Cyclohexan belegt werden. Dieses liefert ein Butan mit einem weit über dem thermodynamischen Gleichgewicht liegenden Isobutan-Gehalt, was nur über die in diesem Falle faßbare Zwischenstufe des Methylcyclopentans zu verstehen ist. Eucken, Göttingen: Die Isomerisierung ist sicherlich als eine Austauschreaktion erklärbar, bei der am Kontakt befindliche Wasserstoffpartikeln mit der gegebenenfalls deformierten Kohlenwasserstoff-Molekel in Reaktion treten.

W. BRÖTZ, Oberhausen-Holten: Zur Systematik der Fischer-Tropsch-Katalyse.

Die technische Fischer-Tropsch-Katalyse²⁾ arbeitete bisher bei 1 oder 5–10 atm und 185–200° mit Kontakten, die aus 100 Teilen Co, 2–5 T. ThO_2 , 10 T. MgO und 200 T. Kieselgur bestehen. Entsprechend der Gleichung $\text{CO} + 2 \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ benutzt man im allgemeinen ein Synthesegas mit einem Verhältnis $\text{H}_2 : \text{CO} = 2 : 1$, dazu rund 20% Inerte. Die normale Kontaktbelastung beträgt 100 m³NTP pro m³ Kontaktschüttvolumen und Stunde, die Ausbeute ohne CH_4 160–180 g Reaktionsprodukte pro Nm³ inertenfreiem Synthesegas gegen theoretisch etwa 208 g/Nm³. Nickel-Katalysatoren liefern mehr CH_4 , Eisenkatalysatoren mehr olefinische und sauerstoff-haltige Kohlenwasserstoffe, doch kann diese allgemeine Reaktionsrichtung durch Zusätze, Herstellungsart, Nachbehandlung und Reaktionsführung weitgehend überdeckt werden.

Der Umsatz $\left(\frac{\text{CO umgesetzt}}{\text{CO eingesetzt}} \right) \cdot \text{sinkt bei steigender Belastung, doch steigt dabei die Kontaktleistung} \left(\frac{\text{Umsatz} \times \text{Belastung bzw. CO umgesetzt}}{\text{Volumen} \cdot \text{Zeit}} \right)$.

Mit Hilfe einer von Damköhler im „Chemie-Ingenieur“ angegebenen, in diesem Falle anwendbaren Gleichung gelingt es nun, aus dem Bruttoumsatz zu Angaben über die tatsächliche Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung zu gelangen. Es ergibt sich schließlich:

$$\frac{d\text{CO}}{dt} = k \frac{[\text{H}_2]^2}{[\text{CO}]}$$

Aus der Temperaturabhängigkeit von k erhält man eine Aktivierungsenergie von 31 kcal pro mol bei Mitteldruck, bzw. 28 kcal/mol bei Normal-

²⁾ Vgl. dazu diese Ztschr. 60, 211 [1948].

druck. Im letzteren Falle ergeben sich insofern Schwierigkeiten, als die Aktivität der Kontakte mit der Zeit wesentlich stärker abnimmt als bei Mitteldruck. Daß für diese Aktivitätsabnahme ein Sinterungs- oder Rekristallisationseffekt irgendwelcher aktiver Zentren oder Fehlstellen nicht verantwortlich sein kann, geht daraus hervor, daß ausgefahrene Kontakte nach einer Hydrierung bei 400° wieder voll aktiv werden³⁾.

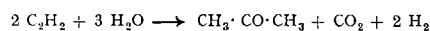
Zur Frage des Mechanismus ist wesentlich daß eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit bei entsprechender Verlängerung der Kontaktschicht (d. h. unter Konstanzhaltung der Belastung) auf den Umsatz keinen Einfluß ausübt. Das zeigt, daß der Transport im Gasraum nicht geschwindigkeitsbestimmend sein kann. Dasselbe geht auch aus dem relativ hohen Wert der Aktivierungsenergie von ca. 30 kcal hervor. Da ein Methanzusatz und der Kohlenwasserstoff-Gehalt des Synthesegases in den letzten Teilen der Kontaktschicht außer dem allgemeinen Verdünnungseffekt keine Wirkung auf den Umsatz hat, scheidet auch die Desorption als geschwindigkeitsbestimmender Schritt aus. Dieser muß also an der Oberfläche liegen. Analog der Oxydation von CO an Quarz hat man anzunehmen, daß das Kohlenoxyd stark adsorbiert wird und die Oberfläche für die H₂-Adsorption teilweise blockiert. Die adsorbierten CO-Molekeln reagieren mit dem adsorbierten Wasserstoff. Dabei liegt es wegen des Faktors [H₂]² im Zähler der Geschwindigkeitsgleichung nahe, anzunehmen, daß die Reaktion $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ in einem Schritt verläuft und die Geschwindigkeit bestimmt. Die CH₃-Radikale schließen sich dann an der Oberfläche schrittweise zu normalen Ketten zusammen. Das überwiegende Auftreten von endständigen Doppelbindungen und α -Methyl-Kohlenwasserstoffen läßt sich so deuten, daß die schrittweise aufgebaute Molekel mit einem Ende in den Gasraum ragt bzw. physikalisch adsorbiert ist und am anderen Ende, an dem der Aufbau erfolgt, mit 2 C-Atomen an der Kontaktoberfläche haftet.

Aussprache:

Eucken, Göttingen: Es ist denkbar, daß eine günstig gelagerte Reihe von CH₃-Radikalen an der Oberfläche unter Wasserstoff-Aufnahme an den Enden spontan zu einem Kohlenwasserstoff zusammentritt. Roelen, Oberhausen-Holten: Außer der Bildung endständiger Olefine müßten auch noch andere Beobachtungen erklärt werden, z. B. die Entstehung von Kohlenwasserstoffen mit 100 und mehr C-Atomen in der Molekel. Nach einem früheren Erklärungsversuch^{2a)} könnte eine beliebige, der Molekelgröße entsprechende Anzahl von CH₃-Radikalen unter Olefinbildung gleichzeitig reagieren, wobei der Zusammenschluß als Folge einer Energiewelle im Sinne von Scheibe erfolgen würde.

G. HOFFMANN, Osnabrück: Eisen-Mangan-Kontakte bei der Aceton-Bildung aus Acetylen und Wasserdampf.

Die Bildung von Aceton aus Acetylen und Wasserdampf erfolgt unter der Einwirkung eisenoxyd-haltiger Katalysatoren bei Normaldruck und Temperaturen von etwa 400–500°:



oder auch zunächst mit 2 H₂O:



Andererseits ist aus der Patentliteratur bekannt, daß bei tieferen Temperaturen (ca. 200°) aus einem Acetylen-Wasserdampfgemisch (4:1) an einem Raseneisenerz-Kontakt hauptsächlich Acetaldehyd, in anderen Fällen bei Wasserdampfüberschuß (20–40:1) etwa 40 bis 50% des Acetylens als Aceton gewonnen werden kann.

Bei der Bildung einer C₃-Verbindung am Kontakt müssen notwendig zwei (oder drei) Acetylen-Molekeln irgendwie unter Austritt eines Kohlenstoffatoms (oder unter Spaltung) beteiligt sein. So könnte zunächst die Bildung einer C₄-Verbindung angenommen werden, die dann ein C verliert, — oder aber am Kontakt müssen Acetylen-Molekeln zumindest eine Auflockerung erfahren, die ein Auseinanderbrechen erleichtert und eine Reaktion der gebildeten Bruchstücke ermöglicht.

Der Kontakt besteht in diesen Fällen hauptsächlich oder teilweise aus Eisenoxyd, dessen Gitter ähnlich dem des γ -Al₂O₃ gebaut ist. Indessen bestehen gewisse Unterschiede bezüglich der Ionenradien und des möglichen Wertigkeitswechsels der Fe-Ionen. Dem eigentlichen Spinnellgitter würde Fe₃O₄ entsprechen, demgegenüber besitzt das γ -Fe₂O₃ Lücken im Gitter, ist also nicht die stabilste Modifikation. Dies deckt sich mit der praktischen Erfahrung, daß der Fe₂O₃-Kontakt wegen seiner Sauerstofftension langsam nach $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ in ein echtes Spinnellgitter übergeht und gleichzeitig ferromagnetischer wird, dabei seine Wirksamkeit einbüßt und dann durch eine O₂-Blasperiode regeneriert werden muß. Es wurde daher auch schon versucht, durch Regelung der O₂-Tension während der Reaktion die vorgenannte Umsetzung abzuschwächen oder zu verhindern. Auch Mn₃O₄ bzw. Mn₂O₃ bilden dem Spinnellgitter verwandte Gitter.

Untersucht man die topochemische Möglichkeit einer chemischen Adsorption einer C₂H₂-Molekel unter Anlagerung je eines C-Atoms an ein Eisen-Ion der Gitteroberfläche, so erhält man bei Berücksichtigung der entsprechenden Kernabstände und Valenzwinkel vorzugsweise bei einer $\text{—C}\equiv\text{C—}$ Anlagerung (unter Aufbrechen einer Kohlenstoffbindung) einen solchen Abstand, daß er — bei u. U. geringer Streckung der Molekel, — dem Abstand zweier Eisen-Ionen an der Gitteroberfläche entspricht. Man wird daher eine solche Anlagerung als einen Primärakt anzunehmen haben; durch eine auftreffende oder von dem Kontakt ebenfalls zuvor adsorbierte H₂O-Molekel kann dann zunächst Vinylalkohol bzw. Acetaldehyd und schließlich mit einer CH₂-Gruppe Aceton gebildet werden.

Die Bildung dieser CH₂-Radikale läßt sich ebenfalls durch die vorgenannte Adsorptionsvorstellung und gelegentliches Auseinanderbrechen bei gerade passender Energiezufuhr erklären, wobei einerseits eine Oberflächen-carbidbildung unter H-Abgabe eintritt, an einer anderen Stelle ein H von der Oberfläche aus unter CH₂-Bildung aufgenommen wird (Austauschkatalyse). Diese Methylen-Gruppen könnten u. U. auch primär mit einem

in der Nachbarschaft adsorbierten Acetylen zu Allylen CH₃—C=CH (oder zu Allen CH₂=C=CH₂) reagieren, dessen Umsetzung mit Wasser wiederum Aceton liefert.

Die Aceton-Bildung erfolgt indessen ebenfalls bei Verwendung von hauptsächlich aus ZnO bestehenden Kontakten, z. B. an 75% ZnO enthaltenden Fe₂O₃-Katalysatoren; auch Beryllium-Zusätze wirken ausbeutesteigernd. Es handelt sich dabei offenbar nicht um eine allgemeine Eigenschaft amphoterer Elemente, da z. B. Cd keine Reaktionsbegünstigung lieferte, sondern wahrscheinlich spielt die Tendenz zur Bildung von Oberflächen-carbiden bzw. Methylen-Gruppen die maßgebende Rolle.

Aussprache:

Sachse, Ludwigshafen: Es erscheint möglich, die Bildungsreaktion des Acetons bei ZnO-Kontakten auch über eine Essigsäure-Zwischenstufe zu erklären, da an diesem Kontakt Acetaldehyd zu Essigsäure und diese zu Aceton, CO₂ und H₂O umgesetzt werden kann. Allerdings ist die Entstehung der Essigsäure aus Acetaldehyd und O₂ nicht erklärbar.

R. WENDLANDT, Langelsheim: Neuere Erfahrungen über die katalytische Ammoniakverbrennung.

Von den verschiedenen Theorien der katalytischen Ammoniakoxydation (Nitroxyl-, Irid-, Hydroxylamin-Theorie) beruht die letztere auf dem Nachweis der Bildung von NH₃O und HNO₂ an geheizten Pt-Blechstreifen im Vakuum oberhalb 900–1350°. Dagegen spricht, daß bei den Vakuumversuchen 80% des NH₃ zu N₂ umgesetzt wurden, während technisch bei 800° bis 98% zu NO reagieren. Mit Rücksicht auf diese Schwierigkeit hat Bodenstein der Theorie 1941 folgende zur Zeit geltende Fassung⁴⁾ gegeben:

- | | |
|--|--|
| 1) $\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH}_3\text{O}$ | 4) $\text{HNO}_2 + \text{NH}_3 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ |
| 2) $\text{NH}_3\text{O} + \text{O}_2 = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | 5) $\text{NH}_3\text{O} + \text{O} = \text{HNO} + \text{H}_2\text{O}$ |
| 3) $\text{HNO}_2 + \text{O}_2 = \text{HNO}_3 = \text{NO} + \text{O}_2 + \text{OH}$ | 6) $2\text{HNO} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ |
| 3a) $2\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ | 7) $\text{HNO} + \text{NH}_3\text{O} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ |

Die N₂-Bildung bei den Vakuumversuchen erklärte Bodenstein durch überwiegende, infolge unvollständiger Belegung des Katalysators mit Sauerstoff eintretende Ammoniakzersetzung. Unter technischen Verhältnissen sollte diese fortfallen, außer dem HNO₂ durch Oxydation zu HNO₃ der Verlustreaktion⁴⁾ entzogen werden.

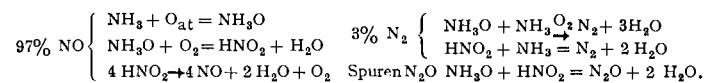
Zur Überprüfung dieser Auffassung werden auch technische Erfahrungen herangezogen. Es zeigt sich, daß keine schädigenden Reaktionen im Gasraum zwischen den Pt-Netzen verlaufen. Die Entstehung des auch im technischen Betrieb zu 2–3% gebildeten N₂ ist danach auf die „gefährliche Frischgasseite“ des Katalysators zurückzuführen, auf die relativ viel NH₃ einwirkt.

Die verstärkte Bildung von N₂ im Vakuum erklärt sich daraus, daß die relativen Flächen der gefährlichen Frischgasseiten im Verhältnis $\text{F}_{\text{Vakuum}} = 1:1500$ stehen. Demnach tritt auch im Vakuum bei O₂:NH₃ = 2:1 weder erhebliche NH₃-Zersetzung noch O₂-Mangel am Katalysator ein. Tatsächlich verbrennt der Wasserstoff vollständig. Da sich trotz dieser Anwesenheit von O₂ am Katalysator HNO₃ nicht bildet, ist die Nitroxyl-Theorie nicht länger aufrechtzuerhalten. Die obigen Gleichungen 1) und 2) der Hydroxylamin-Theorie sind auch für technische Verhältnisse als erwiesen anzusehen.

Andererseits sprechen die Versuchsergebnisse und technischen Erfahrungen gegen die Reaktion von HNO₂ mit O₂ zu HNO₃. Die NO-Bildung erfolgt vielmehr ohne spezifische Mitwirkung von O₂ durch Zersetzung der salpetrigen Säure.

Für die N₂-Bildung muß die von Bodenstein nach Versuchen bei 400° ausgeschlossene Reaktion von NH₃O mit NH₃ nochmals bei höheren Temperaturen geprüft werden. Auch NO tritt bei 400° nicht auf, während bei 800° die Reaktion fast vollständig zu NO verlaufen kann. Sicher ist die N₂-Bildung nach 4), während Gl. 7) nur bei tiefer Temperatur, nicht im technischen Gebiet in Betracht kommt.

Während die Reaktionen 5) bis 7) nur im Gebiet tieferer Temperaturen⁵⁾ eine Rolle spielen, ist für die Spuren N₂O, die technisch vorliegen, eine neue Reaktion zugrunde zu legen, nämlich die bekanntlich schnell zu N₂O verlaufende Einwirkung von HNO₂ auf NH₃O. Als Darstellung des im technischen Gebiet Wesentlichen ergibt sich damit folgendes Schema:



In diese so gewonnene allgemeine Vorstellung fügen sich auch die Erfahrungen über die katalytische Blausäure-Bildung gut ein. Nach Arbeiten des Vortr. zur Durchführung der katalytischen HCN-Synthese aus NH₃ und CH₄ ist diese sicher nicht an HNO bzw. oxydische Zwischenstufen gebunden, sondern kann auch in Abwesenheit von O₂ und dann sogar vollständiger bewirkt werden.

Aussprache:

Vortr.: Die Schritte bis zum HNO₂ gehen sicher am Kontakt vor sich, weitere Reaktionen dann unter Lösung vom Kontakt. Unter technischen Bedingungen erfolgt der Übergang $\text{NH}_3\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO}$ in einem Zuge. NH₃O und HNO₂ sind als Zwischenstufen experimentell nachgewiesen.

BARTHOLOMÉ, Oppau: Katalytische Erscheinungen an Aerosolen.

Gegenüber den in USA als „fluidized catalysts“ benutzten Aerosolen mit Teilchendurchmessern von 10 bis 100 μ , die keine wesentlichen Unterschiede des chemischen Verhaltens gegen grobkörnige Kontakte aufweisen, zeigen Kontakte mit einem Teilchendurchmesser unterhalb einiger μ Besonderheiten.

Di-se sollen am Beispiel der Methan-Verbrennung zu Synthesegas erläutert werden. Nach einem von der BASF entwickelten Verfahren wird

⁴⁾ Vgl. R. Schwarz, FIAT-Berichte, Anorg. Chemie, Teil I, S. 203 u. 204 [1948].

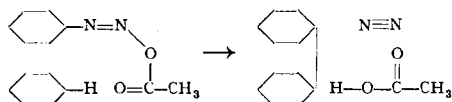
⁵⁾ Vgl. Krauss u. Neuhaus, Ztschr. physik. Chem. 50, 323 [1941].

³⁾ O. Roelen: FIAT-Review, 36, 162 [1948].

^{2a)} BIOS-Report Nr. 447, S. 35/36 [1945].

innerhalb des Lösungsmittelkäfigs sowie die Unmöglichkeit, den bei der Reaktion eines freien Radikals mit dem Lösungsmittel entstehenden atomaren Wasserstoff nachzuweisen, lassen das Auftreten freier Radikale zweifelhaft erscheinen. Der zum Vergleich herangezogene Zerfall des Phenylazo-triphenylmethans (Wieland) $C_6H_5-N=N-C(C_6H_5)_3$ erfüllt dagegen die Erwartungen für eine über freie Radikale verlaufende Reaktion.

Der Bevorzugung der o- und p-Stellung bei der Phenylierung als Zweit-substitution aromatischer Systeme (Orientierungsregel der radikalischen Substitution) ist dem Benzoldiazoacetat und Phenyl-azo-triphenylmethan gemeinsam. Den Ausweg – Radikalsubstitution, aber keine freien Radikale – bietet ein Feldmechanismus: Bildung eines Komplexes aus Benzoldiazoacetat und einer Molekel des aromatischen Lösungsmittels, innerhalb dessen sich die Phenylierung wohl über einen resonanzstabilisierten Übergangszustand hinweg abspielt:

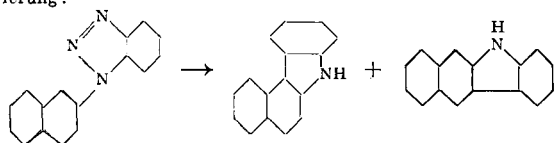


Die Argumente von Hey und Waters für den Mechanismus über freie Radikale werden entkräftet:

Die Nitroso-acylarylamine geben die Farbreaktion der Diazoverbindungen. Die Farbstoffkupplung läuft der Radikal-phenylierung des Lösungsmittels derart den Rang ab, daß in Anwesenheit einer phenolischen Kupplungskomponente (auch im unpolaren Solvens) kein Stickstoff entweicht, quantitativ der Azofarbstoff gebildet wird. Die colorimetrische Verfolgung ergibt Zeitreaktion, die streng unimolekular und völlig unabhängig von Natur und Konzentration der Kupplungskomponente ist. Die Halbwertszeit der Kupplung stimmt in einer Reihe von Lösungsmitteln mit der der Radikalphenylierung (Azotometrische Messung der N_2 -Entwicklung) überein. Daraus ergibt sich zwangsläufig, daß in beiden Fällen eine vorgelagerte Stufe gemessen wird, die Tautomerisierung etwa des Nitrosoacetanilids zum Benzoldiazoacetat. Kinetische wie präparative Ergebnisse sprechen dafür, daß die Acylwanderung primär zum anti-Diazoacetat führt, das im Gleichgewicht mit der energiereicheren, für Kupplung und Radikalreaktion verantwortlichen syn-Form liegt.

Die experimentellen Daten weisen darauf hin, daß die Metalle in der Lage sind, in den Lösungen der Diazoverbindungen aktiv den Zerfall auszulösen nach dem Schema $C_6H_5-N=N-X + \epsilon(Zn) \rightarrow C_6H_5 + N_2 + X' + Zn$. Die Entstehung von Radikal + Ion statt zweier energiereicherer Radikale (bei der echten Homolyse) bedeutet Verminderung der Dissoziationsarbeit.

Bei 2-substituierten Naphthalin-Abkömmlingen stellt nur 1 eine vollwertige o-Position bei Substitutionsreaktionen dar. Radikalphenylierungen zeigen nun, daß der krasse Reaktivitätsunterschied der Stellungen 1 und 3 auf die polaren Substitutionstypen beschränkt ist. Im 2-Äthoxy-naphthalin werden die Stellungen 1 und 3 nebeneinander phenyliert, wobei eine richtende Wirkung des ersten Substituenten stark ausgeprägt ist. Die geringe Bevorzugung der 1- vor der 3-Phenylierung verschwindet bei hoher Temperatur völlig: N-(β -Naphthyl)-benzotriazol liefert bei der Pyrolyse gleiche Mengen des angularen und linearen Carbazols entsprechend der Formulierung:



E. DIETZEL, Göttingen: Über Farbstoffe bei Actinomyceten.

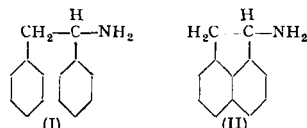
H. Brockmann und H. Pini berichteten 1947 über die Reindarstellung eines alkalisch blauen, sauer roten Actinomyceten-Farbstoffes, des Actinorhodins. Der gleiche Actinomyceten-Stamm bildete in untergeordneter Menge einen sauer roten und alkalisch gelben Farbstoff, der sich als dem Prodigiosin sehr nahe verwandt erwies. Von einigen anderen Actinomyceten-Stämmen wurde dieser prodigiosin-ähnliche Farbstoff ausschließlich und in größerer Menge gebildet. Ein Vergleich der Spektren des Prodigiosins und der neuen Farbstoffe zeigte die weitgehende Identität der Substanzen. Nach den Ergebnissen der Elementaranalyse handelte es sich aber um höhere Homologe des Prodigiosins.

Die von A. E. Kriss 1936 als Lipocetinochrome α und β bezeichneten roten Farbstoffe aus roten und orangefarbenen Actinomyceten-Stämmen sind wahrscheinlich keine Carotinoide, sondern gehören zu der Gruppe der prodigiosin-ähnlichen Farbstoffe.

268. Sitzung am 19. Februar 1949.

H. LETTRÉ, Heidelberg: Zur Chemie und Biologie der Mitosegifte.

Vortr. gibt eine Zusammenfassung seiner seit 1942 in Göttingen durchgeführten Arbeiten auf dem Gebiete der Mitosegifte. Es wird über den Stand der Frage der Konstitution des Colchicins nach den Arbeiten von Cook und eigenen Arbeiten berichtet³⁾. Von den Stilbylaminen (I) ausgehend, die bisher als einfachste Verbindungen mit einer Wirkung des Colchicins angesehen wurden, ergab sich, daß eine Kondensation der beiden Benzolkerne zum Typ des 1-Amino-acenaphthens (II) noch zu wirksamen Verbindungen mit geringerer Zahl von Kohlenstoffatomen führt. Möglicherweise ergibt sich hier eine Beziehung zu der polyploidisierenden Wirkung des Acenaphthens bei Pflanzen. Nach der Besprechung der synthetischen Arbeiten auf dem Gebiete der Acridine, Purine und Pterine, der Synthesen von α -Phenyl-zimtsäurenitrilen wird auf deren spezielle Mitose-



³⁾ S. diese Ztschr. 59, 218 [1947]

wirkung eingegangen. Ein neues Gebiet der Mitosebeeinflussung ergab sich vom Cholin ausgehend. Die morphologische Wirkung dieser Verbindung besteht in einer Quellung des Zellplasmas und einer Veränderung der Auflösung der Kernmembran. Die Effekte lassen sich deuten, indem das Zellplasma als ein Austauschadsorbens aufgefaßt wird, bei dem durch Kationenverdrängung (Calcium) zugleich die Stabilität des Adsorbens verändert wird. Wenn diese Annahme zutrifft, so müssen sich die gleichen Effekte durch andere Kationen erzielen lassen. Tatsächlich zeigen eine Reihe von quartären Ammoniumverbindungen den gleichen Effekt. Durch Häufung von positiven Ladungen läßt sich der Effekt verstärken. Dieser Gedankengang führte zur Darstellung einer kontinuierlichen Reihe von vielwertigen quartären Ammoniumverbindungen, die bemerkenswerte Stabilität zeigen. Andererseits läßt sich der Cholineffekt durch Stoffe bewirken, die Calcium komplex binden können, Citronensäure, Phytinsäure und vor allem Trilon A und B.

Die Darstellung reversibel reduzierbarer Mitosegifte machte durch die Auffindung einer neuen Methode zur Darstellung von Derivaten des Nicotinsäureamids Fortschritte.

Die Auffassung der Mitosegifte als analytische Hilfsmittel zum Studium der an der Mitose beteiligten Reaktionen bringt Aufschlüsse, deren Grenzen heute schon erkennbar sind. Von ersten Ansätzen zur Züchtung tierischer Zellen in synthetischen Nährmedien können wir weitere Aufschlüsse erhoffen.

J. GOUBEAU, Göttingen: Die Raman-Spektren von ungesättigten Achtringen.

Es wurde versucht, die Strukturen von zwei verschiedenen Cyclookteten und zwei verschiedenen Cyclooktadienen-1,5, die von K. Ziegler und H. Wilms⁴⁾ dargestellt worden waren, mit Hilfe ihrer Raman-Spektren aufzuklären. Auf Grund der Gesetzmäßigkeiten der Raman-Spektren von Olefinen⁵⁾ konnten ein Cyclooktet und ein Cyclooktadien mit Sicherheit als cis-Verbindungen identifiziert werden. Dagegen mußte bei den beiden anderen Achtringen wegen ihres anormalen spektralen Verhaltens eine normale cis- und auch trans-Anordnung ausgeschlossen werden. Beim zweiten instabilen Cyclooktadien konnte aus dem Spektrum (Doppelbindungsline bei 1622 cm^{-1}) auf starke Ringspannung geschlossen werden. Da diese beiden anormalen Spektren, die untereinander gewisse Ähnlichkeiten aufweisen, sich auch deutlich von denen gespannter cis-Ringe unterscheiden, so muß es sich um gespannte trans-Ringe handeln. Soweit sich theoretische Voraussagen für diese Spektren machen lassen, stimmen die experimentellen Befunde damit überein. Im zweiten Cyclooktadien liegen zwei trans-Konfigurationen vor.

—Fe. [VB 99]

Physikalisches Institut der Universität Marburg

Kolloquium am 18. Juli 1949

H. KOPFERMANN, Göttingen: Magische Zahlen und Kernstruktur.

Die Kernphysik verfügt noch nicht über eine geschlossene leistungsfähige Theorie der Atomkerne. Wir befinden uns noch im Zustand des Materialordnens und Systematisierens. In diesem Zusammenhang sind in letzter Zeit gewisse „Magic Numbers“ aufgefallen, die durch ein Schalenmodell der Atomkerne verständlich gemacht werden können, etwa wie die „magischen Zahlen“ der Periodenlängen im periodischen System durch das Schalenmodell der Elektronenhülle erklärt werden konnten. Man nimmt heute allgem. an, daß die Kerne aus Protonen und Neutronen aufgebaut sind, und die genannten Zahlen betreffen die Anzahl der Protonen oder Neutronen in einem Kern. Im Rahmen der Systematisierung versucht man zunächst nach dem Gesichtspunkt der Stabilität der Atomkerne zu ordnen: Dabei fällt sofort die außergewöhnlich hohe Stabilität der α -Teilchen auf, die aus je zwei Protonen und Neutronen bestehen, d. h. die Zahl 2 wird sich unter den aufzunehmenden Zahlen befinden. Ähnliche, wenn auch nicht so extreme Fälle sind der ^8O -Kern und das ^{20}Ca , d. h. vermutlich sind auch die Zahlen 8 und 20 dabei. Weiter wird nun nach den Isotopenmischungsverhältnissen ausgesondert, was natürlich auf eine Stabilitätsbetrachtung relativ zur „Isotopenumgebung“ des betreffenden Kerns hinausläuft. Man findet so eine Auszeichnung der Zahlen 50 und 82 und in gewissem Sinn auch noch der Zahl 28, da gerade stabile Isotope mit dieser Zahl von Neutronen besonders häufig auftreten. Schließlich wird man noch auf die Zahl 126 hingewiesen, durch das ^{152}Pb , das sich durch besonders energiereichen α -Zerfall aus dem ThC' (^{212}Po) bildet und eine radioaktive Zerfallskette abschließt. Darüber hinaus weisen auch andere physikalische Daten auf die so ausgezeichneten Zahlen hin. Von mehreren Seiten (Jenden, Hazel, Süß, Feenberg, Nordheim) ist nun der Versuch gemacht worden, durch ein einfaches Modell des Atomkerns das Auftreten dieser Zahlen verständlich zu machen. Dabei beschreibt man die Wechselwirkung der einzelnen Kernbausteine untereinander durch ein einfaches Potential, in dem sich alle frei bewegen. Rechnet man nun quantenmechanisch die Energiestufen eines solchen Systems aus, so erhält man eine etwas andere Energietermfolge als im Fall der Elektronenhülle. Nun haben alle Kernteilchen einen Spin und ein magnetisches Moment und es wird im allgem. eine Spin-Bahn-Wechselwirkung der Teilchen die Energieniveaus ein wenig verschieben. Diskutiert man die beiden aus der Physik der Atomhülle bekannten Arten der Kombination dieser Wechselwirkung, so erhält man tatsächlich eine gewisse Auszeichnung der oben genannten Zahlen als Besetzungszahlen bestimmter „Schalen“. Dieses Modell gibt überdies noch eine ganze Anzahl aus der Kernphysik bekannter Tatsachen wieder. Außerdem ergab sich eine gute Prüfungsmöglichkeit obiger Vorstellungen bei den

⁴⁾ K. Ziegler und H. Wilms, Naturwiss. 36, 157 [1948]; vgl. auch diese Ztschr. 61, 39 [1949].

⁵⁾ J. Goubeau und Mitarbb., Beiheft Nr. 56 zu den Ztschr. d. GDCh; Verlag Chemie, Berlin und Weinheim. 1948; vgl. diese Ztschr. 59, 87 [1947].

Kernen, die ein unpaariges Proton oder Neutron besitzen (ein Teilchen plus „Kernrumpf“), durch die Th. Schmidtsche Darstellung der Kernmomente solcher Kerne in Abhängigkeit vom Kernspin. Das Erfahrungsmaterial scheint das Ein-Teilchenmodell in diesen Fällen zu bestätigen. Es ergeben sich Anregungen zur Nachprüfung des Modells an Isotopen.

G. F. [VB 116]

Marburger Chemische Gesellschaft zugleich Ortsverband Marburg der GDCh

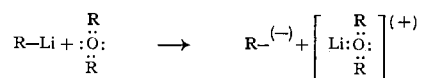
Gründungssitzung anlässlich des 70. Geburtstages von Prof. Dr. H. Meerwein 21. Mai 1949

Prof. Dr. H. Meerwein, der Direktor des Chemischen Institutes der Universität Marburg-L., beging am 20. Mai 1949 seinen 70. Geburtstag¹⁾, wozu ihm als „dem Meister chemischer Forschung, dessen Werk durch Folgerichtigkeit, Erfindergabe und Schönheit heutigen und späteren Chemikern ein Vorbild sein wird, dem begeisternden Lehrer, der in der Vereinigung von Forschung und Lehre die wertvolle Überlieferung der heimatischen Chemie gewahrt und weitergegeben hat“ — von der Naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät der Universität Heidelberg Grad und Rechte eines Doktors der Naturwissenschaften h. c. verliehen wurde. Die Urkunde wurde dem Jubilar durch Prof. Freudenberg überreicht.

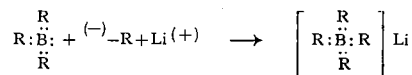
Zu Beginn der Vortrags-Veranstaltung am 21. 5. verlas und überreichte Prof. Dr. Ziegler-Mülheim, Vorsitzender der GDCh, eine Glückwunschsadresse der Gesellschaft und Prof. Dr. C. Mahr-Marburg übergab als Vorsitzender der Marburger Chemischen Gesellschaft und zugleich im Namen der Schüler und Mitarbeiter des Jubilars die Festschreiben von Liebigs Annalen der Chemie und der Angewandten Chemie²⁾.

G. WITTIG, Tübingen: Über metallorganische Komplexverbindungen³⁾.

Die bei metallorganischen Umsetzungen gesammelten Erfahrungen lassen sich dahingehend zusammenfassen, daß Fremdstoffe wie Äther beschleunigend wirken, da sie als Elektronendublett-donatoren:



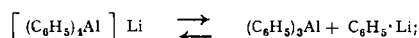
das metallorganisch bindende Dublett freilegen. Umgekehrt verzögern Dublettacceptoren wie Triphenylbor metallorganische Reaktionen, da das die treibende Kraft repräsentierende Elektronendublett komplex engagiert wird:



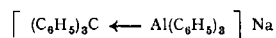
So kann das Phenyl-lithium in Gegenwart von Triphenylbor mit Benzophenon kein Tritanol bilden, da das stabile Komplexsalz Tetraphenylbor-lithium ($R = C_6H_5$) entsteht.

Dessen Eigenschaften sowie die verwandter Komplexverbindungen, die sich von dem bereits bekannten Lithium-borhydrid $[BH_4]Li^{(3)}$ ableiten, werden beschrieben.

Im Gegensatz zu dem selbst in kochendem Wasser beständigen Tetraphenylbor-lithium wird das Tetraphenylaluminium-lithium rasch hydrolysiert. Dabei handelt es sich aber nicht um eine Zersetzung über das Gleichgewicht:



denn sonst müßte dieses Komplexsalz mit Benzophenon über das freiverdende Phenyl-lithium Tritanol liefern, wozu es aber nicht befähigt ist. Die aus Triphenyl-aluminium und Tritylnatrium erhältliche Verbindung:



gab den Anstoß zur Entwicklung neuartiger Reaktionen, die aufgezählt werden.

Noch weniger stabil als das Tetraphenylaluminium-lithium ist das ebenfalls darstellbare Triphenylberyllium-lithium, das, wenn auch langsam mit Benzophenon Tritanol bildet. Auch hier wurde beweisend die Möglichkeit ausgeschlossen, daß die Umsetzung über ein Gleichgewicht der komplex zusammengetretenen Addenden erfolgt.

Abschließend wurde das Verhalten von Triphenylzink-lithium und Triphenylzinn-lithium besprochen, sowie die Bildung von Pentaphenyl-phosphor und Triphenyljod gestreift, die ihrem Verhalten nach nicht mehr zu den metallorganischen Komplexverbindungen zu zählen sind.

R. WIZINGER-AUST, Basel: Über die optische Wirkung des Ring-schlusses mit auxochromen Gruppen.

Mit einer vereinfachten Methode, über welche a. a. O. näher zu berichten sein wird, sind nunmehr zahlreiche Triarylpyryliumsalze leicht zugänglich geworden, so daß die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe eingehend untersucht werden können.

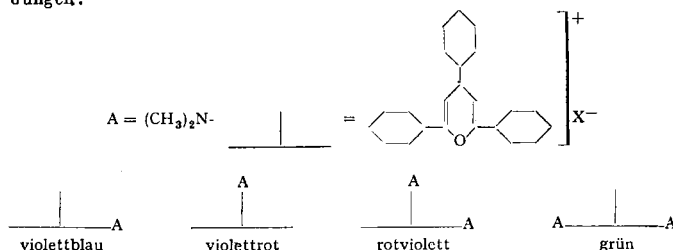
Der stärkste bathochrome Effekt tritt ein, wenn zwei Auxochrome sich in den beiden Aryl-Resten in 2- und 6-Stellung befinden (in p-). Dies zeigt

¹⁾ Vgl. das „Meerwein-Heft“ dieser Ztschr. Mai [1949].

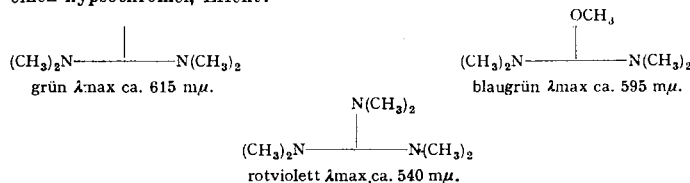
²⁾ Erscheint demnächst ausführlich in dieser Zeitschrift.

³⁾ Schlesinger und Mitarbb., J. Amer. Chem. Soc. 69, 1199 [1947].

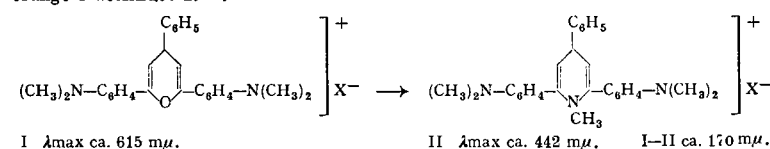
sich besonders deutlich bei den sehr tiefenfarbigen Dimethylamino-Verbindungen:



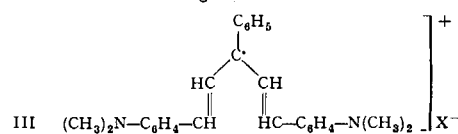
Einführung eines dritten Auxochroms in den 4-ständigen Benzolkern gibt, ähnlich wie beim Übergang von Malachitgrün zum Krystallviolett, einen hypsochromen Effekt:



Durch Umsatz mit Ammoniak oder primären Aminen lassen sich die Pyryliumsalze leicht in Pyridiniumsalze überführen. Dabei findet ein sehr erheblicher Farbückgang statt. Bei den Verbindungen mit schwachen Auxochromen sinkt die Absorption bis ins UV zurück, während bei den Salzen mit Dimethylamino-Gruppen ein Farbückgang nach gelb bis orange stattfindet z. B.



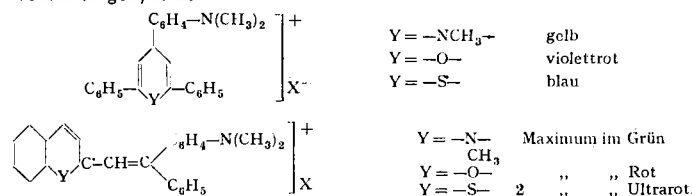
Durch Kondensation von α -Methylstyrol mit 2 Mol. Dimethylaminobenzaldehyd in saurer Lösung wurde der analoge Methinfarbstoff ohne ringschließendes Auxochrom aufgebaut:



Dieses Farbsalz kann als Di-vinyl-homologes des Malachitgrüns aufgefaßt werden. Im Tageslicht sind seine Lösungen stumpfviolett. Das Maximum liegt im Ultrarot bei rund 830 m μ .

Hier bewirkt also der Sechseringschluß durch das Auxochrom -O- ein Zurückweichen des Maximums um rund 215 m μ (III-I), derjenige durch das Auxochrom -NCH₃- sogar um rund 385 m μ (III-II). Es handelt sich hier um einen analogen — allerdings besonders einprägsamen — Fall wie beim Übergang von den Triphenylmethan-Farbstoffen zu den Xanthen- und Acridin-Farbstoffen, von den Indaminen zu den Oxazinen und Diazinen und von den Pyryloxyaninen zu den Pyridinocyaminen⁴⁾.

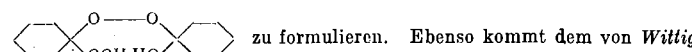
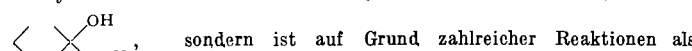
Je mehr basizitätsverstärkend in einem Carbenium- (und Azenium-) salz die den sechsgliedrigen Ring schließende Gruppe ist, um so stärker ist die hypsochrome Wirkung. Damit steht im Einklang, daß Thiopyryliumsalze und Thiopyryloxyanine mit dem schwach basizitätsverstärkenden Ringglied -S- tiefer farbig sind als die analogen Pyrylium- und Pyridin-Verbindungen, z. B.



Alle diese Erscheinungen sind in gleicher Weise zu deuten wie die „Inversion der Auxochrome“⁵⁾.

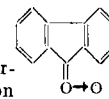
R. CRIGEE, Karlsruhe: Konstitutionsfragen bei Peroxyden und Ozoniden.

Das von Milas beschriebene Additionsprodukt von Wasserstoffperoxyd an Cyclohexanon hat nicht die ihm zugeschriebene Konstitution,



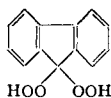
beschriebenen Fluorenonoxoxyd

eine andere Konstitution zu. Es handelt sich bei der Verbindung um eine Molekelverbindung von 2 Mol Fluorenon mit 1 Mol des Bis-hydroperoxyds.



⁴⁾ Vgl. diese Ztschr. 51, 895 [1938].

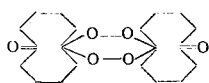
⁵⁾ Vgl. J. prakt. Chem. [2] 157, 139ff. [1941].



Auch das von W. Hückel dargestellte Produkt der Ozonisierung von 9.10-Oktalin



ist kein wahres Ozonid etwa der Formel
sondern ein dimeres Peroxyd mit der folgenden Struktur



Dagegen ergab eine Nachprüfung der Formel des trimeren Acetonperoxyds deren Richtigkeit. Es konnten eine Reihe analoger cyclischer Peroxyde mit 9-Ring dargestellt werden.

G. HESSE, Freiburg: Ein Wirkstoff als Ursache der Monophagie des Kartoffelkäfers.

Der Kartoffelkäfer nimmt außer den Blättern der gewöhnlichen Kartoffel (*Solanum tuberosum*) nur noch das Laub einiger weniger (*Solanaceae*) als Nahrung an. Es wurde gezeigt, daß Preßsäfte oder Destillate aus Kartoffelblättern ihn veranlassen, auch anderes Material zu fressen. Aus dem Destillat konnten Derivate des Acetaldehyds isoliert werden. Dieser hat in Konzentrationen 10^{-6} bis 10^{-8} g/l eine ausgesprochene Lokwirkung. Formaldehyd, Propionaldehyd und Aceton sind unwirksam. Die Wildkartoffel *Solanum chacoense*, die nicht befressen wird, enthält keinen Aldehyd; nach Infiltration mit Wirkstoff-Lösung werden auch ihre Blätter angenommen. Die Arbeit wird fortgesetzt. Bo [VB 107]

Münchener Chemische Gesellschaft

12. Mai 1949 in der Technischen Hochschule, München

F. SEEL, München: Über eine neuartige Anwendung des Massenwirkungsgesetzes.

Vortr. berichtete über die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes (MWG) in einer logarithmierten Form, welche gewisse Vorteile gegenüber der üblichen Formulierung bietet. Durch die Beziehungen $p = -\log K$ und $q = -\log [R]$ wurden die negativen Logarithmen p der Gleichgewichtskonstanten K als „Gleichgewichts-Exponenten“ und die negativen Logarithmen q der Aktivitäten der Reaktionsteilnehmer R als „Aktivitäts-Exponenten“ definiert. Mit diesen Festsetzungen lautet die logarithmierte Form des MWG: $p + \sum v_i q_i = 0$. v_i bedeutet dabei die Molzahlen der Reaktionsteilnehmer in der chemischen Gleichung und das Zeichen $*$, daß bei der Summenbildung der Aktivitäts-Exponenten die auf der linken Seite der chemischen Gleichung stehenden Stoffe mit positivem und die auf der rechten Seite stehenden mit negativem Vorzeichen einzusetzen sind.

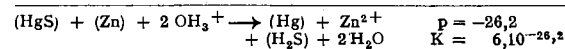
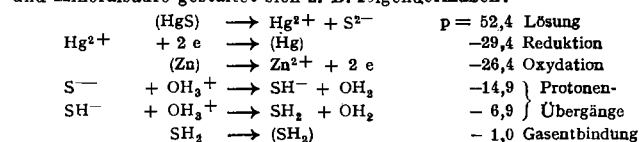
⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. 564, 9 [1949].

Rundschau

Pläne und Veröffentlichungen der Internationalen Chemie Union. Nach einem Rundschreiben der International Union of Chemistry wird vom 6.–10. Sept. 1949 in Amsterdam die XV. Konferenz stattfinden. Der Ausschuß für Thermochemie wird über folgende Themen diskutieren: die Verbrennungswärme reiner Benzoesäure unter Standardbedingungen in der kalorimetrischen Bombe, die Bestimmung der Verbrennungswärme S-haltiger und Cl-haltiger Verbindungen, physikochemische Symbole und Bezeichnungen, Fundamentalkonstanten und physikochemische Standardwerte in der Thermochemie. — Der Ausschuß für Nomenklatur in der anorganischen Chemie wird u. a. über den Namen des Elementes 61 entscheiden, da man sich in USA bisher weder auf die Bezeichnung Promethium noch Cycloneum einigen konnte. — Ähnliche Probleme stehen in der Biochemie zur Diskussion, nämlich die Nomenklatur von Aminosäuren (H. B. Vickery), von Steroiden (B. Riegel) und von Vitaminen (P. Karrer). — Ein vereinigter Kreis für Fragen der Kernchemie aus 6 Mitgliedern der Chemie- und 6 der Physik-Union, wurde schon gegründet, seine Mitglieder sollen in Amsterdam ernannt werden. — Im September 1948 kam ein neuer Band der „Selected Tables on Nuclear Physics“ heraus. In Vorbereitung sind „Spektrum zweiatomiger Molekel“, „Magnetismus“, „Rotatory Power“, — Mit Widerstandsthermometern sollen auf $1/1000$ Grad genau von Rossini und Wichers die Abkühlungskurven von Flüssigkeiten sowie die Siedepunkte verschiedener Fraktionen in einem Swietoslawski-Ebulliometer bestimmt werden. Bei festen Stoffen soll als zweite Methode die Verbrennungswärme (von Becker) auf $1/10000$ Grad genau ermittelt werden. — In Französisch, Englisch und Deutsch wurde der dritte Bericht der „Tableaux des reactifs pour l'analyse minérale“, von Cl. Duval herausgegeben, der die zwischen 1937 und 1947 entwickelten neuen Reaktionen anführt. Von dem zweiten Bericht, der 1945 veröffentlicht wurde, kam kürzlich unter dem Titel „Reagents for Qualitative and Inorganic Analysis“ die englische Übersetzung heraus. Gegenwärtig wird ein Bericht über organische Substanzen zusammengestellt. Charlot empfahl außerdem eine Liste über die Beständigkeit von Verbindungen in Lösungen. — Die Abteilung für Fettchemie hat 1948 „Methods Unifiées pour l'Analyse des Matières Grasses“ veröffentlicht. (Chem. a. Ind. 12, 3, 1949) — W. (583)

Eine „Atom-Uhr“ wurde von H. Lyon vom U. S. National Bureau of Standards entwickelt. Ihr liegen die konstanten natürlichen Schwingungen der NH_3 -Molekel im Mikrowellenbereich zugrunde. Sie soll mit einer Zeit-Konstanz von $1:10^7$ arbeiten, während theoretische Erwägungen je nach der Art des Atomsystems und der verwendeten Spektrallinie sogar eine Genauigkeit von 10^9 bis 10^{10} erwarten lassen. Außer der Verwendung

setzen sind. Aus $F = MRT(p + \sum v_i q_i)$ ergibt sich, daß p und q Maßzahlen für die Änderung der freien Energie F bei einer chemischen Reaktion sind. Zur Kennzeichnung des Ausmaßes, welches eine chemische Reaktion annehmen kann, wurde die Begriffsbildung des „Reaktionsgrades“ vorgeschlagen. Vortr. versteht darunter den Anteil α eines reagierenden Stoffes, welcher umgesetzt wird. Zwischen α und K bzw. p bestehen Zusammenhänge, welche für die einzelnen Reaktionstypen verschieden sind. Eine systematische Betrachtung der Stoffumwandlungen in wäßrigen Systemen zeigte, daß man sämtliche derartige Reaktionen als Kombinationen einfacher Teilvorgänge darstellen kann, welche als Lösungsvorgänge und Fällungen (bzw. Entbindung von Gasen), Komplexreaktionen, Protonen-Übertragungen (Säure-Base-Reaktionen) und Elektronenübergänge (Oxydationen und Reduktionen) zu kennzeichnen sind. Besonders vorteilhaft erweist sich, daß der Gleichgewichts-Exponent einer Reaktionskombination einfach die Summe der Gleichgewichts-Exponenten der Teilvorgänge nach Maßgabe ihrer Beteiligung darstellt. Nachdem die Gleichgewichts-Exponenten vieler der charakterisierten Einzelvorgänge bekannt sind, kann man so bequem auf den Verlauf einer zusammengesetzten Reaktion schließen. Um auch Reduktions- und Oxydationsvorgänge mit anderen Reaktionen kombinieren zu können, wurde der Begriff des „Redox-Exponenten“ eingeführt, welcher durch den Ausdruck $p_R = \frac{nF}{MRT} E_0$ definiert ist, wenn E_0 das Normalpotential des Redoxsystems $Red \rightleftharpoons n e + Ox$ ist. p_R hat die Bedeutung des Gleichgewichts-Exponenten für die Elektronenübertragung an das Wasserstoff-Ion: $Red + n H^+ \rightleftharpoons Ox + \frac{n}{2} H_2$. Die Leistungsfähigkeit der neuartigen Anwendung des MWG wurde an zahlreichen Beispielen aufgezeigt. Die Ermittlung des Gleichgewichts-Exponenten für den Vorgang des „Aufschlusses“ von Quecksilbersulfid mit Zink und Mineralsäure gestaltet sich z. B. folgendermaßen:



(Es ist hier die vom Vortr. vorgeschlagene Symbolisierung angewandt, nach welcher heterogene Reaktionsteilnehmer durch runde Klammern ($$) besonders hervorgehoben werden). Die Anwendung der logarithmierten Form des MWG ergibt mit der Berücksichtigung, daß die Aktivitäten fester Stoffe nach der Definition der Gleichgewichtskonstanten 1 sind ($q = 0$), und mit dem Symbol r für den negativen Logarithmus des Gasdruckes: $p + 2 p_H - q_{Zn^{2+}} - r_{H_2S} = 0$ ($q_{OH_3^+} = + p_H$). — S. [VB 102]

⁷⁾ M = Modul der dekadischen Logarithmen.

als Zeit-Normale ist die Entwicklung der neuen Mikrowellen-Technik auch insofern von Bedeutung, als eine Spektralanalyse nun auch in diesem Wellenlängenbereich vorgenommen werden kann, in dem die Rotationsfrequenzen der größeren und schwereren Molekel liegen müssen. (Chem. Trade J. 124, 298 [1949]). — W. (582)

Bleiselenid-Photozellenschichten haben C. I. Milner und B. N. Watts chemisch hergestellt. Zunächst wird eine Schicht Bleisulfid auf den Boden der Zelle gelegt, um als Grundsicht für das Aufwachsen der mikrokristallinen Bleiselenid-Schicht zu dienen. Man taucht hierzu das Stück kurz in ein Bleiacetat-Thioharnstoff-Bad, das allmählich stark alkalisch gemacht wird. Anschließend wird auf die gleiche Weise die Bleiselenid-Schicht aus einem Bleiacetat-Selenoharnstoff-Bad niedergeschlagen, was im allgem. etwa 1 h dauert. Anschließend wird die Schicht teilweiser Oxydation durch 15 min langes Erhitzen auf 300° unterworfen. Die Zellen zeigen bei niederen Temperaturen eine höhere Empfindlichkeit als die durch Aufdampfen der Schicht gewonnenen. (Nature [London] 163, 322 [1949]). — W. (540)

Eine Lithium-Bestimmung in Gesteinen durch Destillation beschreibt Mary H. Fletcher. Die Probe (1,0 g) wird mit einem $CaCO_3/CaO$ -Gemisch (2,9 g + 0,56 g) 30 min bei 1200° in einem Platin-Rhodium-Rohr gesintert. Die flüchtigen Chloride, hauptsächlich Alkalichloride und maximal 5–20 mg CaO und Spuren anderer Elemente, werden in einer Pyrex-Vorlage aufgefangen, in verdünnter HCl gelöst und einer der üblichen Analysemethoden unterworfen. Im Gesteinsrückstand befinden sich höchstens noch 0,0005% Li. Der durchschnittliche Fehler der Beleganalysen beträgt $\pm 1,1\%$. (Anal. Chemistry 21, 173/75 [1949]). — J. (567)

Die chromatographische Trennung von Platinmetallen haben G. M. Schwab und A. N. Ghosh weiter ausgebaut¹⁾. Die Chromatographie erfolgte aus Chlorid-Lösungen auf der basischen Aluminiumoxydsäule. Die Metalle Ir, Pt, Pd und Rh werden wie angegeben adsorbiert; Ruthenium gab nach längerem Altern keine Trennung mehr, während die Iridiumchlorid-Lösungen erst nach Tagen chromatographierbar wurden (vermutlich Hydrolyse und Wertigkeitswechsel). Während andere Metalle chromatographisch leicht abgetrennt werden können, verursacht Eisen große Komplikationen, vermutlich durch Komplexbildung. Die Zonen wurden durch Farbvergleiche bestimmt und der Farbvergleich durch röntgenographische Bestimmung der Gitterkonstanten der aus den Eluaten erhaltenen Metalle gesichert. (Z. anorg. Chem. 258, 323/331 [1949]). — Bo. (576)

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 50, 546 [1937]; 52, 389 [1939]; 53, 39 [1940].