

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
72. Jahrgang · Nr. 6 · Seite 179–218 · 21. März 1960
FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Zur Entwicklung der Chemie bei höheren Temperaturen

Hans von Wartenberg zum 80. Geburtstag

Wenn man sich in der Chemie in den Bereich höherer Temperaturen begibt, dann erscheint sie wesentlich geändert. Die große Zahl und Vielfalt der organischen Verbindungen ist verschwunden und nur noch wenige gasförmige Kohlenstoff-Verbindungen wie z. B. Acetylen, Kohlendioxid, Kohlenoxyd, Cyanwasserstoff u. a. existieren neben einigen Carbiden. Auch viele anorganische Systeme erleiden mit steigender Temperatur mehr oder weniger starke Veränderungen. Bei genügend hohen Temperaturen können, wie neuere Arbeiten zeigen, Verbindungen mit oft unerwarteter Zusammensetzung oder mit ungewöhnlicher Oxydationsstufe auftreten, beispielsweise gasförmiges B_2O_2 , Al_2O , LaO . Mit weiter steigender Temperatur wird bei etwa 5000 °C die Grenze erreicht, oberhalb der alle Stoffe bei Normaldruck gasförmig sind und nur noch aus Atomen und Ionen bestehen.

Die systematische Erforschung der Eigenschaften und Reaktionen von Stoffen bei höheren Temperaturen begann am Ende des vorigen Jahrhunderts, als Moissan (1893) mit dem Lichtbogenofen einige Metalle durch Reduktion der Oxyde mit Kohlenstoff erschmolz und Boride, Carbide, Silicide und Nitride herstellte. Fast zur gleichen Zeit erfand

Nernst den „Nernst-Stift“, und er und andere Forscher fingen an, Gleichgewichte bei höheren Temperaturen zu studieren.

Als Hans von Wartenberg 1902 in Berlin promoviert hatte und dann nach Göttingen als Mitarbeiter zu Nernst ging, geriet er mit seiner ersten Untersuchung über die Bestimmung der Dissoziation des Wasserdampfes in dieses Stadium einer neuen Entwicklung. Die Chemie bei höheren Temperaturen kam seiner Neigung entgegen, experimentell schwierige Probleme zu bevorzugen. Daß er ein hervorragendes Talent besaß, diese auch zu meistern, wurde schon nach den ersten Veröffentlichungen deutlich und zeigte sich in den folgenden Jahrzehnten immer wieder aufs neue.

Die vielen von ihm auf dem Gebiet der Chemie bei höheren Temperaturen publizierten Arbeiten sind kennzeichnend für seine außerordentlichen Leistungen. Aus der großen Zahl weiterer Untersuchungen seien erwähnt die Beiträge zur Thermochemie, speziell der des Fluors, die erstmalige Darstellung neuer Fluor-Verbindungen, z. B.

PbF_4 , CeF_4 , BiF_5 wie CrF_3 , CrF_4 und CrF_5 , die Ozon-Bildung durch Wechselstrom-, bzw. Hochfrequenzelektrolyse, die Verbrennungsvorgänge im Dieselmotor, über das Pulvern harter Stoffe, die Festigkeit ungebrannter keramischer Massen, die regelbare Darstellung sehr reinen Sauerstoffs, die Reinigung des Schwefels von Kohlenstoff, die Prüfung von Gasen auf Sauerstoff u. v. m. Es ist nicht möglich, an dieser Stelle alle seine Arbeiten — es sind insgesamt über 150 — ausführlich zu würdigen. Vielmehr sei über einige Untersuchungen aus dem von ihm bevorzugten Arbeitsgebiet — der Chemie bei höheren Temperaturen — berichtet.

Hans von Wartenberg wurde am 24. März 1880 in Kellinghusen/Schleswig-Holstein geboren. Nach Abschluß der Schulzeit mit der Reifeprüfung im Jahre 1899 studierte er Naturwissenschaften an der Universität Berlin und promovierte 1902 (nach 6 Semestern) mit dem „Beitrag zur Kenntnis der Quecksilberoxyhalogenide“. Sein Interesse an der physikalischen Chemie brachte ihn als wissenschaftlichen Mitarbeiter zu Nernst nach Göttingen, mit dem er bald darauf wieder nach Berlin zurückging. 1908 habilitierte er sich und wurde 1909 zum Abteilungsleiter am physikalisch-chemischen Institut der Universität, 1910 zum a. o. Professor ernannt. Bereits 1913 folgte er einem Ruf als o. Professor für physikalische Chemie an die Technische Hochschule in Danzig und übernahm dort 1916 das Ordinariat für anorganische Chemie. In den Zwanzigerjahren lehnte er einen Ruf an die Technische Hochschule Hannover ab, folgte aber 1932 dem Ruf der Universität Göttingen, als Nachfolger von Tammann und Zsigmondy



Foto-Blankhorn, Göttingen

das Institut für anorganische Chemie zu übernehmen. An dem mit Hilfe der Rockefeller-Stiftung renovierten und erweiterten Institut herrschte bald eine intensive wissenschaftliche Tätigkeit, die 1936 durch seine Zwangspensionierung unterbrochen wurde. Er konnte aber dann mit der Hilfe von R. W. Pohl im Physikalischen Institut weiter experimentieren. Und ihm gelang, was niemand erwartet hätte: trotz der geringen Hilfsmittel, die ihm zur Verfügung standen, erschienen Jahr für Jahr schöne Arbeiten, darunter die präparativ bedeutsamen über die Darstellung höherer Fluoride des Cers, Bleis, Wismuts und Chroms. Nach 1945 wurde er wieder in sein altes Amt eingesetzt und 1948 emeritiert. Seither arbeitet er fast jeden Tag im Laboratorium, und jedes Jahr überrascht er uns mit neuen bemerkenswerten Veröffentlichungen. Wir wünschen ihm, daß er noch lange Zeit seine Gesundheit und Schaffenskraft behalten möge.

Als von Wartenberg anfing, bei höheren Temperaturen zu arbeiten, konnte er einige Erfahrungen übernehmen, die im Nernstischen Laboratorium vorlagen. Die experimentellen Schwierigkeiten waren damals aber erheblich größer als heute. Man denke nur an die Erzeugung höherer Temperaturen durch die Konstruktion von Öfen mit temperaturkonstanter Zone, die genaue Messung der Temperatur des Ofens und der Reaktionszone, die Wahl oder Herstellung des geeigneten Werkstoffs, der die gewünschten Temperaturen aushält und der mit der Probe nicht reagieren darf. Die Untersuchungen von Wartenbergs sind voll von originellen Einfällen, mit denen und mit Hilfe seines experimentellen Geschicks er solche Hindernisse überwand.

In seiner ersten Arbeit nach der Promotion bestimmte er die Dissoziation des Wasserdampfes zwischen 1000 und 2000 °C. Für die Messungen bis etwa 1300 °C verwendete er ein pipettenartiges, glasiertes Porzellangefäß mit einem elektrisch geheizten Platinrohr, bei höheren Temperaturen eine Iridium-Birne in einem Iridium-Rohr. Während Platinwiderstandsöfen im besten Falle 1600 °C erreichen lassen, kommt man mit Iridium wegen des höheren Schmelzpunktes bis auf etwa 2200 °C. Es war ein glücklicher Umstand, daß es kurz davor (1903) Heraeus gelungen war, aus dem schwer zu bearbeitenden Iridium Rohr und Birne für Nernst herzustellen. In der gleichen apparativen Anordnung studierte von Wartenberg anschließend die Dissoziation des Kohlendioxys.

Die höhere Temperatur des Iridiumofens erlaubte Nernst die Bestimmung des Siedepunktes von Silber aus den Dampfdichten (1903) und zusammen mit von Wartenberg die Ermittlung des Schmelzpunktes von Palladium und Platin (1906). Die gesammelten Erfahrungen machten nun den Weg frei für die Untersuchung der Dampfdichten der verschiedensten Stoffe, z. B. Antimon, Wismut, Schwefel, Selen, Tellur, Silber, Blei bei höheren Temperaturen nach der Luftverdrängungsmethode von Viktor Meyer. Dieser, wie auch Crafts, Biltz u. a., hatten bereits derartige Experimente vergebens versucht, obwohl letzterer 1896 mit einem Wassergasofen über den Schmelzpunkt des Platins kam. Aber keines der von den genannten Forschern verwendeten Gefäßmaterialien hielt der hohen Temperatur stand. Selbst mit Platinblech umwickelte Porzellangefäße schmolzen, und der Versuch Viktor Meyers, aus Magnesiumoxyd gasdichte Gefäße zu machen, mißlang. Dagegen war eine kleine Iridium-Birne von 3 cm³ Inhalt für die Experimente geeignet. Die verdrängte geringe Gasmenge wurde nicht in einer Bürette aufgefangen, sondern durch Verschiebung eines mit Schwefelsäure geschmierten Quecksilbertropfens in einer geeichten Quarzkapillare bestimmt. Um die Verdampfung des Iridiums wie die Reaktion der untersuchten Stoffe mit dem Gefäßma-

terial hintanzuhalten, wurde die Innenseite der Birne mit einer wäßrigen Suspension von Zirkon- und Yttriumnitrat bestrichen und dann geglättet. Nach etwa fünfzigmaliger Wiederholung war die „Glasur“ einige zehntel Millimeter dick und erfüllte dann ihren Zweck.

Diesen Untersuchungen folgten Dampfdichtebestimmungen von MgZn₂ und Na₃Hg (1914). Von Wartenberg fand, daß diese dampfförmigen Legierungen nach thermodynamischen Überlegungen im allgemeinen nur bei tiefen Temperaturen und kleinen Drucken in Übereinstimmung mit dem Experiment stabil sind. Ein anderes Verfahren, die Mitführungsmethode, diente zur Messung der Dampfdrucke von Silicium (1912) und von einigen Metallen. Die Metalle erwiesen sich in der Nähe ihrer Siedepunkte als einatomig.

Nach dem ersten Weltkrieg beschäftigte er sich mit der Bestimmung der Dampfdrucke von Salzen (1921), über die bis zu diesem Zeitpunkt noch nichts bekannt war. Von den dabei ermittelten Siedepunkten sind die meisten unverändert oder mit nur kleinen Abweichungen in der modernen Literatur zu finden. Von Wartenberg meinte zuerst, die Fluoride würden im Dampfzustand Doppelmoleküle bilden, widerrief dieses aber ein Jahr danach. Wir wissen jetzt durch die massenspektrometrischen Arbeiten verschiedener amerikanischer Forscher (Berkowitz, Chupka, Kusch, Porter, Schoonmaker u. a. (1958)), daß er recht hatte: beispielsweise treten im Dampf von Lithiumfluorid oder Natriumfluorid bei 1300 °C monomere und dimere Moleküle neben wenig trimeren und tetrameren auf. Sogar komplexe gasförmige Moleküle wie NaF·BF₃ sind bei 1300 °C stabil.

Im gleichen Zeitabschnitt setzte er seine Studien über Gasgleichgewichte mit der Bestimmung der Dissoziationsenergie des Chlors fort (1922). In einer eigens hierfür entwickelten Apparatur für das Arbeiten mit aggressiven Gasen bei niederen Drucken und hohen Temperaturen fand er für die Dissoziationsenergie -54 kcal/Mol; als Bestwert gilt heute -57,4 kcal/Mol. Für die Thermochemie des Chlors war dieser erste experimentell eindeutig gesicherte Wert von Bedeutung, da zuvor in der Literatur Dissoziationsenergien von über 100 kcal/Mol angegeben wurden. Von weiteren Arbeiten über Gleichgewichte sollen noch angeführt werden das Acetylen-Gleichgewicht, das bei 1750 °C untersucht wurde (1937) und die thermische Dissoziation des Sauerstoffs (1938) bei 1100 und 1150 °C. Nach O₂ = 2 O bilden sich O-Atome, deren Konzentration durch das nach O₂ + O ⇌ O₃ entstandene Ozon chemisch mit Kaliumjodid-Stärkelösung ermittelt wurde. Die gefundenen Werte stimmten mit den thermodynamisch berechneten gut überein. Damit war eine Erklärung für Beobachtungen von Fischer und Marx (1906) sowie Riesenfeld (1923) gegeben, die Ozon beim Vorbeiblasen von Sauerstoff an Nernst-Stiften oder Durchleiten durch Quarzkapillaren festgestellt hatten, und zwar in Konzentrationen, die millionenfach höher lagen als dem Gleichgewicht 3 O₂ ⇌ 2 O₃ entsprach. Ozon entstand also aus O-Atomen, die im Gleichgewicht mit O₂ sind, entsprechend früheren Äußerungen von von Wartenberg (1920) und Harteck (1932).

Bei den bisher besprochenen Untersuchungen erreichte von Wartenberg Temperaturen bis etwa 2000 °C. Nach der Bestimmung der Schmelzpunkte von Palladium und Platin (1906) interessierten ihn hochschmelzende Metalle wie Wolfram und Thorium. Für diese waren aber Öfen nötig, die auf wesentlich höhere Temperaturen als 2000 °C gehen mußten. Für die erstmalige Schmelzpunktsbestimmung des Wolframs konstruierte er den ersten Elektronenofen (1907). Für die Ermittlung des Schmelzpunktes von

Thorium entstand ein Ofen mit einem selbst hergestellten Rohr aus gesintertem Wolfram. Hierfür wurde Wolfram-pulver mit Stärkekleister gemischt, das Rohr gepreßt und dann mit Wasserstoff auf 1200 °C erhitzt. Die Innenseite des Rohrs erhielt als Schutz einen Überzug von Thorium-dioxyd. Dieser Ofen kam auf 2500 °C und hielt einige Dutzend Erhitzungen aus. Sein in der Literatur viel zitiertes Wolframdrahtofen diente zur Reduktion schwer reduzierbarer Metalloxyde mit Wasserstoff (1923). Bei 1520 °C und 4 at Wasserstoff verwandelte sich Chromoxyd in Chrom, bei 1910 °C mit 7 at Wasserstoff Niobpentoxyd in metallisches Niob. Bei dieser Gelegenheit beantwortete er auch die Frage, in welcher Form das Thorium in Wolframglühdrähten enthalten ist. Thorium ist im Wolfram als metallisches Thorium und nicht als ThO₂ vorhanden, da letzteres — wie ZrO₂ — in Gegenwart von Wolfram zum Metall reduziert wird, das sich seinerseits in Wolfram löst.

Sehr originell und besonders einfach in der Ausführung der Versuche ist die Messung des Reduktionsgleichgewichtes von Cr₂O₃ (1927). Ein blankes Chrommetall-Stückchen wurde im Wasserstoff-Strom mit konstantern Wasserdampf-Partialdruck erhitzt. Lief das Metall schwarz an, fand Oxydation statt, der Wasserdampf-Partialdruck war also zu hoch; blieb es blank, trat Reduktion ein, der Wasserdampf-Partialdruck war zu klein. Durch Veränderung der Ofentemperatur nach oben oder unten konnte die Gleichgewichtstemperatur so eingegabelt werden, daß Anlaufen und Blankwerden nur noch 20 °C auseinanderlagen. Aus verschiedenen Gleichgewichtstemperaturen und den daraus errechneten Dissoziationsdrucken des Oxyds resultierte eine Bildungswärme für Cr₂O₃, deren Wert seither kaum verbessert wurde.

Ab 1927 begann von Wartenberg sich mit Schmelzdiagrammen hoch- und höchstfeuerfester Oxyde zu beschäftigen. Zu dieser Zeit bestimmte Ruff Schmelzpunkte derartiger Oxyde im Kohleofen, wobei er durch Argonfüllung und rasches Arbeiten in geschickter Weise die unvermeidliche Carburierung mindern konnte. Henningschmolz (1925) in Wolframröhrenöfen ZrO₂ und ThO₂ und erreichte Temperaturen von 2800 °C. In Vorversuchen erhitzte von Wartenberg Stäbchen aus Oxydgemischen, die an Wolframdrähten aufgehängt waren, im Vakuum oder Stickstoff in seinem Wolframdrahtofen. Die Oxyde wurden jedoch von Wolfram reduziert, was in Einklang mit der oben beschriebenen Reduktion des ThO₂ zu Thorium steht. Thermodynamische Berechnungen erwiesen, daß diese Reduktion möglich ist: Nach 4 AlO_{gas} + WO_{2gas} = 2 Al₂O₃; ΔH = -632 kcal (spätere Formulierung (1954)) treten auf der linken Seite der Gleichung 5 gasförmige Moleküle auf, so daß das Entropieglied der freien Energie die Wärmetönung so überkompensiert, daß die linke Seite der Gleichung begünstigt wird.

Es lag nahe, einen elektrischen Röhrenofen nach dem Prinzip des Nernst-Stiftes zu bauen, was von verschiedenen Autoren bis in die neuere Zeit hinein (Geller 1941) immer wieder versucht wurde. Diese Öfen werden aber an der Stromzuleitung rasch zerstört, außerdem glühen die Rohre ungleichmäßig und springen schließlich, da sich kleine Unterschiede in der Wandstärke nicht vermeiden lassen. Von Wartenberg bezwang auch dieses große Hindernis. Wieder baute er einen Ofen — dieses Mal einen Gebläseofen —, in dem er Röhren aus ZrO₂ von etwa 20 cm Länge und 2 cm Weite auf einem Rohrabschnitt von 12 cm gleichmäßig bis 2600 °C heizen konnte. Als Heizgas wurde mit Sauerstoff zerstäubtes Petroleum benutzt. Aus dem käuflichen ZrO₂-Pulver machte er eigenhändig nicht nur alle Steine für den Ofen, sondern auch die ZrO₂-Rohre. Die zu untersuchenden Oxydgemische rollte er zu 1 bis 2 mm dicken und 3 cm

langen Stäbchen, die er an etwas dickere und längere ZrO₂-Stäbe mit einer Mischung von ZrO₂ + Dextrin klebte. Noch naß wurden die Probestäbchen in Form eines rechtwinkligen Häckchens gebogen. Das Erweichen wurde durch Verbiegen, das Schmelzen durch kugelförmige Verdickung festgestellt. Auf diese Weise untersuchte er hunderte von Oxydgemischen; gelegentliche Kontroversen mit Ruff, der auf dem gleichen Gebiet aber mit dem weniger günstigen Kohleofen arbeitete, konnten bald beigelegt werden. Die insgesamt acht Publikationen (erschienen bis 1937) sind heute keinesfalls überholt, so recht traute sich seither wohl kaum jemand mehr, dieses schwierige Gebiet zu erforschen.

Schmilzt man Aluminiumoxyd, Lanthanoxyd oder Be-ryllumoxyd in der Knallgasflamme und kühl ab, dann spratzen diese Oxyde. Nach von Wartenberg nehmen die Schmelzen Wasser in Form gasförmiger Hydroxyde auf. Beim Erstarren zerfallen die Hydroxyde wieder in Oxyd und Wasser, das dann, weil es in den festen Oxyden nicht löslich ist, unter Spratzen ausgestoßen wird (1933, 1951). Versuche von ihm und anderen Autoren machen die Existenz gasförmiger Hydroxyde sehr wahrscheinlich.

Mit Aluminiumoxyd stellte er weitere einfallsreiche Experimente an (1936). Die aus einem Tontiegel in dünnem Strahl ausfließende Thermitmasse zeigte Knoten von der in Schwingung geratenen Masse. Er errechnete daraus die Oberflächenspannung des geschmolzenen Aluminiumoxyds — es war die erste Bestimmung der Oberflächenspannung eines geschmolzenen Oxyds — und verglich den gefundenen Wert mit einem genaueren, der nach der Abtropfmethode erhalten wurde. Beide Werte stimmten befriedigend miteinander überein. Für die Ermittlung der Dichte von geschmolzenem Aluminiumoxyd entnahm er das Volumen aus der Breitenbestimmung photographischer Bildspuren des fallenden Tropfens, der anschließend gewogen wurde. Schließlich studierte er die Temperaturabhängigkeit des Platzwechsels bei Aluminiumoxyd durch Reaktion mit Cr₂O₃. Beim Erhitzen von Cr₂O₃ mit Aluminiumoxyd tritt, wenn Cr₂O₃ in das Gitter eingebaut wird, ein Farbumschlag von grün nach rot auf, der den Platzwechsel anzeigen.

Die Beschäftigung mit der Thermitreaktion mußte zwangsläufig zur Frage nach der Temperatur dieser Reaktion führen, die von K. Goldschmidt roh zu 3000 °C geschätzt wurde. Nach Berechnung und Überlegungen sind Temperaturen über 2500 °C nicht möglich, das Experiment erbrachte — die den Tiegel verlassende Thermitmasse war ein Graustrahler — 2400 °C. Wesentlich höher war dagegen die Temperatur der Langmuir-Flamme, bei der ein elektrischer Lichtbogen zwischen Wolframelektroden in einem Wasserstoff-Strom brennt. Von Wartenberg benutzte (1934) die Kuklaumsche Methode der Linienumkehr der gefärbten Flamme, wobei die von ihm mit Lithium gefärbte Flamme in einem Spektroskop betrachtet wurde, während hinter ihr sich ein kontinuierlich strahlender Körper — das durch eine Linse erzeugte Bild der Sonne — befand, dessen Temperatur meßbar so geregelt wurde, daß die Linie im Spektroskop gerade umgekehrt erschien. Bei kleinsten Abständen von der Flamme ist man im Bereich des elektrischen Flammenbogens von 4700 °C, dann fällt mit wachsendem Abstand die Temperatur rapide ab, bleibt aber in beträchtlicher Entfernung (10 cm) mit 2180 °C noch recht hoch.

Nicht nur wissenschaftliche, sondern auch knifflige Probleme der Technik erregten oft sein Interesse. Als Beispiele seien angeführt die Ozon-Gewinnung durch Wechselstrom- bzw. Hochfrequenzelektrolyse und das Studium der Eigenschaften von geschmolzenen Salzen. Bei der Schmelzflußelektrolyse von Salzen tritt unter Umständen

der sogenannte Anodeneffekt auf. Das Gas entwickelt sich nicht mehr ruhig an der Anode, da durch eine Gashaut die Schmelze von der Oberfläche der Anode getrennt wird und der Strom nunmehr in Form kleiner Lichtbögen durch die Haut zwischen Schmelze und Anode hindurchgeht. Bei den Versuchen mit Halogensalzen (1927) umhüllten die entwickelten Halogene in einer einzigen großen Blase absperrend die Anodenkohle. Zusatz kleinster Mengen von Oxyden zerteilte sofort die Blasen. Schon beim Erhitzen an der Luft enthalten Chloride nach kurzer Zeit die nötige Menge an Oxyd, während die Fluoride chemisch beständiger sind und daher leicht den Anodeneffekt geben. Er erklärte den Oxyd-Effekt durch Ladungsumkehr der Blasen, indem diese anfänglich negativ geladen, durch Oxydzusatz positiv und dann von der Anode abgestoßen werden. In wässrigen Lösungen konnten aber Frumkin und Kabanow (1933) zeigen, daß die Ladung der Blasen keine Rolle spielt, sondern die Oberflächenspannung entscheidend ist. In weiteren Experimenten klärte von Wartenberg (1935) dieses Problem; tatsächlich hat eine oxydhaltige Schmelze eine andere Oberflächenspannung zwischen Schmelze und Elektrode als eine oxydfreie. Eine Erweiterung unserer Kenntnisse auf diesem Gebiet brachte seine Untersuchung über die Benetzung durch geschmolzene Salze (1957), die neben der eben erwähnten Schmelzflußelektrolyse auch in der Blechemaillefabrikation, bei Metall-Glas-Einschmelzungen, metallurgischen Schlacken u. ä. wichtig ist und bei diesen Systemen ebenfalls von der Anwesenheit von Sauerstoff abhängig ist. Aus Messungen der Oberflächenspannung (Bestimmung des Randwinkels) von Schmelzen auf verschiedenartiger Unterlage und gegen verschiedene Gase folgerte er, daß dann Benetzung eintritt, wenn die mit O^{2-} -Ionen bedeckten Unterlagen mit den im Salz vorhandenen O^{2-} -Ionen in Austausch treten. Es genügen äußerst kleine O^{2-} -Konzentrationen — monomolekulare Schichten —, da die Grenzfläche Wand/Schmelze entscheidend ist. Die Benetzung ist daher eine empfindliche Reaktion auf das Vorhandensein von O^{2-} -Ionen in Grenzflächen. Von den untersuchten Unterlagen war nur Graphit sauerstoff-frei zu erhalten, während Gold ganz unerwartet noch bei 900 °C eine Oxydschicht besitzt.

Einige Arbeiten sind der Reduktion der Kieselsäure (1912) bzw. dem Siliciummonoxyd (1949) gewidmet, dessen Bildungsenthalpie er kalorimetrisch bestimmte. Besonders schön sind die Untersuchungen über Silicium. In einer ersten Publikation (1951) berichtete er über verschiedene Verfahren zur Darstellung von reinem Silicium, wie Auskristallisieren aus Metallen, Reduktion von $SiCl_4$ mit Zinkdampf und Schmelzflußelektrolyse von K_2SiF_6 . Zur Kennzeichnung der Reinheit des Siliciums wählte er die Messung des spezifischen Widerstandes, der außerordentlich stark auf Verunreinigungen anspricht. Diese Methode ist seither international üblich geworden. Einige Jahre danach (1956) gewann er Silicium nach dem Schwefel-Thermit-Verfahren. Aus Schwefel, reinem Quarzsand und Aluminiumgries entstand eine siliciumreiche $SiAl$ -Legierung, die mit Wasser aufgearbeitet und mit Salzsäure gekocht wurde. Das übriggebliebene, rohe Silicium wurde hierauf im Argon-Chlor-Strom geschmolzen, wobei Reinsilicium mit einem spezifischen Widerstand von 15–17 Ohm/cm anfiel. Noch 1954 wäre dieses Silicium auf dem Weltmarkt konkurrenzfähig gewesen. Für dieses Ergebnis benötigte der Einmannbetrieb von Wartenberg etwa ein Jahr: Eine einmalige experimentelle Leistung! In der Zwischenzeit sind die Ansprüche an die Reinheit des Siliciums dauernd gestiegen. Das gegenwärtig im Handel befindliche Transistorensilicium, zumeist durch thermische Zersetzung von Chlorsilanen erhalten, hat einen spezifischen

Widerstand von etwa 600 Ohm/cm. Noch reineres Silicium entsteht bei der thermischen Zersetzung von SiH_4 .

Ende vergangenen Jahres veröffentlichte er eine Untersuchung über die Verflüchtigung von Eisen(II,III)-oxyd, Mangan(II,III)-oxyd und Chrom(II,III)-oxyd. Angeregt durch eine Mitteilung, daß man noch nicht wisse, woher der beim Sauerstoff-Blasen in Konvertern auftretende braune Oxydrauch stamme, kam er auf Grund von Literaturdaten und eigenen früheren Beobachtungen zu der Ansicht, daß bei der beim Blasen herrschenden Temperatur von 1800 bis 1900 °C Fe_3O_4 verdampfen müsse. Da er aber Fe_3O_4 als gasförmiges Molekül für nicht stabil hält, vermutet er eine Dissoziation dieses Oxyds in FeO und Sauerstoff, was thermodynamisch möglich erscheint. Der relativ niedrige Dampfdruck des FeO ist durch Versuche von Hauffe und Mitarbeitern (1956) an geschmolzenem Wüstit gesichert. Versuche über die Messung von FeO -Dampfdrucken bereitet er z. Zt. vor.

Die Chemie bei höheren Temperaturen entwickelt sich stürmisch weiter. Die Verwendung des Massenspektrometers hat uns gezeigt, daß unsere Anschauungen über den Molekülzustand vieler gasförmiger anorganischer Verbindungen gründlich zu revidieren sind. Es sei an die oben beschriebenen polymeren Alkalihalogenidmoleküle erinnert; von Oxyden sind so anomale Moleküle wie z. B. Mo_3O_9 , Mo_4O_{12} , Mo_5O_{15} (die gleichen mit Wolfram) oder Be_2O_2 , Be_3O_3 , Be_4O_4 u. a. existent. Es gibt gasförmige Nitride, Carbide wie z. B. Al_2C_2 , Ga_2C_2 , SiC_2 , Si_2C , ja im Dampf sind über Silicium bzw. Kohlenstoff polymere Silicium-Moleküle der Zusammensetzung Si_2 bis Si_7 und Kohlenstoff-Moleküle von C_2 bis C_7 nachgewiesen worden. Es ist noch nicht möglich, Voraussagen zu machen, welche Moleküle gegebenenfalls auftreten können, wie folgende Beispiele zeigen: Am Siedepunkt des Molybdäntrioxyds wird im Dampf die höchste Konzentration an Mo_5O_{15} gefunden; über 3000 °K scheinen noch größere Moleküle als C_7 an Bedeutung zu gewinnen. Beide Resultate stehen ganz im Gegensatz zu einer weitverbreiteten Meinung, die Moleküle müßten bei erhöhter Temperatur einfacher zusammengesetzt sein. Binäre und tertiäre kondensierte Systeme, insbesondere Oxyde, Nitride und Carbide, werden weiter untersucht und die bei den Übergangsmetallen oft komplizierten nichtstöchiometrischen Phasen studiert. Besondere Aufmerksamkeit finden neuerdings Salzschmelzen, deren Struktur ermittelt und deren Eignung als Solvens für chemische Reaktionen geprüft wird.

Die moderne Hochtemperaturchemie hat sich den Fortschritt der Technik zunutze gemacht und Apparaturen entwickelt, die hohe Temperaturen und gleichzeitig auch hohe Drücke anzuwenden gestatten, so daß beispielsweise bei 100000 kg/cm² und 2300 °K stundenlang gearbeitet werden kann. Unter derartigen oder ähnlichen Versuchsbedingungen ist die Synthese künstlicher Diamanten gelungen und konnten polymorphe Modifikationen von bekannten Verbindungen mit ungewöhnlichen Eigenschaften gewonnen werden, z. B. kubisches Bornitrid oder flußsäure-unlösliches Siliciumdioxyd. Schließlich werden jetzt durch Verbrennung von Dicyan mit Sauerstoff 4800 °K, von Acetylen-dicarbonsäure-dinitril C_4N_2 mit Ozon 6100 °K, d. h. die höchsten durch chemische Reaktionen erreichbaren Temperaturen erzeugt.

Die skizzierten Fortschritte sind bedeutend. Sie lassen uns ahnen, daß die Chemie bei höheren Temperaturen noch viele aufregende Ergebnisse bringen kann. Am Anfang und bei der Entwicklung dieses neuen Teilgebietes der Chemie steht aber als einer der Pioniere Hans von Wartenberg.

O. Glemser