

Hierbei wurde der CO_2 -Druck stets oberhalb des entsprechenden Dissoziationsdruckes von Calcit gehalten. Der Verlauf des Austauschtes wurde mit einem Nier-Massenspektrographen verfolgt.

Der Vorgang verläuft in zwei deutlich voneinander unterschiedenen Stufen: ein rascher Austausch am Anfang, wobei die äußeren Begrenzungsflächen und Grenzflächen im Innern des Kristalls beteiligt sind, und ein langsamerer Austausch infolge Diffusion in das Kristallgitter. Aus den Messungen ergibt sich u. a. für den Diffusionskoeffizienten im Kristall: $D = 1.8 \times 10^{-10} \times e^{-\frac{28000}{RT}}$.

Es ist interessant, diesen Wert mit Diffusionskoeffizienten zu vergleichen, die Lindner²⁾ für Kationen in Oxyden ermittelt hat, z. B. Ca^{2+} in CaO : $D = 0.4 \times e^{-\frac{81000}{RT}}$. Eine entsprechende Messung für Ca^{2+} in CaCO_3 wird zur Zeit ausgeführt. Beim Vergleich der Diffusionskoeffizienten fällt der Unterschied sowohl in den D_0 -Werten als auch in der Aktivierungsenergie auf. Diese Verhältnisse wurden näher diskutiert und für den Austausch folgender Mechanismus als wahrscheinlich vorgeschlagen. Von Grenzflächen ausgehend erfolgt ein zeitlicher Zerfall von Carbonat-Ionen des Calcits, wobei jeweils eine CO_2 -Molekel frei wird und ein Sauerstoffion am Gitterplatz verbleibt, so daß der Ladungszustand des Gitters unverändert ist. Diese CO_2 -Molekel kann dann auf einen in entsprechender Weise frei gewordenen benachbarten Gitterplatz übergehen unter Rückbildung eines Carbonat-Ions usw. Dieser Vorgang ist wahrscheinlicher als ein Mechanismus, bei dem Carbonat-Ionen als solche im Gitter diffundieren. Die Messungen werden fortgesetzt.

H. [VB 444]

GDCh-Ortsverband Hamburg

am 2. Dezember 1952

R. A. W. HAUL, Pretoria: *Beweglichkeit von Molekeln in und an Grenzflächen von Festkörpern.*

Zunächst wurde ein kurzer allgemeiner Überblick über die Diffusionserscheinungen gegeben. Danach wurden die besonderen Verhältnisse bei der Grenzflächen-Diffusion erörtert³⁾ und Ergebnisse eigener Untersuchungen mitgeteilt.

Die größere Beweglichkeit der Molekeln in Grenzflächen gegenüber denen im Phaseninnern zeigte sich deutlich bei Isotopenaustauschversuchen zwischen Calcit-Kristallen und gasförmigem $^{13}\text{CO}_2$. Dies ergibt sich u. a. aus Messungen an Calcit-Kristallen mit verschiedener, aber bekannter Oberflächengröße (BET-Methode). Bei Temperaturen bis etwa 300 °C nimmt praktisch nur eine Monoschicht des Kristalls am Austausch teil. Mit steigender Temperatur tritt dann Diffusion ins Kristallinnere ein⁴⁾.

Die Beweglichkeit von Fremdmolekeln an Grenzflächen wurde durch Messung von Adsorptionsgeschwindigkeiten von n-Butan in Preßlingen aus Linde-Silika mit Hilfe einer hierfür besonders konstruierten Sorptionswaage gemessen. Hieraus wurden unter Berücksichtigung des Beitrages der Knudsen'schen Molekularströmung Koeffizienten für die aktivierte Diffusion der an den Porenoberflächen adsorbierten Molekeln ermittelt.

Es wurde der Einfluß der Porosität des Adsorbens, der Belegung der Oberfläche mit dem Adsorbenden und der Temperatur auf den Diffusionskoeffizienten untersucht. Z. B. ergeben sich für eine Porosität von 0.53 und eine Oberflächenbelegung (γ) von 0.9 der Monoschicht-Kapazität (γ_m in Millimol/g) folgende Diffusionskoeffizienten: -14.4 °C: $5.05 \cdot 10^{-6}$; -44.2 °C: $1.90 \cdot 10^{-5}$; -79.5 °C: $0.60 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec. Hieraus ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 3000 cal/mol entsprechend 47 % der Adsorptionsenergie. Mit zunehmender Oberflächen-Belegung nimmt der Diffusionskoeffizient beträchtlich zu.

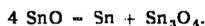
H. [VB 445]

Chemisches Kolloquium der TH. Braunschweig

am 2. Februar 1953

H. SPANDAU und T. ULLRICH, Braunschweig: *Zum thermischen Verhalten des Zinnmonoxydes* (vorgelegt von H. Spandau).

Für das thermische Verhalten des SnO sind drei Temperaturbereiche zu unterscheiden: Unterhalb 400 °C ist SnO in Form blau-schwarzer, stark glänzender Kristalle mit tetragonal-flächenzentriertem Gitter beständig. Zwischen 400–1040 °C wird SnO in Rein- N_2 -Atmosphäre in einer relativ langsam verlaufenden Reaktion thermisch zersetzt nach der Gleichung:



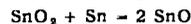
Oberhalb 1040 °C ist SnO bei Abwesenheit von Sauerstoff in flüssiger Phase und in der Gasphase beständig und kann durch

¹⁾ R. Lindner, Acta Chem. Scand. 6, 468 [1952].

²⁾ E. Wicke, Angew. Chem. B. 19, 94 [1947]; R. Haul, diese Ztschr. 62, 10 [1950]; P. C. Carman, Proc. Roy. Soc. A. 209, 38 [1951]; R. M. Barrer u. J. A. Barrie, ebenda 213, 250 [1952].

⁴⁾ Siehe Vortragsreferat R. Haul, diese Ztschr. 65, 194 [1953].

schnelles Erhitzen von festem SnO (Überspringen des Zerfallsgebietes) sowie nach Reaktionen, die den für SiO und GeO bekannten Bildungsreaktionen entsprechen, dargestellt werden:

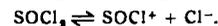


Die Erstarrungstemperatur des flüssigen SnO liegt bei 1040 °C, sie fällt zusammen mit der Entmischungstemperatur. Aus Dampfdruck-Messungen nach der Ruffschens Federwaagen-Methode zwischen 670 und 1425 °C (entspr. Drucken von 10^{-4} bis 1 Atm.) ergibt sich der Siedepunkt des SnO unter Normaldruck in N_2 zu 1425 °C, die mittlere Verdampfungswärme zu 38,5 kcal/Mol und die Troutonsche Konstante in guter Übereinstimmung mit ihrem Normalwert zu 22,6 cal/Mol/°K. Demgemäß scheint die SnO-Molekel in flüssiger und gasförmiger Phase keine Assoziationsstendenz zu besitzen.

Durch Luftsauerstoff wird SnO oberhalb 220 °C zu SnO_2 oxydiert. Flüssiges SnO reagiert mit SiO_2 und SiO_2 -haltigem keramischem Material unter Bildung von goldgelbem, glasig erstarrendem, röntgenamorphem Zinn(II)-silicat $\text{SnO} \cdot \text{SiO}_2$, Fp 900 °C. Gasförmiges SnO reagiert mit Al_2O_3 oberhalb 1500 °C unter Bildung eines Zinn-Aluminium-Spinells $\text{SnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ mit typischem, kubischem Spinell-Gitter (Gitterkonstante $a = 8,12$ Å). Auch BeO und MgO sind nicht indifferent gegenüber flüssigen bzw. gasförmigem SnO, ihre Reaktionsprodukte sind aber z. Zt. noch nicht aufgeklärt.

H. SPANDAU und E. BRUNNECK, Braunschweig: *Ionenreaktionen in Thionylchlorid* (vorgelegt von E. Brunneck).

Wasserfreies Thionylchlorid ist ein protonenfreies ionisierendes Lösungsmittel mit sehr geringer Eigendissoziation nach:



Seine Eigenleitfähigkeit hat bei 20 °C den Wert $3,5 \cdot 10^9 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, während Lösungen gewisser Elektrolyte in SOCl_2 spezifische Leitfähigkeiten von $10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ erreichen. Bei den löslichen Elektrolyten handelt es sich um schwache oder mittelstarke Elektrolyte, deren Äquivalentleitfähigkeiten für unendliche Verdünnung erst bei außergewöhnlich kleinen Konzentrationen erreicht werden. Im Solvosystem des SOCl_2 sind die Chloride der Elemente der 1. und 2. Gruppe des Periodensystems und substituierte Ammoniumchloride Solvobasen, organische Amine und Ketone Ansolvobasen, SbCl_5 , FeCl_3 , SbCl_3 , AlCl_3 , SnCl_4 , SO_2 u. a. Ansolvosäuren, TiCl_4 , PCl_5 amphotere Elektrolyte.

Der Reaktionsverlauf zahlreicher Ionenreaktionen in SOCl_2 , insbes. solcher vom Typ der Solvoneutralisationen wurde durch konduktometrische Titration aufgeklärt⁵⁾. Die gleichen Reaktionen konnten auch durch potentiometrische Titrations verfolgt werden; dafür eignen sich gebremste Elektroden aus Mo, Pt, Ag oder Cu, die offenbar als Elektroden 2. Art wirken und auf die Änderung der Chlorionen-Konzentration der Lösungen bei Solvoneutralisationen in SOCl_2 ansprechen.

Molekulargewichts-Bestimmungen in SOCl_2 nach der ebullioskopischen Methode ergaben: ebullioskopische Konstante = 3,89 °C/Mol; organische Nichtelektrolyte (z. B. Diphenyl, Naphthalin, Azobenzol) sind monomolekular gelöst; der in der Siedehitze sehr gut lösliche Schwefel liegt als S_2 vor; ebullioskopische Messungen der Elektrolyte bestätigen die Ergebnisse der Leitfähigkeits-Untersuchungen.

S. [VB 452]

GDCh-Ortsverband Bielefeld

am 22. Oktober 1952

W. AWE, Braunschweig: *Beiträge zur Doppelbindungsregel von Staudinger-Schmidl.*

Vortr. referierte über Spaltungsreaktionen, die im Sinne der Doppelbindungsregel gedeutet werden können⁶⁾. Eigene Arbeiten zeigten die Abspaltung von CH_4 bzw. seiner Homologen, die unter dem Einfluß von Grignard-Reagenzien auf DDT und Analoga und Umwandlungsreaktionen⁷⁾ eintritt. Weitere eigene Arbeiten an C_6 -substituierten Berbin-Derivaten mit ungesättigten Seitenketten⁷⁾. z. T. erstmalig dargestellt⁸⁾, wurden diskutiert. Insbes. konnten derartige Spaltungen an Allyl- und Benzyl-Abkömmlingen gezeigt werden, die bei einfacher Substitution des Berbin-Ringes mit diesen ungesättigten Seitenketten unter dem Einfluß dehydrierender Agenzien ablaufen und zur Rückbildung der seitenkettenfreien Ausgangsstoffe führten.

⁶⁾ H. Spandau u. E. Brunneck, Z. anorgan. allgem. Chem. 270, 201 [1952].

⁷⁾ Literatur s. W. Awe, Arch. Pharmaz. 276, 253 [1938].

⁷⁾ W. Awe, diese Ztschr. 62, 91 u. 482 [1950]; Naturwiss. 38, 349 [1951]; Arch. Pharmaz. 282, 97 [1944]; 284, 352 [1951].

⁸⁾ Dissertat. O. Hertel, unpubliziert.