

rechnet werden muß. Eine Verringerung der bei der Tonerde-Elektrolyse erforderlichen Kryolithmenge ist bislang praktisch nicht erreichbar. Deshalb sucht man nach Möglichkeiten, die Kryolith- bzw. Fluor-Verluste in der Hütte aufzufangen und die Produkte zu regenerieren. Neuere Methoden der Gaswaschung und Waschlauge nverarbeit ung sowie der Abraumaufarbeitung dienen diesem Zweck.

**F. BAUMANN**, Bonn: *Über einige Probleme zum Glänzvorgang bei Aluminium und Aluminiumlegierungen.*

Obwohl das elektrochemische oder chemische Glänzen von Aluminiumoberflächen das mechanische Polieren teilweise verdrängt hat, sind die Vorgänge dabei noch wenig geklärt. Nach den bisherigen Untersuchungen scheint festzustehen, daß es sich um elektrochemische Vorgänge an der Grenzschicht zwischen Bad und Metall handelt, wobei im Falle des elektrochemischen Glänzens eine äußere Stromzuführung notwendig ist, während beim chemischen Glänzen Lokalelemente den elektrolitischen Effekt auslösen. Grundsätzlich wird die polierte Oberfläche durch eine Folge von chemischen Auf- und Abbaureaktionen erreicht. Im Erft-Werk der VAW werden dicke Oxydschichten aufgebracht und wieder abgelöst. Nach diesem sog. Ablöseverfahren wird ein guter Glanzeffekt erreicht. Verstärkende Einflüsse auf den Glänzvorgang üben Schwermetallsalze wie Bleinitrat und

Kupfernitrat aus. Depolarisatoren wirken im gleichen Sinne. Auf Verunreinigungen des Metalles bzw. Legierungsbestandteile reagieren die Glänzbäder sehr unterschiedlich, besonders in Abhängigkeit von der Bindungsform des oder der Zusatzmetalle. Die Erkenntnis der Vorgänge beim Glänzen von Legierungen ist naturgemäß noch schwieriger als bei Reinstaluminium.

*„Reinigen von Abgasen in der Hüttenindustrie“*

Mit diesem Thema befaßte sich ein Cyclus von fünf Kurzvorträgen, die im Fachkreis Hüttenwesen gehalten wurden und im Zusammenhang mit der anschließenden Diskussion einen Abriss über den gegenwärtigen Stand auf diesem für den Metallhütteningenieur außerordentlich wichtigen Gebiete geben sollte.

**W. Barth**, Karlsruhe erläuterte einleitend die „physikalischen Grundlagen der Entstaubung“ und behandelte dann die „Reinigung mittels Zyclone“. Über die „Reinigung mittels Filter“ referierte **Th. Hansen**, Langenberg. **W. Möbus**, Frankfurt/M. sprach über die „elektrische Gasreinigung“ und **K. Eichfelder**, Essen über „Naßreinigung, insbes. mittels Venturi-Scrubber“. Über den Inhalt der Vorträge wird demnächst ein Bericht „Fortschritte bei der Reinigung von Abgasen in der Metallhüttenindustrie“ in Chem.-Ing.-Technik erscheinen.

**R.-E. F.**

[VB 610]

## 4. Clausthaler Chemietag

1. bis 8. Juli 1954

**G. O. SCHENCK**, Göttingen: *Ergebnisse und Probleme der präparativen Photochemie<sup>1)</sup>.*

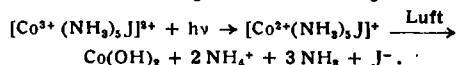
Vortr. beschrieb die Grundlagen verschiedener Photosynthesen, so des Askaridols aus  $\alpha$ -Terpinen auf Diensynthese-Basis mit einem Farbstoff (Methylenblau, Fosin oder Akridin) als Sensibilisator, weiterhin die Photo-Dien-Synthese von Sulfinsäuren aus Thioharnstoff, von Phellandren glycol, von Cantharidin mit 50proz. Ausbeute, von Pinocarvol, von Myrtenol und von den Peroxyden des Allocimens. Mit Hilfe von Diensynthesen ohne besonderen Sensibilisator, bei denen der Ausgangsstoff (Anthrazen oder Naphthochinon) die Rolle des Sensibilisators selbst übernimmt, wurden Anthracenperoxyd und Askaridin aus Diphenylcyclopentadien hergestellt und auf gleiche Weise die Addition von  $\text{SO}_2$  an Phenanthrenchinon, die Reaktion Chloranil und Benzaldehyd und Chloranil und Tetralin aufgeklärt. Es wurde versucht, die Bedeutung des Chlorophylls in biologischen Photosynthesen, die auf einer Aufspaltung der Doppelbindungen beruht, nachzuweisen.

**H. EBERT**, London: *Strahlenchemie des Wassers, ein Wegweiser der Strahlenbiologie.<sup>2)</sup>*

**M. LINHARD**, Clausthal-Zellerfeld: *Lichtabsorption von Komplexverbindungen.*

Das auffallende Kennzeichen aller Komplexverbindungen ist ihre Farbe. Um eine Beziehung zwischen Lichtabsorption und Bau der Komplexe herzuleiten, wurden 200 Chrom- und Kobalt-Komplexsalze der Typen  $[\text{MeA}_3\text{X}]^{3+}$ ,  $[\text{MeA}_3\text{X}]^{2+}$ ,  $\text{cis-}[\text{MeA}_4\text{X}]^+$  und  $[\text{MeA}_4\text{X}]^+ - (\text{Me} = \text{Co}^{2+}, \text{Cr}^{3+}; \text{A} = \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{en}; \text{X} = \text{OH}^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NH}_2\text{CH}_3, \text{ONO}^-, \text{NO}_2^-, \text{N}_3^-, \text{SCN}^-, \text{NCS}^-)$  — hergestellt und optischen Reihenuntersuchungen unterworfen. Die Spektren der Co- und Cr-Amminperchlorat-Komplexe zeigen im Vergleich zu reinem  $\text{NH}_3$  sehr hohe nach Rot verschobene Banden. Da die Co-Komplexe chemisch und thermisch stabiler und fester gebunden sind als die Cr-Komplexe, besitzen sie auch eine stärker verschobene Bande. Außerdem tritt für Cr-Komplexe mit der X-Komponente  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  in der Reihenfolge der Aufzählung eine Verschiebung nach Rot um  $\sim 10 \text{ \AA}$  und für Co-Komplexe um  $18,4 \text{ \AA}$  ein, so daß eine Gesamtdifferenz von  $8,6 \text{ \AA}$  besteht und der Differenzenquotient sich aus dem Verhältnis  $\text{Coversch.}/\text{Crversch.}$  ergibt. Die Verschiebung ist ungefähr gleich bei den X-Komponenten  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ , Essigsäurechlorid, nicht aber bei Rhodanaten, Isorhodanaten und Nitrososalzen. Die Rotverschiebung der Ligandenbanden ist von der Ionisierungsspannung des Metalls und der Polarisierbarkeit der Liganden abhängig. Der Unterschied zwischen starken und schwachen Komplexen besteht damit nur aus einer graduellen Verschiebung der Banden und der chemischen Eigenschaften. Es wird die Annahme einer Edelgasschale bei Komplexen abgelehnt, da Ionen nachweisbar sind und bei den Cr-Komplexen z. B. 3 Elektronen fehlen. Das Verhalten von Komplexverbindungen an der Luft und ihre Lichtabsorption, die

aus der Aufnahme von Lichtquanten besteht, kann zu photographischen Prozessen nach folgender Formel ausgenutzt werden:



**H. HARTMANN**, Frankfurt/Main: *Physikalische Eigenschaften und chemische Bindung bei Komplexverbindungen<sup>3)</sup>.*

**HERBERT MAYER**, Clausthal: *Die Grenztemperatur für fortschreitende Kondensation von Fremdatomen auf Oberflächen als Mittel zur Bestimmung ihrer Bindungsfestigkeit.*

Bei der Kondensation von Metallatomen aus der Dampfphase auf isolierenden Trägern findet fortschreitende Kondensation erst dann statt, wenn der Träger unter eine u. U. weit unterhalb des Schmelzpunktes der Schichtatome gelegene Temperatur abgekühlt wird: „Grenztemperatur für fortschreitende Kondensation“, oft auch „kritische Kondensationstemperatur“ genannt. Zu einem Verständnis dieser Erscheinung kommt man durch Betrachtung des Gleichgewichts zwischen der Anzahl der auf die Oberfläche auftreffenden und der von ihr wieder verdampfenden Atome. Es ergibt sich, daß auch oberhalb der Grenztemperatur Kondensation stattfindet, aber nur bis zu einer bestimmten weit unterhalb einer Monoschicht liegenden Gleichgewichtsbedeckung. Ihre Messung in Abhängigkeit von der Temperatur gestattet die Berechnung der Bindungsenergie eines Adatoms an die Oberfläche. Fortschreitende Kondensation findet erst statt, wenn jene Gleichgewichtsbedeckung so groß ist, daß sich in ausreichender Anzahl Zwillinge, Drillinge usw. bilden können. Sind schon die Zwillinge so fest an die Oberfläche gebunden, daß sie allein für den Fortschritt der Kondensation aufkommen, so ermöglicht die Messung der Grenztemperatur die Berechnung der Bindungsenergie eines Zwillinges an die Oberfläche; bei Kenntnis der Bindungsenergie eines Einzelatoms (s. o.) kann die Bindungsenergie der Metallatome untereinander bestimmt werden.

**H. SIEBERT**, Clausthal: *Struktur der Nichtmetalloxyde und Sauerstoffsäuren.*

Strukturformeln anorganischer Substanzen, die bisher nach der Lewisischen Oktettregel aufgestellt wurden, werden mit einer einfachen mathematischen Größe M, der Multiplizität der Bindungen, die sich aus dem Produkt r-f zusammensetzt, bewiesen und ihre Bindungsverhältnisse untersucht (f = Kraftkonstante; r = Kernabst. = Radius). M stellt ein Maß für den Bindungsgrad dar und ist für Benzol (1,56), Formaldehyd (1,99),  $\text{CO}_2$  (2,34), CO (2,77),  $\text{NO}_2$  (1,54), NO (2,06),  $\text{N}_2\text{O}$  (2,71 und 1,64),  $\text{SO}_2$  (2),  $\text{SO}_3$  (2),  $\text{POCl}_3$  (2),  $\text{SO}_4^{2-}$  (1,53),  $\text{SO}_3^{2-}$  (1,29),  $\text{ClO}_4^-$  (1,5),  $\text{PO}_4^{3-}$  (1,41) und  $\text{SiO}_4^{4-}$  (1,19) berechnet worden. Die hohen M-Werte von  $\text{CO}_2$ , CO und  $\text{N}_2\text{O}$  beruhen auf Mesomerieerscheinungen und Dreifachbindungen, während einfache Doppelbindungen bei  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  und  $\text{POCl}_3$  vorliegen. Das  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ion ist ein symmetrisches Ion mit 2 Doppelbindungen. Im  $\text{SO}_3^{2-}$ -Ion ist dagegen nur 1 Doppelbindung vorhanden. — Die Oktettregel ist nicht mehr im

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 64, 12 [1952].

<sup>2)</sup> Erscheint demnächst ausführlich in dieser Zeitschrift.

Bereich der zweiten und dritten Periode des Periodensystems gültig; die maximale Elektronenzahl beträgt hier 12 bis 16 Elektronen und wird beim  $\text{ClO}_4^-$ -Ion erreicht, nicht aber beim  $\text{PO}_4^{3-}$ -Ion und beim  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Ion, deren Strukturformeln nur Näherungsformeln darstellen. Der Elektronenmangel macht sich in einer Verstärkung der Bindung und einem niedrigeren M-Wert bemerkbar.

O. GLEMSER, Göttingen: *Neue Erkenntnisse auf dem Gebiet der Metallhydroxyde.*

Die Arbeiten des Vortr. und seiner Mitarbeiter dienten dem Beweis der bisher empirisch angewandten Hydroxyd-Formeln, zur Aufklärung ihrer Kristallstruktur und ihrer Wasserstoff-Bindungsart. Die Hydroxyde können durch übliche Fällungs- oder Reduktions- und Oxydationsreaktionen hergestellt werden. Genotypische Hydroxyde des Mo, W und V wurden durch stufenweise Reduktion der entspr. Oxyde mit atomarem Wasserstoff, mit naszierendem Wasserstoff oder mit Hydriden erhalten. Diese Methode ist nur für Übergangsmetalle und für Metalle mit verschiedenen Wertigkeitsstufen anwendbar und führt zu kristallinen Produkten, wie z. B.  $\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{15}(\text{OH})_{10}$ ,  $\text{VO}(\text{OH})_2$  und  $\text{V}_3\text{O}_5(\text{OH})_4$ . Mit Hilfe von Ultrarotspektren wurden OH-Gruppen, aber keine Oxydhydrate, durch charakteristische Banden nachgewiesen und damit gleichzeitig ein Hinweis auf die Struktur der Hydroxyde gegeben. Bei einem Bandenabstand unter 2,9 Å tritt Wasserstoff-Brückenbindung ein. Aus der graphischen Darstellung der effektiven OH-Werte ( $r_{\text{OH}}$ ) aller Hydroxyde über der Bandenwellenlänge ist ersichtlich, daß das Hydroxyd umso saurer reagiert, je lockerer seine Wasserstoff-Bindung ist. Es wurden die Wasserstoffbrücken-Bindungsenergien in kcal/Mol für N, Cd,  $\alpha\text{Al}$  und  $\gamma\text{Al}$  angegeben. Der Nachweis von  $\text{H}_2\text{O}$ -Hydrat neben OH-Gruppen beruht auf der Knickschwingung (senkrechte Schwingung), die der Wasserstoff im Gitter ausführt. Ein Beispiel hierfür ist das Schmelzen von Quarz in der Knallgasflamme und das Verhalten von  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  bei 100 °C. Beim Erhitzen dehnt sich das durch die Wasserstoff-Brückenbindung gestauchte Gitter unter Aufhebung der Bindung zu einem normalen Palladiumoxyd-Gitter aus.

F. C. CROXTON (vorgetr. von G. E. Keinath, Frankfurt): *Wesen, Organisation und Leistung der Battelle Memorial Institute in Columbus und Frankfurt.*

Vortr. gab eine Übersicht über Ziele und Entwicklung der Institute. 1913 fand unter G. Battelle der erste Zusammenschluß statt und nach dem Tode Battelles 1923 wurde mit Hilfe seines Vermögens im Jahre 1929 in Columbus das Battelle Memorial Institute formell eröffnet, das vorerst Forschungsaufträge aus der Industrie für Metallurgie, Kohle, Eisen, Zink und einschlägige Gebiete annahm. Das Institut wuchs und zählte 1929 220 Mitarbeiter. 1934 wurden 126000 Dollar, 1942 1 Mill. und zu Kriegsende 3 Mill. Dollar für Forschungszwecke ausgegeben. Für 1954 rechnet man mit ungefähr 15 Mill. Dollar. Das Institut wird seit 1934 von Dr. Clyde Williams geleitet und beschäftigt heute 2400 Mitarbeiter. In Europa unterhält Battelle ein Institut in Frankfurt/Main mit 170 Mitarbeitern und 63000 m<sup>3</sup> Laborraum und außerdem technische Büros in Mailand, London, Paris und Madrid. Die Zahl der Aufträge steigt. Besonders erfolgreich konnten die Forschung über Lacke, Reibungskoeffizienten von Walzenschmiermitteln, Methylcyclopentan, Esterbildung aus Olefinen und organischen Säuren, trocknende Öle (hergestellt aus Polymerisationsprodukten gerackter Öle), Hexan-Verbrennung und Klopferscheinungen abgeschlossen werden.

H. SCHACKMANN, Duisburg: *Chemische Probleme der naßmetallurgischen Kupfer-Gewinnung.*

Die naßmechanische Kupfer-Gewinnung aus metallarmen sulfidischen, sulfatischen oder oxydischen Vorkommen ist rationeller als die schmelzflüssige Aufbereitung und letzterer vorzuziehen. Die erste Methode beruht auf einer Auslaugung der Erze mit Schwefelsäure (oder Ammoniak und Ammoncarbonat) und führt zu einer verunreinigten, schwachsauren  $\text{CuSO}_4$ -Lösung, aus der das Kupfer durch Zementation und anschließende Raffination gewonnen wird. Das zweite Verfahren besteht aus einer chlorierenden Röstung der Kupfer-Abbrände in Etagenöfen, um das Kupfer in eine leicht lösliche Form ( $\text{CuCl}_2$ ) zu bringen. Es wurde das Reaktionsschema der Reaktion  $\text{FeS} + \text{NaCl} + \text{CuS}$  angegeben und der Reaktionsverlauf in den einzelnen Etagen verfolgt. Die eigentliche Kupferreaktion vollzieht sich in der dritten und fünften Etage und dehnt sich bis zur neunten Etage aus, so daß der Ofen mit 90 % löslichem Kupfer voll ausgefahren ist. Die Duisburger Kupferhütte versuchte, die chlorierende Röstung durch einen Aufschluß der Schwefelkiese mit  $\text{SO}_2$  zu umgehen und bekam als Endprodukt lösliches  $\text{CuSO}_4$ . Nach der Auslaugung der Abbrände, deren Schema für Kupfer und seine Verunreinigungen (Zn, Ag,

Co, Mn, As, Fe, Cl, S) angegeben wurde, liegt zweiwertiges Kupfer vor, das entweder der Zementation unterworfen oder zu schwerlöslichem Kupfer(I)-chlorid reduziert wird. Die weitere Aufarbeitung der Lauge auf Cobalt und Zink folgt mit Kalk nach vorheriger Entfernung des  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  als Glaubersalz, auf Eisen mit Gips als  $\text{FeSO}_4$ , auf Mangan mit Zinkmilch und auf andere Elemente (Ni, Ti, Cd) bei genau einzuhaltenden  $\text{pH}$ - und Temperaturwerten.

W. TEWORTE, Duisburg: *Korrosionsfeste Baustoffe für Chemiker und Hüttenmann.*

Vortr. gab eine umfassende Übersicht über wesentliche Korrosionsprobleme im technischen Apparatebau.

W. NODDACK, Bamberg: *Der gegenwärtige Stand der Geochemie.*

K. H. WEDEPOHL, Göttingen: *Untersuchungen zur Geochemie des Zinks.*

Bisher liegen nur wenige quantitative Daten für Zn in Gesteinen und Mineralien vor. Ein neues optisch-spektralanalytisches Verfahren erlaubt Bestimmung von Zn bis minimal  $10^{-4}$  % und eine Trennung von sulfidisch gebundenem von in Silicaten diadoch enthaltenem oder in Spinellstruktur auftretendem Zn. Untersuchungen von Mineralien der magmatischen Abscheidungsfolge zeigen, daß Zn bestimmte Strukturen bevorzugt. Es tritt in Basalten, vorwiegend in Magnetit, Titanomagnetit und Amphibole, in sauren Gesteinen in Biotite ein. Für den Eintritt von Zn in Silicate ist nicht der Ionenradius maßgebend, sondern die Koordination und die Art der Bindung. Zn bevorzugt Mineralien mit leicht polarisierbaren Anionen. So tritt es auch in Sedimenten vorwiegend in OH-haltige Mineralien ein. In bituminösem Lias-e-Schiefer stecken  $2/3$  des Zn-Gehaltes in silicatischen Mineralien wie Montmorillonit und Kaolinit. Zn als Zinkblende spielt nur eine untergeordnete Rolle. Bei der Verwitterung Zn-haltiger Gesteine ist der Charakter der Verwitterungslösungen ausschlaggebend für das Verhalten von Zn, es folgt hier Al. Die Zn-Konzentration in Flüssen und im Meer ist gering — 5  $\gamma/1$  —, der Transport verläuft über Mn- und Fe-Hydrolyse. Als Durchschnittswert für Eruptive ergibt sich 0,005 % Zn, für Sedimente 0,0041 %, Werte, die dem von Goldschmidt angegebenen Wert für die obere Lithosphäre bestätigen. Berechnung der Bilanz für Zn schließt Zufuhr durch Exhalationen aus.

H. BORCHERT, Clausthal: *Die wichtigsten Typen natürlicher Schwefel-Anreicherungen.*

(Erscheint als Originalmitteilung in dieser Zeitschrift).

P. TUTUNDŽIĆ, Beograd: *Coulometrische Permanganometrie (in Zusammenarbeit mit S. Mladenović).*

Die permanganometrische Coulometrie, deren experimentelle und theoretische Grundlage an einer  $\text{MnSO}_4$ -Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung untersucht wurden, beruht auf der quantitativen anodischen Abscheidung von Permanganat-Ionen ( $\text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5\text{e}$ ), deren Abscheidungspotential  $\text{pH}$ -abhängig ist und bei niedrigen  $\text{pH}$ -Werten liegt. Im schwachsauren Gebiet besteht die Gefahr der  $\text{MnO}_2$ - und  $\text{O}_2$ -Bildung. Die Veränderung des  $\text{pH}$ -Wertes um eine Einheit führt zu einer Potentialänderung von 10 mV bei Permanganat, von 118 mV bei  $\text{MnO}_2$  und von 50 mV bei  $\text{O}_2$ . Coulometrische Titrationen können in Mikro- und Halbmikroverfahren ausgeführt und jeweils 1–8 mg Substanz bestimmt werden. Die Bestimmung von  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$  und  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -Ionen wurde nach folgender Versuchsanordnung vorgenommen: als Grundlektrolyt wird 3,6 bis 3,8 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 0,45 n  $\text{MnSO}_4$ -Lösung verwendet. Ein Diaphragma trennt Kathoden- und Anodenraum. Letzterer ist mit einer Pt-Elektrode versehen und der Anolyt wird unter Rühren auf 30 °C erwärmt. Die Spannung beträgt 1,45 V und es fließt ein Strom von  $\sim 10$  bis 30 mA. Die Messung beruht auf einer Zeitabmessung bei genau eingehaltener Strommenge und besitzt eine Genauigkeit von  $\pm 0,62$  bis  $\pm 0,71$  %. Als Indikator dient Ferroin, das von  $\text{MnO}_4^-$ -Ionen ebenfalls oxydiert wird. Bei jeder Titration muß der Oxydationsmittelverbrauch des Indikators sowie der Gehalt an etwa vorhandenen reduzierenden Substanzen im Elektrolyten in einer Blindprobe gesondert ermittelt werden. Bei der Oxalat-Bestimmung wird der Indikator erst am Ende der Titration zugegeben, bei der  $\text{Fe}^{2+}$ -Bestimmung gleich am Anfang der Titration zugefügt, da die Eisen(II)-Ionen die Indikatorfunktion mit übernehmen und bei der  $\text{As}^{3+}$ -Bestimmung erst nach 10 min Wartezeit zugesetzt, da die Reaktionsgeschwindigkeit der Redoxreaktion  $\text{As}^{3+} + \text{Mn}^{7+}$  besonders bei Arsen-Spuren sehr gering ist. Sie kann durch Zugabe von Jodid oder Jodat beschleunigt werden. Als weitere coulometrische Titrationenmethoden erwähnte Vortr. die coulometrische Plumbometrie, Argentometrie und die Bestimmung von Kationen und Anionen in wäßrigen und nicht-wäßrigen Lösungen.

W. KLEMM, Münster: *Untersuchung an Halbmatalen<sup>a)</sup>*

Übergangselemente (Ga, Bi, Si, Ge, Sn) zwischen nichtmetallischem und metallischem Zustand verringern beim Schmelzen ihr Volumen, ihr Gitter fällt zusammen und es wird eine viel dichtere Schmelze mit größerer Leitfähigkeit gebildet. Germanium reduziert sein Volumen beim Schmelzen um ungefähr 6%, Antimon ändert es um 12%. Gleichzeitig wurde vom Antimon die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme, der Achsenwinkel und der Achsen untersucht. Arsen, das sich umgekehrt wie Germanium und Antimon verhält, dehnt sich beim Schmelzen aus, verliert seine metallischen Eigenschaften und wird ein schlechter Leiter, da das in geordneten Doppelschichten aufgebaute kristalline Gitter in den ungeordneten, aber noch aus Doppelschichten bestehenden, amorphen Zustand übergeht. Untersuchungen an Selen und Tellur ergaben, daß sich der Übergang von Metall zum Halbmetall beim Schmelzvorgang und bei der Schmelze selbst vollzieht. Allerdings ist die Ausdehnung, die auf einem Auseinandergehen der schwachen Atombindungen beim Erhitzen beruht, bei beiden Elementen gering. Die Volumenänderungen bei den Schmelzvorgängen wurden durch Dichte-Messungen verfolgt.

W.-F.-Th.-K. [VB 607]

### 3. Internationaler Kongreß der Internationalen Union für Kristallographie

Vom 21. bis 28. Juli 1954 fand in Paris unter dem Ehrenpatronat des Präsidenten der Französischen Republik der „3. Internationale Kongreß der Internationalen Union für Kristallographie“ statt. Daran schlossen sich am 29. und 30. Juli je ein Symposium über den „Mechanismus von Phasenänderungen in Kristallen“ sowie über die „Lage von Wasserstoff-Atomen und die Wasserstoffbrücken-Bindung“ an.

Neben einigen großen Hauptvorträgen fanden über 400 Einzelvorträge statt. Außerdem wurden Fragen des Unterrichts in der Kristallographie und der Erfassung kristallographischer Daten behandelt. Kommissionssitzungen betrafen Fragen der Acta crystallographica, der Nomenklatur und der Internationalen Tabellen sowie die Strukturberichte.

W. Kleber (Berlin) behandelte den Zusammenhang des Kristallwachstums mit Morphologie und Struktur. Alle theoretischen Versuche, eine Korrespondenz zwischen morphologischen und strukturellen Bauelementen herbeizuführen, zeigen eine Diskrepanz mit der Erfahrung. Auch die Milieufaktoren und die Konzentrationsverhältnisse beim Kristallwachstum lassen sich durchaus noch nicht theoretisch in ihrer Wirkung übersehen. Es müssen nach Ansicht des Vortr. bei der Diskussion dieser Probleme die physikalisch-chemischen Oberflächenprozesse des Kristallwachstums stärker als bisher berücksichtigt werden. — F. C. Frank (Bristol) entwickelte die Grundlagen des Wachstums von Kristallflächen in Spiralen (Film). Nach I. Fankuchen (Brooklyn) konnten bis 1947 nur an zwei bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Stoffen, Benzol und Brom, die Strukturen mit Einkristallen bestimmt werden. Zwei neue Verfahren haben zu einer starken Ausdehnung dieses Gebietes geführt. So ergibt sich, daß das Diketen ein 3-Buteno- $\beta$ -lacton ist, daß die Ameisensäure in festem Zustand nicht dimerisiert ist, sondern sich durch Wasserstoff-Brücken zu langen Ketten zusammenlagert. Die Kristallstruktur einiger niedrig siedender Borane führte zur Aufstellung der endgültigen Formeln. Noch unveröffentlichte Ergebnisse des Vortr. betreffen die Kristallstruktur des Formamids, des Octamethyltetrasiloxans (der achtegliedrige Si—O—Si—Ring ist nicht eben wie der sechsgliedrige Ring im Trimeren) und des Dimethylacetylens (die Länge der Einfachbindung ist auf 1,45 Å verkleinert, die der Dreifachbindung auf 1,21 Å vergrößert). Der bisherige Meßbereich erstreckt sich nur bis zur Temperatur des flüssigen Stickstoffs; eine Erweiterung nach noch tieferen Temperaturen könnte die Aufklärung der Struktur von Ozon, Diboran usw. bringen, vielleicht auch Beiträge zur Strukturumwandlung beim Beginn der Supraleitfähigkeit und ähnlicher Probleme.

H. M. Powell (Oxford) trug über bekannte und neuartige Einschluß-Verbindungen vor und demonstrierte an Modellen die sterischen Verhältnisse, wie etwa bei der Einlagerung von Edelgasen in ein Gerüst von Hydrochinon.

D. Hodgkin (Oxford) berichtete über die Ergebnisse von Röntgenuntersuchungen an Vitamin B<sub>12</sub>. Durch Kombination chemischer (insbes. Ersatz der CN- durch CNSe-Gruppe) und röntgenographischer Daten (Ermittlung der Phasen) kann nicht nur

die Lage der schweren Atome, sondern trotz der komplizierten Struktur auch weitgehend die Lage der anderen Atome festgelegt werden. In vielen Fällen können diese in Bezug gesetzt werden zu den chemischen Befunden. Doch gehen z. Zt. die röntgenographischen Ergebnisse über die chemischen hinaus und lassen Atomanordnungen in bisher chemisch nicht geklärten Teilen der Molekel erkennen.

A. H. Levy (Oak Ridge) berichtete über neuere Ergebnisse mit Neutronenstrahlen. Da das magnetische Moment der Neutronen in Wechselwirkung mit den Magnetfeldern der Elektronenschalen treten kann, läßt sich mit Hilfe der Neutronen die Größe der Weisschen Bezirke nachprüfen. Magnetische Untersuchungen an Übergangselementen, einschl. Oxyden (Ferrite) und Legierungen, führten zu Aussagen über die Elektronenschalenstruktur, so beim MnO zu der den Antiferromagnetismus bedingenden Anordnung mit antiparallelen Spins. Bei Kristallstrukturen treten grundsätzlich dieselben Beugungseffekte wie mit Röntgenstrahlen auf, aber da bei Elementen mit fast gleicher Ordnungszahl sehr verschiedene Wirkungsquerschnitte auftreten können und sogar der Wasserstoff anspricht, können die Ergebnisse über den bisher mit Röntgenstrahlen erforschten Bereich erweitert werden, wie Untersuchungen an Eis, Harnstoff, Oxalsäure-dihydrat, Ammoniumsalzen usw. zeigen.

In dem Symposium über den „Mechanismus von Phasenänderungen in Kristallen“ wurden zwei einleitende Vorträge gehalten. A. Guinier (Paris) sprach über Allgemeines vom thermodynamischen und kristallographischen Standpunkt, wobei im letzten Falle besonders die Buegerschen Betrachtungen im Vordergrund standen. Aber diese zur Klassifikation dienende Einteilung ist rein schematisch und hat nichts mit den Übergangsmechanismen von einer Form zur anderen zu tun. Hierbei spielt nicht die Gleichgewichtsstruktur der Ausgangs- und Endphasen eine Rolle, sondern die gesamte Formänderung des Kristalls muß berücksichtigt werden, vor allem die thermischen Schwingungen einzelner Atome oder die Versetzung von einer größeren Anzahl von Atomen. Weiter wurden die Prozesse der Entmischung aus einem übersättigten Zustand behandelt, Vorgänge, die bei der Kalt- bzw. Warmaushärtung eine Rolle spielen. B. E. Warren (Cambridge Mass.) berichtete über die Anwendung röntgenographischer Methoden auf die Untersuchung des Übergangs von einer ungeordneten in eine geordnete Phase; dabei zeigen die neuesten Messungen die Existenz eines zweiphasigen Übergangsgebietes, in dem geordnete und ungeordnete Anteile sich im Gleichgewicht miteinander befinden. Es werden drei Ursachen für den Übergang zur Ordnung diskutiert: a) Änderung der Zwischenkräfte für ungleiche nächste Nachbarn (A liebt B), b) Änderung der Energie zwischen Atomen verschiedener Größe und c) Verringerung der Elektronenenergie durch Änderung der Brillouin-Zonen. Die meisten theoretischen Ansätze legen die Annahme a) zu Grunde, aber ihre Erfolge beruhen wohl darauf, daß die in ihnen benutzten Konstanten teilweise die Effekte zu b) und c) einschließen. Die Röntgenuntersuchungen haben sich bisher meistens mit Messungen an Proben im Gleichgewicht befaßt. Nur wenige Beispiele über die Kinetik der Umordnung liegen vor, so daß in Bezug auf die Kinetik vieles ungeklärt ist.

In dem Symposium über die „Lage der Wasserstoffatome und die Wasserstoffbrücken-Bindung“ sprach I. D. Bernal (London) allgemein über die Rolle des Wasserstoffs. Der Wasserstoff auf Zwischengitterplätzen in Metallen oder als Wasserstoff in homöopolaren Bindungen hat nur geringen Einfluß auf die Bindungsenergien in Kristallen. Dagegen kann der polare Wasserstoff in Säuren, Basen oder neutralen Molekeln die Bindung weitgehend beeinflussen (Wasserstoff-Bindungen). M. Magat (Paris) behandelte zahlreiche Verfahren zur Bestimmung der Lage des Wasserstoffs wie Spektrometrie, Infrarot, Raman-Spektren, Faraday-Effekt und thermodynamische Verfahren. Als Ergebnis dürfte festzustellen sein, daß in der „langen Wasserstoff-Bindung“ (O—O Abstand zwischen 2,65 bis 2,90 Å liegend; Bindungsenergie 4–6 kcal), wie sie in Eis, Alkoholen oder „dimeren Carbonsäuren“ vorliegt, die Bindung rein elektrostatisch ist. In der „kurzen Wasserstoff-Bindung“ (O—O-Abstand 2,44 bis 2,65 Å) ist der elektrostatische Anteil im allgemeinen noch überwiegend, so beträgt beim O—O-Abstand von 2,55 Å der nichtelektrostatische Anteil etwa 10%. Solche Bindungen liegen z.T. vor im Oxalsäure-dihydrat, Seignettesalz und KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> bzw. KD<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Eine besondere Rolle spielt die „symmetrische Wasserstoff-Bindung“, bei der das Wasserstoffatom symmetrisch zwischen den beiden schwereren Atomen eingelagert ist und die in einem Resonanzphänomen begründet ist. Diese Art Bindung ist bisher nur sicher im (FHF)-Ion festgestellt (Abstand F—F: 2,26 Å; Bindungsenergie 27 kcal); vielleicht liegt auch im Nickel-diacetyl-dioxim ein gleichartiger Fall vor.

—B. [VB 616]

<sup>a)</sup> Vgl. diese Ztschr. 64, 83 [1952].