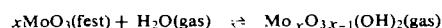
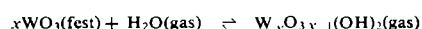


Einwirkung von Wasserdampf auf Oxyde bei erhöhten Temperaturen

O. Glemser und R. von Haeseler (vorgetragen von G. Gattow),
Göttingen

In Gegenwart von Wasserdampf zeigen die Oxyde WO_3 , MoO_3 und TeO_2 bei Temperaturen oberhalb 600°C eine höhere Flüchtigkeit, als ihren Gleichgewichtsdampfdrucken entspricht. Bei Mitführungsmessungen mit variablem Wasserdampfdruck im Trägergas wurde eine lineare Abhängigkeit der überführten Substanzmenge von $p(\text{H}_2\text{O})$ erhalten. Da es sich um Gleichgewichtsdampfdrucke handelt, wird der Effekt durch eine Verbindungsbildung zwischen Oxyd und Wasser verursacht: Es entstehen gasförmige Hydroxyde, die beim Abkühlen wieder in ihre Ausgangskomponenten zerfallen. Durch kinetische Messungen konnte bewiesen werden, daß bei den Gleichgewichten heterogene Reaktionsmechanismen anzunehmen sind:



Aus molekularkinetischen und strukturellen Überlegungen folgt, daß $x \approx 1$ ist. Die thermodynamischen Daten wurden aus den experimentellen Meßwerten berechnet.

Legierungen des Platins mit unedlen Metallen

W. Klemm, Münster

Die Aufklärung der Zustandsdiagramme der Systeme von Platin mit unedlen Metallen nach bekannten Verfahren ist wegen der chemischen und physikalischen Eigenschaften der unedlen Metalle experimentell sehr schwierig. Eine neue, einfache Methode zur Herstellung von Legierungen besteht in der Möglichkeit, Mischungen von Platin mit den Oxyden der unedlen Metalle mit Wasserstoff reduzierend zu behandeln, wobei bereits bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen die Legierungen entstehen. Dabei ist der Trocknungsgrad des Wasserstoffs von großem Einfluß: Aus Mischungen von $\text{Pt} + \text{Al}_2\text{O}_3$ entstehen bei der Reduktion mit über konz. Schwefelsäure getrocknetem H_2 bei 1100°C Pt-Al-Legierungen bis zur Zusammensetzung $\sim \text{Pt}_4\text{Al}$. Verwendet man dagegen scharf getrockneten Wasserstoff (z. B. hergestellt durch thermische Zersetzung von Ammoniak), so kommt man bis zur Zusammensetzung Pt_3Al . Mit der neuen Methode lassen sich leicht Überstrukturphasen herstellen und charakterisieren, deren Bildung bei der thermischen Analyse häufig sehr schwierig zu erfassen ist. Nach dieser Methode wurden die Zustandsdiagramme der Systeme von Pt mit Li, Be, Mg, Ca, Sr, Al, Sc, Y, La und Cr untersucht.

Reaktion zwischen Eisen(III)-chlorid und Alkalichloriden

C. M. Cook jr. und W. E. Dunn jr., Wilmington (USA)

Im Zustandsdiagramm $\text{NaCl}/\text{FeCl}_3$ bzw. KCl/FeCl_3 wurden die kongruent schmelzenden Verbindungen NaFeCl_4 (163°C) bzw. KFeCl_4 (249°C) gefunden und auch durch Pulverdiagramme nachgewiesen. Der Dampfdruck von $\text{FeCl}_3(\text{fl.})$ sinkt durch steigende Zugaben an NaCl bzw. KCl bis zum Verhältnis $\text{Na} + \text{K} : \text{Fe} = 1:1$ sehr stark ab; die Verbindungen sind in der Schmelze wenig dissoziert. Wahrscheinlich treten beide Verbindungen auch in der Gasphase auf. Kalorimetrisch wurde die mit der Komplexbildung verbundene Enthalpieänderung $\Delta H(\text{Reaktion}, 298)$ zu $-0,8$ (NaFeCl_4) bzw. $-7,2 \text{ kcal/Mol}$ (KFeCl_4) bestimmt.

B. Angewandte Chemie

Katalytische Aktivität der Metalle

M.-G. Schwab, München

Nach wenig begründeten früheren Ansätzen hat sich in den letzten Jahren der Zusammenhang zwischen der elektronischen Struktur der Metalle und ihrer katalytischen Wirksamkeit immer mehr in den Vordergrund geschieben. Quantitative Erkenntnisse beruhen auf zwei Grundsätzen: erstens Betrachtung der charakteristischen Größen Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie und ihrer Zusammenhänge, zweitens Benutzung der Methode der kleinen Zuschlüsse. Dehydrierungsreaktionen an verdünnten Legierungen zeigten klar die Abhängigkeit einer Donatorreaktion von den unbesetzten s -Zuständen des Metalls; an intermetallischen Phasen konnte dies bestätigt werden. Legierungen mit d -Metallen zeigten dann erstens, daß auch unbesetzte d -Zustände gleiche Wirkung haben, und zweitens, daß auch Acceptorreaktionen vorkommen können. Dabei ist immer die Konzentration der Elektronen bzw. Lücken, nicht aber ihre Spinorientierung maßgebend; magnetokatalytische Effekte im Sinne einer geänderten Aktivierungsenergie existieren weder beim Curie-Punkt noch in äußeren Magnetfeldern und weder bei chemischen Reaktionen noch bei der para-Wasserstoff-Umwandlung. Besondere Oberflächenzustände scheinen demnach bei der Katalyse durch Metalle im allgemeinen keine Rolle zu spielen. In diesem Sinne ist es wichtig, daß auch flüssige Metalle als Katalysatoren wirksam sein können und daß sie auf derselben Entropie- und Energie-geraden liegen wie feste Metalle. Dies zeigt, daß der Kompensationseffekt nicht durch eingefrorene Gleichgewichte zu verstehen ist, und daß daher auch im festen Metall die Katalyse nicht an aktive Zentren gebunden ist. Der Einfluß der Elektronen bzw. Lücken ist im flüssigen Metall etwas anders, weil hier kovalente gelöste Verbindungsmoleküle oder Elektronen in unbeeinflußten Atom-Termen vorhanden sein können.

Hydrolyse von Ablaugen unter erhöhtem Druck

T. R. Scott, Melbourne (Australien)

Vortr. berichtet über die selektive Hydrolyse von Metallsalzlösungen bei kontrolliertem pH und Temperaturen bis 230°C unter Druck. Die Hydrolyseprodukte entstehen innerhalb weniger Minuten in sehr guten Ausbeuten und leicht filtrierbarer Form. Nach dem Verfahren können auch Hydrolysen ausgeführt werden, die unterhalb 100°C selbst innerhalb mehrerer Wochen nicht ablaufen.

Besonders genau untersucht wurden Ablaugen, wie sie bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Ton oder Bauxit entstehen. Aus solchen Lösungen lassen sich unter geeigneten Bedingungen reine basische Aluminiumsulfate abtrennen. Das Verfahren kann als Kreisprozeß ausgebaut werden, wodurch diese neue Aluminiumoxyd-Gewinnung mit dem Bayer-Prozeß konkurrieren kann.

Auch zahlreiche andere Metallsalze lassen sich in Lösung oberhalb 100°C hydrolysieren. Die wirtschaftliche Rückgewinnung wertvoller Elemente durch Hochtemperatur-Hydrolyse von Ablaugen erscheint möglich.

Wanderung von Schwefel oder Sauerstoff durch eine Ionenmembran von niedrigem zu hohem chemischen Potential

[E. T. Turkdogan und P. Grieseson, Monroeville, Pa. (USA)]

Vortr. nützen das bei einer bestimmten Temperatur in Metallocydschmelzen vorliegende und nur vom Verhältnis der Dampfdrücke O_2/S_2 in der Gasphase abhängige Gleichgewicht aus, um Schwefel von einem niedrigen zu einem hohen chemischen Potential durch eine Ionenmembran zu

transportieren. Dazu wurde ein Gemisch von 5 % MnS und 95 % Mn mit einer dünnen Schicht von Sodglas (als Membran) überzogen und im Vakuum mehrere Tage lang mit einer FeS-FeO-Mischung auf ca. 1125 °C erhitzt. Dabei trat Schwefel durch die Membran in die FeS-FeO-Schmelze (zum höheren Schwefel-Potential), während Sauerstoff in umgekehrter Richtung (zum niedrigeren Sauerstoff-Potential) wanderte. Die Summe der beiden Konzentrationen (S und O) in beiden Systemen blieb konstant. Enthält das in der Membran eingeschlossene Mn etwas MnO und die äußere FeS-FeO-Schmelze nur wenig Sauerstoff, so erfolgt der Transport in umgekehrter Richtung. Aus den experimentellen Ergebnissen geht hervor, daß solche Verdrängungsreaktionen mit einem nur geringfügigen Abfall der freien Energie des Systems ablaufen können.

Bestimmung von SO₃-Aktivitäten in geschmolzenen Salzen

H. Flood und N. C. Boye, Trondheim (Norwegen)

Durch EMK-Messungen mit der Kette SO_{2(gas)}, Pt/geschmolzenes Salz/Pt, O_{2(gas)} wurde die freie Energie der Reaktion K₂SO_{4(fl.)} + SO_{2(gas)} + 1/2 O_{2(gas)} → K₂S₂O_{7(fl.)} bei 680–950 °C bestimmt: ΔG = -54 + 47·10⁻³T (± 1 kcal). Aus analogen Messungen am System ZnO(fest) + SO_{2(gas)} + 1/2 O_{2(gas)} → ZnSO_{4(fl.)} bei ca. 800 °C lassen sich die Bildungswärme von ZnSO₄ bei 298 K zu ΔH_f = -235 kcal/Mol und die Normalentropie zu S° = 25 cl/Mol berechnen.

Zustandsdiagramme binärer Systeme mit PuCl₃

J. A. Leary, K. W. R. Johnson und R. Benz, Los Alamos, N. M. (USA)

Mittels Differentialthermoanalyse und optischer Methoden wurden die Systeme von PuCl₃ mit LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂ und BaCl₂ untersucht. Die Zustandsdiagramme von PuCl₃ mit LiCl, NaCl, MgCl₂ und CaCl₂ enthalten einfache Eutektika ohne Verbindungsbildung. In den übrigen Systemen treten folgende Verbindungen auf: K₂PuCl₅ (Fp 610 °C, inkongruent), K₃PuCl₆ (Fp 685 °C, kongruent); RbPu₂Cl₇ (584 °C, inkongr.), polymorphe Umwandlung bei 374 °C), Rb₂PuCl₅ (560 °C, inkongr.), Rb₃PuCl₆ (774 °C, kongr.); CsPu₂Cl₇ (616 °C, kongr.), Cs₃PuCl₆ (825 °C, kongr.); Sr₃PuCl₇ (629 °C, inkongr.); Ba₃PuCl₉ (759 °C, inkongr.).

C. Analytische Chemie

I. Analyse von Metallen und Mineralien

Bestimmung von Sauerstoff in Zink, Cadmium und Magnesium durch Schmelzen unter Inertgas

B. D. Holt, Argonne, Ill. (USA)

Die üblichen Methoden zur Sauerstoff-Bestimmung, wie Schmelzen im Vakuum oder unter Inertgas, können für niedrig siedende Metalle nicht benutzt werden. Diese Metalle destillieren aus dem Graphitiegel an die kühleren Wände der Reaktionskammer, bevor die Temperatur genügend gesteigert werden kann, um die Oxyde für die nachfolgende Messung zu CO zu reduzieren. Bei der Vakuumsschmelze verursacht außerdem das frisch kondensierte Metall Fehler, da es als CO-Getter wirkt. Bei beiden Methoden kann das Metaldestillat den Energieübergang von der Induktionsheizspule zum Graphitiegel beeinflussen und dann infolge Überhitzung die Wände des Quarzreaktionsrohres angreifen.

Es wurde ein Verfahren entwickelt, das es erlaubt, das verdampfte Metall aus dem System zu entfernen, bevor der Oxyd-Rückstand zu CO reduziert wird. Die Methode wurde angewandt auf die Bestimmung von Mikrogramm-Mengen Sauerstoff in Zink, Cadmium und Magnesium. Für jedes Metall sind kleine Abwandlungen der analytischen Arbeitstechnik erforderlich. Die Gesamtzeit für eine Analyse beträgt ungefähr 1 h.

Anwendung der hängenden Quecksilber-Tropfelektrode zur Bestimmung von Anionen, die schwer lösliche Hg-Verbindungen bilden

W. Kemula, Warschau

Die Polarographie mit der hängenden Quecksilber-Tropfelektrode (anodische Amalgamvoltammetrie) ist um mehr als drei Zehnerpotenzen empfindlicher als die konventionelle Polarographie. Die anodische Amalgamvoltammetrie läßt sich auch auf Anionen anwenden, die mit Quecksilber schwer lösliche Verbindungen bilden, z.B. Chloride, Bromide und Jodide. Mit guter Genauigkeit können Halogenid-Ionen auch in Gegenwart anderer Ionen bis zu 10⁻⁷ m bestimmt werden. Jodid und Bromid geben gut getrennt Strommaxima, so daß beide nebeneinander gemessen werden können. Die Bestimmung von Chlorid neben Bromid und Jodid gelingt noch nicht.

Oberflächenaktive Stoffe beeinflussen die kathodische Abscheidung und die anodische Wiederauflösung. Es treten mit wenigen Ausnahmen die bekannten Veränderungen der Strommaxima auf, wie sie auch bei der konventionellen Polarographie beobachtet werden.

Thermo-derivatographische Untersuchungen im Bereich der analytischen Chemie

L. Erdey und F. Paulik, Budapest

Es wurde eine thermoanalytische Methode beschrieben, die es erlaubt, die thermische Gewichtsänderung, den Gang der Gewichtsänderung und der Enthalpieänderung (mit der Zeit) sowie die Temperatur der festen oder geschmolzenen Substanzen in einer Probe gleichzeitig nebeneinander zu bestimmen. Die Methode gestattet eine bessere Beurteilung der Zusammensetzung und der Kristallstruktur der Probe als bisherige Verfahren. Sie liefert ferner Informationen über thermische Reaktionen in der Probe. Das Verfahren wurde bisher mit gutem Erfolg zur Untersuchung thermischer Änderungen in schwerlöslichen Substanzen, die für analytische Fällungsreaktionen benutzt werden, angewandt. Weiter hat sich die Methode bewährt bei der Untersuchung der mineralischen Zusammensetzung von Tonen (unter besonderer Berücksichtigung der Gewinnung von Aluminiumoxyd) sowie von Gesteinen und Erzen; der hydraulischen Eigenschaften von Baumaterialien; der thermischen Zersetzung von Brennstoffen; der Bestimmung der Feuchtigkeit in pharmazeutischen Produkten und Lebensmitteln; für die Untersuchung von Hochtemperatur-Reaktionen und hitzeempfindlichen Katalysatoren im Hinblick auf ihre katalytische Aktivität sowie für die Untersuchung des thermischen Verhaltens von Kunststoffen.

Neuere Ergebnisse der Spektrochemischen Spurenanalyse in Mineralien und Metallen

V. A. Fassel, Ames (USA)

Besondere Fortschritte in der spektrochemischen Spurenanalyse konnten durch genau gesteuerte Entladungsbedingungen in inerten Gasen und mit zeitaufgelösten Funkenspektren erreicht werden. Bei der Anregung in inerten Gasen können in Metallen und nichtmetallischen Proben Verunreinigungen noch bis zu 10⁻⁷ % bestimmt werden. Die Bestimmung von Gasen in Metallen beruht nach einem neuen