

Hierbei wurde der CO_2 -Druck stets oberhalb des entsprechenden Dissoziationsdruckes von Calcit gehalten. Der Verlauf des Austausches 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 Sauerstoff-Ion 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: $0.60 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$. Hieraus ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 3000 cal/mol entsprechend 47 % der Adsorptionsenergie. Mit zunehmender Oberflächen-Belegung nimmt der Diffusionskoeffizient beträchtlich zu.

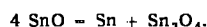
H. [VB 445]

Chemisches Kolloquium der TH. Braunschweig

am 2. Februar 1953

H. SPANDAU und T. ULLRICH, Braunschweig: *Zum thermischen Verhalten des Zinnmonoxydes* (vorgetr. 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:



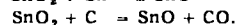
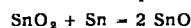
Oberhalb 1040 °C ist SnO bei Abwesenheit von Sauerstoff in flüssiger Phase und in der Gasphase beständig und kann durch

²⁾ R. Lindner, Acta Chem. Scand. 6, 468 [1952].

³⁾ 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:

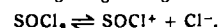


Die Erstarrungstemperatur des flüssigen SnO liegt bei 1040 °C, sie fällt zusammen mit der Entmischungstemperatur. Aus Dampfdruck-Messungen nach der Ruff'schen Federwaagen-Methode zwischen 670 und 1425 °C (entspr. Drucken von 10^{-4} bis 1 Atm.) ergibt sich der Siedepunkt des SnO unter Normaldruck in N_2 zu 1425 °C, die mittlere Verdampfungswärme zu 38,5 kcal/Mol und die Trouton'sche 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 flüssigem bzw. gasförmigem SnO , ihre Reaktionsprodukte sind aber z. Zt. noch nicht aufgeklärt.

H. SPANDAU und E. BRUNNECK, Braunschweig: *Ionenreaktionen in Thionylchlorid* (vorgetr. 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_3 , FeCl_3 , SbCl_5 , 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 aufgeklärt⁶⁾. 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 Nichteinklektrolyte (z. B. Diphenyl, Naphthalin, Azobenzol) sind monomolekular gelöst; der in der Siedehitze sehr gut lösliche Schwefel liegt als S_8 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].

⁸⁾ W. Awe, diese Ztschr. 62, 91 u. 482 [1950]; Naturwiss. 38, 349 [1951]; Arch. Pharmaz. 282, 97 [1944]; 284, 352 [1951].

⁹⁾ Dissertat. O. Hertel, unpubliziert.

Bei zweifacher Substitution am C₉ gelang die Bestätigung der Doppelbindungsregel am gleichen Stoff zugleich auf zweierlei Art, indem durch Abspaltung nur einer Seitenkette die Festigung des Systems unter Ausbildung einer schützend wirkenden C₉(=N₉)-Doppelbindung (Papaverin-Struktur) beobachtet wurde. Unter Stabilisierung des Ringsystems zu quartären Salzen bildeten sich Dehydro-berbine mit nur noch einer ungesättigten Seitenkette, die nicht mehr abspaltbar war.

Auf die gleichartig wie eine C=C-Bindung schwächend bzw. schützend wirkende C=N- bzw. C=O-Bindung (hier besonders das Zusammenwirken mehrerer C=O-Bindungen) wurde hingewiesen.

Abschließend diskutierte Votr. eine Arbeit von Hoshina^{*)} über

^{*)} Chem. Ber. 85, 858 [1952].

N-Oxypropyl-indol im Sinne der Doppelbindungsregel und eigene Arbeiten über Spaltungen von Indol- und Carbazol-Derivaten^{*)} unter dem Einfluß von Grignard-Reagenzien.

Aussprache:

Votr. vertrat die Ansicht, daß die Schmidtsche Regel über die von Schmidt studierten Fälle hinaus auch auf die auflockernde Wirkung von C=O-, evtl. C=N-Doppelbindungen und von aromatischen Systemen anwendbar sei, und daß die gelockerten Bindungen auch C=O-, C=N- und C-H-Bindungen sein könnten. Weiterhin wurde die quantitativ unterschiedliche Wirkung der verschiedenen Δ besprochen; aromatische Ringe zeigen einen schwächeren, aber aus einigen vom Votr. erläuterten Beispielen eindeutig belegten Effekt. — Es wurde diskutiert, ob auch die β -Oxydation der Fettsäuren als Beispiel für die Schmidtsche Regel angeführt werden dürfte, wogegen sich Widerspruch erhob.

A. [VB 450]

Rundschau

Cheralit, ein neues radioaktives Mineral, fanden S. H. U. Bowie und J. E. T. Horne. Cheralit ist dunkelgrün und mit Monacit verwandt. Es ist sehr reich an Thorium (31 % ThO₂) und an Uran (4 % UO₂). Die Benennung erfolgte nach dem alten Namen des Staates Travancore, Chera (Südindien). Die Lager sind klein. (Chem. & Ind. 1953, 109). —Ma. (821)

Eine radioaktive Aerosolwolke wurde am 16. 10. 1951 in Helena im Staate Montana (USA) beobachtet. Übereinstimmend mit Strömungsangaben von Wetterkarten konnte die Wolke bereits am 18. 10. 1951 in Freiburg/Brsg. beobachtet werden. Bei entsprechenden Luftverhältnissen können also große Mengen radioaktiver Substanzen aus Atombombenexplosionen relativ konzentriert 1000 km und weiter transportiert werden. Man sollte daher erwägen, ob nicht eine laufende Überwachung der Atmosphäre auch bei uns (in USA schon der Fall) ratsam ist. In der Stadt Helena betrug z. B. die mit dem Regen am 5. 6. 1952 niedergeschlagene Radioaktivität 1 Kilocurie. Die Schuhe der Bevölkerung ergaben für die γ -Strahlen eine Bestrahlung von 1,5 Milliröntgen pro Stunde, also eine der üblichen Toleranzdosis schon nahekommende Strahlung. Es sei in diesem Zusammenhang auch verwiesen auf die Notizen dieser Zeitschrift: 64, 117, 489 [1952]. (Naturwiss. 40, 54 [1953]). —Ro. (811)

Die Zündfähigkeit von Sprengstoffen durch Elektronenblitze untersuchten J. Berchtold und J. Eggert. Es hat sich gezeigt, daß, etwa beim Jodstickstoff, die Zersetzung vorwiegend durch thermische Effekte verursacht wird, photochemische dagegen zurücktreten. Die Substanzen wurden in 6 cm Entfernung vor eine mit Reflektor versehene Photo-Elektronenblitzapparatur (Xenon-gefüllte Röhre) gebracht. Untersucht wurden (zur Explosion notwendige Energie in Wsec): NH₃NJ (18), Ag₃N (23), Cu₂C₂ (69), Ag₂C₂ (90), HgC₂ (180), Hg(ONC)₂ (200), Pb(N₃)₂ (240), Ag(ONC) (250), AgN₃ (300), Hg(N₃)₂ (300), Ag₂C₂O₄ und Hg₂(N₃)₂ (> 300). (Naturwiss. 40, 55 [1953]). —Bo. (812)

Über die Bestimmung von Metallen in organischen Verbindungen besteht eine ziemlich umfangreiche, aber verstreute Literatur. R. Belcher, D. Gibbons und A. Sykes haben die bekannten Methoden für folgende Elemente gesammelt und kurz besprochen: Na, K, Li, Rb, Cs, Mg, Ca, Ba, Sr, B, Tl, Si, Ge, Sb, Bi, Sn, Pb, Se, Te, Ag, Au, Os, Pt, Cu, Cd, Zn, Hg, V, Cr, Fe, Co, Ni, Nb, Ta, Re, Ti, Zr, U. 172 Literaturzitate sind angeführt. (Mikrochemie 40, 76—101 [1952]). —Bd. (787)

Die Trennung des Aluminiums vom Eisen mit Thioglykolsäure wird von R. A. Hummel und E. B. Sandell nachgeprüft. Sie finden, daß aus Lösungen, die bis zu 0,12 g Al₂O₃ und 0,25 g Fe₂O₃ je 200 ml enthalten, und die mit 3—5 g NH₄Cl und 3 ml (für mehr als 0,15 g Fe₂O₃ 4 ml) 80proz. Thioglykolsäure versetzt wurden, Aluminium in der üblichen Weise mit NH₃ gefällt und so vom Eisen getrennt werden kann. Die besten Ergebnisse werden erhalten, wenn Eisen vor der NH₃-Fällung des Aluminiums mit Sulfid reduziert, möglichst schnell gearbeitet und der Niederschlag umgefällt wird. Mangan bleibt, wenigstens bei kleinen Mengen, quantitativ beim Eisen, Titan fällt quantitativ mit Aluminium, Phosphorsäure ebenfalls, wenn Aluminium im Überschuß vorhanden ist. Aus der Lösung des NH₃-Niederschlags kann Aluminium bei Anwesenheit von H₂O₂ mit Oxin von Titan oder Phosphorsäure getrennt werden, jedoch nicht, wenn Titan und Phosphorsäure gleichzeitig vorhanden sind. Die Zahlen der Beleganalysen liegen innerhalb der Wägegenauigkeit. (Analyt. Chim. Acta 7, 308—312 [1952]). —Bd. (788)

Zur kolorimetrischen Bestimmung von Antimon schlagen B. Figgis und N. A. Gibson Triphenylmethyl-arsoniumjodid vor, das mit Antimon eine orangefarbene, in Wasser schwer lösliche Verbindung bildet, die sich mit organischen Lösungsmitteln extrahieren läßt. 5 ml der mindestens 2n salzsauren Probelösung, die 50—500 μ g Sb enthalten sollen, werden mit je 5 ml der Reagenslösungen A und B versetzt (Lösung A: 1 g Triphenylmethyl-arsoniumjodid + 2 g Natriumhypophosphit mit Wasser zu 100 ml gelöst; Lösung B: 1 g Kaliumjodid und 2 g Natriumhypophosphit in 6n H₂SO₄ zu 100 ml gelöst). Durch 3maliges Ausschütteln mit je 5 ml o-Dichlorbenzol wird das gebildete Triphenylmethyl-arsoniumtetrajodo-antimonat (III) extrahiert. Die Extrakte werden durch eine Fritte in einen 25 ml Meßkolben gesaugt. Nach Auffüllen wird im bläuvioletten Licht gegen eine in gleicher Weise hergestellte Blindlösung kolorimetriert. (Analyt. Chim. Acta 7, 313—318 [1952]). —Bd. (791)

Die Korrosion von Eisen und Stahl durch wäßrige Schwefel-Suspensionen untersuchten T. W. Farrer und F. Wormwell. Mit Hilfe 5proz. Bentonitsuspensionen hergestellte S-Dispersionen (stabile thixotrope Suspensionen) bewirkten bei einer S-Konzentration von 20 % und einer Temperatur von 30° innerhalb 6 Tagen an Guß- und Schmiedeeisen eine Korrosion von 400 mg/dm²/Tag. Das Eisen wird durch Bildung einer Mischung von FeS und Eisen(II)-(III)-oxyd mit einer leicht entfernbaren, lockeren Schicht überzogen. Unterhalb 5 % Schwefel ist die Korrosionsgeschwindigkeit sehr klein. Bei allen S-Konzentrationen geht der Korrosion eine etwa 5-stündige Induktionsperiode voraus. Bei 0 °C ist die Korrosionsgeschwindigkeit sehr gering. Sie nimmt oberhalb dieser Temperatur bis 55° linear zu. S stimuliert den Korrosionsprozeß hauptsächlich durch Verminderung der kathodischen Polarisation, wodurch eine hohe Korrosionsgeschwindigkeit bei einem relativ positiven Potential ermöglicht wird. Der kathodische Prozeß ist möglicherweise von einer Reduktion des S zu S²⁻-Ion begleitet. Mit 50 % S ließ sich keine Tendenz zur Ausbildung einer anodischen Polarisation feststellen. Die Auffindung des Korrosionsprozesses durch S wurde zur Entwicklung einer Ätzmethode von Eisen und Stahl ausgenutzt. Sie bietet gegenüber der Verwendung von Säuren Vorteile. (Chem. & Ind. 1953, 106). —Ma. (822)

Zur Bestimmung des Schwefels in hoch Zementit-haltigen Eisensorten nach dem Entwicklungsverfahren verwendet O. Horak als Zersetzungssäure Phosphorsäure (D = 1,43); die bei der Zersetzung solcher Proben mit Salz- oder Bromwasserstoffsäure auftretenden Minderbefunde an S werden dadurch vermieden. Der Anteil des gebildeten Dimethylsulfids ist so gering, daß er für gewöhnliche Ansprüche zu vernachlässigen ist. Zur Analyse wird die Probe in einem Quarzkolben mit der Phosphorsäure erhitzt, bis das Ölbad eine Temperatur von 320—340 °C hat und $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ h bei dieser Temperatur gehalten. Das entwickelte H₂S wird wie üblich nach Auffangen in Cd-acetat-Lösung jodometrisch bestimmt. (Z. analyt. Chemie 137, 245 [1952]). —Bd. (792)

Derivate des unbekannten Pyrosulfamids stellten E. Hayeck, A. Engelbrecht und F. Wagner her. Bei der Umsetzung von Pyrosulfonylchlorid mit NH₃ in Benzol entsteht nach 1) in 90 % Ausbeute das Diammoniumsalz des Pyrosulfamids, des Diamids der Dischwefelsäure: hygroskopische, farblose Kristalle (Mp 264—266°, geringe Zers.), in Alkohol und Äther sehr wenig löslich. Das Pyrosulfamid stellt eine ziemlich starke zweibasische Säure dar. Es ist frei unbeständig. Die Hydrolyse des Diammoniumsalzes