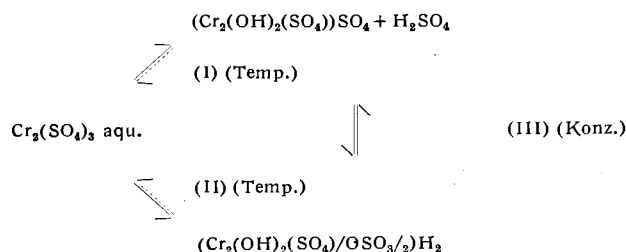


## Ergebnisse

Die Konstitutionsermittlung mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen an Chromkomplex-Ionen in ausgeruhten Chromsulfat-Lösungen ergab, daß folgende Chromkomplex-Typen miteinander im Gleichgewicht stehen können:

- $(\text{Cr}(\text{OH})_2)_2(\text{SO}_4)_3$ , einkerniges Hexaquo-chromsulfat
- $(\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4))\text{SO}_4$ , zweikerniges basisches Chromsulfat
- $(\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)/\text{OSO}_3/2)\text{H}_2$ , zweikernige Chromsulfat-säure

Zwischen ihnen bestehen folgende Gleichgewichtsverhältnisse (s. auch Bild 18):



In Chromsulfat-Lösungen können demnach die beiden Gleichgewichte (I) und (II) nebeneinander existieren, d. h. ein Gleichgewicht zwischen Hexaquo-chromsulfat und einem  $1/3$  basischen zweikernigen Salz und ein Gleichgewicht zwischen Hexaquo-chromsulfat und einer zweikernigen Chromsulfat-säure.

Beide Gleichgewichte werden mit steigender Temperatur nach rechts verschoben. Beide Gleichgewichte sind einseitig, da die auf der rechten Seite der Gleichung vorliegenden zweikernigen Verbindungen so stabil sind, daß eine rückläufige Gleichgewichtseinstellung beim Abkühlen stark gehemmt ist. Welches der Gleichgewichte vorherrschend ist, hängt von der Konzentration der Chromsulfat-Lösung ab.

In konzentrierteren Chromsulfat-Lösungen (oberhalb 0,1% Cr) liegt überwiegend das Gleichgewicht (II) vor. Verdünnt man eine Chromsulfat-Lösung dieses Konzentrationsbereiches, dann hydrolysiert von den beiden Gleichgewichtskomponenten das  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  nach Gleichung (I),

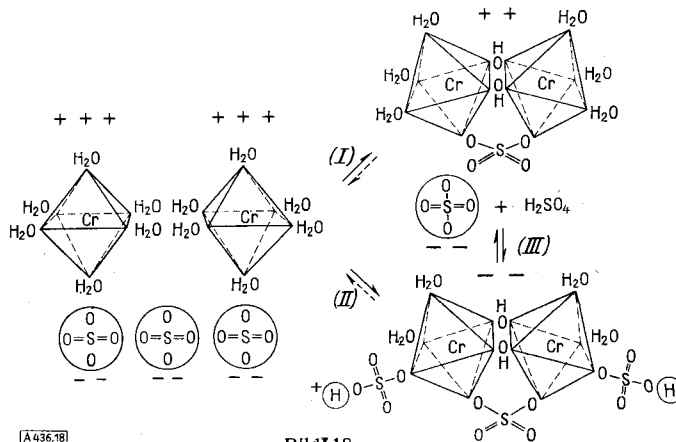


Bild 18

während das  $(\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)/\text{OSO}_3/2)\text{H}_2$  nach Gleichung (III) zerfällt. Dabei verläuft die Hydrolyse des Hexaquo-chromsalzes momentan, der Zerfall der Chromsulfat-säure dagegen langsam und erst bei hoher Verdünnung oder in konzentrierteren Lösungen oberhalb 40° C (III). In hoch verdünnten Lösungen (0,0005% Cr) liegt lediglich das Gleichgewicht (I) vor.

Das Gleichgewicht (III) ist ein echtes Gleichgewicht, das bei Konzentrationsänderungen nach beiden Seiten hin gleich schnell anspricht.

Herrn Prof. Dr. A. Küntzel danke ich für seine fördernde Unterstützung und anregenden Diskussionen, desgleichen Frä. Hildegard John für ihre wertvolle Hilfe bei den konduktometrischen Messungen.

Eingeg. am 10. April 1952

[A 436]

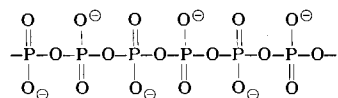
## Die Konstitution der hochkondensierten Anionen des Kurrolschen und Grahamschen Salzes<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. ERICH THILO, Berlin

Aus dem Chemischen I. Institut der Humboldt-Universität

Anschließend an unsere hier vor kurzem<sup>2)</sup> zusammengestellten Kenntnisse über die Konstitution der kondensierten Phosphate wird über neue Ergebnisse von Thilo, Schulz und Wichmann<sup>3)</sup> zur Konstitutionsermittlung des Kurrolschen und Grahamschen Salzes berichtet. Sie ergaben, daß auch die Anionen dieser Salze, genau wie die des Maddrellschen Salzes, unverzweigte lange  $(\text{PO}_4)$ -Tetraederketten sind. Die Unterschiede zwischen ihnen beruhen auf Verschiedenheit ihrer Anionengewichte und ihrer Struktur im festen Zustand.

Nachdem von Thilo und Plaetschke durch die Hydrolyse der Arsenatophosphate bewiesen war, daß das Maddrellsche Salz lange, unverzweigte Ketten aus  $\text{PO}_4$ -Tetraedern



als Anionen enthält und Bell<sup>4)</sup> gefunden hatte, daß aus dem Grahamschen Salz beim Kochen mit Wasser bis zu

etwa 40% eines mit mehrwertigen Kationen nicht fällbaren Phosphates entsteht, das er für Trimetaphosphat hielt, lag zunächst die Annahme nahe, daß das Grahamsche prinzipiell anders gebaut sein mußte als das Maddrellsche Salz. Wir haben die Versuche von Bell wiederholt und nachgewiesen, daß man aus Grahamschem Salz, wenn man für dauernde neutrale Reaktion der Lösung sorgt, bis zu 60% als Trimetaphosphat mit dem ringförmigen Anion  $(\text{P}_3\text{O}_9)^{3-}$  erhalten kann. Dasselbe gilt für das Kurrolsche Salz. Auch dies liefert beim Kochen mit Wasser bis zu 60% Trimetaphosphat. Da diese Maximalausbeuten bei 5-stündigem Kochen erhalten werden und Trimetaphosphat in derselben Zeit zu etwa 10% aufgespalten wird,

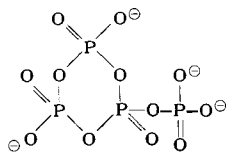
<sup>1)</sup> Aus einem Vortrag anlässlich der 500. Jubiläumssitzung der Heidelberger Chemischen Gesellschaft am 17. 5. 1952.

<sup>2)</sup> E. Thilo, diese Ztschr. 63, 508 [1951].

<sup>3)</sup> Z. anorg. allg. Chem. zum Druck.

<sup>4)</sup> Ind. Engng. Chem. 39, 136 [1947].

ergab sich als naheliegende Annahme, daß Anionen von der Art der Isometaphosphate, in denen 75% des Phosphors zum Trimetaphosphat-Ring miteinander verbunden sind,



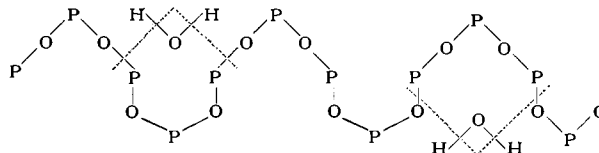
die Bauelemente dieser beiden Salze darstellen. Hiergegen spricht aber, erstens, daß die Lösungen von *Kurrolschem* und *Grahamschem* Salz neutral reagieren, was bei Vorliegen des Salzes einer Säure mit zwei sauren OH-Gruppen am gleichen P-Atom nicht möglich ist, weil zweite OH-Gruppen am gleichen Zentralatom nur schwach dissoziieren, die entsprechenden Salze also hydrolysieren und ihre Lösungen alkalisch reagieren müssen. Zweitens, daß diese Anionen niedermolekular sind. Auch ein Polymerisat dieser Isometaphosphat-Gruppen kann in *Kurrolschem* und *Grahamschem* Salz nicht vorliegen, weil solche Polymerisate nur unter Erhöhung der Koordinationszahl des Phosphors über 4 entstehen können. Solche Substanzen, für die *W. Teichert*<sup>5)</sup> einen Konstitutionsvorschlag machte, wären in neutraler wäßriger Lösung im Gegensatz zum tatsächlichen Befund aber sicher nicht beständig.

Auch eine sekundäre Bildung des Trimetaphosphates aus bei der Hydrolyse primär gebildeten niedermolekularen Polyphosphaten kommt nicht in Frage, weil es uns trotz sehr zahlreicher Versuche unter den verschiedensten Bedingungen ( $p_H$ , Temperatur, Konzentration) nicht gelungen ist, aus kettenförmigen Phosphaten mit bis zu vier  $PO_3$ -Gruppen im Anion Trimetaphosphat in wäßriger Lösung herzustellen.

Die Lösung des Problems brachten Versuche mit dem sicher aus unverzweigten Kettenmolekeln bestehenden *Maddrellschen* Salz. Auch diese in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Verbindung geht beim Kochen mit Wasser bis zu einer Ausbeute von etwa 40% in Trimetaphosphat über. Das gleiche geschieht mit Arsenato-phosphaten, in

<sup>5)</sup> Acta. Chem. Scand. 2, 414 [1948].

denen drei oder mehr  $(PO_3)$ -Gruppen direkt miteinander verbunden sind. Daraus folgt, daß sich auch aus langen unverzweigten  $PO_4$ -Tetraederketten im Ablauf der Hydrolysen ringförmige Anionen bilden können; nur müssen mindestens jeweils drei  $PO_4$ -Tetraeder direkt miteinander verbunden sein. Nimmt man an, daß derartige Ketten nicht gerade, sondern gefaltet oder spiralig aufgewunden sind und mindestens drei  $PO_3$ -Gruppen in den Falten



oder Spiralwindungen enthalten (im Formelschema sind nur die P-Atome und die sie verbindenden O-Atome angegeben), dann läßt sich verstehen, daß bei genügender Energiezufuhr und bestimmten Bedingungen des  $p_H$  auch Trimeta-Ringe bei der Hydrolyse der Kettenanionen entstehen. Ein Argument für die Richtigkeit dieser Annahme gibt vielleicht die ganz unerwartete Beobachtung, daß die Debye- und Drehaufnahmen von Einkristallen des *Maddrellschen* Salzes auf allergrößte Bauähnlichkeit zwischen dem *Maddrellschen* Salz  $(NaPO_3)_x$  und dem Wollastonit  $(CaSiO_3)_x$  hinweisen. Auf Grund von ausdrücklich als vorläufig bezeichneten Strukturuntersuchungen von *A. W. Barnik*<sup>6)</sup> enthält der Wollastonit ringförmige  $[Si_3O_9]^{6-}$ -Gruppen als Bauelement. Aber nicht ausgeschlossen ist es, daß nicht  $[Si_3O_9]^{6-}$ -Ringe, sondern  $(SiO_3)_x$ -Spiralen mit drei  $(SiO_3)$ -Gruppen pro Windung die Anionen im Wollastonit bilden.

In Bestätigung von Angaben von *B. Topley*<sup>7)</sup> fanden auch wir, daß durch Säuren in Lösung gebrachtes *Maddrellsches* Salz nach sofortiger Neutralisation der Lösungen sich von Lösungen des *Kurrolschen* Salzes nur durch etwas geringere Viskosität unterscheiden, in allen anderen Eigenschaften aber den Lösungen von *Kurrolschem* und *Grahamschem* Salz gleichen.

Eingeg. am 19. Juni 1952 [A 445]

<sup>6)</sup> Mitt. K.W.I. für Silikatforsch. No. 172 [1936].

<sup>7)</sup> Quart. Rev. 3, 345 [1949].

## Versamlungsberichte

### Deutsche Vereinigung für Geschichte der Medizin, der Naturwissenschaften und der Technik

Trier, am 2. Sept. 1951

*H. SCHIMANK*, Hamburg-Fuhlsbüttel: Zur Geschichte der antiken Atomistik.

Spärlich nur fließen die Quellen, denen wir unsere Kenntnis der antiken Atomistik entnehmen, und von *Leukipp* wissen wir kaum mehr, als daß er in seinem mégas diákosmos, der Großen Weltordnung, die Grundlagen dieses naturphilosophischen Systems niedergelegt hat. Auf diese Schrift und damit auf *Leukipp* selbst gehen auch bereits Bezeichnungen wie: Atome, große Leere, Verflechtung, Wirbel und einige andere zurück.

Etwas reichhaltiger ist die Überlieferung, die an den Namen von *Demokrit*, dem Schüler des *Leukipp* anknüpft; doch sind wir außerstande, präzise zwischen seinen eigenen Leistungen und denen seines Lehrers zu unterscheiden. Rein vermutungsweise könnte man sagen, daß vielleicht auf *Leukipp* die vorwiegend naturphilosophischen Spekulationen zurückgehen, die dann von *Demokrit* nach der kulturphilosophischen Seite hin zu einer Lehre von der Kulturentstehung und in Richtung auf ethische Maximen weiterentwickelt worden sind.

Nicht der mindeste Zweifel besteht indessen über die erkenntnisgeschichtliche Eingliederung des atomistischen Systems in die vorsokratische Philosophie. Neben der Vier-Elementenlehre des

*Empedokles* und der Homöomerienhypothese des *Anaxagoras* stellt die Atomistik den dritten der großen, im fünften vorchristlichen Jahrhundert unternommenen Versuche dar, zwischen der eleatischen Lehre vom unveränderlichen Sein und der zu ihr im Gegensatz stehenden Anschauung des *Heraklit* vom unaufhörlichen Wandel des Geschehens, vom Flusse aller Dinge, denkerisch zu vermitteln.

Den Kern der atomistischen Hypothesenbildung bildet die Annahme letzter, physisch nicht mehr unterteilbarer Kleinstbestandteile der Welt, der massiven Atome. Sie sind in sich unveränderlich, unterscheiden sich voneinander nur durch Gestalt und Größe – und damit indirekt auch durch ihr Gewicht – und wirken nur durch Stoß aufeinander ein. Die Möglichkeit zu ihrer, ihnen uranfänglich zukommenden Bewegung bietet ihnen der leere Raum, das Nichts, das ebenso wesentlich ist wie das Ichts, die Stoffhaltigkeit der Atome. Erst durch diese Anerkennung von Grenzen physischer Teilbarkeit und von einem scheinbar Nichtseienden, dem völlig Leeren, wird die naturphilosophische Theorie des *Leukipp* und *Demokrit* zu einer echten Atomistik. Sie stellt sich damit in Gegensatz zu den Korpuskularhypothesen des *Anaxagoras* und *Empedokles*, die – um einem Sprachgebrauch des 17. Jahrhunderts zu folgen – von plenistischem Charakter sind. *Descartes*, *Hobbes* und *Leibniz* wandeln daher später in den Spuren eines *Anaxagoras* und *Empedokles*, während *Gassendi* und *Huygens* denen des *Leukipp* und *Demokrit* folgen.