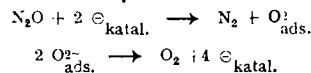


1 cm³/sec. Temp. 150–250 °C) ergibt sich nach Versuchen von Winkler ein Maximum bei einer Schiffchenlänge von etwa 9 cm, wobei dieser Wert bedeutend höher liegt als eine Sättigung des Gases an Arsenik-Dämpfen entsprechen würde.

R. SUHRMANN, Braunschweig: *Methoden zur Untersuchung des Adsorptionszustandes von Fremdmolekülen an leitenden Oberflächen.*

Bei der heterogenen Katalyse wird mindestens eine Molekülart durch die Adsorption an der Oberfläche des Katalysators aktiviert, d. h. so verändert, daß die Aktivierungsenergie der Reaktion gegenüber der in homogener Phase eine Erniedrigung erfährt. Die Untersuchung des Adsorptionszustandes von Fremdmolekülen an Oberflächen ist daher von besonderer Bedeutung für die Erforschung der Kontaktkatalyse.

Für die Ermittlung der Verteilung der adsorbierten Molekülen an der Oberfläche elektrisch leitender Stoffe und ihrer Veränderung durch die Adsorption sind die Elektronenemissions-Eigenschaften des Adsorbens besonders aufschlußreich, denn sie selbst werden in hohem Maße durch wenige adsorbierte Moleküle charakteristisch beeinflußt. Um dies zu zeigen, wird zunächst die Veränderung der Elektronenaustrittsarbeit des Adsorbens durch adsorbierte Moleküle, besprochen, aus der sich die Möglichkeit ergibt, die Besetzungsichte mit Fremdmolekülen und die verschiedenen dichten Verteilung auf verschiedenen Kristallflächen desselben Stoffes zu ermitteln. Die Veränderung der adsorbierten Moleküle und die hierdurch bedingte Erniedrigung der Aktivierungsenergie wird am N₂O-Zerfall an Platin- bzw. Goldkatalysatoren in Zusammenhang mit ihrer Elektronenaffinität und deren Veränderung durch adsorbierte N₂O-Moleküle behandelt. Für den N₂O-Zerfall ergibt sich hieraus der Mechanismus:



($e^-_{\text{katal.}}$ = Elektron des Katalysators) (vgl. hierzu auch die Untersuchungen von C. Wagner über den N₂O-Zerfall an Zinkoxyd, *J. Chem. Physics* 18, 69 [1950]). Schließlich wird die Bestimmung von Oberflächenmolekülen durch Ermittlung der spektralen Elektronenemissionskurve an folgendem Beispiel gezeigt: Benzol reagiert nicht mit einer reinen Kaliumoberfläche. Wird jedoch durch Benzol-Dampf in Gegenwart von Kalium eine Glimmentladung geschickt, so zeigt die spektrale Elektronenemissionskurve der Kaliumoberfläche das Emissionsmaximum der Kalium-Diphenyl-Additionsverbindung. Bei der Glimmentladung sind also Phenyl-Radikale entstanden, die sich an der Kalium-Oberfläche zur Diphenyl-Additionsverbindung vereinigten. Der entstandene Wasserstoff macht sich durch die Veränderung der Strom-Spannungskarakteristik bemerkbar.

A. SCHNEIDER, Göttingen: *Über eine Oberflächenreaktion von Aluminiummonofluorid mit Eisen.*

Gasförmiges Aluminiummonofluorid – Bildungstemperatur 850–980 °C – reagiert zwischen 750 und 1000 °C an Eisenoberflächen unter Disproportionierung (3 AlF – 2 Al + AlF₃), wobei Aluminium leicht in Eisen eindiffundiert. Die auf solche Art gebildeten Diffusionsschichten werden mit Hilfe von Mikrohärtemessungen untersucht und der Einfluß der Bildungstemperatur des AlF sowie der Temperatur der Oberflächenreaktion auf die Ausbildung der Schichten bestimmt. Bei mittleren Reaktionstemperaturen werden glatte Oberflächen mit erheblicher Härte (700 kg/mm²) erzeugt, die außerdem einen bemerkenswerten Korrosionswiderstand aufweisen. Diese Eigenschaften lassen sich im wesentlichen auf die Bildung einer an der Grenze Gas-Metall liegenden Diffusionszone zurückführen, die der geordneten Phase Fe₃Al entspricht. Das Verfahren ist grundsätzlich übertragbar auf analoge Reaktionen zwischen Metalloberflächen mit flüchtigen, endothermen Verbindungen (AlCl, SiO u.a.).

H. BORCHERT, Clausthal: *Zur Geochemie des Kohlenstoffs¹⁸.*

Der „kleine Kreislauf“ des Kohlenstoffs: Atmosphäre – Assimilation – Atmung – Verwesung – Atmosphäre wurde nach Zahlen von W. Noddack u. a. in einem Diagramm von K. Kalle quantitativ dargestellt. Der „große Kreislauf“ des Kohlenstoffs in der Lithosphäre erforderte dagegen wesentliche Korrekturen.

V. M. Goldschmidt berechnete den Stoffumsatz je cm² Erdoberfläche im Laufe der Erdgeschichte. Die Überprüfung durch C. W. Correns läßt die Folgerung zu, daß 190 kg Eruptivgesteine in 184 kg Tonschiefer, 27 kg Sandstein, 13,6 kg Kalk und 5,4 kg Dolomit zerfallen sind. Das entspricht je cm² Erdoberfläche einem Schichtstoß von 700 + 100 m Tonschiefern und Sandsteinen sowie 50 + 20 m Kalken und Dolomiten. Für die „10-Meilen-Erdkruste“ (~ 16 km) rechnete man mit Anteilen von 5% Sedimenten und 95% Eruptiva, wobei die „kristallinen Schiefer“ zu den Eruptivgesteinen gezählt wurden. Der tatsächliche Aufbau wurde in Grenzwerte einzufangen versucht mit Mittelwerten entspr. einer Beteiligung von 0,870 km Sedimenten, 7 km kristallinen Schiefern, 7 km sauren palingenen Eruptivgesteinen und 1,13 km Basalten und deren Differentien. Als kohlige und bituminöse Substanz sind in den Sedimenten 633 g C je cm² Erdoberfläche fixiert, wovon etwa 1 g/cm² ~ 5 Billionen t als Kohle und Erdöl gewinnbar ist. Der Anteil des Carbonatkohlenstoffs, einschließlich des Kalkgehalts toniger und sandiger Sedimente ist im Mittel 2340 g. Berücksichtigend, daß der Kohlenstoffkreislauf erst im Laufe der Erdgeschichte seine heutige Intensität erreicht hat, enthielten 7 km kristalline Schiefer ursprünglich 8000 g/cm² Kohlenstoff.

¹⁸⁾ Erscheint ausführlich mit eingehender Begründung der gegebenen Zahlen voraussichtlich in der *Geochimica Acta*.

Der heutige Mittelwert dürfte mit 1960 g angesetzt werden können. Die mengenmäßig ausschlaggebende Mobilisation des Kohlenstoffs in Form von CO₂ tritt beim Übergang von epizonalen kristallinen Schiefern (Kalkschiefer und Kalkphyllite) in Gesteine der Mesozone bei stärkerer Erhöhung von Temperaturen und Drucken ein. Jährlich werden durch solche Prozesse der Regionalmetamorphose 6,04 γ aus der Lithosphäre wieder in die Atmosphäre zurückgesandt. Hinzu kommen 0,16 γ, die durch Kontaktmetasomatose wieder befreit werden. Bei Wiederaufschmelzungsprozessen werden 1,4 γ aus Vulkanen ausgestoßen oder erreichen die Erdoberfläche als Mofetten und Kohlensäuerlinge, während in 7 km sauren Eruptivgesteinen 567 g C zurückbleiben. 1,13 km juvenile basaltische Eruptiva enthalten durchschnittlich 33 g C, während im Rahmen von basaltischem Vulkanismus jährlich 0,1 γ C je cm² Erdoberfläche in die Atmosphäre ausgehaucht werden.

Für ursprüngliche C-Gehalte auch der tieferen Erdkruste sprechen die Diamantvorkommen in den Kimberlit-Schlotten Südafrikas und Bestimmungen von W. Noddack mit Durchschnittsgehalten der Steinmeteoreten von 0,039% C und der Eisenmeteoreten mit 0,034% C.

Im „großen Kreislauf“ werden aus der Lithosphäre jährlich 7,7 γ mobilisiert. Die Bindung von C in der Gesteinshülle beträgt 1,3 γ als kohlige und bituminöse Substanz. Vorherrschend ist der Anteil von Carbonatkohlenstoff; nach V. M. Goldschmidt gegenwärtig 30 γ. Bezoogen auf den Durchschnitt von 10⁹ Jahren, auf den auch die oben gegebenen Zahlen umgerechnet sind, ergibt die Bindung als Carbonat einen Anteil von 7,5 γ je cm² Erdoberfläche.

Die wichtigste Kohlenstoff-Bindung der Lithosphäre vollzieht sich als Kalkausscheidung in warmen Flachmeeren.

Der „kleine Kreislauf“ des Kohlenstoffs mit 8530 γ Umsatz, ebenso wie der „große Kreislauf“ mit rd. 8,3 γ erscheinen in sich bemerkenswert ausgewogen. Gestört werden die geochemischen Prozesse „momentan“ durch die Industrialisierung, die etwa 350 γ bei der Verbrennung von Kohle und Erdöl und rd. 2 γ bei der Zementfabrikation wieder in die Atmosphäre schiebt. Die Pflanzenassimilation dürfte diesen Überschuß leicht bewältigen können, zumal der Gesamt-CO₂-Gehalt der Atmosphäre – auch im Austausch mit der marinen Kohlensäure – beachtlich konstant zu sein scheint.

Aus der fortschreitenden Bindung von Kohlenstoff in der Lithosphäre hat W. Noddack gefolgt, daß das organische Leben nur noch etwa 250 Millionen Jahre in der jetzigen Intensität weitergehen könnte. Dabei ist aber der „große Kreislauf“ und seine Intensivierung nicht berücksichtigt. Tatsächlich erscheint das Leben auf Milliarden Jahre nicht durch CO₂-Mangel bedroht, so lange nicht, als der „große Kreislauf“ in der Lithosphäre in Betrieb bleibt. Es spricht aber alles eher für eine verstärkte „Atmung der Erdkruste“ (Erdbeben und Vulkanismus, Relief von Tiefseerinnen und Hochgebirgen usw.). – Auch in der Perspektive geologischer Zeiten liegt die größte Gefahr der Lebensbedrohung im Menschen selber.

[VB 274]

275. Sitzung des GDCh-Ortsverbandes Göttingen

am 7. Februar 1951

A. LÜTTINGHAUS, Heidelberg: *Zum Chemismus der Alkalikatalyse in der organischen Chemie.*

An Hand von 5 alkaliorganischen Modellreaktionen (Addition, Protontausch [„Metallierung“], Aufbau durch Spaltung, Dehydrierung, Isomerisierung) läßt sich der Chemismus zahlreicher durch Alkali oder alkaliartige Stoffe katalysierter Auf- und Abbaureaktionen übersichtlich deuten und systematisieren. Metallierungsreaktionen mittels Alkalialkyl gestatten einen wesentlich empfindlicheren Nachweis von polarisierbarem H als Austausch mit schwerem Wasser oder Diazomethan und ermöglichen die Aufstellung einer umfassenden „Säurerreihe“, mit Methan als schwätestem Glied beginnend. Beim Studium der protonenlockernd wirkenden Gruppen fällt auf, daß S ziemlich allgemein stärker wirkt als O (Diglykolsäure-Thiodiglykolsäure, Diphenylenoxyd-Diphenylenulfid, Hydantoin-Thiohydantoin); die große biochemische Bedeutung dieses Effektes wurde kürzlich von F. Lynen¹⁾ erkannt.

Die einheitliche Deutung der Aldol-, Perkin-, Claisen-, Knoevenagel-, Michael-, Dieckmann-, Ziegler- und verwandter Aufbaureaktionen ist seit den Darlegungen von Arndt, Eistert u. a. bereits Lehrbuch-Gegenstand geworden. Kondensationen in der Alkalischmelze, z. B. die Indoxylschmelze, lassen sich analog deuten, insbes. die Wirkung des NaNH₂. Alkalisch katalysierte Dehydrierungen schließen den Absprung eines H-Atoms als Anion ein, wie bei der Cannizzaro-Verschiebung. Bei der Guerbet-Reaktion, wie bereits 1949²⁾ mitgeteilt, ist Dehydrierung vor-Aldol-Kondensation zwischen und Hydrierung nachgeschaltet.

Abbaureaktionen durch Alkali sind oft einfache Umkehrungen der ja Gleichgewichte darstellenden Aufbaureaktionen; Überschuß des alkal. „Katalysators“ greift meist in Richtung des Abbaus ein (Säurespaltung usw.). Die bei der Varrentrappischen Reaktion (Übergang von Oleat in Palmitat und Acetat) eintretende Verlagerung der Doppelbindung ist durch Modellversuche an Dodecen geklärt³⁾, die ergeben, daß auch einfache Olefine durch Alkyl-Na in Allyl-Stellung „metalliert“ werden; da die entstehende Na-Verbindung Allyl-Synonie in ihrem Anion zeigt, wird bei der Hydrolyse die Doppelbindung teilweise verschoben.

G. [VB 276]

¹⁾ Diese Ztschr. 63, 47 [1951].

²⁾ Dissert. A. Schäffler, Halle, 1949; vgl. diese Ztschr. 62, 87 [1950]; das gleiche Ergebnis erzielten unabhängig Ch. Weizmann, E. Bergmann und M. Sulzberger, J. org. Chemistry 15, 54 [1950].

³⁾ Liebigs Ann. Chem. 557, 46 [1945].