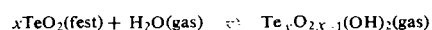
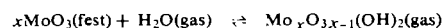
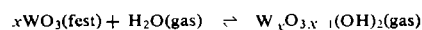


## Einwirkung von Wasserdampf auf Oxyde bei erhöhten Temperaturen

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

In Gegenwart von Wasserdampf zeigen die Oxyde  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  und  $\text{TeO}_2$  bei Temperaturen oberhalb  $600^\circ\text{C}$  eine höhere Flüchtigkeit, als ihren Gleichgewichtsdampfdrücken 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  $x \sim 1$  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  $\text{H}_2$  bei  $1100^\circ\text{C}$   $\text{Pt}-\text{Al}$ -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  $\text{Pt}_3\text{Al}$ . 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.  $\text{KCl}/\text{FeCl}_3$  wurden die kongruent schmelzenden Verbindungen  $\text{NaFeCl}_4$  ( $163^\circ\text{C}$ ) bzw.  $\text{KFeCl}_4$  ( $249^\circ\text{C}$ ) gefunden und auch durch Pulverdiagramme nachgewiesen. Der Dampfdruck von  $\text{FeCl}_3(g)$  sinkt durch steigende Zugaben an  $\text{NaCl}$  bzw.  $\text{KCl}$  bis zum Verhältnis  $\text{Na}$  bzw.  $\text{K}:\text{Fe} = 1:1$  sehr stark ab; die Verbindungen sind in der Schmelze wenig dissoziiert. Wahrscheinlich treten beide Verbindungen auch in der Gasphase auf. Kalorimetrisch wurde die mit der Komplexbildung verbundene Enthalpieänderung  $\Delta H(\text{Reaktion}, 298)$  zu  $-0,8$  ( $\text{NaFeCl}_4$ ) bzw.  $-7,2$  kcal/Mol ( $\text{KFeCl}_4$ ) 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 geschoben. Quantitative Erkenntnisse beruhen auf zwei Grundsätzen: erstens Betrachtung der charakteristischen Größen Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie und ihrer Zusammenhänge, zweitens Benutzung der Methode der kleinen Zuschläge. 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 Verbindungsmolekeln oder Elektronen in unbeeinflussten Atom-Termen vorhanden sein können.

### Hydrolyse von Ablaugen unter erhöhtem Druck

T. R. Scott, Melbourne (Australien)

Votr. berichtet über die selektive Hydrolyse von Metallsalzlösungen bei kontrolliertem pH und Temperaturen bis  $230^\circ\text{C}$  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  $100^\circ\text{C}$  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  $100^\circ\text{C}$  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. Grieson, Monroeville, Pa. (USA)]

Votr. nützten das bei einer bestimmten Temperatur in Metalloxydschmelzen vorliegende und nur vom Verhältnis der Dampfdrucke  $\text{O}_2/\text{S}_2$  in der Gasphase abhängige Gleichgewicht aus, um Schwefel von einem niedrigen zu einem hohen chemischen Potential durch eine Ionenmembran zu