

*Synthetische  
Luftschmieröl*

(2)

Propylen - Schmieröl.

Durch Polymerisation von Propylen mit  $AlCl_3$  erhält man zunächst nur Öle mit einem verhältnismäßig schlechten V.I. von 50-80 und ein mittleres Molegewicht von 400-500. Durch Zusatz von ca. 1% Oppanol oder Verwendung von Polystyrol bei der Synthese, wobei letzteres in einem chlorhaltigen Lösungsmittel weitgehend alkyliert wird, erhält man Öle mit einem V.I. von ca. 100-110, das in seiner Qualität die Eigenschaften eines guten Flugmotorenöls hat. Aber der Verbrauch dieses Öls im Motor ist bei seinem geringen Molegewicht von 400-500 so enorm hoch, daß ein solches Öl 100%ig, aus Propylen hergestellt, als Motorenöl nicht in Frage kommt.

Wird die Synthese bei Temperaturen von ca.  $0^\circ$  bis  $+10^\circ$  in einem chlorhaltigen Lösungsmittel wie Äthylchlorid ausgeführt, dann erhält man in einer Ausbeute von 90% ein hochviskoses Öl von  $7-9^\circ E$  bei  $110^\circ$  mit einem mittleren Molegewicht von 700-900, das durchweg ausgezeichnete Tests zeigt und sich zum Stellen von Flugmotorenölen bestens bewährt hat. Als Grundöl wurde bisher ein nach dem Duosolverfahren von der Intava hergestelltes Öl verwendet, mit dem auch zur Zeit das neue Retring, das zu 50% aus Äthylschmieröl hergestellt wird.

gez. Christman

198

119756

Zurück an  
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

HOCHDRUCKVERSUCHE 25.1.43.Hg/Le.  
P/La 558 Nr. 107

Propylen-Schmieröl.

Im Nachgange zu unserem an Ihren Herrn Dipl.-Ing. A d a m gerichteten Schreiben vom 23.12.42 senden wir Ihnen anbei einen zusammenfassenden Bericht über die Eigenschaften und die motorische Untersuchung unseres Propylen-Schmieröls. Wie am Schlusse des Berichtes bemerkt ist, sind die Versuchsarbeiten zur Herstellung des Öles soweit abgeschlossen, dass grundsätzlich eine technische Herstellung in Angriff genommen werden könnte. Wir sehen jedoch zunächst mit grossem Interesse der Klärung entgegen, warum die im Bramo-Motor 323 unternommenen Versuchsläufe missglückt sind.

Heil Hitler!

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Herrn  
Reichsminister der Luftfahrt  
und Oberbefehlshaber der Luftwaffe,  
z.Hd.v.Herrn Oberstabsing. Mücklich,

Berlin W 8.  
Leipzigerstrasse 7.

3713

Propylen-Schmieröl.

Bei der Polymerisation von Propylen wird in einer Ausbeute von 90 % ein hochviskoses Öl mit etwa folgenden Eigenschaften erhalten:

Spez. Gewicht	0,853
Viskosität 99°	9 <sup>o</sup> F
Flammpunkt	230°
Conradson-Test	0,04 %
mittl. Molekulargewicht	800

Dieses Öl wurde mit Gargoyls A und Intava-Mischkomponente 7, sowie im letzteren Falle noch mit Äthylenscharöl (SS 905) gemischt. Im Vergleich mit Rotring neu und alt wurden dabei folgende Fließzeiten erreicht:

Bezeichnung	P 16	P 18	P 20	Zum Vergleich	
				Rotring Ne.	Rotring Alt
Zusammensetzung	65% Gargoyl Ic A 35% Propylen öl	72% Intava 7 28% Propylen öl	52% Intava 7 25% SS 905 23% Propylen öl	50% Intava 7 50% SS 905	
Spez. Gewicht	0,882	0,880	0,875	0,870	0,892
Viskosität 99°	3,56 <sup>o</sup> F	3,1 <sup>o</sup> F	3,12 <sup>o</sup> F	5,26 <sup>o</sup> F	3,05 <sup>o</sup> F
" 50°	2,5	19,3	18,4	19,99	17,9
" 38°	5,07	29,5	26,8	38,6	57,5
V.J.	96	97	104	106	98
Conradson-Test	0,39	0,2	0,33	0,32	0,25
Flammpunkt	225°	225°	221°	230°	275°
Laufzeit im 200- minütigen Zahn-Prüfstand 5p.	12 <sup>h</sup>	16-20 <sup>h</sup>	12 <sup>h</sup>	8-11 <sup>h</sup>	8 <sup>h</sup>

Es ergibt sich, dass die Zweier-Mischungen, d. h. Propylen-Schmieröl in Mischung mit Gargoyls A bzw. Intava 7 in V.J. dem Rotring Alt entsprechen. Jedoch haben die Mischungen wesentlich höhere Laufzeiten, insofern das P 18-Öl. Die Dreier-Mischung erreicht in V.J. den Wert des neuen Rotringöls, auch hierbei liegt die Laufzeit der Mischung mit Propylenöl etwas besser.

Das Öl P 16 (Propylenöl-Gargoyls A) wurde bei der DVL. mit gutem Erfolg geprüft und lange Zeit für den hochbeanspruchten Überland-Prüfmotor verwendet.

Das Öl P 20 (Propylenöl + SS 905 + Intava 7) wurde in Recklin im Vollmotor (Juno 211 P) mit gutem Erfolg gefahren. Im einzelnen wurde etwa folgendes festgestellt:

Der Schmierzustand des Motors war durchweg gut. Alle Kolbenringe waren frei und in einwandfreiem Zustand. Es wurde nur sehr geringe Schlammablagerung an der Pleuellwelle beobachtet.

Die Ölkohle-Bildung auf den Pleellen war gering.

Die Eindickung des Öls war gering.

Auf Grund des Motorzustandes nach dem Versuchslauf wurde das Öl für den Jumo 211 F "grundsätzlich geeignet" befunden.

Bei der Kurzprüfung im BMW 132-Einzylinder in Rechlin wurde für das P 20-Öl etwa die gleiche Laufzeit wie für das Rotring Neu gefunden.

Das Öl P 20 mit folgender Zusammensetzung 50 % Intava 7, 25 % Athylen- und 25 % Propylenöl wurde daraufhin in Rechlin in 4 Bramo-Motoren 32<sup>er</sup> geprüft. Im Gegensatz zu dem früheren einwandfreien 100-Stundenlauf im Jumo 211 fielen 3 Versuchsläufe nach ganz kurzer Betriebszeit aus.

Da derartig kurze Laufzeiten von 1 1/2, 4 bzw. 7 Stdn. selbst bei Verwendung von schlechten Motorenölen nicht zu erwarten sind, kann das P 20-Öl für die aufgetretenen Schäden nicht verantwortlich sein. Die Klärung dieser Angelegenheit steht noch offen.

Die Versuchsarbeiten zur Herstellung von Propylenöl sind soweit abgeschlossen, dass grundsätzlich eine technische Herstellung in Angriff genommen werden könnte. Die Produktion kommt an Orten in Frage, wo Propan zur Verfügung gestellt werden kann. Unter Umständen ließe sich eine kleinere Anlage (4000-5000 Jato) im Anschluss an die IHD-Anlage in Ludwigshafen-Opfau errichten.

Nach Angabe der Bedarfsmenge für Propylenschmieröl durch das RLM könnte ein eingehender Vorschlag zur Herstellung von Flugmotoröl auf Basis Propan ausgearbeitet werden.

Vorzimmer Dir. Dr. Pier

25. 1. 43

61-203  
DHD-Anlage

Lufttanklager

Dülmen i. Westf.

Am 23.1. sind 306 800 kg DHD-Flugbenzin in  
8 Kesselwagen an Ihre Anschrift abgegangen.

Anilinfabrik

89/44

201

Zurück an  
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Heissdampfzylinderöl durch Hydrierung

Als gutes Heissdampfzylinderöl oder Mischkomponente hierzu ist nur ein Öl geeignet, dessen Flammpunkt über 300°C liegt und das einen Viskositätsindex von 80 und mehr hat. Die Viskosität muss 5-6°E/99°C betragen, sie könnte für Mischkomponenten nur wenig niedriger liegen, da hochviskose synthetische Öle wahrscheinlich zu temperaturempfindlich sind.

Als Ausgangsmaterial kommen Propanraffinate von nicht paraffinischem rumänischem Öl (oktanisch) in Betracht, da diese voraussichtlich keine Entparaffinierung erfordern. Hinsichtlich Viskositätsindex ist das paraffinische Öl natürlich geeigneter, erfordert jedoch eine Entparaffinierung. Auf Grund von Untersuchungen von rumänischem Rohöl (vgl. Bericht Dr. Eisenhut vom 3.3.1941, Nr. 16295 1) und der anliegenden Hydrierzahlen ergeben sich etwa folgende Werte für die Verarbeitung von zwei rumänischen Rohölen. Die Zahlen für das paraffinische Öl gelten etwa auch für Nienhagener Rohöl.

	<u>Nichtparaffinisches Rohöl (oktanisch)</u>	<u>Paraffinisches Öl (C-D bzw. Nienhagen)</u>
Propan-Asphalt % a. Rohöl	13	8
Propanraffinat % a. Rohöl	13	14
Flammpunkt 305°C		
Roh-Paraffingehalt %	3 <sup>1)</sup>	29
Viskositätsindex	55	90 <sup>2)</sup>
Viskosität °E/99°C	10	4,0
<u>Ausbeute an hydriertem Heissdampfzylinderöl VI=80</u>		
°E/99°C, Stockp. = 68,0°C	50 %	60 %
% a/Rohöl	6,5	6,0
% Paraffin entfernt a/Rohöl	0 (?)	4
% Heissdampfzylinderöl V.I. = 90	4,6	4,3

- 1) Ungeschätzt von Öl D nach Paraffingehalt  
2) Entparaffiniert V.I. nur 66 und 5°E/99°C

2  
Diese Zahlen können nur als ganz rohe Anhaltspunkte gelten,  
da die Schätzung auf unsicherer Grundlage beruht

gez. Donath  
Schiffmann

1) Pr. anrefiniert aus albanischem Öl

	<u>Ausgangs-</u> <u>material</u>	<u>Hydrieröl</u>	
Ausbeute	100 %	77 %	52%
Spez. Gewicht	0,954	0,918	0,888
Flammpunkt °C	212	209	212
°E/99°C	3,2	2,2	1,8
Viskositätsindex	30	70	85
Stockpunkt °C	-16	-18	-20

2) Bright-A-Zylinder-Stock (Sattdampföl)

	<u>Ausgangs-</u> <u>material</u>	<u>Hydrieröl</u>	
Ausbeute	100 %	85 %	74 %
Spez. Gewicht	0,912	0,883	0,872
Flammpunkt °C	263	210	220
°E/99°C	4,4	2,3	2,1
Viskositätsindex	87	100	105
Stockpunkt °C	0	-2	-2

3) Propanrefiniert, entparaffiniert aus Elwerather Rohöl

	<u>Ausgangs-</u> <u>Material</u>	<u>Hydrieröl</u>	
Ausbeute	100%	72 %	51 %
Spez. Gewicht	0,943	0,902	0,892
Flammpunkt °C	282	265	275
°E/99°C	4,86	3,0	3,0
Viskositätsindex	59	80	90
Stockpunkt °C	-14	-10	-8



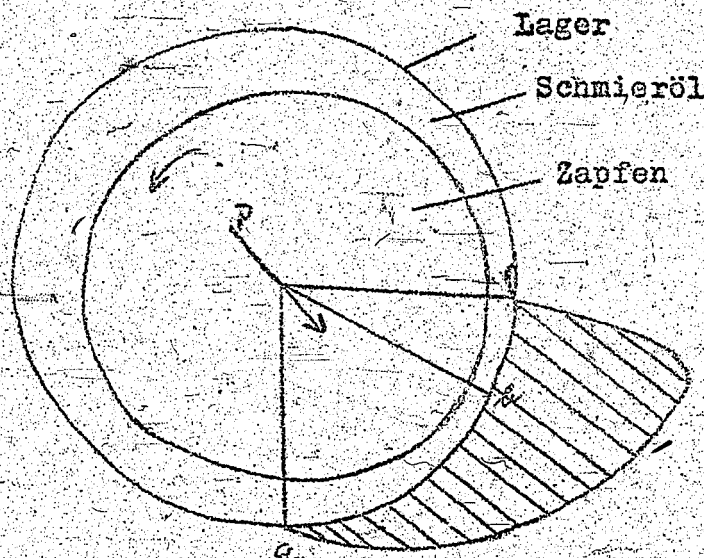
Schmierfähigkeit.

23

Die mechanischen Eigenschaften der Schmieröle, auf denen die Tragfähigkeit beruht kann man in zwei Abschnitte teilen:

1. Hydrodynamische Schmierfähigkeit, die mit der Viskosität des Öles in Beziehung steht.
2. Grenzschmierfähigkeit, für die die oben geltenden Gesetze der Hydrodynamik nicht mehr gültig sind und die entweder durch Bestimmung des Reibungskoeffizienten (physikalische Prüfung) oder durch Messung der Filmbeständigkeit (Ölprüfmaschinen) gemessen wird.

Zu 1. Bei den Schmiermitteln ist zum Wirksamwerden stets ein sich verengender Spalt notwendig. In diesem wird die Flüssigkeit durch die Bewegung hineingezwängt. Weil sich der Spalt verengt und die Flüssigkeit praktisch nicht zusammendrückbar ist, staut sie sich und erzeugt dadurch einen mit einem Manometer meßbaren, hydrodynamischen Druck. Tower machte schon 1883 die Entdeckung, daß in einer Schmierschicht ein meßbarer Flüssigkeitsdruck herrscht. Dies führte zum Verstehen der "Schmierkeilwirkung", wonach dieser Druck in der Schmierschicht die Lagerlast trägt. Die heute für die Physik der Schmierung geltende Theorie ist die der "Hydrodynamischen Schmierung", die ihre Grundlage in der von Reynolds formulierten Annahme hat, daß nämlich zwischen zwei sich gegeneinander verschiebenden Flächen von geringem Abstand eine Schichtströmung und damit Schubspannungen entstehen, die dem Gesetz  $\tau = \eta \frac{dv}{dy}$  folgen. ( $\eta$  = kinematische Zähigkeit;  $\rho$  = Schwerkraft) Der bei hydrodynamischer Schmierung bedeutungsvolle Schmierkeil ist in folgender Abbildung erläutert:



20221

Die durch die Belastung des Lagers entstehende Kraft (P) drückt den Zapfen nach unten. Bei Drehung im Sinne des Pfeiles nimmt der Zapfen das an ihm haftende Öl mit, das auf der Strecke a bis b infolge des sich verengenden Spalts zusammengedrückt wird. Infolgedessen entsteht eine Drucksteigerung, die bei b ihr Maximum hat und dann rasch infolge der sich wieder voneinander entfernenden Flächen unter 0 abfällt. Die zwischen a und b zusammengedrückte Schmiermittelschicht hebt den Lagerzapfen (dynamisches Schwimmen).<sup>2)3)</sup>

Nach der Reynolds'schen Formel steht die Reibung bei der hydrodynamischen Schmierung bei gleichen Lagerdimensionen und Gleitgeschwindigkeiten in direktem Verhältnis zu der Viskosität des Öles: je größer die Viskosität desto tragfähiger ist das Öl. Jedoch ist die Viskosität der Öle keine unveränderliche Größe, sondern von den im Lager herrschenden Bedingungen abhängig. So entstand die Behauptung, daß verschiedene Öle gleicher Zähigkeit verschiedene Reibung verursachen können. Man übersah dabei, daß zwei Schmiermittel mit verschiedenen Viskositätskurven bei einer bestimmten Temperatur zwar in einem Punkt auf dieselbe Zähigkeit gebracht werden können, bei allen übrigen Temperaturen dagegen nicht. Da der Schmierfilm als Ganzes nicht auf einer bestimmten Temperatur gehalten werden kann, ist keine gleiche Zähigkeit, auch nicht im Mittelwert, im Schmierfilm vorhanden.<sup>4)</sup> Dazu kommt noch, daß eine Steigerung der Viskosität unter hohem Druck eintritt (Pyropoulos-Effekt) und daß bei sehr viskosen Ölen durch die rasche Strömung eine Viskositätsverminderung hervorgerufen wird (Gleichrichtung der langen Ölmoleküle in der Strömung)<sup>2)</sup>.

Molekularphysikalisch läßt sich die Viskosität dadurch erklären, daß die langen Moleküle weder gestreckt noch vollständig geknäuel vorliegen, sondern einen Zwischenzustand einnehmen. Solche Moleküle sind miteinander verhakt und stellen ein verzweigtes Netzwerk dar. Von dem Ordnungszustand und der Verteilung aller  $\text{CH}_2$ -Gruppen in der Schmierölflüssigkeit ist die Größe der Viskosität abhängig. Dazu kommt noch die Frage, die die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von diesem Ordnungszustand bestimmt wird.

Die Viskosität ist abhängig von der Assoziation der Moleküle in der Flüssigkeit; denn die Impulsübertragung, als die sich die Reibung darstellt, ist in assoziierten Flüssigkeiten anders als in nicht assoziierten; an Stelle des unterbrochenen, von freier Weglänge zu freier Weglänge sich vollziehenden Impulstransportes, wie es in nicht assoziierten Flüssigkeiten vor sich geht, tritt bei assoziierten, d.h. mit wenigen aber großen Molekülen besetzten Flüssigkeiten, eine fast sprunghafte ablaufende Impulsleitung über viele Moleküle innerhalb eines Assoziationskomplexes ein. Nur wenn der Impuls von Komplex zu Komplex weitergegeben wird, findet etwas ähnliches wie bei nicht assoziierten Flüssigkeiten statt. Eine Flüssigkeit ist also um so zäher je stärker sie assoziiert ist. Durch Erhöhung der Temperatur tritt ein Zurückgehen der Assoziation ein und damit eine Abnahme der Zähigkeit. Die Zähigkeit wird auch geringer, wenn ein wenig assoziierter Stoff als Verdünnungsmittel zugesetzt wird, falls mit diesem Stoff nicht neue Bindungen eingegangen werden, die die Wirkung umkehren.<sup>17)</sup>

In den meisten Fällen begnügt man sich damit, einen verschiedenartigen chemischen Aufbau des Schmiermittels oder verschiedener Größe der Moleküle festzustellen und sah darin einen ausreichenden Grund für die verschiedene Reibung bei gleicher Zähigkeit. Diese Betrachtung ist logisch jedoch nicht einwandfrei, da sie im Endergebnis nicht klar auf die mechanische Größe, die Kraft hinauskommt. Dazu kommt noch die nicht ausreichende versuchsmäßige Grundlage auf der Chemie und Molekularphysik ihre Anschauungen aufbauen.<sup>4)</sup>

Bei der mathematischen Behandlung der Schmierkeilwirkung werden die Oberflächen von Lager und Zapfen als geometrisch ideale Zylinder angesehen. In Wirklichkeit handelt es sich jedoch auch bei bester Bearbeitung um raue Flächen. Bei der Dünnschmierung sind diese Rauigkeitserhebungen mit der Dicke des Schmierfilms vergleichbar, bei der Dickfilmschmierung liegen sie dagegen weit unter der Größenordnung der Filmdicke. Für beide Bereiche gelten die Gesetze der Mechanik. Im Bereich der Dünnschmierung arbeiten stark belastete Lager an langsamlaufenden Maschinen, im Bereich der Dickfilmschmierung weniger belastete Lager schnelllaufender Maschinen, denn mit abnehmender Schmierschichtdicke nimmt die Größe des entwickelten hydrodynamischen Druckes und damit die Tragfähigkeit zu. Aber auch bei der Dünnschmierung ist das eigentliche Gebiet des Dünnschmierfilms nur ein kleiner Teil des gesamten Schmierfilms; vor und hinter der engsten Stelle herrscht Dickfilmschmierung.<sup>4)</sup>

Zu 2. Bei immer kleiner werdenden Filmdicken kommt man schließlich zur sogenannten Grenzschmierung. Für diesen Zustand kennzeichnend sind Schichten, die meist als monomolekular angesehen werden, also eine Dicke von rund  $10^{-6}$  nm haben. Die Flüssigkeitsmengen sind so gering, daß hydrodynamische Drucke, d.h. Schmierkeilwirkung, in der Gleitfläche nicht mehr entstehen können. Für die Grenzreibung hört die aus den Strömungsgesetzen hergeleitete Beziehung auf.

Die Schmierölmoleküle sind sowohl untereinander als auch mit der geschmierten Oberfläche durch elektrostatische Kräfte verbunden. Denn die Elektrizität ist in den meisten Fällen nicht gleichmäßig verteilt, sondern es haben sich Dipole herausgebildet. Aber auch bei unpolaren Flüssigkeiten, wie es die Kohlenwasserstoffe sind, bilden sich durch die Einwirkung benachbarter elektrischer Felder, die z.B. immer in der Umgebung von Metalloberflächen vorhanden sind, Dipole heraus. Dieser Induktionseffekt ruft weiter einen Richteffekt hervor, indem sich die positive Seite eines Moleküls an die negative Seite des Nachbarmoleküls lagert. Weiterhin wirkt der sogenannte Dispersionseffekt, der auf der Einwirkung der Elektronenbewegung innerhalb des Atoms beruht, ausrichtend auf die Teilchen der Flüssigkeit. Dazu tritt noch die Strömungsorientierung. Je mehr die Form der Moleküle von der Kugelgestalt abweicht, desto größer ist ihre Fähigkeit zur Polarisierung. Daher zeigen Schmierölmoleküle mit langen Paraffinketten große Neigung zur Ordnung in der Strömungsrichtung. Diese Ordnung wird auch durch den herrschenden Druck beeinflusst.<sup>2)</sup> Kest, Stuart<sup>1)</sup> machten Modellversuche über die molekularen Ordnungszustände in Flüssigkeiten.

Durch das elektrische Feld des Metalls werden die benachbarten Dipole angezogen und bleiben mit dem einen Ende fest auf der Metalloberfläche haften, während der Kohlenwasserstoffrest in die Flüssigkeit hinausragt. Bei einer Mischung von

polaren und unpolaren Stoffen sammeln sich besonders erstere in der Grenzschicht zum Metall an. Die Strömung beeinflusst nicht mehr die Grenzschicht sondern nur noch die mittleren Flüssigkeitsschichten. Es tritt damit die geringere Reibung zwischen Kohlenwasserstoff-Rest und Kohlenwasserstoff ein. Durch Zusatz polarer Stoffe wird die Adhäsionskraft des Öles verstärkt.<sup>2)</sup> Je höher die Temperatur ist, desto fester haftet das adsorbierte Molekül an der Metallfläche, was auf eine Desorientierung des Schmierfilms zurückgeführt werden kann.<sup>14)</sup>

Die Anforderung an die Grenzschicht ist, daß sie weder bei scherendem noch bei direktem Druck abreißt oder zusammenbricht. Ferner muß sie eine Temperaturbeanspruchung beim Bewegen der reibenden Teile innerhalb gewisser Intervalle vertragen können, ohne sich zu zersetzen oder zu verdampfen.

Chemisch gesehen ist die Filmbildung eine Folge der Dissoziation der im Schmieröl vorliegenden Assoziate, da sich die Dissoziationsprodukte mit ihren "Restvalenzen" mit dem Metall verbinden, d.h. adsorbiert werden können und so den Film bilden.

Durch hohen Druck wird das Gleichgewicht nach der Seite der Assoziation verschoben, so daß dadurch die Bedeckung der Metalloberfläche mit Dissoziationsprodukten verringert wird. Daneben kann aber auch durch den Druck eine Deformation der Moleküle eintreten, so daß sie rein mechanisch zur Seite gedrängt werden.<sup>10)</sup>

Die Ölmoleküle müssen Filme mit starker innerer Kohäsion bilden. Je länger die Moleküle sind innerhalb einer chemischen Serie, desto geringer ist die Reibung und desto stärker die Kohäsionskraft. Mit der Länge der Moleküle steigt die Viskosität und um eine zu große Viskosität bei dem Bestreben stark polare Moleküle zu bekommen zu vermeiden, macht man besser Zusätze von polaren Stoffen und Ölen. Die polaren Kräfte, die die Moleküle an die Metalloberfläche heften, sind bis zu 25 mal so groß wie die einer C-H-Gruppe.<sup>12)</sup> Nach Heidebroek<sup>7)</sup> wurden zur Untersuchung der in der Grenzschicht wirksamen Kräfte zwei Stahlplatten, die durch einen Schmierfilm getrennt sind, mit einem Gewicht solange unter Hin- und Herbewegung aneinandergedrückt, bis Kontakt, d.h. Zusammenkleben, eintrat. Durch eine bestimmte Kraft lassen sich die Platten wieder voneinander entfernen (Abreißen). Wiederholt man diesen Abreißvorgang mit großer Frequenz, dann tritt schließlich durch Herausreißen von Metallmolekülen Korrosion ein. Mit hydrodynamischen Methoden lassen sich diese Versuche nicht mehr erklären. In den ange-drückten Grenzschichten muß ein quasi-kristalliner Zustand (Debye), das heißt eine fixierte Struktur vorliegen. K.L. Wolf<sup>17)</sup> berichtet über Versuche zur Bestimmung der Haftfestigkeit der molekularen Schichten auf Metall. Das Verfahren beruht darauf, daß aus genauesten Dichtemessungen, die das Verschwinden von nur so viel Molekülen wie zur Besetzung von ca. 40 cm<sup>2</sup> einer Metallfolie nötig sind, aus einer Lösung nachzuweisen gestatten, die Besetzungszahlen und aus kalorimetrischen Messungen an den gleichen Metallfolien die zugehörige Adsorptionswärme ermittelt wurden. Beide zusammen erbringen dann die Haftfestigkeit in kcal/Mol und kcal/cm<sup>2</sup>.

Nach den obigen Ausführungen versteht man also unter dem Begriff Schmierfähigkeit das Vermögen der Schmiermittel im

- 5 -

Kontakt mit metallischen Gleitflächen Bestandteile (Dipole) herauszubilden, die sich den Grenzflächen und deren Adsorptionsvermögen gegenüber orientieren und schließlich diesen Grenzflächen mehr oder minder fest anhaften. Diese polaren Gruppen entwickeln in unmittelbarer Nachbarschaft der Metallflächen, oft sogar unter chemischer Bindung mit ihnen, den primären Schmierfilm. Es handelt sich anscheinend nicht um Grenzflächeneigenschaften nur der Schmiermittel und etwaiger Zusätze, sondern auch der Gleitflächenwerkstoffe. Die Schmierfähigkeit ist demnach Ausdruck von Vorgängen der Teilchenanreicherung und Adsorption an Grenzflächen.<sup>13)</sup> Die Frage der Schmierfähigkeit bezieht sich nur auf die reibungsmindernden Eigenschaften des Schmiermittels. Daher dürfen Einflüsse durch chem. Umwandlung, wie z.B. Ölalterung nicht mit in diesen Begriff hineingenommen werden.

Gegen diese Anschauungen und vor allen Dingen gegen ähnliche Auffassungen Hardy's<sup>5)6)</sup> wendet sich Vogelpohl<sup>4)</sup> unter dem Gesichtspunkt, daß die Oberflächenkräfte nicht stark genug sind, um diese Effekte hervorzurufen. Überhaupt sieht er das ganze Problem weniger als ein chemisch-physikalisches sondern mehr als ein mechanisches an.

In ähnlicher Weise sind Beech, Givens, Smith<sup>13)</sup> der Meinung, daß die polaren Kräfte nur eine monomolekulare Schicht an der Metalloberfläche zu halten im Stande sind. Da die Erhebungen der Metallfläche aber bis in die Größenordnung monomolekularer Schichten hineinreichen und auch durch Messungen nachgewiesen wurden, daß die Grenzschichten ca. 30 Moleküle dick sind, müssen auch hier "Keilwirkungen" (quasi-hydrodynamischer Effekt) wirksam sein. Die langkettigen polaren Verbindungen wirken nicht selbst schützend auf die Metalloberfläche sondern leiten nur die Keilwirkung ein.

Wird ein Last nur teilweise von der Flüssigkeit getragen und wird der Rest von den Grenzreibungsstellen aufgenommen oder liegt unmittelbare metallische Berührung vor, so spricht man von Mischreibung. Werden bei einem Öl 98% der Last von Flüssigkeitsdrücken aufgenommen, bei einem anderen nur 96%, so kann dieser klein heute noch kaum nachweisbare Unterschied eine Zunahme von 60-100% der Gesamtreibung bedingen<sup>4)</sup>.

**Ölprüfmaschinen:** Die Grenzreibungsforschung bedient sich zur Feststellung der Schmiereigenschaften besonderer Vorrichtungen, in denen unter möglichst völligem Ausschluß viskoser, also hydrodynamischer Wirkungen die Beeinflussung des Schmiermittels durch die Grenzflächenwirkungen untersucht wird. Getriebsschmiermittel-Prüfvorrichtungen sind konstruiert worden, während die motorische Schmierölprüfung noch nicht so weit entwickelt ist. Die Ergebnisse der einzelnen Versuchsvorrichtungen stimmen nicht gut überein. Man darf auch nicht übersehen, daß im Falle der Grenzschmierung nicht nur das Schmieröl sondern auch das Material der Gleitflächen beteiligt ist, was oft und lange nicht beachtet wurde, wodurch die Vorstellungen auf diesem Gebiet noch stärker verwirrt wurden.<sup>15)</sup>

Die Konstruktion von Ölprüfmaschinen stößt insofern auf Schwierigkeiten als die Messung von normalen Kohlewasserstoffölen und von Hochdruckschmiermitteln in einer Maschine möglich sein soll. Außerdem kompliziert die Vielfalt der in der Praxis vorhandenen Lager die Aufgabe.

Die ersten Ölprüfmaschinen waren nur zur Messung der Haftreibung geeignet. Die Konstrukteure glaubten jedoch auch die Gleitreibung damit beurteilen zu können, was jedoch ein Fehlschluß ist, da Haft- und Gleitreibung physikalisch vollkommen verschiedene Vorgänge sind. Während die Gleitreibung nach Größe und Richtung genau bekannt ist, kann bei der Haftreibung erst nach Eintritt der Bewegung Größe und Richtung der Reaktionskräfte bestimmt werden. Außerdem verzehrt die Gleitreibung Energie, die Haftreibung nicht; die Haftreibung verhindert eine Bewegung, die Gleitreibung nicht. Es handelt sich um folgende Maschinen:

1. Ölprüfmaschinen von Deeley (1919). Schlitten mit drei zentrisch angeordneten Füßchen, die unter hohem Flächendruck auf einer Platte stehen. Die Platte wird gedreht und das ausgeübte Moment beim Eintritt des Gleitens gemessen.
2. Ölprüfmaschine von Wilharm (1926), verbessert von Campbell (1939). Der Schlitten mit drei Füßchen befindet sich auf einer neigbaren Ebene. Der Reibungswinkel wird gemessen. Hierher gehört auch der Apparat von Redgrove, der von Kreulen unkonstruiert wurde. Zur Messung der kinetischen Reibung wurden später folgende Apparate konstruiert:
  1. Stanton (1923), Pendelapparat. An einer Welle, die auf 4 festliegenden Stahlkugeln ruht, ist ein Pendel befestigt, das mittels eines Zeigers auf einer Skala spielt.
  2. Kyropoulos (1936), ähnlicher Apparat wie der von Stanton mit anderen Gleitkörpern: auf 4 Kugeln ist ein schwingender Zylinder gelagert.
  3. Boerlag (1933). Statt des Zylinders wird eine auf 3 kleineren Kugeln rotierende vierte größere Kugel benutzt (Vierkugelapparat).
  4. Woog (1926) bzw. Wells (1929). Zwei Ringe als Gleitkörper werden mit den ebenen Flächen unter Druck gegeneinander verdreht. Diese Apparate gleichen der Ölprüfmaschine von Woodbury (1880). Sie werden vor allen Dingen zur zahlenmäßigen Erfassung der Grenzreibung herangezogen, jedoch wird ihre technische Zuverlässigkeit angezweifelt, weil die Form der Gleitflächen anders ist als in wirklichen Maschinen.
  5. Wendt (1911) bzw. Needs (1940). Es werden statt der Ringe volle Kreisflächen verwendet. Auch hier ist ein Vergleich mit dem wirklichen Schmiervorgang unzulässig.

Daneben entstanden Maschinen, deren Bauart auf technische Ziele gerichtet ist:

1. Ölprüfmaschine von Allmen (S.A.E.). Ein Zapfen rotiert in einer Lager, das gegen den Zapfen gedrückt werden kann. Es wird die Belastung gemessen, bei der Zerreißen des Schmierfilmes erfolgt.
2. Ölprüfmaschine der Timken Roller Bearing Co. Ein Metallbocken wird an einem rotierenden Metallring mit regelbarer Kraft gedrückt. Die Belastung wird bis zum Zerreißen des Schmierfilms gesteigert.

Weitere Ölprüfmaschinen dieser Art sind die von Moore-Carvin, General Motors und Neely.

Diese Maschinen eignen sich zur Untersuchung von Hochdruckschmiermitteln und sind in U.S.A. weit verbreitet. Sie sind aber zu wenig empfindlich, um geringere Unterschiede in der Schmierfähigkeit, wie sie bei Kohlenwasserstoffölen vorkommen, zu messen. Maschinen, die hierfür geeignet sind, haben im allgemeinen nicht die hohen spezifischen Flächenpressungen, wie sie zur Untersuchung von Hochdruckschmiermitteln nötig sind. Es handelt sich vor allen Dingen um die Ölprüfmaschine von Thoma: Als Reibelemente dienen zwei sich senkrecht kreuzende Zylinder, die gedreht und außerdem langsam gegeneinander verschoben werden, um die Berührungsstelle dauernd zu verändern. Die Zylinder befinden sich im Ölbad. Zur Beurteilung der Schmierfähigkeit dient die Größe  $\frac{1}{\alpha}$  ( $\alpha$  = Steilheit der Zähigkeitstemperaturkurve;  $\rho$  = spez. Gewicht des Öles;  $\gamma$  = spez. Wärme des Öles). Zur Erreichung der stets gleichen Zähigkeit wird bei verschiedenen Temperaturen gearbeitet. Die Ergebnisse lassen sich nicht auf Fälle anwenden, wo die Ölmenge im Verhältnis zur Metallmenge klein ist, wie das in wirklichen Maschinen zu sein pflegt, da dann die Wärmeverhältnisse im Schmierfilm wesentlich durch die im Metall beeinflusst werden können.

Die bisher veröffentlichten Werte sind zur vergleichenden Schmierölprüfung geeignet, lassen jedoch keine zahlenmäßige Bewertung der Schmierfähigkeit zu oder nur für die jeweils verwendete Prüfmaschine. 2) 16)

Literatur.

Kadner, Schmierstoffe und Maschinenschmierung, 1940.

- 1) Kadner, Die Bewertungsgrundlagen der Schmiermittel, 1939.
- 2) Burstin, Neuere physik.-chem. Anschauungen auf dem Gebiete der Lagerschmierung. Petroleum 34 (1938) Nr. 22, 1.
- 3) Heidebrock, Maschinentechnische Ansprüche an Schmieröle und -fette
- 4) Vogelpohl, Über das Wesen von Reibung und Schmierung. Arch. Wärme-wirtschaft 23 (1942) 11.
- 5) Hardy, Bemerkungen zur Reibung der Ruhe und zu den Schmier-eigenschaften gewisser chem. Stoffe. Öl und Kohle 38 (1942) II, 1.
- 6) Donandt, Über den Stand unserer Kenntnisse in der Frage der Grenz-schmierung. Maschinenelemente-Tagung Aachen, Berlin-1936, S. 33.
- 7) Heidebrock, Untersuchungen über den Schmierzustand der Grenzreibung. Angew. Chemie 54 (1941) 95.
- 8) Vogelpohl, Der gegenwärtige Stand der Grenzreibungsforschung. Öl und Kohle 38 (1942) 340.
- 9) Wolf, Molekularphysik. Probleme der Schmierung VDI-Ztschr. 83 (1939) 781.
- 10) Linke, Über Assoziationsvorgänge im Schmieröl. Angew. Chemie 54 (1941).

- 11) Kast, Stuart, Die molekulare Struktur der Flüssigkeiten im Modellversuch. *Angew. Chemie* 53 (1940) 12; *Physik. Ztschr.* 38 (1937) 1027; 40 (1939) 714; *Ztschr. physik. Chemie* (B) 1940 bzw. 1941.
- 12) Kyropoulos, Schmierfähigkeit, Bedeutung und Wert für die Motoren-  
öle. *Refiner*, 15 (1936) 269, 337, 356.
- 13) Beek, Eivens, Smith, Der Mechanismus der Grenzschnierung.  
*Proc. Roy. Soc. (A)* 177 (1941) 40.
- 14) Tabor, Einfluß der Temperatur auf Schmierfilme. *Nature* (London) 145 (1940) 308.
- 15) Kadner, Die Bewertungsgrundlagen der Schmiermittel; Augsburg, 1939.
- 16) Vogelpohl, Der gegenwärtige Stand der Grenzschreibungsforschung.  
*Öl und Kohle* 38 (1942) 340.
- 17) K.L. Wolf, Molekularphysikalische Probleme der Schmierung.  
*VDI-Ztschr.* 85 (1939) 781.

gez. Henkels



Bd. 558, der 4. Mai 1942.

Zurück an  
Vorzimmer Dr. Dr. Pflüger

Herrn Dr. ....

Über dieses Thema findet morgen vormittag eine Besprechung statt. Sie werden gebeten, sich anhand von Literatur, die bei Fräulein Dr. Henkels einzusehen ist, und anhand unserer Versuchsergebnisse für diese Besprechung vorzubereiten.

213

(24)

Besprechung über synthetische Heissdampfzylinderöle  
in Berlin, Voßstrasse 35, am 14.6.1941.

Anwesend: Ministerialdirigent Lindermayer  
Herr Mitmann (?)

von I.G.: Dr. Pier  
" W.Jäckh.

Herr Lindermayer teilte uns mit, dass Heissdampfzylinderöle vor etwa 4 Monaten sehr knapp waren, dass die Eisenbahn aber gegenwärtig wieder über ausreichende Mengen dieser Öle verfügt. Dennoch ist es seiner Ansicht nach wichtig, dass die Versuche mit synthetischen Ölen weitergeführt werden, insbesondere da die Arbeiten einer „anderen Gruppe“, die sehr viel versprochen habe, keinen Erfolg gehabt hätten. Wenn die synthetischen Öle sich als geeignet erweisen sollten, werde voraussichtlich die Marine als Hauptinteressent in Frage kommen.

Herr Lindermayer teilte ferner mit, dass er mit Dr. Zorn bereits zusammenarbeite und zwar über die Herstellung von Achsen-schmierölen, insbesondere unter Verwendung von Parafflow. Die Zugabe von Parafflow habe sich hierbei wenig bewährt, zumindest waren die Ergebnisse nicht eindeutig, was offenbar auf die sehr verschiedene Konstitution der angewandten Öle zurückzuführen sei.

Es wurde Herrn Lindermayer die Herstellung der synthetischen Heissdampfzylinderöle beschrieben (Chlorierung von Paraffin und anschliessende Kondensation), wobei Öle mit einem Flamm-punkt von 310-315°C (etwa 50 % Ausbeute) und 340°C (etwa 40 % Ausbeute) erhalten werden. Herr Lindermayer erwähnte in diesem Zusammenhang, es sei seine persönliche Ansicht, keine Öle mit allzu hohem Flamm-punkt zu züchten, da nicht der Flamm-punkt allein, sondern das allgemeine Verhalten der Öle ausschlaggebend sei.

Er bat uns zum Schluss um die in Aussicht-gestellte Probe

von 50 kg, die in der Versuchsanstalt in Grunewald oder in einer Lokomotive (ausreichend für 25 000 km Fahrt) geprüft werden soll. Ob eine grössere Produktion der synthetischen Öle erfolgen solle, müsste dann vom Reichwirtschaftsministerium entschieden werden.

Preise über synthetische Öle wurden nicht genannt.

gez. W. Jäckh.

Mech-11

Hochdruckversuche  
Nr. 388.

5. Februar 1943. Ka/Lc

Zurück an  
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Bemerkung zu der Artennote  
betr. Dimensionierung von drucklosen Druckentspannungsgefäßen  
und von Plattscheibenhaltungen.

(Dr. Hasacher 21.1.43. 210344)

In der obengenannten Artennote wird unter Annahmen, die dem 10 Ltr.-Ofen-System entsprechen, berechnet, dass bei plötzlicher Entspannung durch die Produktleitung der Druck im sog. "drucklosen Produktgefäß" innerhalb 1/343 Sekunde auf 1 atm ansteigt. Da die Plattscheibe aus Blei in dieser kurzen Zeit infolge ihrer Massenträgheit nicht ansprechen kann, werden Plattscheiben aus Aluminium vorgeschlagen.

Die hohe Geschwindigkeit des Druckanstiegs ist jedoch nur dann zu erwarten, wenn das unter 600 atm stehende Abstreifgefäß und die Produktleitung vollkommen gasgefüllt sind. Normalerweise sind darin mehrere Liter Flüssigkeit (Produkt + Abwasser) enthalten, deren Entspannung sich durch ein weit geöffnetes Ventil wesentlich langsamer verläuft.

Versuchsweise wurde nach Füllung des 10 Ltr.-Gefäßes mit Nitrobenzol bis zur üblichen Standhöhe des Ofen unter 600 atm H<sub>2</sub> gesetzt und dann das Produktabzapfventil rasch weit geöffnet. Die bleierne Plattscheibe von 100 mm Durchmesser riss bereits, bevor sich das 10 Ltr.-Gefäß von Flüssigkeit völlig entleert hatte, sodass dem ausströmenden Gas der Weg ins Freie offen gestanden hätte.

Daneben erscheint es nicht notwendig, von der Verwendung von Blei für die Plattscheiben am 10 Ltr.-Ofen abzugehen.

gez. Kupre.

See also T-304

Vorzimmer

Dimensionierung druckloser Produktspannungsgefäße  
und von Plattscheibenleitungen.

Wird Gas an einer Drosselstelle vom Druck  $p_1$  auf den Druck  $p_2$  entspannt, so beträgt die Geschwindigkeit (s. Chem. Ingenieur)

$$w_2 = \sqrt{2 \frac{p_1}{\rho_1} \frac{\kappa}{\kappa-1} \left[ 1 - \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right]}$$

Die ausströmende Gasmasse erhält man hieraus mit:

$$\rho_2 = \rho_1 \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}$$

(adiabatische Expansion) zu:

$$\begin{aligned} M &= F_2 \cdot w_2 \cdot \rho_2 = F_2 \sqrt{2 \frac{p_1}{\rho_1} \frac{\kappa}{\kappa-1} \left[ 1 - \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right]} \rho_1 \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \\ &= F_2 \sqrt{2 p_1 \rho_1 \frac{\kappa}{\kappa-1} \left[ \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{2}{\kappa}} - \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa+1}{\kappa}} \right]} \end{aligned}$$

Der Höchstwert der ausströmenden Gasmasse wird erreicht bei dem kritischen Druckverhältnis:

$$\chi = \frac{p_2}{p_1} = \left( \frac{2}{\kappa+1} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}$$

Das kritische Druckverhältnis ist für Gas  $\chi = 0,528$

In allen uns interessierenden Fällen ist das Druckverhältnis sicher immer kleiner als das kritische, sodaß immer mit der maximalen Gasmenge gerechnet werden kann. Diese ist:

$$\begin{aligned} M_{\max} &= F_2 \sqrt{2 p_1 \rho_1 \frac{\kappa}{\kappa-1} \left[ \left( \frac{2}{\kappa+1} \right)^{\frac{2}{\kappa-1} \cdot \frac{\kappa}{\kappa}} - \left( \frac{2}{\kappa+1} \right)^{\frac{\kappa+1}{\kappa-1} \cdot \frac{\kappa}{\kappa}} \right]} \\ &= F_2 \sqrt{2 p_1 \rho_1 \frac{\kappa}{\kappa-1} \left[ \left( \frac{2}{\kappa+1} \right)^{\frac{2}{\kappa-1}} - \left( \frac{2}{\kappa+1} \right)^{\frac{\kappa+1}{\kappa-1}} \right]} \end{aligned}$$

Das maximale Volumen, bezogen auf Normalzustand, das je Zeiteinheit durch das Platzscheibenrohr aus dem drucklosen Behälter ins Freie entspannt werden muß, ist also, wenn  $\rho_n$  die Dichte des Gases im Normalzustand ist:

$$Q_{max} = \frac{M_{max}}{\rho_n} = \frac{F_2}{\rho_n} \sqrt{2 p_1} \cdot \frac{1}{\kappa - 1} \left[ \left( \frac{2}{\kappa + 1} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa - 1}} - \left( \frac{2}{\kappa + 1} \right)^{\kappa - 1} \right]$$

oder mit:

$$\rho_1 = \frac{1}{K} \frac{p_1}{T_1} \cdot \frac{T_n}{p_n} \rho_n \quad \text{m}^3/\text{sek}$$

(K = Kompressibilitätszahl)

$$Q_{max} = \frac{F_2 (\text{cm}^2) \cdot 10^{-6}}{\rho_n (\text{kg}/\text{m}^3) \cdot 10^{-3}} \sqrt{2 p_1 (\text{ata}) \cdot \frac{1}{\kappa - 1} \left[ \left( \frac{2}{\kappa + 1} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa - 1}} - \left( \frac{2}{\kappa + 1} \right)^{\kappa - 1} \right]}$$

oder mit  $\kappa = 1,4$

$$Q_{max} = 30,4 \cdot 10^{-3} \cdot F_2 \sqrt{\frac{T_n}{T_1 K \rho_n p_n}} \quad \text{Nm}^3/\text{sek}$$

Setzt man noch  $F_2 = \frac{\pi}{4} d_2^2$  und  $T_n = 288$  so erhält man

$$Q_{max} = 4,05 \cdot 10^{-3} \cdot p_1 \cdot d_2^2 \sqrt{\frac{1}{T_1 K \rho_n p_n}}$$

hierin sind einzusetzen,  $p_1, p_n$ , in ata

- $d_2$  mm
- $T_1$  °K
- $\rho_n$  kg/m<sup>3</sup>

Beispiel:

Es sei  $p_1 = 600 \text{ ata}$ ,  $d_2 = 6 \text{ mm}$ ,  $T_1 = 420^\circ\text{C} = 743^\circ\text{K}$   
 $K = 1,1$ ,  $\rho_n = 0,02 \text{ kg/m}^3$ ,  $p_n = 1 \text{ ata}$ . Damit wird

$$Q_{\text{max}} = 4,05 \cdot 10^{-3} \cdot 600 \cdot 36 \sqrt{\frac{1}{743 \cdot 1,1 \cdot 0,2 \cdot 1}} = 6,55 \text{ m}^3/\text{dtk}$$

Ess Gasmenge strömt in den "drucklosen Behälter", der durch eine Platzscheibe gegen Überdrücke gesichert werden soll. Die Gasmenge muß durch das Platzscheibenrohr, ohne zu gefährlichen Überdrücken Veranlassung zu geben, abgeleitet werden.

Der Druckabfall im Platzscheibenrohr ist:

$$\frac{dP}{dl} = - \frac{\lambda}{d} \cdot \frac{w^2}{2g}$$

Hierin ist  $d$  der Durchmesser des Platzscheibenrohres,  $w$  die Geschwindigkeit im Platzscheibenrohr.

$$\lambda = \frac{0,316}{\sqrt[4]{Re}} \quad ; \quad Re = 354 \cdot 10^{-3} \frac{Q}{1000 d \cdot \nu}$$

$$\nu = \frac{g \cdot \gamma}{\rho_n \cdot P \cdot 288} = \frac{g \cdot \gamma \cdot K \cdot T}{\rho_n \cdot P \cdot 288} \quad ; \quad Re = 354 \cdot 10^{-6} \frac{Q_m \cdot P_m}{g \cdot \gamma \cdot d(m)}$$

Setzt man noch

$$w = \frac{Q_m [m^3/dtk] \cdot K \cdot T}{3600 \frac{\pi}{4} d^2 (m^2) \cdot P \cdot 288}$$

so wird der Druckabfall

$$\frac{dP}{dl} = - 1,615 \cdot \frac{1}{d^5} \cdot \frac{Q_m^2 \cdot P_m \cdot K \cdot T}{P} \cdot \sqrt[4]{\frac{\gamma \cdot d}{Q_m \cdot P_m}}$$

$$P \cdot dP = - 1,615 \cdot \frac{Q_m^2 \cdot P_m \cdot K \cdot T}{d^5} \cdot \sqrt[4]{\frac{\gamma \cdot d}{Q_m \cdot P_m}} \cdot dl$$

und wenn angenähert  $K = 1$ ,  $T$  und als konstant angenommen werden

$$P^2 = \frac{3,23 \cdot Q_m^2 \cdot P_m \cdot d}{d^5} \cdot \sqrt[4]{\frac{\gamma \cdot d}{Q_m \cdot P_m}} + C \quad ; \quad \text{Für } l=0, \quad P = P_B \quad \text{Behälterdruck}$$

$$C = P_B^2 \quad ; \quad \text{Für } l=1, \quad P = 1 \quad \text{am Ende d. Linie}$$

$$P_B^2 = 1,5^2 = 2,25 \quad \text{oder} \quad \sqrt[4]{\frac{4 \cdot d}{\rho_n \cdot p_n}}$$

$$d^{4,75} = \frac{3,23 \cdot Q_n^2 \cdot T \cdot l}{P_B^2 - 1} \quad \sqrt[4]{\frac{4 \cdot d}{\rho_n \cdot p_n}}$$

Es sei, wie oben ausgerechnet,  $Q_n = 6,8 \text{ m}^3/\text{sec}$ .  
 $24700 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $\rho_n = 0,2 \text{ kg/m}^3$ ,  $T = 500^\circ\text{K}$ ,  $l = 5 \text{ m}$  und der zulässige  
 Behälterdruck  $0,5 \text{ atü}$ :  $P_B = 1,5 \text{ ata}$ , dann ist der Durchmesser des  
 Platzscheibenrohres

$$d^{4,75} = \frac{3,23 \cdot 24700^2 \cdot 0,2 \cdot 600 \cdot 5}{1,5^2 - 1} \sqrt[4]{\frac{10^{-6}}{24700 \cdot 0,2}}$$

$$= 1,25$$

$$= \frac{5 \cdot 1890 \cdot 10^6}{\sqrt[4]{50}} = 35,5 \cdot 10^8 \quad ; \quad d = 112,5 \text{ mm}$$

Man wird also mit einem Platzscheibendurchmesser von  $d = 100 \text{ mm}$   
 sicher jeden stationären Überdruck vermeiden.

Wie hoch allerdings vor dem Ansprechen der Platzscheibe  
 der Druck im Behälter ansteigt, ist aufgrund dieser Überlegungen  
 nicht festzustellen. Hat der Behälter ein Volumen von  $20 \text{ Ltr}$  und  
 ist die in ihm strömende Gasmenge, wie oben ausgerechnet,  $6,85 \text{ m}^3/\text{sec}$ .  
 so ist nach

$$\frac{20}{6850} = \frac{1}{343} \text{ sek}$$

der Druck im Behälter auf  $1 \text{ atü}$  gestiegen. In dieser kurzen Zeit  
 wird die Platzscheibe aufgrund Ihrer Massenträgheit noch nicht ange-  
 sprochen haben. Im Hinblick herauf wären Platzscheiben aus Aluminium  
 der kleineren spez. Masse wegen, dieses Material gegenüber Blei vor-  
 zuziehen. In diesem Zusammenhang sei an die Platzscheibenkonstruktion  
 nach dem Höchster Patent DRP 665 649 erinnert, nach dem die Platz-  
 scheibe als nach innen gewölbte Kugelfläche ausgebildet wird, die  
 am Rand eingekittet oder mit einem Spröder Lot eingelötet wird.  
 Beim Erreichen des Abblasedruckes schnappt die Scheibe aus der  
 Konwex- in die Konkavstellung um, wobei die Löttraht aufreißt. Eine  
 solche Scheibe würde bezüglich der Massenverzögerung günstiger sein  
 als eine ebene Bleischeibe.



Estnisches Patent No. 2754.

„Verfahren zur Konzentration oxydischer Erze und polarer  
Nichterze durch Flotation.“

Oxydische Erze (d.h. solche, die in den Mineralmolekülen Sauerstoffatome enthalten) und in noch größerer Menge polare Nichterze sind bekanntlich äußerst schwer durch Flotation anzureichern, denn die Oberfläche der angewandten Mineralien besitzt sehr ähnliche Eigenschaften wie das taube Gestein oder Gangart.

Daneben ist es möglich, eine flotative Trennung durchzuführen, wenn einerseits die Oberfläche des zur Anreicherung bestimmten Minerals durch chemische Reaktion oder Adsorption mit einer hydrophoben (wasserabstoßenden) Schicht bedeckt wird, und andererseits bei den Mineralien des tauben Gesteins gewöhnlich die Benetzung durch drückende Agentien vergrößert wird.

Die meisten der gebräuchlichen Reagentien zur Erzielung der ersten Wirkung sind entweder Sulfidierungsmittel (indirekte Flotation der oxydischen Erze) oder höhere Fettsäuren und ihre Alkalisalze, d.h. Seifen (direkte Flotation der oxydischen Erze und der polaren Nichterze). Diese Reagentien bilden auf der Mineraloberfläche eine polar - nichtpolare Schicht, was zur Folge hat, daß das entsprechende Erzteilchen wasserabstoßend wird und umgekehrt aerophil und dadurch mit Luftbläschen sich vereinigen kann. Die höheren Fettsäuren und ihre Salze besitzen gewisse Mängel, denn sie geben mit den Härtebildner des Wassers und anderen gelösten Salzen unlösliche Metallseifen, dadurch wird ein hoher Verbrauch dieser Sammler und in gegebenem Fall auch eine Unwirksamkeit der Sammler hervorgerufen. Außerdem sind sie äußerst empfindlich gegen Säuren, so daß sie nur in neutraler oder alkalischer Trübe vorkommen können.

Die sogenannten „Benetzungsmittel“, die in der Textilindustrie benutzt werden, bilden dagegen keine unlösliche Verbindungen mit Wasser-, Kalk- und Magnesiumsalzen und sind säurebeständig. Ihre Sammeleigenschaften sind bekannt. Man hat sie schon vielermal für oxydische Erze und polare Nichterze vorgeschlagen (siehe z.B. die Arbeit von W. Halbach in Metall und Erz, 30, 431, 1933 und Kraeber und Boppel Metall und Erz 31, 417, 1934). Ihre Verwandtschaft oder Affinität gegenüber Kationen ist größer als bei Fettsäuren, dagegen ist die Löslichkeit ihrer Metallsalze gewöhnlich größer.

Andererseits ist der Einfluß des Sammelmittels gering (siehe Petersen, Metall und Erz, Juli, No. 14, 1937). So ist z.B. die Flotationsausbeute beim Kalkstein bei Benutzung von in Alkohol gelöster Ölsäure oder bei demselben Flotationsstoff, der in Wasser mit Ultraschallwellen emulgiert wurde, viel höher als bei normaler Zugabe.

Zum Schluß ist es bekannt, daß man Stoffe, die wasserabstoßend und damit organophile Eigenschaften (wie z.B. Molybdänlanz oder Graphit) besitzen, sowohl mit in Wasser unlöslichen Paraffinölen als auch mit einem einzigen Sammler flotieren kann.

Jetzt ist es gefunden, daß eine wässrige Emulsion von nicht-löslichen (und damit nichtverseifbaren) Kohlenwasserstoffen mit gesättigten oder ungesättigten organischen Sulfonsäuren, wie auch mit Emulgierungsmitteln, die fünf oder mehr Kohlenstoffatome enthalten, die Flotation von oxydischen Erzen und polaren Nichterzen ermöglicht.

Die gegenwärtige Erfindung berührt ein solches Verfahren zur Konzentration oxydischer Erze und polarer Nichterze durch Flotation: bei diesem Verfahren wird als Sammelreaganz eine Wasseremulsion von in wasserunlöslichen, nichtpolaren Kohlenwasserstoffen mit fünf oder mehr Kohlenstoffatomen enthaltenden organischen Sulfonsäuren als Emulgatoren benutzt. Diese organischen Sulfonsäuren können gesättigte oder ungesättigte Verbindungen sein.

Als Emulgator können auch die Alkalisalze der genannten Sulfonsäuren benutzt werden.

Die Sulfonsäuren im allgemeinen und auch die sogenannten Benetzungsmittel, das sind Sulfonate der Fettsäuren und der Fettalkohole (und Sulfate), die unter der Bezeichnung Türkischrotöl, Menopolseife, Utinal, Avirol, Bekalen u.s.w. verkauft werden, sind sehr gute Emulgierungsmittel für nichtverseifbare Öle (siehe W. Clayton, The Theory of Emulsion and Emulsification, London, 1923, Seite 4, wie auch U.S.A. Patente 1 176 378 (1916), 1 230 599 (1917), 1 373 661 (1921) und außerdem zeigen sie die ausgezeichnete Verwandtschaft oder Affinität gegenüber den Mineralien, die vom chemischen Standpunkt Metallsalze darstellen. Diese Verwandtschaft ist in bezug auf viele Kationen, besonders Erdalkalikationen viel größer als bei Fettsäuren.

Die Emulgierung von nichtlöslichem Kohlenwasserstoff in Wasser unter Anwendung von organischen gesättigten oder ungesättigten, fünf oder mehr Kohlenwasserstoffatome enthaltenden Sulfonsäuren bedeutet einen technischen Fortschritt, einerseits wegen gleichzeitiger Benutzung der beiden Sammelmittel, andererseits wegen ihrem physikalischen Zustand (feine Verteilung, gegenseitige „koordinative Bindung“, elektrische Ladung u.s.w.).

Bekanntlich besteht die Emulsion von nichtlöslichem Öl in Wasser aus feinen Öltröpfchen, die von einer Schicht oder einem Film des Emulsionsmittels (Emulgators) umgeben sind (siehe Langmuir J. Am. Chem. Soc. 39, 1917 und Markins, J. Am. Chem. Soc. 39, 354, 541, 1917).

Bei der Benutzung von nichtlöslichen Sammelölen in emulgiertem Zustand ist ihre Verteilung sehr fein, so daß die Wahrscheinlichkeit der Berührung der Oberflächen von Tropfen und Mineral äußerst groß ist und daher vergrößert sich die Ausbeute merklich.

Die Wirkung der wässrigen Emulsion von in Wasser unlöslichen Kohlenwasserstoffen und organischen gesättigten oder ungesättigten, fünf oder mehr Kohlenstoffatome enthaltenden Sulfonsäuren als Emulgator bei der Flotation von oxydischen Erzen oder polaren Nichterzen kann dadurch erklärt werden, daß die verwendeten Erzteilechen mit den Sulfonsäuren zuerst eine chemische oder adsorptive Verbindung eingehen. Aber solche Sulfonate und ihre Metallsalze (mit sehr wenigen Ausnahmen) sind viel löslicher in Wasser als die Salze der Fettsäuren (Metallseifen), so daß die erzielte hydrophobe Wirkung nicht ausreichend wäre, um allein eine scharfe Selektivität hervorzurufen. Andererseits ist die organophile Wirkung (d.h. die Affinität in bezug auf organische Flüssigkeiten) ganz und groß, um ein

Anhaften des mit Emulgator gebundenen Öltropfens zu gestatten. Diese dünnere Schicht oder dünnerer Film des im Wasser unlöslichen, nichtpolaren Kohlenwasserstoffes unterstreicht den wasserabstoßenden Charakter des zu flotierenden Erzteilchens. Dieses ist damit mit einer zweifachen Schicht umgeben, wobei die innere Schicht sozusagen als ein Zwischenglied zwischen dem Mineral und dem unlöslichen Kohlenwasserstoff gilt. Solche Emulsionen besitzen noch den praktischen Vorteil, daß die Flotation bei verhältnismäßig grober Korngröße des gegebenen Erzes (z.B. 35 Sieböffnungen) ermöglicht.

Es ist möglich und oft vorteilhaft, der Emulsion außer den genannten noch andere Flotationsmittel (d.h. Sammler, Schaumbildner und rückende Agentien) zuzufügen.

Der Grundgedanke der Erfindung besteht damit darin, einen im Wasser unlöslichen nichtpolaren Kohlenwasserstoff in Wasser zu emulgieren, wobei als Emulgator eine organische Verbindung mit polarer Gruppe benutzt wird, die Sammeleigenschaften besitzt, d.h. die mit dem zu flotierenden Erzteilchen eine Verbindung schafft, die als polar - nichtpolarer Film diese Oberfläche organophil macht und die Entstehung des äußeren Ölfilmes gestattet. Solche Emulsionen können bestehen aus (in Gewichtsteilen):

- a) Monopolseife 10 Teile, Türkischrotöl 5 Teile, Zylinderöl 10 Teile, Wasser 30 Teile.
- b) Türkischrotöl 12 Teile, Terpentin 10 Teile, Wasser 20 Teile
- c) Monopolseife 12 Teile, Paraffinöl 10 Teile, Ölsäure 0,5 Teile, Wasser 40 Teile.
- d) Avirol AH 10 Teile, Kerosin 5 Teile, Wasser 50 Teile.
- e) Nekalen 5 Teile, Monopolseife 10 Teile, Paraffinöl 15 Teile, Wasser 40 Teile.

Die Flotation verläuft gewöhnlich so, daß auf das gemahlene Erz, gegebenenfalls nach dem Schlämmen zuerst in der dicken Trübe mit einem Mittel eingewirkt wird, das den  $pH$  - Wert regelt (Lauge oder Säure). In gegebenem Fall kann zum tauben Gestein ein Druckmittel wie z.B. Wasserglas zugegeben werden. Danach wird die Emulsion zugegeben, wonach die Trübe verdünnt wird und nach Gebrauch mit Schaumbildner im gewöhnlichen Flotationsgefäß flотиert wird.

#### Beispiel.

Als unverbindliches Beispiel sei hier die Flotation des estnischen Phosphorilerzes gebracht; dieses Erz stellt einen Sandstein dar, der Apatit in Form Obolithschneckengehäusen enthält. Das Erz wird bis zur Einheit von 35 Sieböffnungen zerfeinert und geschlämmt. Zur Trübe, bei der das Verhältnis zwischen festen und flüssigen Bestandteilen 1:1 bis 1:2 beträgt, wird 1,5 kg/to  $Na_2CO_3$  und 0,5 kg/to Wasserglas zugegeben. Danach wird eine Emulsion von 10 Gewichtsteilen Paraffinöl und 0,5 Gewichtsteilen Ölsäure zusammen mit 10 Gewichtsteilen Monopolseife und 5 Gewichtsteilen Türkischrotöl in 20 Gewichtsteilen Wasser zugegeben und zwar in Mengen von 1,0 bis 3 kg/to bezogen auf organische Substanzen. Die Trübe wird dann bis zum Verhältnis von festen zu flüssigen Bestandteilen 1 : 3,5 bis 1 : 5 verdünnt und im gewöhnlichen Flotationsgefäß mit Kier

Kieferöl als Schaumbildner flotiert. Die Ausgangssubstanz enthält 5,2 %  $P_2O_5$ . Die Rohkonzentrate enthalten ca. 25 %  $P_2O_5$ , während die Berge weniger als 0,2 %  $P_2O_5$  enthalten. Die Rohkonzentrate können durch Nachreinigung in alkalischer Trübe bis auf 30 %  $P_2O_5$  oder mehr gebracht werden.

gez. Trofimow

Zurück an  
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Übersetzung.

Patentschrift der tschecho-slowakischen Republik  
Klasse 23c- ausgegeben am 25.3.36.

Patentschrift Nr. 54 082

Naamlooze Vennootschap de Bataafsche Petroleum  
Maatschappij, Haag (Holland)

Verfahren zur Trennung von Kohlenwasserstoffölen,  
insbesondere schweren Kohlenwasserstoffölen, wie Mineral-  
Schmierölen in deren Bestandteile oder Gruppen von Bestandteilen.

Angemeldet 19.6.34, Prioritätsanspruch vom 15.7.33 (Holland)  
Erteilt am 15.9.35.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trennung von Kohlenwasserstoffölen, vorzugsweise schweren Kohlenwasserstoffölen, wie Mineral-, Schmierölen, in deren Bestandteile oder Gruppen von Bestandteilen.

Die Flüssigkeitsgemische kann man bekanntlich in der Weise in deren Bestandteile oder Gruppen von Bestandteilen trennen, daß man die flüssigen Gemische der Einwirkung zweier Flüssigkeiten aussetzt, die im Gegenstrom geführt werden und die gegenseitig nur unbedeutend ineinander löslich sind, in denen sich die Bestandteile oder Gruppen von Bestandteilen in verschiedenen Mengenverhältnissen lösen.

Demgegenüber wurde festgestellt, dass man, wenn Kohlenwasserstofföle vorzugsweise schwere Kohlenwasserstofföle, wie Gasöl, mineralische Schmieröle, Teeröle oder Gasöl, Mineralschmieröle, Teeröle verschiedenen Ursprungs, Schieferöl oder dergleichen ähnlich schwere Crackprodukte - in deren einzelne Bestandteile oder Gruppen von Bestandteilen zerlegt werden sollen, besonders dann günstige Ergebnisse erzielt, wenn man als jene zwei Flüssigkeiten, wie sie zur Durchführung des oben beschriebenen bekannten Vorgangs notwendig sind, einerseits einen oder mehrere gesättigte oder vorzugsweise Paraffinkohlenwasserstoffe mit wenigstens 3 Kohlenstoffatomen verwendet, deren Siedepunkt oder bei Mischungen der Siedebeginn und das Siedende bei Atmosphärendruck ausserhalb des Siedebereichs der gereinigten Substanz liegt und andererseits für die Kohlenwasserstofföle geeignete selektive Lösungsmittel, wie flüssiges Schwefeldioxyd, Fural, Phneol, Kresole, Ketone oder deren Mischungen.

Dieses Verfahren kann man auch für leichte Kohlenwasserstofföle benützen. Für diese Öle ist natürlich das Arbeiten mit 2 Flüssigkeiten nicht notwendig.

Ferner kann man die eben genannten bekannten Extraktionsmittel in verdünntem Zustand verwenden. Als Verdünnungsmittel kann man z.B. Benzol, Toluol oder Äther verwenden.

Das Verfahren gemäss der Erfindung zeichnet sich nämlich dadurch aus, dass man die Kohlenwasserstofföle, vorzugsweise die schweren Kohlenwasserstofföle, der Einwirkung zweier Hilfsflüssigkeiten aussetzt, von denen die eine aus einem oder mehreren gesättigten und vorzugsweise Paraffinkohlenwasserstoffen mit wenigstens 3 Kohlenstoffatomen besteht, und deren Siedepunkt oder bei Mischungen der Siedebeginn und das Siedende bei Atmosphärendruck ausserhalb des Siedebereichs der gereinigten Substanz liegt und die andere aus für die Kohlenwasserstofföle geeigneten selektiven Lösungsmitteln besteht, wie flüssiges Schwefeldioxyd, Fural, Phenole, Ketone oder deren Mischungen. Unter dem hier verwendeten Ausdruck "Hilfslösungsmittel" versteht man sämtliche benutzten Flüssigkeiten, durch deren Gegenwart die Trennung der Mischung erfolgt.

Diese Refination umschliesst nicht nur selektive Lösungsmittel oder deren schon vorgeschlagene Mischung, sondern auch gesättigte Paraffinkohlenwasserstoffe, die in der vorliegenden Beschreibung erwähnt wurden, mit Ausnahme der Verdünnungsmittel.

Beispiele geeigneter selektiver Lösungsmittel sind flüssiges Schwefeldioxyd, Fural und Furalderivate, Dorex (Dichloräthyläther), Phenol, Kresol, aromatische und Nitro-Verbindungen der Fettreihe, wie Nitrobenzol und Nitromethan, aromatische und aliphatische Nitrile, wie Monochloracetonitril und Benzonnitril, organische Rhodanide, wie Methylrhodanid, organische Amine, wie Anilin, Äther mehrwertiger Alkohole, wie Glykolforniat, Methyl- und Äthylalkohole und Ketone.

Das Verfahren lässt sich bei verschiedenen Temperaturen durchführen, die von der Löslichkeit der Bestandteile des Gemisches abhängen, die in den benutzten Hilfslösungsmitteln getrennt werden sollen, und innerhalb des Bereiches der begrenzten Mischbarkeit in dem zweiphasigen System, als dessen Bestandteile die benutzten Hilfslösungsmittel oder Mischungen von Hilfslösungen gelten.

Bei der Auswahl eines geeigneten Lösungsmittelpaars verfährt man vorteilhaft folgendermassen:

Man wählt ein selektives Lösungsmittel aus und stellt fest, bei welchen Temperaturen sich genügend löst, das ist z.B. 10-20 % des verarbeiteten Kohlenwasserstoffgemisches, um die vorteilhafteste Ausbeute des Verfahrens festzustellen.

Man benützt hierzu jene auf diesen Fall praktisch übertragbaren Regeln, dass die Temperaturen, bei welchen sich die Mischungen der Hilfsflüssigkeiten in dem Gewichtsmengenverhältnis 1:1 trennen (sich 2 Phasen bilden), umso niedriger sind, je näher einander die gegenseitigen Molekulargewichte der beiden Hilfslösungsmittel kommen.

Da die Extraktion bei viel niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden soll als bei dem erwähnten Trennungspunkt der beiden Hilfsflüssigkeiten, die benützt werden sollen, wählt man die zweite Hilfsflüssigkeit so, dass deren Molekulargewicht vorteilhaft bedeutend niedriger oder höher als das Molekulargewicht des selektiven Extraktionsmittels, also der ersten Hilfsflüssigkeit, liegt.

Auf diese Weise wird das Flüssigkeitspaar festgestellt, dessen Trennungstemperatur genügend höher ist als die Temperatur, bei der es ratsam ist, das erfindungsgemässe Verfahren durchzuführen. Sehr vorteilhafte Ergebnisse erzielt man z.B. bei der Trennung von Spindelöl,

wenn man als Flüssigkeitspaar Butan oder Isobutan und Fural oder Kerosin und flüssiges Schwefeldioxyd benützt.

Ferner werden einige Beispiele von Trennungstemperaturen von Hilfslösungsmitteln angeführt. Es wurden für die Mischungen, in denen die Hilfsflüssigkeiten im Verhältnis 1 : 1 gemischt waren, festgestellt:

	Nitrobenzol	Athylalkohol	Nitromethan	SO <sub>2</sub>	Fural	Phenol	Kresol	Chlorox
Propan	ca. 90°C	-35°C	ca. 75°C	-7°C	70°C	75°C	90°C	25°C
Butan	40°C				95°C	81°C		
Isobutan	25°C	-20°C	94°C	6°C	90°C	57°C	12°C	11°C
Hexan	20°C	0°C	100°C		90°C	52°C		11°C
Heptan	20°C							
Oktao	19°C							
Isooktan	20°C							
Paraffin	60°C							

Das Verfahren lässt sich unter normalem, erhöhtem oder vermindertem Druck durchführen. Ferner kann es kontinuierlich oder diskontinuierlich ausgeführt werden.

Eine Trennung, die bei der Verarbeitung von Kohlenwasserstoffölen allgemein mit den erwähnten Hilfsflüssigkeiten durchgeführt wird, ist die Trennung leicht sulfonierbarer wasserstoffarmer Bestandteile mit hohem spezifischem Gewicht und hoher Viskosität, die sich in den bekannten selektiven Lösungsmitteln lösen, von den wasserstoffreichen Bestandteilen mit geringerem spezifischem Gewicht und geringerer Viskosität, die sich besonders in niedrigeren Paraffinkohlenwasserstoffen, wie sie als Hilfslösungsmittel benützt werden, lösen. Für die erst erwähnten Bestandteile oder Gruppen von Bestandteilen benützt man gewöhnlich den Ausdruck "Extrakt". Im Extrakt können sich auch z.B. Asphaltstoffe und färbende Bestandteile ansammeln. In dieser Richtung ist Nitrobenzol ein geeignetes Lösungsmittel für diese Stoffe.

Soll ein Kohlenwasserstofföl, z.B. ein Destillat oder ein Rückstand, der bei der gewöhnlichen oder destruktiven Destillation eines Mineralöls, das Paraffin enthält, verarbeitet werden, dann ist es ratsam, dieses vorher zu entfernen.

Die Ausgangsstoffe, die aus irgendeinem Grund bei normaler Temperatur fest oder halbfest sind, können bei erhöhter Temperatur, bei der die gesamte Masse flüssig wird, verarbeitet werden.

Bei erhöhter Temperatur ist die Viskosität der Extrakttschicht auch

geringer, was bei diskontinuierlicher Arbeitsweise eine glatte Trennung in zwei Schichten, nämlich die Extrakt- und die gereinigte Schicht, unterstützt.

Ein gleiches Ergebnis lässt sich durch Verdünnen der Ausgangssubstanz oder des selektiven Lösungsmittels, wie flüssiges  $\text{SO}_2$ , Fural, mit leicht darin löslichen Flüssigkeiten erzielen. Dies muss jedoch nicht der einzige Zweck der benützten Lösungsmittel sein, denn diese können auch günstig auf die Verteilung zwischen den Bestandteilen, den Gruppen von Bestandteilen der Ausgangsmasse und des benützten Hilfslösungsmittels wirken.

Was den hierfür benützten Ausdruck Bestandteile oder Gruppen von Bestandteilen betrifft, muss darauf hingewiesen werden, dass jede Fraktion, in die sich die Ausgangssubstanz durch das vorliegende Verfahren scheidet, als Bestandteil oder Gruppe von Bestandteilen betrachtet wird. Die Bestandteile müssen keine chemisch reinen Stoffe oder Gruppen chemisch verwandter Stoffe sein. Es ist verständlich, dass sich die Ausgangssubstanz nicht nur in zwei, sondern in mehr als 2 Bestandteile trennt, je nachdem, ob z.B. ein dritter Bestandteil auftritt, der in keinem der beiden Hilfslösungsmittel löslich ist.

Weiter kann es sich notwendig zeigen, die Bestandteile oder Gruppen von Bestandteilen, z.B. die gereinigten Stoffe, einer Endbehandlung auszusetzen, wie z.B. einer Raffination mit Schwefelsäure oder einer Verarbeitung mit Bleicherde, um ein handelsfähiges Produkt zu erhalten.

Das Verfahren gemäss Erfindung kann ebenfalls zur Regeneration von Abfall-Kohlenwasserstoffölen, wie z.B. Abfallschmierölen, benützt werden.

#### Patentanspruch.

Ein Verfahren zur Trennung von Kohlenwasserstoffölen, vorzugsweise schweren Kohlenwasserstoffölen, wie mineralischen Schmierölen, in deren Bestandteile oder Gruppen von Bestandteilen, indem man diese der Einwirkung zweier Flüssigkeiten aussetzt, die im Gegenstrom geführt werden und die gegenseitig nur unbedeutend ineinander löslich sind, in denen sich die Bestandteile oder Gruppen von Bestandteilen in verschiedenen Mengenverhältnissen lösen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kohlenwasserstofföle der Einwirkung zweier Hilfsflüssigkeiten aussetzt, von denen eine aus einem oder mehreren gesättigten oder vorzugsweise Paraffinkohlenwasserstoffen mit wenigstens 3 Kohlenstoffatomen besteht, deren Siedepunkt oder bei Gemischen deren Siedebeginn und Siedeendpunkt bei Atmosphärendruck ausserhalb des Siedebereichs der gereinigten Substanz liegen und die andere aus einem für Kohlenwasserstofföle geeigneten selektiven Lösungsmittel, wie z.B. flüssiges Schwefeldioxyd, Fural, Phenole, Kresole, Ketone oder deren Mischungen.



Übersetzung der schwedischen Patentschrift 108 069  
Klasse 12r 3-01. Anmeldung 1175/1942.

Eingereicht: 24. 2. 42, Erteilt: 2. 6. 43, läuft: ab 24.2.42  
Veröffentlicht 3. 8. 43.

A. A:son Johnson und Firma A. Johnson & Co., Stockholm.

Verfahren zur Druckextraktion von fossilem Material.

Erfinder: G. L. Fredenmark.

Es ist bereits bekannt, dass man durch Behandlung von fossilem Material, wie Kohle, Braunkohle, Torf und Ölschiefer, mit gewissen Lösungsmitteln nicht nur die bituminösen Bestandteile herauslösen, sondern auch den größeren Teil des übrigen organischen Stoffes im Material in flüssige oder schmelzbare Form bringen kann.

Die Lösungsmittel, die früher angewandt wurden, sind gewöhnlich organische. Als besonders geeignet haben sich Aromaten, sowie hydrierte Aromaten, z.B. Tetralin in Mischung mit sauren Stoffen, wie Phenolen, Kresolen u.a. gezeigt. Man arbeitet nach diesen bekannten Verfahren bei höheren Temperaturen bis über 450°C und bei höheren Drucken, um bei diesen Temperaturen das Lösungsmittel in Flüssigkeitsform zu erhalten.

Der Prozeß wird gewöhnlich als Druckextraktion bezeichnet. Es handelt sich jedoch hierbei nicht um eine reine Extraktion, sondern um eine gleichzeitige thermische Depolymerisation, wobei durch die Gegenwart des Lösungsmittels die Gas- und Koksbildung zum größten Teil zu Gunsten der Bildung flüssiger Produkte vermieden werden kann. Die Depolymerisation kann durch Zusatz von Katalysatoren gefördert werden. Durch Ausführung des Prozesses in Gegenwart von Wasserstoff unter Druck und insbesondere bei gleichzeitigem Zusatz eines Hydrierungskatalysators kann parallel eine Hydrierung zustande gebracht werden.

Die früher angegebenen Methoden haben sich jedoch nicht für die schwedischen Verhältnisse geeignet, u.a. weil die angewandten Lösungsmittel nicht in genügendem Umfang oder zu wirtschaftlich befriedigendem Preis verfügbar waren. Vorliegende Erfindung ermöglicht es jedoch, unter Anwendung billiger und leicht zugänglicher Lösungsmittel Kohle, Braunkohle, Torf, Ölschiefer und dgl. bituminöses Material mit Ausbeuten von mehr als 60 % organischer Substanz der Druckextraktion zu unterwerfen. Bei Behandlung von Ölschiefer ist es vorteilhaft, vor der Extraktion den Schiefer durch Flotation anorganischer Substanz anzureichern.

Es hat sich nämlich gezeigt, daß höhersiedende Fraktionen von Schieferöl und Torfteer besonders brauchbare Extraktionsmittel für die in Frage stehenden Zwecke darstellen. Gemäß der Erfindung werden Fraktionen mit einem Siedepunkt über 170°C von Schieferöl oder Torfteer angewandt, die entweder direkt durch Fraktionierung von Schiefer- oder Torfdestillaten erhalten sind, oder nach vorausgehendem Cracken und/oder Hydrieren oder in Mischungen nachgehandelt bzw. Fraktionen; z.B. Fraktionen über 170°C von unbehandelten und/oder

26184

gekrackten und/oder hydrierten Schieferölen im Gemisch mit Fraktionen von Torfteer mit S.P. über  $170^{\circ}\text{C}$ , erhalten direkt aus unbehandeltem und/oder ausgekracktem und/oder hydriertem Torfteer, anwenden. Besonders zweckmäßig hat es sich gezeigt, dabei saure Fraktionen des Torfteers mit einem größeren oder kleinerem Gehalt an phenolartigen Stoffen zu verwenden. Bei Anwendung von Gemischen aus Fraktionen von Torfteer und Schieferöl, die erst einer Krackung oder Hydrierung unterworfen werden, kann diese Behandlung natürlich entweder an der Mischung von Rohteer und Rohöl vorgenommen werden, die danach fraktioniert wird, oder an diesen Ausgangsstoffen für sich, die danach fraktioniert werden, worauf die Fraktionen im gewünschten Verhältnis gemischt werden.

Die Extraktion unter Anwendung der auf eine der oben genannten Weisen erhaltenen Fraktionen oder Gemische wird gemäß der Erfindung bei Temperaturen zwischen ca.  $350^{\circ}\text{C}$  und  $460^{\circ}\text{C}$ , gewöhnlich  $400$  bis  $410^{\circ}\text{C}$ , ausgeführt, wobei der Druck auf etwa  $100$  atü gehalten wird, damit die angewandten Lösungsmittel in Flüssigkeitszustand verbleiben.

Nach der Extraktion wird ungelöste Substanz zweckmäßig durch Filtrieren und/oder Zentrifugieren von der Flüssigkeitsphase abgetrennt, evtl. nachdem man einen Teil der ungelösten Substanz in einem besonderen Behälter sich hat absitzen lassen. Das Extraktionsmittel wird vom Extrakt durch Destillation abgetrennt. Ein Teil des Extrakts kann als Zusatz bei wiederholter Extraktion angewandt werden.

Der Extrakt kann in geschmolzenem Zustand oder in Teer- oder Schieferölen gelöst als Heizöl verwendet werden. Um die Viskosität herabzusetzen, kann man den Extrakt einem milden Kracken (Viskositätsbrechen) unterwerfen. Der Extrakt kann ferner gekrackt oder durch raffinierende oder spaltende Hydrierung behandelt werden. Diese Behandlungen können auch evtl. am Extraktionsgemisch selbst vor der Abtrennung von fester Substanz oder Extraktionsmittel vorgenommen werden. Auf diese Weise erhaltene Öle können außer als Heizöl auch als Treibstoff in Diesel- und Vergasermotoren, als Schmieröle oder als Lösungsmittel dienen.

#### Patentansprüche:

- 1.) Verfahren zur Druckextraktion von fossilem Material, wie Kohle, Braunkohle, Torf, Ülschiefer, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktion unter Anwendung von Fraktionen von Schieferöl und/oder Torfteer mit einem Siedepunkt über  $170^{\circ}\text{C}$  bei solchen Drücken ausgeführt wird, daß das Extraktionsmittel sich in flüssigem Zustande befindet.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß öl- bzw. teerartige Destillate von Schiefer und/oder Torf für sich oder im Gemisch miteinander einer Krackung und/oder Hydrierung unterworfen werden, worauf Fraktionen mit Siedepunkt über  $170^{\circ}\text{C}$  entnommen und für die Extraktionsbehandlung des fossilen Materials verwendet werden.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dad. gek., daß als Extraktionsmittel ganz oder teilweise Fraktionen von Torfteer mit einem S.P. über  $170^{\circ}\text{C}$  verwendet werden, welche evtl. aus Torfteer hergestellt werden, der einem Kracken und/oder Hydrieren unterworfen wurde.
- 4.) Verfahren nach einem der Ansprüche 1-3, dad. gek., daß ungelöste Substanz nach dem Extrahieren von der Flüssigkeit abgetrennt wird, zweckmäßig durch Absitzen, Filtrieren und/oder Zentrifugieren, worauf das Extraktionsmittel abdestilliert und der Extrakt einem milden Kracken zwecks Herabsetzung der Viskosität unterworfen wird (Viskositätsbrechen).

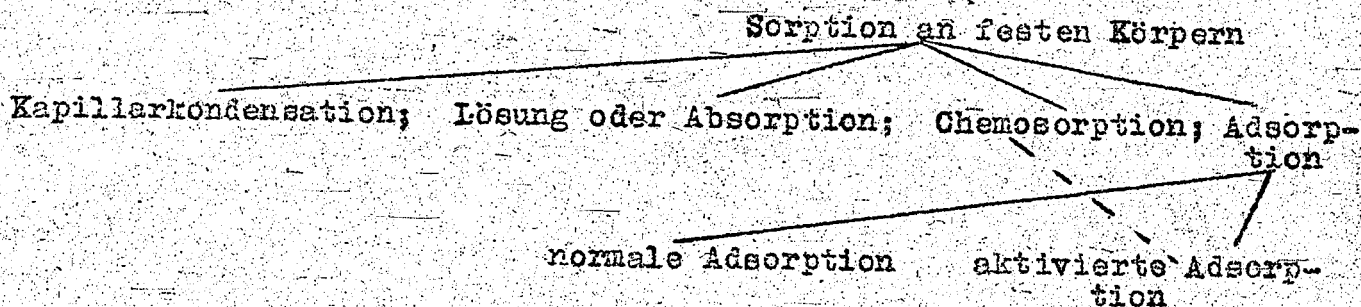
- 5.) Verfahren nach Anspruch 4, dad. gek., daß das abdestillierte Extraktionsmittel mit oder ohne Zusatz eines Teils des Extraktes in den Extraktionsprozeß zurückgeführt wird.
- 6.) Verfahren nach Anspruch 4, dad. gek., daß der Extrakt gekrackt und/oder durch raffinierende oder spaltende Hydrierung behandelt wird.
- 7.) Abgeändertes Verfahren nach Anspruch 4, dad. gek., daß das Extraktionsgemisch nach vorgenommener Druckextraktion gekrackt und/oder durch raffinierende oder spaltende Hydrierung behandelt wird vor Abtrennung von fester Substanz bzw. nach Abtrennung von fester Substanz aber vor Abdestillieren des Extraktionsmittels.

①

Zurück an  
Vorzimmer Dir. Dr. Pfo

Adsorption an festen Körpern.

Unter gas- Sorption allgemein versteht man die Aufnahme von Gasen und Dämpfen durch feste Körper. Man unterteilt sie nach folgendem Schema:



1) Kapillarkondensation:

Die Aufnahme des Gases erfolgt infolge von Verflüssigung des Gases in engen Hohlräumen des festen Körpers. Die Kapillarkondensation kann bereits unterhalb des normalen Sättigungsdruckes auftreten, da der Gleichgewichtsdruck zwischen der gasförmigen und flüssigen Phase in engen Kapillaren kleiner ist als an ebenen Oberflächen (Dampfdruckerniedrigung infolge der negativen Krümmung des Meniskus der Flüssigkeitsoberfläche in engen Kapillaren).

2) Lösung oder Absorption:

Die Gasmoleküle dringen in das Innere des festen Körpers ein und bilden eine feste Lösung.

3) Chemisorption:

Für die Aufnahme des Gases ist die Bildung einer chemischen Verbindung verantwortlich zu machen.

4) Adsorption:

Die Aufnahme des Gases erfolgt an der Oberfläche des festen Körpers durch Verdichtung des Gases.

a) normale Adsorption: Sie beruht auf van der Waals'schen oder Dipolkräften. Die Adsorptionswärme ist von der Größenordnung einiger 1000 cal/Moladsorb.

Das Adsorptionsgleichgewicht stellt sich sehr rasch ein (kleine Aktivierungsenergie) und ist eindeutig bestimmt durch den chemischen

und physikalischen Zustand des Adsorptivs und des Adsorbens.

Bei gleichförmiger Oberfläche wird die Beziehung zwischen der adsorbierten Menge ( $\text{Mol/cm}^2$ ;  $v$ ) und dem Druck ( $p$ ) bei konstanter Temperatur durch die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme gegeben:

$$(1) v = \frac{v_s \cdot p}{p + b \cdot p} \quad (v_s = \text{Sättigungskonzentration; } b = f(T))$$

d.h. bei kleinen Drucken erhält man einen linear ansteigenden Verlauf, bei hohen Drucken einen nahezu konstanten Verlauf ( $v \approx v_s$ ).

Je höher die Temperatur ist, umso steiler verläuft die Adsorptionsisotherme und umso höhere Drücke müssen angewendet werden, um das Gebiet der Sättigungskonzentration zu erreichen.

Die Temperaturabhängigkeit des Adsorptionsgleichgewichtes wird durch die Gleichung gegeben:

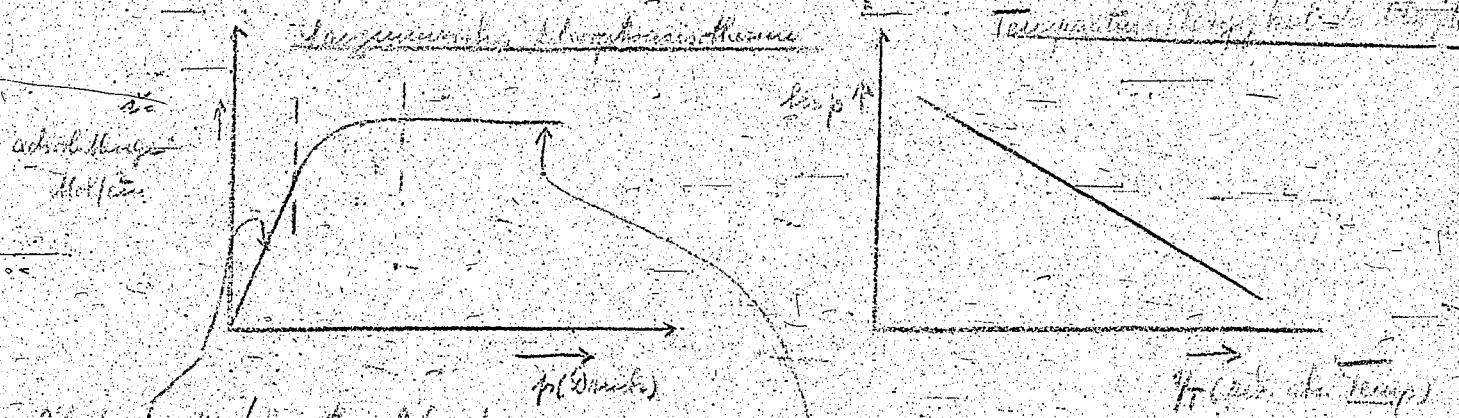
$$\left(\frac{d \ln p}{dT}\right) = \frac{W_a}{RT^2} \quad (W_a = \text{Adsorptionswärme cal/Mol; } T = \text{absolute Temperatur})$$

Nimmt man in erster Näherung  $W_a$  als temperaturunabhängig an, so erhält man

$$(2) \quad (\ln p) = -\frac{W_a}{RT} + c \quad \text{oder: } p = \text{const.} \cdot e^{-\frac{W_a}{RT}}$$

d.h.: Der zu einer bestimmten Oberflächenkonzentration gehörige Gleichgewichtsdruck nimmt mit steigender Temperatur stark zu, oder in anderer Formulierung: Die adsorbierte Menge nimmt bei gleichem Druck mit steigender Temperatur stark ab.

*Graphische Darstellung der Gleichung (1) mit Hilfe*



*Graph der veränderten Adsorption  
Die Oberfläche ist im ersten Bruchteil meist  
einmal so groß wie im letzten Teil.*

*Graph der Sättigung  
Die Oberfläche ist völlig mit einem adsorbierenden Stoff bedeckt.*

In vielen Fällen haben die experimentellen Kurven (auch im Gebiet der verdünnten Adsorption) nicht genau den von der Theorie geforderten Verlauf. Um diese Abweichungen erklären zu können, muß man annehmen, daß die einzelnen Stellen der Oberfläche energetisch nicht gleichwertig sind.

Es sind vielmehr besonders aktive Zentren vorhanden, an denen die Adsorption bevorzugt und mit höherer Adsorptionswärme als an den übrigen Stellen verläuft. Diese Art von bevorzugter Adsorption findet wahrscheinlich an Atomen (Moleküle) der Oberfläche statt, die infolge geringer Absättigung ihrer Valenzen durch ihre Nachbaratome (Moleküle) diese Restvalenzen durch Adsorption von Gasmolekülen betätigen und ist bei jeder Temperatur stärker als die Adsorption an den übrigen Atomen. Um Verwechslungen mit der unter b) besprochenen aktivierten Adsorption zu vermeiden, wird sie häufig auch als Adlineation bezeichnet.

b) aktivierte Adsorption: Darunter versteht man eine Adsorption, die erst oberhalb einer bestimmten Temperatur in Erscheinung tritt und ganz spezifisch für bestimmte Adsorptionssysteme ist. Unterhalb dieser Temperatur versperren irgendwelche Schranken energetischer Art, zu deren Überwindung eine bestimmte Aktivierungsenergie nötig ist, diese Möglichkeit. Während sich bei der gewöhnlichen Adsorption das Adsorptionsgleichgewicht bei allen Temperaturen unmeßbar rasch einstellt, verläuft die aktivierte Adsorption bei der niedrigsten Temperatur beidene man sie beobachtet, mit meßbarer Geschwindigkeit, und es dauert unter Umständen Tage, bis sich ein Gleichgewicht einstellt. x)

Aus der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsgeschwindigkeit ( $v$ ) kann man auf Grund der Arrhenius'schen Gleichung  $\frac{d \ln v}{dt} = \frac{A}{RT^2}$  die Aktivierungsenergie  $A$  berechnen.

Wie man sich die aktivierte Adsorption anschaulich vorzustellen hat, darüber besteht im allgemeinen Fall noch keine völlige Klarheit.

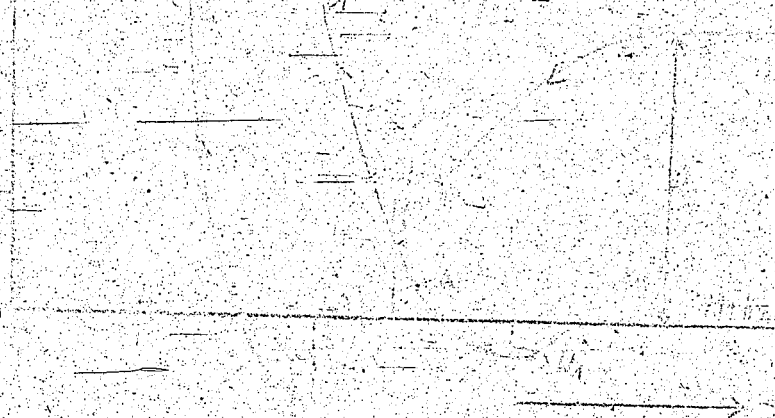
Speziell beim Wasserstoff faßt man die aktivierte Adsorption als atomare Adsorption auf und macht sich darüber folgendes anschauliche

x) Erst wenn die Temperaturen so hoch sind, daß die kinetische Energie der Moleküle groß gegen die Aktivierungsenergie ist, verhält sich die aktivierte Adsorption wie die normale und läßt sich nach den gleichen Gesetzen behandeln.

Bild:

Bringt man den Festkörper mit dem Gas in Berührung, so findet als erster Schritt durch Betätigung der van der Waals'schen Kräfte eine "physikalische" Adsorption (normale Adsorption) statt. Die dabei wirksamen Kräfte sind von der Größenordnung einiger 1000 cal/Mol und die  $H_2$ -Moleküle werden in einer Entfernung von der Größenordnung eines Moleküldurchmessers vom Adsorbens festgehalten. Befindet man sich außerhalb des Temperaturgebietes der aktivierten Adsorption, so hat die Wechselwirkung Gas-Festkörper damit ihren Abschluß gefunden. Im Temperaturgebiet der aktivierten Adsorption dagegen wird die zugeführte Aktivierungsenergie dazu verwendet, die adsorbierten  $H_2$ -Moleküle zu dissoziieren, sodaß sich nunmehr die London-Heitler'schen Valenzkräfte zwischen Gasatom und Oberflächenatom des Festkörpers betätigen können.

In dem folgenden Diagramm sind die Potentialkurven bei Annäherung eines Wasserstoffmoleküls sowie zweier H-Atome an eine Nickeloberfläche aufgezeichnet:



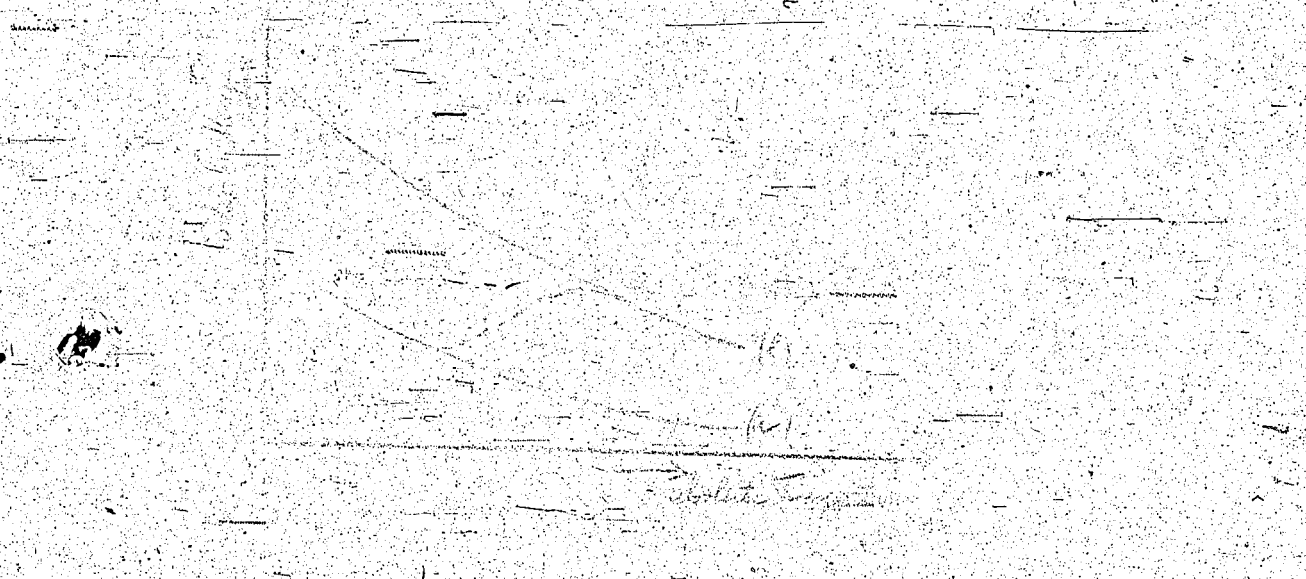
Gemäß dem oben beschriebenen Bild fällt das  $H_2$ -Molekül zunächst in die Potentialmulde der Kurve 1 (normale Adsorption; Adsorptionswärme  $W_1$ ), gelangt dann durch zugeführte Aktivierungsenergie (2) auf den Punkt K und fällt schließlich in die Potentialmulde der Kurve 2 (aktivierte Adsorption; Adsorptionswärme  $W_2$ ).

- 1) Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass z.B. bei der Adsorption des  $H_2$  an einer Nickeloberfläche aktivierte Adsorption mit verschiedenen Aktivierungsenergien beobachtet wurde, sodass das beschriebene Bild sicher modifiziert werden muss.
- 2) Wärmebewegung der adsorbierten Moleküle

Bemerkenswert ist, daß die Adsorptionswärme der aktivierten Adsorption <sup>etw. 10%</sup> gröss. als die der normalen Adsorption : d.h. das Molekül ist im Zustand der aktivierten Adsorption energieärmer als im Zustand der normalen Adsorption. Trotzdem muß angenommen werden, daß der Zustand der aktivierten Adsorption chemisch aktive ist.

Da neben der aktivierten Adsorption im allgemeinen auch noch die normale Adsorption und evtl. auch noch Absorption (Diffusion in das Innere des festen Körpers) stattfindet, haben die experimentell gemessenen Adsorptionskurven meistens einen komplizierten Verlauf, und es ist schwierig, sie in die Kurven für normale Adsorption, aktivierte Adsorption und Lösung zu zerlegen.

Trägt man die bei einem bestimmten Druck experimentell erhaltenen adsorbierten Mengen in Abhängigkeit von der Temperatur auf, so erhält man in dem Temperaturgebiet, in dem die aktivierte Adsorption sich bemerkbar macht, einen anomalen Kurvenverlauf: d.h. mit zunehmender Temperatur nimmt die adsorbierte Menge zu. Dieser Befund ist nach dem folgenden Diagramm verständlich:



Die Kurve (a) gibt den Temperaturverlauf der normalen, die Kurve (b) den der aktivierten Adsorption (unter der Annahme der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes) wieder (Abfall proportional  $W_a/RT$ , wobei  $W_a$  die Adsorptionswärme bedeutet). Da im allgemeinen die Adsorptionswärme der aktivierten Adsorption größer ist als die der normalen, so liegt (bei Annahme etwa gleicher Adsorptionswahrschein-





Den von Dr. Hodler (Oppau) durchgeführten Sorptionsmessungen von  $H_2$  an 5058 ist folgendes zu sagen: Dr. Hodler unterscheidet zwei Arten von Sorption: eine rasch verlaufende Primärsorption, die bei allen Temperaturen auftritt und eine langsam verlaufende Sekundärsorption, die erst bei höheren Temperaturen (Zimmertemperatur) in Erscheinung tritt. Erstere deutet er als normale (van der Waals'sche) Adsorption, letztere als Diffusion (Lösung ins Kontaktinnere). Der Vergleich der von Dr. Hodler erhaltenen Kurven mit ähnlichen in der Literatur beschriebenen Adsorptionsmessungen von  $H_2$  an Kontaktflächen legt den Gedanken nahe, daß die sogenannte sekundäre Sorption zumindest zum größten Teil nicht auf eine Diffusion zurückzuführen ist, sondern eine aktivierte Adsorption darstellt. Dafür spricht auch der anormale Temperaturverlauf der Sorption: Sie ist bei  $20^\circ$  größer als bei  $370^\circ C$ .

7

Zurück an  
Vorzimmer Dir. Dr. Pfler

Germer: Eine Anwendung der Elektronenbeugung auf die Untersuchung  
der Gasadsorption. Ztschr. Physik 54, 408 (1929).

Elektronen werden an der Oberfläche von Ni-Einkristallen und an den durch adsorbierte Gase veränderten Oberflächen gebeugt. Die beim Aufprall eines Elektronenstrahlbündels erhaltenen Beugungsdiagramme sind wesentlich komplizierter als diejenigen, die durch entsprechende Röntgenstrahlbündel erzeugt werden, da für die Elektronenbeugung vor allem die obersten Atomschichten maßgebend sind, so daß die Beschaffenheit der Oberfläche von erheblichem Einfluß wird. Der Verfasser unterscheidet vier Arten von Elektronenstreuung: Streuung am Raumgitter des Metalls, Streuung an der obersten Schicht der Metallatome, Streuung an einer einatomigen Gasschicht und Streuung an einer tiefen Gasschicht. Durch entsprechende vakuumtechnische Behandlung des Kristalls (Entgasung) werden die einzelnen Diagramme erhalten und Schlüsse gezogen auf den Grad der Gasadsorption.

Schöna: Erkundung des Feinbaus von Grenzflächen. Elektrochem.  
angew. physik. Chem. 44, 498 (1938).

Zur Untersuchung von Oberflächen fester Körper wird neben Adsorptionserscheinungen, elektrochemische Phänomene, Elektronenmikroskopie die Elektronenbeugungsmethode herangezogen. Bei Kristallen mit Ionenbindung erhält man eine Kontraktion, bei Kristallen mit homöopolarer Bindung eine Aufweitung der obersten Netzebene. Teilweise haben Oberflächen je nach ihrer Besetzung mit Atomen der Atomgruppen ganz verschiedene chemische Eigenschaften gegenüber dem betrachteten Körper, wie am Beispiel der Fettsäuren und fettsauren Salze, sowie an der Zinkblende gezeigt wird. Untersuchungen an  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  und Graphit werden berichtet.

Burgers: Röntgen- und Elektronenstrahlen als Hilfsmittel bei  
chemischen und metallographischen Untersuchungen  
Phillips techn. Rdsh. 5, 157 (1940).

Die Anwendungsmöglichkeiten dieser beiden Methoden auf chemischem und metallographischem Gebiet werden an einer Reihe von Beispielen erläutert: Identifizierung einer Verbindung, Analyse von Gemischen, Untersuchung fester Lösungen, Größe und Vollkommenheit von Kristallen, Orientierung von Kristalliten, Gitterstörungen von Metallen).

Thiessen - Schon: Elektronenbeugung an natürlichen Flächen  
organischer Einkristalle (Z. physik. Chemie  
Abt. B, 36, 216).

Mittels Elektronenbeugung werden die Paraffine  $n-C_{30}H_{62}$  und  $n-C_{31}H_{64}$ , Gessypalmitat und Stearinsäure untersucht. Während bei den drei erstgenannten Substanzen die Abmessungen der Elementarzelle den durch Röntgeninterferenzen gefundenen Daten entsprechen, stimmen die Werte bei der Stearinsäure nicht überein. Es ist möglich, daß die Oberfläche der Stearinsäure aus einer stabileren Form besteht.

gez. Bröde

Über das Problem des Kugelblitzes.

Übersetzung aus J. Roy. meteorol. Soc. 65 (1939) 532.

Die Beobachtungen von Kugelblitzen sind nicht alltäglich und sie sind von den gewöhnlichen Erfahrungen über das Verhalten von festen Stoffen, Flüssigkeiten und Gasen, Flammen oder elektrischen Funken so verschieden, dass der physikalischen Realität dieser Erscheinung ein gewisses Bedenken entgegengebracht wird. Dies ist erwähnenswert im Hinblick auf die Augenzeugenberichte, die von W. Brand in seinem Artikel "Der Kugelblitz" (Probleme der kosmischen Physik II/III, Hamburg, 1923) gesammelt wurden und im Hinblick auf Photographien, wie sie von Prochnow in "Erdball und Weltall", (Berlin-Lichterfelde, 1928) veröffentlicht worden sind. Es ist wissenschaftlich wertvoll, dass es eine Erklärung von Th. Neugebauer (1937) gibt, die den Kugelblitz in den Bereich der modernen Physik bringt und Dr. H. T. Flint, Kings College, war so liebenswürdig, folgende Notiz über die Theorie zu verfassen. Es soll hinzugefügt werden, dass ein früheres Werk von Schonland und Mitarbeitern über die Photographie des Blitzes gezeigt hat, wie ein Blitz, der negative Elektrizität hinunterbringt, oft in mässiger Höhe über dem Boden einem Blitz begegnet, der positive Elektrizität herauftransportiert. Es wurde von Dr. T. E. Allibone vermutet, dass die Bedingungen an dem Treffpunkt der Blitze für die Erzeugung eines Kugelblitzes geeignet sind.

Notiz über die von Th. Neugebauer vorgeschlagene Theorie.  
von Dr. H. T. Flint.

Die Grundlage für die Theorie des Kugelblitzes von Neugebauer (Ztschr. Physik 106 (1937) 474) besteht in der Annahme, dass der Kugelblitz in einer Ansammlung von Elektronen besteht, deren ganzes Volumen von einer Schicht positiver Ladungen umgeben ist, und dass die Energie dieses Systems in Übereinstimmung mit der quantenmechanischen Theorie einer Ladungswolke, die gewöhnlich als Elektronengas beschrieben wird, bestimmt werden kann.

21438

Die Beobachtungen des Kugelblitzes lassen annehmen, dass die Masse eine merkliche Zeit konstant bleibt, wenn die Kugel einige Sekunden existenzfähig ist. So kann ein theoretischer Versuch zur Erklärung auf Grund der Energiebetrachtung gemacht werden; gemäss der klassischen Betrachtungsweise stammt die Energie aus der Wechselwirkung der Ladungen (inverse square law) und aus den Polarisationsenergien des Mediums.

Die in der hier beschriebenen Theorie gemachte Annahme, dass Ladungen von beiden Vorzeichen vorhanden sind, gibt Grund zu der Auffassung, dass im Falle einer Kugel, in der positive Ladungen in eine Ansammlung von negativen Ladungen eingebettet sind, die aus der Wechselwirkung und aus der Polarisation stammende Energie klein ist und dass der Energiebeitrag aus der Quelle, die durch die Quantentheorie gegeben ist, der vorherrschende Faktor ist.

Es ist von Interesse, dass ausserdem noch eine verwandte Idee in diese Theorie verflochten ist. Die Stabilität wird mit Hilfe des Ausdrucks für die Energie der Kugel ermittelt. Aber ein neuer Punkt darin ist die Herstellung einer Beziehung zur Quantentheorie eines Elektronengases, damit dieser Ausdruck korrekt erhalten wird. Man darf sich die Energie, die so eingeführt wird, nicht aus einer neuen Art von Kraft entstanden denken. Sie entsteht vielmehr automatisch als Folge der quantentheoretischen Forderungen.

Der Fall des Elektrons in der Quantentheorie ist ziemlich kompliziert, aber man fand, dass die Gleichung für die Energie Ausdrücke für die verschiedenen angeregten Zustände des Elektrons enthält, so als ginge es die ganze Zeit von einem Zustand in den andere über. Aus diesem Grunde wird die Energie, die mit diesen Ausdrücken verknüpft ist, mit Austauschenergie bezeichnet, und wenn man die Energie mit einer Kraft verbindet, die die Energie hervorruft, so spricht man von der damit verbundenen Austauschkraft.

Die von Neugebauer verwendete Formel ist der modernen Theorie des Ferromagnetismus entnommen, nach der im Metall Elektronenwolken bestehen. Sowohl das Spin der Elektronen wie auch ihre Ladung wird in Betracht gezogen und die Theorie zeigt, dass die Energie zweier Elektronen mit gleichem Spin geringer ist als sie allein aus einer Menge, die der Austauschenergie gleich ist, berechnet wird (inverse

square law). Es scheint, dass der Tendenz der beiden Ladungen sich zu trennen, entgegengewirkt wird und man kann dies dahin ausdrücken, dass die Austauschkräfte die Ladungen zusammenzuhalten bestrebt sind. So sind im Falle des Kugelblitzes die von der klassischen Theorie vernachlässigten Kräfte diejenigen, die die Stabilität aufrecht erhalten.

Wenn die Ladungen alle ein Vorzeichen hätten, würden die Coulombschen Wechselwirkung für die Austauschkräfte zu gross sein und aus diesem Grunde müssen in der Masse positive Ladungen vorhanden sein; auf diese Weise wird der Tendenz zur Zerstörung entgegengearbeitet.

Dementsprechend macht Neugebauer von der Annahme Gebrauch, dass die Kugel aus Elektronen mit gleichem Spin und aus positiven Ionen besteht und dass der Hauptanteil an der Energie dieses Systems Austauschenergie ist. Der Mittelwert dieser Energie für jedes Elektron ist

$$E = \text{Konst.} - \frac{e^2 n h^2}{8 \pi m k T}$$

worin bedeuten:  $n$  die Anzahl der Elektronen im  $\text{cm}^3$ ,  $m$  die Masse eines Elektrons,  $h$  die Plancksche Konstante,  $k$  die Boltzmannsche Konstante und  $T$  die absolute Temperatur. Die Konstante in der Formel für  $E$  hängt von dem Niveau ab, in dem die Energie gemessen ist und der negative Ausdruck ist die Austauschenergie.

Die mittlere kinetische Energie eines Elektrons ist  $\frac{1}{2} m v^2$ , worin  $v^2$  das Quadrat der mittleren Geschwindigkeit ist, das in Übereinstimmung mit der gewöhnlichen Gastheorie gleich  $\frac{3}{2} kT$  ist. Wenn dieses grösser ist als die mittlere Austauschenergie, hat die Partikel im Mittel genügend Energie, um die Kugel zu verlassen. Die Bedingung dafür ist:

$$\frac{3}{2} kT > \frac{e^2 n h^2}{8 \pi m k T}$$

oder

$$T^2 > \frac{e^2 n h^2}{12 \pi m k^2}$$

Wenn die Anzahl der Elektronen im  $\text{cm}^3$  gleich der Zahl der Gasmoleküle im  $\text{cm}^3$  ist, kann man den Wert  $2,7 \times 10^{19}$  für  $n$  einsetzen. Dementsprechend bleibt die Kugel stabil bis zu einer Temperatur von  $632^\circ$  abs. In diesem Fall ist die Dichte der Kugel nicht sehr verschieden von der der atmosphärischen Luft und so eine Masse würde,

wenn sie sich als ein kompakter Körper (schwebender Kugelblitz) bewegt, ziemlich ungefährlich sein. In Übereinstimmung damit stehen die Beobachtungen, dass der schwebende Kugelblitz kein Feuer erzeugt.

Bei einer grösseren Dichte ist der Blitz bei höherer Temperatur stabil und so kommen wir zu dem Fall der Kugel, die sich schnell vorwärts bewegt und die heller und gefährlicher ist (anliegender Kugelblitz); diese Theorie verlangt klar hohe Elektronendichten und es erhebt sich natürlich die Frage, ob solche Dichten in der Natur vorkommen.

Gewisse Messungen haben gezeigt, dass die maximale Ionen-dichte in der geschichteten Entladung in Quecksilberdampf bei 0,0011 mm Sättigungsdruck  $9 \cdot 10^{11}$  beträgt; aus diesem Grunde können mit Hilfe künstlicher Entladungen keine Kugelblitze erzeugt werden.

Andererseits ist beobachtet worden, dass Kugelblitze im sogenannten Linienblitz (Initialblitz) entstehen. Der Kugelblitz bildet sich im Augenblick des Linienblitzeinschlages und entfernt sich schwebend oder scheint von dem Entstehungsort fortzurollen. In den Fällen, wo nicht beobachtet wurde, dass ein Linienblitz mit dem Kugelblitz verknüpft war, ist ersterer vielleicht den Beobachtern entgangen.

Einige Messungen von Appleton und Chapman haben gezeigt, dass ein Blitz Ströme von  $1,25 \times 10^5$  bis  $2,5 \times 10^5$  Amp. führen kann. Der Durchmesser des Entladungskanals beträgt 40-50 cm und der der Hauptentladung nur einige wenige cm. Mit Elektronengeschwindigkeiten, die auf  $10^8$  cm/sec geschätzt wurden, und einem Entladungskanal von 10 cm Durchmesser ergibt sich, dass der Blitz mit einer Elektronendichte von  $10^{15}$  verbunden ist. So kann man annehmen, dass am Ende des Entladungskanals, wo die Elektronen plötzlich abgebremst werden die Elektronendichten von einer Grössenordnung sind, die für die Erzeugung eines Kugelblitzes nötig sind. Den Prozess kann man sich als eine Tropfenbildung am Ende des Kanals vorstellen; der Tropfen besteht aus Elektronen, positiven Ionen und Gasmolekülen. Er wird zum kleinen Teil durch die Wechselwirkung der Ladungen zusammengehalten, zum grösseren Teil, aber durch die Austauschkräfte.



Die Beobachtungen zeigen, dass der Kugelblitz entweder in einer Zusammenziehung der Kugel und schliesslichem ruhigem Verschwinden endet oder mit einer Explosion unter lautem Knall.

Die Formel für die Energie ermöglicht eine Erklärung dieser Tatsachen. Innerhalb der Kugel geht eine Wiedervereinigung von Ladungen vor sich mit dem Resultat, dass die Elektronendichte  $n$  abnimmt und bei einer errechneten Temperatur von ca.  $350^{\circ}\text{C}$ , tritt ein Verlust an Wärme durch Abstrahlung auf, sodass die Temperatur fällt.

Es sei angenommen, dass dieser Abfall der Temperatur das vorherrschende Charakteristikum ist. Die Energieformel zeigt, dass daraus ein Anwachsen der Austauschenergie folgt und damit verläuft der Vorgang in einem Wachsen der Austauschkräfte. Infolgedessen wird die Kugel stärker zusammengehalten und zieht sich zusammen; die daraus folgende grössere Dichte erleichtert nun wieder den Wiedervereinigungsprozess. So wird die Kugel immer kleiner und verschwindet schliesslich.

Wenn andererseits die Abnahme der Elektronendichte der beherrschende Faktor ist, so ergibt sich, dass die Austauschenergie kleiner wird mit einem konsequenten Verlust der Bindungskräfte. Es folgt daraus, dass die Kugel nicht mehr zusammengehalten wird, wenn

$$\frac{3}{2} kT > \frac{e^2 n h^2}{8 \pi m k T}$$

ist und wenn  $n$  sich so schnell ändert, dass  $T$  auf Grund des Wärmeverlustes durch Strahlung nicht mehr damit Schritt halten kann so ist die Folge eine Explosion der Kugel mit grösserer oder kleinerer Heftigkeit gemäss der Geschwindigkeit, mit der sich die Elektronendichte ändert.

Endlich muss die Tatsache, dass der Kugelblitz einige Sekunden existenzfähig ist, erklärt werden. Die Schwierigkeit liegt in der Wiedervereinigung positiver und negativer Ionen, die mit solcher Geschwindigkeit bei normalen Druck und gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, dass man annehmen muss, die Dichte müsste sich innerhalb eines kleinen Bruchteils einer Sekunde auf einen kleinen Teil ihres Originalwertes verringern. Aber man muss sich daran erinnern, dass die Temperatur in der Kugel mehrere hundert Grade beträgt und dass die betreffenden Ladungen nicht positive und negative Ionen sind, sondern positive Ionen und Elektronen.

Die Geschwindigkeit der Wiedervereinigung selbst von Ionen nimmt sehr schnell mit steigender Temperatur ab und die Rekombination von positiven Ionen und Elektronen verläuft mit einer Geschwindigkeit, die von einer viel kleineren Grössenordnung als für Ionen ist. Es kann daher angenommen werden, dass die Dauer der Kugel durch die langsame Geschwindigkeit der Wiedervereinigung ungleicher Ladungen unter den in der Kugel herrschenden Bedingungen erklärt wird.

Die Energie des Kugelblitzes ist sehr viel geringer als die des Linienblitzes; sie beträgt für ersteren  $3 \cdot 10^{11}$  erg, für letzteren aber  $2 \cdot 10^{16}$  erg bei einer Kugel von 10 cm Durchmesser unter der Annahme einer durchschnittlichen Ionisationsenergie von 14eV und bei der Voraussetzung, dass im Volumelement  $27 \cdot 10^{18}$  Elektronen enthalten sind.

*Furthals*

Zurück an  
Vorzimmer Dir. Dr. Pfaf

Die Zustandsgleichungen realer Gase und deren  
Anwendung zur Berechnung kalorischer Daten  
z.B. des Joule-Thomson-Effektes von Wasserstoff.

Die Frage, ob der Joule-Thomson-Effekt zur zusätzlichen Auf-  
reinigung von heissem Wasserstoff geeignet ist, gab den Anlaß, die  
bekannt gewordenen Zustandsgleichungen realer Gase und deren Anwen-  
dung zur Berechnung kalorischer Daten zu diskutieren. Dies soll  
zugleich eine Vorarbeit sein, um später die Abweichungen realer  
Gase vom Massenwirkungsgesetz zu behandeln. Der Joule-Thomson-  
Effekt von Wasserstoff wurde berechnet.

I. Diskussion der Zustandsgleichungen realer Gase 1).

A. Van der Waals'sche Gleichung.

Prinzipiell wird das Zustandsverhalten realer Gase beschrieben  
durch die Gleichung

$$1) \quad (p + a/V^2) (V-b) = RT \quad [\text{van der Waals}]$$

Diese Gleichung ist für die exaktere Beschreibung unzureichend,  
ihre Bedeutung liegt darin, daß sie in einfacher Weise das prinzi-  
pielle Verhalten wiedergibt. Die Gleichung ist insbesondere dann  
unzureichend, wenn Ableitungen der Zustandsgrößen benötigt werden,  
da bei kalorischen Rechnungen meist der Fall ist.

B. Gleichung von Berthelot.

Die Berthelot'sche Gleichung, die eine wichtige Verbesserung  
darstellt, ist aus der van der Waals'schen Gleichung abzuleiten,  
indem man die Konstante  $a$  durch den Ausdruck  $a'/T$  ersetzt. Sie  
lautet daher

$$2) \quad [p + a'/(TV^2)] (V-b) = RT$$

Berthelot beschränkt zwecks besserer Anpassung die Gültigkeit auf  
mäßige Drücke und Dichten und drückt die Konstanten  $a'$ ,  $b$  und  $R$  in  
folgender Weise durch die krit. Daten aus

$$3) \quad a' = 16/3 \cdot T_{\text{krit}} \cdot p_{\text{krit}} \cdot V_{\text{krit}}^2$$

$$b = 1/4 \cdot V_{\text{krit}}$$

$$R = 32/9 \cdot p_{\text{krit}} \cdot V_{\text{krit}} / T_{\text{krit}}$$

1) nach H. Justi: Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie,  
Dissociation technischer Gase. Berlin 1936.

Durch Einführung des reduzierten Druckes  $p_r$  des reduzierten Volumens  $v_r$  und der reduzierten Temperatur  $T_r$  erhält man die Form

$$4) \left( p_r + \frac{16}{9} \frac{1}{v_r} \right) \left( T_r - \frac{1}{4} \right) = \frac{32}{9} \quad \left[ \text{Gleichung nach Berthelot} \right]$$

Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß diese Gleichung am krit. Punkt nicht mehr gilt, denn für  $p_r = 1$ ,  $T_r = 1$ ,  $v_r = 1$  ergäbe die linke Seite 4,747, die rechte aber 3,555.

Im übrigen ist diese Gleichung zur Berechnung kalorischer Daten, wie z.B. die Druckabhängigkeit von  $C_p$  und  $C_v$  bereits anwendbar.

### G. Gleichung nach Wohl.

Schon für höhere Drücke gilt die Gleichung nach Wohl, die aus der Berthelot'schen abgeleitet ist. Dazu schreibt man die Berthelot-Gleichung in Form

$$5) p = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a'}{(TV)^2} \quad \left[ \text{Berthelot-Gleichung} \right]$$

und ersetzt den Ausdruck  $a'/(TV)^2$  durch  $a/[TV(V-b)]$  und fügt außerdem das Glied  $c/(T^{4/3} V^3)$  hinzu, also

$$6) p = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{[TV(V-b)]} + \frac{c}{(T^{4/3} V^3)} \quad \left[ \text{Gleichung nach Wohl} \right]$$

Die Konstanten a, b, c und R werden durch die krit. Daten ausgedrückt und zwar

$$7) a = 6 \sqrt{2} \cdot p_{krit} \cdot V_{krit}^2$$

$$b = 1/4 \cdot V_{krit}$$

$$c = 4 \sqrt{3} \cdot p_{krit} \cdot V_{krit}^{4/3}$$

$$R = 15/4 \cdot p_{krit} \cdot V_{krit} / T_{krit}$$

Die Gleichung nach Wohl enthält ebenso wie die beiden vorher genannten Gleichungen das Prinzip der übereinstimmenden Zustände und kann daher nicht für alle Gase gelten. Sie ist auf den häufigsten Wert des krit. Koeffizienten  $\frac{p_{krit} \cdot V_{krit}}{R \cdot T_{krit}} = \frac{4}{15}$  abgestimmt und

gilt für die diese Bedingung erfüllenden sog. Normalstoffe wie Kohlensäure, Chlorwasserstoff, Methylchlorid, Äthyläther, Äthan, Pentan u.a., wo sie ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Meßwerten zeigt. Sie gilt ausdrücklich nicht für Wasserstoff, Helium, Methan und andere „permanente“ Gase.

1. Gleichung nach Beattie und Bridgeman.

Da Wasserstoff sich dem Prinzip der übereinstimmenden Zustände nicht fügt, kann sein Verhalten nur durch eine Gleichung beschrieben werden, die mehr als drei Konstante enthält. Die Beattie-Bridgeman-Gleichung erreicht sehr gute Übereinstimmung ohne übermäßige Vermehrung der Konstanten. Um sie aus der von der Wohl'schen Gleichung herzuleiten, schreibt man letztere in der Form

$$8) \quad pV = RT \frac{V}{(V-b)} - \frac{a}{V} \quad \text{[van der Waals]}$$

und setzt den Faktor  $V/(V-b)$  in folgender Weise unter Weglassung höherer Glieder an

$$\frac{V}{(V-b)} = \frac{1}{1 - b/V} = 1 + b/V + \dots = \frac{(V+b)}{V}$$

Es mer setzt man statt der Konstanten  $a$  und  $b$  die etwas veränderlichen Werte  $A$  und  $B$  und führt einen Korrekturfaktor  $(1-\epsilon)$  ein, so als die Gleichung lautet

$$9) \quad pV = RT \frac{(V+B)}{V} (1-\epsilon) - \frac{A}{V} \quad \text{[Beattie-Bridgeman-Gl.]}$$

wobei die langsame Veränderung von  $A$  und  $B$  gegeben ist durch

$$10) \quad A = A_0 \left(1 - \frac{a}{V}\right) \\ B = B_0 \left(1 - \frac{b}{V}\right)$$

und die kleine Korrekturgröße durch

$$11) \quad \epsilon = \frac{c}{V^2}$$

Die Gleichung enthält daher die fünf Konstanten  $A_0$ ,  $a$ ,  $B_0$ ,  $b$  und  $c$ . Diese sind für eine Reihe von Stoffen, insbesondere für die permanenten Gase bekannt. Für diese Stoffe ist die Beattie-Bridgeman-Gleichung die genaueste und bequemste Zustandsgleichung. Hinsichtlich der permanenten Gase ergänzt sie die Wohl'sche Gleichung.

Auch für Gasgemische kommt die Beattie-Bridgeman-Gleichung in Frage, von Beattie und Uehara wurde die beste Methode, um den Konstanten der Komponenten die Konstanten des Gemisches zu ermitteln, ausprobiert.

1) Justi, Seite 44.

Als Beispiel zur die Bildung von Differentialquotienten soll der für die Berechnung des Joule-Thomson-Effekts benötigte Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  abgeleitet werden. Definitionsgemäß ist

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Für die Anwendung auf Wasserstoff bei Temperaturen von 400°C und darüber vereinfacht sich die Beattie-Bridgeman-Gleichung, da  $\epsilon$  sehr klein wird. Es ist nämlich  $C = 504$  und bei Drücken bis maximal 1000 atm  $V$  minimal gleich 0,1, sodass  $\epsilon \approx 10^{-5}$  wird. Die durch Weglassen des Faktors  $(1-\epsilon)$  vereinfachte Beattie-Bridgeman-Gleichung schreibt man zur Bildung des Differentialquotienten  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  zweckmäßig in der Form

$$13) pV^2 = RT \left[ V + B_0 \left( 1 - b/V \right) \right] + A_0 \left( 1 - a/V \right) = 0$$

Die Regel zur Differentiation einer impliziten Funktion

$F(x, y) = 0$  besagt

$$\frac{\partial y}{\partial x} = - \frac{(\partial F / \partial x)}{(\partial F / \partial y)}$$

Unter Anwendung dieser Regel ergibt sich zur

$$14) \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R (V^2 + B_0 V - B_0 b)}{2 p V^2 RT (V^2 + B_0 b) + A_0 a}$$

Der Differentialquotient läßt sich auch ohne Vernachlässigung des Faktors  $(1-\epsilon)$  bilden, nur wird der Ausdruck etwas komplizierter.

### 3. Anwendungsbereiche der verschiedenen Zustandsgleichungen.

Die van der Waals'sche Gleichung beschreibt das grundsätzliche Verhalten realer Gase in der einfachsten Weise.

Die Berthelot-Gleichung ist auch quantitativ anwendbar, wenn man sich auf mäßige Drücke (Dichten) und auf „Normalstoffe“ beschränkt.

Die Gleichung nach Wohl ist für weite Temperatur- und Druckbereiche gültig, aber auf „Normalstoffe“ beschränkt, sie gilt nicht für die permanenten Gase, insbesondere Wasserstoff, Helium, Methan.

Die Gleichung nach Beattie und Bridgeman erreicht mit fünf Konstanten eine sehr gute Anpassung und erfaßt auch die permanenten Gase einschließlich Wasserstoff. Sie ist für diejenigen Stoffe, deren Konstanten bekannt sind, die genaueste und bequemste Gleichung. Auch kann sie auf Gasgemische angewandt werden.

## II. Thermodynamische Berechnung des Joule-Thomson-Effektes.

Entspannt man ein reales Gas durch Drosselung, also ohne Arbeitsleistung und adiabatisch, so ändert sich die Temperatur. Der Effekt wird angegeben durch den Joule-Thomson-Koeffizienten  $\mu$ , der definiert ist als

$$\mu = - \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad 1)$$

Für die thermodynamische Behandlung, wie auch für die experimentelle Messung ist die isotherm geführte Drosselung wichtig; in diesem Falle muß man die Wärmemenge  $\Delta H$  abführen. Der isotherme Drosseloeffekt wird daher angegeben durch den Koeffizienten  $\beta$ , der definiert ist als

$$\beta = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$$

Das Verhältnis der genannten beiden Koeffizienten ist gleich der spezifischen Wärme  $c_p$

$$15) \quad \frac{\beta}{\mu} = - c_p$$

Aus dem zweiten Hauptsatz ergibt sich für  $\beta$  die thermodynamische Beziehung

$$16) \quad \beta = V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

welche zeigt, daß  $\beta$  direkt durch die Ausdehnungskurve (V-T-Kurve) gegeben ist, weshalb man auch mit Hilfe des Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  schreiben kann.

$$17) \quad \beta = V (1 - \alpha T).$$

Da  $\beta$  die Dimension eines Volumens hat, erhält man für eine Druckdifferenz  $\Delta p$  die Energie  $\beta \cdot \Delta p$  im entsprechenden Maß, beispielsweise in Literatmosphären.

In der Beziehung 16) stellt das erste Glied  $V$  die potentielle Energie dar, die beim Entspannen umgesetzt wird, während das zweite Glied die Änderung der inneren Energie angibt. Beim idealen Gas, wo  $\alpha = 1/T$  ist, wird  $\beta = 0$ .

1) Der Effekt wird gewöhnlich als positiv gerechnet, wenn sich bei der Entspannung abkühlt.

An der Ausdehnungskurve (Fig. 1) kann mit folgender Hilfskonstruktion der Wert  $\beta$  bei der Temperatur T direkt dargestellt werden:

Man legt eine Tangente an die Ausdehnungskurve in P und bringt sie mit der Ordinate zum Schnitt. Der Abschnitt auf der Ordinate ist  $\beta$ .

Fig. 1 gibt zugleich den allgemeinen Verlauf der Ausdehnungskurve des realen Gases im Vergleich zum idealen Gas wieder. Während das ideale Gas durch eine durch den Nullpunkt gehende Gerade dargestellt wird (deren Steigung nach  $\frac{V}{T} = \frac{R}{P}$  vom Druck abhängig ist), liegt die Kurve des realen Gases bei tiefen Temperaturen unterhalb, bei höheren Temperaturen oberhalb der Idealgasgeraden. Die Realgaskurve bleibt bei weiter steigender Temperatur schließlich um einen konstanten Betrag oberhalb der Idealgasgeraden, wie aus den Gleichungen nach van der Waals und nach Berthelot sofort ersichtlich wird, wenn man sie den Formen 18 bzw. 19 anschreibt

18)  $V = b + \frac{RT}{P + a/V^2}$  [van der Waals]

19)  $V = b + \frac{RT}{P + a'/(T^2)}$  [Berthelot]

Bei großem T und V liegt V um das „Kovolumen“ b über dem Volumen im idealen Zustand. Zu demselben Ergebnis führen auch die Gleichungen von Wohl und von Beattie-Bridgeman.

Für den Koeffizienten  $\beta$  folgt, daß er bei niedriger Temperatur beträchtlich negative Werte haben kann (Gebiet der Anwendung in der Kältetechnik), aber bei steigender Temperatur Null wird und dann (Fig. 2) einem verhältnismäßig kleinen positiven, übrigens druckunabhängigen Grenzwert (gleich b) zustrebt. Das entsprechende gilt für den Joule-Thomsonkoeffizienten, der nach  $\mu = \beta/C_p$  durch Division durch  $C_p$  zu erhalten ist.

Berechnung des Joule-Thomson-Effektes von Wasserstoff.

A. Nach van der Waals.

Berechnet wird der Grenzwert für hohe Temperaturen:

$\beta = b = 0,000977 \text{ [ccm/Neem]}^1 = 0,022 \text{ [lit/Mol]}$

Mit der spec. Wärme  $C_p = 7,1 \text{ [cal/Mol]}$  und dem Umrechnungsfaktor 24,2 von Literatmosphären auf Kalorien ergibt sich

$\mu = \frac{24,2}{7,1} \beta = 3,4 \beta = 0,075 \text{ [Grad/atm]}$



B. Nach Berthelot.

Aus der Berthelot-Gleichung hat Justi <sup>2)</sup> einen Ausdruck für den Ausdehnungskoeffizienten  $\beta$  abgeleitet, mit dessen Hilfe durch das krit. Volum  $V_{krit}$  und die reduzierte Temperatur dargestellt werden kann <sup>3)</sup>

$$20) \beta = (V_{krit}/4) (1 - 13/\lambda^2)$$

Aus  $\rho_{krit} = 0,031 \text{ [g/cm}^3 \text{]}^1$  und  $T_{krit} = 33,2^\circ \text{ K}^1$

ergibt sich  $V_{krit} = 0,032 \text{ [lit/g]} = 0,01 \text{ [lit/mol]}$

und für  $400^\circ \text{C}$   $\lambda = 20,25$ .

Danach ist

$$\beta = 0,064 \cdot 0,96/4 = 0,015 \text{ [lit/mol]} \text{ und}$$

$$-\mu = 0,05 \text{ [Grad/atm]}.$$

C. Berechnung nach der p V Tabelle.

Ohne jede Zustandsgleichung kann man  $\beta$  errechnen, wenn man tabellierte p-v-Werte hat und in Gleichung 16) den Differentialquotienten  $\partial V/\partial T$  durch den Differenzenquotienten  $(V_1 - V_2)/(T_1 - T_2)$  ersetzt. Der dabei begangene Fehler ist nach der graphischen Darstellung Fig. 1 abzuschätzen, da man die Tangente in P durch eine Sehne ersetzt. Der so gefundene Wert  $\beta$  ist gleich dem wahren Wert  $\beta$  bei einer zwischen  $T_1$  und  $T_2$  liegenden Temperatur, und der Fehler ist sehr klein, wenn das fragliche Kurvenstück nur wenig gekrümmt ist. Fig. 3 zeigt die nach der p-v - Tabelle <sup>4)</sup> gezeichnete Ausdehnungskurve für Wasserstoff bei 400 atm. Benutzt man die Daten für

$T_1 = 400^\circ \text{C} (= 673^\circ \text{K})$  und  $T_2 = 300^\circ \text{C}$  nämlich

$$p \cdot v_1 = 2,765 \text{ [lit atm/H lit]}; \quad v_1 = \frac{22,43}{400} \cdot 2,765 = 0,1553 \text{ [lit/mol]}$$

$$p \cdot v_2 = 2,398 \text{ [lit atm/H lit]}; \quad v_2 = \frac{22,43}{400} \cdot 2,398 = 0,1348 \text{ [lit/mol]}$$

so ergibt sich

$$\beta = \frac{v_1 - v_2}{T_1 - T_2} = 0,017 \text{ [lit/mol]} \text{ und}$$

$$-\mu = 0,06 \text{ Grad/Atm}.$$

1) Taschenbuch für Chemiker und Physiker Seite 836 bzw. 822.

2) Justi, Seite 18.

3) Vgl. Bericht G. Kling, Techn. Prüfstand Op Nr. 561 v. 5.I.44.

4) Taschenbuch für Chemiker und Physiker Seite 829.

D. Berechnung nach der Beattie-Bridgeman-Gleichung.

Die früher aus der Beattie-Bridgeman-Gleichung abgeleitete Gleichung 14) ergibt den Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$ , woraus nach Gl. 17)  $\beta$  zu erhalten ist. Aus Gl. 14) folgt

$$21) \quad \alpha \cdot T = \frac{RT(V^2 + B_0V - B_0b)}{2pV^2 - RT(V^2 + B_0b) + A_0a}$$

Es wird also für gegebenes  $p$  und  $T$  zunächst das zugehörige  $V$  benötigt. Die B.-Br.-Gleichung 1) ergibt für  $p = 400$  at und  $T = 573^{\circ}K$

$$V = 0,158 \text{ [lit/Mol].}$$

Dann ist  $\alpha \cdot T = 0,880$  und

$$\beta = V(1 - \alpha \cdot T) = 0,019 \text{ [lit/Mol] und}$$

$$-\mu = 0,065 \text{ [Grad/Atm].}$$

Um die von den beiden vorhergenannten Zustandsgleichungen geforderte Unabhängigkeit vom Druck zu prüfen, wurde auch  $p = 800$  at und  $T = 673^{\circ}K$  gesetzt. Dabei ergibt sich

$$V = 0,090 \text{ lit/Mol] und}$$

$$\alpha \cdot T = 0,781$$

$$\beta = 0,0197 \text{ lit/Mol] und}$$

$$-\mu = 0,067 \text{ Grad/Atm].}$$

E. Vergleich der Wer

Zustandsgleichung	Druck	$-\mu$ in Grad/Atm
van der Waals	beliebig	0,075 (Grenzwert)
Berthelot	beliebig	0,05
$p \cdot v$ - Tabelle	400 at	0,06
Beattie-Bridgeman	400 at	0,065
"	800 at	0,067

Die Konstanten finden sich im Justi und im „Taschenbuch“ Seite 837. Im „Taschenbuch“ ist die B-Br.-Gleichung falsch zitiert, da die eckige Klammer fälschlicherweise erst hinter  $A_0 \left(1 - \frac{a}{V}\right)$  schließt, während sie nur den Ausdruck  $\left[V + B_0 \left(1 - \frac{b}{V}\right)\right]$  umfassen darf.

- 9 -

Als zuverlässigster Wert ist 0,065 anzunehmen, danach wird sich Wasserstoff von 400°C beim Entspannen um 300 Atm (s.B. von 1000 auf 700 Atm) um 20°C erwärmen.

#### Abschätzung für Öl.

Die thermodynamische Beziehung 17) gilt auch für den flüssigen Zustand. Da bei Flüssigkeiten  $\beta \cdot T$  ganz roh gleich 0,3 ist, wird für ein Öl vom spezifischen Gewicht 0,7

$$\beta = 1,4 (1 - 0,3) = 1 \text{ [cm}^3/\text{g}^2]$$

und bei einer spezifischen Wärme  $c = 0,7 \text{ [cal/g]}$

$$\mu = \frac{0,024 \cdot 1}{0,7} = 0,035 \text{ [Grad/Atm]}$$

Obgleich also ein größerer Teil der potentiellen Energie in Wärme verwandelt wird (rund 70 %) ist beim Öl der Effekt noch geringer als beim Gas, wegen des in flüssigen Zustand viel geringeren Verlusts.

#### Zusammenfassung.

Die Anwendungsbereiche der Zustandsgleichungen von van der Waals, von Berthelot, nach Wohl und nach Beattie-Bridgeman werden diskutiert. Als Beispiel wird die thermodynamische Berechnung des Joule-Thomson-Effektes dargestellt. Für Wasserstoff von ca. 400°C ergibt sich bei Entspannung von 300 at (von 1000 auf 700 at) eine Erwärmung um 20°C.

gez. Schneider

Anlagen: Fig. 1-3.

Fig. 1. Ausdehnungskurve und  
Darstellung des isothermen  
Drosselkoeffizienten  $\beta$ .

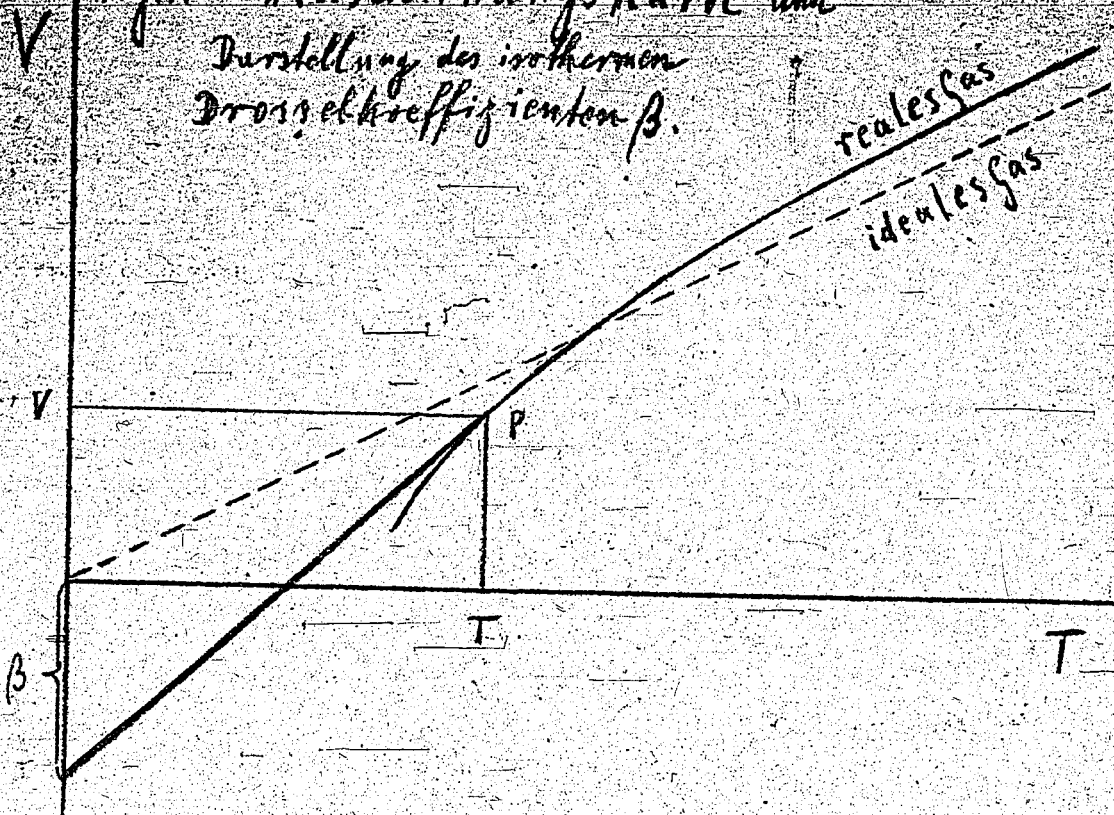
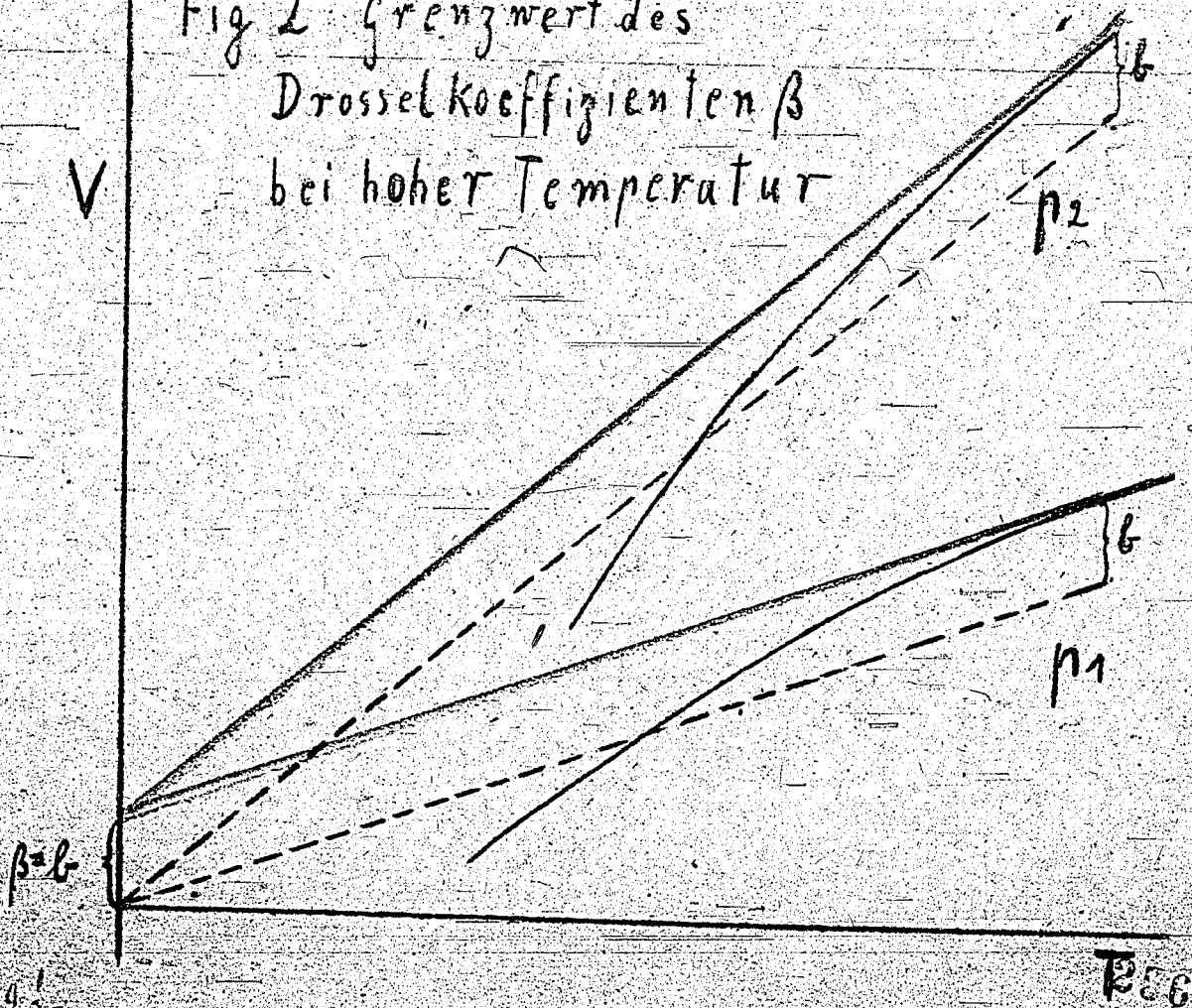


Fig. 2. Grenzwert des  
Drosselkoeffizienten  $\beta$   
bei hoher Temperatur



5. 22. 39

286

Fig. 3. Ausdehnungskurve  
Wasserstoff 400 at

$U$   
[ $\frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}}$ ]

0,10

0,05

0,02

0,01

2,5

2,0

1,5

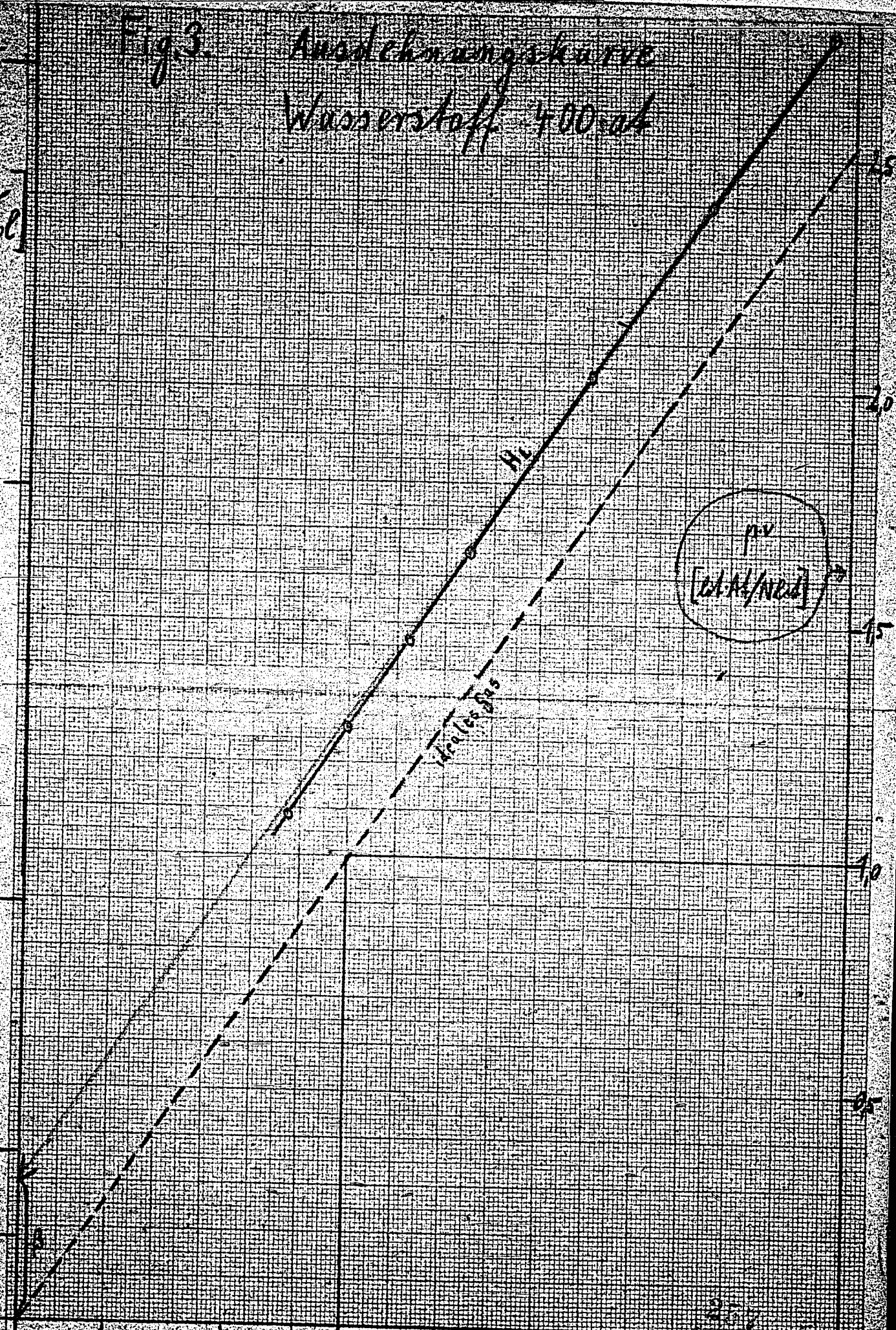
1,0

0,5

$p \cdot v$   
[ $\frac{\text{at} \cdot \text{cm}^3}{\text{Mol}}$ ]

Wasserstoff

H<sub>2</sub>



5

Zurück an  
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Reibung und Schmierung.

Vortrag von Herrn Prof. Röttscher von dem V.D.I., Düsseldorf.

Prof. Röttscher sprach über Reibung fester Körper und die von Flüssigkeiten. Im folgenden wird ein kurzer Auszug seiner Ausführungen gegeben:

A) Reibung fester Körper:

Die Vorgänge bei der trockenen Reibung sind bisher wenig geklärt und auch so verschiedenartig, daß eine einheitliche Theorie kaum möglich ist. Man unterscheidet zwischen

1) Walz- und 2) Gleitreibung.

1) Beim Walzvorgang geht die lineare oder Punktberührung, wie sie beim starren Körper auftreten würde, infolge der Elastizität des Materials unter dem Einfluß der Flächenpressung in eine Flächenberührung über. Vor und hinter dem abrollenden Körper, der als der härtere betrachtet wird, quillt das Material der Unterlage wulstförmig heraus. Die Walz-Reibung besteht in der stetigen Überwindung dieses Wulstes.

Reine Walzreibung ist selten vorhanden. Auch bei Kugellagern, besonders solchen, die nicht ganz einwandfrei konstruiert sind, hat die Winkelgeschwindigkeit der Kugeln eine bezüglich der Unterlage bohrende, gleitende Komponente.

Der Verschleiß beim Walzvorgang besteht

a) im Abblättern des Werkstoffs hervorgerufen durch Härtung und Spröde-werden in Folge kalter Verformung und nachfolgendem Ablassen von der weichen Unterlage.

b) in der Reib-oxydation. Man stellte fest, daß die abgelösten Teile meist oxydiert sind und daß bei Änderung der Atmosphäre Reibung und Verschleiß sich verminderten. Beides ein Beweis dafür, daß auch bei trockener Reibung chemische Einflüsse eine gewisse Rolle spielen. Reiboxydation tritt auch auf bei schwingenden Bewegungen eingespannter Teile an der Einspannstelle. Auch an der Grübchenbildung an Zahnradflanken ist die Reibungsoxydation mit beteiligt.

2) Gleitreibung. Die Reibungszahl ist abhängig von der Art der Atmosphäre, von der Geschwindigkeit, der Temperatur und der Belastung. In Wasserstoff ist die Reibungszahl am größten, in Stickstoff etwas kleiner und am kleinsten in Kohlensäure.

Die Reibungszahl sinkt mit zunehmender Pressung und mit zunehmender Geschwindigkeit.

Der Verschleiß ist in gleicher Weise abhängig von der Atmosphäre wie die Reibungszahl.

Die Wiedergabe der Abnutzungszahlen von Weißmetallen in Abhängigkeit von Zinngehalt würde hier zu weit führen.

204/15

## B) Reibung von Flüssigkeiten.

### a) bei Strömung in Röhren.

Es wurde auf den Unterschied zwischen laminarer und turbulenter Strömung hingewiesen und das für das Eintreten der einen oder anderen Strömungsform geltende Kriterium (Reynold'sche Zahl).

### b) Schmierung.

#### 1) reine Flüssigkeitsreibung.

Notwendige Eigenschaften des Schmiermittels sind Haftfähigkeit und geringe innere Reibung<sup>1)</sup>. Ein Verfahren zur Messung der Haftfähigkeit besteht z. Zt. noch nicht; doch wäre ihre genaue Ermittlung für die Schmiertechnik sehr wichtig.

Es läßt sich zeigen, daß die Gleitbewegung geschmierter Flächen unter ständiger Verringerung der Schmierfilmdicke zu Grenzschmierung und schließlich zu trockener Reibung führt, wenn die bewegten Flächen einander parallel sind. Soll sich ein Schmierfilm konstanter Dicke ausbilden, so muß sich ein keilförmiger Ölfilm ausbilden können. Nur dann besteht Gleichgewicht zwischen den ein- und austretenden Ölströmen. Genauer Kenntnis der Geschwindigkeits- und Druckverhältnisse im keilförmigen Schmierfilm vermittelt die hydrodynamische Reibungstheorie. Das auf Grund dieser Theorie entwickelte Michell-Lager (Spurlager bei Wasserturbinen) hat sich bestens bewährt.

Anwendung der Theorie auf das Halmlager brachte Klarheit über den Zusammenhang von Lagerspiel, Güte der Bearbeitung, Belastbarkeit, Zähigkeit des Schmieröls und Schmierölbedarf.

Im Ruhezustand liegt der Zapfenmittelpunkt eines durch die Schmierkraft belasteten Lagers im Abstand  $e$  senkrecht unter dem Lagermittelpunkt. Bei Drehung des Zapfens hebt der sich ausbildende Schmierfilm den Zapfen an, sodaß ein durch die beiden exzentrischen Kreise des Zapfen- und des Lagerumfanges begrenzter keilförmiger Raum entsteht, der mit Schmieröl gefüllt ist. Die engste Stelle dieses Films liegt aber nicht senkrecht unter dem Lagermittelpunkt, sondern in Drehrichtung seitlich verschoben. Mit wachsender Drehzahl (bei gleicher Lagerbelastung) wächst diese kleinste Schmierfilmstärke und wandert weiter in Drehrichtung seitlich und nach oben. Der Mittelpunkt des Zapfens beschreibt bei Drehzahlsteigerung von Null an einen kleinen Kreis mit dem Radius  $\frac{e}{2}$ , welcher Weg ihn bei Erreichung der Drehzahl  $n$  mit dem Lagermittelpunkt zusammenführt. (Zapfen und Lager konzentrisch, Schmierfilmdicke überall gleich  $\frac{e}{2}$ ).

Für die Bearbeitung eines Lagers ist wichtig zu wissen, daß Mischreibung mit Sicherheit vermieden wird. Mischreibung setzt, wenn überhaupt, dort ein, wo der Schmierfilm am dünnsten ist, und zwar dann, wenn die Unebenheiten der Zapfen- und Lagersoberfläche

1) Ist in dieser Form unrichtig. Ein Schmiermittel mit zu geringer Viskosität bildet keinen ausreichend dicken Schmierfilm. Die erforderliche Zähigkeit richtet sich nach der Art und Güte des Lagers bzw. der Gleitstelle.

zusammen gleich sind der kleinsten Schmierfilmstärke.

Die kleinste Schmierfilmstärke nimmt ab mit abnehmender Drehzahl, mit zunehmender Belastung, mit abnehmender Viskosität (d.h. mit zunehmender Temperatur) und n.b. bei Ölangel. Da die Temperaturzunahme abgesehen von der Lagerkühlung mit steigender Viskosität zunimmt, ist Wert auf möglichst geringe Steilheit der Viskositäts-Temperaturgrenze im Walther-Diagramm zu legen.

gez. Hamacher



23. März 1912, H8/1a.

Zurück an  
Vorzimmer Dir.-Dr. Pier

Zum Nernst'schen Wärmetheorem.

(R.H. Fowler an T.E. Sterne, Cambridge, Rev. Mod. Phys. 4 (1932) 707).

„Wir haben hier zahlreiche Fälle von solcher Reaktionen (nämlich isotherm verlaufende Reaktionen zwischen reinen kristallinen Substanzen) theoretisch untersucht und sind zu schliessen gezwungen, dass, wenn wir von gewöhnlichen Messungen auf den absoluten Nullpunkt extrapolieren und uns daher auf den idealen Zustand beziehen, es nicht allgemein richtig ist, dass  $\Delta S_0 = 0$  wird, obwohl die Formel

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = \Delta S_0 = 0 \text{ sehr häufig gilt.}$$

Wenn wir andererseits auf  $T = 0$  von Messungen extrapolieren könnten, die bei so niedrigen Temperaturen angestellt sind, dass  $kT$  klein im Vergleich zu den feinsten Energieunterschieden bei den sehr niedrigen Zuständen des festen Körpers ist, so kann Nernsts Theorem wahr sein oder nicht - wir wissen es noch nicht. Aber in keinem Falle wird seine Wahrheit in absehbarer Zeit jemals durch direkte Messungen untersucht werden können, noch können wir es jemals irgendwann unbesehen benutzen, um Entropie-Änderungen bei Reaktionen bei höheren Temperaturen zu berechnen. Das notwendige  $kT$  für die untere Grenze von experimentellen Bestimmungen der spezifischen Wärmen liegt weit unter der Reichweite aller bis jetzt erreichbaren experimentellen Verfeinerungen.

Wir erreichen daher die ziemlich unbarmherzige Folgerung, dass, ob Nernsts Theorem streng angewandt gelten mag oder nicht, es jedoch immer unerheblich und nutzlos ist; - angewandt auf den „idealen festen Zustand“ beim absoluten Nullpunkt, der eine physikalisch brauchbare Annahme ist, ist das Theorem, obwohl oft richtig, auch manchmal falsch - und da es ihm an Allgemeingültigkeit mangelt, muss es ganz abgelehnt werden. Es ist keine Herabsetzung von Nernst's grosser Idee, dass sie sich schliesslich als von begrenzter Gültigkeit erwies. Die Rolle, die sie als Anregung zum tieferen Verständnis all dieser Konstanten gespielt hat und ihre Wirkung auf die Entwicklung der Quantentheorie selbst kann nicht überschätzt werden. Aber die Brauchbarkeit ist vorbei und es sollte nun abgeschafft werden.

des Theorems

*pp. J. J. Scher*

20 1032

20. Oktober 1943. K./A.

7

K.L.V. 9 1 2: Über die Morphologie von Flüssigkeiten

Vortrag, gehalten vor dem V.D.Ch., Darmstadt, am 20.10.43.

Isomorphie ist ein Urteil, eine echte Idee im Sinne einer nicht weiter reduzierbaren Qualität. Bei festen Körpern wird Isomorphie und Mischbarkeit (Mischkristallbildung), bei idealen Gasen mit idealer Unordnung ( $\chi = 0$ ) wird der Isomorphiebegriff zur Trivialisierung. Flüssigkeiten stehen zwischen Gasen und festen Körpern. Sie weisen eine Halbordnung auf. An Stelle der Isotypie fester Körper tritt bei Flüssigkeiten die Gleichkoordination, an Stelle der geom. Strukturen treten die Koordinationszahlen.

Wolff vergleicht die Energie  $\Delta H$ , die notwendig ist, um 1 Mol eines Stoffes isotherm an die Flüssigkeitsoberfläche zu bringen mit der molekularen inneren Verdampfungswärme  $\Delta H_{vap}$ . Nach dem Stefanischen Satz ist der Koeffizient  $\frac{\Delta H}{\Delta H_{vap}} = 2$ . Hier wird (als typisch mechanistische Auffassung) ein Molekül als Massenpunkt im Wechselwirkung mit seinen Nachbarn. Doch stimmt das Stefanische Gesetz nicht;  $\Delta H$  ist meistens grösser  $\frac{1}{2}$ , und zwar weil die Wechselwirkungsenergie der unmittelbaren Nachbarn des Moleküls schon höher die gesamte molekulare Energie ausmachen. So ergibt an Stelle des Stefanischen Bildes

das Bild von Wolff:

Zahl der Nachbarmoleküle:


Bei einer Koordinationszahl  $Z = 12$  (räumliches Bild) ergibt man Oberflächenkoordinationszahl  $X = 6$  bis  $9$  und damit  $\frac{\Delta H}{\Delta H_{vap}} = 2$  bis  $3$ .

An einer grossen Zahl von Flüssigkeiten konnte dies nachgewiesen werden. Bei diesen Flüssigkeiten ist in  $\Delta H_{vap}$  noch die Latenzenergieenergie  $\Delta H_{lat}$  enthalten, daher ist  $\frac{\Delta H}{\Delta H_{vap}} = 2$  bis  $4$ , z.B. bei Alkohol etwa  $10$  (Vergl. L. Wolff: Theoret. Chemie Teil III, S. 482 etc.)

Eine Flüssigkeitgemische: Wenn bei gleicher Koordinationszahl die Radien der beiden Molekülarten ein Verhältnis  $\frac{r_1}{r_2}$  zwischen  $0,9$  und  $1$  zeigen, so ist  $\frac{\Delta H}{\Delta H_{vap}}$  unabhängig von Mischungsverhältnis (z.B. bei Cyclohexan -  $C_6O_4$  ist  $\frac{r_1}{r_2} = 3,2$ ). Bei stark verschiedenen Radienverhältnissen ändert sich mit dem Mischungsverhältnis die Koordinationszahl und damit auch  $\frac{\Delta H}{\Delta H_{vap}}$ . Z.B. Wasser-Dioxan zeigt bei einem bestimmten Mischungsverhältnis ein starkes Maximum von  $\frac{\Delta H}{\Delta H_{vap}} = 7$ .

Die beim Mischen von zwei unpolaren Flüssigkeiten auftretende Volumvermehrung  $\Delta V$  wird gegen den Molekulbruch des Mischungsverhältnisses

nisses aufgetragen. Man erhält so eine sym. Kurve mit einem Maximum  $\Delta V_{\max}$  beim Molverhältnis 0,5 : 0,5, die durch die Gleichung  $\Delta (\Delta V) = a (0,5 - c_1) - c_2$  (a = Proport. Faktor,  $c_1 = \text{Konz. der einen Färb.}$ ) wiedergegeben wird. Zu dieser Formel gelangt Wolf ausgehend von der Anschauung, dass Ähnliches zu Ähnlichem geringe, Unähnliches zu Unähnlichem starke Änderungen hervorruft. (Vergl. Anken: Z. phys. Chem. (B), 33, 264/279 (1945).)

Zum Schluss wurde eine grössere Reihe von Lichtbildern von Kellen über die Platabschlupfung von geom. Körpern gezeigt, die weiter Überlegungen Ausgangspunkt sein sollen. Zwischen 2 parallelen Glasplatten werden Dreiecke, Vierecke, Ringe oder Stifte statistisch verteilt und dann mit Hilfe eines Schiebers zusammen geschoben. Es entstehen so Anordnungen z.B. Parallellagerung der Stifte, Aneinanderlagerung der Vierecke oder bei den Kreisen zentrische Anordnungen der Art:  Der Flächenbedarf ist gut reproduzierbar. Bei Gemischen zweier geom. Figuren tritt entweder Additivität (z.B. Ringe und Stifte) oder Dilatation (z.B. Ringe und Vierecke, Ringe und Stifte) gegenüber dem additiven Flächenbedarf der ungemischten Figuren (bis 11 %), bei grossen und kleinen Dreiecken Kontraktion (8 %) ein.

In der Diskussion wurde von Prof. Kehlchütter nach der Bestimmung der Koordinationszahl 2 gefragt. Für die untersuchten dipol- und quadrupolfreien Moleküle gibt es nach Wolf noch keine Methode, die Zahl 12 wurde lediglich aus räumlichen Betrachtungen abgeleitet.

gez. Keller

8

## LICHTABSORPTION UND KONSTITUTION EINIGER POLYCYCLISCHER KOHLENWASSERSTOFFE.

Von *H. Fromherz, L. Thaler und G. Wolf.*

### 1. Einleitung.

Bei der Druckhydrierung von Kohle und von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Pyren, Benzperylen, Coronen usw., fällt ein Gemisch von teilweise hydrierten polycyclischen Kohlenwasserstoffen an. Die Isolierung, Reinigung und Konstitutionsermittlung solcher Kohlenwasserstoffe aus Gemischen stößt mit steigendem Molekulargewicht derselben auf zunehmende Schwierig-

keiten infolge immer größer werdender Ähnlichkeit vieler, insbesondere für die Trennung wichtigen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Überdies erschwert häufige Bildung von Molekülverbindungen oder von Mischkristallen ihre Isolierung, vereitelt Reinheitsprüfung durch Kontrolle der Schmelzpunkte und macht Schlüsse aus der C-H-Analyse auf die Konstitution oft unsicher. Auch die Trennung durch Adsorptionsanalyse versagt oft aus den gleichen Gründen mit zunehmender

Molekülgröße. Schließlich können noch Dehydrierungen oder Disproportionierungen bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur stattfinden, eine Erscheinung, die eine zusätzliche Erschwerung für die chemische Bearbeitung darstellt.

Es soll hier dargelegt werden, inwieweit sich systematische Lichtabsorptionsmessungen als brauchbares Hilfs- und Testmittel bei der Reindarstellung, Konstitutionsbestimmung und Ermittlung von Dehydriergleichgewichten polycyclischer Kohlenwasserstoffe erwiesen haben, die bei der Druckhydrierung anfallen.

Über die Isolierung, Beschreibung und Chemie der untersuchten Verbindungen wird von Dr. L. Boente als Sachbearbeiter berichtet werden, der die Präparate, ihre Schmelzpunkte und ihre C-H-Analysen zur Verfügung stellte.

## 2. Meßmethodik.

Für die quantitative Messung der Lichtabsorptionskurven im ultravioletten und sichtbaren Gebiet wurde die von Scheibe angegebene Meßapparatur<sup>1)</sup> verwendet. Die photographischen Aufnahmen wurden in doppelter Weise mit der Wasserstofflampe und mit dem Eisenfunken als Lichtquelle gemacht, mit der ersteren mit kontinuierlichem Spektrum, um kleine schmale Absorptionsbanden aufzudecken, andererseits mit dem Linienspektrum des Eisenfunken zur genauen Wellenlängenbestimmung.

## 3. Allgemeine Regeln für die Verwertung von Lichtabsorptionsmessungen.

Während Paraffine und Naphthene zwischen 200  $m\mu$  und 800  $m\mu$  nicht absorbieren, haben aromatische Kohlenwasserstoffe in diesem Bereich charakteristische, jede aromatische polycyclische Gruppe kennzeichnende Lichtabsorptionskurven. Aliphatische Seitenketten und voll aufhydrierte (naphthenische) angegliederte Ringe oder Brücken beliebiger Art verändern den allgemeinen Typus der für den betreffenden aromatischen Kohlenwasserstoff charakteristischen Lichtabsorptionskurve nicht wesentlich. Es tritt im großen und ganzen nur eine mit der Anzahl der Substitutionsstellen fortschreitende Verschiebung der Lichtabsorptionskurve um mehrere  $m\mu$  nach längeren Wellen ein. Nur bei den am langwelligen Ende der Lichtabsorptionskurve von Aromaten befindlichen, relativ niederen Absorptionsbanden ist überdies meist eine stärkere Veränderung der Intensität der Absorptionsbanden in Abhängigkeit von Zahl und auch von der Lage der aliphatischen Substituenten zu beobachten.

Die geschilderten Erscheinungen lassen sich deutlich am Beispiel der Reihenfolge: Pyren

<sup>1)</sup> G. Scheibe, Ber. dtsh.-chem. Ges. 57, 1330 (1924); vgl. auch H. Fromherz, Ztschr. physikal. Chem. (B) 1, 301 (1923).

( $F = 152^\circ C$ ), 4-Methylpyren ( $F = 143^\circ C$ ), 4,9-Dimethylpyren ( $F = 230^\circ C$ ) erkennen (Fig. 1): Im ganzen eine Verschiebung der charakteristischen Pyren-Absorptionskurve um etwa 3, bzw. etwa 6  $m\mu$  nach längeren Wellen, eine erhebliche Intensitätsveränderung der langwelligen Banden bei 360 bis 380  $m\mu$  ohne wesentliche Veränderung des Allgemeincharakters der Pyren-Absorptionskurve.

Diese Gesetzmäßigkeiten haben eine wichtige Konsequenz: Wird ein komplizierter aromatischer Kern ohne Aufspaltung des Kohlenstoffgerüsts

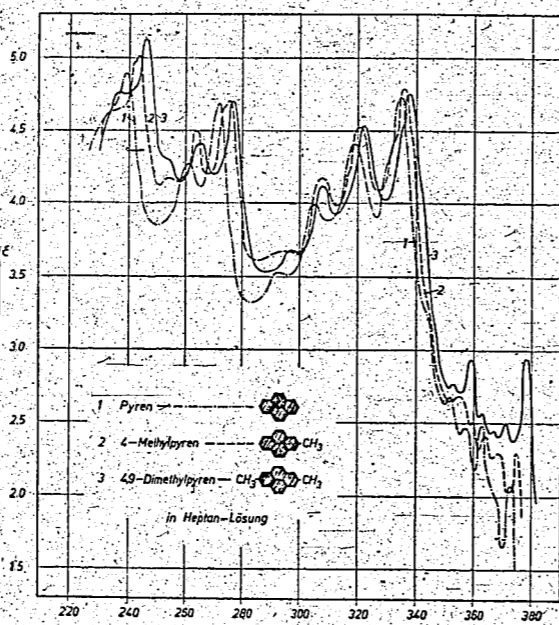


Fig. 1.

in der Weise teilweise aufhydriert, daß im Gesamtkohlenstoffgerüst eine kleinere aromatische Gruppierung übrig bleibt, so ist es oft möglich, aus der zugehörigen charakteristischen Lichtabsorptionskurve die Natur der aromatischen Restgruppe zu erkennen und somit die Struktur des Hydrierproduktes weitgehend aufzuklären<sup>2)</sup>. Die Unversehrtheit des Gesamtgerüsts läßt sich chemisch im allgemeinen dadurch feststellen, daß das untersuchte Produkt durch Selendehydrierung wieder den Ausgangskörper ergibt.

Liegt in einem isolierten Körper ein Mischkristall oder eine Molekülverbindung vor, oder ist derselbe durch geringe Mengen einer absorbierenden Begleitsubstanz verunreinigt, so kann man den Sachverhalt oftmals aus der vorhandenen Überlagerung von zwei verschiedenen charakteristischen Absorptionskurven qualitativ und quantitativ aufklären. Die Anwendungen werden im folgenden besprochen.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. das zusammenfassende Referat von M. Pestemer, Ztschr. Elektrochem. 47, 20 (1941).

## 4. 1,2-Dihydropyren (Phenanthren-Gruppierung).

Die Verbindung 1,2-Dihydropyren hat E. A. Coulson (Journ. Chem. Soc. 1937, 1298) beschrieben (Schmelzpunkt  $F = 133^\circ C$ ) und deren Konstitution auf chemischem Wege aufgeklärt (vgl. Formel in Fig. 2), nachdem M. Pestemer [Monatsh. 68, 92 (1936)] von einer Verbindung mit  $F = 106^\circ C$  und mit einer auf Dihydropyren passenden C-H-Analyse auf Grund von Lichtabsorptionsmessungen zeigen konnte, daß diese vermutlich eine Molekülverbindung zwischen Pyren ( $F =$

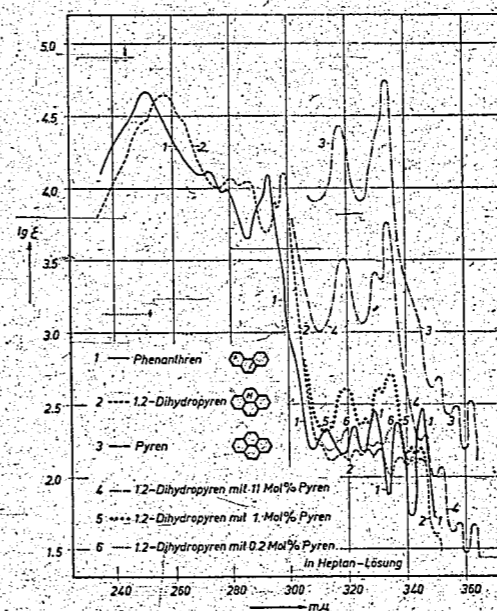


Fig. 2.

152° C) und Hexahydropyren ( $F = 133^\circ C$ ) darstellt.

Eine uns zur Verfügung gestellte Dihydroverbindung, die bei der Druckhydrierung von Pyren anfällt, wies die Merkmale der von Coulson beschriebenen Verbindung auf (C-H-Analyse, Schmelzpunkt), so daß durch eine Lichtabsorptionsuntersuchung im wesentlichen eine Verifikation der Coulsonschen Konstitutionsermittlung durch Gewinnung einer Absorptionskurve mit Phenanthrencharakter und gleichzeitig damit eine Prüfung der Regeln des Abschnitts 3 zu erwarten war.

Dies ist in der Tat der Fall, wie ein Vergleich der Absorptionskurve von Phenanthren (Fig. 2, Kurve 1) mit der Kurve von 1,2-Dihydropyren (Fig. 2, Kurve 2) zeigt. Man erkennt im großen und ganzen beim Dihydropyren gegenüber Phenanthren infolge der doppelten Substitution eine Parallelverschiebung des hohen Absorptionsgebietes von 240 bis 310  $m\mu$  nach längeren Wellen in etwa gleichem Ausmaße wie beim Übergang von Pyren zu Dimethylpyren (Fig. 1): 5 bis 7  $m\mu$  und eine erhebliche Veränderung der Intensität der lang-

welligen niederen Bandengruppe zwischen 310 bis 350  $m\mu$ , wie es nach den Ausführungen von Abschnitt 3 zu erwarten war. Der Phenanthrencharakter der neuen Absorptionskurve ist unverkennbar.

Die Absorptionskurve einer uns zur Verfügung gestellten Probe (Fig. 2, Kurve 4, im kurzwelligen Gebiet übergehend in Kurve 2) zeigt das Vorhandensein charakteristischer starker Absorptionsbanden zwischen 310 bis 365  $m\mu$ ; diese lassen sich, wie ein Vergleich mit dem langwelligen Teil der Absorptionskurve von Pyren (Fig. 2, Kurve 3) zeigt, auf eine Verunreinigung des Präparates mit 11% (Mol-%) Pyren zurückführen. Diese Verunreinigung läßt sich weder an einer Schmelzpunktdropfenbildung, offenbar infolge Mischkristallbildung, noch an der C-H-Analyse (Fehlergrenze!) erkennen! Wiederholte Reinigung über das Pikrat führte zu einem Präparat, das gemäß der Lichtabsorptionskurve (Fig. 2, Kurve 5) noch 1 Mol-% Pyren enthielt, und mehrmalige Chromatographie (über  $Al_2O_3$  in Cyclohexanlösung) ergab schließlich ein Präparat, das nach der Lichtabsorptionskurve nur noch 0,2 Mol-% Pyren enthielt (Kurve 6, Fig. 2). Das darunter liegende Stück der Dihydropyrenkurve (Kurve 2) zwischen 310 bis 350  $m\mu$  wurde durch Differenzbildung zwischen den Kurven 5 und 6 und einer nicht eingezeichneten dritten Kurve einerseits und der Pyrenkurve (Kurve 3) andererseits ermittelt<sup>3)</sup>; dieses Stück ist infolge der Differenzbildung zwischen großen Zahlen, insbesondere hinsichtlich der Tiefe der Absorptionsminima, mit reinem relativ hohen Fehler behaftet.

## 5. Coronon $C_{24}H_{12}$ und anelliertes Coronon.

Besonders brauchbar haben sich Lichtabsorptionsmessungen für die Konstitutionsermittlung der Hydrierungsprodukte von Coronon erwiesen. Zwar lassen C-H-Analysen und chemische Reaktionen allein manchmal gewisse Hinweise auf den Konstitutionstyp erwarten; aber infolge der in der Einleitung erwähnten Schwierigkeiten ermöglichen oft erst Lichtabsorptionsmessungen bestimmtere Aussagen oder sichere Entscheidungen.

Die Lichtabsorptionskurve von reinem Coronon ( $F = 435^\circ C$ ; korr.) in Heptanlösung zeigt Fig. 3, Kurve 1; die Fortsetzung nach längeren Wellen wurde wegen der geringen Löslichkeit in Heptan in Chloroformlösung gemessen; Fig. 4, Kurve 1.

Hierbei sind die bekannten Unterschiede der Lichtabsorptionskurve einer Substanz in einem unpolaren (Heptan) und einem polaren Lösungsmittel (Chloroform) zu beobachten: In Chloroform schwache Parallelverschiebung der Absorptions-

<sup>3)</sup> Über das Verfahren siehe: H. Fromherz und W. Menshick, Ztschr. physikal. Chem. (B) 3, 1 (1929); H. Fromherz und Kun-Hou Lih, Ztschr. physikal. Chem. (A) 153, 321 (1931).

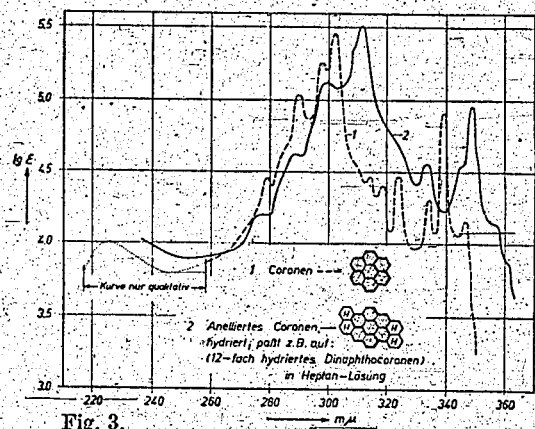


Fig. 3.

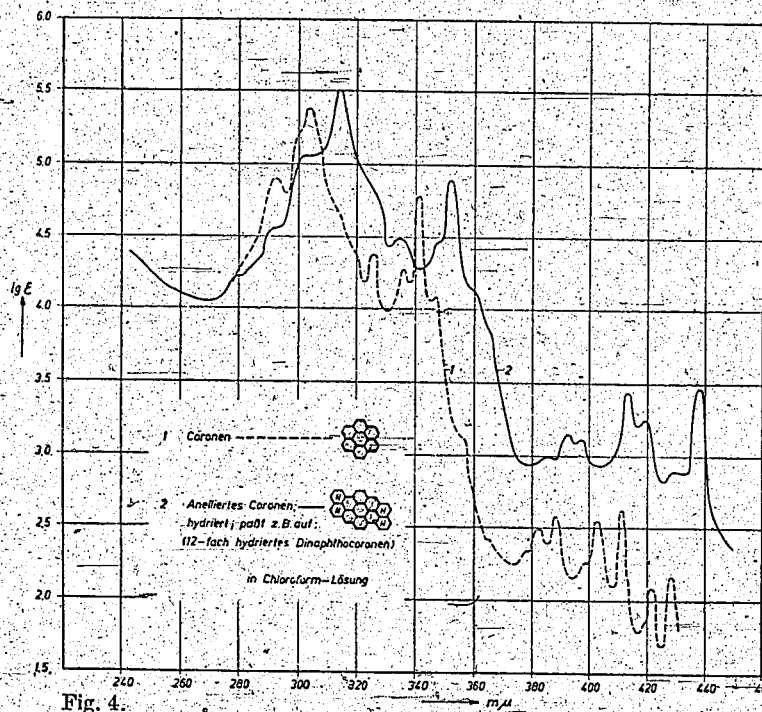


Fig. 4.

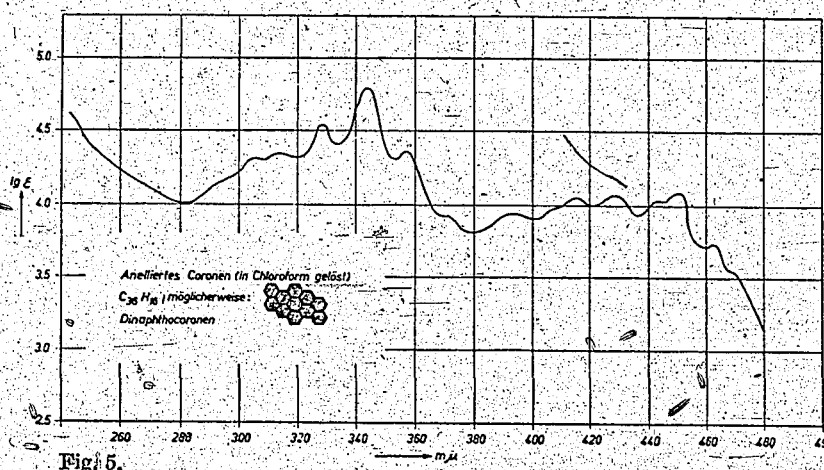


Fig. 5.

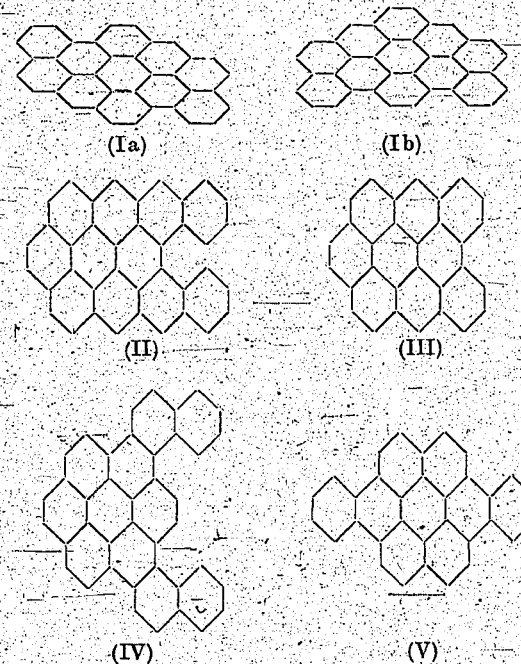
kurve (um etwa 2  $m\mu$ ) nach längeren Wellen gegenüber der Heptanlösung, feinere Auflösung der Bandengruppen in Heptanlösung<sup>4)</sup>.

Die Reinigung des Coronen von hartnäckig anhaftenden Spuren eines von vornherein unbekanntem Begleitstoffes ist sehr schwierig. Daher wurde bei dem für die Druckhydrierung bereitgestellten Coronen auf Abtrennung der letzten Spuren des Begleitstoffes verzichtet. Offenbar auf diesen Umstand war es zurückzuführen, daß bei einem Druckhydrierungsversuch in geringen Mengen ein Stoff isoliert wurde, der überraschenderweise eine Lichtabsorptionskurve von Coronen-Charakter aufweist, nur mit der für Substitutionsprodukte charakteristischen Verschiebung nach längeren Wellen (in diesem Falle um etwa 12  $m\mu$ ) und der Intensitätsverstärkung der langwelligen niederen Banden, vgl. Fig. 3 und 4, Kurve 2. Diese Beobachtung gibt einen Hinweis darauf, daß der unbekanntem Begleitstoff ein durch weitere Kondensation (oder Substitution) aus dem Coronen ableitbarer polycyclischer Kohlenwasserstoff ist, der durch Druckhydrierung bis zu einer im Kohlenstoffgesamtgerüst übrigbleibender Coronengruppierung aufhydriert wurde.

Der daraufhin aus Coronen isolierte rotbraune Begleitstoff ( $F = 363$  bis  $365$ ; korr.  $380$  bis  $382^\circ C$ ) ergab die Absorptionskurve in Fig. 5. Er dürfte wohl noch etwas verunreinigt sein. Allerdings ergab eine nach partieller Hydrierung des Begleitstoffes ausgeführte Lichtabsorptionsuntersuchung des zurückbleibenden Restes am Begleitstoff eine praktisch mit der obigen Kurve iden-

<sup>4)</sup> Von E. Clar und H. Neuhoff (siehe: Aromatische Kohlenwasserstoffe von E. Clar, Berlin 1941, Springer, S. 264) wurde die Lichtabsorptionskurve von Coronen in Alkohol- und Benzollösung gemessen. Unsere Messungen in Heptanlösung zeigen eine feinere Auflösung der Bandengruppen, unsere Messungen zwischen  $370$  und  $430 m\mu$  decken ein Triplettssystem auf, das in theoretischer Hinsicht (verbotene Übergänge) und für die Fluoreszenz und Phosphoreszenz von Systemen mit Coronen als Komponente Bedeutung hat (H. F.).

tische Absorptionskurve, was dafür spricht, daß die Verunreinigung nicht erheblich ist. Die C-H-Analyse<sup>5)</sup> ist mit einer Verbindung der Formel  $C_{36}H_{16}$  (z. B. Ia, Ib usw.);  $C_{38}H_{18}$  (II);  $C_{30}H_{14}$  (III) vereinbar, aber kaum noch mit  $C_{40}H_{20}$  (IV) oder mit  $C_{32}H_{16}$  (V) usw., da über der Fehlergrenze.



Die Verbindungen (Ia) und (III) sind bekannt, sie wurden von R. Scholl und K. Meyer synthetisch hergestellt [Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1229 (1934)]. (III) ist blauviolett, (Ia) wie unsere Verbindung kastanienbraun. Ein weiterer Hinweis, daß für unsere Verbindung eine Formel (I)  $C_{36}H_{16}$  mit den bisher vorliegenden Beobachtungen am besten vereinbar ist, findet sich in Abschnitt 7.

#### 6. Hexahydrocoronen $C_{24}H_{18}$ (Triphenylengruppierung).

Ein Druckhydrierungsprodukt von Coronen ( $F = 271$  bis  $272^\circ C$ ) mit einer C-H-Analyse, die auf ein 6-fach hydriertes Coronen stimmt<sup>6)</sup>, weist die Lichtabsorptionskurve 2 in Fig. 6 auf. Sie stellt im wesentlichen eine Parallelverschiebung der Absorptionskurve von Triphenylen (Fig. 6, Kurve 1)<sup>7)</sup>

<sup>5)</sup> Gefunden: 96,39% C; 3,67% H;  
96,03% C; 3,74% H,  
gefunden für (Ia) von Scholl und Meyer:  
96,18% C; 3,75% H,  
berechnet für (Ia) u. (Ib) 96,4% C; 3,6% H,  
berechnet für (II) 96,2% C; 3,8% H,  
berechnet für (III) 96,25% C; 3,75% H,  
berechnet für (IV) und (V) 96,0% C; 4,0% H.

<sup>6)</sup> Gefunden: 94,31% C; 5,92% H;  
berechnet: 94,1% C; 5,9% H.  
<sup>7)</sup> Kurve übernommen von E. Clar und L. Lombardi, Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1414 (1932).

nach längeren Wellen (um 15 bis 18  $m\mu$ ) dar und läßt hierdurch die in Fig. 6 bei Kurve 2 eingezeichnete Struktur des Hexahydrocoronen erkennen. Die Kurve 2 bietet keinerlei Hinweis auf irgendeine absorbierende Verunreinigung des Präparates mit anderen Hydrierprodukten oder mit dem Ausgangsmaterial Coronen.

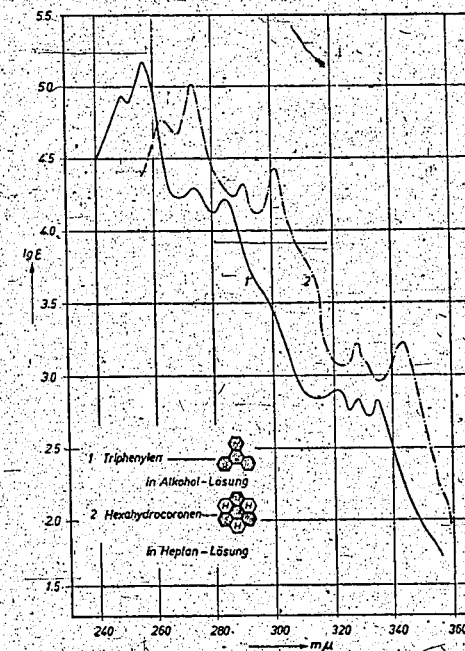


Fig. 6.

#### 7. Oktohydrocoronen $C_{24}H_{20}$ und Verwandtes (Pyrengruppierung).

Die Lichtabsorptionsuntersuchungen der bei der Druckhydrierung von Coronen isolierten Verbindungen ergaben, daß überraschenderweise zwei verschiedenartige Substanzen einen pyrenartigen Charakter der Lichtabsorptionskurve aufweisen. Die beiden Kurven (Fig. 7, Kurve 4 und 5) unterscheiden sich in der Größe ihrer Verschiebung nach längeren Wellen relativ zur Pyrenkurve (Fig. 7, Kurve 1); diese beträgt 9 bis 14  $m\mu$  bzw. 17 bis 23  $m\mu$ .

Die C-H-Analyse der Substanz mit der Kurve 4 ( $F = 269$  bis  $270^\circ C$ ) stimmt auf Oktohydrocoronen  $C_{24}H_{20}$ <sup>8)</sup> Die Selenhydrierung ergibt Coronen. Damit ergibt sich die in Fig. 7 bei Kurve 4 angegebene Konstitution.

Die zweite Substanz ( $F = 340^\circ C$ ) mit pyrenartiger Absorptionskurve (Fig. 7, Kurve 5) ist wesentlich wasserstoffreicher; die C-H-Analyse

<sup>8)</sup> Gef. 93,26% C; 6,64% H;  
93,53% C; 6,42% H;  
ber. 93,5% C; 6,5% H.

würde auf  $C_{21}H_{24}$  oder allgemein  $C_nH_n$  stimmen<sup>9)</sup> und ließ sich daher zunächst nicht einordnen, da die Absoluthöhe der Absorptionskurve 5 durchaus mit der Absoluthöhe der anderen pyrenähnlichen Absorptionskurven der Fig. 7 übereinstimmt und damit das Vorhandensein einer Mischverbindung mit einer wasserstoffreicheren, nicht merklich absorbierenden Komponenten ausschließt. Eine derartige „Verdünnung“ wäre mit einem Absinken der Gesamthöhe der Absorptionskurve verbunden.

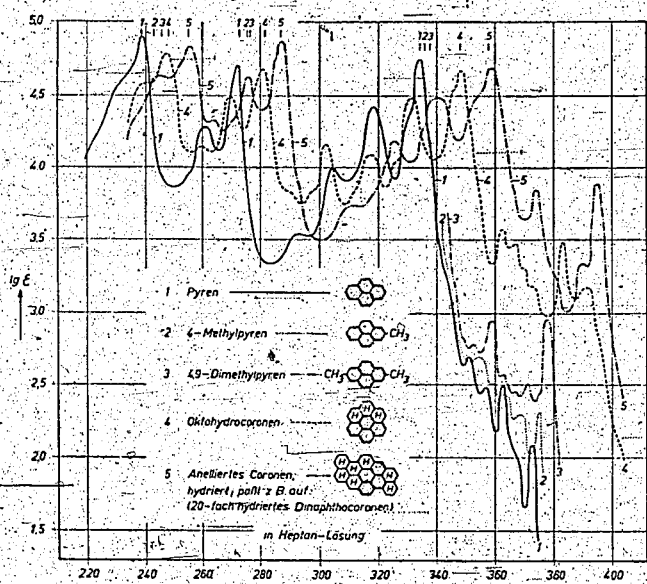


Fig. 7.

Die in Abschnitt 5 gewonnenen Erkenntnisse ließen aber vermuten, daß hier ein bis zur Pyrengruppierung aufhydriertes Hydrierungsprodukt des Begleitstoffes des Coronens vorliegt. In der Tat ergab eine unter gleichen Bedingungen durchgeführte Druckhydrierung des isolierten Begleitstoffes von Coronen (vgl. Abschnitt 5) den gleichen Körper. Die C-H-Analyse war gleich<sup>9)</sup> und die Lichtabsorptionskurve war mit Kurve 5 der Fig. 7 identisch; und damit war die Zuordnung der zweiten Substanz mit Pyrengruppierung bewiesen. Von den in Abschnitt 5 auf Grund der C-H-Analyse für den Begleitstoff des Coronen zur Aus-

<sup>9)</sup> Gef. 92,02% C; 7,71% H | bei Druckhydrierung  
 92,57% C; 7,55% H | von Coronen isoliert;  
 92,54% C; 7,56% H | bei Druckhydrierung  
 des Coronen-Begleit-  
 stoffes isoliert.

Mittel 92,38% C; 7,61% H  
 ber. 92,31% C; 7,69% H für  $C_{36}H_{36}$  und  $C_{32}H_{32}$   
 (I bzw. V bis zur Pyren-  
 Gruppierung hydriert)  
 ber. 92,75% C; 7,25% H für  $C_{38}H_{40}$  (II hydriert)  
 ber. 92,8 % C; 7,2 % H  $C_{30}H_{28}$  (III hydriert)  
 ber. 91,6 % C; 8,4 % H  $C_{40}H_{44}$  (IV hydriert)

wahl gestellten Formeln (I) bis (V) geben nur (I) und die unwahrscheinliche Formel (V) ein bis zur Pyren-Gruppierung aufhydriertes Produkt mit der Formel  $C_nH_n$ , nämlich  $C_{36}H_{36}$  für das Hydrierungsprodukt von (I) und  $C_{32}H_{32}$  für (V).

Dieser Befund gibt einen weiteren Hinweis für die Annahme einer Formel (I) als die nach den bisherigen Beobachtungen wahrscheinlichste Formel für den rotbraunen Begleitstoff des Coronen. Die Lage der Pyrengruppe in der bei Kurve 5 der Fig. 7 angegebenen Formel ist durchaus willkürlich und so gewählt, daß eine möglichst große Substitution der Pyrengruppe resultiert mit Hinblick auf die große Verschiebung der Lichtabsorptionskurve 5 nach längeren Wellen gegenüber der Pyrenkurve 1.

In Fig. 7 sind noch zur Veranschaulichung der hier vorhandenen stetigen Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen und der stetigen Intensitätsveränderung der langwelligen Absorptionsbänder mit zunehmender Substitution die Kurven von Methyl- und Dimethylpyren mit aufgenommen — im kurzwelligen Gebiet, der Übersichtlichkeit wegen, nur die Markierung der Lage der Hauptmaxima (Fig. 7, Kurve 2 und 3).

### 8. 14-fach hydriertes Coronen $C_{24}H_{26}$ und Verwandtes (Naphthalin-Gruppierung).

Auch die Naphthalin-Gruppe besitzt eine kennzeichnende Lichtabsorptionskurve, nämlich eine hohe Bande im entfernteren Ultraviolett, eine charakteristische, breite Bandengruppe mittlerer Höhe im mittleren Ultraviolett und anschließend einige niedere Banden bei längeren Wellen (vgl. Fig. 8, Kurve 1). Dieser Typ der Lichtabsorptionskurve findet sich zum Beispiel auch, wie Pestemer gezeigt hat<sup>10)</sup> beim Acenaphthen (einfach perisubstituiert, Fig. 8, Kurve 2, und beim Hexahydro-pyren (zweifach perisubstituiert) Fig. 8, Kurve 4.

An zwei bei der Druckhydrierung von Coronen isolierten Körpern wurden Lichtabsorptionskurven mit Naphthalincharakter gefunden. Die eine Kurve (Fig. 8, Kurve 5) hat große Ähnlichkeit mit der Kurve des Hexahydro-pyrens (Fig. 8, Kurve 4). Die C-H-Analyse stimmt auf 14-fach hydriertes Coronen ( $F = 277$  bis  $278^\circ C$ )<sup>11)</sup>. Es liegt daher nahe, in Analogie zum Hexahydro-pyren die Lage der Naphthalin-Gruppe im hydrierten Coronengerüst als

<sup>10)</sup> M. Pestemer und F. Manchen, Monatsh. Chem. 68, 92 (1936). Die Lichtabsorptionskurve von Acenaphthen (Fig. 8, Kurve 2) wurde dieser Arbeit entnommen. Die von uns gemessene Lichtabsorptionskurve von Hexahydro-pyren in Heptanlösung (Fig. 8, Kurve 4) zeigt gegenüber der von Pestemer und Manchen in Athanolösung gemessenen eine feinere Auflösung der Teilbänder.

<sup>11)</sup> Gef. 91,75% C; 8,25% H.  
 ber. 91,72% C; 8,28% H.

zweifach perisubstituiert, und damit zentralgerichtet zu formulieren, wie in Fig. 8 bei Kurve 5. Die Kurve der anderen Substanz ( $F = 262$  bis  $263^\circ C$ ) (Fig. 8, Kurve 3) zeigt weitgehende Ähnlichkeit mit der Kurve von Acenaphthen (Fig. 8, Kurve 2), mit weniger stark substituiertem (einfach perisubstituiertem) Naphthalinsystem, ist also gegenüber der Naphthalinkurve (Fig. 8, Kurve 1) weniger stark nach langen Wellen verschoben.

Die C-H-Analyse zeigt einen höheren Wasserstoffgehalt; sie ist mit einem 26-fach bis zu einer

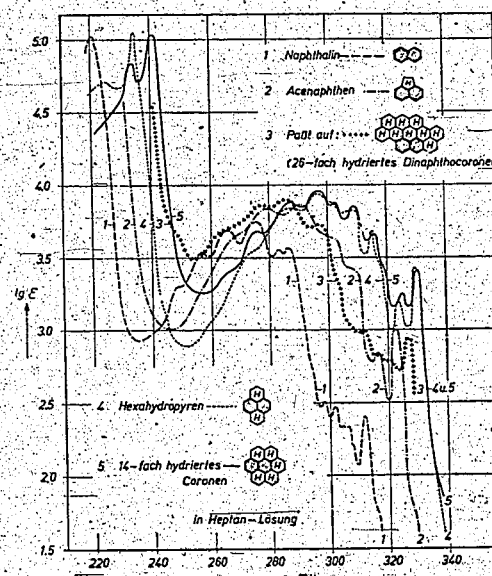


Fig. 8.

Naphthalinrestgruppe aufhydrierten Hydrierungsprodukt des Begleitkörpers von Coronen (vgl. Abschnitt 5) mit der Formel  $C_{36}H_{42}$  vereinbar<sup>12)</sup>. Es wäre aber hiernach (Diskrepanz im H-Gehalt) auch denkbar, daß eine Molekülverbindung oder ein Mischkristall eines Coronenderivats (isomer zum Körper mit der Kurve 5) und einem stärker aufhydrierten Coronenderivat vorliegt, obwohl die Höhe der Absorptionskurve dagegen spricht.

Diese Doppeldeutigkeit ließ sich aber aufklären durch die Beobachtung, daß die fragliche Verbindung (Fig. 8, Kurve 3, und wiederholt in Fig. 9, Kurve 1) beim Kochen ihrer Lösung dehydriert oder, genauer gesagt, disproportioniert wird. Beim Kochen der Lösung tritt nämlich eine allmähliche Veränderung der Lichtabsorptionskurve durch Auftreten neuer charakteristischer Banden ein; diese Veränderung kommt nach 24-stündigem Kochen zum Stillstand (vgl. Fig. 9, Kurve 3).

Es stellte sich nun heraus, daß die neu aufgetretenen Banden identisch sind mit den Banden

<sup>12)</sup> Gef. 91,33% C; 8,6% H;  
 ber. 91,15% C; 8,85% H.

des substituierten Coronens von Fig. 3, Kurve 2 (nochmals eingezeichnet in Fig. 9, Kurve 2).

Mit diesem Effekt verrät die fragliche Verbindung mit Naphthalin-Gruppierung (Fig. 8, Kurve 3) ihre Herkunft: Sie ist nicht etwa eine Mischverbindung eines Coronenderivats, sondern ein Derivat des substituierten Coronens und wie bei Fig. 8, Kurve 3 und Fig. 9, Kurve 1 zu formulieren. Hierbei ist die Lage der Naphthalin-Gruppe im Kohlenstoffgerüst durchaus willkürlich und nur in Analogie zu Acenaphthen (Fig. 8, Kurve 2) und als Derivat

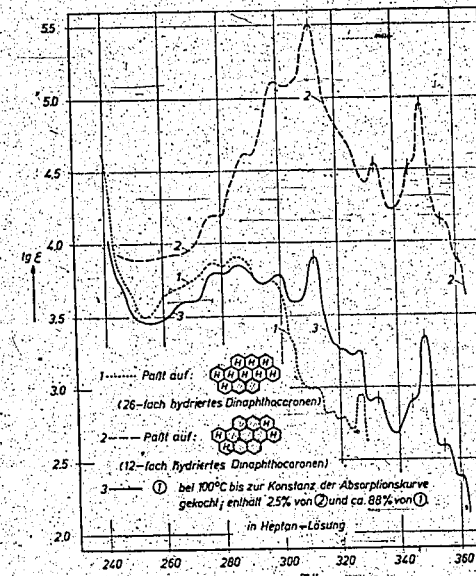
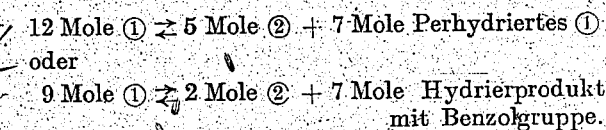


Fig. 9.

des 12-fach hydrierten Dinaphthocoronen (Fig. 9, Kurve 2) angenommen.

Eine genauere Analyse der Kurve 3 in Fig. 9 zeigt, daß diese Kurve durch eine Mischung von ca. 88 Mol-% der ursprünglich vorhandenen Substanz mit Naphthalin-Gruppierung ① (Kurve 1) und von 2,5 Mol-% der durch Dehydrierung entstandenen Substanz mit Coronengruppierung ② (Kurve 2) zustande kommt. Daß die Gestalt der Kurve 3 beim Kochen, wie oben erwähnt, zur Konstanz kommt, also sich nicht allmählich und stetig weiter verändert, weist darauf hin, daß nicht eine einfache Dehydrierung durch  $H_2$ -Abspaltung vorliegt, sondern vielmehr ein Disproportionierungsgleichgewicht, das sich nach dem Massenwirkungsgesetz einstellt, von etwa folgender Form:



Perhydriertes Produkt absorbiert nicht im betrachteten Wellenlängenbereich und Hydrierprodukt mit

einer Benzolgruppe so wenig, daß sich die Absorption auch in der Kurve 3, Fig. 9, bemerkbar machen würde. Die Zahlen 88% für ①, also ein Verbrauch von 12%, und 2,5% für ② sprechen für die zweite Gleichung, sind aber zu ungenau für sichere Schlüsse.

### 9. 18-fach hydriertes Coronen $C_{24}H_{30}$ (Benzolgruppierung).

Eine Anzahl von Reaktionsprodukten der Druckhydrierung von Coronen wurde isoliert, die nach der C-H-Analyse mehr Wasserstoff aufwiesen als  $C_{24}H_{26}$ , das in Abschnitt 8 behandelte Hydrierungsprodukt des Coronen mit Naphthalin-Gruppierung (in folgenden und in Fig. 10 mit ① bezeichnet); sie sind zum Teil mit der Formel  $C_{24}H_{30}$  vereinbar, die einem bis zu einer übrigbleibenden Benzolgruppe aufhydrierten Coronen entspricht (im folgenden und in Fig. 10 mit ② bezeichnet).

Eine Schwierigkeit für die Aufklärung der hier vorliegenden Verhältnisse mit Hilfe von Lichtabsorptionsmessungen bestand darin, daß eine Verbindung mit der Formel ② (Fig. 10) mit einer Benzolgruppe relativ zu einem Körper mit einer Naphthalin-Gruppe ① (Fig. 10, Kurve 1) nur eine geringe Lichtabsorption im mittleren Ultraviolett aufweisen kann. Die fragliche Lichtabsorption eines Körpers ② muß nämlich nach dem im Abschnitt 3 Gesagten weitgehend mit der von Hexamethylbenzol (Fig. 10, Kurve 7) und von Dodekahydrotriphenylen (Fig. 10, Kurve 6) übereinstimmen; die Kurven der beiden letztgenannten Verbindungen fallen erwartungsgemäß weitgehend miteinander und mit der nicht eingezeichneten Kurve von Hexäthylbenzol zusammen<sup>13)</sup>. Daraus folgt, daß schon geringe Beimengungen von ① zu ② die Absorptionskurve von ② bis zur völligen Unkenntlichkeit verwischen werden.

Dies ist in der Tat der Fall: Ein isolierter Körper, dessen C-H-Analyse mit ② vereinbar ist<sup>14)</sup>, zeigt eine Absorptionskurve (Fig. 10, Kurve 4), die noch deutlich Naphthalincharakter aufweist; den Gehalt von Naphthalinartigem kann man durch einen quantitativen Vergleich mit der Absorptions-

<sup>13)</sup> Die von uns gemessenen Lichtabsorptionskurven von Hexamethylbenzol und Dodekahydrotriphenylen in Heptanlösung zeigen eine feinere Auflösung der Teilbanden gegenüber der von G. Scheibe, F. Bäckenköhler und A. Rosenberg [Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2618 (1926)] gemessenen Hexamethylbenzolkurve und gegenüber der von E. Clar und L. Lombardi [Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 1414 (1932)] gemessenen Kurve von Dodekahydrotriphenylen in Alkohollösung.

Anmerkung bei der Korrektur. Eine kürzlich von G. Scheibe Ztschr. Elektrochem. (1943), veröffentlichte Lichtabsorptionskurve von Hexamethylbenzol stimmt mit unserer Kurve überein.

<sup>14)</sup> Gef. 90,5% C; 9,5% H, ber. 90,6% C; 9,4% H

kurve von ① (Fig. 10, Kurve 1) auf 5 Mol-% abschätzen. Die Auffüllung des zwischen 250 m $\mu$  und 270 m $\mu$  gelegenen Minimums der Absorptionskurve ① (Kurve 1) an der gleichen Stelle der Kurve 4 gibt zwar einen gewissen, aber doch unbefriedigenden Hinweis auf das Vorhandensein des Körpers ②, der in dieser Gegend sein Maximum haben muß (vgl. Kurve 6 und 7). Versuche, den Körper weiter zu reinigen, waren anfangs erfolglos. Als Ursache wurde aus der Lichtabsorptions-

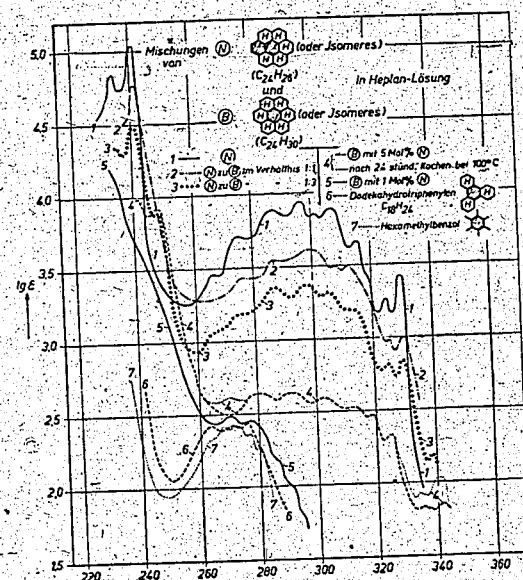


Fig. 10.

messung des gleichen Körpers nach 24-stündigem Kochen der Lösung (Fig. 10, Kurve 4, punktierte Linienzug) eine Neubildung des Körpers ① oder eines Isomeren durch Dehydrierung oder Disproportionierung erkannt. Durch chromatographische Analyse analog wie bei Dihydropyren (Abschnitt 4) mit vorsichtigem Eindampfen im Vakuum gelang darauf hin eine befriedigende weitere Reinigung des Körpers, der nunmehr die Lichtabsorptionskurve der Fig. 10, Kurve 5, aufwies (F = 351 bis 353°C). Sie läßt deutlich das für einen Körper ② mit der Benzolgruppierung charakteristische Maximum bei 270 m $\mu$  erkennen, das man mit Hinblick auf die Absorptionskurve von Hexamethylbenzol (Kurve 7), Hexäthylbenzol und Dodekahydrotriphenylen (Kurve 6) erwarten muß. Eine geringe Überlagerung eines naphthalinartigen Spektrums weist auf eine noch vorhandene Verunreinigung mit 1 Mol-% ① (oder Isomeren) hin.

Ob dem Körper ② die in Fig. 10 angegebene Formulierung mit zentraler Benzolgruppe oder mit einer seitlichen Benzolgruppe zukommt, ist nicht einwandfrei zu entscheiden. Für die angegebene

Formel spricht die offenbar symmetrische Form des Absorptionsmaximums bei 270 m $\mu$  der Kurve 5; sie kommt nur bei 6-fach symmetrisch substituierten Verbindungen, wie bei Hexamethyl-, Hexäthylbenzol und bei Dodekahydrotriphenylen vor, während die einer seitlichen Lage der Benzolgruppe entsprechende Verbindung 1,2,3,4-Tetramethylbenzol (Prenthol), ebenso wie die anderen Tetramethylbenzole Durool und -Isodurool eine unsymmetrische Form der Absorptionsbande im gleichen Wellengebiet aufweisen.

Bei einem anderen isolierten Körper (F = 282°C) konnte aus der Lichtabsorptionskurve ein Verhältnis 1:1 von ① zu ② festgestellt werden (Fig. 10, Kurve 2), was seiner C-H-Analyse entspricht, die mit  $C_{24}H_{28}$  in der Mitte zwischen  $C_{24}H_{28}$  für ① und  $C_{24}H_{30}$  für ② liegt.

Ein weiterer Körper (F = 326°C) hat nach der Lichtabsorptionskurve die Zusammensetzung ① zu ② wie 1:3 (Kurve 3).

Ob es sich bei diesen Mischkörpern um Molekülverbindungen oder um Mischkristalle handelt, konnte noch nicht einwandfrei festgestellt werden.

Den Körpern scheinen noch kleine Mengen eines anderen naphthalinartigen Isomeren bei-

gemischt zu sein, dessen Lichtabsorption etwas weiter nach längeren Wellen verschoben ist, und das mit fortschreitender Reinigung des Körpers ② relativ angereichert wird; vgl. hierfür insbesondere Kurve 3 und 4, Fig. 10; Maxima bei 342 m $\mu$  und 248 m $\mu$ .

### 10. 24-fach hydriertes Coronen $C_{24}H_{30}$ (Perhydriertes Coronen).

Dieser Körper, dessen C-H-Analyse ein völlig aufhydriertes Coronengerüst anzeigt, hat erwartungsgemäß in dem in Betracht kommenden Spektralbereich keine Eigenabsorption; eine geringe festgestellte Absorption zeigte eine Verunreinigung mit 0,5% Coronen an.

Die Untersuchung wurde im Werk Oberrhein der I. G. Farbenindustrie A.-G. ausgeführt.

Herrn Direktor Dr. M. Pier sind wir für die Förderung der Untersuchung zu besonderem Dank verpflichtet.

Ludwigshafen a. Rh., 4. April 1943.

(Eingegangen am 8. April 1943.)



effekt, der sich im Raman-Effekt eindeutig auswirkt, ist die Dimerisierung organischer Säuren, die sich in der Höhe der C=O-Doppelbindungslinie bemerkbar macht. In den reinen Säuren, in denen nahezu ausschließlich Assoziate vorliegen, beobachtet man den außerordentlich niedrigen Wert von ungefähr  $1660\text{ cm}^{-1}$ . In Lösungen tritt neben dieser Linie eine Linie bei  $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$  auf, die der C=O-Doppelbindung des Einzelmoleküls entspricht. Durch eine Erniedrigung der C=O-Doppelbindungsfrequenz auf  $1661\text{ cm}^{-1}$  macht sich auch die Chelatringbildung etwa beim Salicylaldehyd bemerkbar. Daß es sich dabei nicht um eine Wasserstoffbrücke zu einem zweiten Molekül handelt, konnte M. Rolla<sup>28)</sup> durch Verdünnen mit  $\text{CCl}_4$  zeigen, wobei die Lage der C=O-Frequenz sich völlig gleich blieb. Die Assoziation der Alkohole läßt sich dagegen im Raman-Effekt schwerer beobachten, da die Frequenzen für die OH-Gruppe meistens durch übermäßige Breite ausgezeichnet sind, wohl als Folge der Assoziate, so daß sie schwer ausmeßbar sind. Trotzdem konnte festgestellt werden, daß die Assoziation sich in einer Erniedri-

gung der OH-Schwingungen um ungefähr  $400\text{ cm}^{-1}$  bemerkbar macht. Sichere und vor allem auch quantitative Ergebnisse konnten jedoch mit den Ultrarotspektren erzielt werden. Ähnliche Verhältnisse finden sich auch bei  $\text{NH}_2$ -Gruppen. Während die Schwingungen der  $\text{NH}_2$ -Gruppe normal bei  $3300\text{ cm}^{-1}$  liegen, sinken sie um ungefähr  $300\text{ cm}^{-1}$ , wenn der Stickstoff koordinativ vierwertig wird. Da dies auch bei der Wasserstoffbindung der Fall ist, so macht sich diese in derselben Weise bemerkbar.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich der Raman-Effekt in den 15 Jahren seit seiner Entdeckung zu einem wertvollen Hilfsmittel für die Konstitutionsaufklärung organischer Moleküle entwickelt hat. Ein weiterer Ausbau der experimentellen Technik, vor allem der Polarisationsmessungen sowie der Ausbau der theoretischen Grundlagen, insbesondere der Schwingungsprobleme höheratomiger Moleküle in Verbindung mit einem erweiterten Beobachtungsmaterial, lassen eine Fortsetzung dieser fruchtbaren Entwicklung erwarten.

<sup>28)</sup> Atti R. Accad. Italia [7] 1, 756 (1940)

(Eingegangen am 1. Februar 1943.)

#### DISKUSSION

Herr Schultze-Braunschweig: Uns interessiert die Möglichkeit der Anwendung des Raman-Spektrums als analytischen Hilfsmittels in der Kohlenwasserstoffchemie, d. h. besonders der Ölchemie. Dabei drängt sich folgende Frage auf: bedingen die durch die Mesomerie hervorgerufenen Frequenzen nicht eine für analytische Zwecke störende Komplikation? — Sie mögen für die eigentliche Konstitutionsforschung von größter Bedeutung sein, aber in Vielstoffgemischen scheinen diese Frequenzen für den Fernerstehenden zunächst eine Vielzahl zusätzlicher Linien in das Spektrum hineinzubringen, die die Interpretation zu einer Sache des Spezialisten machen.

Wie wirken sich die bei Kohlenwasserstoffölen bekannten Assoziationen auf das Raman-Spektrum aus? Führen sie zu einer störenden Verbreiterung der Linien?

Herr Goubeau-Göttingen: Der Einfluß der Mesomerie auf das Raman-Spektrum äußert sich nicht in einer Vermehrung der Linien, da ja nicht die einzelnen Grenzformeln streuen, sondern die mesomere Form. Da bei homologen Reihen, etwa bei gleich substituierten Benzolen oder Naphthalinen, die mesomere Form immer dieselbe ist, so besitzen sie alle dieselben charakteristischen Schwingungen ihrer Ringsysteme.

Herr Thiessen-Berlin-Dahlem: Anfrage, ob Raman-Spektroskopie geeignet ist zur Analyse gefärbter und fluoreszierender Kohlenwasserstoffgemische in Erdöl.

Herr Goubeau-Göttingen: Wir haben uns im letzten Jahre eingehend mit der Unterdrückung von Tyndall-Effekt und Fluoreszenz beschäftigt und darin soweit Fortschritte erzielt, daß wir von zahlreichen und sehr verschiedenartigen Ölen auswertbare Raman-Spektren erzielen konnten. Aus diesen konnten dann eindeutige Rückschlüsse auf die Konstitution der Kohlenwasserstoffe des Öls gezogen werden.

Herr Fromherz (gemeinsam mit H. Bueren und L. Thaler-Ludwigshafen): Die Beziehungen zwischen Raman-Spektrum und Konstitution haben eine praktische Anwendung für die Analyse von Aromaten-

mischungen, wie sie z. B. bei der Druckhydrierung von Kohle, bei Friedel-Crafts-Reaktionen usw. anfallen. Die qualitative und quantitative Raman-Analyse solcher Aromatenmischungen wird dadurch erschwert, daß mit steigendem Siedepunkt der Aromaten ihre Mannigfaltigkeit immer größer und die Zahl der bekannten Raman-Spektren immer kleiner wird.

Um dem zu begegnen, wurde eine Anzahl von Aromaten synthetisch hergestellt und deren Raman-Spektren neu bestimmt. Im Siedebereich über  $160^\circ\text{C}$  wird aber die Zahl der überhaupt in Frage kommenden Aromaten so groß, daß es unmöglich wird, alle wahllos synthetisch herzustellen, um dann irgendwelche auftauchenden unbekanntes Raman-Spektren aus der Auswahl zu identifizieren.

Diese Schwierigkeit kann man auf folgende Weise mindern: 1. Aus der Mengenverteilung einer unbekanntes Komponente in den einzelnen Fraktionsschnitten (gegeben durch die Intensitätsverteilung der unbekanntes Raman-Linien) läßt sich der Siedepunkt der unbekanntes Substanz angenähert ermitteln. Er fällt nämlich nahe zusammen mit dem Maximum ihrer Verteilungsglockenkurve, wie man aus der Fig. 1, z. B. bei Benzol, Toluol und den Xylenen sehen kann.

2. Mit Hilfe der schon bekannten und neu gemessenen Raman-Spektren von Aromaten erhält man weiterhin einen so guten Einblick in die gesetzmäßigen Zusammenhänge zwischen Raman-Spektrum und Art der Substitutionen im Benzolkern, daß man aus dem Charakter des unbekanntes Raman-Spektrums — nach vorausgegangen angenäherter Ermittlung des Siedepunktes der zugehörigen Verbindung nach 1 — die Zahl der Möglichkeiten für ihre Konstitution weitgehend einschränken kann und oft einen eindeutigen Hinweis für eine beständige Synthese der unbekanntes Verbindung erhält.

Um die Leistungsfähigkeit des Verfahrens zu zeigen, wird in der Fig. 1 ein relativ kompliziertes Beispiel mit 18 Komponenten in einer zwischen etwa  $65$  und  $180^\circ\text{C}$  siedenden Mischung vorgeführt.

Die Mischung wurde in eine Reihe von Fraktionschnitten zerlegt (bei den höher siedenden Anteilen durchweg Dreigrädfractionen, in der Figur durch Striche auf der Abszissenachse markiert). Sodann wurde die quantitative Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen ramananalytisch nach der Methode von Goubeau<sup>1)</sup> gemessen. Die Meßpunkte wurden der Übersichtlichkeit halber nur bei einigen Komponenten in die Figur eingetragen (bei Benzol, o-Xylol und m-Äthyltoluol). Die Maxima der Verteilungsglockenkurven fallen ganz oder bis auf wenige Grad mit dem Siedepunkt der betreffenden Komponenten zusammen. Unbekannt waren die Spektren von m-Äthyltoluol und von Hydrinden. Die Identifizierung von m-Äthyltoluol ließ sich ohne weiteres aus der Lage des Verteilungsmaximums ermöglichen, da für diesen Siede-

Herr Stuart-Dresden: 1. Für die Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen stehen noch andere Methoden, wie die elektrische und magnetische Doppelbrechung, zur Verfügung. Wir kennen bis heute keine physikalische Größe, die gegen Verzweigung dipolloser Moleküle so empfindlich ist wie die Kerr-Konstante und die so unmittelbar die geometrische Form, d. h. den Verzweigungsgrad des Moleküls wiedergibt. Neue Messungen an 8 Isomeren des Octans in unserem Institut ergaben Unterschiede von 50% und mehr.

2. Bei der Diskussion von Raman-Spektren ist zu beachten, daß manche an und für sich inaktive Schwingungen im Raman-Spektrum merklich werden können, weil die Symmetrie des Moleküls durch Temperaturstöße der Nachbarn gestört wird. So besitzt der an und für

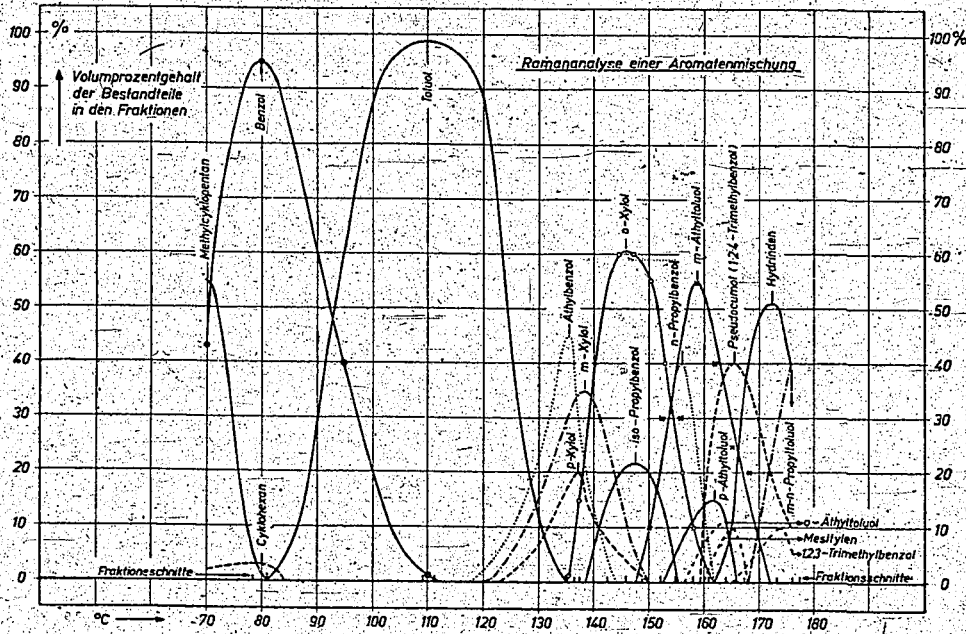


Fig. 1.

bereich keine andere Wahl war; durch Synthese des m-Äthyltoluols und Aufnahme seines Raman-Spektrums wurde die Voraussage bestätigt. Schwieriger war die Zuordnung der in der Umgebung von 175°C liegenden Verteilungskurve zu Hydrinden, da in diesem Bereich mehrere Aromaten siedend. Die Zuordnung ließ sich aber aus dem Charakter des zugehörigen unbekanntes Raman-Spektrums voraussagen und durch Aufnahme des Raman-Spektrums von reinem Hydrinden bestätigen.

Im Laufe der Untersuchung wurden bisher die Raman-Spektren folgender Verbindungen neu aufgenommen; sie werden in kurzem veröffentlicht:

	Kp. °C		Kp. °C
m-Äthyltoluol	160,5	m-tert. Butyl-	187
Hydrinden	177	p-} toluol	191 bis 192
o-} n-Propyl-	181	2,4-} Dimethyl-	186 bis 187
m-} toluol	177	2,5-} Dimethyl-	187
p-} Diäthylben-	183	3,4-} 1-Äthyl-	187 bis 188
m-} zol	179	3,5-} benzol	183,5 bis 186
p-} zol	183	1,2,3,4-Tetra-	
		methylbenzol	202 bis 203

<sup>1)</sup> J. Goubeau, Raman-Spektralanalyse, in W. Böttger, Physikalische Methoden in der analytischen Chemie. Bd. III, S. 263. Akad. Verlagsges., Leipzig 1939.

sich ebene Benzolring in der Flüssigkeit eine merklich statistisch geknickte Gestalt, wobei die Valenzrichtungen um 5 bis 10° nach oben und unten von der Ringebene abweichen können.

Herr Goubeau-Göttingen: Auf dem Kohlenwasserstoffgebiet ist jeder Effekt begrüßenswert, der eine Unterscheidung der einzelnen Kohlenwasserstoffe ermöglicht. Leider sind viele dieser physikalischen Konstanten nur für die Untersuchung binärer Gemische anwendbar, da sie wegen summierender Messung dieser Konstanten bei höheren Gemischen nicht mehr eindeutig erklärbar sind. Der Vorteil der Schwingungsspektren liegt in der Erkennung der einzelnen Stoffe, auch in Gemischen mit mehr als 2 Komponenten.

Herr Reitz-Graz: I. Zum Begriff der Ringspannung: Das Ansteigen der Pulsationsfrequenz ebener, ausgeglichener Ringe ist eine notwendige Folge der Abnahme des Polygonwinkels  $2\alpha_n$  im Ring, entsprechend der Formel

$$\omega^2 = \frac{4f}{m} \cos^2 \alpha_n$$

die für Ringe mit beliebiger Gliederzahl n gilt. Daß sie aber nicht so ansteigt wie die Rechnung erwarten läßt, zwingt zur Annahme, daß die Festigkeit der C-C-Bindung mit wachsender Ringgliederzahl abnimmt (während die der

C-H-Bindung ansteigt), und führt zum Begriff der Ringspannung.

II. Grazer Beobachtungen an Dimethyl- und Dipropylnitrosamin (H. Wittek) bestätigen, daß das Gebiet der N=O-Frequenz unbesetzt ist und daher auf Mesomerie geschlossen werden muß. Die kräftige Linie bei 1400 tritt zwar im Spektrum des Dimethyl-, nicht aber des Dipropylderivates auf. Damit ist eine Deutung als charakteristische Linie und eine Berechnung der NO-Federkraft auf dieser Grundlage nicht möglich.

Herr Goubeau-Göttingen: Die Formulierung der Ergebnisse von Herrn Kohlrusch und Mitarbeitern über den Zusammenhang zwischen Ringspannung und Raman-Spektrum ist zu knapp formuliert und kann falsch verstanden werden.

Was die Ausdeutung der Frequenz von 1400  $\text{cm}^{-1}$  im Dimethylnitrosamin betrifft als die Schwingung, in der die N=O-Bindung in der Hauptsache beansprucht wird, so kann das Ausbleiben, bzw. die Verschiebung dieser Frequenz im Dipropylnitrosamin nicht als Gegenbeweis gewertet werden. Wir selbst haben im Diäthylnitrosamin eine Verschiebung festgestellt. Da Mesomerie eingetreten ist, so haben wir es nicht mehr mit einer reinen Doppelbindung zu tun, sondern mit einer ungefähren 1½-fach-Bindung, die natürlich nicht mehr als eine charakteristische Schwingung, wie eine Doppelbindung, angesprochen werden kann. Im Gegenteil, es muß gefordert werden, daß eine Veränderung im Molekül zu einer Änderung dieser Frequenz führt. Weiterhin muß noch die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß im veränderten Dimethylnitrosamin der Anteil der beiden mesomeren Formen sich etwas verschiebt und aus diesem Grunde eine Änderung der Frequenz hervorgerufen wird.

Herr Eugen Müller-Frankfurt a. M.: Die Ausführungen von Herrn Goubeau über die Anwendbarkeit des Raman-Effektes in der organischen Chemie klingen sehr optimistisch. Insbesondere dürfte die Identifizierung eines Gemisches isomerer Kohlenwasserstoffe nicht nur bedeutendes theoretisches Interesse haben, sondern auch von erheblicher wehrwirtschaftlicher Bedeutung sein. Inwiefern und mit welchen Fehlergrenzen ist man heute in der Lage, eine quantitative Bestimmung des Anteils verschie-

dener isomerer Kohlenwasserstoffe in einem Treibstoffgemisch mittels des Raman-Effektes durchzuführen?

Herr Goubeau-Göttingen: Ich habe mich in den vergangenen Jahren, vor allem gemeinsam mit Herrn Dr. L. Thaler, eingehend mit der quantitativen Raman-Spektalanalyse befaßt<sup>1)</sup>. Dabei bedienen wir uns der aus den Schwärzungen mittels der Schwärzungskurve erhaltenen Linienintensitäten, da auf diese Weise der Einfluß des immer vorhandenen kontinuierlichen Untergrundes mit größerer Sicherheit auszugleichen ist. Auf diesem Wege konnten wir eine Genauigkeit von  $\pm 1\%$  erzielen, wenn wir mit Eichkurven arbeiteten. Mußten wir auf solche verzichten, was bei den Schwierigkeiten für die Beschaffung reiner Kohlenwasserstoffe häufig der Fall ist, so muß man mit einem maximalen Fehler von  $\pm 5\%$  rechnen. Innerhalb dieser Grenze jedoch lassen sich alle Gemische quantitativ analysieren, die qualitativ erfaßt werden können. Wir haben auf diese Weise Gesamtanalysen von Treibstoffen durchgeführt<sup>2)</sup>. Nach einer Privatmitteilung von Herrn A. Deheve, Lüttich, hat er mit Erfolg die Linienbreitenmessung in die quantitative Raman-Spektalanalyse eingeführt. Die dabei erzielbare Genauigkeit wird von ihm zu 0,4% angegeben.

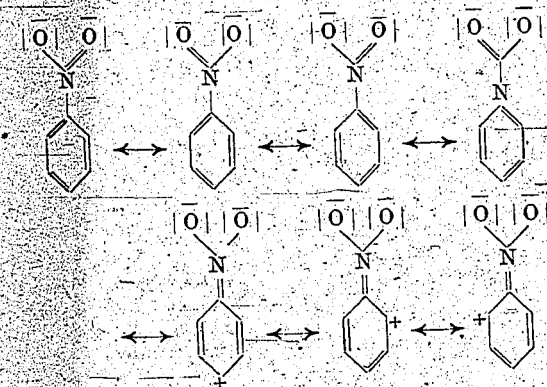
Herr Eugen Müller-Frankfurt a. M.: Wie groß ist die Empfindlichkeit des Raman-Effektes gegen feinere konstitutionelle Unterschiede, beispielsweise im Falle der  $\alpha$ ,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Carotine?

Herr Goubeau-Göttingen: Es sind bereits von H. v. Euler und H. Hellström [Ztschr. physikal. Chem. B 15, 342 (1932)] die Raman-Spektren von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Carotin aufgenommen worden, die in beiden Fällen allerdings nur die Linien der konjugierten Doppelbindungen ergeben haben und keinen Unterschied zwischen beiden Formen. Theoretisch müssen sich die Schwingungsspektren der beiden Formen unterscheiden, aber die Erzeugung der vollständigen Spektren stößt auf technische Schwierigkeiten wegen der starken Absorption. Noch größere Schwierigkeiten bereitet die theoretische Ausdeutung des Spektrums eines solch komplizierten Stoffes.

<sup>1)</sup> Beih. Ztschr. Ver. dtsh. Chemiker 41.

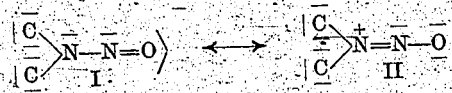
<sup>2)</sup> J. Goubeau und E. Leil, Brennstoff-Chem. 23, 1 (1942).

1383 und 1555  $\text{cm}^{-1}$  besitzen<sup>23)</sup>. Beim Nitrobenzol und bei nahezu allen aromatischen Nitroderivaten zeigt sich eine Verringerung dieser Frequenzen auf 1345 und 1523  $\text{cm}^{-1}$ , die auf eine Wechselwirkung mit dem Ring zurückzuführen ist und am besten sich durch folgende Mesomerie erklären läßt, die zu einer Verkleinerung der Bindekräfte in der NO<sub>2</sub>-Gruppe führt:



Da die Bindung des Stickstoffs an den Benzolkern durch die Mesomerie den Charakter einer Doppelbindung erhält, so muß die ganze NO<sub>2</sub>-Gruppe in der Ebene des Benzolrings liegen. Nun ergab sich ein sehr schöner experimenteller Beweis für das Vorhandensein dieser Mesomerie. Wird Nitrobenzol in *o*- und *o'*-Stellung mit zwei CH<sub>3</sub>-Gruppen substituiert, so tritt sterische Hinderung ein, die NO<sub>2</sub>-Gruppe kann nicht mehr in der Ebene des Benzolrings liegen und damit wird diese Mesomerie wesentlich gestört und man beobachtet die Linien der NO<sub>2</sub>-Gruppe<sup>23)</sup>, <sup>24)</sup> mit wiederum erhöhten Frequenzen 1363 und 1523  $\text{cm}^{-1}$ , ähnlich wie sie im wenig mesomeriefähigen Nitrobenzol gefunden werden. Dabei werden nicht die Werte der aliphatischen Nitrokörper erreicht, da immer eine Wechselwirkung mit dem Benzolring verbleibt. Eine einfache *o*-Substitution löst diesen Effekt noch nicht aus.

Als weiteres Beispiel sei das Dimethylnitrosamin angeführt, bei dem folgende Mesomerie möglich ist:



Bei Form I ist eine Frequenz der N=O-Doppelbindung zu erwarten in der Gegend von 1600 bis 1700  $\text{cm}^{-1}$ , bei Form II eine Frequenz der N=N-Doppelbindung mit ähnlicher Frequenz. Tatsächlich wurde überhaupt keine Linie in dieser Gegend beobachtet<sup>25)</sup>. Die Zuordnung der Frequenzen zu den Molekülschwingungen ergab für die Schwin-

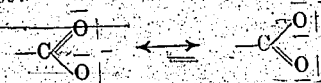
<sup>23)</sup> Vgl. u. a. H. Wittek, Ztschr. physikal. Chem. 52, 315 (1942).

<sup>24)</sup> R. H. Saunders, M. J. Murray und F. C. Cleveland, Journ. Amer. Chem. Soc. 63, 3121 (1941).

<sup>25)</sup> J. M. Gonzales Barredo und J. Goubeau, Ztschr. anorgan. allg. Chem. (im Druck).

gung, in der hauptsächlich die N=O-Federkraft beansprucht ist, eine Frequenz von 1399  $\text{cm}^{-1}$ , aus der sich näherungsweise eine Bindekraft  $f_{\text{N-O}} = 8,4 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$  errechnet. Auch hier liegt der Wert zwischen denen einer Einfach- und einer Doppelbindung und ist von der gleichen Größenordnung wie in der mesomeren NO<sub>2</sub>-Gruppe. Damit konnte durch die starke Erniedrigung der Doppelbindungslinie ein Beweis für das Vorliegen von Mesomerie im Nitrosamin erbracht werden.

Ganz analog verhält sich übrigens die Carboxylgruppe, bei der im ionisierten Zustand Mesomerie möglich ist:



Dementsprechend beobachtet man in den freien organischen Säuren eine starke Linie bei 1700  $\text{cm}^{-1}$ , die in den Salzen auf Werte bei 1600  $\text{cm}^{-1}$  und darunter absinkt<sup>26)</sup>. Die Verhältnisse liegen insofern hier etwas komplizierter, als bei dem einfachen Fall, bei der Ameisensäure und vor allem bei seinem Ion, gewisse Abweichungen von der Theorie auftreten. Dagegen lassen sich aus den Änderungen der C=O-Doppelbindungsfrequenz beim Übergang von aliphatischen zu aromatischen Verbindungen ähnliche Mesomerien wie bei der NO<sub>2</sub>-Gruppe feststellen, die auch auf Substitution des Benzolringes ähnlich reagieren<sup>23)</sup>. Diese Beispiele zeigen, daß die Raman-Spektren in einfacheren Fällen durchaus unabhängig von anderen physikalischen Methoden den Nachweis der Mesomerie erbringen. In anderen Fällen jedoch läßt sich bis jetzt kein sicherer Nachweis der Mesomerie erbringen, wie etwa beim  $\gamma$ -Dimethylpyrrol<sup>27)</sup>, bei dem man nur sagen kann, daß die gefundenen Spektren in Übereinstimmung mit den Erwartungen für das mesomere System sind.

#### Wasserstoffbindung und Raman-Effekt.

Schließlich sollen noch einige Ergebnisse aufgeführt werden über Zusammenhänge zwischen Raman-Spektren und zwischenmolekularen Kräften, Assoziaten und Wasserstoffbindungen. Daß zwischenmolekulare Kräfte einen Einfluß auf das Raman-Spektrum ausüben, kann leicht den Frequenzänderungen beim Wechsel der Aggregatzustände entnommen werden. Wie zu erwarten ist die Änderung beim Übergang gasförmig-flüssig größer als beim Übergang flüssig-fest, und wiederum zeigen Moleküle mit Dipolen stärkere Änderungen als dipollose Moleküle. Ein Assoziations-

<sup>26)</sup> Vgl. u. a. J. Goubeau und L. Lünig, Ber. Dtsch. chem. Ges. 73, 1053 (1940).

<sup>27)</sup> M. W. Wolkenstein und J. K. Syrkin, Acta Physicochim. URSS. 10, 677 (1939); L. Kahovec und K. W. F. Kohlrusch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 75, 627 (1940).

Die Mischung wurde in eine Reihe von Fraktions-schnitten (bei den höher siedenden Anteilen durchweg Dreigradfraktionen, in der Figur durch Striche auf der Abszissenachse markiert). Sodann wurde die quantitative Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen raman-analytisch nach der Methode von Goubeau<sup>1)</sup> gemessen. Die Meßpunkte wurden der Übersichtlichkeit halber nur bei einigen Komponenten in die Figur eingetragen (bei Benzol, o-Xylol und m-Äthyltoluol). Die Maxima der Verteilungsglockenkurven fallen ganz oder bis auf wenige Grad mit dem Siedepunkt der betreffenden Komponenten zusammen. Unbekannt waren die Spektren von m-Äthyltoluol und von Hydrinden. Die Identifizierung von m-Äthyltoluol ließ sich ohne weiteres aus der Lage des Verteilungsmaximums ermöglichen, da für diesen Siede-

Herr Stuart-Dresden: 1. Für die Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen stehen noch andere Methoden, wie die elektrische und magnetische Doppelbrechung, zur Verfügung. Wir kennen bis heute keine physikalische Größe, die gegen Verzweigung dipolloser Moleküle so empfindlich ist wie die Kerr-Konstante und die so unmittelbar die geometrische Form, d. h. den Verzweigungsgrad des Moleküls wiedergibt. Neue Messungen an 8 Isomeren des Octans in unserem Institut ergaben Unterschiede von 50% und mehr.

2. Bei der Diskussion von Raman-Spektren ist zu beachten, daß manche an und für sich inaktive Schwingungen im Raman-Spektrum merklich werden können, weil die Symmetrie des Moleküls durch Temperaturstöße der Nachbarn gestört wird. So besitzt der an und für

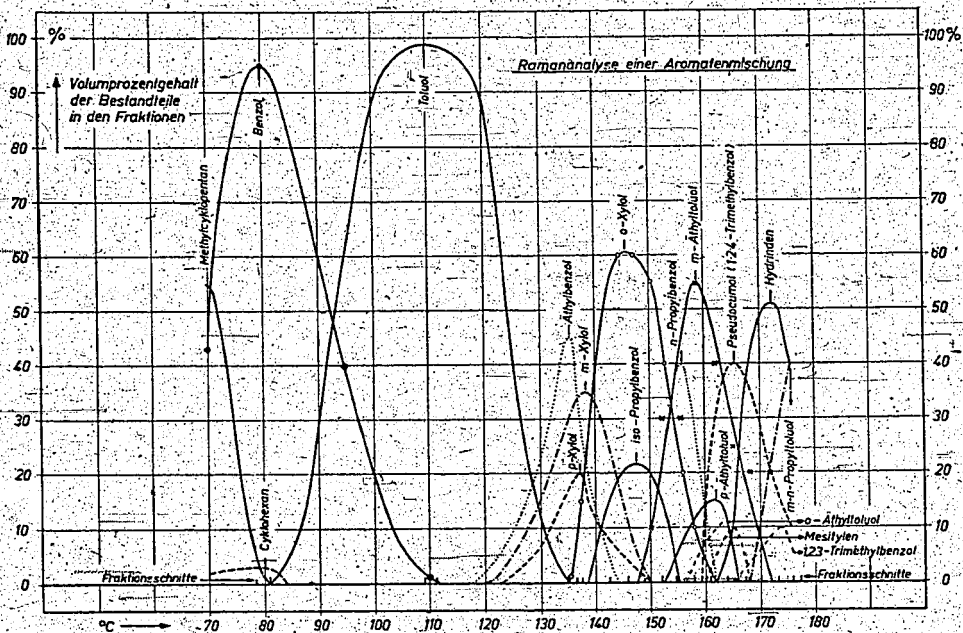


Fig. 1.

bereich keine andere Wahl war; durch Synthese des m-Äthyltoluols und Aufnahme seines Raman-Spektrums wurde die Voraussage bestätigt. Schwieriger war die Zuordnung der in der Umgebung von 175°C liegenden Verteilungskurve zu Hydrinden, da in diesem Bereich mehrere Aromaten siedend. Die Zuordnung ließ sich aber aus dem Charakter des zugehörigen unbekanntes Raman-Spektrums voraussagen und durch Aufnahme des Raman-Spektrums von reinem Hydrinden bestätigen.

Im Laufe der Untersuchung wurden bisher die Raman-Spektren folgender Verbindungen neu aufgenommen; sie werden in kurzem veröffentlicht:

	Kp. °C		Kp. °C
m-Äthyltoluol	160,5	m-tert. Butyl-	187
Hydrinden	177	p-toluol	191 bis 192
o-} n-Propyl-	181	2,4-} Dimethyl-	186 bis 187
	177		2,5-} Dimethyl-
m-} toluol	183	3,4-} 1-Äthyl-	187 bis 188
	179	3,5-} benzol	183,5 bis 186
p-} Diäthylben-	183	1,2,3,4-Tetra-	202 bis 203
			methylbenzol

<sup>1)</sup> J. Goubeau, Raman-Spektalanalyse, in W. Böttger, Physikalische Methoden in der analytischen Chemie. Bd. III, S. 263. Akad. Verlagsges., Leipzig 1939.

sich ebene Benzolring in der Flüssigkeit eine merklich statistisch geknickte Gestalt, wobei die Valenzrichtungen um 5 bis 10° nach oben und unten von der Ringebene abweichen können.

Herr Goubeau-Göttingen: Auf dem Kohlenwasserstoffgebiet ist jeder Effekt begrüßenswert, der eine Unterscheidung der einzelnen Kohlenwasserstoffe ermöglicht. Leider sind viele dieser physikalischen Konstanten nur für die Untersuchung binärer Gemische anwendbar, da sie wegen summierender Messung dieser Konstanten bei höheren Gemischen nicht mehr eindeutig erklärbar sind. Der Vorteil der Schwingungsspektren liegt in der Erkennung der einzelnen Stoffe, auch in Gemischen mit mehr als 2 Komponenten.

Herr Reitz-Graz: I. Zum Begriff der Ringspannung: Das Ansteigen der Pulsationsfrequenz ebener, ausgeglichener Ringe ist eine notwendige Folge der Abnahme des Polygonwinkels  $2\alpha_n$  im Ring, entsprechend der Formel

$$\omega^2 = \frac{4f}{m} \cos^2 \alpha_n,$$

die für Ringe mit beliebiger Gliederzahl n gilt. Daß sie aber nicht so ansteigt wie die Rechnung erwarten läßt, zwingt zur Annahme, daß die Festigkeit der C-C-Bindung mit wachsender Ringgliederzahl abnimmt (während die der

Röntgen-Prüfung von Mo-Tonerdekontakten und  
von aktiver Tonerde.

Von Mo-Tonerdekontakten und von akt. Tonerde wurden Röntgen-  
aufnahmen nach Debye-Scherrer gemacht. Die Proben wurden zunächst im  
Anlieferungszustand aufgenommen. Dann wurden Aufnahmen nach Erhitzung  
auf Temperaturen um 800° gemacht.

Folgende Diagramme wurden beobachtet:

- 1)  $\mu$ -Tonerde Formel  $Al_2O_3$ . Ein kubisches Gitter, ähnlich wie  
Spinell ( $Mg Al_2O_4$ ), bekannt als die normale Form der aktiven Ton-  
erde. Bei Temperaturen von 900-1000° wandelt sich  $\mu$ -Tonerde mehr  
oder weniger schnell in Korund ( $\alpha$ -Tonerde) um.  $\mu$ -Tonerde wird im  
allgemeinen nur in so kleinen Kristalliten gefunden, dass die Li-  
nien des Röntgen-Diagramms verbreitert sind, ausserdem erscheinen  
nur die geradzahlig indigierten Linien intensiv.
- 2)  $\mu$ -Tonerde mit Zwischenlinien.  
Neben den geradzahlig  $\mu$ -Tonerdelinien treten andere schwächere  
Linien auf, die aber nicht den eigentlichen Spinelllinien entspre-  
chen. Dieses Diagramm wird nur bei höher erhitzten Mo-haltigen  
Tonerden beobachtet. Wenn auch die "Zwischenlinien" nicht den  
Spinelllinien entsprechen, so vermute ich trotzdem, dass sie vom  
 $\mu$ -Tonerdegitter selbst herrühren, ev. nach Einbau des Molybdäns.
- 3) Tonerde weiter verändert.  
Neben den alten  $\mu$ -Tonerdelinien treten so zahlreiche neue Linien  
auf, dass die  $\mu$ -Tonerdelinien nicht mehr das Bild beherrschen.  
Auch dieses Diagramm wird nur bei 800° erhitzten Mo-haltigen Ton-  
erden beobachtet.
- 4) Korund ( $\alpha-Al_2O_3$ ). Korund gibt ein ganz anderes Diagramm als die  
obengenannten Gitter. Charakteristisch ist auch, dass Korund sofort  
in scharfen Linien (Kristallite über  $10^{-5}$  cm) auftritt. Korund ist  
unter allen Umständen das stabilste Gitter.

- 1) Nach Literaturangaben enthält  $\mu$ -Tonerde noch eine geringe Menge  
Wasser, die zur Stabilisierung der Struktur offenbar notwendig  
ist (E. Kordes); E.B. wurde in Proben, die bei 900° bzw. 950° ge-  
glüht waren, noch 0,63 % bzw. 0,75 % Wasser gefunden.

Befunde.

Die angelieferten Mo-Tonerde-Kontakte und Tonerden (soweit diese vorher auf 400° erhitzt worden sind) zeigen alle das  $\mu$ -Tonerde-Diagramm mit einer Linienverbreiterung, die einer Kristallitgröße von ca.  $10^{-6}$  cm entspricht. 1) Zwischen den Proben bestehen Unterschiede in der Breite der Linien. In Betrieb gewesene Kontakte zeigen deutlich schärfere Linien, dass die Kristallite angewachsen sind. Die ungebrauchten Kontakte unter sich zeigen nur kleine Unterschiede ohne Zusammenhang mit der Aktivität.

Die Prüfung der erhitzten Mo-Tonerde-Kontakte und akt. Tonerden ergab deutliche und im wesentlichen reproduzierbare Unterschiede:

Aktive Tonerde gleich welcher Herkunft zeigt nach Erhitzen auf 800° oder 850° nur ein Schärfwerden der  $\mu$ -Tonerdelinien.

Die Mo-Tonerdekontakte lassen sich nach dem Erhitzungsbefund in vier Gruppen einteilen.

1) Nur Schärfwerden der Tonerdelinien.

Diesen Befund gibt nur Kontakt 7360, Charge 6, der als besonders gut bekannt ist.

2) Schärfere  $\mu$ -Tonerdelinien + Zwischenlinien.

Diesen Befund geben folgende Kontakte:

- 7360 Fass 803 - 882; Qualität C 2)
- 7935 Ch. 19 " D-C
- 7360 Fass 402-421; " D
- 7360 Ausbau K. 504 Of. 3, " D-C
- 7935 Ch. 19, Ausbau Of. 601 " D-C
- 7360 Faß 1283-1322 " D-R
- 7935 Fass 30-69 Qualität extrem schlecht,
- 7360 Fass 1282-1334 " D-R

Der Kontakt 7935 Fass 30-69 stellt eine Ausnahme dar, wahrscheinlich infolge anderweitiger Störungen, ist er doch der einzige, der in unbehandeltem Zustand durch Erscheinen von Fremdlinien (Verunreinigung) herausfällt (siehe Fußnote 2). Im übrigen befinden sich in dieser Gruppe die guten und mittelguten Kontakte und nur 2 schlechtere.

3) Tonerdelinien weiter verändert.

Diesen Befund geben die Kontakte:

- 7360 Faß 217-286 Qualität D
- 7360 Faß 287-331 " R
- 7360 Faß 1323-1334 " E
- 7360 Faß 1323-1334 Ausbau Ofen 308 Qualität R.

In dieser Gruppe befinden sich ausser einem mittelguten Kontakt nur die schlechten Kontakte.

1) Ein einziger Kontakt 7935 Faß 30-69 zeigt zwei Fremdlinien, die auf irgend eine Verunreinigung hinweisen.

2) Nach Beurteilung Dr. Donath: C: cyclisierend; D: deshydrierend; R: raffinierend.

4) Mo-Tonerde + Korund.

Korundlinien erscheinen nur in den Erhitzungsproben der Leunzer Kontakte 7911 und 5931 Me.

Mit einer Ausnahme erwiesen sich die Erhitzungsbefunde reproduzierbar. In Abhängigkeit von der Temperatur ergab sich, dass 725° und 765° noch bedeutend weniger Umwandlung bewirken, während zwischen 800° und 850° der Unterschied nicht gross ist.

Die oben erwähnte Ausnahme geschah, als der Ofen mit frischem Asbest isoliert war. In diesen Falle waren sämtliche Proben in Korund verwandelt, die Umwandlung bei 800°C war vermutlich unter der Einwirkung von aus dem Asbest entwickelten Dämpfen geschehen.

Zusammenfassung.

Die Röntgenuntersuchung von auf 800° erhitzten Mo-Tonerdekontakten ergab eine Einteilung in folgende 4 Gruppen:

- 1) keine Veränderung: Diesen Befund gibt nur ein als besonders gut bekannter Kontakt.
- 2) Zwischenlinien erscheinen: Diesen Befund geben die guten und mittelguten Kontakte.
- 3) weitergehende Veränderung: Diesen Befund geben die schlechten Kontakte und als Ausnahmefall ein mittelguter Kontakt.
- 4) Korundlinien erscheinen: Dieser Befund ist für die Leunzer Tonerden charakteristisch.

Es ergibt sich also, dass eine weitergehende Veränderung des Röntgendiagramms beim Erhitzen einen schlechten Kontakt anzeigt. Ändert sich das Diagramm nicht oder nur wenig, so wird der Kontakt im allgemeinen gut sein. Er könnte aber durch Störungen anderer Art (Verunreinigungen) verdorben sein.

Zusammen mit  
Dr. v. Fünzer.

gez. Schneider.

Hochdruckversuche  
Lu 1

Zurück an

Vorzimmer Dir. Dr. Pier

1. Juni 1944 No/Py.

Versuche mit einem neuen Sprengstoff in der  
Brabag, Magdeburg, am 1. Juni 1944.

*Platz*

Anwesend: u.a. Herr Dr. Würzner und mehrere andere Herren des  
Werkes Magdeburg,  
Herr Taage, Vorstandsmitglied der Brabag.  
Ein Vertreter vom OKW  
Vertreter von der Chemisch-Technischen Reichsanstalt,  
Berlin,  
Vertreter des Panzerwagenwerkes Braunschweig und der  
I.G. Wolfen,  
Dr. Konnermacher, I.G. Ludwigshafen (in Vertretung von  
Herrn Dr. Pier).

Es wurden Sprengstoffversuche von der Chemisch-Technischen Reichsanstalt mit einem neuartigen von der Brabag entwickelten Sprengstoff, der aus einem Gemisch von Butan und flüssigem Sauerstoff in einem porösen Material (Iporka) besteht, ausgeführt. Als Vergleichsprengstoff wurde Trinitrotoluol gewählt. Der neue Sprengstoff wird in der Weise hergestellt, dass kleine Würfel aus Iporka mit flüssigem Butan und nach Abdampfen eines Teils desselben mit flüssigem Sauerstoff getränkt werden und danach flüssiger Sauerstoff zum Auffüllen der Zwischenräume über die Würfel gegossen wird. Ein kg der fertigen Mischung besteht aus 10 g Iporka und 990 g eines stöchiometrischen Gemisches von Butan und flüssigem Sauerstoff (d.h. also etwa 216 g Butan und 774 g flüssiger Sauerstoff). Die Dichte des Sprengstoffes ist etwa 1. Der Sprengstoff ist empfindlicher als Trinitrotoluol. Er kann durch eine Zündschnur in Bleiacid zur Explosion gebracht werden und ist nicht beschuss-sicher. Das Hantieren mit ihm ist jedoch ungefährlich, da ein Fall aus einer Höhe von 5m ihn noch nicht zur Explosion bringt. Versuche in der Chemisch-Technischen Reichsanstalt mit den Fallkammern haben bisher noch zu keinem eindeutigen Resultat geführt. Hinsichtlich seiner Sprengwirkung haben frühere Versuche der Brabag gezeigt, dass der Erdauswurf bezogen auf gleiches Gewicht etwa doppelt so gross, bezogen auf gleiches Volumen etwa 1 1/2 mal so gross ist wie Trinitrotoluol. Bei den jetzigen Versuchen wurden 5,3 und 1 kg Sprengstoff zur Detonation gebracht und der Druck der Detonationswelle in bestimmten Abständen vom Detonationsherd an der Stärke der Durchbiegung von dünnen Bleiplatten gemessen. Von der I.G. Wolfen wurde ausserdem in grösserer Entfernung vom Detonationsherd ein schwingungsfähiges und automatisch registrierendes Druckgerät aufgestellt. Da die Eigenschwingung des Gerätes etwa auf die Eigenschwingung grösserer Gebäudekomplexe abgeglichen ist, lassen die Messungen mit diesem Gerät unmittelbar einen Schluss auf die zerstörende Wirkung eines Sprengstoffes auf Mauern, Häuserwände und dergl. zu. Bei oberflächlicher Betrachtung der Stärke der Durchbiegung der Bleiplattenmanometer zeigten sich keine grösseren Unterschiede zwischen dem neuen Sprengstoff und Trinitrotoluol (auf gleiches Gewicht bezogen). Die genaue Auswertung wird noch von der Chemisch-Technischen Reichsanstalt durchgeführt. Die Aus-



wertung der Aufnahmen mit dem Gerät der I.G. Wolfen steht ebenfalls noch aus.

Ausser dem Iporka-Material kommen als Träger für den neuen Sprengstoff noch andere poröse Materialien in Frage. Von der I.G. Lu wurde Herrn Dr. Würzner eine Probe Moltopren, einem Polymerisat aus Alkydalen und Isocyanaten zur Verfügung gestellt. Dr. Würzner versprach, das Material so bald wie möglich zu prüfen.

gez. Nonnenmacher

11

Prof. Dr.

Zentrum Dr. Dr. Müller

Über die Beständigkeit von Fluoriden gegenüber  
H<sub>2</sub>S und H<sub>2</sub>O im Hinblick auf ihre katalytische  
Wirkung.

Zusammenfassung.

In Ergänzung zu der Berechnung der Beständigkeit von Metallfluoriden gegenüber einer Reduktion durch H<sub>2</sub> unter Hydrierbedingungen <sup>1)</sup> wird ihre Beständigkeit gegenüber H<sub>2</sub>S und H<sub>2</sub>O berechnet. Während im allgemeinen diejenigen Fluoride, die durch H<sub>2</sub> nicht reduziert werden, auch gegenüber H<sub>2</sub>S und H<sub>2</sub>O in einer Konzentration, wie sie bei der Hydrierung auftreten, beständig sind (HF-Partialdruck im Gleichgewicht unter 10<sup>-3</sup> atm), weichen einige Fluoride von dieser Regel ab. So können KF und MnF<sub>2</sub> in Gegenwart von H<sub>2</sub>S HF abgeben, während sie das in Gegenwart von H<sub>2</sub> allein nicht tun. Ferner können AlF<sub>3</sub>, MnF<sub>3</sub>, VF<sub>3</sub> und MgF<sub>2</sub> in Gegenwart von H<sub>2</sub>O-Dampf (Vorhydrierung, Aromatisierung) unter Übergang in die entsprechenden Oxyde HF bilden. Insbesondere bei MgF<sub>2</sub> ist nach der Lage des Gleichgewichtes eine erwünschte langsame HF-Abgabe des Kontaktes zu erwarten.

276

1) Vgl. Ber. 18 3701 von Dr. Fromherz - Dr. v. Müffling.

Die Berechnung wurde im wesentlichen in der gleichen Weise durchgeführt wie die Berechnung der Reduktionsgleichgewichte der Fluoride durch Dr. Fromherz (Ber. 183701). Unter Zugrundelegung einer Temperatur von 450°C, eines H<sub>2</sub>S-Partialdruckes von 1 atm bzw. eines H<sub>2</sub>O-Dampf-Partialdruckes von 1-10 atm (wie bei Vorhydrierung und Aromatisierung) und schließlich des Wertes 3,0 für die konventionelle chemische Konstante sowohl von H<sub>2</sub>O als auch von H<sub>2</sub>S ergeben sich folgende Bedingungen aus den Gleichgewichten



wobei  $Q$  ein Äquivalent des betreffenden Metalls  $\text{Me}$  und  $B$  die Bildungswärme für ein Äquivalent der betreffenden Verbindung aus ihren Elementen bedeuten:

Die Fluoride sind beständig gegenüber H<sub>2</sub>S bzw. H<sub>2</sub>O (HF-Partialdruck im Gleichgewicht  $\approx 10^{-3}$  atm), wenn

$$Q - B_{\text{HF}} + B_{1/2 \text{H}_2\text{S}} - B_{\text{MeF}} - B_{1/2 \text{Me}_2\text{S}} \geq 84\,400 \text{ cal bzw.}$$

$$\begin{aligned} Q - B_{\text{HF}} + B_{1/2 \text{H}_2\text{O}} - B_{\text{MeF}} - B_{1/2 \text{Me}_2\text{O}} &\geq 59\,700 \text{ cal bei } 10 \text{ atm H}_2\text{O-} \\ &\text{Partialdruck} \\ &\geq 58\,000 \text{ cal bei } 1 \text{ atm H}_2\text{O-} \\ &\text{Partialdruck} \end{aligned}$$

ist, und sie sind unbeständig, d.h. sie können in die Sulfide bzw. Oxyde übergehen und hierbei HF abgeben, wenn die Differenzen der Bildungswärmen unter den angegebenen Grenzen liegen. Im letzteren Falle ist die HF-Abgabe umso langsamer, die zu erwartende Halbarkeit der Kontakte (wenn man postuliert, daß ihre Aktivität auf dieser HF-Abgabe beruht) also umso länger, je näher die Differenz an diesem Grenzwerte liegt.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt. Unterstrichen sind dabei diejenigen Zahlenwerte, nach denen eine HF-Abgabe des betr. Fluorides zu erwarten ist und zwar einmal unterstrichen, wenn eine HF-Abgabe auch in Gegenwart von H<sub>2</sub> allein nach den Berechnungen von Fromherz und v. Müffling schon möglich, doppelt unterstrichen, wenn in Gegenwart von H<sub>2</sub> allein eine solche dagegen nicht möglich ist. Die Ergebnisse sind in der Zusammenstellung diskutiert.

Metall (Wertigkeit)	Äquivalentbildungswärmen in kcal			Differenzen der Äqui- valentbildungswärmen	
	Fluorid ( $B_{MeF}$ )	Oxyd ( $B_{1/2 Me_2O}$ )	Sulfid ( $B_{1/2 Me_2S}$ )	Fluorid- $H_2S$ $B_{MeF} - B_{1/2 Me_2S}$	Fluorid- $H_2O$ $B_{MeF} - B_{1/2 Me_2O}$
Na	136,6	49,7	44,9	91,7	86,9
K	134,5	43,1	60,8	73,7	91,4
Li	145,6	71,1	--	--	74,5
Mg	132,2	73,0	41,1	91,1	59,2
Ca	145,1	75,9	56,7	88,4	69,2
Sr	144,5	70,4	56,6	87,9	74,1
Al	109,7	63,3	23,4	86,3	46,4
Ag	46,7	3,5	2,8	43,9	43,2
Cu II	70,9	19,3	5,8	65,1	51,6
Cu I	(80)	21,3	9,5	(70,5)	(58,7)
Zn	96,2	42,6	22	74,2	53,6
Cd	86,3	32,6	17,3	69,0	53,7
Pb II	78	26,1	11,4	66,6	51,9
Sr II	75	33,5	9,3	65,7	41,5
Ge IV	(95)	32,0	--	--	(63)
Sb III	72	27,2	5,7	66,3	4,8
V III	(95)	(50)	--	--	(45)
Cr III	77	45,5	--	--	31,5
Mn II	103	48,3	23,5	79,5	54,7
Fe II	88,8	33,1	--	76,9	55,7
Fe III	80,8	33,1	--	--	47,7
Co	80	(28)	(11)	(69)	(52)
Ni	78,8	29,2	10,2	68,6	49,6

gez. Reitz

2:8

2. April 1941 Rtz/N.

Theoretisches zur Bildung höherer Kohlenwasserstoffe aus  
Methan in Gegenwart v. Schwefel oder Schwefelverbindungen.

Zu dem Problem, Methan in Gegenwart von Schwefel oder irgendwelchen Schwefelverbindungen an Kontakten ev. bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserstoff in höhere, sei es gesättigte oder ungesättigte Paraffinkohlenwasserstoffe überzuführen, sollen im folgenden einige theoretische Unterlagen gegeben werden:

Nach der Lage der thermodynamischen Gleichgewichte führen alle Umsetzungen der Paraffinkohlenwasserstoffe für sich allein bei höherer Temperatur zu einer Aufspaltung in kleinere Moleküle und letzten Endes zu einer Disproportionierung in Methan+Kohlenstoff. In Gegenwart von genügend Wasserstoff entsteht Methan allein als der bei weitem energieärmste und damit stabilste Kohlenwasserstoff. In letzterem Falle ist die Umsetzungen nicht von einer Änderung der Molzahl begleitet, daher sind die betreffenden Gleichgewichte auch durch Anwendung hoher Drucke nicht zu Gunsten der höheren Kohlenwasserstoffe zu verschieben. Eine solche Verschiebung kann aber bei Anwesenheit eines Wasserstoff aufnehmenden Systems eintreten, wobei unter Umständen die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe energetisch günstiger liegt und 2. diese Bildung mit einer Verringerung der Molzahl verknüpft ist und daher durch Anwendung hoher Drucke begünstigt wird. Zur Prüfung der Frage, ob und wie weit Schwefelzusatz in irgendeiner Form (elementarer Schwefel,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{COS}$ ) diesen Forderungen genügt, ist die Kenntnis einer Reihe thermodynamischer Gleichgewichte erforderlich, deren Gleichgewichtskonstanten daher aus thermodynamischen Daten (Bildungswärmen der Verbindungen aus den Elementen und normalen Bildungsentropien) nach der Näherungsformel  $4,573 \log K_p = -Q_{298}/T + \Delta S$  berechnet wurden, soweit sie nicht der Literatur entnommen werden konnten. Dabei wurde berücksichtigt, daß man in der Praxis möglicherweise Wasserstoff zufahren müßte, sei es um die Reaktion wärmemäßig besser zu beherrschen, sei es, um Koksabscheidung und Kontaktabklingen zu vermeiden.

Zur Beurteilung sämtlicher thermodynamisch möglicher Umsetzungen, die in einem System  $x$  Mol  $\text{CH}_4 + y$  Mol S-Verbindung +  $z$  Mol  $\text{H}_2$  (S-Verbindung =  $\text{S}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CS}_2$  oder  $\text{COS}$ ;  $z$  evtl. = 0) zur Bildung höherer

ARVW

Theoretisches zur Bildung höherer Kohlenwasserstoffe aus  
Methan in Gegenwart v. Schwefel oder Schwefelverbindungen.

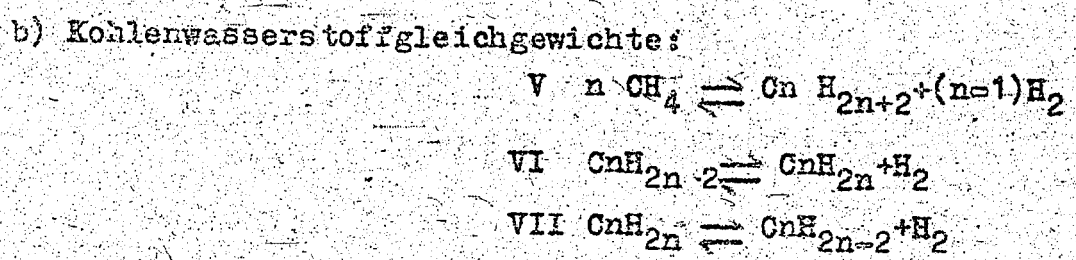
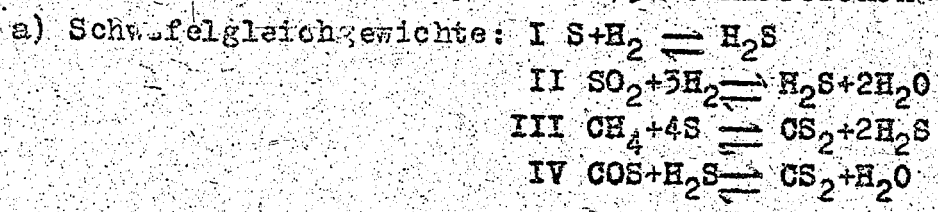
Zu dem Problem, Methan in Gegenwart von Schwefel oder irgendwelchen Schwefelverbindungen an Kontakten ev. bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserstoff in höhere, sei es gesättigte oder ungesättigte Paraffinkohlenwasserstoffe überzuführen, sollen im folgenden einige theoretische Unterlagen gegeben werden:

Nach der Lage der thermodynamischen Gleichgewichte führen alle Umsetzungen der Paraffinkohlenwasserstoffe für sich allein bei höherer Temperatur zu einer Aufspaltung in kleinere Moleküle und letzten Endes zu einer Disproportionierung in Methan+Kohlenstoff. In Gegenwart von genügend Wasserstoff entsteht Methan allein als der bei weitem energieärmste und damit stabilste Kohlenwasserstoff. In letzterem Falle ist die Umsetzungen nicht von einer Änderung der Molzahl begleitet, daher sind die betreffenden Gleichgewichte auch durch Anwendung hoher Drucke nicht zu Gunsten der höheren Kohlenwasserstoffe zu verschieben. Eine solche Verschiebung kann aber bei Anwesenheit eines Wasserstoff aufnehmenden Systems eintreten, wobei unter Umständen die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe energetisch günstiger liegt und 2. diese Bildung mit einer Verringerung der Molzahl verknüpft ist und daher durch Anwendung hoher Drucke begünstigt wird. Zur Prüfung der Frage, ob und wie weit Schwefelzusatz in irgendeiner Form (elementarer Schwefel,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{COS}$ ) diesen Forderungen genügt, ist die Kenntnis einer Reihe thermodynamischer Gleichgewichte erforderlich, deren Gleichgewichtskonstanten daher aus thermodynamischen Daten (Bildungswärmen der Verbindungen aus den Elementen und normalen Bildungsentropien) nach der Näherungsformel  $4,573 \log K_p = -Q_{298}^0/T + S$  berechnet wurden, soweit sie nicht der Literatur entnommen werden konnten. Dabei wurde berücksichtigt, daß man in der Praxis möglicherweise Wasserstoff zufahren müßte, sei es um die Reaktion wärmemäßig besser zu beherrschen, sei es, um Koksabscheidung und Kontaktabklängen zu vermeiden.

Zur Beurteilung sämtlicher thermodynamisch möglicher Umsetzungen, die in einem System  $x \text{ Mol CH}_4 + y \text{ Mol S-Verbindung} + z \text{ Mol H}_2$  (S-Verbindung =  $\text{S}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CS}_2$  oder  $\text{COS}$ ;  $z$  evtl. = 0) zur Bildung höherer

AB 106

Kohlenwasserstoffe führen können, ist die Kenntnis folgender Gleichgewichte in Abhängigkeit von der Temperatur in einem interessierenden Temperaturbereich von etwa 300 bis 750°C hinreichend.



Bei den Kohlenwasserstoffgleichgewichten interessiert vornehmlich der Fall  $n=2$ , da in den Gleichgewichten V-VII die Wärmetönung pro Mol  $\text{CH}_4$  bzw.  $\text{H}_2$  zunächst als in erster Näherung von  $n$  unabhängig angesehen werden kann. Bei einem System, das nach der Lage des Gleichgewichtes höhere Kohlenwasserstoffe aus Methan liefern könnte, würde es daher im wesentlichen eine Frage des Kontaktes sein, ob nur  $\text{C}_2\text{H}_6$  oder ein Gemisch höherer Paraffine entsteht.

Tabelle I:  
Gleichgewichtskonstanten (s.a. Kurvenblatt)

Nr. des Gleichgewichtes (s.o.o.)	Temperatur °C	log $K_p$	Literatur
I $\text{H}_2 + 1/8(\text{S}_8)$ $\text{H}_2 + 1/6(\text{S}_6)$	unter 460°	$\{ +503/T + 1,30$	Dr. Fromherz Ber. 13 7151
	460-750°	$\{ +225/T + 0,907$	
II	300-750	$-10 830/T - 3,00$	
III $3\text{H}_4 + 1/2(\text{S}_8)$	unter 460°	$\{ -10 410/T + 13,70$	
	460-750°	$\{ -11 530/T + 12,15$	
IV	300-750	$-1 885/T - 1,81$	
V $n=2$	300-750	$- 2910/T - 0,478$	G. R. Schultze Oel u. Kohle 12 (1936) 267 Z. angew. Ch. 49 (1936) 284
VI $n=2$	"	$- 5 750/T + 6,05$	
$n=3$	"	$- 5 360/T + 7,85$	
VII $n=2$	"	$- 3 440/T + 6,00$	

Tabelle II

Der Berechnung zugrundegelegte Thermodynamische Daten:

gasförmige Verbindung	Normalentropien S cal/grad	Bildungswärmen Q Kcal	Bemerkungen
S <sub>6</sub>	82,6	22,6	Festlegung der Vorzeichen:
S <sub>8</sub>	95,8	20,00	A + → B + C + ...
SO <sub>2</sub>	59,4	70,95	K <sub>p</sub> = B · C · ...
H <sub>2</sub> S	49,15	4,80	A · ...
CS <sub>2</sub>	56,84	29,05	4,574 log K <sub>p</sub> = ΔQ/T + ΔS
COS	60,5 (unsicher)	35,7	
H <sub>2</sub>	31,23	0	
H <sub>2</sub> O	45,10	57,95	
CH <sub>4</sub>	44,46	18,2	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	55,5	22,7	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	51,90	s. Bem.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + 29-32,9 Kcal
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	48,08	- 54,8	

Unter Verwendung von Tabelle I wurden die Konstanten für eine Reihe typischer zusammengesetzter Gleichgewichte berechnet und hieraus für die Gesamtdrucke 1 und 1000 atm und für die beiden Temperaturen 394 und 727°C die prozentualen Methanumsätze ermittelt unter der Annahme, daß man von einem der linken Seite des Gleichgewichtes entsprechenden stöchiometrischen Gemisch ausgehend die Einstellung des Gleichgewichtes realisieren könnte (s. Tabelle III). Die Rechnung ergibt folgendes:

- 1.) Umsetzung von Methan mit Schwefel: Die ausschließliche Bildung von höheren Paraffinkohlenwasserstoffen unter Reduktion des Schwefels zu H<sub>2</sub>S ist thermodynamisch nicht in wesentlichem Umfang zu erwarten, dagegen könnten unter extremen Bedingungen (1000 atm, 727°C) bei höherem Schwefelzusatz Olefine in merklicher Menge entstehen. Über die in einem solchen System aber leicht eintretende Bildung von CS<sub>2</sub> aus CH<sub>4</sub>+S s. Ber. v. Dr. Fromherz 13 715i.



Tabelle III.

Gleichgewichte zwischen Methan u. Schwefelverbindungen.

Gleichgewicht	727°C		394°C				
	K <sub>p</sub>	CH <sub>4</sub> -Umsatz bei 1 atm	100 atm	K <sub>p</sub>	CH <sub>4</sub> -Ums. bei 1 atm	K <sub>p</sub>	CH <sub>4</sub> -Ums. b. 100 atm
1. 2 CH <sub>4</sub> +S=C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +H <sub>2</sub> S	5,6·10 <sup>-8</sup>	0,2	10	1,6·10 <sup>-3</sup>	0,1	1,5·10 <sup>-4</sup>	1
2 CH <sub>4</sub> +2S=C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +2H <sub>2</sub> S	1,5·10 <sup>-2</sup>	6	40	1,5·10 <sup>-5</sup>	1	3,8·10 <sup>-7</sup>	2
2. 6CH <sub>4</sub> +SO <sub>2</sub> =3C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +H <sub>2</sub> S +2H <sub>2</sub> O	6,6·10 <sup>-3</sup>	25	50	6,2·10 <sup>-2</sup>	30	6,2·10 <sup>-2</sup>	60
2CH <sub>4</sub> +SO <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> S+H <sub>2</sub> S+ 2H <sub>2</sub> O	22,4	95	80	5,6·10 <sup>-3</sup>	75	5,6·10 <sup>-3</sup>	30
● CH <sub>4</sub> +SO <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + H <sub>2</sub> S+2H <sub>2</sub> O	3,1·10 <sup>4</sup>	90	95	3·10 <sup>8</sup>	100	3·10 <sup>8</sup>	1000
3. 3CH <sub>4</sub> +CS <sub>2</sub> =2C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +2H <sub>2</sub> S	5,4·10 <sup>-5</sup>	10	10	2,2·10 <sup>-8</sup>	1	2,2·10 <sup>-8</sup>	1
CH <sub>4</sub> +CS <sub>2</sub> +3H <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +2H <sub>2</sub> S	3,3	3	85	2,3·10 <sup>5</sup>	60	1,9·10 <sup>5</sup>	99
4. 3CH <sub>4</sub> +COS=2C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> S +H <sub>2</sub> O	10 <sup>-8</sup>	1	1	5·10 <sup>-3</sup>	0	4,2	0
CH <sub>4</sub> +COS+3H <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +H <sub>2</sub> S +H <sub>2</sub> O	6,7·10 <sup>-4</sup>	0	5	5,2	3	4,5·10 <sup>-13</sup>	70

2.) Umsetzung von Methan mit Schwefeldioxyd: Die Erzeugung höherer Paraffine wäre wegen der Verringerung der Molzahl bei der betrachteten Reaktion insbesondere bei höherem Druck thermodynamisch möglich. Bei Gegenwart von etwas Wasserstoff liegt das thermodynamische Gleichgewicht bei allen untersuchten Bedingungen praktisch vollständig auf der Seite der höheren Kohlenwasserstoffe. Auch die Bildung stark ungesättigter Kohlenwasserstoffe ist thermodynamisch möglich und zwar wegen der bei ihr eintretenden Erhöhung der Molzahl bevorzugt bei niedrigen Drücken. Die Gleichgewichte unter Beteiligung von SO<sub>2</sub> sind relativ wenig temperaturabhängig, sodaß man bei der Wahl der Versuchstemperaturen nicht durch thermodynamische Gesichtspunkte beschränkt wäre. Mit steigender Temp. verschieben sich die Paraffingleichgew. etwas in Richtung zum Methan, das Ungesättigtengleichgewicht <sup>etwas</sup> in Richtung Acetylen.

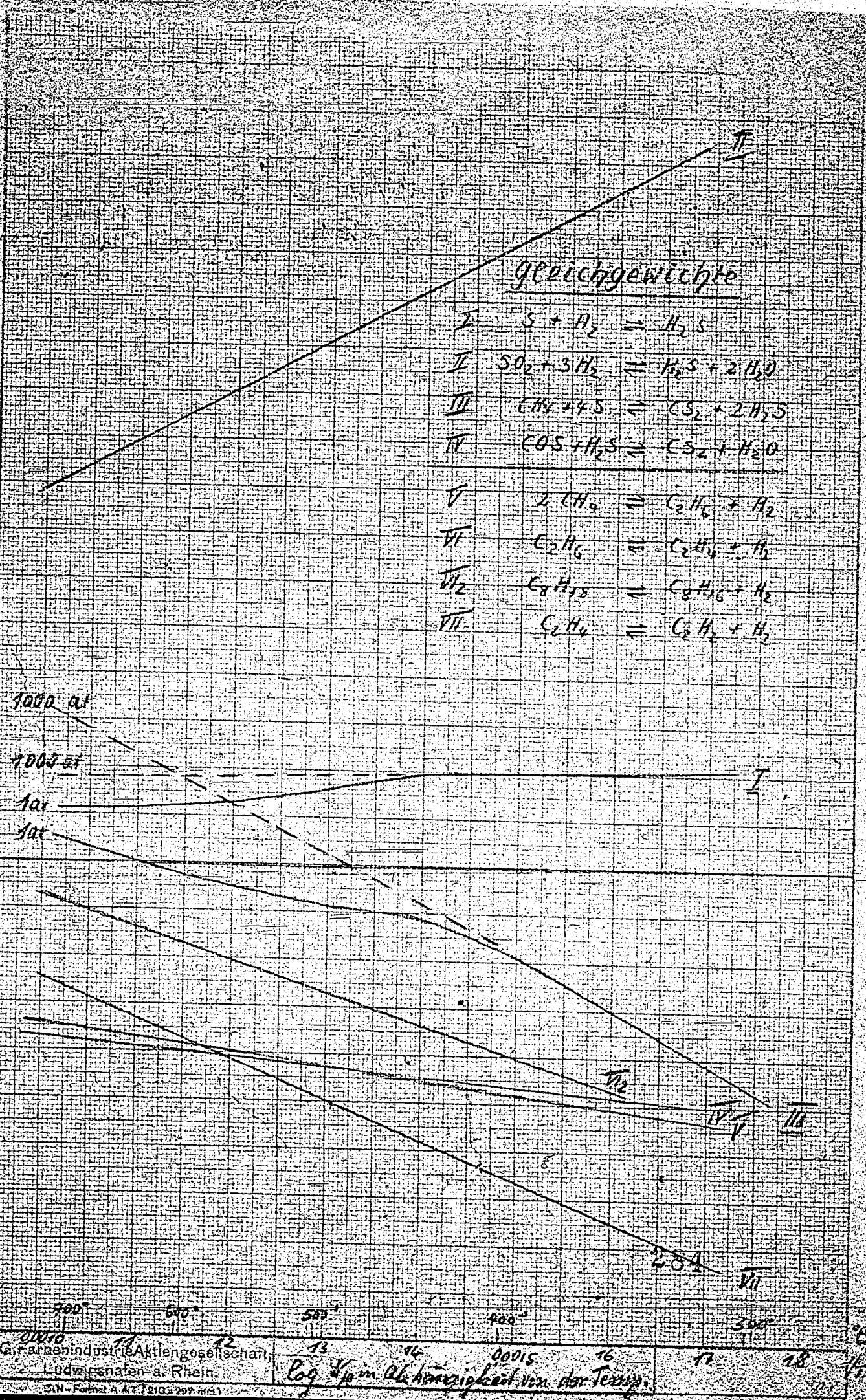
3.) Umsetzung von Methan mit Schwefelkohlenstoff: Bei der angenommenen Äthylenbildung in Abwesenheit von H<sub>2</sub> liegt das Gleichgewicht ganz auf der Seite des Methans. In Gegenwart von Wasserstoff ist eine Äthanbil-

dung insbesondere bei tieferer Temperatur und höherem Druck thermodynamisch möglich.

4.) Umsetzung von Methan mit Kohlenoxysulfid: Die Verhältnisse liegen hier qualitativ ähnlich, nur quantitativ wesentlich ungünstiger als bei Verwendung von  $CS_2$ .

gez-Reitz.

+15  
+14  
+13  
+12  
+11  
+10  
+9  
+8  
+7  
+6  
+5  
+4  
+3  
+2  
+1  
0  
-1  
-2  
-3  
-4  
-5  
-6  
-7  
-8  
-9  
-10



Gleichgewichte

- I  $S + H_2 = H_2S$
- II  $SO_2 + 3H_2 = H_2S + 2H_2O$
- III  $CH_4 + 4S = CS_2 + 2H_2S$
- IV  $COS + H_2S = CS_2 + H_2O$
- V  $2CH_2 = C_2H_6 + H_2$
- VI  $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$
- VII  $C_8H_{18} = C_8H_{16} + H_2$
- VIII  $C_2H_4 = C_2H_2 + H_2$

1000 at  
100 at  
1 at  
1 at

Phos etc

(13)

Mit dem Problem der Rückzündung  
in Großgleichrichtern zusammenhängende Unter-  
suchungen an Anodenmaterial, Verschmutzungen  
der Gleichrichter und Niederschlägen bei dem  
Nachglühprozeß.

Die uns von Ihnen zuerst überlassenen Proben von Anodenmaterialien verschiedener Herkunft wurden von uns genauestens auf Aschegehalt, -Zusammensetzung, Alkalität und Struktur untersucht. Wir geben Ihnen in der nachfolgenden Tabelle I einen Überblick über diese Untersuchungsergebnisse. Als charakteristisch ergibt sich aus dieser Übersicht neben dem Aschegehalt vor allem die Bestimmung der Alkalität, womit sich zeigt, daß Sie mit Ihrer Prüfungsmethode durchaus auf dem richtigen Weg waren, nur daß die oberflächliche Prüfung nicht eindeutig ist. Hiernach war also zu erwarten, daß das Material von Schunk & Ebe sich ungünstig verhalten würde, wie sich dies auch in der Zwischenzeit gezeigt hat.

Die nächsten Proben an geglühtem und nicht-geglühtem Material gleicher Herkunft, die Sie uns auf unsere Bitte zukommen liessen, wurden nun in gleicher Weise untersucht. Da nach Ihren Erfahrungen das geglühte Material wesentlich seltener zu Rückzündungen Anlaß gibt, konnte von dieser Untersuchung nun ein eindeutiger Hinweis erwartet werden, welche Faktoren für die Eignung des Materials bestimmend sind. Auch hier konnte kein Unterschied in der Struktur festgestellt werden und nur relativ geringe Unterschiede in der Zusammensetzung der anorganischen Bestandteile. Dagegen nimmt der Gehalt an anorganischen Bestandteilen sowie die Alkalität beträchtlich ab. Die Untersuchungsergebnisse dieser beiden Proben sind in der nachfolgenden Tabelle II einander gegenübergestellt.

Der Glühvorgang hat also eine Verminderung der anorganischen Bestandteile zur Folge, die in der Hauptsache als Metalle und Oxyde vorliegen. Damit tritt dann zwangsläufig auch eine Verringerung der Alkalität ein. Dieser Befund entspricht den Untersuchungen von A. Gatterer (Spectrochim. Acta 2. 49-70. 1941) über die Reinigung der Kohle für spektralanalytische Zwecke. A. Gatterer erhält Kohlen großer Härte und großen Reinheitsgrades durch Glühen der Stäbchen (5-6 mm Ø, 150-200 mm lang) mittels elektrischen Stroms auf über 2000° (unter einem gleichmäßigen Strom gereinigter Luft) (Zeitdauer des Glühvorgangs 10-60 sec). Die flüchtigen Elemente sind in der sich bildenden Flamme spektroskopisch nachweisbar.

Hiermit in Übereinstimmung steht der Befund, den die Untersuchung der beiden Proben von Absonderungen aus dem Glühofen ergeben hat. Die erste dieser Proben konnte der geringen Menge wegen nur weniger eingehend untersucht werden. Sie enthielt einige sehr kleine weiße Teilchen, die sich mit Flußsäure und Schwefelsäure quantitativ verflüchtigen lassen und daher als Kieselsäure anzusprechen sind. In der zweiten Probe konnten auf Grund

WOW

einer spektralanalytischen Vorbestimmung folgende Anteile bestimmt werden:

SiO <sub>2</sub>	17,7 %
Fe	41,7 %
Al	8,7 %
Ca	18,5 %
S (gesamt)	12,9 %
C	2,0 %

Interessant ist bei diesem Befund die Anwesenheit einer nicht unbeträchtlichen Menge Schwefel. Dieser Schwefel liegt höchstwahrscheinlich hauptsächlich sulfidisch vor.

Weitere Aufschlüsse über die Ursachen der Rückzündungen wurden von den Untersuchungen der Schmutzproben aus den Gleichrichtern nach den Formierungen erwartet. Diese Untersuchungen bereiteten große Schwierigkeiten und erweisen sich als sehr zeitraubend, da die Proben mit größeren Mengen metallischen Quecksilbers zum Teil sehr innig vermischt sind. Sie lassen sich von diesem nur durch eine sehr langsame Destillation im Hochvakuum trennen. Die Temperatur darf bei der Destillation nur um 5° C in der Stunde gesteigert werden, da sonst die feinverteilten Rückstände fast quantitativ ins Vorlagegefäß mitgerissen werden. Wird die Destillation in der angegebenen Weise sorgfältig durchgeführt, so treten bei 120° C geringe Mengen Wasser auf. Bis etwa 180° C finden sich dann Spuren eines Öls. Zwischen 220 und 250° geht dann ein kleiner Teil metallischen Quecksilbers über, während der Hauptteil des Quecksilbers erst über 350° abdestilliert. Ab 430° läßt sich dann spektroskopisch im Rückstand selbst kein Quecksilber mehr nachweisen. Das abdestillierte Quecksilber war frei von Schmutz.

Das metallische Quecksilber scheint in den Ofenrückständen in zweierlei Verteilungszuständen vorzuliegen. Und zwar einmal in einem sehr feinen Verteilungszustand, nämlich der Anteil der bei 220-250° C übergeht, und zum anderen die in den Rückständen flüssig vorhandenen Quecksilbermengen, die den Hauptbestandteil des Quecksilbers ausmachen.

Das bei der Destillation auftretende Wasser wird wohl kaum in den Ofenrückständen ursprünglich vorhanden sein; es ist wahrscheinlich bei der Probenahme aus der Luft adsorbiert worden, was bei dem ausserordentlich feinen Verteilungsgrad der Ofenrückstände verständlich wäre.

Das bei der Destillation übergehende Öl konnte nicht erfasst werden, da es schätzungsweise höchstens nur 0,01 % des Rückstandes beträgt.

Die nachfolgende Tabelle III gibt einen Überblick über den analytischen Befund aller 5 uns bisher gelieferten Proben.

Die Menge des Schmutzes kann nicht als reell angenommen werden, da nicht sicher ist, daß aller bei der jeweiligen Formierung entstandener Schmutz bei dem Zusammenfegen quantitativ hat erfaßt werden können. Dem Unterschied der Menge bei den Proben IV und V nach der ersten und der zweiten Formierung müßte durch Wiederholung solcher paarweisen Untersuchungen nachgegangen werden. Die ersten 3 Proben zeigen nur geringe Unterschiede. Der hohe Eisengehalt läßt darauf schließen, daß die Schmutzabsonderung nicht aus den Anoden stammt, sondern im Wesentlichen von den Eisenbehältern. Man kann sich das so vorstellen, daß an der Eisenwand von dem Reinigungsvorgang her ein feiner Eisenstaub haften bleibt, der bei der Formierung durch den Hg-Jonen-Hagel losgelöst und am Boden zusammengetragen wird. Damit würde sich auch die teilweise so innige Vermengung an Eisen in feinstverteilter Weise mit Quecksilber erklären. Allerdings wird möglicherweise ein Teil des Schmutzes auch aus den Anoden stammen. Hierüber kann auf Grund der vorliegenden Untersuchungen mit Sicherheit noch nichts gesagt werden. Von besonderem Interesse ist der Vergleich der Proben IV und V, bei denen es sich um Proben nach der 1. und 2. Formierung des gleichen Gleichrichters handelt. Die Analyse dieser Proben weicht etwas von der der vorausgehenden (I - III) ab, was darauf schließen lassen würde, daß hier ein etwas anderes Anodenmaterial verwendet wurde. Aus diesem müßte der relativ hohe Gehalt an Kohlenstoff (25 %) bei der ersten Formierung stammen, während es sich bei der 2. Formierung wieder in der Hauptsache um Staub an der Gefäßwand handeln würde. Ob das Siliciumoxyd seinerseits aus den Anoden stammt oder aus dem Silicium- und manganhaltigen Stahlkies, mit dem die Gefäßwand abgestrahlt wird, muß noch durch eine nähere Untersuchung des Stahlkieses festgestellt werden.

Im Ganzen ergibt sich demnach auf Grund der bisher durchgeführten Untersuchungen folgendes Bild: Der Glühvorgang führt zu einer Verminderung der anorganischen Bestandteile und der Alkalität des Anodenmaterials. Hierin liegt der Grund für die Verbesserung, die das Anodenmaterial durch den Nach-Glühprozeß erfährt. Bei der Formierung findet nochmals eine Verdampfung bzw. Diffusion äußerst geringer Mengen anorganischer Bestandteile aus dem Anodenmaterial statt. Dieser Vorgang kann jedoch für die Qualität des Anodenmaterials nur von untergeordneter Bedeutung sein, da die gesamte Menge des bei einer Formierung anfallenden Schmutzes, der meist nur zum kleinsten Teil aus den Anoden stammt, weit weniger als 1/10000 bezogen auf das Anodenmaterial ausmacht, also weniger als 10 % der in dem Anodenmaterial enthaltenen anorganischen Bestandteile.

Es muß hiernach die schon früher geäußerte Vermutung als durch diese Untersuchungen wahrscheinlich gemacht angesehen werden, daß nicht so sehr das Vorhandensein anorganischer Bestandteile überhaupt als Metalloxyden - insbesondere solche der Erdalkaliden - , die thermisch zur Elektronenemission angeregt werden, den Anlaß zu den Rückzündungen geben. Mit der Verminderung der anorganischen Bestandteile überhaupt, wie sie durch den Nach-Glühprozeß erreicht wird, verringert dann naturgemäß auch die  
sich

Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins von Metalloxyden an der Oberfläche der Anoden und damit die der Rückzündung.

Diese Auffassung auf Grund der bisherigen Untersuchungen kann jedoch nur als erster Hinweis betrachtet werden, den es durch Fortführung der genauen Untersuchungen noch im einzelnen zu bestätigen oder zu erweitern gilt. In diesem Zusammenhang schlagen wir zur weiteren Prüfung des Problems folgende Untersuchungen vor:

1. Bei noch einigen weiteren Chargen, die dem Nach-Glüh-Prozess unterworfen werden, Untersuchung des Anodenmaterials vor und nach dem Glühen sowie der hierbei gegebenenfalls auftretenden Ausscheidungen.
2. Die Schmutzabsonderung in den Gleichrichtern sollte laufend untersucht werden, um einmal festzustellen, ob reproduzierbare Unterschiede vorhanden sind, die von der Herkunft und der Vorbehandlung des Anodenmaterials abhängen und zum anderen zu prüfen, inwieweit sich die Art der Ausscheidung mit der Aufeinanderfolge der Formierungen ändert. Sollten sich die weiter oben angeführten Andeutungen in dieser Richtung als stichhaltig erweisen, wäre es gut, wenn in ein oder zwei Fällen noch eine dritte evtl. vierte Formierung vorgenommen werden könnte.

Was die Inangriffnahme des Problems von der Seite des Ausgangsmaterials für die Anodenherstellung betrifft, so haben wir inzwischen der Firma Schunk & Ebe verabredungsgemäß ein unseren Erfahrungen nach für diesen Zweck besonders geeignetes Bindemittel geliefert, sowie ca. 50 kg eines Koks mit ca. 0,1 - 0,2 % Asche. Unsere Versuche, einen extrem aschearmen Koks herzustellen, sind noch im Gang. Es scheint jedoch fraglich, ob man überhaupt durch Herstellung eines extrem aschearmen Ausgangsmaterials zu erheblich ascheärmeren Anoden gelangen wird, da die Arbeitsgänge der Mahlung und Graphitierung wieder einen gewissen Prozentsatz hineinbringen werden. Auf den Wegen, die wir anwenden wollen, um ein extrem aschearmes Material herzustellen, können wir zudem nur bestenfalls 30 - 50 kg erzeugen. Es sollte deshalb nochmals nachgeprüft werden, ob es nicht eher durchführbar ist, zu einer für die Ausrüstung von zwei Großgleichrichtern ausreichenden Charge ascheärmsten Materials auf der Basis von Ruß zu gelangen. Da es sich zunächst nur um einen grundsätzlichen Versuch handelt, dürften die relativ hohen Kosten keine Rolle spielen (falls es überhaupt möglich ist, zur Zeit eine entsprechende Menge Ruß zu bekommen).

In Anbetracht dieser Schwierigkeiten scheint nach allem, was wir bisher feststellen konnten, das noch der aussichtsreichste Weg zu sein, um zu einem Anodenmaterial zu gelangen, das ein Minimum an anorganischen Bestandteilen enthält. Hier wären nun Versuche zweckmäßig, die die Wirkung des Ausglühprozesses hinsichtlich Temperaturhöhe und Zeitdauer klären - und zwar einmal hinsichtlich der Änderung des Gehaltes an anorganischen Bestandteilen und zum anderen hinsichtlich des Verhaltens im Gleichrichter (Rückzündung).

gez. v. Hartmann

gez. Wittmann

Tabelle I

Untersuchungen verschiedener Anodenmaterialien

Probe Nr.	1	2	3	4
Herkunft	Konradi	Konradi	Schunk & Ebe	Siemens-Plania
Vorbehandlung	18 <sup>h</sup> bei 1500° in Vakuum geglüht	nicht vorbehandelt	nicht vorbehandelt	nicht vorbehandelt
Alkalität (gr H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /kg)	0,88	1,92	3,82	3,87
Anorg. Bestandteile spektrograph. ermittelt:				
Fe	< 0,01 > 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Si	< 0,01 > 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Cu	< 0,001	< 0,0001	< 0,001	< 0,001
Ti	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,0001
V	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Ca	< 0,01 > 0,001	< 0,001	-	< 0,001
Mg	< 0,001	~ 0,01	~ 0,01	< 0,001
Al	-	~ 0,005	< 0,001	~ 0,01
		-	~ 0,001	~ 0,005
Techn. Befund: (laut Mitteilung)				
Alkalität (oberflächlich m. Phenolphthaleinpapier)	nicht alkalisch	stark alkalisch	nicht alkalisch	stark alkalisch
Verhalten im Gleichrichter	gut	nicht günstig	schlecht	nicht günstig

22  
23  
24



Tabelle II

Untersuchung eines Anodenmaterials  
vor und nach dem Glühprozess

Probe Nr.	I	II
Vorbehandlung	geglüht	ungeglüht
Alkalität	1,6	3,2
Aschegehalt %	0,15	0,48
Aschezusammensetzung (spektralanalytisch)		
Hauptmenge	Al, Si, Ca	Ca, Fe
geringere Mengen	Fe, Ni, Mn, Ti	Si, Ni, Cu, Ti, Al
< 1 %	V, Cu	V, Mn
< 0,1 %	Pb, Mo	-
< 0,01 %	Cu, Zn, Ag	Cu, Pb, Mo
< 0,001 %	B	B, Zn
ferner	Ba, Mg, Na, K	Ba, Mg, K, Na

Tabelle III

Untersuchungen der Schmutzabsonderungen  
im Gleichrichter

Probe Nr.	I	II	III	IV	V
Bezeichnung:	nicht bezeichnet	810282	43047 1. Formierung 24.11.41	43045 1. Formierung	43045 2. Formierung
Gesamtmenge g	22,8	23,5	24,3	-	-
g Festes (Hg-freier Dest. Rückst.)	1,6	1,7	2,5	0,5	1,9
<u>Untersuchung des Festen</u> Spektroskopischer Befund:					
Hauptmenge	nicht	Fe, SiO <sub>2</sub>	Fe, SiO <sub>2</sub>	-	-
geringere Mengen	untersucht	Cr, Mg, Al, Pb, Cu, Ag Sn, Ni			
Spuren		Zn, Cd, Ca, Mg			
Analyse (chemische)					
% Fe	74,0	71,0	70,4	38,38	62,74
% SiO <sub>2</sub>	9,0	2,9	7,5	15,52	12,24
% S	0,07	-	0,5	0,79	0,84
% Mn	-	-	-	0,20	0,30
% Gesamt-Kohlenstoff	2,04	2,93	} kein C	25,2	2,22
% Freier "	-	2,29		-	-
% Carbide "	-	0,46		-	-
% Co <sub>2</sub> "	-	0,18		-	-

231

Büro  
Dir. Dr. Pies

Literaturangaben über Arsen und dessen Verbindungen.

Arsen ist in der Mineralwelt sowie im pflanzlichen und tierischen Organismus sehr verbreitet. Es findet sich in fast jedem Kohlenbogenspektrum. Die wichtigsten Arsenminerale sind:

Gediegen	Scherbenkobalt
$As_2O_3$	Arsenikblüte, Claudetit
$As_2S_2$	Realgar
$As_2S_3$	Auripigment
Fe AsS	Arsenklas
$As_3As_3$	helles Rotgültigerz
Gemische von Sulfoarseniten u. -antimoniten von Cu, Hg, Fe, Zn	Fahlerz

Arsenide von Fe, Ni, Co, Pt der Formel  $MeS_2$

Arsen bildet zwei monotrope Modifikationen:

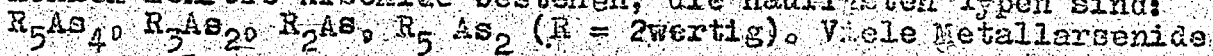
1. grau, metallisch, hexagonal (Dichte 5,73)
2. gelb, nicht metallisch, regulär (Dichte 1,97)

Die gelbe Form ist instabil; sie bildet sich aus der metallischen nur über die Dampfform bei raschem Abkühlen. Das braune und das saftschwarze Arsen sind verschiedene Verteilungsformen dieser beiden Modifikationen. Arsen siedet bei  $616^\circ$  und schmilzt unter  $800^\circ$ . Es verdampft immer beim Erhitzen. Der Arsendampf besteht bei

	$670^\circ$	$860^\circ$	$1325^\circ$	$1437^\circ$	$1725^\circ$
aus	4	3,93	3,70	2,52	2,1

Kolloidales Arsen erhält man durch Zerstäuben von Arsen unter Isobutylalkohol im Hochspannungslichtbogen. Es ist wenig haltbar.

Arsen vereinigt sich mit Metallen zu spröden Legierungen. Die Metallverbindungen des Arsens ähneln in Bildungsweise und Verhalten den Phosphormetallen. Sie kommen zum Teil in der Natur vor. Man erhält sie durch Zusammenschmelzen der Elemente unter Wärmeentwicklung oder durch Reduktion der entsprechenden Arsenate im elektr. Ofen mit Kohlenstoff oder durch Reduktion von  $As_2O_3$  mit C in Gegenwart des Metalls. Mit Zn und Pb vereinigt sich  $As_2$ -Dampf, wenn er im  $H_2$ -Strom über das erhitzte Metall geleitet wird. Von einem Metall können mehrere Arsenide bestehen; die häufigsten Typen sind:



zeigen metallähnliche Eigenschaften und zwar um so mehr, je edler das Metall ist. Dann ist auch die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien grösser. Die Arsenide der Erdalkalien werden schon von Wasser unter Entwicklung von  $AsH_3$  zersetzt. In Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, 1908, sind folgende Arsenide aufgezählt:

Mn As<sub>2</sub>, W As<sub>2</sub>, As<sub>2</sub> Se<sub>6</sub>, Al-Arsenid, Be-Arsenid, Mg-Arsenid, Cu<sub>3</sub> As<sub>2</sub>, Sr<sub>3</sub> As<sub>2</sub>, Ba<sub>3</sub> As<sub>2</sub>, Na und K legieren sich in verschiedenen Verhältnissen mit  $\frac{1}{3}$  As,  $\frac{1}{3}$  Na<sub>3</sub>As,  $\frac{1}{3}$  K<sub>3</sub>As,  $\frac{1}{3}$  Li<sub>3</sub>As,  $\frac{1}{5}$  As<sub>2</sub>Cu<sub>5</sub>,  $\frac{1}{3}$  As<sub>2</sub>Cd<sub>3</sub>,  $\frac{1}{3}$  As<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>.

Die Verbindungen mit Zn, Sn, Pb, Cu, Cd und Ag werden auch durch hohen Druck auf ein Gemisch der gepulverten Bestandteile erhalten. Wasserstoff verbindet sich nicht direkt mit Arsen; es ist im Wasserstoffstrom flüchtig.

Bei der Oxydation an der Luft entsteht auch unter Wasser As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sauerstoffreies Wasser ist unwirksam. Verdünnte Lösung von NaOH und KOH greift As leicht an. Beim Schmelzen mit Alkalihydroxyden entsteht Arsenalkaliverbindung und Alkaliarsenit.

Mit SO<sub>2</sub> entsteht Arsensulfid und As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Arsen und Chlor vereinigen sich zu AsCl<sub>3</sub>; analog verläuft die Reaktion mit Br, J und F. HF und HCl greifen Arsen nicht an; HBr und HI reagieren leichter. Durch HNO<sub>3</sub> wird Arsen zu Arsensäure oxydiert. Kochende konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oxydiert zu As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und SO<sub>2</sub>. Flüs. NH<sub>3</sub> greift As nicht an.

In seinen Verbindungen zeigt As die grösste Ähnlichkeit mit dem Phosphor. In seinen physik. Eigenschaften steht es zwischen Phosphor und Antimon. Es ist isomorph mit Phosphor und Antimon. Arsen kommt ausschliesslich 3- und 5-wertig vor; es ist vorwiegend elektronegativer und nur in Ausnahmefällen metallisch wie im Arsensulfat.

Die wichtigsten Arsenwasserstoffverbindungen sind AsH<sub>3</sub>, fester Arsenwasserstoff, der durch Zersetzen von Arsenkalium mit Wasser erhalten wird und AsH<sub>3</sub>, Arsin, gasförmig (Siedepunkt -55°, Schmelzpunkt -119°), der sehr giftig ist und durch Reduktion von Arsen mit Wasserstoff (aus Zn + HCl) hergestellt wird. AsH<sub>3</sub> ist brennbar (Bildung von As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O) und zersetzt sich leicht bei hoher Temperatur in As und Wasserstoff. Dabei ist die Beschaffenheit der Wand massgebend, rauhe Körper begünstigen den Zerfall. AsH<sub>3</sub> gibt an erhitzte Metalle wie K oder Sn alles As ab. AsH<sub>3</sub> reagiert mit anderen Elementen, z.B. Halogenen unter Abgabe von H<sub>2</sub>. Es ist ein kräftiges Reduktionsmittel; es bildet dabei arsenige Säure; bei Cu bildet sich jedoch sofort Arsenid. Bei der hydrolytischen Zersetzung von Na<sub>2</sub>As entstehen neben AsH<sub>3</sub> auch AsH und AsH<sub>2</sub>.

Auf der Eigenschaft aller Arsenverbindungen durch naszierenden Wasserstoff in saurerer Lösung zu AsH<sub>3</sub> reduziert zu werden, beruht ein empfindlicher Nachweis des Arsens. Beim Durchleiten des so erhaltenen AsH<sub>3</sub> im Wasserstoffstrom durch eine glühende Röhre entsteht ein Arsenspiegel (Marsh'sche Probe). Aber auch in alkalischer Lösung werden As, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> zu AsH<sub>3</sub> reduziert. Eisen-

arsenide werden durch Säuren in Gegenwart von überschüssigem Eisen infolge der Bildung von naszierendem Wasserstoff zu gasförmigem und festem Arsenwasserstoff reduziert. Mit AgNO<sub>3</sub> gibt AsH<sub>3</sub> zunächst ein gelbes Doppelsalz As Ag<sub>2</sub>·3AgNO<sub>3</sub>, das mit Wasser in As(OH)<sub>3</sub> und Ag zerfällt. (Nachweis von AsH<sub>3</sub>).

Von den Halogenverbindungen sind die dreiwertigen beständiger als die fünfwertigen; das Pentafluorid lässt sich zwar noch herstellen, aber mit dem grossen Jodatome gelingt es nur schwer oder gar nicht, die Pentaverbindung zu bekommen. Die Herstellung geschieht aus den Elementen. As F<sub>5</sub> ist gasförmig. Alle Halogenide werden durch Wasser hydrolysiert. Die Halogenide, vor allen Dingen die Pentahalogenide, spalten leicht das Halogen ab.

Von den Sauerstoffverbindungen des Arsens sind besonders Arsen-  
trioxyd, Arsenik,  $As_2O_3$  und Arsenpentoxyd,  $As_2O_5$  zu erwähnen.  
 $As_2O_3$  entsteht bei der Oxydation von Arsen oder seiner Verbin-  
dungen. Es tritt in zwei Modifikationen auf: rhombisch und monoklin.  
Zwischen beiden gibt es keine bestimmten Umwandlungspunkte. Ausser-  
dem kann es amorph oder glasig vorkommen. Es ist beständig gegen  
Sauerstoff und wird nicht weiter zu  $As_2O_5$  oxydiert. Von Wasserstoff,  
Kohlenstoff und Kohlenoxyd wird es bei höherer Temperatur zu Arsen  
reduziert. Andererseits ist  $As_2O_3$  ein Reduktionsmittel und führt die  
Salze edlerer Metalle (Hg, Ag) in die freien Metalle über.  $As_2O_3$   
besitzt eine starke Neigung mit schleimigen Schwermetallhydroxyden,  
besonders  $Fe(OH)_3$  Adsorptionsverbindungen einzugehen, wobei die  
Vereinigung nur durch Oberflächenkräfte zustande kommt.  $As_2O_3$  ist  
in Wasser löslich; es ist das Anhydrid der arsenigen Säure  $H_3AsO_3$ .  
Zn, Cd und Sn reduzieren aus der wässerigen Lösung langsam As;  
Cu reagiert nicht in Lösung. Die arsenige Säure ist eine schwache  
Säure. Die Arsenite der Alkalien sind in Wasser löslich, die der  
anderen Metalle unlöslich, jedoch löslich in Säuren. Beim Erhitzen  
zerfallen die Arsenite in Arsenat und  $As_2S_3$  fällt aus den sauren  
Lösungen gelbes  $As_2S_3$ , das in Säuren unlöslich ist, durch  $HNO_3$  zu  
Arsensäure oxydiert wird, sich leicht in  $NH_3$  zu Sulfoarsenit löst  
und durch  $H_2O_2$  zu Arsenat und Sulfat oxydiert wird.  $AgNO_3$  gibt mit  
Arsenit eine weiße Fällung von Silberorthoarsenit im Gegensatz zu  
Arsensäure. Arsenit wird durch Jodlösung oxydiert und ist auf  
diese Weise jodometrisch bestimmbar.  $SnCl_2$  und  $NaH_2PO_2$  reduzieren  
 $As_2O_3$  zu As.

$As_2O_5$  wird sich nicht aus As und  $O_2$  erhalten. Es wird durch Ent-  
wässern der Arsensäure  $H_3AsO_4$ , deren Anhydrid es ist, hergestellt.  
Beim Vergasen dissoziiert es in  $As_2O_3$  und  $O_2$ . Bei der Reduktion  
entsteht  $As_2O_3$  oder As, so z.B. mit  $H_2$ , C, P, S, K, Na, Hn, Sb,  
Bi, Zn, Sn, Pb, Fe, Co, Cu und As bei höherer Temperatur; Hg und  
Ag zersetzen nur bei sehr hoher Temperatur, Au und Pb gar nicht.  
 $H_3AsO_4$  ist eine mittelstarke Säure, die als Oxydationsmittel wirkt.  
Sie gibt beim Glühen mit Kohle metallisches As. Die Arsenate der  
Alkalien sind in Wasser löslich, die der anderen Metalle unlöslich,  
aber löslich in Säuren. Durch  $H_2S$  werden die Arsenate zu Arsenit  
reduziert, die dann als  $As_2S_3$  gefällt werden. Mit  $AgNO_3$  tritt eine  
braune Fällung von Silberarsenat auf. In Gegenwart von  $NH_4Cl$  wird  
durch  $MgCl_2$  Magnesiumammoniumarsenit gefällt. Mit Ammoniummolybdat  
in salpetersaurer Lösung entsteht Ammoniumarsenmolybdat, das eben-  
falls zum Nachweis geeignet ist.

Neben anderen Sulfiden des Arsens sind als die wichtigsten  $As_4S_4$ ,  
Realgar,  $As_2S_3$ , Arsenitrioxyd, Auripigment und  $As_2S_5$ , Arsenpentosulfid  
zu nennen. Man erhält die Sulfide durch Zusammenschmelzen von  
As und S. Praktisch werden jedoch nur die niederen Sulfide so her-  
gestellt.  $As_4S_4$  kann auch aus  $As_2O_3 + S$  erhalten werden. Es subli-  
miert oberhalb  $4700^\circ$  unzersetzt und erst bei höherer Temperatur  
ein Zerfall des Moleküls ein. Im Wasserstoffstrom erhitzt gibt es  
 $H_2S$  und As. Es verbrennt zu  $As_2S_3$  und  $As_2O_3$ .

$As_2S_3$  entsteht aus  $As_2O_3$  und  $H_2S$  oder aus  $As_4S_4 + S$ , es verflüchtigt  
sich ohne zu schmelzen. Gegen chemische Agenzien ist es  
widerstandsfähig, mit Salzsäure zersetzt es sich erst beim Kochen.  
Oxydationsmittel wirken stärker ein. Wasserstoff und Alkalicarbonat  
reduzieren in Gegenwart von Kohlenstoff oder auch allein zu As.  
Glühende Metalle geben mit  $As_2S_3$  ein Gemisch von Sulfid und Arsenid.

As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> kann kolloidal auftreten. Beim Fällen einer As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung mit H<sub>2</sub>S kann As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> eine kolloidale Lösung bilden, die je nach der Konzentration der angewendeten As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung verschiedene Teilchengrösse hat. Durch späteres Verdünnen entsteht nicht die gleiche Lösung wie bei einer von Anfang an verdünnten Lösung. Das kolloidale Sulfid ist negativ geladen, es wird durch Elektrolyte gefällt; Kohle fällt vollständig, BaSO<sub>4</sub>, Holzkohle + CuO, Glaspulver oder Kalkspat fallen langsam und unvollständig; freie Säuren, lösliche Salze und Harnstoff wirken in verschiedenem Grade fallend: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> und HCl am besten, dann Oxalsäure, Essigsäure und Weinsäure, auch CO<sub>2</sub> hat geringe Wirkung; Ammoniumsalze fallen quantitativ.

As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> erhält man durch Zusammenschmelzen von As mit überschüssigem S. Es zerfällt in der Wärme leicht in As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und S. As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> wird durch Wasserstoff oder Kohle beim Erhitzen reduziert. Es ist unlöslich in Säuren und leicht löslich in Alkalien. Rauchende HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxydieren zu Arsensäure und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

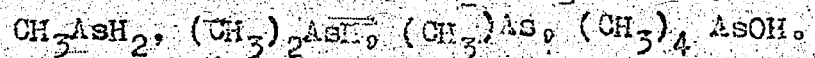
Die Tri- und Pentasulfide des Arsens vereinigen sich mit Metallsulfiden zu Sulfoarsenen. Die Sulfoarsenate (Me<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>) geben beim Erhitzen S ab und gehen in Sulfoarsenite (Me<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub>) über, die sich bei weiterem Erhitzen in Metall und Schwefel zersetzen; As verflüchtigt sich dabei bei Schwermetallsalzen vollständig, bei Ca und Mg bleibt etwas As zurück. In den Sulfoarsenen kann der Schwefel sukzessiv durch Sauerstoff ersetzt werden.

An weiteren Verbindungen sind die Selenide As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> zu nennen; ferner sind die Phosphorverbindungen As<sub>2</sub>P<sub>2</sub> und As<sub>2</sub>P<sub>5</sub> zu erwähnen und an Stickstoffverbindungen As(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, das aus AsCl<sub>3</sub> und NH<sub>3</sub> in der Kälte entsteht und bei 60° in As<sub>2</sub>(NH)<sub>2</sub> übergeht. Bei 250° geht letzteres in AsN über.

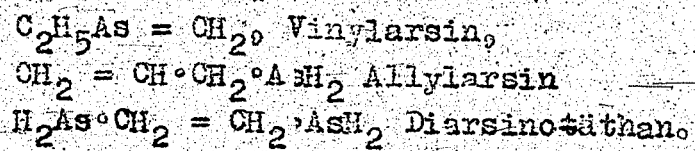
Von organischen Arsenverbindungen sind die tertiären Arsine R<sub>3</sub>As am leichtesten zugänglich. Sie entstehen bei der Einwirkung von AlCl<sub>3</sub> auf Zn-Alkyle. Es sind giftige, flüchtige Flüssigkeiten von widerlichem Geruch und schwach basischem Charakter. Durch Anlagerung von Jodalkylen entstehen Tetraalkylarseniumverbindungen (R<sub>4</sub>As)OH, die stark basischen Charakter haben.

Die sekundären Arsine sind leicht bewegliche Flüssigkeiten, die sich an der Luft entzünden und durch NO<sub>2</sub> oxydiert und zersetzt werden.

Die primären Arsine erhält man durch Reduktion sauerstoffhaltiger organischer Arsenverbindungen. Sie zersetzen sich ebenso wie die sekundären Verbindungen leicht bei erhöhter Temperatur unter Bildung von Trialkylarsin, As und H<sub>2</sub>. Die einfachsten Glieder der aliphatischen Arsenverbindungen sind:



Entsprechende Verbindungen existieren mit Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Amyl- und Hexylresten. An ungesättigten Verbindungen sind zu erwähnen



Von dem Methylarsinoxyd CH<sub>3</sub>AsH<sub>2</sub>OH leitet sich das Kakodylchlorid (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsCl ab. Das Radikal (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>As<sup>+</sup> Kakodyl hat grosse Verbin-

dungsfähigkeit. Es bildet sich bei der Reduktion von Kakodyloxyd  $[\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$ . Durch Oxydation bildet sich aus dem Kakodyloxyd die amphotere Kakodylsäure  $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}\cdot\text{OH}$ . Weitere Säuren sind Methylarsinigsäure  $\text{CH}_3\text{As}(\text{OH})_2$  und Arsensäure  $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})$ . Von den Verbindungen  $\text{CH}_3\text{AsS}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{As}_2\text{S}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$  existieren die Chloride, Bromide, Jodide, auch von Äthyl-, Propyl- und Isopropyl-Verbindungen. An stickstoffhaltigen Verbindungen ist Aminoarsin  $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{AsNH}_2$  zu nennen. Entsprechend dem Hydrazin gibt es Methylhydrazin  $\text{CH}_3\cdot\text{AsH}_2$ ,  $\text{AsH}_2$  und Äthylhydrazin  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{AsH}\cdot\text{AsH}_2$ . Ester der arsenigen Säure entstehen aus  $\text{AlCl}_3$  und Alkohol:  $\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ .

Den aliphatischen Arsinverbindungen entsprechen die aromatischen Arsinverbindungen im Aufbau und Verhalten: Phenyl-, Toluyl-, Benzyl-, Äthylphenyl-, Xylyl-, Isopropyl-, Mesityl-, Butyl-, Naphthylarsine. Analoge Arsine existieren von Phenol, Benzoesäure, Anilin und Toluidin. Wie bei den aliphatischen Verbindungen gibt es auch bei den aromatischen Oxyde und Säuren. Die einfachsten Vertreter sind: Phenylarsinoxyd  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsH}\cdot\text{OH}$ , Phenylarsinigsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{OH})_2$ , Phenylarsensäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}(\text{OH})$ . Als ungesättigte Verbindung ist noch  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{As}=\text{As}\text{C}_6\text{H}_5$  Arsenobenzol zu erwähnen.

Zusammenfassend lässt sich sagen: Die Arsenverbindungen sind wie das Arsen selbst bei erhöhter Temperatur, soweit sie sich nicht vorher zersetzen, leicht flüchtig ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_4\text{S}_6$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ). Die dreiwertige Stufe ist beständiger als die fünfwertige, so dass die Verbindungen des fünfwertigen Arsens bei erhöhter Temperatur in die entsprechende des dreiwertigen übergehen. Reduktionsmittel reduzieren die Arsenverbindungen zu metallischem Arsen oder Arsenwasserstoff, der aber seinerseits bei höherer Temperatur in Arsen und Wasserstoff zerfällt. Arsen selbst verbindet sich nicht direkt mit Wasserstoff, sondern ist im Wasserstoffstrom flüchtig. Mit Metallen bildet das Arsen durch Zusammenschmelzen oder auch durch hohen Druck Arsenide von metallähnlichem Charakter; auch aus  $\text{As}_2\text{O}_3$  entstehen in Gegenwart von Reduktionsmitteln mit Metallen Arsenide. Die organischen Arsenverbindungen sind teilweise sehr flüchtige, widerwärtig riechende Verbindungen, die sehr giftig sind. Einige werden als Gifgase, andere als Heilmittel verwendet.

#### Literatur:

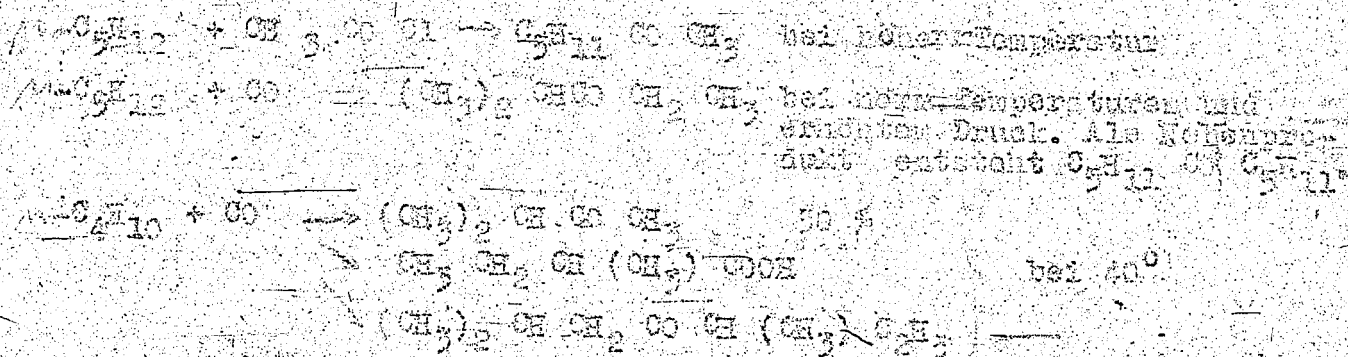
- Handbücher von Gmelin (1908),  
Abegg (1907),  
Ullmann (1928) gez. Henkels  
Beilstein,  
Lehrbücher von Ephraim (1934),  
Creadwell (1943).

15

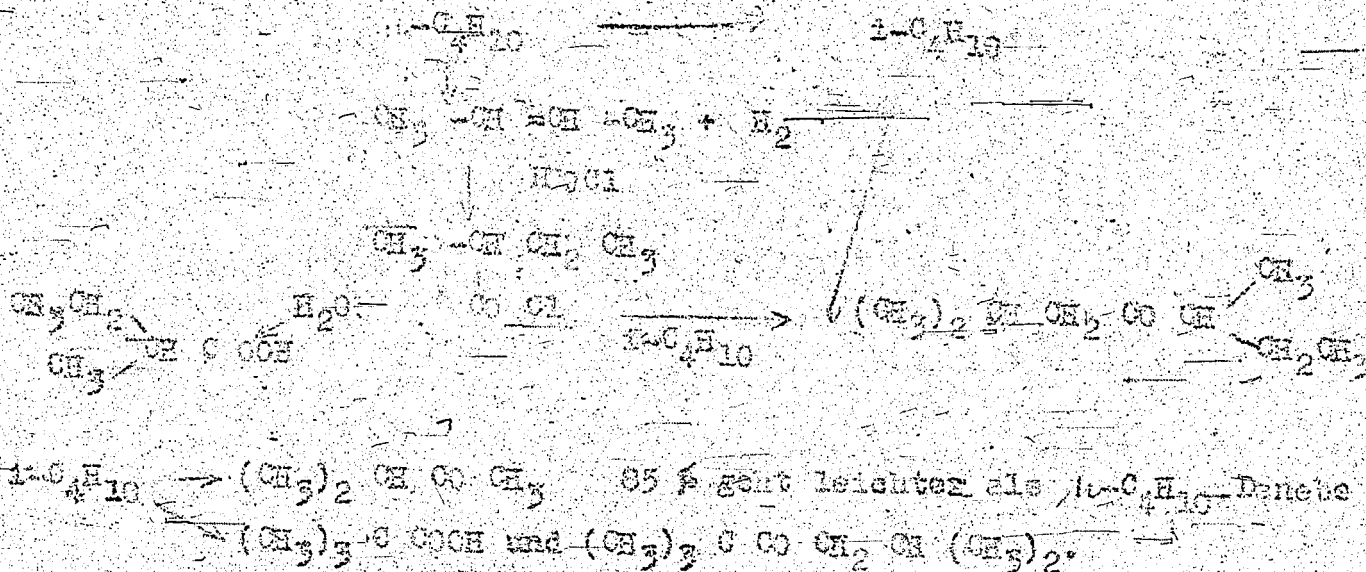
zum Vortrag Dr. K o p f

Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Al Cl<sub>3</sub>-Katalyse.

Die Synthese mit AlCl<sub>3</sub> ist das nach Grignard oder der Hydrierung an Wichtigkeit zur Seite zu stellen. Der billige Preis des Al Cl<sub>3</sub> ist für die Technik von Bedeutung. Al Cl<sub>3</sub> katalysiert alle Reaktionen, die unter HCl-Abspaltung verlaufen, wie Friedel-Crafts. Diese Reaktionen sind jedoch nicht nur auf Aromaten beschränkt.

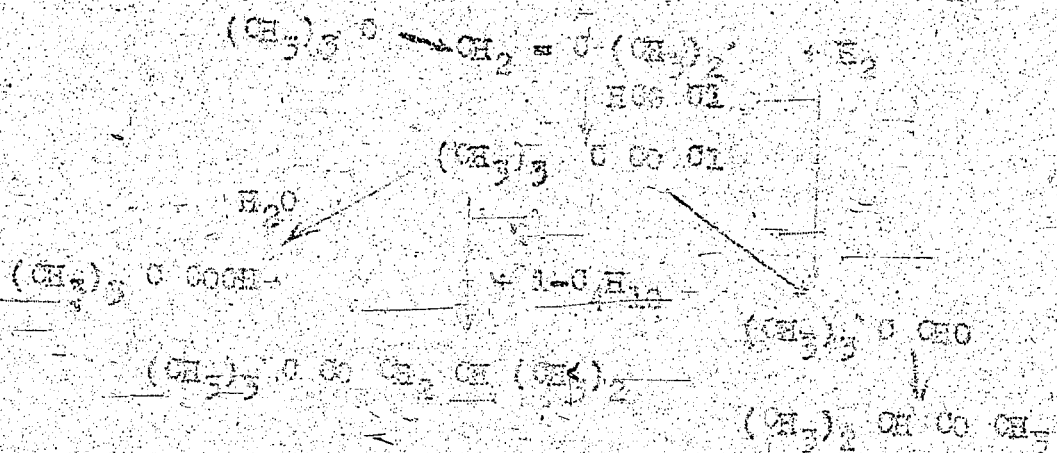


Reaktionsmechanismen nach Hopff:



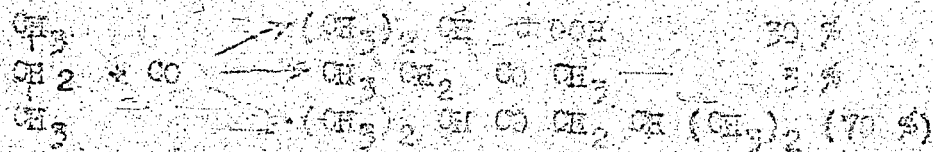
Zur Bildung dieser Produkte nimmt Hopff an:





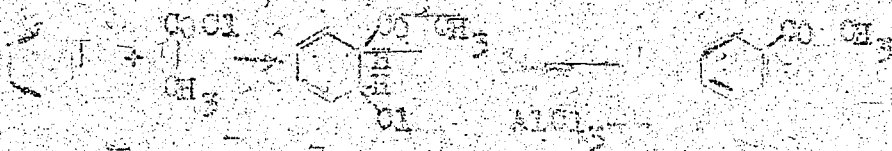
Der Schritt  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CHO} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  konnte mit dem Aldehyd +  $\text{Al} \cdot \text{Cl}_3$  verifiziert werden.

Propan gibt mit  $\text{Al} \cdot \text{Cl}_3$  bei  $30^\circ$  keine Reaktion, jedoch leicht mit  $\text{CuCl}$  (Cu-Autoklav,  $40^\circ$  atm  $\text{HCl}$ .)

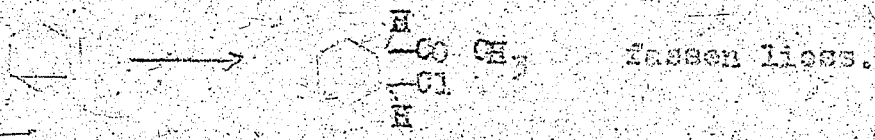


Das  $\text{CO}$  wird glatt abgegriffen, das erhaltene Keton hat ein C mehr als zu erwarten war. Jedoch ist seine Konstitution durch das Semicarbazon sichergestellt. Hofft nicht die Bildung von Butan als Zwischenprodukt an:  $\text{C}_3 \rightarrow \text{C}_2 + \text{C} \rightarrow \text{C}_3 + \text{C} \rightarrow \text{C}_4$ .

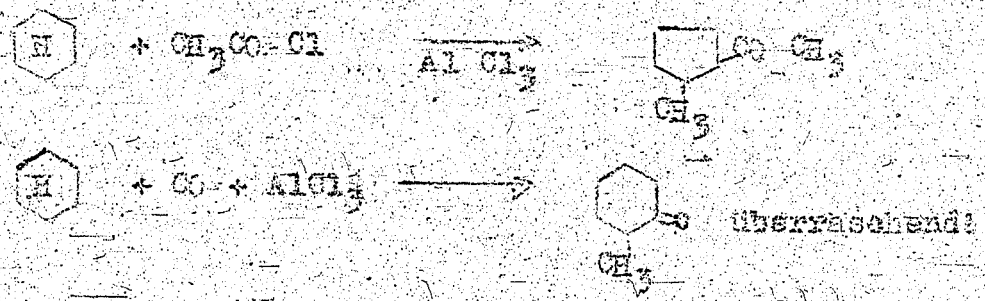
Neländ nimmt bei der Reaktion nach Friedel-Crafts Addition an die Doppelbindung an:



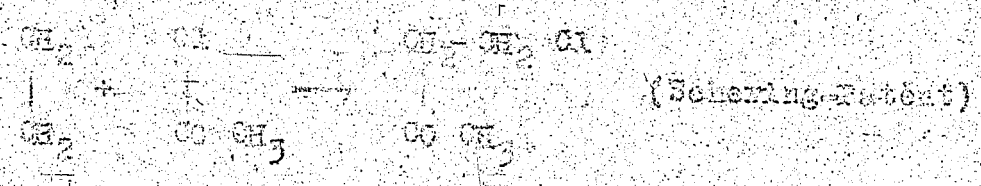
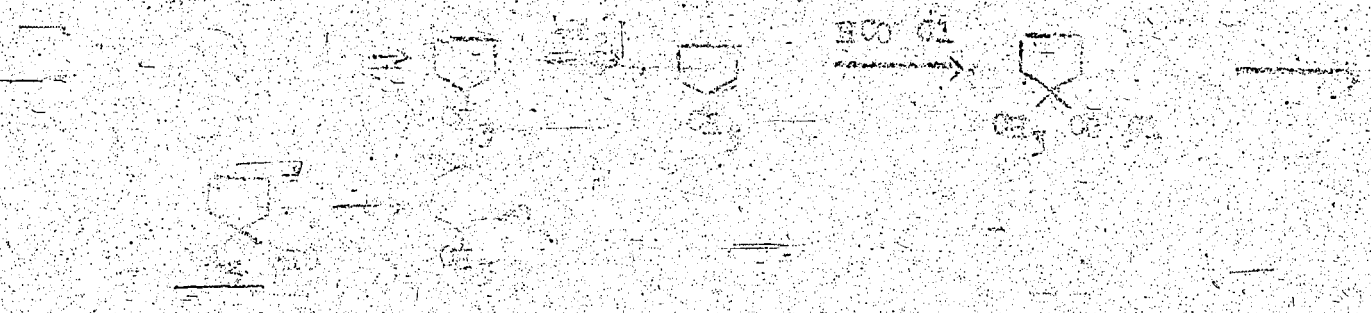
Der Nachweis gelang bei Cyclohexen, bei dem sich



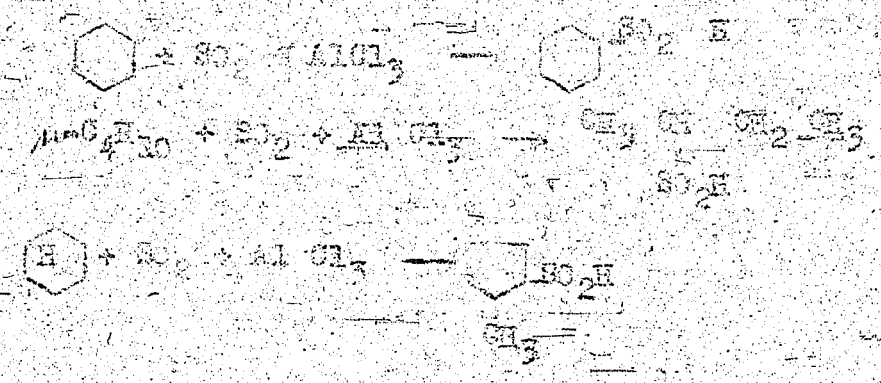
Beim Cyclohexan tritt Umlagerung ein:



Schema nach Hoff und Hoffmann:



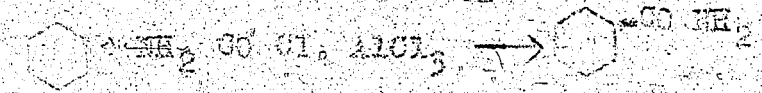
Reaktionen mit SO<sub>2</sub>



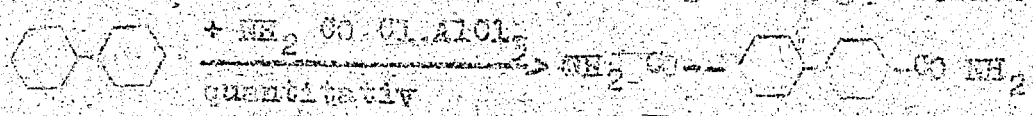
Analogie zur Ostermannschen Carbonsäuresynthese.

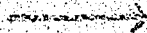
Reaktion mit Harnstoffchlorid.

$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CO} \cdot \text{Cl}_2$  gibt im heißen Rohr gleich  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$  zersetzt sich langsam.  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$  gibt jedoch mit  $\text{AlCl}_3$  eine sehr beständige Additionsverbindung  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl} \cdot \text{AlCl}_3$  mit der neue Synthesen möglich sind.

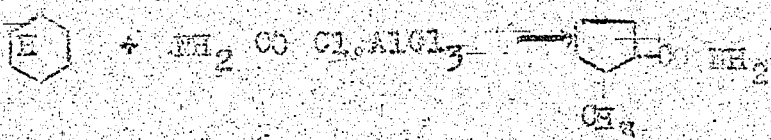
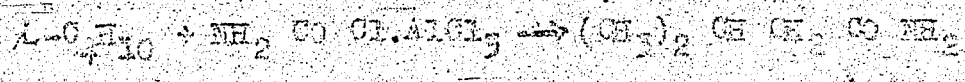
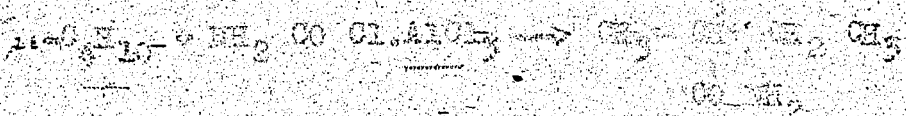
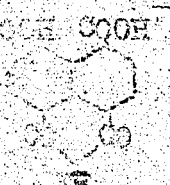


Als gl. mit Toluol, Naphthalin usw. in ganz ausgezeichneten Ausbeuten

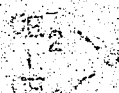




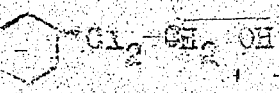
(wichtig zur Synthese von:)



Reaktion mit Äthylenoxyd.

 explodiert beim Zusammenbringen mit  $\text{AlCl}_3$ .

jedoch in Benzol +  $\text{AlCl}_3$  entsteht glatt:



gez. Keller

Anal. (16)

Betr. Maximaltemperaturen und Auspufftemperaturen bei  
Benzin mit mehr oder weniger Aromatengehalt.

Bei einem Kompressionsverhältnis 8 : 1, einer Ladelufttemperatur von  $130^{\circ}\text{C}$  (Ladedruck etwa 1,6 ata) steigt beim Übergang von einem Benzin mit 5 % Aromaten zu einem Benzin mit 25 % Aromaten die Verbrennungsentemperatur bei  $\lambda = 0,8$  von  $2\ 564^{\circ}\text{C}$  auf  $2\ 612^{\circ}\text{C}$ , also um  $28^{\circ}\text{C}$ , bei  $\lambda = 1,0$  von  $2\ 527^{\circ}\text{C}$  auf  $2\ 642^{\circ}\text{C}$ , also um  $15^{\circ}\text{C}$ , an. Für die Auspufftemperaturen (entsprechend für die Temperaturen der Austrittsventile) beträgt die entsprechende Temperatursteigerung (Auspufftemperaturen ca.  $700^{\circ}$ ) nur etwa  $10^{\circ}$  bei  $\lambda = 0,8$  bzw.  $4^{\circ}$  bei  $\lambda = 1,0$ .

Dagegenüber beträgt die Erniedrigung der Verbrennungsentemperatur bei Erniedrigung der Leistung um 20 % (Zurücknahme des Ladedrucks von 1,6 ata auf 1,28 ata) entsprechend der Abnahme der Ladelufttemperatur von  $130^{\circ}$  auf  $122^{\circ}$  nur etwa  $5^{\circ}$ .

2.0313c

F. Simon "25 Jahre Nernstscher Wärmesatz".

(Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften IX).

Der Aufsatz von F. Simon bietet vom grundsätzlichen Standpunkt aus nichts Neues gegenüber den Ausführungen W. Schottkys. Während jedoch Schottky hauptsächlich von theoretischen Überlegungen ausgeht, wird von F. Simon der Nernstsche Wärmesatz anhand eines umfangreichen experimentellen Materials geprüft, sodass sich die Darstellungen der beiden Forscher in gewisser Weise ergänzen.

In der Zusammenstellung vom 20.4.42 „Die Beurteilung des Nernstschen Wärmethorems von W. Schottky“ wurde folgendes Schema<sup>1)</sup> aufgestellt.

$T = 0$  kleinstmögliche kinetische Energie der Partikeln

stabile Phasen

eingefrorene Phasen

kleinstmöglicher Wert der inneren Gesamtenergie

Die innere Gesamtenergie hat nicht den kleinstmöglichen Wert

$S_0 = 0 \rightarrow \Delta S_0 = 0$  für alle Veränderungen

- a)  $\Delta S_0 = 0$ : Veränderungen, in denen der spezielle Unordnungszustand erhalten bleibt.
- b)  $\Delta S_0 \neq 0$ : Veränderungen, in denen der spezielle Unordnungszustand nicht erhalten bleibt.

Theoretische Gültigkeit des Nernstschen Theorems.

Das Nernstsche Theorem gilt nicht allgemein.

Phasen I. (Nernstsche Körper)

Phasen II

Keine Anomalien der spezif. Wärmen im Bereich  $0 \leq T \leq T_u$

Anomalien der spezif. Wärmen im Bereich  $0 \leq T \leq T_u$

Die Entropie  $S_u = \int_0^{T_u} \frac{C_p}{T} dT$  ist berechenbar unter Benützung des  $T^3$ -Gesetzes von Debye.

Die Entropie  $S_u = \int_0^{T_u} \frac{C_p}{T} dT$  besitzt einen Wert von der Grössenordnung mehrerer cal/°

Verwendbarkeit des Nernstschen Theorems zur exakten Absolutberechnung von G. Gleichgewichten.

Unbrauchbarkeit des Nernstschen Theorems zur exakten Absolutberechnung von G. Gleichgewichten.

- 1) Das Schema hat natürlich nur für kondensierte Körper (feste oder flüssige) einen Sinn, da ideale Gase beim absoluten Nullpunkt keine endliche Dichte besitzen.
- 2)  $T_u$  bedeutet dabei eine messtechnisch noch erreichbare Temperatur. Sie liegt je nach dem messtechnischen Aufwand zwischen etwa  $20^\circ$  und  $2^\circ$  abs.
- 3) Da das Temperaturgebiet zwischen  $T_u$  und  $T = 0$  experimentell nicht zugänglich ist, so weiss man bei Systemen, bei denen nach der Theorie bei Einstellung der stabilen Phase in diesem Temperaturgebiet ein anomaler Verlauf der spezifischen Wärmen auftreten muss, von vornherein natürlich nicht, ob diese Systeme unterhalb von  $T_u$  nicht einfrieren. In diesem Falle würde das Nernstsche Theorem auch theoretisch nicht gelten. Dieser Sachverhalt ist im Schema durch die gestrichelte Linie angedeutet.

202201

Anhand dieses Schemas lässt sich ein Überblick über das von P. Simon behandelte experimentelle Material gewinnen:

Es gliedert sich in 3 Teile:

- 1) direkte Messung der Entropieänderung bis zu tiefen Temperaturen,
- 2) Bestimmung von bei tiefen Temperaturen nicht direkt messbaren Entropiedifferenzen,
- 3) Theoretische Berechnung der Entropie der Gase und Vergleich mit dem Experiment.

Zu 1) gehören alle Umsetzungen, die bis zu beliebig tiefen Temperaturen sich mit genügender Geschwindigkeit reversibel durchführen lassen; thermische Ausdehnung, Oberflächenspannung, magnetische Polarisation, Thermokräfte.

Der experimentelle Befund steht im Einklang mit dem Nernstschen Theorem unabhängig, ob man stabile oder eingefrorene Phasen vor sich hat. Im Falle eingefrorener Phasen bleibt nämlich, da es sich um reversible Umsetzungen handelt, der spezielle Unordnungszustand erhalten;

"eingefrorene Phasen Fall a)" des Schemas.

Unter 2) werden von P. Simon betrachtet:

- a) Umsetzungen von Systemen, deren einer Zustand durch eine unterkühlte Flüssigkeit, eine Lösung oder einen Mischkristall gegeben ist,
- b) kristallografische Umwandlungen von Systemen,
- c) chemische Umsetzungen zwischen kondensierten Substanzen,
- d) chemische Reaktionen unter Teilnahme von Gasen.

Im Falle a) gilt der Nernstsche Wärmesatz nicht; "eingefrorene Phasen Fall b)" des Schemas. Nach P. Simon kann man diese Tatsache nicht als Argument gegen den Nernstschen Wärmesatz geltend machen, da es sich bei eingefrorenen Phasen um thermodynamisch unbestimmte Gebilde handelt, auf die eine Thermodynamik nicht anwendbar ist, jedenfalls nicht, soweit man Veränderungen betrachtet, die mit einem Übergang aus der eingefrorenen Anordnung in eine andere verknüpft sind.

Im Falle b) und c) bestätigt der experimentelle Befund innerhalb der Messgenauigkeit den Nernstschen Wärmesatz.

Fall d): Bei homogenen und heterogenen Reaktionen mit gasförmigen Teilnehmern werden die experimentell ermittelten chemischen Konstanten miteinander und mit der aus der Dampfdruckgleichung berechneten verglichen. Da aus dem Nernstschen Wärmesatz folgt, dass die Integrationskonstante einer Reaktionsgleichung durch die Summe der chemischen Konstanten der einzelnen Gase gegeben ist, ergibt sich auf diese Weise eine indirekte Prüfung des Theorems:

Aus dem experimentellen Material ergibt sich, dass bei einer Reihe von Substanzen, zumindest beim Wasserstoff, die Entropie

$S_u = \int_0^{T_u} \frac{C_p}{T} dt$ , wobei  $T_u$  die tiefste experimentell erreichbare Tempe-

Natur bedeutet, noch einen Betrag von mehreren cal/° hat. D.h. in der Natur sind Systeme realisiert, deren spezifischen Wärmen bei extrem tiefen Temperaturen nicht dem T<sup>3</sup>-Gesetz von Debye folgen, sondern einen anormalen Verlauf haben. Unabhängig von der Frage also, ob für diese Systeme der Nernstsche Wärmesatz theoretisch gilt, ist es nicht möglich, exakte Absolutberechnungen der Entropien aufgrund dieses Satzes vorzunehmen (im Schema "Phasen II").

Im Abschnitt 3) wird von F. Simon der theoretische aus der Quantenstatistik berechnete Wert der chemischen Konstanten für Gase zugrunde gelegt und durch Vergleich der theoretischen und experimentellen Konstanten genauer untersucht, in welchen Fällen in der Natur die oben erwähnten Anomalien im Verlauf der spezifischen Wärmen auftreten.

Aus dem von F. Simon diskutierten Material folgt meiner Meinung nach der von W. Schottky gezogene Schluss, dass eine von Quantentheorie und Quantenstatistik unabhängige Formulierung des Nernstschen Theorems als allgemeingültiges Naturgesetz keine Berechtigung hat. F. Simon aber behauptet zum Schluss seiner Ausführungen: "Der Nernstsche Wärmesatz ist ein allgemeingültiger Satz, der mit Recht der 3. Hauptsatz der Thermodynamik genannt wird."

7. 1. 1944. Schn/Pf.

Zurück an

Vorzimmer Dir. Dr. Pflor

## M o l e k ü l m o d e l l e .

Vortrag H. A. Stuart am 7.1.44 in Op 51 1).

Die am längsten benutzten Molekülmodelle bestehen darin, daß man die Atome durch relativ kleine Kugeln darstellt und die gegenseitige Zuordnung durch Drahtverbindungen andeutet. Diese Art hat sich auch zur Kristalldarstellung bewährt, soweit man nur die Koordination angeben will, sie hat den Vorteil, daß der Aufbau auch eines größeren Modells zu übersehen ist.

leicht

Eine zweite Art von Modellen erhält man, wenn man die Kugeln so groß wählt, daß sie sich gegenseitig berühren. Diese Art erlaubt, das Gesetz der konstanten Atom- bzw. Ionenradien darzustellen und hat sich in der anorganischen Chemie, insbesondere bei aus Ionen aufgebauten Verbindungen, bewährt.

Bei homöopolaren Verbindungen, insbesondere bei organischen Verbindungen, ist diese Darstellungsweise jedoch unzureichend. Denn in diesem Falle kommen sich 2 Atome, wenn sie miteinander eine Bindung eingehen, bedeutend näher als in ungebundenem Zustand. Stuart unterscheidet entsprechend den „Bindungsradius“ vom „Wirkungsradius“. Um dies im Modell auszudrücken, wurden die Atome zunächst durch Kugeln von der dem Wirkungsradius entsprechenden Größe dargestellt, dann wird zur Darstellung des Bindungsradius pro Bindung eine Kalotte so abgeschnitten, daß die Höhe von der Schnittfläche zur Kugelmitte dem Bindungsradius entspricht. Zur Darstellung eines Moleküls werden die Atome mit ihren Schnittflächen aufeinandergelegt (Fig. 1).

Fig. 1, ECl-Modell



Stuart ergänzte die bekannte Liste der Bindungsradien durch eine Aufstellung der Wirkungsradien. Letztere können z.B. aus der inneren Reihung in Gaszustand oder aus der Zustandsgleichung (b in der Gleichung nach van der Waals) ermittelt werden.

1) Mt. H.A. Stuart Z. phys. Chem. B. 27 1934 350 (Neue Molekülmodelle).

H. A. Stuart Z. phys. Chem. B. 36 1937 155 (Valenzwinkel und Wirkungsradius)

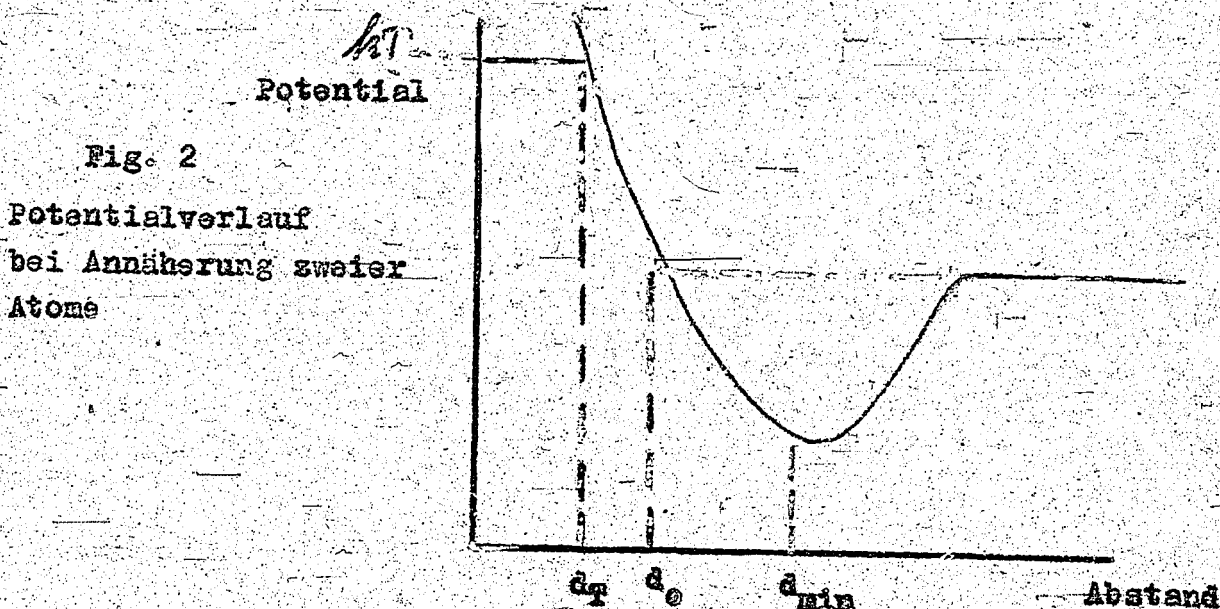
ferner Struktur und Eigenschaften der Materie Bd. XIV:

H. A. Stuart, Molekülstrukturen Berlin 1934.

2 2/2 2/2



Eine Definition der Wirkungsradien ergibt sich aus der Potentialkurve, die beim Annähern zweier Atome durchlaufen wird (Fig. 2).



Danach kann man unterscheiden 1.)  $d_{min}$ , den Abstand beim Minimum des Potentials, welcher etwa für den Kristallbau maßgebend ist, 2.)  $d_0$ , den Abstand, bei dem das Potential gleich ist dem Potential in großer Entfernung, und 3.)  $d_T$ , dem geringsten Abstand, der bei einer bestimmten Temperatur  $T$  tatsächlich erreicht wird, da die Atome infolge der Temperaturbewegung gegeneinander anlaufen. Den Modellen wird der Abstand  $d_T$  zu Grunde gelegt. Für die in organischen Verbindungen wichtigsten Atome ergeben sich folgende Wirkungsradien.

Tabelle 1. Wirkungsradien.

Atom	$r_T$ A.E.	$r_0$ A.E.	$r_{Min}$ A.E.
Wasserstoff (an C, N oder O gebunden)	0,9	1,0	1,1
Stickstoff	1,35	1,4	1,6
Sauerstoff	1,2	1,35	1,5
Schwefel	1,55	1,6	1,8
Kohlenstoff	1,6	1,62	1,7

Die Herstellung der Modelle erfordert außer der Kenntnis von Wirkungsradius und Bindungsradius bei mehrwertigen Atomen auch die Kenntnis der Valenzrichtungen. Die Starrheit der Bindungsrichtung drückt sich darin aus, daß eine Verbiegung um  $5^\circ$  etwa 5000 Cal und  $10^\circ$  etwa 15000 Cal erfordert, damit entspricht eine Verbiegung um  $5^\circ$  etwa der thermischen Bewegungsenergie bei gewöhnlicher Temperatur. Im gegenüber ist der Bindungsabstand bedeutend

starrer, infolgedessen weicht das Molekül äußeren Zwang zuerst durch Verbiegung der Valenzrichtungen und nicht durch Änderung der Bindungsabstände aus.

Die an den zweiwertigen Atomen O, S und dem dreiwertigen N beobachteten Valenzwinkel sind durch solche erzwungene Verbiegung zu deuten, denn nach der wellenmechanischen Theorie von Slater und Pauling<sup>1)</sup> betragen die normalen Valenzwinkel an O, N und S - Atom, wenn wir die Wechselwirkung der an das Zentralatom gebundenen Atome zunächst vernachlässigen, 90 Grad. Findet man größere Winkel, so sind diese auf die Abstößungskraft zwischen den Außenatomen zurückzuführen. (Tab. 2).

Tabelle 2 Kernabstände und Valenzwinkel bei Molekülen vom Typus AX<sub>2</sub> und AX<sub>3</sub>.

Molekül	Abstand A.E.			W <sub>min</sub>	Valenzwinkel	Deformation
	X-A beob.	X-X beob.	X-X bez. f. 90°			
H <sub>2</sub> O	0,955	1,57	1,35	2,2	104,7°	14,7°
H <sub>2</sub> S	1,35	1,95	1,91	2,2	92,3°	2,3°
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	1,44	2,38	2,04	3,4-3,9	111°+4	21°
NH <sub>3</sub>	1,01	1,61	1,43	2,2	105°	16°

Beim H<sub>2</sub>S zum Beispiel ist die Verbiegung nur noch gering, weil infolge des großen Abstandes H-S, die beiden H-Atome sich gegenseitig nur noch wenig stören.

Weitere Anwendungen der Molekülmodelle sind folgende:

1) Es kann gezeigt werden, daß bei ortho-ortho Diphenylderivaten die freie Drehbarkeit um die Verbindung der Ringe aufgehoben ist, wodurch sich die Existenz von links - rechts Isomeren erklärt. Bei solchen Betrachtungen ist aber die Verbiegbarkeit der Valenzrichtungen zu berücksichtigen, denn sonst wäre schon beim Äthan die Drehbarkeit um die C-C-Bindung aufgehoben. Tatsächlich ist bei der Verzerrung des Äthans ein Energieberg zu überwinden (3000 Cal/Mol), der der mittleren thermischen Bewegungsenergie ungefähr gleich ist. Unter diesen Umständen findet noch ein außerordentlich häufiges Umklappen statt.

1) Slater Phys. Rev. 38 (1931) 1109  
Pauling Phys. Rev. 40 (1932) 891.

2) Es kann gezeigt werden, daß zur Ätherbrückenbildung  $(-O-(CH_2)_x-O-)$  zwischen den OH-Gruppen von Hydrochinon gerade soviel  $CH_2$ -Gruppen nötig sind, nämlich  $x$ , wie Lüttringhaus experimentell gefunden hat.

3) Anhand der Modelle kann man sich klar machen, daß Cellulose nicht wasserlöslich ist im Gegensatz zu Stärke, da nach Arbeiten von Freudenberg bei der Cellulose die OH-Gruppen nach innen stehen, während sie bei der Stärke nach außen stehen.

Anschließend ging der Vortragende noch auf die modellmäßige Darstellung von Fadenmolekülen ein. Während das einzeln betrachtete Fadenmolekül infolge der Drehbarkeit der Bindungen eine große Beweglichkeit hat, ist infolge der gegenseitigen Behinderung bei einer Packungsdichte, wie sie im flüssigen Zustande herrscht, die Beweglichkeit weitgehend eingeschränkt. Die Atomkette wird in einer statistisch gebogenen Form gleichsam versteift.

Der Vortrag mußte aus äußeren Gründen abgebrochen werden.

gez. Schneider

Zurück an  
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Besuchsbericht.

Physikalisch-Chemisches Institut Göttingen am 30.6.1944.  
(Prof. Eucken, Dr. Schäfer und Dr. Wicke).

Ausser einer allgemeinen Besichtigung der Räumlichkeiten des Instituts wurden insbesondere über folgende Arbeiten berichtet:

1. Oberflächendiffusion.

Durch Messung der bei etwa 3 mm Absolutdruck durch eingekittete Kontaktteile (Scheibchen von A-Kohle ca. 8 mm  $\phi$ , 3 mm dick) strömenden Menge von verschiedenen Gasen wird festgestellt, ob das Bunsensche Gesetz (durchströmende Menge proportional der Wurzel aus dem Molekulargewicht) befolgt wird. Ist die durchströmende Menge grösser als dem Bunsenschen Gesetz entspricht, so ist dieser Anteil des Transportes durch Diffusion entlang der Oberfläche bedingt. Dieses Phänomen ist wichtig für den Transport von adsorbierten Molekülen zu den aktiven Zentren des Kontaktes.

2. Aktivierung von adsorbiertem Wasserstoff.

Herr Prof. Eucken ist der Ansicht, dass das von Nickel adsorbierte Wasserstoffmolekül in Atome zerfällt, von denen das eine stärker adsorbiert wird als das andere. Nur das schwächer adsorbierte Atom reagiert dann z.B. mit Äthylen. Ein gewisser Beweis für diese Hypothese wurde bisher dadurch geführt, dass am Nickel bei höherer Temperatur adsorbierter Wasserstoff z. Teil abgepumpt wird, wobei nur die leichter adsorbierten Atome entfernt werden. Nach Abkühlung reagieren die noch vorhandenen Wasserstoffatome wesentlich langsamer als wenn die gleiche Wasserstoffmenge unmittelbar bei tiefer Temperatur adsorbiert wird. Weitere Versuche zur Klärung dieser Frage werden mit Nickel am Beispiel der Äthylenhydrierung durchgeführt. Die bisherigen Versuche zeigen, dass ein mit Äthylen vorbehandeltes Nickel inaktiver ist als ein mit Wasserstoff vorbehandeltes. Die Effekte sind reversibel, sodass anscheinend keine Polymerisation des Äthylens zu nicht mehr abdampfenden Molekülen erfolgt. Weiterhin wird die Frage der Wasserstoffadsorption am Nickel noch durch kalorimetrische Messungen verfolgt.

3. Weichensteller-Effekt.

Bei diesem Effekt handelt es sich darum, dass ein schon formierter Katalysator (auf 900° erhitzter Bauxit, der zur Dehydrierung von Alkoholen verwendet wird) im Verlaufe einer Reaktion für diese spezielle Reaktion aktiviert wird, z.B. wird der Katalysator durch die Dehydratisierung von Isopropylalkohol aktiviert, während der mit Isopropylalkohol behandelte Kontakt durch die Dehydratisierung von anderen Alkoholen an Aktivität nicht zunimmt. Bisher wurden Effekte in der Grössenordnung von 10% der Anfangsaktivität gefunden.

Von uns konnte, wenn gleich der Effekt als sehr interessant bezeichnet wurde, kein Beispiel genannt werden, da bei uns die Aktivitätszunahme während des Betriebs immer durch Formierung (Reduktion, Schwefelaufnahme) erklärt werden kann.

Prof. Eucken bittet um Mitteilungen über derartige Erscheinungen.

#### 4. Trennung durch Adsorption.

Es sind Versuche im Gange, die es als aussichtsreich erscheinen lassen, Propan und Propylen durch selektive Adsorption (an Bauxit) voneinander zu trennen. Ebenso scheint es möglich, n-Butan von Isobutan zu trennen, doch wurde von uns gesagt, dass die Trennung dieser beiden Gase durch Destillation technisch ohne weiteres möglich ist.

- - - - -

Herr Prof. Lucken bat um Zusendung des ihm versprochenen Wolframsulfidkontaktes. Weiter bat er um Zusendung eines Exemplars des Frankfurter Vortrages (5058) von Herrn Dr. Pier.

#### Anhang.

Herr Dr. Kiedel vom Kältetechnischen Institut der T.H. Karlsruhe hat eine Apparatur zur Messung der Wärmeleitfähigkeit flüssiger Stoffe aufgebaut. Da es theoretisches Interesse bietet, die Wärmeleitfähigkeit von isomeren Kohlenwasserstoffen, z.B. n-Okтан und Iso-Okтан zu kennen, bat er um Zusendung möglichst reiner Proben verschiedener Kohlenwasserstoffe. Die Messungen sind sehr einfach. Es werden je Messung etwa 10 cm Substanz benötigt.

gez. Donath

Hochdruckversuche  
Lu 558

12.2.1945 Bro/Es

20

Zurück an  
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Kontaktuntersuchung durch Elektronenbeugung.


Um einen Zusammenhang zu bekommen zwischen dem kristallinen Aufbau eines Kontakts und seiner Aktivität, macht Herr Dr. Schneider Debey-Scherre-Aufnahmen an Kontakten und wertet die gewonnenen Röntgendiagramme aus.

Die gleichen Untersuchungen will ich mit Elektroneninterferenzen anstellen. Denn während Röntgenstrahlen tief in das Material eindringen und in erster Linie die Kerne der durchstrahlten Substanz erfassen, erhält man bei der Elektronenbeugung ein Bild der Oberflächenstruktur.

Da in der eigenen Abteilung keine Elektronenbeugungsapparatur zur Verfügung steht, im physikalischen Labor Lu 949 aber eine solche seit 192 Jahren unbenutzt steht, sollen die ersten vorführenden Versuche in Lu 949 angestellt werden. Die Auswertung der Aufnahmen würde in Lu 558 erfolgen. Falls diese Methode einen Erfolg versprechen sollte, wäre die Anschaffung einer eigenen Apparatur für die Hochdruckversuche zweckmässig.

Brode

27086

  
Zurück an  
Vorzimmer Dir. Dr. Pler

Thermodynamische Berechnungen zur Pyridinsynthese  
nach der Nernstschen Näherungsformel.

Zusammenfassung.

Die Gleichgewichtskonstanten einer Reihe typischer Pyridinbildungsreaktionen werden aus thermodynamischen Daten der Reaktionspartner berechnet. Hierzu wird die Nernstsche Näherungsformel verwendet, da in den meisten Fällen die Unterlagen für die Anwendung genauerer Näherungsformeln fehlen. Bei denjenigen Reaktionen, die unter größerer Molzahländerung verlaufen (d.h. Änderungen von 3 und darüber) ist zu berücksichtigen, daß in solchen Fällen die Nernstsche Näherungsformel nur sehr unsichere Ergebnisse liefert. Die Berechnungen lassen folgendes erkennen:

In den meisten Fällen wäre eine Pyridingewinnung in dem näher betrachteten Temperaturbereich von 250-600°C bei Drucken zwischen 1 und 100 Atm thermodynamisch möglich, wobei Reaktionen zwischen einem Stickstoff-haltigen Molekül wie Ammoniak, Blausäure, primäre aliphatische Amine, Nitrillen einerseits und Olefinen, Acetylen, aliphatischen gesättigten und ungesättigten Aldehyden, ein- und mehrwertigen Alkoholen und 1,5-Dichlorparaffinen andererseits betrachtet wurden. Die in der Literatur beschriebenen Pyridinbildungsreaktionen stehen in Übereinstimmung mit diesen Berechnungen.

Die Pyridinbildung aus gesättigten (aliphatischen und cyclischen) C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffen und NH<sub>3</sub> dürfte bei nicht zu hohen Drucken und höheren Temperaturen (z.B. 600°C) möglich sein, d.h. also unter Benzolhydrierungsbedingungen, noch nicht aber bei 250°C. Ähnlich, aber etwas nach tieferen Temperaturen verschoben, liegen die Verhältnisse für die Pyridinbildung aus Pentylamin und aus höheren Paraffinkohlenwasserstoffen und NH<sub>3</sub> unter gleichzeitiger Methanbildung.

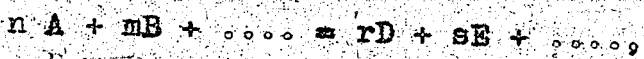
Bei einer destruktiven Hydrierung von Chinolin, die unter hohen Drucken und nicht zu hohen Temperaturen möglich wäre, würde bevorzugt der Benzolkern erhalten bleiben und der Stickstoff-haltige Ring zerstört werden.

Das Isomerisierungsgleichgewicht zwischen Anilin und Methylpyridin liegt etwas auf der Seite des Anilins.

Für Pyridinbildungsreaktionen mit verschiedenen Molzahländerungen wird abgeschätzt, bei welchen ungefähren Mindestwerten der Reaktionswärme die Gleichgewichte praktisch noch auf der Seite des Pyridins liegen.

Erläuterungen zu den Tabellen.

die Form Hat die betrachtete Reaktion (vgl. Tabelle 2, Spalte 2)



so ist unter Reaktionswärme die bei Bildung von 1 Mol Pyridin nach dieser Gleichung freiwerdende Wärmemenge (bzw. bei negativem Vorzeichen die aufzu bringende Wärmemenge) verstanden, wobei sämtliche Reaktionspartner als im Gaszustand vorliegend betrachtet sind. Die Gleichgewichtskonstante ist definiert durch

$$\log K_p = \log \frac{p_A^n \cdot p_B^m \cdot \dots}{p_D^r \cdot p_E^s \cdot \dots}$$

wobei die Partialdrücke  $p_A$  usw. der einzelnen Reaktionspartner in Atm einzusetzen sind. Positive Werte von  $\log K_p$  bedeuten also, daß das Gleichgewicht nach der linken Seite der Reaktionsgleichung verschoben ist, und umgekehrt. Gleichgewichte mit negativer Molzahlzugunsten der Pyridinbildung verschieben. Bei Molzahländerungen von 3 und 4 ist mit einer Unsicherheit in  $\log K_p$  von mehreren Einheiten zu rechnen. Die Richtung des Temperatureinflusses auf die Gleichgewichtskonstante ist aus dem Vergleich der beiden Spalten zu ersehen, in denen  $\log K_p$  für 250°C bzw. 600°C berechnet wurde. Durch Temperaturerhöhung wird das Gleichgewicht zugunsten von Pyridin verschoben, wenn  $\log K_p$  abnimmt bzw. stärker negativ wird. Aus den Zahlenwerten für  $\log K_p$  bei diesen beiden herausgegriffenen Temperaturen wurde jeweils für 1 Atm und für 1000 Atm Gesamtdruck ermittelt, auf welche Seite das Gleichgewicht unter den angegebenen Bedingungen liegt. Dabei bedeutet in den mit 1 bzw. 1000 Atm bezeichneten Spalten

+ = Gleichgewicht liegt völlig auf der Seite des Pyridins, d.h. der oder die Ausgangsstoffe werden zu mindestens 0,5 % umgewandelt

- = Gleichgewicht liegt völlig auf der Seite der Ausgangsstoffe

(%) = Umwandlungsgrad der Ausgangsstoffe

wenn man von einem Ausgangsgemisch ausgeht, das die durch die Reaktionsgleichung geforderte stöchiometrische Zusammensetzung hat. Dabei sind auch bei 250° und 1000 Atm Gesamtdruck sämtliche Stoffe als gasförmig angesehen, obwohl das unter diesen Bedingungen nicht immer zutreffen dürfte.

Eine Gleichgewichtsverschiebung zugunsten des Pyridins durch Anwendung von Wasserstoffdruck ist nur bei Reaktion 4 a möglich, während bei denjenigen Reaktionen, die unter  $H_2$ -Entwicklung verlaufen,  $H_2$ -Druck das Gleichgewicht natürlich in der ungünstigen Richtung verschiebt.

Soweit Daten über Verbrennungswärmen nicht vorlagen, wurden sie aus den Daten analoger Verbindungen abgeschätzt, z.B. Verbrennungswärme des 1,5-Dichlorpentans aus derjenigen des Pentans und dem Unterschied der Verbrennungswärme von Äthan und Dichloräthylen.



Eine Betrachtung der chemischen Konstanten und des die Molzahländerung berücksichtigenden Gliedes der Bernstscherschen Näherungsformel ermöglicht eine ungefähre Abschätzung, auf welcher Seite das Gleichgewicht irgendeiner Pyridinbildungsreaktion unter obigen Temperatur- und Druckbedingungen liegt direkt aus der Reaktionswärme (alle Reaktionspartner gasförmig). Danach liegt das Gleichgewicht praktisch auf der Pyridinseite, wenn bei einer Molzahländerung von

		die Reaktion	
- 3 (Volumenverminderung	mindestens	+ 40 kcal	exotherm
- 2 bei der Pyridin-	"	+ 25 "	"
- 1 bildung)	"	+ 12 "	"
± 0	"	+ 1 "	"
+ 1 (Volumenvermehrung	höchstens	- 7 "	endotherm
+ 2 bei der Pyridin-	"	- 20 "	"
+ 3 bildung, hauptsächlich	"	- 35 "	"
+ 4 H <sub>2</sub> -Abspaltung)	"	- 60 "	" ist.

Einige weitere Schlußfolgerungen aus den Gleichgewichtsberechnungen wurden bereits in der Zusammenfassung gezogen.

—gez. Reitz

Tabelle 1

Zur Berechnung verwendete Daten.

Substanz	Zustand	Verbrennungswärme kcal/Mol bei 25°	Verdampfungs- wärme kcal/Mol	Konvert. Chem. Konstante
H <sub>2</sub>	gasförmig	68,3	-	1,6
H <sub>2</sub> O	flüssig	0	10,57	3,6
NH <sub>3</sub>	gasförmig	92,0	-	3,3
HCl	gasförmig	12,1	-	3,0
HCN	gasförmig	159,7	-	3,4
CH <sub>4</sub> Methan	gasförmig	212,6	-	2,5
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Acetylen	gasförmig	312,4	-	3,0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Äthylen	gasförmig	345,8	-	3,0
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Propylen	gasförmig	494,9	-	3,0
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Butadien	gasförmig	618,1	-	3,0
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> <i>is</i> -Butylen	gasförmig	650	-	3,0
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> n-Butan	gasförmig	694	-	3,0
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> Zyklopentan	flüssig	784,6	(7,0)	3,0
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> n-Pentan	gasförmig	845,3	-	3,0
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> n-Hexan	gasförmig	1002,4	-	3,0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Benzol	flüssig	783,4	8,1	3,0
CH <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub> Methylamin	flüssig	256,1	6,2	3,0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -NH <sub>2</sub> Äthylamin	flüssig	408,5	6,5	3,0
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -NH <sub>2</sub> n-Propylamin	flüssig	558,4	8,1	3,0
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -NH <sub>2</sub> n-Pentylamin	flüssig	862,6	(10)	3,0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NH <sub>2</sub> Anilin	flüssig	811,7	10,2	3,0
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N Pyridin	flüssig	661	10,1	3,0
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N-CH <sub>3</sub> Methylpyridin	flüssig	812,5 (geschätzt)	(11)	3,0
C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N Chinolin	flüssig	1107 (geschätzt)	(9,7)	3,0
CH <sub>3</sub> -CN Acetonitril	flüssig	302,6	8,0	3,0
CH <sub>3</sub> -CHO Acetaldehyd	flüssig	278,7	6,0	3,0
CH <sub>2</sub> =CH-CHO Acrolein	flüssig	393,6	(8)	3,0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH Äthanol	gasförmig	336,8	-	3,0
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> 1,4-Butandiol	gasförmig	605,8 (geschätzt)	-	3,0
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> 1,5-Dichlor- pentan	flüssig	737,2 (geschätzt)	(7,0)	3,0

Tabelle 2  
Berechnete Gleichgewichte.

Nr.	Reaktion	Reakt- wärme Kcal.	Mol- zahl	Log $K_p$	250°C		500°C		Bemerkungen	
					Log $K_p$	1 Atm	1000 Atm	Log $K_p$		1 Atm
1	$C_5H_{12}$ (n-Pentan) + $NH_3 = C_5H_5N + 5H_2$	-75,3	+4	+16500/T - 7 log T - 4,7	+5,1	(10%)	-	-6,4	+ (25%)	
1a.	$C_5H_{14}$ (n-Pentan) + $NH_3 = C_5H_5N + 4H_2 + CH_4$	-52,6	+4	+11500/T - 7 log T - 5,6	-1,7	+	-	-13,0	+	log $K_p$ un- sicher
2	$C_5H_{10}$ (2,2-Dimethylpropan) + $NH_3 = C_5H_5N + 4H_2$	-58,9	+3	+12900/T - 5,25 log T - 3,1	+5,15	(10%)	-	-3,75	+ (10%)	mehrere Beobach- tungen
3	$C_5H_8$ (2,2-Dimethylpropan) + $NH_3 = C_5H_5N + 4H_2$	-71,5	+4	+15700/T - 7 log T - 6,4	+2,0	(75%)	-	-9,0	+	+
4a.	$C_9H_7N$ (Chinolin) + $4H_2 = C_6H_6 + C_3H_5N + 4H_2$	+24,8	-3	-5430/T + 5,25 log T + 3,4	+7,3	-	(25%)	+13,6	-	+
4b.	$C_9H_7N$ (Chinolin) + $4H_2 = C_6H_6 + C_3H_5N + 4H_2$	+31,9	-3	-6980/T + 5,25 log T + 3,4	+4,3	-	(75%)	+10,9	-	+
5	$C_2H_4 + C_3H_7 + NH_3 = C_5H_5N + 4H_2$	-32	+3	+7000/T - 5,25 log T - 3,4	-4,0	+	(50%)	-10,6	+	+
6	$2C_2H_2 + CH_3NH_2 = C_5H_5N + 2H_2$	+79,2	+0	-17350/T + 2,8	-27,5	+	-	-17,1	+	+
7	$2C_2H_2 + HCN = C_5H_5N$	+113,4	-2	-24800/T + 3,5 log T + 6,4	-27,4	+	+	-11,7	+	+
8	$C_4H_8 + HCN = C_5H_5N + 2H_2$	+2,1	+1	-450/T - 1,75 log T + 0,2	-5,35	+	+	-5,5	+	+
9	$C_3H_6 + CH_3CN = C_5H_5N + 2H_2$	-2,1	+1	+460/T - 1,75 log T - 0,2	-3,75	+	+	-4,0	+	+
10	$C_4H_6 + HCN = C_5H_5N + H_2$	+38,4	+0	-8400/T + 1,8	-14,25	+	-	-7,8	+	+
11	$CH_3CHO + C_2H_7 + NH_3 = C_5H_5N + H_2O + 3H_2$	-24,8	+3	+5430/T - 5,25 log T - 5,4	-9,25	+	+	-14,0	+	+
12	$CH_2 = CHCHO + C_2H_7 + NH_3 = C_5H_5N + H_2O + 2H_2$	+8,9	+2	-1950/T - 3,5 log T - 3,8	-16,7	+	+	-16,3	+	+
13	$C_2H_2 + 2CH_3CHO + NH_3 = C_5H_5N + H_2O + CH_4$	+84,0	+0	-18400/T - 0,4	-35,5	+	+	-21,5	+	+
14	$3C_2H_2 + NH_3 = C_5H_4N + CH_3$ (Methylpyridin) + $H_2$	+13,74	-2	-30100/T + 3,5 log T + 7,7	-35,3	+	+	-16,5	+	+
15	$C_5H_7 + NH_3 = C_5H_4N + CH_3$ Methylpyridin	-0,7	+0	+153/T	+0,27	(35%)	-	+0,18	(40%)	
16	$2C_2H_2 + CH_3CHO + NH_3 = C_5H_5N + 3H_2O + CH_4 + 3H_2$	+33,8	+4	-7390/T - 7 log T - 8,8	-41,9	+	+	-37,9	+	+
17	$C_5H_5 + HCN = C_5H_5N + H_2$	+46,3	+2	-10110/T - 3,5 log T - 5,4	-34,2	+	+	-27,3	+	+
18	$C_{10}Cl_2$ (1,5-Dichlorpentan) + $NH_3 = C_5H_5N + 2HCl + 3H_2$	+87,8	+4	+12410/T - 7 log T - 7,5	-2,8	+	(5%)	-13,9	+	+

22

Zurück an

Vorzimmer Dir. Dr. Plier

Kurzes Referat über eine Arbeit vonM. v. Laue, Unsere heutige Kenntnis der SupraleitungBer. Dtsch. Chem. Ges. 75, 1427 (1943).

Das Phänomen der Supraleitung wurde 1911 von Kamerlingh Onnes entdeckt: Quecksilber verlor bei  $4,1^{\circ}$  K seinen elektrischen Widerstand gegen Gleichströme. Man nahm daher an, daß die elektrische Leitfähigkeit bei Supraleitern unterhalb des Sprungpunktes den Wert unendlich erreicht. Magnetische Kraftfelder können in einen unendlich guten Leiter nicht eindringen, die Kraftlinien müssen daher um ihn herumgehen. Andererseits sind Supraleiter oberhalb des Sprungpunktes unmagnetisch, werden also von den Kraftlinien ungestört durchsetzt. Bei Abkühlung bis zur Supraleitung sollten nun die Kraftlinien sozusagen einfrieren, im Supraleiter bleiben, da sich der unmagnetische Zustand in ihm bei unendlich guter Leitfähigkeit nicht ändern kann. Meißner entdeckte jedoch 1933, daß die Kraftlinien beim Durchschreiten des Sprungpunktes hinaus gedrängt werden. Alle weitere Entwicklung der Vorstellungen über Supraleitung beruht auf diesem Meißner-Effekt; vorher mußte man annehmen, daß es für den Supraleiter je nach der Vorgeschichte zwei verschiedene Zustände im Magnetfeld geben müsse, jetzt kann man den Zustand eindeutig aus den Bedingungen erschließen. Damit war es möglich, den supraleitenden Körper dem normalen als eine besondere Phase gegenüberzustellen.

Die Vorstellung, supraleitende Körper seien diamagnetisch mit der Permeabilität 0, ist nicht zu halten, weil auch vollkommener Diamagnetismus keine Dauerströme in supraleitenden Ringen ermöglichen würde.

1937 dehnte London die Maxwell'sche Theorie auf den Supraleiter aus; eine gewisse Korrektur dieser Arbeiten wurde von v. Laue durchgeführt (Ann. d. Phys. 42, im Druck). London führte neben den 4 Maxwell'schen Feldvektoren und dem Ohmschen Leitungsstrom einen Londonschen Strom ein, der mit der magnetischen und elektrischen Feldstärke durch 2 Gleichungen verknüpft ist, die im Sinne der Relativitätstheorie eng zusammenhängen und sich in eine Gleichung zwischen "Weltvektoren" vereinigen lassen. Aus diesen Gleichungen folgt, daß das ganze supraleitende Gebiet bei stationären Vorgängen auf konstantem Potential ist; ein Ohmscher Strom kann also nicht fließen. Er ist durch den Londonschen Strom "kurzgeschlossen". Bei Schwingungsvorgängen fließen Londonscher und Ohmscher Strom zugleich, und zwar der Ohmsche umso mehr, je höher die Frequenz ist.

Die Londonsche Theorie wird auch dem Meißner-Effekt gerecht. Sie zeigt, daß bei Bestehen eines homogenen Magnetfeldes außerhalb des Supraleiters dieses nicht un stetig an der Grenze des Supraleiters aufhört, sondern etwas eindringt, und zwar bei einigen Zehntel Grad unterhalb des Sprungpunktes auf Tiefen der Größe  $10^{-5}$  cm. Auch der Strom dringt nicht tiefer ein; Teile unter der dünnen oberflächenschicht sind also im stationären Zustand strom- und feldfrei. Meißners Aussage erfährt also für Körper, deren

Abmessungen groß gegen die Eindringtiefe sind, eine unbedeutende Korrektur; Beobachtungen an Drähten und Schichten von  $10^{-4}$  cm Dicke zeigen im Einklang mit der Theorie von Maxwell - London - v. Laue eine wesentlich andere Beeinflussung des Magnetfeldes, als wenn sie für Kraftlinien ganz undurchdringlich wären. Die Theorie erklärt auch, warum ein Dauerstrom in einem Supraleiter den Ring, nicht aber in einem einfach zusammenhängenden Körper entstehen kann.

Ein Magnetfeld von zunehmender Stärke hebt die Supraleitung bei einem bestimmten Schwellenwert auf, der beim Sprungpunkt theoretisch 0 ist und bei sinkender Temperatur monoton zunimmt. Bei sinkender Feldstärke wird die Supraleitung beim Schwellenwert wieder hergestellt; der Vorgang ist also reversibel. Gorter und Casimir wendeten 1934 die Gesetze der Thermodynamik auf das Zweiphasensystem Supraleiter - Normalleiter an. Sie fanden, daß die Feldstärke des Schwellenwertes eine Funktion der Differenz der freien Energien von Normal- und Supraleiter und damit eine Funktion der Temperatur ist. Daraus kann man auf die Wärmetönung des Übergangs, die Differenz der spezifischen Wärmen usw. schließen. 1938 zeigte v. Laue, daß an der Grenze zwischen Supraleiter und Umgebung die Feldstärke des Schwellenwertes nirgends überschritten werden darf und daß an der Grenze zwischen Supra- und zugehörigem Normalleiter diese Feldstärke weder über- noch unterschritten sein kann. Hieraus folgt, daß ein zum Supraleiter senkrechtes Magnetfeld nur den halben Schwellenwert erreichen braucht wie ein paralleles, was durch Messung bestätigt wurde. (Die Londonsche Theorie ergibt hier für dünne Drähte ( $10^{-4}$  cm) gewisse Abweichungen. Doch zeigt sich nun ein wesentlicher Unterschied für die Art, wie die Supraleitung bei wachsender Feldstärke zusammenbricht. Im longitudinalen Feld springt der Draht als Ganzes in den normalleitenden Zustand um, beim transversalen Feld dagegen schwindet mit dem Aufhören der Supraleitung die Ursache für die Feldverstärkung an der Oberfläche (deretwegen hier nur der halbe Schwellenwert auftritt). Man war daher zuerst der Ansicht, hier bilde sich ein supraleitender Kern in normalleitender Hülle. Dann müßte aber überall, wo sich die beiden Phasen berühren, die Feldstärke des Schwellenwertes bestehen und das ist nach den Gesetzen des stationären Magnetfeldes unmöglich. Vielmehr tritt hier ein Zwischenzustand auf, ein Nebeneinander von submikroskopischen, abwechselnd supra- und normalleitenden Partien. Nur so ist auch das von Kamerlingh Onnes gefundene Auftreten von Dauerströmen in einer supraleitenden Hohlkugel verständlich. Eine im Ganzen supraleitende Kugel kann nach der Londonschen Theorie nie einen Dauerstrom führen; die Hohlkugel besteht vielmehr tatsächlich aus einer supraleitenden, ringförmigen Äquatorialzone und 2 Polkappen im Zwischenzustand. Nur so können magnetische Kraftlinien das Kugelinnere durchdringen.

Unerklärt bleibt noch das Auftreten einer Art Hysteresekurve, die man erhält, wenn man den Widerstand beim Durchschreiten des Sprungpunktes zunächst bei sinkender, dann bei steigender Temperatur gegen diese aufträgt. Auch eine wellenmechanische Deutung der Supraleitung, nach v. Laues Ansicht das Ziel der Theorie, ist noch nicht gelungen.

Mathematischer Teil:

Zur Gleichung für den Ohmschen Strom  $J_{\text{Ohm}}$  bei der Leitfähigkeit und der Feldstärke lautet:

$$J_{\text{Ohm}} = \sigma \mathcal{G} \dots\dots\dots 1)$$

Hinzu treten die beiden Gleichungen für den Londonschen Strom:

$$\text{rot} (\lambda J_{\text{London}}) = -\mathcal{G} \dots\dots\dots 2) \text{ und}$$

$$\frac{\partial (\lambda J_{\text{London}})}{\partial t} = \dot{\mathcal{G}} \dots\dots\dots 3), \text{ wo } \mathcal{G} \text{ die magnetische}$$

Feldstärke und  $\lambda$  eine den Supraleiter kennzeichnende Konstante bedeutet. Für den stationären Zustand folgt aus

3)  $\dot{\mathcal{G}} = 0$  und dann aus 1)  $J_{\text{Ohm}} = 0$ .

Für den Meißner-Effekt liefert die Londonsche Theorie bei stationärem Magnetfeld den Ausdruck:

$$\frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial z^2} - \beta^2 \mathcal{G} = 0, \text{ in dem } \beta \text{ eine Funktion von}$$

, nämlich  $= \frac{1}{cV\lambda}$ , ist. Nimmt man den Halbraum der positiven x-Werte als supraleitend an, so ist eine ihrer Lösungen:

$$\mathcal{G}_z = \text{Const} e^{-\beta x} \text{ d.h. homogenes Feld bei negativem } x.$$

Die Gorter-Casimirsche Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$f_n - f_s = \frac{1}{8\pi} \cdot V \cdot \mathcal{G}_K^2,$$

wo  $f_n$  und  $f_s$  die freien Energien je Masseneinheit im Normal- und Supraleiter,  $V$  das spezifische Volumen und  $\mathcal{G}_K$  den in Gauß gemessenen Schwellenwert der Feldstärke bedeutet.

gez. Hölscher

17. Mai 1944. Z/Le.

Zurück an  
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Kristallchemie der Silikate.

Das Silizium steht mit dem C in derselben homologen Reihe. Man sollte also eine gewisse Ähnlichkeit und Gleichläufigkeit beider Elemente erwarten. Dennoch sind beide Elemente Vertreter zweier grundverschiedener Welten: Das Si ist der Träger der toten, der C der Träger der lebenden Welt. Entsprechend entgegengesetzt sind ihre häufigsten Verbindungen. Das  $\text{SiO}_2$  ist reaktionsträge, starr und unbeweglich, nicht monomolekular, das  $\text{CO}_2$  kann z.B. in der Assimilation ohne weiteres in komplizierte organische Verbindungen umgewandelt werden. Dennoch hat die Chemie auch Parallelen zwischen beiden Elementen aufgefunden; die Öle des Kohlenstoffs haben ihresgleichen in der Verbindung  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ . Es gibt auch hochmolekulare Kettenverbindungen, wie das  $\text{Si}_2\text{S}_2$ , auch Ungesättigte der Art  $\text{SiCl}$ , für die wir Parallelen in der organischen Chemie ja genügend besitzen. Bekannt ist auch der Vergleich zwischen Methanen und Silanen, die beim Si nur bis  $\text{Si}_6$ , beim Kohlenstoff bis  $\text{C}_{70}$  bekannt sind. Die Bedeutung des Si für die anorganische Chemie geht aus seiner Häufigkeit unter den Elementen hervor. Die obersten 16 km der Erdkruste enthalten 46,4 % O und 27,8 % Si; es ist ein typisch lithophiles Element. Der Kohlenstoff hat nur einen Anteil von 0,4 % am Aufbau, (In den Meteoriten sinkt der Durchschnittsgehalt des Si weit herab) oder anders ausgedrückt: 84 % der Mineralien der Erdkruste besitzen (gemeinsam mit Al O-Isomorphie) die  $\text{SiO}_4$ -Koordination. Die Radienverhältnisse von Si (0,39 Å) und O (1,32 Å) erzwingen bei allen Silikaten stets tetraedrische 4-Koordination. Aufgrund von Fourier-Analysen konnte für einige Silikate nachgewiesen werden, dass sie einen Übergang darstellen zwischen Ionen- und Molekülverbindungen.

Die positive  $4+$ -Ladung des Si im Verband mit dem  $\text{O}^{-2}$  und die enge Annäherung beider ist der Grund für die grosse Härte und den hohen Schmelzpunkt der Silikate.

Aufbau.

Wir finden neben freien  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern in Silikaten eine Reihe von Verbindungsschemen, die stets so gestaltet sind, dass zwei oder mehrere Tetraeder mit gemeinsamen Ecken (niemals mit ihren Kanten oder gar Flächen wegen zu grosser Annäherung der Kationen) zusammengefügt werden. In der Reihe von selbständigen Tetraedern bis zum dreidimensionalen Raumnetz verändert sich das Verhältnis von Si:O von 1:4 bis 1:2.

Wir teilen die grosse Gruppe sämtlicher Silikate ein in Ortho-, Meta- und Disilikate.

1. Ortho-Silikate.

Hierher gehören alle Silikate mit:

- selbständigen  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern (Neso-Silikate),
- zweigeoppelte Tetraeder von der Form  $\text{Si}_2\text{O}_7$

- c) dreigegekoppelte Tetraeder von der Form  $Si_3O_9$ ,
- d) sechsegekoppelte Tetraeder von der Form  $Si_6O_{18}$ .

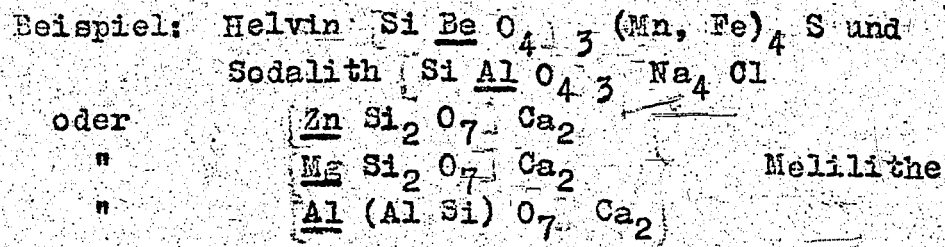
Die unter b, c, d genannten Silikate werden auch mit Soro-Silikaten bezeichnet (Soros = Gruppe, Nesos = Insel).

2. Meta-Silikate mit unendlichen Ketten von Tetraedern, auch Ino-Silikate genannt (Inos = Faser).

- a) einfache Ketten von der Form  $Si_2O_6$ ,
- b) doppelte Ketten (Band) von der Form  $Si_4O_{11}$
- c) phyllo-Silikate (Phyllos = Blatt) 2-dimensionale Tetraeder-Ebenen  $Si_4O_{10}$ .

3. Disilikate mit 3-dimensionaler Tetraeder-Verknüpfung (Tecto-Silikate) von der Form  $Si_2Al_2O_7$ .

Aluminiumersatz ist in Ortho-Silikaten fast unbekannt, im Metabau zu  $1/4$ , in Disilikaten bis zur Hälfte möglich. Wir bezeichnen Silikate, in denen ein Teil des Si durch Al in 4-Koordination ersetzt ist, mit Alumo-Silikaten, und solche, in denen Al in 6-Koordination auftritt, als Al-Silikate. Sterisch ist auch  $AlO_5$  möglich (Andalusit). In vielen Silikaten kann Si weiterhin ersetzt werden durch P, As, Ge, Be (Ti), wobei der Silikat-Typ als solcher sehr wohl erhalten bleiben kann. Es bestehen gelegentlich auch strukturelle Analogien zwischen Al in 4-Koordination und Be, Mg oder Zn.



B als  $BO_4$  tritt in einigen Silikaten auf, meist jedoch als  $BO_3$  wegen der geringen Grösse des Kation.

In welcher Weise knüpfen sich nun die Tetraeder aneinander? Wir kennen zahlreiche Ortho-Silikate mit selbständigen Tetraedern, in denen der Zusammenhalt des Gitters durch die eingelagerten Kationen und Anionen gewährleistet wird.

- 2-Tetraeder mit gemeinsamer O-Brücke ergeben den Komplex  $Si_2O_7^{-6}$  (Melilithe-Schlackenbildner)
- 3-Tetraeder zu einem Ring zusammengefügt ergeben den Komplex  $Si_3O_9^{-6}$  (Wollastonit-, Benitoid-Ring).
- 4-Tetraeder kennen wir nur in einem zu mehreren solcher Ringe zusammengeschlossenen Schichtkomplex.
- 5-Tetraeder = eines in der Mitte, an jeder Ecke ein angebautes - gibt  $Si_5O_{16}^{-12}$ .
- 6-Tetraeder bilden den Ring  $Si_6O_{18}^{-12}$ , vom Beryll her bekannt.

Grundsätzlich anders ist die zu unendlichen Ketten zusammengefügte Verbindung, so z.B.  $\infty SiO_2^{-2}$ , chemisch Metasilikate genannt, die aber als individuelle Gruppe nicht vorhanden sind. Verbindet man zwei derartige Ketten durch gemeinsame Sauerstoff-Brücke miteinander, so



entsteht eine Doppelkette, auch Band genannt, von der Form  $\text{Si}_2\text{O}_7^{2-}$ , wie sie in den Hornblenden vorliegt. Es ist auch eine dreifach verknüpfte Kettenbildung bekanntgeworden;  $\text{Na}_2\text{BeSi}_3\text{O}_7 \cdot \text{OH} = \text{Epidymit}$ .

Werden beliebig viele Ketten zu einer 2-dimensionalen unendlichen Ebene verbunden, so entstehen die stark verbreiteten Netze von der Form  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ . Wir können uns diese Form von Tetraeder-Verbänden auch vorstellen als aus vielen 6er-Ringen zusammengefügte Schichten (verbreitet in Glimmer und Tonmineralien). Die vorzügliche Spaltbarkeit der hierher gehörenden Vertreter liegt in der Ebene dieser Schichten, deren Zusammenhalt durch Kationen oder durch van der Waals'sche Kräfte gewährleistet wird.

Die letzte Baumöglichkeit besteht in der Aneinanderverknüpfung der Tetraeder zu räumlichen Netzen oder Gerüsten, derart, dass jedes Sauerstoff-Anion die Brücke zu einem benachbarten Tetraeder bildet. Ein solches Wabennetz hat keine negative Aufladung mehr, es ist ein in sich abgesättigtes Gebilde der Form  $\text{SiO}_2$  (Quarz)

Alle diese Verbände sind röntgenographisch nachgewiesen worden. Sie üben auch eine Einwirkung auf die Ultrarot-Verschiebung im Raman-Spektrum aus, die für Insel-Silikate am grössten, für Disilikate am geringsten ist. Ähnlich verhalten sich auch die Bor- und Beryll-Silikate.

#### Beispiele für den Gitterbau.

Die Ortho-Silikate mit selbständigen Tetraedern bilden sich bei der Erstarrung eines silikatischen Magmas als erste aus, während mit weiterer Abkühlung allmählich die komplexeren Silikat-Gerüste entstehen. Weitverbreitet ist der Olivintyp  $\text{Fe, Mg, SiO}_4$ . Die getrennten Tetraeder werden durch mittelgrosse Kationen zusammengehalten, die sich oktaederisch mit dem O umgeben. Die Verbindung  $\text{Al}_2\text{BeO}_4$  hat dieselbe Struktur. Im Zirkon  $\text{Zr}_2\text{SiO}_4$  erkennen wir sehr schön die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder. Im Vesuvian, einem dem Granat ähnlichen Silikat mit Ca-Mg Hydroxyd-Gruppen eingelagert, finden wir neben den selbständigen  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern, die im Granat schraubenförmig übereinander gelagert sind, gleichzeitig auch noch die Gruppen  $\text{Si}_2\text{O}_7$  eingelagert. Verbindungen mit gesonderten  $\text{Si}_2\text{O}_7$ -Doppel-Tetraedern kennen wir aus den Verbindungen  $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  bzw.  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  mit denen das  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  isomorph ist. Die Schlackenbildner der Melilithe besitzen eine ganz ähnliche Struktur (siehe diese). Das Kieselzinkerz  $\text{Zn}_4\text{OH}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  baut sich auf aus  $\text{Si}_2\text{O}_7$ -Komplexen, die gleichzeitig an  $\text{ZnO}_3 \cdot \text{OH}$  Tetraeder gekoppelt sind. Ein Vertreter für den 3er-Ring  $\text{Si}_3\text{O}_9$  ist der weit verbreitete Wollastonit  $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$  und der Benitoid  $(\text{Ba, Ti})\text{Si}_3\text{O}_9$ . Der 6er-Ring ist aus dem Beryll (Aquamarin) bekannt, der die Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$  hat. Ihm steht nahe der Cordierit, in dem ein Teil des Si durch Al ersetzt ist  $(\text{Mg}_2\text{Al}_3\text{Si}_5\text{Al})\text{O}_{18}$ .

Silikate mit Ketten- und Doppelketten sind sehr häufig. Sie sind morphologisch gekennzeichnet durch prismatische Längserstreckung, die Ketten laufen parallel zu dieser, die Spaltbarkeit ebenfalls, sie neigen gelegentlich nach Verwitterungseinflüssen zu ausgezeichneter Faserbildung (Asbeste). In beiden ist weitgehender Ersatz des Si durch Al möglich. Eine grosse Gruppe von Silikaten, die Pyroxen-Familie gehört hierher ( $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$  oder  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  oder  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  und  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  usw.) Die Gruppe mit den Doppelketten oder Bändern wird vertreten durch die Familie der Amphibole oder Hornblenden, etwa mit Tremolit  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ . In diese Gruppe gehört auch der Faser-Serpentin, der aus dem Chrysotil hervorgeht ( $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Durch Al-Ersatz entstehen die tonerreicheren Glieder der Hornblenden, die eine sehr komplexe Zusammensetzung haben.

Auf die Netz- oder Schichtstrukturen soll etwas ausführlicher eingegangen werden, da viele ihrer Vertreter auch technische Verwendung finden. Die Kieselsäureschichten  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$  haben allseitige unendliche Ausdehnung und sind für sich nicht beständig. Sie treten vielmehr stets in Verbindung mit einer  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Schicht oder  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Schicht auf, die aus unendlich zweidimensionalen Oktaeder-Verband zusammengefügt ist. Diese letzteren Verbindungen bestehen für sich und sind als die Minerale Brucit und Hydrargillit bekannt. Diese zweidimensionalen Oktaeder-Verbände fügen sich nun mit dem  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$ -Netz derart zusammen, dass ein Teil der Anionen gemeinsam ist. Diejenigen Anionen, die der Oktaeder- und Tetraeder-Schicht verbindend angehören, sind stets O, diejenigen, die nur der Oktaeder-Schicht angehören (in den Mitten der grossen sechseckigen Löcher des Kieselsäure-Verbandes) sind OH (auch F). Die Spitzen der Tetraeder sind stets dem Oktaeder-Verband zugekehrt. So leiten wir die Schichtsilikate Pyrophyllit und Talk ab und stellen uns das schematisch folgendermassen vor:

Entstehung d. Glimmer (Schema)

OH = . . . . .  
 Al 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0  
 OH - - - - -

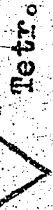


Okt.

Hydregyllit

Al (OH)<sub>3</sub>  
 + Si<sub>4</sub> O<sub>10</sub>-Schichten:

3 0	2 Si	. . . . .
2 0	+1 OH	- - - - -
2 0	2 Al	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
2 0	+1 OH	- - - - -
2 0	2 Si	. . . . .
3 0		



Tetr.



Okt.



Tetr.

Pyrophyllit

Al<sub>2</sub> [Si<sub>4</sub> O<sub>10</sub>] OH<sub>2</sub>  
 Für 2 Si<sub>3</sub> Si Al<sub>3</sub> + K =

Muskovit-Glimmer

Al<sub>2</sub> OH<sub>2</sub> [Si<sub>3</sub> Al<sub>1</sub> O<sub>10</sub>] . K

OH = . . . . .  
 Mg 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0  
 OH - - - - -

Okt.

Brucit

Mg (OH)<sub>2</sub>  
 + Si<sub>4</sub> O<sub>10</sub>-Schichten:

3 0	2 Si	. . . . .
2 0	+1 OH	- - - - -
3 0	3 Mg	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
2 0	+1 OH	- - - - -
2 0	2 Si	. . . . .
3 0		

Tetr.

Okt.

Tetr.

Talk

Mg<sub>3</sub> [Si<sub>4</sub> O<sub>10</sub>] OH<sub>2</sub>  
 Für 2 Si<sub>1</sub> : SiAl<sub>1</sub> + =

Biotit-Glimmer

(Mg, Al, Fe)<sub>7</sub> (OH, F)<sub>2</sub> [(Si, Al)<sub>4</sub> O<sub>10</sub>] . K

Wird nun in diesen beiden Silikaten ein Teil (nämlich  $1/4$ ) des Si durch Al ersetzt, so erhalten die Komplexe eine negative-Aufladung, zu deren Absättigung Alkali notwendig ist; es legt sich in die grossen sechseckigen Lücken der Tetraederschicht hinein und gewährleistet zugleich den elektrostatischen Zusammenhalt von Talk bzw. Pyrophyllitpaket zum nächsten Paket. Es entstehen die Glimmer. Da das Si auch bis zur Hälfte durch Al ersetzt werden kann, ist in diesem Falle eine Absättigung nur durch zweiwertige Kationen (z.B. Ca) möglich. Es entstehen die sogenannten Spröd-Glimmer. Wir leiten, schematisch dargestellt, vom Pyrophyllit den Muskovit, vom Talk den Biotit ab.

Bau der SiO-Komplexe.

Si : O	Art und Form	Ladung	Beispiel
$\frac{2}{2} : \frac{8}{4}$	SiO <sub>4</sub> -Tetraeder	-4	Mg <sub>2</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ]
2 : 7	Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -Doppel-Tetraeder	-6	Sc <sub>2</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]
2 : 6	Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> -Ring	-6	BaTi [Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ]
2 : 6	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> -Ring	-12	Al <sub>2</sub> Be <sub>3</sub> [Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ]
2 : 6	Si <sub>n</sub> O <sub>3n</sub> -Kette	-2n	Ca <sub>n</sub> Si <sub>n</sub> O <sub>3n</sub> ∞
2 : 5,5	Si <sub>4n</sub> O <sub>11n</sub> -Band	-6n	Ca <sub>2</sub> Mg <sub>4</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ] <sub>2</sub> Mg OH <sub>2</sub> ∞
2 : 5	Si <sub>2n</sub> O <sub>5n</sub> -Blatt	-2n	Mg <sub>2</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> Mg OH ∞
$\frac{2}{2} : \frac{4}{2}$	Si <sub>n</sub> O <sub>2n</sub> -Raumnetz	0	SiO <sub>2</sub>

Für das Mg kann auch Li eintreten, ein wichtiger Li-Träger, der Zinnwaldit und Lepidolith. Die ausgezeichnete Spaltbarkeit der Glimmer ist begründet in der geringen einwertigen elektrostatischen Anziehungskraft des Alkali. In den Sprödglimmern, in denen zweiwertiges Kation die Schichtpakete verbindet, ist die Spaltbarkeit stark herabgesetzt, daher der Name! Der grössere Si-Ersatz durch Al bedingt überdies auch eine Querbrüchigkeit der Tetraederverbände  $(OH, F)_2 Al_2 [Si_2 Al_2 O_{10}] \cdot Ca =$  Sprödglimmer.

Die durch Valenzen nicht miteinander verbundenen Pakete im Talktyp lassen sich mit dem Finger abreiben (Schmierfähigkeit!) Bei dem Glimmer ist Trennung mit dem Messer in feinste Schichten möglich, bei dem Sprödglimmer gelingt das nicht mehr.

Die Chlorite (glimmerähnliche Silikate) interessieren uns insofern, als aus ihrer Struktur Analogie-Schlüsse auf den Bau der Tonerdminerale gezogen werden konnten. Im Chlorit finden wir zwischen den Glimmerschichten stets eine  $Mg OH_2$ - oder  $Al O OH$ -Schicht angelagert. Je nachdem, wie stark der Si-Ersatz durch Al im Glimmerpaket ist, gestaltet sich auch der zur elektrostatischen Absättigung nötige Austausch von Mg und Al innerhalb der Oktaederschicht; eine grosse Mannigfaltigkeit ist hier möglich. Durch Kondensation der Doppelketten zu Netzen und gleichzeitige Einlagerung von  $Mg OH_2$ -Schichten können aus Hornblenden im Naturreiche auch Chloritminerale entstehen.

#### Der Aufbau der Tonminerale.

Die grosse Zahl der Tonminerale können wir in 3 verschiedene Gruppen einteilen:

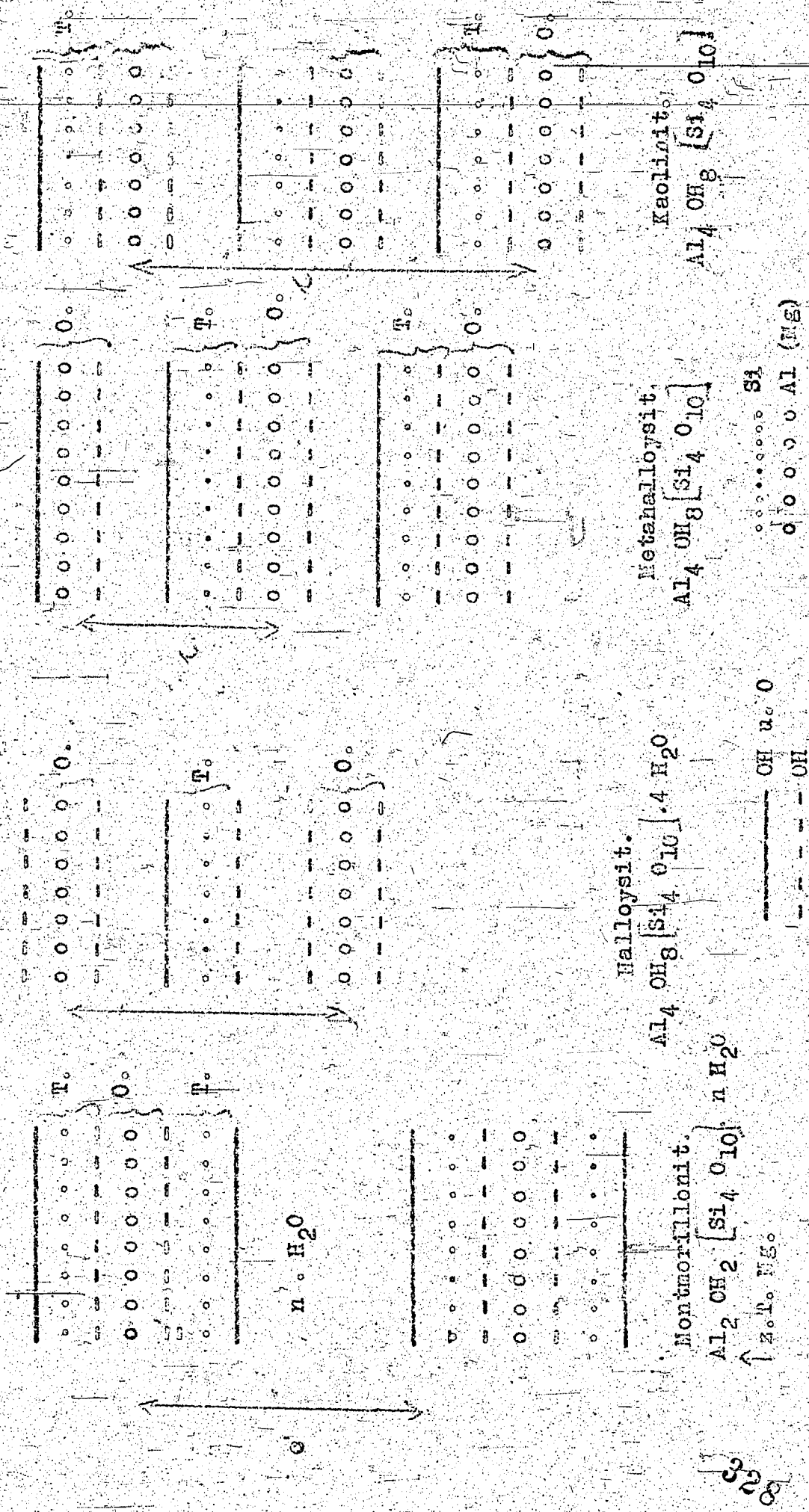
##### 1. Halloysit.

Er verliert bei 0 mm Druck  $2 H_2O$  und geht in Meta-Halloysit über, der ähnlich dem Kaolinit aufgebaut ist. Der Rest des Wassers wird bei denselben Temperaturen wie beim Kaolinit abgegeben.

2. Der Montmorillonit verliert den Grossteil des Wassers kontinuierlich bis etwa  $200^\circ$ ; in der Richtung der C-Achse tritt dabei eine Schrumpfung ein. Der Rest des Wassers wird diskontinuierlich zwischen  $200$  und  $400^\circ$  und zwischen  $400$  und  $450^\circ$  abgegeben und zwar aus den eingebauten Brucitschicht-Paketen entnommen. Der Struktur-Unterschied der Tonminerale geht aus folgendem Schema hervor:

3. Der Kaolinit verliert sein Wasser sprunghaft zwischen  $400-450^\circ$ . Er lässt sich optisch gut vom Metahalloysit unterscheiden.

Tonminerale.



325  
31

Zur Vervollständigung dieser Reihe kurz folgende Angaben:

Zum Kaolinit gehört noch Dickit, Naktit, und Cronstetit (stark Fe-haltig). Montronit ist eisenreicher Montmorillonit. Bleich- und Walkerde und Bentonit besteht hauptsächlich aus stark quellbarem Montmorillonit mit grossem Saug- und Basenaustauschvermögen. Allophane sind Gemenge der drei Tonminerale. Über den Einbau der Wassermoleküle bestehen noch keine festgefügtten Vorstellungen. In den besprochenen Schichtgittern kann das Al auch gänzlich durch Mg ersetzt werden. Es sind dies die Keerschaum-Mineralie.

Die besten Beispiele für dreidimensionale Verknüpfung im Raumnetz liefern uns  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen (Quarz, Tridymit und Cristobalit). Es sind uns auch Silikate bekannt, in denen  $\text{BeO}_4$  Tetraeder mit  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern abwechselnd verknüpft sind, wie etwa jene im Kieselsäurezinkerz mit dem Zinkverband. Die physikalischen Eigenschaften aller hierher gehörigen Mineralie sind stark herabgesetzt (geringes spez. Gewicht, niedrige Doppelbrechung, niedere Lichtbrechung). Ersetzt man etwa im Raumgitter des Tridymit die Hälfte der Si-Ionen durch Al, so bekommt das Gitter eine negative Aufladung, die durch Einbau von Alkali abgesättigt werden kann; das Natrium oder Kalium hat hier wegen der Grösse die Koordinationszahl 12. So erhalten wir den Nephelin  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  oder die entsprechende K-Verbindung. Mit grösserem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt entstehen daraus die Feldspate  $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  mit K, Na und Ca. Es soll hier noch kurz auf die sogenannten Zeolite und die damit verwandten Ultramarine eingegangen werden. Das ausserordentlich weitmaschige Tetraedergerüst  $[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  gestattet je nach Al-Ersatz den Einbau von Na, K, Ca, Ba,  $2\text{Al}$ ,  $\text{SO}_4$ , OH und Wasser, sodass eine grosse Mannigfaltigkeit dieser Mineralgruppe die Folge ist. Der Wasser- und zum Teil der Anionen-Gehalt ist stöchiometrisch oftmals inkonstant, also druck- und temperaturabhängig. Er kann leicht ausgetrieben werden (daher der Name) und z.B. durch Ammoniak ersetzt werden, ohne dass das Gitter dabei zerfällt (Natrolit  $\text{Na}_2[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}]2\text{H}_2\text{O}$ ).

Für die Zwecke der Kontaktsynthese scheint insbesondere diese Mineralgruppe ein interessantes Ausgangsprodukt zu sein.

gez. Zedlitz

229



Die Atomabstände im Wolframsulfid- und Molybdänsulfid-Gitter.

Ein Vergleich der im Wolframsulfid vorhandenen Atomabstände mit den bekannten Ionen- und Atomradien ist deshalb interessant, weil man daraus erkennen kann, ob ein Ionengitter vorliegt, oder ob und welche Polarisation eingetreten ist. Insbesondere lassen sich auch Schlüsse auf die wirksamen Kräfte ziehen.

Die Abstände im Wolframsulfid und im Molybdänsulfid sind genau gleich, ebenso die bekannten Ionenradien. Dies rührt daher, weil der dem Wolfram eigentlich zukommende größere Radius durch die "Lanthanidenkontraktion" gerade kompensiert wird. Daher gelten die folgenden Aussagen ebensogut für Molybdänsulfid.

Das Wolframsulfid-Gitter ist bekanntlich aus Schichten aufgebaut, wobei jede Schicht aus einer Doppellage von Schwefelteilchen besteht, die durch zwischengelagertes Wolfram zusammengehalten wird. Die Zusammensetzung einer Schicht entspricht der Formel  $WS_2$ . Dabei ergeben sich als kleinste Abstände:

Tabelle 1. Kleinste Abstände im  $WS_2$ .

Innerhalb einer Schicht:

Schwefel-Schwefel, zum danebenliegenden Atom	3,18 A.E.
Schwefel-Schwefel, zum darüberliegenden Atom (Doppellage des S-Atoms)	3,12 A.E.
Schwefel-Wolfram	2,41 A.E.

Von Schicht zu Schicht:

Schwefel-Schwefel	3,62 A.E.
-------------------	-----------

Wenn Wolframsulfid ein Kordinationsgitter wäre, so müßten Schwefel-Schwefel Abstände in jeder Richtung gleich sein. Die tatsächlichen Unterschiede zeigen Polarisation an. Die Unterschiede sind aber klein genug, daß es sinnvoll erscheint, die Schwefelteilchen als schwach deformierte Kugeln zu betrachten. Die sich ergebenden Abmessungen und der passende Wolframradius sind in Figur 1 dargestellt. Tabelle 2 enthält die gefundenen Teilchenradien.

Vergleicht man diese Zahlen mit den bekannten Atomradien und Ionenradien, so zeigt sich Ähnlichkeit mit den Ionenradien aber bei beiden Elementen eine Abweichung in Richtung auf die Atomradien.

Tabelle 3 gibt diesen Vergleich. Es wurde hier versucht, zwischen Atomradius und Ionenradius zu interpolieren, dabei ergibt sich für Wolfram eine mittlere Ladung von  $+3$ , für Schwefel eine mittlere Ladung von  $-1,5$ . Bemerkenswert ist, daß sich bei dieser Rechnung Elektroäquivalenz ergibt. Es wird gleichsam  $\frac{1}{2}$  Elektron pro Schwefelteilchen vom Schwefelion zum Wolframion herübergezogen. Man wird in diesem Befund ein Maß für die Polarisation der Ionen sehen können.

### Vergleich mit Zinndisulfid.

Eine ähnliche Struktur wie Wolframsulfid hat Zinndisulfid. Beide Sulfide bilden Schichten von der Zusammensetzung  $MeS_2$ . Unterschiedlich ist der Aufbau der  $MeS_2$  Schichten, während die beiden Schwefellagen im  $WS_2$  so aufeinander gelegt sind, daß das Wolfranteilchen von 6 prismatisch angeordneten Schwefelteilchen umgeben ist, sind im  $SnS_2$  die Schwefellagen so aufeinander, daß je 6 Schwefelteilchen das Zinnteilchen oktaedrisch umgeben. Figur 2 stellt die beiden Anordnungen dar. Die prismatische Anordnung läßt mehr Raum frei für das Kation. Der zulässige relative Kationradius beträgt nämlich bei der prismatischen Anordnung 0,53, dagegen bei der oktaedrischen Anordnung 0,41.

Die Entfernungen im  $SnS_2$ -Gitter sind in Tabelle 4 angegeben. Im Gegensatz zu  $WS_2$  sind sowohl die Schwefel-Schwefel Abstände in allen Richtungen dieselben, wie auch volle Übereinstimmung mit den bekannten Ionenradien besteht. Man kann daher sagen, daß hinsichtlich seiner Abstände das  $SnS_2$  als reines Ionengitter erscheint.

Die prismatische Anordnung des  $WS_2$  ist lockerer als die oktaedrische Anordnung, sie hat ferner zur Folge, daß innerhalb einer Schwefeldoppellage außer den vom Wolfram besetzten Hohlräumen ebenso viele, ebensogroße unbesetzte Hohlräume vorhanden sind. Diese leeren Räume sind beim ungestörten  $WS_2$ -Gitter so gut wie allseitig abgeschlossen und wohl in katalytischer Hinsicht ohne Bedeutung, ob beim gestörten  $WS_2$  Gitter das Vorhandensein dieser Räume katalytisch von Bedeutung ist, kann nicht entschieden werden.

gez. Schneider

Tabelle 2

Gefundene Teilchenradien im  $WS_2$  Gitter.

Schwefel	a) zum danebenliegenden Schwefelteilchen	1,59 A.E.
	b) zum darüberliegenden Teilchen derselben Schicht (Doppellage der S-Atome)	1,56 A.E.
	c) zu den nächsten Schwefelteilchen der anderen Schicht	1,81 A.E.
	d) mittlerer Radius	1,62 A.E.
Wolfram		0,84 A.E.

Tabelle 3

Vergleich der im  $WS_2$  gefunden Radien mit den bekannten Atomradien und Ionenradien.

Element	Atomradius	Innenladung	Ionenradius		interpolierte Werte Ionenladung	im $WS_2$ gefunden	
			empirisch nach Goldschmidt	theoretisch nach Pauling			
Schwefel	1,04	- 2	1,74	1,84	- 1,5	1,6	1,62
Wolfram ) Molybdän )	1,36	+ 4 + 6	0,68	0,66 0,62	+ 3	0,8	0,84

Tabelle 4

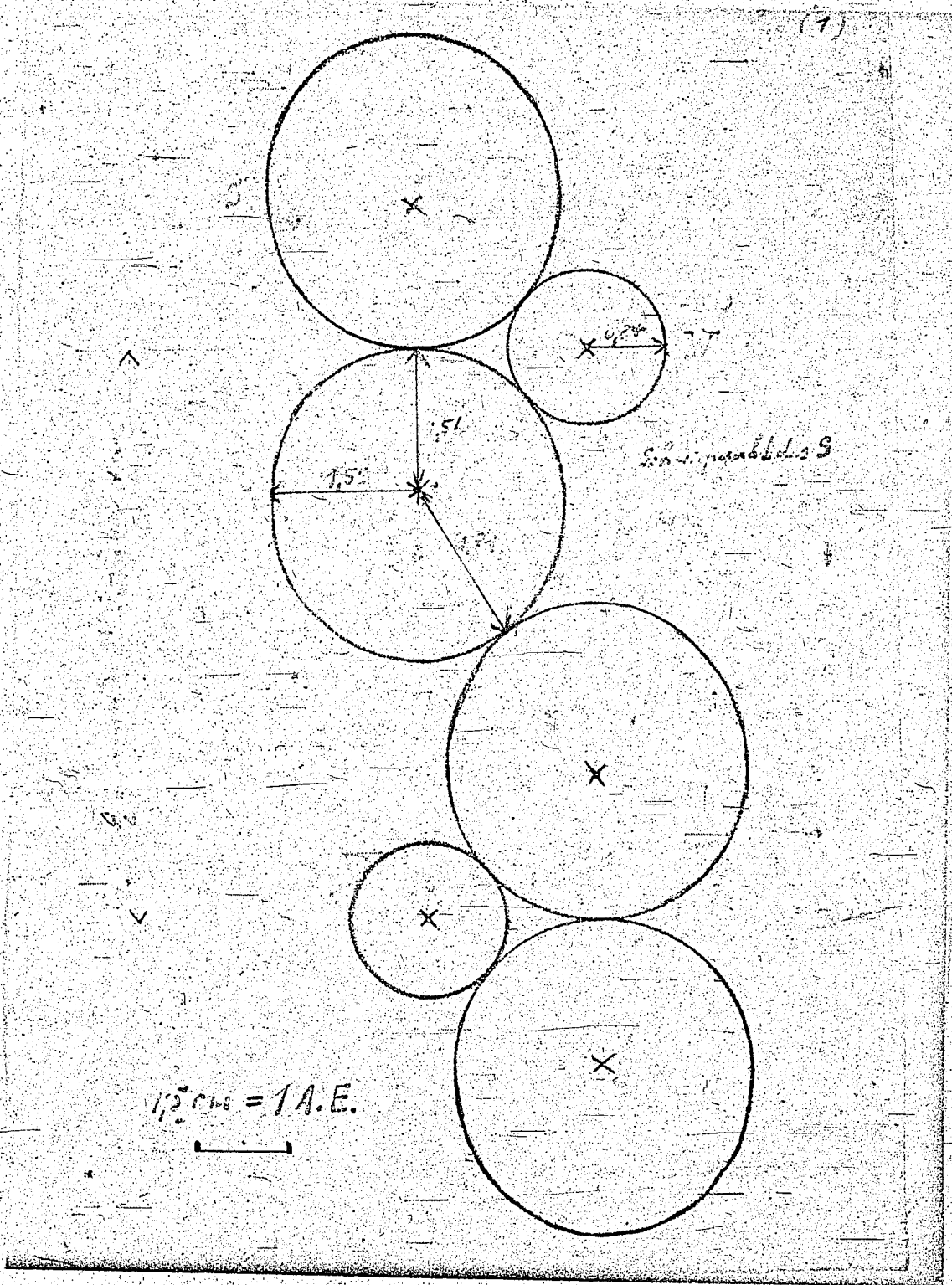
Abstände und Radien im  $SnS_2$ -Gitter.

Element und Richtung	Abstand	Radius	Ionenradius	
			empirisch nach Goldschmidt	theoretisch nach Pauling
Schwefel-Schwefel <sup>a)</sup> in einer Schicht	3,62	1,81	1,74	1,84
b) innerhalb der Doppellage	3,59	1,80		
c) zur anderen Schicht	3,59	1,80		
Zinn-Schwefel	2,54			
Zinnradius		0,73	0,74	0,71

332

Figur 1

Abmessungen und Radien von Wolfram und Schwefel im  $WS_2$

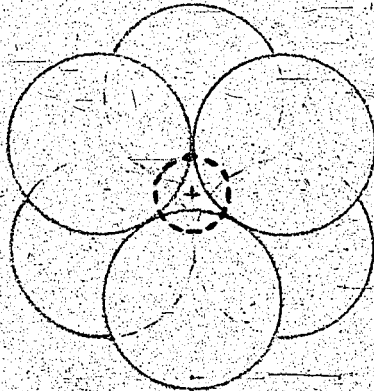
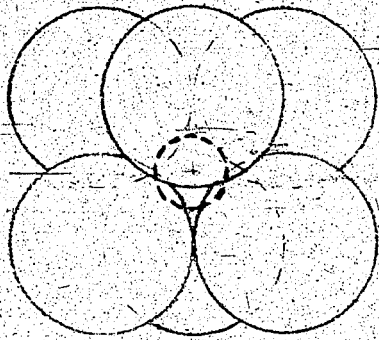


333

Figur 2

Anordnung der Schwefelatome um das Metallatom.

im  
Wolframsulfid

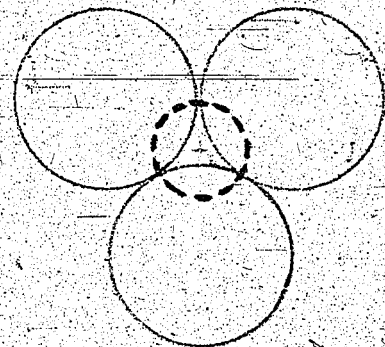
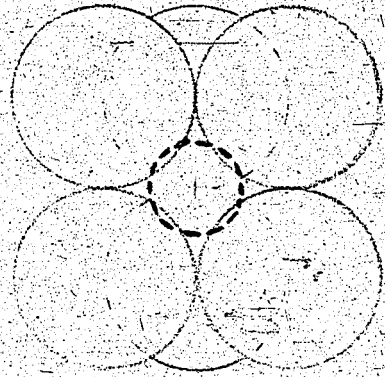


oben: Aufsicht (senkrecht zur Schicht)

unten: Seitenansicht

prismatische Anordnung

im  
Zinnsulfid



oben: Aufsicht (senkrecht zur Schicht)

unten: Seitenansicht

oktaedrische Anordnung

Chronologischer Überblick über die Entwicklung der Thermodynamik und Thermochemie sowie einige Daten der Kinetik; Quanten- und Relativitätstheorie nach Eggert, Lehrbuch d. physik. Chemie 1947.

Jahr	Name	Thermodynamik, Thermochemie	Kinetik	Quantentheorie, Relativitätstheorie
1660	Boyle-Mariotte	$p \cdot v = \text{const.}$ Gesetz für die isotherme Kompression		
1686	Halley		Abhängigkeit des Barometerstands von der Höhe	
1738	Bernoulli		Kinetische Theorie der Gase	
1774	Lavoisier	Gesetz von der Erhaltung der Masse		
1786	La Place		Hypsometrisches Gesetz: Der Höhenunterschied ist d. Logarithmus des Druckverhältnisses proportional.	
1793	Rumford	Erzeugung von Wärme durch Anwendung von Arbeit		
1803	Dalton	Summe d. Teildrücke der Partner eines Gasgemischs ist gleich d. Gesamtdruck der Mischung.		
	Henry-Dalton	Bei einer bestimmten Temp. ist das in einer best. Flüss. Menge gelöste Gasvol. unabhängig vom Teildruck, den das Gas in der Gasphase hat.		
1808	Dalton	Gesetz von den konstanten Proportionen. Gesetz von den multiplen Proportionen.		
	Gay-Lussac	Chem. Vorgänge (Gase) laufen unter Volum-verhältnissen ab die sich durch einfache rationale Zahlen darstellen lassen.		
1811	Avogadro	Bei gleichem Druck u. gleicher Temp. enthalten gleiche Vol. idealer Gase gleich viele Elementarteilchen.		
1818	Dulong-Petit	Atomwärme fester Körper = ca. 6,4 cal/Grad		
1822	Poisson	$p \cdot v^\gamma = \text{const.}$ Gesetz für die adiabatische Kompression		
1824-1830	Carnot	II. Hauptsatz d. Thermodynamik. Wärme kann nie ohne dauernde Veränderung in d. Umgebung von einem kälteren zu einem wärmeren Körper übergehen.		
1840	Heß	Die Gesamtwärmetönung einer Folge von chem. Reaktionen ist gleich derjenigen einer beliebigen anderen Reaktionsfolge mit denselben Ausgangs- u. Endstoffen.		
1842	Robert Mayer	Erzeugung v. Arbeit ist an d. Aufnahmen einer Wärmemenge geknüpft. Äquivalenz von Wärme und Arbeit.		
1845	Waterston		Wissenschaftlicher Ausbau der kinetischen Theorie	
1847	Helmholtz	I. Hauptsatz. Prinzip von der Erhaltung d. Energie		
1849	Thomson (Lord Kelvin)	Theoretische Begründung der abs. Temperatur.		
1850	Thomson	Formulierung des II. Hauptsatzes.		
	Clausius-Clapeyron	$L_T = T \frac{dp}{dT} (V_{\text{gas}} - V_{\text{fl}})$ Differentialansatz für die allgem. Dampfdruckgleichung.		
1853	Joule-Thomson	Temperaturänderung bei d. Entspannung realer Gase nicht aus der Arbeitsleistung berechenbar.		
1854	Thomson	Thermodynamische Temperaturskala.		
1856	König		Wissenschaftlicher Ausbau der kinetischen Theorie	

Jahr	Name	Thermodynamik, Thermochemie	Kinetik	Quantentheorie, Relativitätstheorie
1856	Wüllner	Dampfdruckerniedrigung proportional der Menge des gelösten Stoffes.		
1857	Clausius		Wissenschaftlicher Ausbau d. kinetischen Theorie. Später fortgesetzt von Boltzmann u. Maxwell. Satz v. d. Gleichverteilung d. Energie. Äquipartitionsprinzip (Anwendung)	
	Canizzaro, Kopp, Kekulé, St. Claire Deville	Entdeckung d. thermischen Dissoziation		
1858	Kirchhoff	$\frac{dL}{dT} = C_{p, gas} - C_{p, fl.}$ molare Verdampfungs- wärme		
1860	Maxwell		Ableitung des Äquipartitionsprinzips	
	Kirchhoff			Schwarzer Körper ist der größte Strahler.
1865	Loschmidt		Schätzung der Avogadro'schen Zahl.	
	Guldberg Waage	Massenwirkungsgesetz		
1870	Boltzmann		Gaskonstante k des Atoms: $\frac{R}{N_A}$	
1874	Gibbs	Phasenregel		
1875	v. Weber	Jedes Element hat ein Temperaturgebiet (bei tiefen Temperaturen) in dem es der Regel von Dulong-Petit nicht mehr gehorcht. (Später von Nernst bewiesen).		
1876	Maxwell		Molekular-Geschwindigkeitsverteilungsgesetz.	
1878	Gibbs	Zusammenfassung des I. u. II. Hauptsatzes; freie und gebundene Energie		
1881	van der Waals	Anziehungskräfte zwischen den Molekeln. Zustandsgleichung. Theorem der übereinstimmenden Zustände.		
1882	Helmholtz	Zusammenfassung des I. u. II. Hauptsatzes; freie und gebundene Energie.		
1883	van't Hoff	Begriff der maximalen Arbeit und Affinität.		
1879-84	Stefan-Boltzmann			Zusammenhang der Gesamtenergie der Strahlung mit der abs. Temp. des schwarzen Körpers.
1884	Trouton	Das Verhältnis der molaren Verdampfungswärme beim Siedepunkt und der abs. Temp. hat für alle Stoffe annähernd den Wert 21,5 cal/Grad.		
	van't Hoff		Systematik der chem. Kinetik: einer Temp.-Zunahme von 10° entspricht einer Geschwindigkeitssteigerung auf das zweifache bis dreifache.	
1886	Raoult	Relative Dampfdruckerniedrigung der Lösung ist unabhängig von d. chem. Natur des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels u. bei allen Temperaturen gleich dem Verhältnis der gelösten Molekeln zu den insgesamt vorhandenen Molekeln.		
	van't Hoff	Der osmotische Druck einer Lösung ist genau so groß, wie der Druck, den die gelöste Substanz ausüben würde, wenn sie als ideales Gas bei gleicher Temperatur das Vol. d. Lösung ausfüllen würde.		
1887	Arrhenius	Theorie der schwachen Elektrolyte; elektrolytische Dissoziation.		

336

Name	Thermodynamik, Thermochemie	Kinetik	Quantentheorie, Relativitätstheorie
Boltzmann		Beziehung zwischen Gleichgewichtskonstanten, Wärmetönung und Temp. auf kinetisch-stat. Wege.	
1888 Wi. Ostwald	Verdünnungsgesetz: Schwache Elektrolyte ändern ihre Äquivalentleitfähigkeit beim Verdünnen im Sinne des Massenwirkungsgesetzes.		
Nernst	Diffusionstheorie: osmotischer Druck ist die treibende Kraft der Diffusion.		
1889 Arrhenius		Folgerungen aus dem Temperaturkoeffizient d. Reaktionsgeschwindigkeit hinsichtlich der Aktivierung der Molekeln.	
1891 Nernst	Verteilungsgesetz: d. Verhältnis d. miteinander im Gleichgewicht stehenden Konzentrationen mehrerer Lösungen ist konst.		
1894 Wien			Verschiebungsgesetz Gesetz über die Abgabe der Energiebeträge bei beliebiger Wellenlänge und Temperatur.
1896 Wien			
1900 Rayleigh-Jeans Plank			
? Le Chatelier (1851-1936)	Prinzip vom kleinsten Zwang.		Strahlungsgesetz; Wirkungsquantum h.
1905 Nernst	Bei Annäherung an den abs. Nullpunkt nähern sich die Molwärmen der festen Stoffe dem Wert 0.		
1906 Nernst	3. Wärmesatz.		
1907 Plank Einstein Eosengell Einstein			Spezielle Relativitätstheorie. Betrachtung der Atome eines festen Stoffes als ein System gleichfrequenter Oszillatoren Anwendung des Planckschen Strahlungsgesetzes auf diese Quantentheorie d. Atomwärmen.
1908 Krüger, Goldschmidt		Kinetische Bedeutung der Aktivierungswärme.	
1910 Nernst Lindemann	Kupferkalorimeter	Schmelzpunktförmel. Schmelzpunkt ist die Temp. bei der die Schwingungen der Atome mit so großer Amplitude ausgeführt werden, daß sie gegeneinander prallen und das Raumgitter einstürzt.	
1911 Nernst Sackur		Statische Begründung der chem. Thermodynamik.	$C_v$ von $H_2$ . Quantelung der Rotationsenergie.
Plank	Erweiterung des 3. Hauptsatzes		
1912 Nernst Debye	Unerreichbarkeit des abs. Nullpunkts.		Temperaturfunktion für $C_v$ ; T <sup>3</sup> Gesetz.
1914 Nernst			Gasentartung (Quantelung d. Translationsenergie).
1917 Eddington	Theorie über den Aufbau d. Fixsterne.		
1919 Eggert	Verbindung d. Berechnung v. Gleichgewichten zwischen einatomigen Gasen (therm. Dissoziation) mit der Astrophysik.		



Jaahr	Name	Thermodynamik, Thermochemie	Kinetik	Quantentheorie, Relativitätstheorie
1921	Saha	Einteilung der Fixsterne nach dem Spektrum wird als Temperaturskala erkannt.		
1922	Rubens Lindemann Schottky	Druckabhängigkeit monomolekularer Vorgänge	statische Begründung der chemischen Thermodynamik.	Bestätigung des Planckschen Strahlungsgesetzes.
1923	Fowler			
1926	Debye		Magneto-kalorischer Effekt.	
1927	Hinshelwood Semenow	Reaktionsketten.		
1932	Tolman			Entwicklung und Aufbau der allgemein relativistischen Mechanik und ihre Anwendung auf den Kosmos. Befreiung von dem unauwechlichen Wärmetod der Thermodynamik.
1934	Keelson			$T^3$ -Gesetz von Debye hält strenger Nachprüfung nicht stand. Abweichungen ungeklärt.

26

Kurze Unterlagen über elektrochemische  
Arbeiten von Nernst.

Vorzimmer für Dr. Pier

In seinen ersten umfangreichen Arbeiten beschäftigte sich Nernst mit dem Mechanismus der Stromerzeugung in Lösungen und entwickelte die grundlegende Theorie über die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen.

Bei Berührung zweier verschieden konzentrierter Lösungen wird zwischen ihnen eine elektromotorische Kraft wirksam. Die Ursache dieser elektromotorischen Kraft liegt in dem verschiedenen osmotischen Druck der Metallionen. Die Ursache einer Stromerzeugung liegt in der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen.

Schickt man die Elektrizitätsmenge  $F$  durch die Berührungsstelle der beiden Lösungen etwa in der Richtung von der konzentrierteren zur verdünnteren Lösung, so wandern  $\frac{u}{u+v}$  Grammäquivalente-Kationen in der gleichen Richtung,  $\frac{v}{u+v}$  Grammäquivalente Anionen in der entgegengesetzten. Da hierbei die Kationen von der Konzentration  $c_1$  auf die Konzentration  $c_2$  gelangen, so vermögen sie hierbei die Ausdehnungsarbeit  $\frac{u}{u+v} RT \ln \frac{c_1}{c_2}$  zu leisten, während umgekehrt die Anionen einer Zufuhr von Arbeit im Betrage  $\frac{v}{u+v} RT \ln \frac{c_1}{c_2}$  bedürfen. Insgesamt wird also bei dem Vorgange die Arbeit

$$A = \frac{u-v}{u+v} RT \ln \frac{c_1}{c_2} \text{ geleistet,}$$

welcher gleich dem Ausdruck der elektromotorischen Kraft  $P_2 - P_1$  ist.

Ist  $\frac{1}{2}$  und  $u, v$  so wird  $A > 0$ , d.h. es wirkt eine elektromotorische Kraft, die einen Strom von der konzentrierten zur verdünnten Lösung zu erzeugen sucht. Bei der elektrolytischen Auflösung von Metallen führte Nernst den Begriff der Lösungstension ein, den er dem osmotischen Druck gleichstellte. Für das Potential eines Metalles gibt er folgenden Ausdruck

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$$

$P$  ist die Lösungstension  $p$  der entgegenwirkende osmotische Druck.  
Die maximale Arbeit ist

$$A = RT \cdot \ln \frac{P}{p}$$

Für die Konzentrationskette ist die elektromotorische Kraft

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

und die maximale Arbeit

$$A = RT \ln \frac{c_1}{c_2} \text{ ; } c_1, c_2 \text{ sind Ionenkonzentrationen.}$$

2025/10

Damit gab Nernst die theoretische Grundlage zur quantitativen Erfassung aller reversiblen Vorgänge und der Polarisation der galvanischen Elemente und insbesondere der am Bleiakкумуляtor.

Nun folgte eine große Reihe von Einzelarbeiten zur weiteren Klärung der elektrochemischen Vorgänge.

Er stellte die Zusammenhänge zwischen der Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel und dem Dissoziationsgrad der Elektrolyte fest, (Dielektrizitätskonstante von chem. Gleichgewichten, Göttinger Nachrichten 1893 und Ztschr. physik. Chem. 13, 531. Gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen, Ztschr. Physik. Chem. 4, 372). Methode zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten (Ztschr. physik. Chem. 14, 622). Je größer die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist, desto größer ist seine dissoziierende Kraft.

Im Zusammenhang damit veröffentlichte er Arbeiten über die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen, Dissoziation des Wassers (Ztschr. physik. Chem. 14, 155), Elektrostriktion durch freie Ionen<sup>1)</sup> elektrolytischen Leitfähigkeiten fester Mischungen bei hohen Temperaturen (Ztschr. Elektrochem. 6, 41) und kam dabei auf die damals epochemachende Erfindung der unter dem Namen "Nernst-Lampe" bekannten Lichterzeugung, die mit einer für die damalige Zeit hohen Ausbeute der elektrischen Energie arbeitete.

Allerdings erlangte diese Lampe nur kurze Bedeutung durch die bald darauf folgende Erfindung der Metallfadenlampe.

Im Zusammenhang mit seiner Theorie der galvanischen Polarisation entwickelte Nernst die Theorie von der elektrischen Nervenreizung,

Bei seinen Arbeiten über die Potentialmessungen von Wasserstoff und Sauerstoff entwickelte er ein Brennstoffelement, worauf er auch Patente nahm (DRP 264026 und 265424). Eine praktische Bedeutung hat dies Brennstoffelement allerdings nie erlangt.

Nernst erkannte als einer der ersten die Erscheinung der Überspannung, die Erscheinung, daß Wasserstoff an verschiedenen Elektrodenmetallen verschieden hohe Überspannung zu seiner elektrolytischen Abscheidung benötigt, während es an platinisiertem Platin sich schon bei einer von 0 wenig (0,005 Volt) verschiedenen Spannung abscheidet.

Zu eingehenden Arbeiten Caspari's (Ztschr. physik. Chem. 30, 89) gab Nernst die Veranlassung.

Bei einer Arbeit von Nernst und K. Peters (Ibid 130, 140 (1923) durch die einwandfrei nachgewiesene Abscheidung von H<sub>2</sub> an der Anode

1) (Ztschr. physik. Chem. 15, 79).

bei geschmolzenem Lithiumhydrid gab Nernst dem Wasserstoff eine neue Stellung im periodischen System. Wasserstoff steht als 1. Element sowohl über der Gruppe der Alkalien wie auch über der Gruppe der Halogene.

Die grundlegenden Theorien auf dem elektrochemischen Gebiet sind unbestritten und allgemein angenommen. Es sind Grundtatsachen der klassischen physikalischen Chemie geworden.

Obwohl Nernst sich in späteren Jahren vorwiegend mit thermodynamischen Problemen befaßt hat, hat er noch weiter an der Vertiefung der elektrochemischen Theorien gearbeitet.

In der klassischen Nernst'schen Formel

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_2} \quad \text{befindet sich}$$

das Verhältnis der Ionenkonzentration.

Arrhenius nahm an, daß nur ein Teil des Elektrolyten dissoziiert ist. <sup>Der</sup> Dissoziationsgrad läßt sich durch Leitfähigkeitsmessungen, osmotischen Druck oder Gefrierpunktniedrigung bestimmen.

Es lagen mancherlei Tatsachen vor, die darauf hindeuteten, daß die Dissoziationstheorie in der von Arrhenius aufgestellten Form das Verhalten der starken Elektrolyte nicht ohne Widerspruch zu beschreiben gestattet. Man ging zu der Annahme der vollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte über und erklärte den Aktivitätsfaktor

$$f_a = \frac{\text{aktive Masse}}{\text{Konzentration}} \quad \text{durch das}$$

Wirken von zwischenionischen Kräften. Für kleinste Konzentration <sup>en</sup> gelang es der Debye-Hückel'schen Theorie diesen Aktivitätsfaktor quantitativ zu erfassen. Da beispielsweise in einer KCl-Lösung die positiven Kaliumionen und die negativen Chlorionen sich gegenseitig anziehen, so werden sie sich nicht in dem Zustand der vollständigen Unordnung befinden, der für die Wärmebewegung der Molekeln eines idealen Gases kennzeichnend ist, und demgemäß werden sie von den Gesetzen einer idealen verdünnten Lösung abweichen.

Diese Abweichung führten Debye und Hückel auf interionische Kräfte, Anziehung, innere Reibung und Dielektrizitätskonstante zurück.

Diese Theorie bzw. die Formel von Debye und Hückel erfaßt aber nur die Verhältnisse bei sehr verdünnten Lösungen. Bei stärkerer Konzentration zeigen die gemessenen Werte Abweichungen, die man auf Solvation und Assoziation der Ionen zurückführt.

Nach der Debye und Hückel'schen Theorie sollte die Verdünnungswärme stets positiv sein, wie Bjerrum gezeigt hat (Ztschr. f. physik. Chem. 119, 145 (1928)). In einer Arbeit mit Orthmann wies Nernst nach (Ztschr. f. physik. Chem. 135, 209 (1928)), daß die Verdünnungswärme teils zu niedere Werte, teils aber auch negative Werte zeigte. Er schloss daraus, daß die positive Wärmetönung des Debye Effektes überlagert sei von einem wärmeverbrauchenden Vorgang und erblickte diesen in der mit der Verdünnung fortschreitenden Dissoziation von Molekeln.

Mit dieser Anschauung kann Nernst schon die Verhältnisse bei etwas höheren Konzentrationen erklären.

Doch bei höherer Konzentration weicht der Verlauf der Aktivitätskoeffizienten, bestimmt durch die Leitfähigkeitsmessungen, wieder aus, so daß es heute zweckmäßiger erscheint, mit höherer Konzentration keine Zunahme der undissoziierten Anteile anzunehmen.

Tabelle nach Lewis Randall Aktivitätskoeffizienten von Salzsäuren, Natronlauge und Kalilauge bei 25°.

Tabelle.

n-HCl	$f_a$	n-NaOH	$f_a$	n-KOH	$f_a$
0,001	0,984	0,0202	0,880	0,03	0,857
0,01	0,924	0,0526	0,822	0,05	0,822
0,1	0,814	0,1047	0,768	0,10	0,789
0,3	0,768	0,1081	0,773	0,30	0,746
0,5	0,762	0,1934	0,748	1,0	0,760
0,75	0,788	0,3975	0,714	3,0	1,062
1,0	0,823	0,807	0,678		
3,0	1,35	1,020	0,680		
6,0	3,40	1,527	0,709		
9,0	8,32	2,024	0,743		
10,0	10,65	3,1	0,836		
16,0	43,2				

Aus beiliegender Tabelle geht hervor, daß die Aktivitätskoeffizienten in verdünnter Lösung zunächst die von der klassischen Theorie

geforderte Abnahme zeigen, dann aber ein Minimum durchschreiten und bei höherer Konzentration zunehmen, ja sogar in einigen Fällen wird der Aktivitätskoeffizient größer als 1. d.h. die Aktivität beträgt ein Vielfaches der bei Annahme völliger Dissoziation zu erwartenden Ionenkonzentration.

Diese Erscheinung weist darauf hin, daß die Ionen starker Elektrolyten in großer Konzentration auf die Dissoziation des Lösungsmittels, in diesem Fall Wasser, einzuwirken imstande sind.

Die von Herrst gegebene Erklärung der negativen Lösungswärme dürfte keineswegs allen Tatsachen gerecht werden und war auch nicht fruchtbar. Eine quantitative Voraussage der Verdünnungswärme erscheint nach dem heutigen Stand der Theorie und der zur Verfügung stehenden Hilfsdaten nicht möglich.

Im Gegensatz zu seinen allgemein anerkannten elektrochemischen Theorien, dürfte die eben beschriebene die einzige nicht angenommene Hypothese auf diesem Gebiet sein.

gez. Schmid.

Bericht über die westdeutsche Vortragstagung  
des V. D. Ch. in Straßburg

Doz. Dr. Schmid, Stuttgart: Neuere über die Anwendung von Ultraschall  
in der Chemie.

Behandelt wurde in diesem Vortrag die Weiterentwicklung des Ultraschalls als Hilfsmittel der Messtechnik in der physikalischen Chemie in den letzten 4 bis 5 Jahren.

Die Wirkung <sup>höherer</sup> des Ultraschalles ist meist nur eine Folge seiner leicht zu erreichenden Intensität und nicht so sehr eine Folge seiner hohen Frequenz verglichen mit dem Hörschall. Schwierigkeiten bereitet oft die Übertragung des Ultraschalles auf das Reaktionsgut, da Gefäßwände die Wirkung durch starke Reflexion erheblich schwächen. Besonders ist Luft als Überträger ungeeignet, da an der Phasengrenze zum dichteren Medium fast völlige Absorption stattfindet. Als messtechnisches Hilfsmittel wird dagegen meist nur die Frequenz des Ultraschalles ausgenutzt, während die Intensität in diesem Falle nicht hoch zu sein braucht.

Anwendung für die Analyse, z. B. zu Konzentrationsbestimmungen in Lösungen:

Der Ultraschall läßt sich hierzu nach Aufnahme einer Eichkurve wie jede andere physikalische Größe verwenden.

Anwendung zur Untersuchung der Struktur von Flüssigkeiten:

Hierzu wird die Geschwindigkeit des Ultraschalles in der Flüssigkeit gemessen, wozu man auf Grund seiner geringen Wellenlänge mit erheblich geringeren Substanzmengen auskommt als beim Hörschall. Mit Hilfe der Schallgeschwindigkeit ist nach der Formel  $v = \sqrt{\frac{1}{\rho \cdot \kappa}}$  ( $\rho$  = Dichte der Flüssigkeit) ihre makroskopische Kompressibilität gegeben, die ein empfindliches Kriterium für Molekülverbindungen und Assoziationen in der Flüssigkeit darstellt. Die akustische Analyse von Flüssigkeiten wird daher in Zukunft vielleicht eine ähnliche oder noch größere Bedeutung erlangen wie die thermische Analyse von Metalllegierungen. Im allgemeinen gilt eine Mischungsregel, wobei aber die Kurven leicht gekrümmt erscheinen. Bei Lösungen fester Stoffe in Flüssigkeiten läßt sich auf die Schallgeschwindigkeit in den reinen festen Stoffen extrapolieren, wobei man in verschiedenen Lösungsmitteln zu dem gleichen Wert kommt, der als Schallgeschwindigkeit in dem festen Stoff im Zustand einer unterkühlten Flüssigkeit zu deuten ist. Abweichungen von der Mischungsregel zeigen in diesem Falle eine Hydratation der festen Stoffe an.

Messung der Schallabsorption als analytisches Hilfsmittel:

Beispiel: Untersuchung des Abbindevorgangs von Zement, der hart abzubindende Zement absorbiert hierbei viel weniger stark. - Im System Nitrobenzol - Zyklohexan, das eine Mischungslücke aufweist, steigt die Schallabsorption auf etwa das 30fache an, mikroskopisch muß daher in diesem optisch noch völlig durchsichtigen Gebiet schon eine Entmischung stattfinden, sodaß die Mischung "akustisch trüb" wird. - Auch reine Flüssigkeiten zeigen oft eine Absorption, die größenordnungsmäßig größer als der aus ihrer Viskosität berechnete Wert ist und auf das

20254

Vorzügen kleiner kristalliner Bereiche in der Flüssigkeit zurückgeführt werden kann. Die Relaxationszeit dieser quasikristallinen Struktur läßt sich aus der Absorbierbarkeit des Schalles ebenfalls abschätzen

Messung der Schallgeschwindigkeit zur Konstitutionsermittlung

Es existieren bestimmte empirisch festgestellte Gesetzmäßigkeiten z.B. in homologen Reihen und bei o-, m- und p-Verbindungen, sodaß die Methode der Molrefraktion hierdurch in gewisser Weise ergänzt werden kann. Ferner bestehen gewisse Zusammenhänge zwischen der Schallgeschwindigkeit und dem inkompressiblen Anteil des Flüssigkeitsvolumens, sodaß die Größe  $b$  der Van der Waals'schen Gleichung aus Schallgeschwindigkeitsmessungen ermittelt werden kann. Man hat dabei den Vorteil, daß man diese Größe, die bisher aus den kritischen Daten und somit für jeden Stoff bei einer anderen Temperatur erhalten wurde, für alle Stoffe bei Zimmertemperatur und auf messtechnisch einfachere Weise erhalten kann ( $b$  ist nicht völlig temperaturunabhängig). Die Methode läßt sich auf feste Substanzen anwenden, wenn man sie in der oben beschriebenen Weise in Lösung untersucht.

Forschung der Kinetik schneller Gasreaktionen mit Hilfe des Ultraschalles:

Bei sehr hohen Frequenzen ergeben sich akustische Relaxationserscheinungen, da das Medium zu träge wird, um den sehr raschen Schwingungen folgen zu können; die Schallgeschwindigkeit ist dann nicht mehr frequenzunabhängig. Bei Gasgleichgewichten, die druck- oder temperaturabhängig sind, können entsprechend chemische Relaxationen auftreten, da am Ort des Schalles ein rascher adiabatischer Druckwechsel und damit auch ein Temperaturwechsel stattfindet. Aus der Dispersion der Schallgeschwindigkeit lassen sich Schlüsse auf die Geschwindigkeit der chemischen Prozesse z.B. bei Explosionsvorgängen in Motoren ziehen. Diese Methode ist bisher noch keineswegs voll ausgenutzt. - Eine Flüssigkeiten zeigten bisher keine Schalldispersion; vielleicht würde eine solche bei sehr hohen Frequenzen auftreten. In kolloidalen Lösungen können aus der Dispersion Schlüsse auf die Größe der Kolloidteilchen gezogen werden.

Ferner wurden eine Reihe von Wirkungen des Ultraschalles kurz erwähnt: Entstaubung von Rauch und Nebeln - Herstellung von Suspensionen und Emulsionen - depolymerisierende Wirkung auf Polystyrol, Naturkautschuk usw. wobei als Folge der Relaxation der Makromoleküle und der sich daraus ergebenden Reibung der Lösungsmittelmoleküle echte Hauptvalenzbindungen zerrissen werden können, ein Abbau aber nur bis zu einer oft erwünschten mittleren Teilchengröße und nicht bis zum Grundmolekül stattfindet. - Durch elektronenmikroskopische Aufnahmen konnte der stufenweise Abbau des Tabakmosaikvirusmoleküls von 320 auf 90 Å Länge verfolgt werden. - Ausscheidung der Carbonathärte und Nichtcarbonathärte des Wassers. - Beeinflussung des Flammpunktes von Mineralölen. - Abbau von Gelatine und Stärke, Flockung von Eiweiß. - Wirkungen auf dem Gebiet der chemischen Kinetik: Beschleunigung der Zersetzung von Benzazid, dagegen nicht der Zersetzung von Trichloressigsäure, Beschleunigung des Aufbaus von Kupfer, der Auflösung von Eisen in einer Zinkschmelze, Beschleunigungen von Kondensations- und Polymerisationsvorgängen, z.B. Ausholen von verharzten Bestandteilen in Mineralölen durch Ultraschallung und anschließende kurze Druck-erhitzung (technisch allerdings noch nicht durchgebildet).



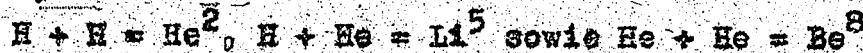
Prof. Dr. Klemm, Danzig: Neuere Fragestellung und Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie.

Der Vortrag behandelte Fragen auf dem Gebiet der intermetallischen Verbindungen, und zwar besonders der Alkalymetalle und ihrer Übergänge zu Verbindungen von salzartigem Charakter, für welche Übergänge die "Elektronenvolumina" (nach Biltz) der Elemente von maßgeblicher Bedeutung sind. Die Alkalymetalle sind in flüssigem Zustand untereinander nicht mischbar, ebenso nicht die Elemente der ersten und zweiten Gruppe miteinander, mit Ausnahme des Lithiums, das das kleinste Elektronenvolumen hat und sich mit den Erdalkalimetallen mischt. Die Erdalkalimetalle bilden untereinander Mischkristalle, mit Ausnahme des Magnesiums, das mit den übrigen Erdalkalimetallen nur Verbindungen bildet. Verbindung mit Legierungsstruktur sind dabei in flüssigem Ammoniak unlöslich, Verbindung mit Salzstruktur wie solche der Alkalimetalle mit Elementen der mittleren Gruppen des periodischen Systems sind dagegen in flüssigem Ammoniak unlöslich.

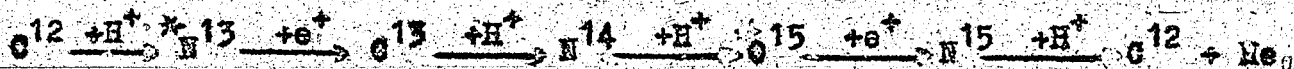
Doz. Dr. Frh. v. Weizsäcker, Berlin-Dahlem: Elementumwandlung in Sternen.

Gewisse Hinweise über die Art der im Kosmos stattfindenden Elementumwandlungsprozesse ergeben sich aus der Häufigkeitsverteilung der Elemente, die im ganzen Kosmos soweit es sich bisher nachprüfen ließ, überall ungefähr die gleiche ist. Das häufigste Element ist der Wasserstoff, das zweithäufigste Helium, wobei allerdings diese beiden Elemente gerade auf der Erde etwas zurücktreten, da die Erde sie infolge ihrer relativ kleinen Masse in ihrer Atmosphäre nicht festhalten kann. Nimmt man als Arbeitshypothese an, daß der Elementaufbau von dem häufigsten und einfachsten Element, dem Wasserstoff, ausgehend stattgefunden hat, so liefert die Kernphysik Anhaltspunkte dafür, welches die möglichen Aufbauprozesse sind.

Beim Aufbau höherer Elemente aus Wasserstoff wird sehr viel Energie frei, der Vorgang erfordert aber gleichzeitig eine hohe Aktivierungsenergie, die man aus Laboratoriumsversuchen ziemlich genau kennt. Aufbauprozesse können deswegen nur bei Temperaturen von größenordnungsmäßig mindestens 20 Mill. Grad stattfinden, welche Temperaturen einer kinetischen Energie der Atome von einigen Tausend Elektronenvolt entspricht. Solche Temperaturen existieren nur im Innern der Sterne. Eine Diskussion der verschiedenen denkbaren Aufbauprozesse ergibt, daß die Reaktionen



nicht möglich sind, da die Produkte nach experimentellen Erfahrungen und theoretischen Überlegungen nicht existenzfähig sind, daß ferner die Reaktion  $H + H = D + e^+$  zwar möglich, aber wesentlich seltener als weiter unten angeführte Reaktionen sein wird, daß Reaktionen von Li, Be, B mit einem Proton stets nach wenigen Schritten zu He führen (woraus sich das bei diesen Elementen zu beobachtende Häufigkeitsminimum erklärt). Als möglich und wahrscheinlich bleibt folgender Zyklus übrig



wobei die mit einem Stern bezeichneten Atome radioaktiv sind und unter Positronenabgabe zerfallen, und wobei in der letzten Stufe nicht  $O^{16}$  entsteht, da der Zerfall in  $C^{12} + He$  energetisch günstiger und damit

wahrscheinlicher ist. Es handelt sich bei diesem Zyklus sozusagen um einen durch  $C^{12}$  katalysierten Aufbau von He aus 4 H. Ein entsprechender von  $O^{16}$  ausgehender Zyklus könnte infolge einer hierzu erforderlichen höheren Aktivierungsenergie erst bei höheren Temperaturen stattfinden. Solange aber der obige Zyklus, der eine Temperatur von etwa 18 Millionen Grad erfordert, noch stattfinden kann, wird durch ihn die Temperatur konstant gehalten, und könnte erst ansteigen, wenn aller Wasserstoff verbraucht und damit die obigen Kernreaktion nicht mehr möglich ist. Der Prozess reicht zur Deckung der Energieausstrahlung der Sterne innerhalb des für ihre Existenz anzunehmenden Zeitraumes von  $10^9$  bis  $10^{10}$  Jahren aus. Aus der Theorie des Aufbaues der Sterne ergibt sich eine Temperatur von 18 bis 20 Millionen Grad im Innern der Sterne. Die beiden auf verschiedenen Wegen abgeleiteten Temperaturen sind innerhalb der Fehlergrenze, die im ersten Fall etwa 10 %, im letzten etwa 20 % beträgt, identisch und sprechen somit für die Richtigkeit der obigen Überlegungen. Eine weitere hiervon unabhängige Prüfung ergibt sich auch aus dem beobachteten Isotopenhäufigkeitsverhältnis  $C^{13}$ ,  $C^{12}$ .

Aus dem vorstehendem ergeben sich folgende Konsequenzen für die Astronomie: Die Mittelpunktstemperaturen aller Sterne der Hauptreihe des Russell-Diagrammes sind ungefähr gleich (Schwankungen nicht größer als 30 %). Anders liegen die Temperaturen nur bei den roten Riesen von etwa 1 Million und bei den weißen Zwergen mit etwa 100 Millionen Grad, wobei letztere im Inneren eine Dichte von Größenordnungsmäßig  $10^5$  haben verglichen mit einem Wert von 70 bei den Sternen der Hauptreihe. Im Gegensatz zu früheren Anschauungen ist die Stellung eines Sternes innerhalb der Hauptreihe nur eine Funktion seiner ursprünglichen Masse, der Stern macht keine Entwicklung durch, während welcher er durch die ganze Reihe hindurchwandern würde. Er behält vielmehr seine Stellung im Diagramm, bis aller Wasserstoff verbraucht ist. Das Wesen der roten Riesen bleibt dabei zunächst ungeklärt und auch von den weißen Zwergen läßt sich nicht viel mehr aussagen, als daß sie praktisch keinen Wasserstoff und Kohlenstoff mehr enthalten können.

In den Sternen, die wir kennen, kommen niemals Temperaturen vor, die zur Entstehung höherer Elemente hinreichen. Es scheint daher, daß man zur Erklärung ihrer Entstehung seine Zuflucht nehmen müsse zu einer Zeit, da der Kosmos noch ganz anders beschaffen war als heute. Eine Abschätzung der Temperaturen, die bei der Bildung der höheren Elemente geherrscht haben müssen, ist aus der Häufigkeitsverteilungskurve der Elemente auf Grund folgender Überlegung möglich: Die absolute Häufigkeit nimmt von Sauerstoff bis Uran nur etwa um 8-Zehnerpotenzen ab. Diese Abnahme ist überraschend gering, da es sich um eine Folge von etwa 200 Aufbauschritten handelt, sodaß sich für jeden Schritt (z. B.  $O^{16} \rightarrow O^{17}$ ) im Mittel nur eine Wahrscheinlichkeitsabnahme um einen Faktor 1,06 ergibt. Dabei ist angenommen, daß es sich bei der heutigen Verteilung der Elemente um eingefrorene Gleichgewichte handelt. Die individuellen Unterschiede der einzelnen Elemente sind somit aber weitgehend verwischt, was nur bei einer sehr hohen Bildungstemperatur möglich sein kann, die sich danach zu  $10^{11}$  Grad abschätzen läßt. Diese Temperatur entspricht aber gerade derjenigen Energie, die frei wird, wenn die hohen Elemente von Wasserstoff ausgehend in einem Schritt aufgebaut werden. Nach Erreichung einer solchen Temperatur könnte aber der Kosmos nicht mehr stabil sein und müßte explodieren.

Eine Abschätzung für das Alter der Elemente und somit für den Zeitpunkt, zu welchem ihre Bildung in einer explosionsartigen Katastrophe des Weltalls erfolgt ist, erhält man folgendermaßen: Die Häufigkeit der radioaktiven Elemente Uran und Thorium ist nahezu die ihrer Nachbarlemente, ihr Alter kann daher jedenfalls nicht groß gegen ihre Halbwertszeit sein. Die angenommene Explosion müßte danach vor  $10^9$  bis  $10^{10}$  Jahren stattgefunden haben. Aus der Flucht-bewegung der Spiralnebel, die als ein Auseinanderfliegen der Sprengstücke dieser Explosion mit konstanter Geschwindigkeit gedeutet werden müssen, ergibt sich in größenordnungsmäßigen Übereinstimmung eine Zeit von  $5 \times 10^9$  Jahren. Die Geschwindigkeit der Spiralnebel einerseits und die Existenz radioaktiver Elemente andererseits sind somit Beweisstücke der Explosionstheorie des Weltalls.

In der Diskussion wurde noch hinzugefügt, daß die Energieentwicklung bei einer gewöhnlichen Nova relativ klein ist und der normalen Ausstrahlung eines Sternes in etwa 10.000 Jahren entspricht. Sie könnte somit als eine aus irgend einer Ursache verzögerte und dann in plötzlicher Entladung stattfindende Ausstrahlung gedeutet werden. Die Deutung der Supernovas auf kernphysikalischer Grundlage bereitet noch Schwierigkeiten, desgleichen die Deutung der kosmischen oder Höhenstrahlung, die sich ja einer abgerundeten kosmologischen Theorie einfügen müßte. - Eine Abschätzung über die mögliche Dichte der Neutronen im interstellaren Raum ergibt sich daraus, daß Gravitationswirkungen desselben nicht nachzuweisen sind. Die fragliche Dichte muß daher äußerst gering sein.

gez. Reitz

100000000

28

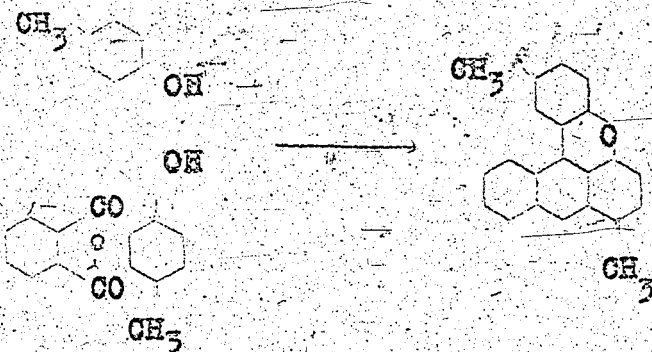
Fluoreszenzfarben einiger Substanzen im Paraffinöl  
bei gewöhnlichem Licht und im ultravioletten Licht.

Reines Paraffinöl zeigt im U.V. Licht keine Fluoreszenz.

Art der zugesetzten Substanzen (ca 1/100 %)	Fluoreszenzfarben	
	im gewöhnlichen Licht	im U.V. Licht
Fluorol 5 G (Hauptlabor)	grün	grün
Fluorol W flüssig (Oppau)	grünlich	hellblau bis weißblau
Kondens. Prod. von hydr. Pyren	"	"
Kondens. Prod. v. Schwelöl aus Kohleverfl.	"	"
KW Anthracen rein, weiß	Spur blau	stark tief-blau
KW Pyren rein, weiß	kaum sichtbar	blau
KW Perylen rein, gelb	hellblau	stark hellblau

Bei Fluorol 5 G Zugabe: 1/100 % - sehr starke Fluoreszenz  
(als reine konz. Subst.) 1/10000% - noch gute "

Fluorol 5 G = 4,14 Dimethylcoeroxen, durch Kondensation von Ph-thal-säure-anhydrid + 2 Mol p - Kresol.



gez. Boente

29

Konstitutionsaufklärung von Hydrierprodukten des  
Coronens, Pyrens durch Licht-Absorptionsmessungen.

im Auftrag der Hochdruckversuche Lu  
von H. F r o m h e r z (Hochdruckversuche) und  
G. W o l f (Ammoniaklaboratorium)  
durchgeführt im Ammoniaklaboratorium Oppau.

Tätigkeitsübersicht:

Vorbemerkung: Die zur Untersuchung verwendeten Substanzen  
wurden von Herrn Dr. Beente (Hochdruckversuche) durch  
katalytische Druckhydrierung gewonnen, isoliert und ge-  
reinigt.

1. August 1940 - 1. April 1941.

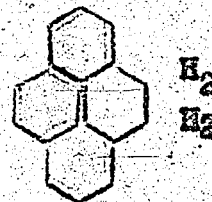
- 1.) Aufstellung und Eichung der Ultraviolett-Lichtabsorptions-  
apparatur
- 2.) Lichtabsorptionsmessung von Coronen und Pyren.

1. April 1941 - 30. Juni 1941.

Konstitutionsaufklärungen von:

1.)  $C_{16}H_{12}$ ;  $P = 11300$  als:

1,2 - Dihydro-Pyren (Phenanthrengerüst)

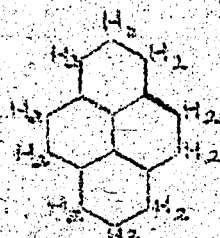


Das Produkt enthält auf Grund der Absorptionsmessung als Verun-  
reinigung noch 14 % Pyren. Das von Herrn Dr. Beente daraufhin  
erneut gereinigte Produkt ist in Arbeit.

2.)  $C_{16}H_{26}$  ; F = 104°C als:

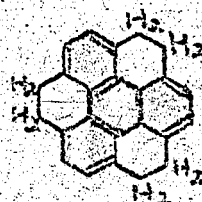
Perhydro-Pyren

mit weniger als 0,005 Mol.-% Pyren als Verunreinigung.



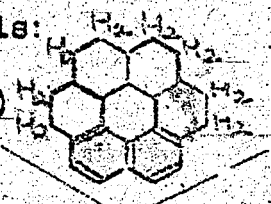
3.)  $C_{24}H_{18}$  ; F = 271-277°C als:

(Triphenylen-Gerüst)



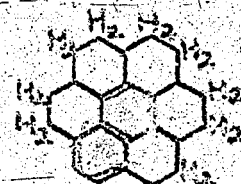
4.)  $C_{24}H_{26}$  ; F = 277-278°C als:

~~Naphthalin~~ (Naphtalingerüst)



5.)  $C_{24}H_{26}$  ; F = 306°C als:

(Naphtalingerüst, Isomeres zu 4.)



6.)  $C_{24}H_{30}$  ; F = 364°C als:

(Benzolgerüst)



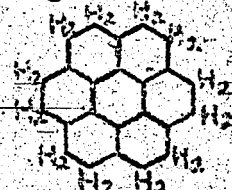
oder



Die Lichtabsorptionskurve zeigt, dass die Substanz noch unreinigt ist.

7.)  $C_{24}H_{36}$  ; F = 370°C als:

perhydriertes Coronen mit ~~Stoff~~  
0,045 Mol % Coronen als Verunreinigung

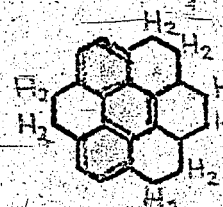
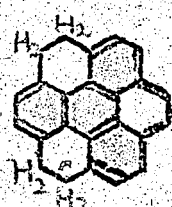
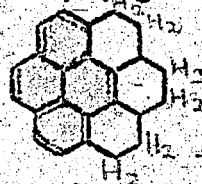


8.)  $C_{24}H_{20}$  ; F = 265°C

Die naheliegende Vermutung, dass es sich hier um ein hydriertes Coronen mit Pyrengerüst handelt, (vgl. nebenstehende Struktur-Formel)

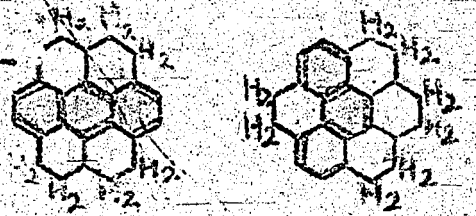
konnte eindeutig verworfen werden auf Grund der Lichtabsorptionsmessung; die Messung weist vielmehr darauf hin, dass eine Mischung von  $C_{24}H_{22}$  und  $C_{24}H_{18}$  vorliegt mit Triphenylen- und Phenantrengerüst. Vergl. nebenstehende Struktur-Formeln.

Die weitere Trennung ist in Arbeit.  
(durch Dr. Soente)



9.)  $C_{24}H_{22}$  ; P = 253-255°C

In Arbeit: Die ersten Messungen lassen erkennen, dass es sich hier um eine Mischung von hydrierten Coronen-Produkten mit Anthracen- und Phenanthren-Gerüst handelt (vgl. die beistehenden Struktur-Formeln)



In Arbeit ist ferner (gemeinsam mit dem Hauptlaboratorium) die Konstitutionsaufklärung einer Substanz, deren Struktur auf das Cyklo-Oktatetraen-Gerüst hinweist.

gez. H. Fromherz

" G. Wolf

18. Februar 43/Rtz.

30

Zur Fluoreszenz und Phosphoreszenz.

Als Fluoreszenz und Phosphoreszenz bezeichnet man die Erscheinung, daß eine Substanz nach Absorption von Licht andersfarbiges, langwelligeres Licht wiederaussendet. Dabei spricht man von Fluoreszenz, falls die Ausstrahlung nur solange anhält, wie die Einstrahlung dauert, und von Phosphoreszenz, falls sie nach beendeter Einstrahlung noch fort dauert und nur langsam nach einem Exponentialgesetz abklingt.

Beide Erscheinungen beruhen darauf, daß die durch den Absorptionsakt in höheres Energieniveau gehobenen Elektronen nicht in einem Schritt (wie bei normalen Absorptionsprozessen), sondern kaskadenartig über irgendwelche Zwischenniveaus in den energieärmeren Grundzustand zurückkehren, wobei sie die Energie in Form von Licht wieder emittieren.

Bei der Fluoreszenz beträgt die Lebensdauer der angeregten Zustände nur sehr kleine Bruchteile von Sekunden, während sie bei der Phosphoreszenz, die nur in festen Stoffen möglich ist, durch die Bindung der betreffenden Elektronen an Phosphoreszenzzentren erhöht ist. Diese Zentren sind Störungen des Kristallgitters durch bestimmte Fremdsubstanzen, an deren Anwesenheit die Phosphoreszenz also gebunden ist (z. Bsp. Coronen im Gitter des Perhydrocoronens). Die "aufgespeicherten" Elektronen werden infolge der Wärmebewegung der Zentren bei Zusammenstoßen mit besonders energiereichen Nachbaratomen oder -molekülen wieder frei und liefern dabei die Phosphoreszenzstrahlung.

Phosphoreszenz bei organischen Stoffen, insbesondere auch bei Kohlenwasserstoffen, ist an sich schon länger bekannt, scheint aber dort, wo sie bisher beobachtet wurde, nicht so stark und so lange anhaltend zu sein wie beim Perhydrocoronen.

2/11/43  
2/11/43



31

### Gewinnung von Pyridin.

#### Literaturzusammenstellung.

Der deutsche Pyridinbedarf wurde 1940 auf 1.300 t/Jahr geschätzt. Die Hauptmenge wird in den Kokereien erzeugt und zwar ca. 900 t/Jahr.

An testgerechten Pyridinbasen enthält der Steinkohlenteer nur 0,05 - 0,1 %. Diese Pyridinbasen enthalten 60 - 70 % Pyridin, der Rest besteht aus Methylpyridin bis zum Tetramethylpyridin. Da Pyridin mit den vorhandenen Phenolen höhersiedende (180 - 190°) Doppelverbindungen bildet, findet es sich nicht seinem Siedepunkt von 115° entsprechend in den bis 120° siedenden Rohbenzolen sondern in den höhersiedenden Phenol- und Kresol-enthaltenden Fraktionen. (Mittelöl 165 - 265°). Bei der Entfernung der Phenole mit Natronlauge werden diese Doppelverbindungen wieder zerlegt.

Aus der Carbolölfraction des Leichtöls werden die Pyridinbasen durch verdünnte Säuren ausgezogen (Pyridinschwefelsäure). Durch teilweises Abstumpfen mit Ammoniak werden Verunreinigungen abgeschieden. Die so geklärte Lösung, die 15 - 30 % Basen (davon die Hälfte Pyridin) enthält wird dann vollständig mit  $\text{NH}_3$  neutralisiert und von dem ausgeschiedenen Ammonsulfat abgetrennt.

Die Trennung der Pyridinbasen von dem Ammoniak kann auf folgende Arten geschehen:

- 1.) Durch fraktionierte Destillation bis das Destillat 50 % bis 140° und 90 % bis 160° übergewende Anteile enthält. Zum Entschwefeln ( $\text{H}_2\text{S}$  aus dem zum Neutralisieren verwendeten  $\text{NH}_3$ ) wird das Pyridin mit Absorptionsmassen bei gewöhnlicher Temperatur oder mit fein verteilten Schwermetallen bei 80 - 100° behandelt.
- 2.) Zur Lösung des Pyridins wird nach Abderhalten Benzol verwendet. Bei der Destillation erhält man zunächst reines Benzol, dann pyridinhaltiges Benzol und schließlich reines Pyridin.
- 3.) Über die Hydrate des Pyridins und seiner Homologen (Pyridinhydrat  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 3 \text{H}_2\text{O}$ , Siedepunkt 93°), woraus die Basen durch starke Natronlauge wieder in Freiheit gesetzt werden. Reines Pyridin kann durch Fraktionierung des Basengemisches nicht hergestellt werden. Durch Fällen mit Quecksilberchloridlösung in  $\text{HCl}$  wird das Hg-Doppelsalz des Pyridins abgeschieden, das durch Destillation mit Atanatron wieder zerlegt wird. (Weißgerber, Chem. Technologie des Steinkohlenteers, 1923)

Die aus dem Steinkohlenteer erhaltenen Mengen Pyridin reichen nicht aus für den heutigen Bedarf. Man hat daher versucht, bei der Kokerei an anderen Stellen als im Mittelöl zusätzliches Pyridin zu gewinnen. Die größte, bisher ungenutzte Pyridinquelle ist dabei das Kokereigas und es könnten in den indirekt arbeitenden Kokereien, die 1938 ca. 14 Mill. t Koks erzeugten aus der dementsprechenden Gasmenge von ca. 6,5 Milliarden  $\text{m}^3$  bei einem Gehalt von 6 kg Pyridinbasen in 100 000  $\text{m}^3$  Gas rein theoretisch jährlich 400 t testgerechter Pyridinbasen erzeugt werden. (Klempt, Ber. Ges. Kohlentechn. 5 (1940) Nr. 2, 137).

Dieser in der Technik praktisch durchgeführten Pyridin-gewinnung stehen weitere Verfahren gegenüber, die vielleicht zur technischen Gewinnung von Pyridin in Frage kommen können. Es handelt sich dabei einerseits um die Bildung von Pyridin aus natürlichen C-haltigen Rohstoffen und andererseits um die Synthese aus Stoffen, die in der Technik entweder als Nebenprodukte anfallen oder billig herzustellen sind.

Bei der katalytischen Hochdruckhydrierung läßt sich aus Kohlen, Teeren, Erdölen, Fraktionen oder Rückständen u.a. Pyridin gewinnen, wenn man die Druckhydrierungsprodukte dehydriert und die so erhaltenen Stoffe durch Kristallisation, selektive Lösung oder chemische Methoden voneinander trennt. (OZ 6165, Hochdruck).

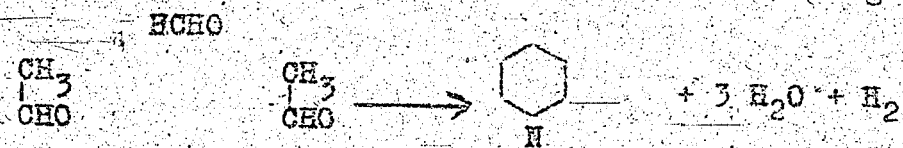
Auch die Behandlung fester C-haltiger, natürlicher Stoffe mit  $NH_3$  führt bei erhöhter Temperatur und anschließender Reduktion der Produkte zu Pyridinbasen (OZ 6371).

Synthesen des Pyridins wurden schon im vergangenen Jahrhundert versucht, haben aber erst in jüngerer Zeit nach Anwendung von Katalysatoren zu praktisch brauchbaren Ergebnissen geführt.

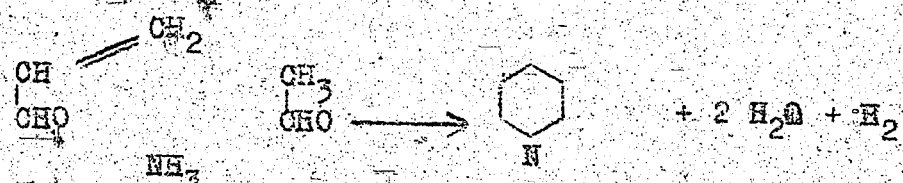
Nach den Ausgangsstoffen lassen sich die Synthesen in zwei Gruppen einteilen:

- 1.) Bildung von Pyridin aus Aldehyden, Ketonen oder auch Alkoholen und Ammoniak.
- 2.) Bildung von Pyridin aus Acetylen und Ammoniak. Bei Temperaturen unterhalb  $650^\circ$  verläuft diese Kondensation analog der Bildung von Pyridin aus Aldehyden, nämlich über die Aldehydammoniak-Stufe. Oberhalb  $650^\circ$  dagegen erfolgt die Bildung von Blausäure, wovon 1 Mol mit 2 Molen Acetylen direkt Pyridin liefert. (Schneider, Bock, Häusser, B. 70 (1937) 425).

Zu 1. Tschitschibabin (J.pr. 107 (1924) 101, 122, 145. B.60 (1927) 1877; Bull. [5] 3 (1936) 762 4 1826, 1831) kondensierte aliphatische Aldehyde mit  $NH_3$  in Gegenwart von Katalysatoren (Aluminiumoxyd) zu Pyridin oder dessen Homologen:



$NH_3$   
Acetaldehyd + Formaldehyd  
oder:



$NH_3$   
Krotonaldehyd + Acetaldehyd.

Dabei können ein oder zwei Moleküle Aldehyd durch Ketone ersetzt werden. Die Ausbeute soll nicht schlecht sein. Auch Carbide von Al, Fe, Cr, W, U oder der seltenen Erden werden bei 200-400° und 50 atm als Katalysatoren zur Bildung von Pyridin aus Aldehyden und NH<sub>3</sub> angewendet (EP 280 511).

Die Anwesenheit von Ammonsalzen führt ebenfalls bei 140-200° zur Bildung von Pyridin aus Aldehyden oder Ketonen und Ammoniak. (J. 72454; Leverkusen).

Aber nicht nur Ammoniak sondern auch primäre oder sekundäre Basen der Fettreihe kondensieren mit Acetaldehyd bei erhöhter Temperatur zu Pyridinbasen (J 33193, Höchst).

Das Ammoniak läßt sich auch durch Amine ersetzen; anschließende katalytische Hydrierung und Dehydrierung führt zum Pyridin (OZ 5198).

Ungesättigte Aldehyde wie z.B. Acrolein liefern mit Ammoniak in Form ihrer Dämpfe über Dehydrierungskatalysatoren geleitet ebenfalls Pyridin. (FP 440 157, Degussa).

Die Herstellung von Pyridin aus Alkoholen geht vom Äthylalkohol oder höheren Homologen (nicht Methanol) aus. Die Kondensation mit Ammoniak geschieht bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Zinkoxyd oder Kadmiumoxyd + Aluminiumoxyd (DRPA D 60 848 und D 63 724, Degussa).

Auch gesättigte oder ungesättigte 1,4-Diole geben mit Blausäure in der Gasphase bei Anwesenheit von großoberflächigen Stoffen Pyridin oder dessen Homologe. So entsteht aus 1,4-Butandiol in 20 %iger Ausbeute Pyridin (OZ 12611, Hüls).

Zu 2. Eingehende Untersuchungen über die Natur der bei der Kondensation von Acetylen mit Ammoniak entstehenden Pyridinbasen hat Tschitschibabin (J. pr. 107 (1924) 109) angestellt. Er verwendete die Oxyde von Al, Fe, Co, Cr, Ti, Th und Si als Kontakte. Diese Katalysatoren sind in hydratwasserhaltigem Zustand wirksam, führen allerdings zur überwiegenden Bildung von Acetonitril. Verwendet man dagegen Kontakte aus anorganischen Salzen, die Ammoniakate bilden können (ZnCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub> auf Bimsstein), so läßt sich die Acetonitrilbildung zurückdrängen. (DRP 382 091, 479 351, AP. 1882 518). Man kann mit Hilfe solcher Kontakte auch Gemische von Acetylen und Ammoniak mit Aldehyden und Ketonen zu Pyridinbasen kondensieren (DRP 497 502). Katalysatoren aus reduziertem Al- und Cd-Nitrat auf Kieselgel führen ebenfalls zur Kondensation von Acetylen mit NH<sub>3</sub> zu Pyridin (DRP 477 049, 479 351, 479 502, I.G.). Auch die Anwendung dehydrierend und spaltend wirkender Kontakte bei 300-450° ist günstig für die Pyridinbildung (DRP 547 518). Kontakte aus organischen Salzen, die NH<sub>3</sub> binden können, lassen sich ebenfalls für diese Kondensation verwenden (DRP 504 238). Statt Ammoniak kann man auch primäre und sekundäre Amine mit Acetylen kondensieren.

Die Strömungsgeschwindigkeit der Gase über dem Kontakt ist für die Bildung von Pyridin von Bedeutung. Bei kleiner Geschwindigkeit wird vornehmlich Acetonitril, bei größerer Geschwindigkeit Pyridin gebildet. (DRP 526 798, 523 602, OZ. 5110).

Zu stark pyridinhaltigen Produkten gelangt man, wenn man die bei der Kondensation entstandenen Basengemische bei erhöhter Temperatur einer katalytisch hydrierenden und dann einer katalytisch dehydrierenden Behandlung unterworfen hat. (DRP 525 652).

Auch Vinylacetylen gibt bei der Kondensation mit Ammoniak in Gegenwart von Blei oder Kadmium + Tonerde bei 275-400° *N*-Methylpyridin (EP. Ann. 19 345/38, De Font).

Die Überführung der höher siedenden Pyridin homologen in Pyridin kann durch Behandeln mit Wasserstoff bei 600-900° geschehen; bei Anwesenheit von reduziertem Ni-Al-Oxyd genügen Temperaturen von 250-500°. Auch oberflächlich durch S oder Se veränderte Metallteile der Apparatur wirken katalytisch (DRPA J 63 043, J 64 778, Leverkusen). Dasselbe erreicht man, wenn man die Pyridinbasen in Gegenwart von Cerchromat mit Wasserdampf behandelt (DRP 529 628, Schering-Kahlbaum).

(Zur Pyridinliteratur vgl. auch Maier-Bode, Altpeter "Das Pyridin und seine Derivate in Wissenschaft und Technik", 1934).

gez. Henkels



Zurück an  
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Neuere Forschungen auf dem Gebiet der Ligninchemie.

Vortrag von K. Freudenberg, Heidelberg am 3.7.42.

Lignin ist, trotzdem es höhermolekular ist (Mol. Gew. einige 100) nicht viskos. Der Grund dafür ist sein hydrophobes Verhalten, wodurch eine Solvotation verhindert wird. Das Fehlen der Viskosität spricht noch nicht gegen ein hohes Molekulargewicht.

Fichtenlignin, von dem ausschliesslich die Rede war, enthält

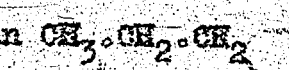
- 95 % Brenzkatechin 
- 5 % Pyrogallol 

Die schematisierte Grundkomponente ist:  $(C_{16}H_{20}O)_n$   
Die Analyse ergab in %:

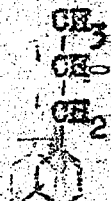
C	H	OCH <sub>3</sub>	sec. OH	tert. OH	arom.	-O- außer OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub>	CH=CH	C-CH <sub>3</sub>
67,0	6,1	15,7	6,8	2,5	0,7	6,8	3,3	1,7?	2,7
10									

Der aus der Analyse berechnete Grundkörper müsste die Formel:  $C_9H_{11}$  haben, die jedoch in Wasserstoffgehalt nicht möglich ist. Es kommen daher nur in Frage:

$C_9H_{10}$  Isoeugenol  $C_6H_5-CH=CH_2$  und 

$C_9H_{12}$  Phenylpropan  $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_3$  

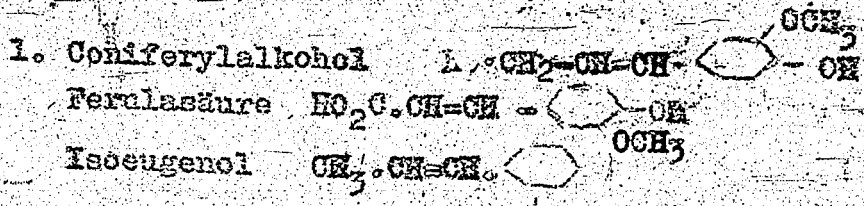
Die Kondensation des Isoeugenol zu grösseren Molekülen unter Wanderung eines H-Atoms kann man sich in folgender Weise vorstellen:



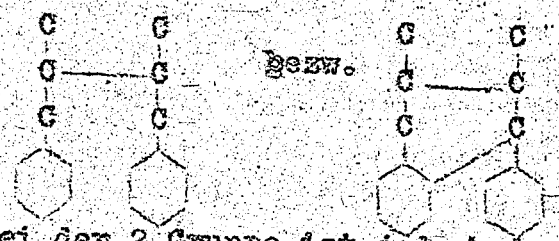
Dagegen bereitet eine Vorstellung über die Kondensation von Phenylpropan Schwierigkeiten:

In der Natur kommen einige Stoffe vor, die man für Grundsubstanzen des Lignins halten kann. Es handelt sich um folgende Gruppen:

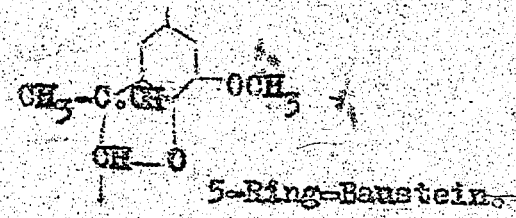
*Handwritten signature or initials in the bottom left corner.*



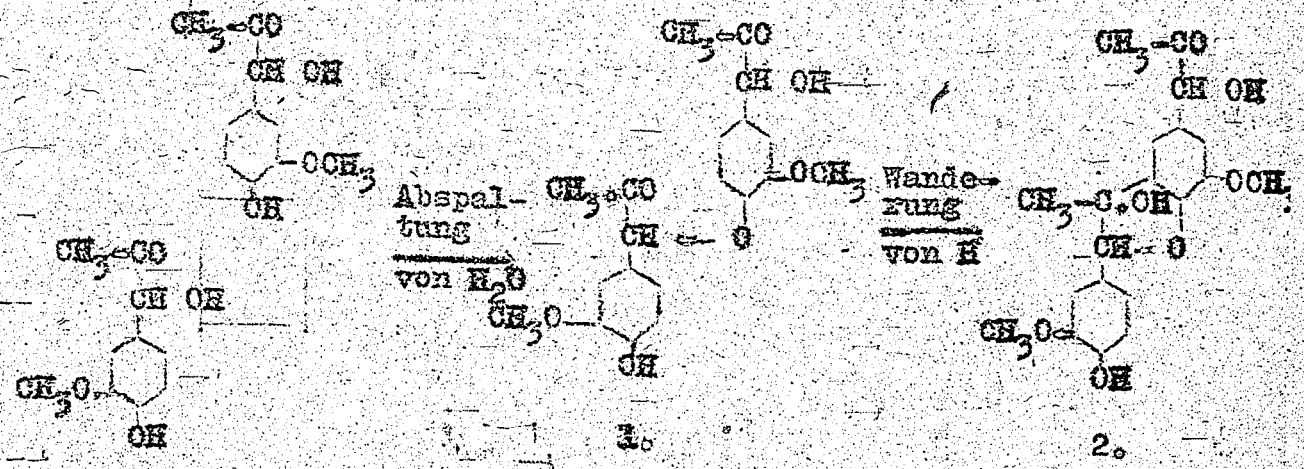
2. Lignane (Dinere der 1. Gruppe)



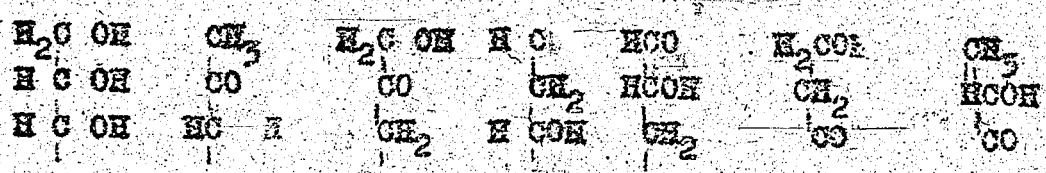
Bei der 2. Gruppe ist jedoch das Prinzip der fortlaufenden Kondensation nicht mehr möglich und es besteht keine Möglichkeit zur Unterbringung von Äther-Sauerstoff. Aus diesen Gründen kommt die 2. Gruppe als Grundstoff des Lignins nicht in Betracht. Die Grundbausteine des Lignins sind demnach:



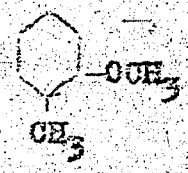
Bei der Kondensation der Grundsubstanz gibt es zwei Möglichkeiten:



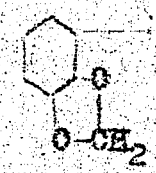
Von Erdmann wurde diese Reaktion mit Isoeugenol (Dehydrierung zum Dehydroisoeugenol) im Laboratorium verwirklicht. Für die Seitenketten ergeben sich unter verschiedener Verteilung von drei Sauerstoffbindungen folgende Möglichkeiten:



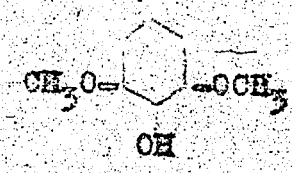
Für die aromatischen Ringe gibt es drei Möglichkeiten:



Vanillinanordnung



Piperonyl-Typ

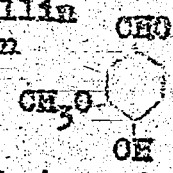


Guajakol-Typ

Die Abspaltung von Formaldehyd aus dem Lignin, die besonders in saurer Lösung beobachtet wird, braucht kein Beweis für das Vorliegen des Piperonyl-Typs zu sein, denn auch aus guajakolartigen Verbindungen gelingt es, unter ähnlichen Bedingungen grössere Mengen Formaldehyd abzuspalten.

Die Verknüpfung der Bausteine ist im Lignin nicht nur linear, sondern auch verzweigt und sogar allem Anschein nach dreidimensional.

Die Oxydation von Lignin mit Nitrobenzol gibt grössere Mengen Vanillin und zwar 42 %, das heisst, es sind 50 % des vorhandenen  $\text{CH}_3\text{O}$  bzw. 55 % des möglichen  $-\text{OCH}_3$  in diese Produkte über-

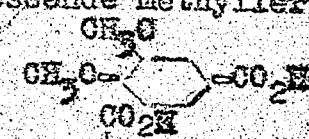


geführt worden. 20 % des Vanillins werden zerstört. Damit sind 62 % der Theorie an Vanillin und 70 % der Theorie an  $-\text{OCH}_3$  erfasst.

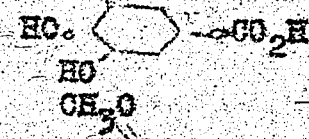
Cuproxan-Lignin ist im Gegensatz zu Essigsäure-Lignin nicht thermol. zerfällt. Trotzdem steht es dem Holz näher, wie sich aus Oxydationsvergleichsversuchen in der oben geschilderten Weise ergab. Auch die Bromierung, Jodierung und Anlagerung von Quecksilberacetat (Dimroth's Reagens) verliefen gleichartig.

Bei dem Kochen mit starkem Alkali wird Lignin alkalilöslich, es bilden sich Phenole. Die anschliessende Methylierung und Oxydation ergab:

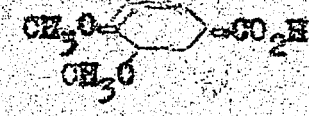
Veratransäure 20-21 %



Ischempensäure 6-12 %

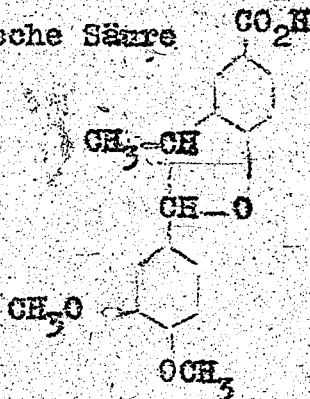


Trimethylgallussäure Spuren (aus Buchenlignin 7 %)



Von diesen Produkten ist die Ischempensäure mit Rücksicht auf die Konstitutionsaufklärung des Lignins die wichtigste.

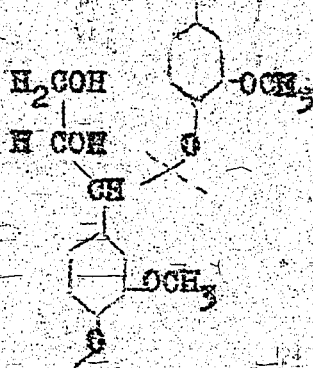
Die Erismannsche Säure



die als Modell für das Lignin betrachtet wird, ergab beim Behandeln mit Alkali, Methylieren und anschließendem Oxydieren fast die gleichen Mengen, wie sie aus Lignin erhalten wurden.

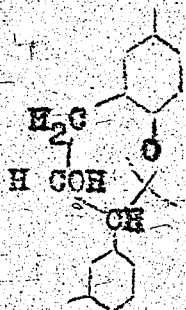
Auch andere Reaktionen wie Aufschluss mit Bisulfit, mit Thioglykolsäure, Behandlung mit Kalium + Ammoniak, mit Hydrazin oder mit Methanol-Salzsäure verliefen gleichartig.

Die hydrierende Spaltung führt bei Kondensationsprodukten folgender Art:



durch Aufspaltung der Ätherbindung zur Verkleinerung des Moleküls. Ausserdem tritt Abspaltung der Seitenketten ein.

Bei Stoffen, die ringförmige Bindeglieder enthalten wie:



tritt Aufspaltung des Phenylcarbinolringes ein, so dass die einzelnen Teile des Moleküls nicht vollständig auseinander gerissen werden. Wird jedoch zuerst der aromatische Ring hydriert, dann erhält man keine definierten Produkte.

Es wurden folgende Hydrierversuche ausgeführt:

1. Lignin wird durch Behandeln mit Nickelcarbonyl bei hoher Temperatur mit Nickel beladen. Bei der Hydrierung tritt keine Reduktion der Phenole ein, sie können als solche isoliert werden. Ausserdem wird Toluol erhalten, es tritt Wanderung der OH-Gruppen ein. Weiter wurden aus den Seitenketten entstandene Stoffe wie Methanol erhalten. Aufspaltung 35%.
2. Hydrierung mit Chromoxyd-Kupfer (Adkins). Es werden erhalten Cyclohexanderivate (z.B. Propylcyclohexan) und Dimere davon.



050  
3. Die Hydrierung von Ligninsulfosäure gibt ebenfalls je nach dem, ob die Ringglieder vollständig zu Ringen kondensiert sind oder nur halbseitig keine Verkleinerung des Moleküls oder eine Spaltung in Bruchstücke. Im alkalischen Medium bei 340° kann man erhalten:

15 % Phenole

35-38 % Neutralteile, davon destillierbar 24-25 %

Der destillierbare Anteil enthält:

12-13 % Cyclopentanol und Cyclohexanol,

12-13 % höhersiedende Alkohole, Cycloparaffine.

33

Synthese von Essigsäure.

Berechnung des Gleichgewichtes  $2 CO + 2 H_2 = CH_3COOH$   
nach Entropieangaben und nach der Nernst'schen Näherungs-  
formel.

A. Berechnung nach Entropieangaben:

Substanz	Entropie bei 298°K	Verbrennungs- wärme bei 298°	Landolt- Börnstein
Essigsäure flüssig	33,2	208 700	II b 1609; IIIc 2900
Essigsäure Dampf	106,7	229 000	Verdampfungswärme: III c 2731
Essigsäure Dampf auf 1 at gerechnet	99,2	-	-
CO	47,28	67 623	III c 2339; (P.u.H <sup>1</sup> )
H <sub>2</sub>	31,25	68 315	III c 2334; III c 2894
(2 CO + 2 H <sub>2</sub> )	157,0	271 870	-
Reaktion	Entropieab- nahme	Wärmetönung	
2 CO + 2 H <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> COOH	57,8	42 870	-

Die dem Landolt-Börnstein entnommenen Daten ergeben eine Entro-  
pieabnahme von 57,8 cal/Grad und eine Wärmetönung von 42 870 cal.

Die Entropieabnahme kann auch aus den von Parks und Huffman<sup>1)</sup>  
angegebenen Daten über die freien Energien ermittelt werden:

$2 C + 2 H_2 + O_2 = CH_3CO_2H$ ; <sup>2)</sup>  $\Delta F_{298} = -91 230$  (freie Bildungsenergie)  
 $2 C + O_2 = 2 CO$ ;  $\Delta F_{298} = -65 480$  (freie Bildungsenergie)  
daraus ergibt sich die freie Energie der Essigsäuresynthese aus  
CO und H<sub>2</sub> zu

$$\Delta F_{298} = - 25 750$$

(Das negative Vorzeichen bedeutet Tendenz zur Bildung von Essig-  
säure)

Aus  $\Delta F$  und der Wärmetönung  $\Delta H$ <sup>3)</sup> ergibt sich die Entropieänderung  
nach  $\Delta H - \Delta F = T \cdot \Delta S$

$$\text{zu } S_{298} = - 57,5 \frac{\text{cal}}{\text{grad}}$$

1) Parks und Huffman, Free energies of some organic compounds 1932.

2) =  $\Delta$  in der Bezeichnung nach Schottky u. Ulich.

3) =  $\Delta H$  in der Bezeichnung nach Schottky u. Ulich.

10/33u

363

Der Wert stimmt mit dem aus den Landolt-Börnstein-Daten ermittelten Wert - 5,8 überein.

Unter Anwendung der I. Näherung nach Ulich (vergl. Zusetz. Zeits. v. 28. 3. 1942) erhält man

$$4,573 \lg K_p = 42\ 870 \cdot 1/T = 57,5$$

$$\lg K_p = 9\ 350 \cdot 1/T - 12,6$$

Für die Temperaturen von 250°, 400° und 450° ergibt sich:

A =	250°	400°	450°
T =	523	673	723
nach Ulich $1/\lg K_p =$	5,3	1,5	0,3

d.h. das Gleichgewicht liegt so, dass Essigsäure bei 450° schon drucklos in ca. 20 %igem Gemisch mit den Ausgangsgasen stabil ist. Bei tieferen Temperaturen nimmt das Stabilitätsgebiet rasch zu.

Die Berücksichtigung der II. Näherung nach Ulich (Berücksichtigung eines mittleren Wertes der spez. Wärmen zwischen Zimmertemperatur und Reaktionstemperatur) bedeutet nur eine kleine Korrektur:

t =	250°	400°	450°
nach Ulich II) $1/\lg K_p =$	5,1	1,0	0,0

### B. Hernst'sche Näherungsformel.

Die Hernst'sche Näherungsformel erfordert ausser der Wärmetönung nur die konventionellen chemischen Konstanten. Es wurde eingesetzt:

für CO	3,5	} ergibt	für die Reaktion 6,7
für H <sub>2</sub>	1,6		
für CH <sub>3</sub> COOH	3,5		

Da bei der Reaktion 3 Moleküle verschwinden lautet die Näherungsformel

$$\lg K_p = 42\ 870/4,573 \cdot 1/T - 3 \cdot 1,75 \lg T - 6,7$$

$$\lg K_p = 9\ 350 \cdot 1/T - 5,25 \lg T - 6,7$$

Für die Temperaturen von 250°, 400° und 450° ergibt sich

t =	250°	400°	450°
T =	523	673	723
nach Hernst-Näherungsformel $\lg K_p =$	3,1	-7,7	-8,8

Die Hernst'sche Näherungsformel ergibt eine 10<sup>8</sup> bis 10<sup>9</sup>-mal kleinere Gleichgewichtskonstante. Ein entscheidender Beitrag zu diesem Ergebnis rührt von dem Glied 5,25 lg T her. Anscheinend wirken sich die darin enthaltenen Vernachlässigungen viel zu stark aus.

### Zusammenfassung.

Das Gleichgewicht der Reaktion  $2\ CO + 2\ H_2 = CH_3COOH$  liegt so, dass bei 450° aus theoretischem Gasgemisch schon drucklos 20 %

364

Essigsäure stabil sind. Bei tieferen Temperaturen wächst die Gleichgewichtskonzentration rasch. Da bei der Reaktion drei Moleküle verschwinden, wirkt auch Druck stark fördernd, sodass bei 450°C schon 10 at einem 90 %igen Umsatz entsprechen.

Die Mernst'sche Näherungsformel ergibt weit abweichende Werte. Sie ist wegen der grossen Änderung der Molekülzahl offenbar nicht anwendbar.

Berechnungen zusammen  
mit Dr. Reitz.

gez. Schneider  
gez. Reitz.

Hochdruckversuche  
Lu 558

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 ZStGB. In der Fassung des Gesetzes vom 24. 4. 34 (RGBl. I S. 341 ff.).
2. Weitergabe nur nach Befehl, bei Gefahrförderung als "Zustand".
3. Aufklärung unter Verantwortung des Empfängers unter geheimer Verjährung.

25. Juni 1941 v. H/R.

34

Möglichkeiten zur Verhinderung der Eisnebelbildung.

Zur Vermeidung der Eisnebelbildung gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten:

- A. Verwendung wasserstoffarmer Kraftstoffe oder wasserstofffreier Zusätze zur Herabsetzung des H<sub>2</sub>O-Gehaltes der Auspuffgase.
- B. Nachträgliche Behandlung der Auspuffgase.

Zu A.

1. Bei der Verwendung wasserstoffarmer Brennstoffe ist in erster Linie zu denken an die Anwendung aromatischer Kohlenwasserstoffe, besonders solcher mit mehreren kondensierten Kernen wie etwa Naphthalin, Anthracen usw. Für die praktische Anwendung müssen diese in Lösungsmittel wie etwa Benzol oder Toluol gelöst werden. Tabelle 1 gibt den H<sub>2</sub>O-Gehalt der Abgase bei Verwendung eines Toluol-Naphthalin-Gemisches mit verschiedenem Naphthalin-Gehalt wieder. Tabelle 2 enthält Angaben über die Löslichkeit des Naphthalins in verschiedenen Lösungsmitteln in Abhängigkeit von der Temperatur. Aus diesen Angaben geht hervor, dass die Lösung auf einer Temperatur von über 0°C gehalten werden muss, um genügende Mengen von Naphthalin in der Lösung zu halten. Die Steigerung der ohne Gefahr der Eisnebelbildung erreichbaren Höhe mit abnehmendem Wasserstoffgehalt des Brennstoffes bzw. abnehmendem Wasserdampfgehalt der Auspuffgase ergibt sich aus Fig. 1 (s.a. Tabelle 4)

2. Als kohlenstoffreiche Verbindung, die keinen Wasserstoff enthält, käme das Kohlensuboxyd C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> in Frage. C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> ist unter Normalbedingungen gasförmig; Siedepunkt 7°C, Heizwert geschätzt etwa 3-500 kal/g. Tabelle 3 zeigt den H<sub>2</sub>O-Gehalt der Abgase mit zunehmendem C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-Zusatz zu Toluol. Z.Zt. werden in den Hochdruckversuchen Lu Bestimmungen der Mischoltanzahl von Kohlensuboxyd vorbereitet. Später muss das Verhalten von C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> im Motor (Rußbildung) geprüft werden. Der mit dem geringen Heizwert verbundene Leistungsabfall kann vielleicht durch besondere Massnahmen kompensiert werden.

1843

3. Durch Zusatzmittel kann der Literheizwert des verbrennenden Gemisches vergrößert werden. Da zur Vermeidung der Eisnebelbildung normalerweise Drosselung des Motors als einfachstes Mittel angewandt wird, wodurch natürlich gleichzeitig die Leistung erniedrigt wird, ist daran zu denken, durch diese Zusätze die Leistungsminderung zu kompensieren. Ein weiterer Vorteil hierbei ist die Erhöhung der Auspufftemperatur, die gleichfalls der Eisnebelbildung entgegenwirkt.
4. Z.Zt. wird rechnerisch untersucht, ob man bei Verwendung von Kraftstoffen, insbesondere solchen mit geringem Wasserstoffgehalt (z.B. Benzol-Naphthalin-Gemisch), durch hohen Brennstoffüberschuss ( $\lambda=0,6 - 0,7$ ) auch ohne sonstige besondere Massnahmen den Wassergehalt der Auspuffgase genügend erniedrigen kann, um Eisnebelbildung zu vermeiden oder nach grösseren Höhen zu verschieben. Die Frage der Rußbildung wird hierbei noch besonders untersucht.

Dieser Treibstoff müsste in einem besonderen, geheizten Tank mitgeführt werden und der Motor in der kritischen Zone von diesem Tank gespeist werden.

Zu B.

1. Der an sich naheliegende Gedanke, den Auspuffgasen das Wasser durch Kondensation zu entziehen, wird sich wahrscheinlich wegen der dafür erforderlichen starken Kühlung nicht praktisch anwenden lassen. Die rechnerische Auswertung vorliegender Daten ergab, dass auch bei Verwendung eines Adsorptionsmittels ( $Al_2O_3$ ) die Abgase auf etwa  $50-60^{\circ}$  gekühlt werden müssen, um einen ausreichenden Effekt zu erreichen. Diese Kühlung müsste mindestens zur Hälfte indirekt sein, wofür Kühlflächen erforderlich sind. Ein 100-ltr.-Behälter mit aktiver Tonerde genügt dann bei einem 1000 Ps-Motor für etwa 25 km Flugstrecke und könnte nach Regeneration durch die heissen Auspuffgase erneut verwendet werden.
2. Von anderer Seite wurde der Vorschlag gemacht, durch zusätzliche Aufheizung der Abgase durch Verbrennung von Kohle der Eisnebelbildung zu begegnen. Eine zusätzliche Erwärmung der Abgase wird auch durch Zusatzmittel erreicht, wie bereits oben unter 3. erwähnt.
3. Eine Verringerung des  $H_2O$ -Gehaltes der Abgase lässt sich

auch dadurch erreichen, dass man mit Brennstoffüberschuss fährt und anschliessend in den Abgasen das Wassergasgleichgewicht bei etwa 600°C oder darunter durch Anwendung von Katalysatoren zur Einstellung bringt. Fig. 2. zeigt, wie sich bei abnehmendem  $\lambda$  bei Einstellung des Gleichgewichtes bei 400 und 600°C der H<sub>2</sub>O-Gehalt der Abgase (Kraftstoff CV<sub>2</sub>b) ändert. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass 1. nach den bisherigen Ermittlungen die erforderlichen Kontaktmengen ziemlich hoch sind, mindestens etwa 0,5 cbm je 100 QPs Motor (Raumgeschwindigkeiten von 4000), wobei vermutlich noch keine vollständige Umsetzung stattfindet, 2. ein merklicher Effekt erst bei einem  $\lambda$  kleiner als 0,9 einsetzt. Feststellungen, ob die erforderliche Kontaktmenge verkleinert werden kann, sind im Gang.

4. Die Frage der Verminderung des Wassergehaltes der Auspuffgase durch Reduktionsmittel (Fe, Zn, aktive Kohle) wird geprüft.

Tabelle I.

H<sub>2</sub>O-Gehalt der Abgabe bei Verbrennung von Toluol-Naphthalin-  
Gemisch.

Gew.% Naphthalin im Gemisch	H <sub>2</sub> O-Gehalt Vol. %
0	8,90
10	8,62
20	8,26
30	8,20
50	7,78
70	7,32
100	6,70



Tabelle II.

1) Löslichkeit von Naphthalin in Toluol.

100 Teile Toluol lösen bei 16,5°C 31,94 g Naphthalin  
bei 100°C in allen Verhältnissen

2) Löslichkeit von Naphthalin in Tetralin.

100 g Lösung enthalten

bei ° C	g Naphthalin
- 30°	4,44
- 20°	6,5
- 10°	9,1
0°	12,3
10°	16,4
15°	19,8
20°	23,3
30°	31,2

Tabella 211.

Wasserdampfgehalt der Abgabe bei Verbrennung eines  
Kohlensuboxyd-Toluolgemisches.

Gew.% Kohlensuboxyd im Gemisch	Vol.% H <sub>2</sub> O
0	8,30
10	8,54
20	8,20
30	7,78
50	6,71

Tabelle IV.

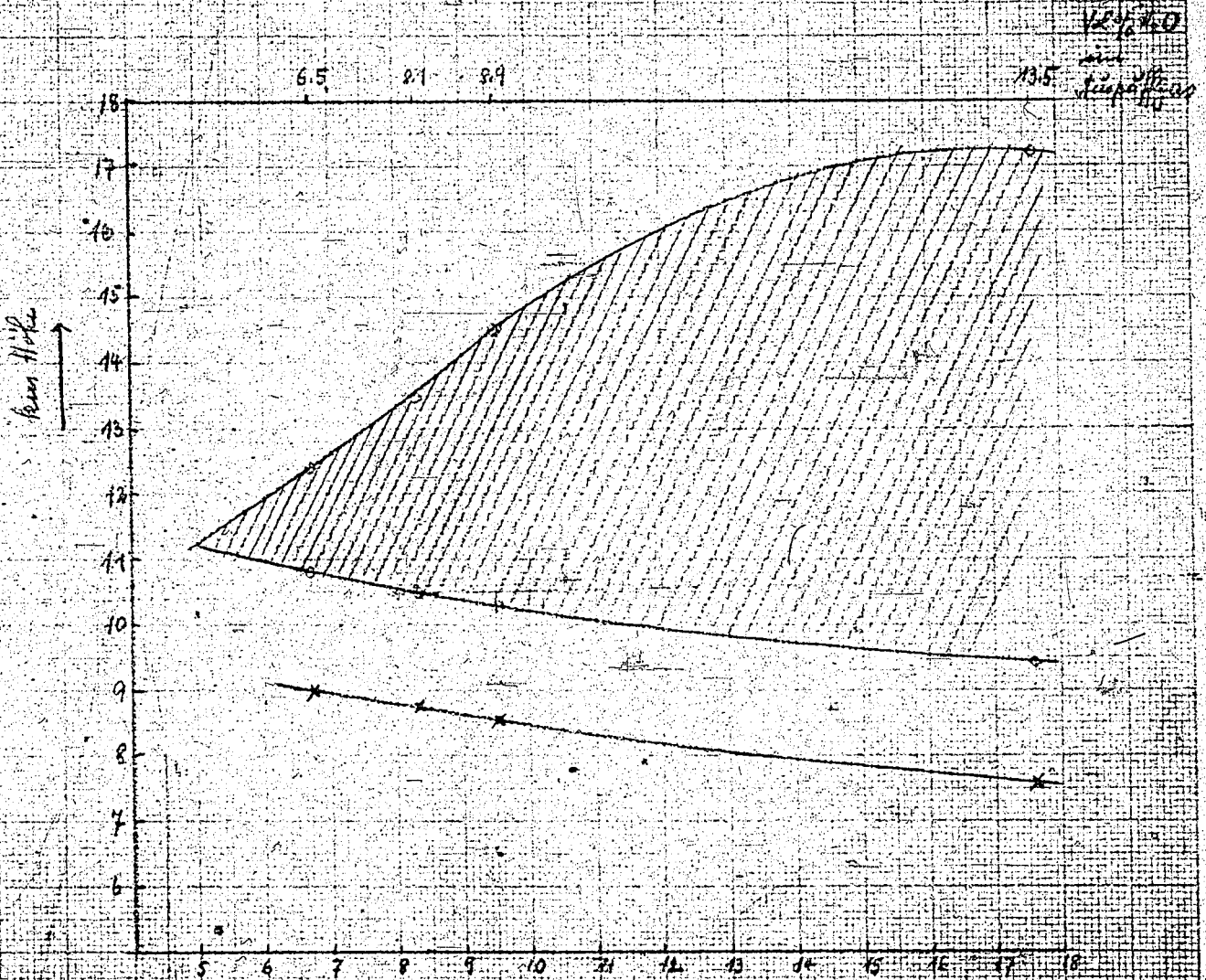
Kritische Höhe, oberhalb der Eisnebel entstehen  
(in der Normalatmosphäre) in Abhängigkeit von  
Brennstoff.

Brennstoff	g H/ 100 g in Brenn- stoff	Vol. H <sub>2</sub> O in Abgas	Trockene Luft = 0		Gesättigte Luft = 1,0	
			Mindest Höhe	Maximal km	Mindest Höhe	Maximal km
Benzin	17,6	13,5	9,4	17,2	7,6	> 16
Toluol	9,5	8,9	ca. 10,3	ca. 14,5	ca. 8,6	> 16
Benzol	8,3	8,1	10,5	13,5	8,8	> 16
Naphthalin	6,7	6,5	10,8	12,4	9,0	> 16
<i>C12<sup>1</sup> in DHD-Lv</i>	<i>13,0</i>	<i>11,2</i>	<i>ca. 4,8</i>	<i>-</i>	<i>ca. 8,1</i>	<i>&gt; 16</i>

Fig. 1

Höhenbereich, in dem in der Normalatmosphäre Eisnebel auftreten, in Abhängigkeit von Brennstoff (berechnet für theoretisches Brennstoff-Luftgemisch)

- 1) schraffierter Bereich: Höhenbereich, in dem Eisnebel bei völlig trockener Luft auftreten
- 2) Kurve durch x: Höhenlinie, oberhalb der Eisnebel bei gesättigter Luft auftreten.



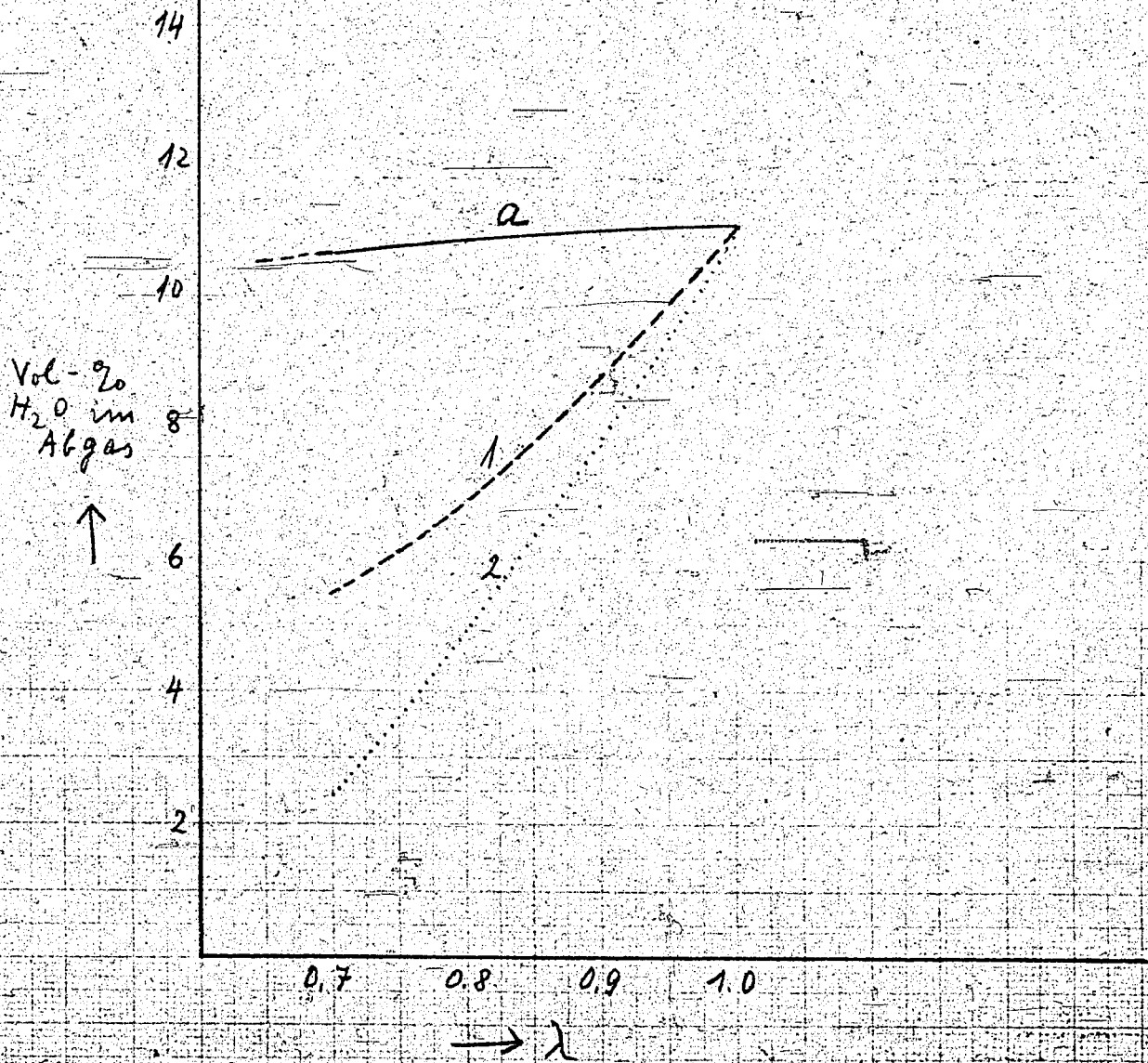
↑  
Kupfthalen Benzol Toluol Öl B. Sta-Holzöl

Figur 2

Erniedrigung des Wasserdampfgehaltes der Abgase  
durch Einstellen des Wassergasgleichgewichtes:

bei 600°C Kurve 1 --- (Kraftstoff)  
bei 400°C Kurve 2 ..... (CV 2b)

Kurve a: Wasserdampfgehalt der Abgase  
ohne nachträgliche Behandlung.



374

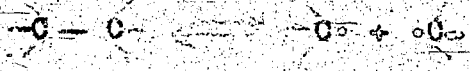
Zurück an  
Vorzimmer Dr. Dr. Prof.

Freie Radikale

Die einfache C-C-Bindung kann auf zweierlei Weise zerfallen:  
1. sie wird zu den entsprechenden Ionen polarisiert.



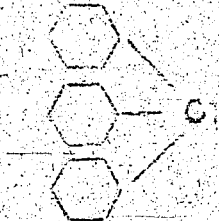
2. das bindende Elektronenpaar wird in Einzelelektronen aufgelöst



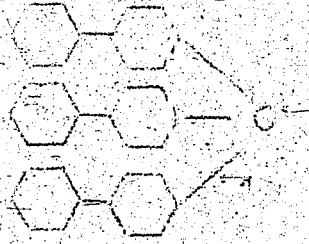
Im zweiten Fall sind die Zerfallsprodukte elektroneutral, es handelt sich um freie Radikale mit dreibindigem C. Hier enthält jedes C-Atom ein einsames Elektron).

1. Radikale vom Typ des Triphenylmethyls.

Es können immer dann freie Radikale auftreten, wenn das C-Atom mit aromatischen oder ungesättigten Substituenten belastet ist. Unter diesem Gesichtspunkt ist das einfachste und am längsten bekannte Kohlenstoffradikal das Triphenylmethyl, das nur in der gelben Lösung des Hexaphenyläthans, nicht aber in der festen Verbindung beständig ist. Beständiger ist das Tribiphenylmethyl.



Triphenylmethyl



Tribiphenylmethyl

Nicht aromatisch substituierte Athane zeigen nur äusserst geringe Zerfallsneigung. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Radikal und dimerer Form ein  $2Ar_3C \rightleftharpoons Ar_3C.C.Ar_3$ , das je nach Art der Liganden mehr nach rechts oder links verschoben ist. Die Zufuhr von Energie in Form von Wärme begünstigt die Zerfallstendenz. Interessant ist, dass sich Hexaphenyläthan durch hohen Druck zum Zerfall bringen lässt.)

Fußnoten siehe am Schluss.

23

## Die Ursache der Stabilität der freien Radikale <sup>1)</sup>

Die Bindungsenergie einer normalen einfachen C-C-Bindung beträgt 72,6 Cal. Ist die Arbeit zur Trennung der C-C-Bindung etwa ebenso gross, wie man annehmen kann, so muss zur Stabilisierung des freien Radikals ein entsprechend grosser Energiegewinn bei der Radikalbildung auftreten. Aus der Abhängigkeit des Spaltungsgrades z.B. des Hexaphenyläthans in die Radikale von der Temperatur lässt sich die Dissoziationswärme des Hexaphenyläthans zu 11 Cal/Mol und die Dissoziationsenergie zu 29 Cal berechnen. Die Trennungsarbeit für das Hexaphenyläthan beträgt also nicht wie bei der normalen C-C-Bindung 72 Cal, sondern 9 Cal. Der das Radikal stabilisierende Energiegewinn ist demnach 63 Cal. Die Aktivierungsenergie des Hexaphenyläthanzerfalls beträgt 19 Cal. Da die Dissoziationswärme nur 11 Cal ist, enthält das Hexaphenyläthan im Augenblick des Zerfalls mehr Energie als sich später in 2 Molekülen Triphenylmethyl wiederfindet. In den ca. 4 Cal, die in der Dissoziationswärme gegenüber der Aktivierungsenergie fehlen, muss man den Ausdruck für eine sekundäre Stabilisierung des primär beim Äthanzerfall gebildeten Molekülbruchstückes sehen.

Der grosse Energiegewinn beim Zerfall des Äthans in Radikale lässt sich nach quantentheoretischen Überlegungen folgendermassen erklären: Durch den Einbau eines einsamen Elektrons in die gemeinsame  $\pi$ -Elektronenwolke ( $\pi$ -Elektronen sind weniger fest gebunden und gehen daher besonders leicht Reaktionen ein im Gegensatz zu den  $\sigma$ -Elektronen, den Bindungselektronen einer einfachen Atombindung) des aromatischen Systems tritt ein beträchtlicher Energiegewinn auf, der mit der zur Spaltung einer normalen einfachen C-C-Bindung nötigen Energie vergleichbar ist. Das heisst, die zur Trennung einer normalen C-C-Bindung nötige Energie wird grösstenteils durch die mögliche Mesomerie (= Verschiebung der  $\pi$ -Elektronen bis zu gewissen Grenzzuständen, z.B.  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$ ) des Gesamtsystems geliefert.

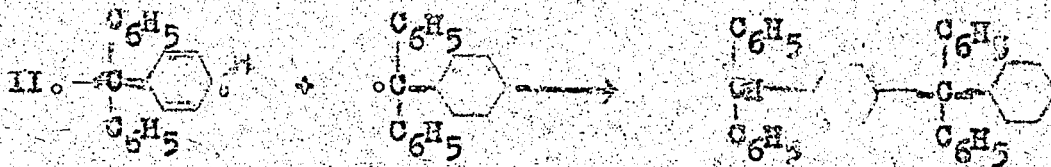
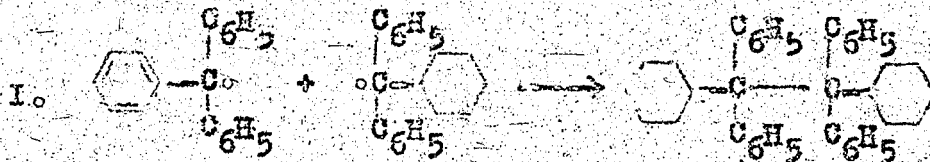
Das Elektron, das im Hexaphenyläthan als  $\sigma$ -Elektron an der Bindung teilgenommen hatte, wird im Triphenylmethyl zum  $\pi$ -Elektron. Dadurch werden die Elektronensysteme der Phenylkerne, die vorher ein abgeschlossenes System darstellten, der Mesomerie zugänglich. Der damit verbundene Energiegewinn wird auf 64,6 Cal geschätzt. Dann bleibt für die Spaltungsenergie der Äthan-C-C-Bindung  $72,6 - 64,6 = 8$  Cal übrig. Dies stimmt mit den oben angegebenen Versuchsergebnissen gut überein. Eistert (Tautomerie und Mesomerie, 1938) formuliert diese Anschauungen folgendermassen: "Mit der Mesomerie ist das Auftreten eines Sonderanteiles an freier Energie verbunden, der beim Übergang des Moleküls in die ebene Anordnung auftritt; dies ist der energieliefernde Vorgang, der der Bindungsenergie der Äthanbildung entgegenwirkt."

Die durch das einsame Elektron hervorgerufene Mesomerie wird durch folgende Grenzformeln wiedergegeben:



In gleicher Weise können sich alle Phenylkerne an der Mesomerie beteiligen; in Einzelselektren ist also nicht einem bestimmten C zuzuordnen.

Man kommt so bei der Vereinigung zweier Radikale zu verschiedenen Produkten, wie es im folgenden Beispiel des Triphenylmethyls gezeigt ist:



Die Dimerisierung solcher "elektronenreicher" Radikale führt je nach der Art der Substituenten zu verschiedenen Produkten.

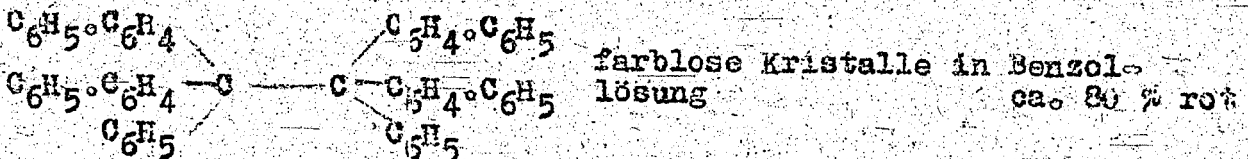
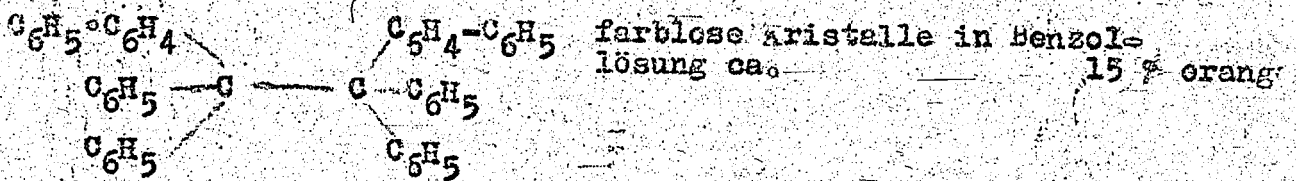
Noch stärker mesomeriefähige Systeme, wie sie z.B. in Diphenylrest vorliegen, bewirken eine grössere Stabilität der Radikale.

Einfluss der Substituenten. 2)

Es sind zerfallen

von

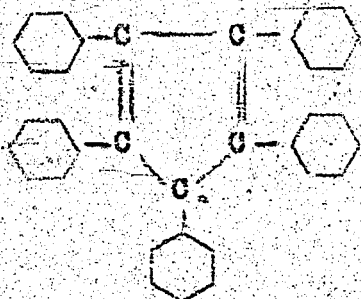
$(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3$  farblose Kristalle in Benzollösung ca. 2% gelb



$(C_6H_5-C_6H_4)_3C$  dunkelgrüne Kristalle in Benzollösung ca. 100% violett rot



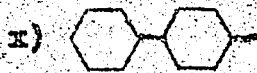
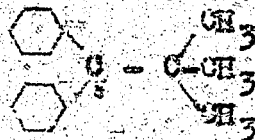
Der Triphenylmethylrest wirkt in seiner Gesamtheit hemmend auf die Assoziationsneigung, aber die Xenylgruppen haben noch stärker dissoziationsfördernde Wirkung. Ähnlich wie p-ständiges Phenyl wirkt p-ständiges NO<sub>2</sub>; Tri-(p-nitro-phenyl)-methyl ist nur als Radikal bekannt. p-ständiges Alkyl ändert dagegen den Dissoziationsgrad wenig; eine Verzweigung der Alkylgruppen bringt aber eine Erhöhung des Dissoziationsgrades mit sich. Der tert. Butylrest wirkt jedoch nicht so stark dissoziierend wie der Triphenylmethylrest. So ist nicht nur die chemische Natur, sondern auch die Raumerfüllung der Substituenten von Einflusse. Vollständig phenylierte Ethane und Propane sind nicht existenzfähig, sie zerfallen vollkommen in Radikale: Pentaphenyläthyl und Triphenylmethyl. Auch bei halbseitigem Fehlen des aromatischen Restes tritt noch Dissoziation ein, doppelseitiges Fehlen dagegen macht die Dissoziation unmöglich. Aber auch die Gegenwart anderer, stark mesomeriefähiger, nicht ausschliesslich aromatischer Reste kann das Auftreten von Radikalen bedingen, so z.B. Tetraphenyl-allylradikale. Diese sind oft im Gegensatz zu den aromatischen Radikalen im festen Zustand gegen Luft beständig; in Lösung werden sie oxydiert. Zwei miteinander verknüpfte olefinische Liganden bewirken einen hohen Dissoziationsgrad. Dagegen bringt die Verknüpfung von aromatischen Resten z.B. Übergang von Triphenylmethyl zum 9-Phenylfluorenyl die Lösung zur Dissoziation vollkommen zum Verschwinden. Auch die Einführung eines Biphenylrestes an Stelle des Phenyls kann dann die Dissoziationsneigung nicht wieder herstellen<sup>2)</sup>. Das Pentaphenyl-cyklopentadienyl, das nur noch einen aromatischen Rest an dem Radikal-C trägt, enthält etwa 100% freies Radikal.



Pentaphenyl-cyklopentadienyl

Hexa-m-Xenyl-äthan oder Hexa-p-cyklohexylphenyläthan sind ebenfalls weitgehend in Radikale gespalten.

Ein Radikal mit aromatischen und aliphatischen Substituenten ist das Di-Diphenyl-tert. butyl-methyl:



Ersetzt man die Phenylreste in Hexaphenyläthan durch gesätt. aliphatische oder alicyclische Gruppen, so geht die Dissoziations-tendenz stark zurück. Die Verhältnisse werden außerdem durch die Möglichkeit der Disproportionierung kompliziert. 4)

Lebensdauer: 5)

Folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Beständigkeit eini-ger Radikale mit aliphatischen und aromatischen Substituenten bei den angegebenen Temperaturen:

	Halbwertszeit Min.	Temperatur
Tetraphenyl-Dimethyläthan	19,5 Tage	20
	55,9 Min.	50
	14,7	70
	4,27	80
	1,25	90
Tetraphenyl-Diäthyläthan	6,17	20
	1,23	30
Tetraphenyl-Di-n-propyläthan	39,9	0,02
	2,9	15
	1,38	20
Tetraphenyl-Di-n-amyläthan	36	0,02
	2,8	15
	1,25	20
Tetraphenyl-Di-isopropyläthan	128,5	20
	31,5	30
	8,29	40
	8,42	50
	0,74	50
Tetraphenyl-Di-tert. butyläthan	0,37	20
Tetraphenyl-Dicyklopentyläthan	84,6	20
	20,05	30
	5,5	40
Tetraphenyl-Dicyklohexyläthan	70,9	20
	16,8	30
	4,5	40
Hexaphenyläthan	0,4	20
	0,1	30
Diphenyl-tetracyklohexyläthan	40	30
Diphenyl-tetramethyläthan	destillierbar	

37

Bildungsweisen und Reaktionen. 3)

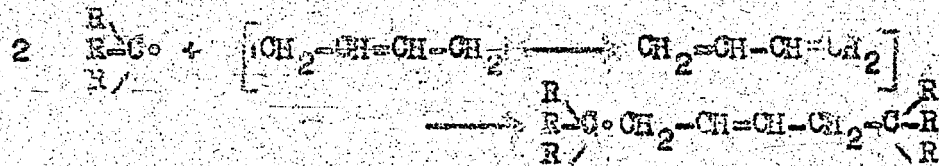
- Die Radikale lassen sich nach drei verschiedenen Methoden herstellen
1. durch Lösung der Bindung zwischen Triphenylmethylrest und Halogen,
  2. durch Lösung der Bindung zwischen Triphenylmethylrest und Na,
  3. durch Lösung der Bindung zwischen Triphenylmethylrest und N.

Für die Reaktionen, die die Radikale eingehen können, sind die Messermöglichkeiten des Gesamtsystems maßgebend. Infolge des Vorhandenseins eines freien Elektrons reagieren freie Radikale sehr leicht mit verschiedenen Stoffen.

Besonders hervorstechend ist die durch das freie Elektron bedingte Assoziationsneigung. Je nach Art der Substituenten kann diese ganz verschieden sein. Die Reaktionen der freien Radikale sind meistens Kettenreaktionen<sup>10)</sup>, die komplizierteren Gesetzen folgen als die Ionenreaktionen. In der Gasphase können sich die freien Radikale nicht direkt vereinigen, sondern brauchen die Gegenwart eines dritten Teilchens, das die frei werdende Energie aufnimmt; dagegen verläuft die Substitution leicht und verlangt meist nur eine geringe Aktivierungsenergie. In der flüssigen Phase kann die direkte Vereinigung der Radikale erfolgen; gleichzeitig erfolgt aber die Substitution so leicht, dass die Radikale sofort mit den Lösungsmittelmolekülen reagieren. Die Wiedervereinigung zweier freier Radikale in Lösung wird die vorherrschende Reaktion, je mehr die innere (intrinsische) Energie des Radikals abnimmt und die Aktivierungsenergie für die Reaktion mit einem stabilen Lösungsmittelmolekül wächst. So reagiert das sehr reaktionsfähige Radikal Phenyl mit den Lösungsmitteln Benzol, CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub>, während Triphenylmethyl, das durch Resonanz stabilisiert ist, mit den meisten Lösungsmitteln nicht reagiert, sondern sich sofort mit einem anderen Radikal vereinigt.

Der stark ungesättigte Charakter der Radikale macht sich ausserdem in folgenden Reaktionen bemerkbar<sup>11)</sup>:

1. Sauerstoff wird addiert unter Bildung von Peroxyden. Ebenso wirkt Ozon.
2. Isopren und andere Olefine addieren 2 Mol. Triarylmethyl an den Enden des konjugierten Systems und damit weitere Polymerisationen eingeleitet werden



Der Vorgang des Zündens von Polymerisationen durch Radikale lässt sich in folgender Weise vorstellen:

- Radikal
- Entkoppeln der Doppelbindung
- 
- usw. 6)