

## 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 rationelle 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 Krystallbaus 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, Schwanungen der Netzebenenabstände um einen Mittelwert, Verbiegungen von Netzebenen und unregelmäßige Gitterstörungen („Aufrauhungen der Netzebenen“), außerdem noch verschiedene spezielle Störungssarten 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 disperter Stoffe, welche sich mit den obengenannten Methoden festlegen läßt, ist bei Gaskontakten und Adsorptionsmitteln meist abgelöst durch eine außerordentlich starke Porosität kompakt disperter 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 Krystalle. 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 Emanermethode *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 *Mahlsche* 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 unterschieden 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 Glühelektronenmethoden.

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

Im Gegensatz zur Ansicht von *Bodensteiner* besteht ein prinzipieller Unterschied zwischen homogener Reaktion und heterogener Katalyse, indem bei letzterer die auf einer festen Unterlage fixierte Moleköl 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  $\text{La}_2\text{O}_3$   $q = 32$  kcal, trotzdem katalysiert letzteres gleich gut. Beim käuflichen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 verschiedenster 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  $a = R \cdot \theta$  ( $\theta$  = Vorbehandlungs- bzw. Einfristemperatur). Die Annahme einer solchen Verteilung würde bei der *Freundlich*-Isotherme  $a = \text{const.}$  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  $\alpha = \exp(-f \sqrt{U \cdot E \cdot r})$  ( $U$  = 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  $v = \alpha \cdot v \cdot \exp(-q/RT)$ .

**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-Tunnel-Effekt durch eine aus den gesamten Reaktionsschritten 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: *Oxydatische 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 oxydatische Kontakte kann jedoch die Dehydratation von Alkoholen zu Olefinen gelten. Reaktionen wie die Fischer-Tropsch-Synthese oder die Ammoniak-Synthese verlaufen dagegen über Carbid 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 oxydatischen Kontakten wie  $\text{Zinkoxyd}$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Bauxit größtenteils 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 adsorbiert 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 aufstrebenden Wasserstoff-Moleküle führt.

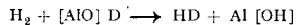
Beim Wurtzitgitter des *Zinkoxyds*, an dessen Basisflächen entweder Zink-Partikeln oder Sauerstoff-Partikeln eine äußere Schicht bilden, ist eine solche Adsorption anzunehmen. Sie führt bei wenig erhöhter Temperatur ( $< 100^\circ$ ) zu hydrid- und hydroxyd-ähnlicher Bindung des Wasserstoffs an benachbarten Zink- und Sauerstoff-Ionen an Oberflächen mit herausstehender Zink-Ionschicht, bei höheren Temperaturen (Oberflächendiffusion!) schließlich zur Bildung adsorbiert Wasser-Moleküle 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 hydrirende 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 Kontakt mit vorzugsweise an der Oberfläche liegenden Sauerstoff-Partikeln stattfindet.

Die Beobachtung, daß nur etwa 10% der  $\gamma$ -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  $\gamma$ -Aluminiumoxyds, die durch den Ausfall von  $\frac{1}{9}$  aller Metallionenstellen aus dem analog krystallisierten Spinellgitter 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  $900^\circ$  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  $\text{OH}$ -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 worden<sup>1)</sup>, 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  $0^\circ$  C der Wasserstoff atomär adsorbiert ist. Weiterhin ergibt sich aus Messungen von Isobaren bei allmählich steigender bzw. sinkender Temperatur, daß der Wasserstoff bei tiefen Temperaturen (um  $-80^\circ$  C) in Gestalt von Molekülen chemisch adsorbiert ist. Oberhalb  $0^\circ$  C findet man für die (atomare) Adsorptionswärme  $W_a = 20,5 - 18,5 \cdot \theta_H$  kcal pro mol  $\text{H}_2$ , 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-Vorbelegung bei erhöhter Temperatur. Im einzelnen verläuft der Adsorptionsvorgang so, daß der Wasserstoff zunächst rasch in Gestalt von Molekülen adsorbiert wird und dann in Atome dissoziert, 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 Vorbelegungsversuchen kann man sowohl die Reaktion in der Oberflächenschicht als auch zwischen adsorbiertem Cyclohexen und aufprallendem Wasserstoff ausscheiden. Die Reaktion verläuft also nach dem Schema  $\text{H}_2$  (adsorbiert) +  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  (aufprallend). 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 Moleküle in die Atome besonders reaktionsfähig ist, solange die beiden Atome ein „Atompaar“ bilden. Das bedeutet aber, daß die Dissoziation der  $\text{H}_2$ -Moleküle den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Bruttovorgangs bildet.

Setzt man die Reaktionsgeschwindigkeit im quasistationären Zustand proportional der Belegungsdichte mit Atompaaaren und der Zahl der in der Zeiteinheit aufprallenden  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ -Moleküle, so ergibt sich eine Gleichung, die bis auf den Faktor O/V ( $O = \text{Kontaktfläche}$ ,  $V = \text{Volumen des Gasraums}$ ) 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-Isotherme bei  $90^\circ$  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 verschiedenen hergestellten Ni-Präparate sehr gering; das gilt, solange die Herstellungstemperatur unter  $300^\circ$  C liegt. Bei Überschreitung dieser Temperatur nimmt die Aktivität und gleichzeitig das Adsorptionsvermögen für Wasserstoff stark ab, während die Oberflächengröße bis über  $400^\circ$  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  $300^\circ$  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. 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* ( $30 \text{ m}^2/\text{g}$ ) im Gegensatz zu Ni-Pulver ( $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 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  $\text{NH}_3$ -Synthese auf der Oktaderfläche des metallischen Eisens.

<sup>1)</sup> 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 Sumpfphase wird zunächst das Öl bzw. die in Öl angepastete Kohle mit feinverteiltem billigen Katalysator bei etwa  $475^\circ$  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  $400^\circ$  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 Molybdänoxyd mit Zinkoxyd- und Magnesiumoxyd-Zusätzen bei  $500^\circ$  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.  $300^\circ$  werden Olefine und Aromaten hydriert, bei etwas höheren Temperaturen erfolgt die Raffination, d. h. die Reduktion organischer Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefel-Verbindungen. Bei etwa  $400^\circ$  tritt außerdem die Isomerisierung von Aliphaten und Naphthenen ein, so wird z. B. n-Butan zu i-Butan, Cyclohexan zu Methyleclopentan 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 eingehenderen 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, wobei letztere ein klopffesteres 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 Flüssigsäure 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 Methyleclopentans 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-Katalyse<sup>2)</sup> arbeitete bisher bei 1 oder 5–10 atm und  $185$ – $200^\circ$  mit Kontakten, die aus 100 Teilen Co, 2–5 T.  $\text{ThO}_2$ , 10 T.  $\text{MgO}$  und 200 T. Kieselgur bestehen. Entsprechend der Gleichung  $\text{CO} + 2 \text{H}_2 = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  benutzt man im allgemeinen ein Synthesegas mit einem Verhältnis  $\text{H}_2 : \text{CO} = 2 : 1$ , dazu rund 20 % Inerte. Die normale Kontaktbelastung beträgt  $100 \text{ m}^3 \text{NTP}$  pro  $\text{m}^3$  Kontaktshüttvolumen und Stunde, die Ausbeute ohne  $\text{CH}_4$  160–180 g Reaktionsprodukte pro  $\text{Nm}^3$  inertem Synthesegas gegen theoretisch etwa  $208 \text{ g/Nm}^3$ . Nickel-Katalysatoren liefern mehr  $\text{CH}_4$ , Eisenkatalysatoren mehr olefinische und sauerstoff-haltige Kohlenwasserstoffe, doch kann diese allgemeine Reaktionsrichtung durch Zusätze, Herstellungsart, Nachbehandlung und Reaktionsführung weitgehend überdeckt werden.

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

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 Normaldruck.

<sup>2)</sup> 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 Rekrystallisationseffekt irgendwelcher aktiver Zentren oder Fehlstellen nicht verantwortlich sein kann, geht daraus hervor, daß ausgefahrene Kontakte nach einer Hydrierung bei 400° wieder voll aktiv werden<sup>3).</sup>

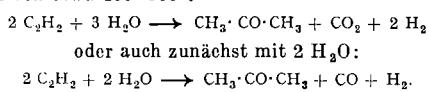
Zur Frage des Mechanismus ist wesentlich daß eine Erhöhung der Stromungsgeschwindigkeit bei entsprechender Verlängerung der Kontaktsschicht (d. h. unter Konstanthaltung der Belastung) auf den Umsatz keinen Einfluß ausübt. Das zeigt, daß der Transport im Gasraum nicht geschwindigkeitsbestimmend sein kann. Dasselbe geht auch aus dem relativ hohen Wert der Aktivierungsenergie von ca. 30 kcal hervor. Da ein Methan-Zusatz und der Kohlenwasserstoff-Gehalt des Synthesegases in den letzten Teilen der Kontaktsschicht 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 H<sub>2</sub>-Adsorption teilweise blockiert. Die adsorbierten CO-Moleküle reagieren mit dem adsorbierten Wasserstoff. Dabei liegt es wegen des Faktors [H<sub>2</sub>]<sup>2</sup> im Zähler der Geschwindigkeitsgleichung nahe, anzunehmen, daß die Reaktion CO + 2 H<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O in einem Schritt verläuft und die Geschwindigkeit bestimmt. Die CH<sub>2</sub>-Radikale schließen sich dann an der Oberfläche schrittweise zu normalen Ketten zusammen. Das überwiegende Auftreten von endständigen Doppelbindungen und  $\alpha$ -Methyl-Kohlenwasserstoffen läßt sich so deuten, daß die schrittweise aufgebauten Moleküle 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 Kontaktobерfläche haftet.

#### Aussprache:

Eucken, Göttingen: Es ist denkbar, daß eine günstig gelagerte Reihe von CH<sub>2</sub>-Radikalen an der Oberfläche unter Wasserstoff-Aufnahme an den Enden spontan zu einem Kohlenwasserstoff zusammensetzt. 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<sup>3a)</sup> könnte eine beliebige, der Molekellänge entsprechende Anzahl von CH<sub>2</sub>-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°:



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 Acetylen als Aceton gewonnen werden kann.

Bei der Bildung einer C<sub>3</sub>-Verbindung am Kontakt müssen notwendig zwei (oder drei) Acetylen-Moleküle irgendwie unter Austritt eines Kohlenstoffatoms (oder unter Spaltung) beteiligt sein. So könnte zunächst die Bildung einer C<sub>4</sub>-Verbindung angenommen werden, die dann ein C verliert, – oder aber am Kontakt müssen Acetylen-Moleküle 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  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gebaut ist. Indessen bestehen gewisse Unterschiede bezüglich der Ionenradien und des möglichen Wertigkeitswechsels der Fe-Ionen. Dem eigentlichen Spinellgitter würde Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> entsprechen, demgegenüber besitzt das  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Lücken im Gitter, ist also nicht die stabilste Modifikation. Dies deckt sich mit der praktischen Erfahrung, daß der Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontakt wegen seiner Sauerstofftension langsam nach 3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → 2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + 1/2 O<sub>2</sub> in ein echtes Spinellgitter übergeht und gleichzeitig ferromagnetischer wird, dabei seine Wirksamkeit einbüßt und dann durch eine O<sub>2</sub>-Blasperiode regeneriert werden muß. Es wurde daher auch schon versucht, durch Regelung der O<sub>2</sub>-Tension während der Reaktion die vorgenannte Umsetzung abzuschwächen oder zu verhindern. Auch Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bilden dem Spinellgitter verwandte Gitter.

Untersucht man die topochemische Möglichkeit einer chemischen Adsorption einer C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-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  $\text{C}=\text{C}$ -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 H<sub>2</sub>O-Molekel kann dann zunächst Vinylalkohol bzw. Acetaldehyd und schließlich mit einer CH<sub>2</sub>-Gruppe Aceton gebildet werden.

Die Bildung dieser CH<sub>2</sub>-Radikale läßt sich ebenfalls durch die vorgenannte Adsorptionsvorstellung und gelegentliches Auseinanderbrechen bei gerade passender Energiezufuhr erklären, wobei einerseits eine Oberflächenkarbidebildung unter H-Abgabe eintritt, an einer anderen Stelle ein H von der Oberfläche aus unter CH<sub>2</sub>-Bildung aufgenommen wird (Austauschkatalyse). Diese Methylen-Gruppen könnten u. U. auch primär mit einem

<sup>3)</sup> O. Roelen: FIAT-Review, 36, 162 [1948].

<sup>3a)</sup> BIOS-Report Nr. 447, S. 35/36 [1945].

in der Nachbarschaft adsorbierten Acetylen zu Allylen CH<sub>3</sub>—C≡CH (oder zu Allen CH<sub>2</sub>=C=CH<sub>2</sub>) reagieren, dessen Umsetzung mit Wasser wiederum Aceton liefert.

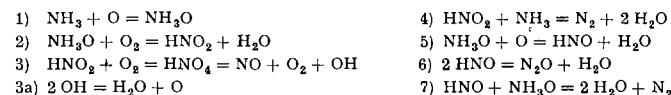
Die Aceton-Bildung erfolgt indessen ebenfalls bei Verwendung von hauptsächlich aus ZnO bestehenden Kontakten, z. B. an 75% ZnO enthaltenden Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren; auch Beryllium-Zusätze wirken ausbeutesteigernd. Es handelt sich dabei offenbar nicht um eine allgemeine Eigenschaft amphoterer Elemente, da z. B. Cd keine Reaktionsbegünstigung liefern, sondern wahrscheinlich spielt die Tendenz zur Bildung von Oberflächenkarbiden bzw. Methylen-Gruppen die maßgebende Rolle.

#### Aussprache:

Sachsse, 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, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O umgesetzt werden kann. Allerdings ist die Entstehung der Essigsäure aus Acetaldehyd und O<sub>2</sub> nicht erklärbar.

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

Von den verschiedenen Theorien der katalytischen Ammoniakoxydation (Nitroxyl-, Imid-, Hydroxylamin-Theorie) beruht die letztere auf dem Nachweis der Bildung von NH<sub>3</sub>O und HNO<sub>2</sub> an geheizten Pt-Blechstreifen im Vakuum oberhalb 900–1350°. Dagegen spricht, daß bei den Vakuumversuchen 80% des NH<sub>3</sub> zu N<sub>2</sub> 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 Fassung<sup>4)</sup> gegeben:



Die N<sub>2</sub>-Bildung bei den Vakuumversuchen erklärt Bodenstein durch überwiegende, infolge unvollständiger Belegung des Katalysators mit Sauerstoff eintretende Ammoniakzersetzung. Unter technischen Verhältnissen sollte diese fortfallen, außer dem HNO<sub>2</sub> durch Oxydation zu HNO, der Verlustreaktion<sup>4)</sup> entzogen werden.

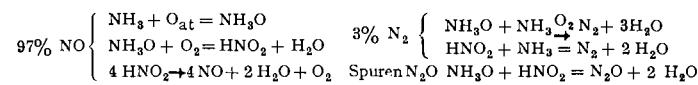
Zur Überprüfung dieser Auffassung werden auch technische Erfahrungen herangezogen. Es zeigt sich, daß keine schädigenden Reaktionen im Gasraum zwischen den Pt-Netzen verlaufen. Die Entstehung des auch im technischen Betrieb zu 2–3% gebildeten N<sub>2</sub> ist danach auf die „gefährliche Frischgasseite“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

Die verstärkte Bildung von N<sub>2</sub> im Vakuum erklärt sich daraus, daß die relativen Flächen der gefährlichen Frischgasseiten im Verhältnis F<sub>techn.</sub>: F<sub>Vakuum</sub> = 1:1500 stehen. Demnach tritt auch im Vakuum bei O<sub>2</sub>:NH<sub>3</sub> = 2:1 weder erhebliche NH<sub>3</sub>-Zersetzung noch O<sub>2</sub>-Mangel am Katalysator ein. Tatsächlich verbrennen der Wasserstoff vollständig. Da sich trotz dieser Anwesenheit von O<sub>2</sub> am Katalysator HNO<sub>3</sub> 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 HNO<sub>2</sub> mit O<sub>2</sub> zu HNO<sub>4</sub>. Die NO-Bildung erfolgt vielmehr ohne spezifische Mitwirkung von O<sub>2</sub> durch Zersetzung der salpetrigen Säure.

Für die N<sub>2</sub>-Bildung muß die von Bodenstein nach Versuchen bei 400° ausgeschlossene Reaktion von NH<sub>3</sub>O mit NH<sub>3</sub> 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 N<sub>2</sub>-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 Temperaturen<sup>5)</sup> eine Rolle spielen, ist für die Spuren N<sub>2</sub>O, die technisch vorliegen, eine neue Reaktion zugrunde zu legen, nämlich die bekanntlich schnell zu N<sub>2</sub>O verlaufende Einwirkung von HNO<sub>2</sub> auf NH<sub>3</sub>O. 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 NH<sub>3</sub> und CH<sub>4</sub> ist diese sicher nicht an HNO bzw. oxydische Zwischenstufen gebunden, sondern kann auch in Abwesenheit von O<sub>2</sub> und dann sogar vollständiger bewirkt werden.

#### Aussprache:

Vortr.: Die Schritte bis zum HNO<sub>2</sub> gehen sicher am Kontakt vor sich, weitere Reaktionen dann unter Lösung vom Kontakt. Unter technischen Bedingungen erfolgt der Übergang NH<sub>3</sub>O → HNO<sub>2</sub> → NO in einem Zuge NH<sub>3</sub>O und HNO<sub>2</sub> sind als Zwischenstufen experimentell nachgewiesen.

BARTHOLOMÉ, Oppau: Katalytische Erscheinungen an Aerosolen.

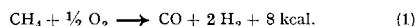
Gegenüber den in USA als „fluidized catalysts“ benutzten Aerosolen mit Teilchendurchmessern von 10 bis 100  $\mu$ , die keine wesentlichen Unterschiede des chemischen Verhaltens gegen grobstückige Kontakte aufweisen, zeigen Kontakte mit einem Teilchendurchmesser unterhalb einiger  $\mu$  Besonderheiten.

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

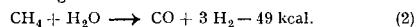
<sup>4)</sup> Vgl. R. Schwarz, FIAT-Berichte, Anorg. Chemie, Teil I, S. 203 u. 204 [1948].

<sup>5)</sup> Vgl. Krauss u. Neuhäus, Ztschr. physik. Chem., 50, 323 [1941].

in einer Brennkammer, die waagerecht und tangential in den Kopf eines Schachtofens einmündet, Methan mit Sauerstoff bei 1100 bis 1200° verbrannt:



Die restlichen dabei nicht umgesetzten 5% Methan werden in der unteren Hälfte des Schachtofens mit Wasserdampf an einem MgO, Ni-Kontakt bei 800 bis 900° C umgesetzt:



Oberhalb 550° wird Methan gegenüber graphitischem Kohlenstoff und freiem Wasserstoff thermodynamisch instabil. Tatsächlich erfolgt im technischen Betriebe in der Flamme merkliche Rußbildung.

Der Ruß gelangt mit dem Gasstrom in den zweiten Teil des Ofens, wo er mit Wasserdampf reagieren sollte, da oberhalb 700° Kohlenstoff und Wasserdampf gegenüber  $\text{CO} + \text{H}_2$  instabil sind. Die damit zu erwartende Rußverzehrung tritt aber in der etwa 1 sec betragenden Verweilzeit wegen der zu geringen Reaktionsgeschwindigkeit nicht ein.

Dem Gasstrom entnommene Proben enthielten Rußteilchen mit einem Durchmesser von der Sichtbarkeitsgrenze bis zu etwa 2  $\mu$ , mit einem Häufigkeitsmaximum bei etwa 1  $\mu$ .

Nach Betriebsperioden von einigen Wochen verstopfte sich der Kontakt schließlich mit Ruß. Anschließende Untersuchung ergab, daß die oberen Schichten an Nickel verarmt waren. Durch Versuche mit Nickelstäben, in deren Schatten diese Verarmung später nicht mehr eintrat,

konnte dann sicher nachgewiesen werden, daß der über dem Kontakt bei Temperaturen um 900° herrschende Nickel-Dampfdruck die Verzehrung der Kohleteilchen maßgebend katalytisch beschleunigt.

Weitere Versuche erwiesen den Verlauf der Reaktion auch ohne Anwesenheit von Magnesiumoxyd. Danach wurde schließlich durch zerstäubendes Einblasen von Nickelsalz-Lösung in die Flamme durch die Zentraldüse ein einwandfreies Arbeiten der Anlage erreicht.

Diese Wirkung des Nickel-Dampfes kann nicht auf Dreierstößen beruhen, da die Reaktionszeit dafür zu kurz ist. Vielmehr muß angenommen werden, daß Ni-Dampf von den Rußteilchen adsorbiert wird und so fixiert die Reaktion mit Wasserdampf vermittelt.

Versuche mit anderen eingespritzten Lösungen zeigten eine noch bessere katalytische Wirkung der Erdalkalioxyde. Deren kleiner Dampfdruck zwingt zu der Annahme einer kolloiden Verteilung des Katalysators im Gasstrom. Die Teilchengröße wird auf 1 bis 0,1  $\mu$  geschätzt.

Dieses Verhalten kann entweder durch die Annahme einer Aufladung und damit gehemmter Koagulation der Kohleteilchen durch von den Erdalkalioxyden abgegebene Glühelektronen oder nach einer zweiten Hypothese durch Fixierung der C-Teilchen auf dem Erdalkalicaerosol und dadurch verringerte Koagulation der Kohleteilchen erklärt werden.

Aussprache:

Vortr.: Die Rußbildung beginnt bereits vor Eintritt der vorgewärmten Gase in die Flammenzone durch deren Wärmestrahlung. Wicke, Göttingen: Vielleicht führen Glimmentladungsversuche nach Art der Gasreinigungsverfahren zu weiteren Aufschlüssen.

B.-H. [VB 105]

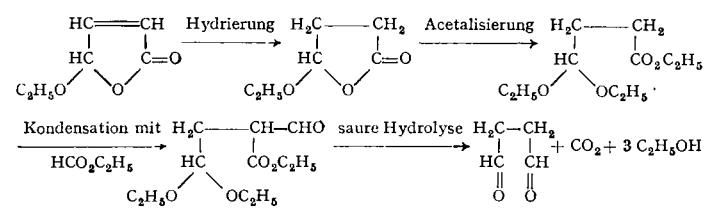
## Göttinger Chemische Gesellschaft

### 266. Sitzung am 11. Dezember 1948

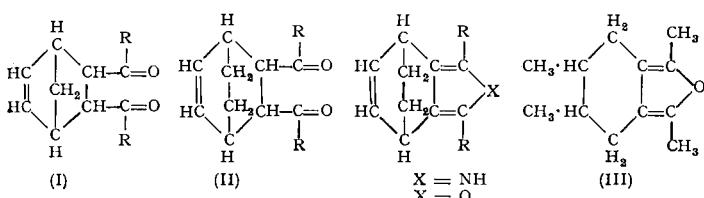
G. O. SCHENCK, Heidelberg: Über photochemische Reaktionen mit  $\text{O}_2$  in Gegenwart und in Abwesenheit von Sensibilisatoren.

Vortr. berichtet eingehend über die von ihm untersuchten photochemischen Reaktionen mit  $\text{O}_2$  bei Furanen, Dienen und Monoolefinen<sup>1)</sup> und deren präparative Verwendung.

Die durch photosensibilisierte Autoxydation von Furfurol bequem zugängliche Maleinaldehydsäure (cis- $\beta$ -Formylacrylsäure) bietet durch ihre drei funktionellen Gruppen besonderen Anreiz zu Versuchen: Hydrierung führt je nach den Bedingungen zu Succinaldehydsäure oder Butyrolakton, durch Diensynthese werden hydrierte Phthalaldehydsäuren zugänglich, Kondensation der Aldehyd-Gruppe mit Malonsäure ergibt Muconäure. Durch sterische Umlagerung entsteht die Fumaraldehydsäure, die das für die Oxo-Verbindung charakteristische UV-Absorptionspektrum aufweist. Im Gegensatz hierzu liegt die Maleinaldehydsäure auch in wässriger Lösung ausschließlich als Pseudoform vor; ihr Absorptionspektrum entspricht dem des Maleinaldehydsäure-pseudoesters und dem des Maleinaldehydsäure-pseudochlorids. Alle drei theoretisch möglichen Methylester der  $\beta$ -Formylacrylsäure wurden dargestellt und verglichen. Maleinaldehydsäure-pseudomethylester und Fumaraldehydsäure-methylester sind stabil, dagegen wird der echte Maleinaldehydsäure-methylester durch eine Spur Jod alsbald in Fumaraldehydsäure-methylester umgelagert. In folgenden Stufen wurde der Succindialdehyd dargestellt:



Die photochemisch induzierte Autoxydation des 2,5-Dimethylfurans eignet sich am besten für die Darstellung des  $\alpha$ ,  $\beta$ -Diacetyläthylens. Die hieraus durch Diensynthese bequem zugänglichen hydrierten trans- $\alpha$ -Diacetyl-benzole führen durch Pyrrol- und Furan-Ringschluß in die Isoindol- und Isobenzofuran-Reihe. Überraschenderweise gelingen Pyrrol- und Furan-Ringschluß nicht bei Diketonen vom Typ I, was auf die besondere Ringspannung im System des Bicyclo-heptens-(1,2,2) zurückgeführt wird, da diese Ringschlüsse beim Typ II bereits wieder möglich sind. Die hydrierten Isobenzofurane, z. B. III sind intensiv blauviolettfarbende Flüssigkeiten, deren Fluoreszenzfähigkeit durch Addition von Maleinsäureanhydrid verschwindet. Das farblose Maleinsäure-Addukt von III wird beim Erwärmen unterhalb des Schmelzpunktes gelb und fluoreszierend, Farbe und Fluoreszenzfähigkeit verschwinden beim Abkühlen wieder. Die Versuche zeigten, daß unter besonderen Verhältnissen bereits ein System von nur 2 konjugierten Doppelbindungen zur Fluoreszenz oder Phosphoreszenz im Sichtbaren befähigt sein kann, und daß ein naher Zusammenhang zwischen Fluoreszenz bzw. (aus reaktionskinetischen Gründen) eher Phosphoreszenz und der beobachteten photochemischen Reaktionsbereitschaft der Furane besteht.

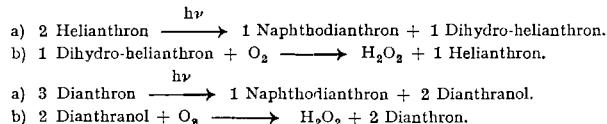


<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 60, 244 [1948]; 61, 323 [1949].

H. BROCKMANN, Göttingen: Über die photochemische Cyclisierung des Dianthrone und Helianthrone zum ms-Naphthodianthon.

Bei der aeroben photochemischen Dehydrierung des Dianthrone und Helianthrone in Pyridin-Lösung zum ms-Naphthodianthon wird der abgespaltene Wasserstoff vom Luftsauerstoff unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd aufgenommen. Helianthon verbraucht dabei 1 Mol, Dianthon 2 Mol Sauerstoff. In beiden Fällen ist die Naphthodianthon-Ausbeute fast quantitativ. Erfolgt die Belichtung des Helianthrone unter Luftabschluß, so färbt sich die Reaktionslösung infolge Bildung von 10,10'-Dihydrohelianthon tiefblau und die Ausbeute an Naphthodianthon beträgt nur die Hälfte von der bei Luftzutritt erhaltenen. Bei der anaeroben Belichtung des Dianthrone bilden sich aus 3 Mol Dianthon 2 Mol Dianthralon und 1 Mol Naphthodianthon. In beiden Fällen findet also bei Abwesenheit von Sauerstoff Disproportionierung statt.

Belichtet man Dianthon in Acetanhydrid unter Durchleiten von Sauerstoff, so bildet sich 0,4 Mol Naphthodianthon und 0,6 Mol Diacetyl-dianthralon. Dadurch ist gezeigt, daß beim Dianthon auch bei Belichtung unter Sauerstoff zunächst eine Disproportionierung eintritt, bei der eine Moleköl Dianthon von anderen Molekülen Dianthon zu Naphthodianthon dehydriert wird. Die beiden dehydrierenden Moleküle gehen dabei in Dianthralon über. In Acetanhydrid wird das Dianthralon durch Acetylierung abgefangen, während es in Pyridin und Eisessig durch Sauerstoff zum Naphthodianthon dehydriert wird. Beim Helianthon ist der Reaktionsverlauf unter Sauerstoff analog.



Die Quantenausbeute der Photoreaktion beträgt bei beiden Chinonen für die Erzeugung einer C-C-Bindung 0,04.

Bei Belichtung in Nitrobenzol entsteht aus Dianthon und Helianthon auch bei Abschluß von Sauerstoff fast quantitativ Naphthodianthon, weil hier das Nitrobenzol als Acceptor wirkt. In gleicher Weise können Chinone und Eisen(III)-chlorid den beim Ringschluß abgespaltenen Wasserstoff aufnehmen.

In Anilin zeigen Dianthon und Helianthon im Gegensatz zu anderen Lösungsmitteln keine Fluoreszenz und dementsprechend tritt bei Belichtung keine Bildung von Naphthodianthon ein. Zusatz fluoreszenzlösender Stoffe zur Pyridin-Lösung hemmt die Photoreaktion in dem gleichen Maße wie die Fluoreszenz gelöscht wird.

### 267. Sitzung am 22. Januar 1949.

R. HUISGEN, München: Beiträge zum Radikalzerfall aromatischer Diazoverbindungen<sup>2)</sup>. (Unter Mitarbeit von G. Horeld und G. Sorge).

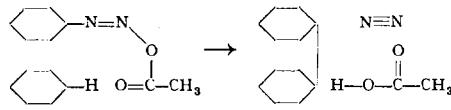
Seit Bamberger ist die Phenyllierung aromatischer Verbindungen mit labilen Diazoverbindungen bekannt. Nach Hey und Waters ist der Mechanismus radikalisch, eingeleitet durch die Homolyse der kovalenten Diazoverbindung nach:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{N-X} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot + \text{N}_2 + \text{X}\cdot$ . Als Beweise werden angeführt: Der Zerfall der Nitroso-acyl-arylamine  $\text{Ar-N(NO)-CO-R}$ , in der tautomeren Form des Diazoesters  $\text{Ar-N=N-O-CO-R}$  reagierend, folgt dem Geschwindigkeitsgesetz der ersten Ordnung; die Geschwindigkeitskonstante ist weitgehend unabhängig vom Lösungsmittel. Die Ionisation von Metallen in Zerfallslösungen von Nitrosoacetanilid oder Benzol-diazoniumchlorid ist nach Waters eine Leistung der freien Radikale  $\text{CH}_3\text{COO}\cdot$  und  $\text{Cl}\cdot$ .

Dieser Interpretation stehen theoretische Bedenken entgegen. Beim Zerfall des Nitrosoacetanilids im aromatischen Lösungsmittel müßten die freien Acetoxy-Radikale, den Untersuchungen Fiesers entsprechend, acetoxylierend oder methylierend auf das Lösungsmittel einwirken; solche Produkte sind jedoch nicht zu fassen; ca. 95% des Acetoxyls erscheint als Essigsäure. Das Fehlen der Produkte einer primären Radikalrekonkination

<sup>2)</sup> Vgl. Liebigs Ann. Chem. 562, 137 [1949].

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 daher die Erwartungen für eine über freie Radikale verlaufende Reaktion.

Der Bevorzugung der o- und p-Stellung bei der Phenyllierung 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 Phenyllierung wohl über einen resonanzstabilisierten Übergangszustand hinweg abspielt:

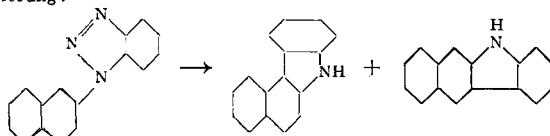


Die Argumente von Hey und Waters für den Mechanismus über freie Radikale werden entkräftet:

Die Nitroso-acylarylamine geben die Farbreaktion der Diazoverbindungen. Die Farbstoffkupplung läuft der Radikal-phenyllierung 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 Radikalphenyllierung (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 Metale in der Lage sind, in den Lösungen der Diazoverbindungen aktiv den Zerfall auszulösen nach dem Schema  $C_6H_5-N=N-X + e(Zn) \rightarrow C_6H_5 + N_2 + X^+ + Zn^+$ . Die Entstehung von Radikal + Ion statt zweier energiereicher Radikale (bei der echten Homolyse) bedeutet Verminderung der Dissoziationsarbeit.

Bei 2-substituierten Naphthalin-Abkömmlingen stellt nur 1 eine vollwertige o-Position bei Substitutionsreaktionen dar. Radikalphenyllierungen 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-Phenyllierung 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 Lipoactinochrome  $\alpha$  und  $\beta$  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 berichtet<sup>3)</sup>. 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.

Möglichlicherweise ergibt sich hier eine Beziehung zu den polyploidisierenden Wirkung des Acenaphthens bei Pflanzen. Nach der Besprechung der synthetischen Arbeiten auf dem Gebiete der Acridine, Purine und Pterine, der Synthesen von  $\alpha$ -Phenyl-zimtsäurenitrilen wird auf deren spezielle Mitose-

<sup>3)</sup> 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 Calciumkomplexe 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 Achterringen.

Es wurde versucht, die Strukturen von zwei verschiedenen Cyclooctenen und zwei verschiedenen Cyclooctadienen-1,5, die von K. Ziegler und H. Wilms<sup>4)</sup> dargestellt worden waren, mit Hilfe ihrer Raman-Spektren aufzuklären. Auf Grund der Gesetzmäßigkeiten der Raman-Spektren von Olefinen<sup>5)</sup> konnten ein Cycloocten und ein Cyclooctadien mit Sicherheit als cis-Verbindungen identifiziert werden. Dagegen mußte bei den beiden anderen Achterringen wegen ihres abnormalen spektralen Verhaltens eine normale cis- und auch trans-Anordnung ausgeschlossen werden. Beim zweiten instabilen Cyclooctadien konnte aus dem Spektrum (Doppelbindungsline bei  $1622 \text{ cm}^{-1}$ ) auf starke Ringspannung geschlossen werden. Da diese beiden abnormalen 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 Cyclooctadien liegen zwei trans-Konfigurationen vor.

–Fe.

[VB 99]

## Physikalisches Institut der Universität Marburg

### Kolloquium am 18. Juli 1949

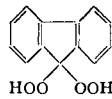
H. KOPFERMANN, Göttingen: Magische Zahlen und Kernstruktur.

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  $\alpha$ -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  $^6O$ -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  $^{126}Pb$ , das sich durch besonders energiereichen  $\alpha$ -Zerfall aus dem  $^{232}Th$  (  $^{232}Po$  ) 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 Energierichterfolge als im Fall der Elektronenhülle. Nun haben alle Kern-Teilchen 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 „Schenale“. Dieses Modell gibt überdies noch eine ganze Anzahl aus der Kernphysik bekannter Tatsachen wieder. Außerdem ergab sich eine gute Prüfungsmöglichkeit obiger Vorstellungen bei den

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

<sup>5)</sup> J. Goubeau und Mitarb., Beihet Nr. 56 zu den Ztschr. d. GDCh; Verlag Chemie, Berlin und Weinheim, 1948; vgl. diese Ztschr. 59, 87 [1947].

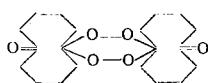




Auch das von W. Hückel dargestellte Produkt der Ozonisierung von 9,10-Oktalin



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 Lau' einiger weniger (*Solanaceen*) als Nahrung an. Es wurde gezeigt, daß Pressäfte 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 Lockwirkung. Formaldehyd, Propionaldehyd und Aceton sind unwirksam. Die Wildkartoffel *Solanum chacoense*, die nicht befressen wird, enthält keiner Aldehyd; nach Infiltration mit Wirkstoff-Lösung werden auch ihre Plätter 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:  $p + \Sigma^* vq = 0$ .  $v$  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 einzutragen sind.

<sup>a)</sup> 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 Benzosäure 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 „Spektren zweiatomiger Moleküle“, „Magnetismus“, „Rotatory Power“, — Mit Widerstandsthermometern sollen auf  $1/1000$  Grad genau von Rossini und Wickers 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 réactifs pour l'analyse minérale“, von Cl. Duvau herausgegeben, der die zwischen 1937 und 1947 entwickelten neuen Reaktanden 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 Unificées 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  $\text{NH}_3$ -Molekül 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  $10^8$  bis  $10^{10}$  erwarten lassen. Außer der Verwendung

setzen sind. Aus  $F = MRT (p + \Sigma^* vq)^7$  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. Vorr. versteht darunter den Anteil  $\alpha$  eines reagierenden Stoffes, welcher umgesetzt wird. Zwischen  $\alpha$  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 Teilvergänge darstellen kann, welche als Lösungsvorgänge und Fallungen (bzw. Entbindung von Gasen), Komplexeaktionen, Protonen-Übertragungen (Säure-Base-Reaktionen) und Elektronenübergänge (Oxidationen und Reduktionen) zu kennzeichnen sind. Besonders vorteilhaft erweist sich, daß der Gleichgewichts-Exponent einer Reaktionskombination einfach die Summe der Gleichgewichts-Exponenten der Teilvergänge 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  $\text{Red} \rightleftharpoons n e + \text{Ox}$  ist.  $p_R$  hat die Bedeutung des Gleichgewichts-Exponenten für die Elektronenübertragung an das Wasserstoff-Ion:  $\text{Red} + n \text{H}^+ \rightarrow \text{Ox} + \frac{n}{2} \text{H}_2$ . 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:

$(\text{HgS})$	$\rightarrow \text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$p = 52,4$ Lösung
$\text{Hg}^{2+}$	$+ 2 e \rightarrow (\text{Hg})$	$-29,4$ Reduktion
	$(\text{Zn}) \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 e$	$-26,4$ Oxydation
$\text{S}^{2-}$	$+ \text{OH}_3^+ \rightarrow \text{SH}^- + \text{OH}_2$	$-14,9$ Protonen-
$\text{SH}^-$	$+ \text{OH}_3^+ \rightarrow \text{SH}_2 + \text{OH}_2$	$-6,9$ Übergänge
	$\text{SH}_2 \rightarrow (\text{SH}_3)$	$-1,0$ Gasenbindung
$(\text{HgS}) + (\text{Zn}) + 2 \text{OH}_3^+$	$\rightarrow (\text{Hg}) + \text{Zn}^{2+} + (\text{H}_2\text{S}) + 2 \text{H}_2\text{O}$	$p = -26,2$ $K = 6,10^{-26,2}$

(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:  $p + 2 p_H - q_{\text{Zn}}^{2+} - r_{\text{H}_2\text{S}} = 0$  ( $q_{\text{OH}_3^+} = p_H$ ). — S. [VB 102]

<sup>a)</sup> 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 Moleküle liegen müssen. (Chem. Trade J. 124, 298 [1949]). — W. (582)

Bleiselenid-Photozellschichten haben C. I. Milner und B. N. Watt 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 allgemein etwa 1 h dauert. Anschließend wird die Schicht teilweise Oxydation durch 15 min langes Erhitzen auf  $300^\circ$  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  $\text{CaCO}_3/\text{CaO}$ -Gemisch (2,9 g + 0,56 g) 30 min bei  $1200^\circ$  in einem Platin-Rhodium-Rohr gesintert. Die flüchtigen Chloride, hauptsächlich Alkalichloride und maximal 5–20 mg  $\text{CaO}$  und Spuren anderer Elemente, werden in einer Pyrex-Vorlage aufgefangen, in verdünnter  $\text{HCl}$  gelöst und einer der üblichen Analysenmethoden 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. (557)

Die chromatographische Trennung von Platinmetallen haben G. M. Schwab und A. N. Ghosh weiter ausgebaut<sup>1)</sup>. 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 Altera 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)

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