

FORTSCHRITTE DER CHEMISCHEN FORSCHUNG

HERAUSGEGEBEN VON

F. G. FISCHER
WÜRZBURG

H. W. KOHLSCHÜTTER
DARMSTADT

KL. SCHÄFER
HEIDELBERG

SCHRIFTFLEITUNG:

H. MAYER-KAUPP
HEIDELBERG

2. BAND, 2. HEFT

MIT 41 TEXTABBILDUNGEN



BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
SPRINGER-VERLAG

1951

Fortschr.
chem. Forsch.

Preis DM 14.80

Die

„Fortschritte der chemischen Forschung“

erscheinen zwanglos in einzeln berechneten Heften, von denen je vier zu einem Band von etwa 50 Bogen vereinigt werden. Ihre Aufgabe liegt in der Darbietung monographischer Fortschrittsberichte über aktuelle Themen aus allen Gebieten der chemischen Wissenschaft. Hauptgesichtspunkt ist nicht lückenloses Zitieren der vorhandenen Literaturangaben, sondern kritische Sichtung der Literatur und Verdeutlichung der Hauptrichtungen des Fortschritts. Auch wenden sich die Fortschrittsberichte nicht ausschließlich an den Spezialisten, sondern an jeden interessierten Chemiker, der sich über die Entwicklung auf den Nachbargebieten zu unterrichten wünscht. Die Berichterstattung erstreckt sich vorläufig über den Zeitraum der letzten 10 Jahre. Beiträge nichtdeutscher Autoren können in englischer oder französischer Sprache veröffentlicht werden.

In der Regel werden nur angeforderte Beiträge veröffentlicht. Nicht angeforderte Manuskripte werden dem Herausgeberkollegium überwiesen, das über die Annahme entscheidet. Für Anregungen betreffs geeigneter Themen sind die Herausgeber jederzeit dankbar.

Anschriften:

Prof. Dr. F. G. Fischer, (13a) Würzburg, Röntgenring II (Organische Chemie und Biochemie).

Prof. Dr. H. W. Kohlschütter, (16) Darmstadt, Eduard-Zintl-Institut der T. H. (Anorganische Chemie).

Prof. Dr. Kl. Schäfer, (17a) Heidelberg, Plöck 55 (Physikalische Chemie).

Dr. H. Mayer-Kaupf, (17a) Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24 (Springer-Verlag).

Springer-Verlag**Heidelberg**

Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 24 40

Berlin-Charlottenburg 2

Jebensstraße 1
Fernsprecher 32 20 70

Betriebsvertretung des Verlages im Ausland:

Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41—45 Neal Street, London, W. C. 2

2. Band

Inhaltsverzeichnis.

2. Heft

	Seite
VON STACKELBERG, M., Die Maxima der polarographischen Stromstärke-Spannungskurven. Mit 33 Textabbildungen	229
GLEMSER, OSKAR, Neuere Untersuchungen über Metallhydroxyde und -Oxydhydrate. Mit 8 Textabbildungen	273
SCHUSTER, CURT, Die Oxosynthese	311

Die Maxima der polarographischen Stromstärke-Spannungs-Kurven.

Von

M. VON STACKELBERG.

Mit 33 Textabbildungen.

Inhaltsübersicht.

	Seite
I. Einleitung	229
II. Strömungen an großflächigen Quecksilberkathoden	234
III. Elektrolytströmungen an der Tropfelektrode	237
IV. Die „Maxima zweiter Art“	241
V. Einige Eigenschaften der Maxima 1. Art:	
A. Die Stromstärke-Zeit-Kurve eines Tropfens	247
B. Der Einfluß der Leitsalzkonzentration und der Tropfgeschwindigkeit	248
C. Fälschung der Elektrokapillarkurve durch die Strömung	249
D. Das Strömungsbild der positiven und negativen Maxima	250
E. Der „Christiansen-Tropfen“	251
F. Der Abbruch der Maxima	252
VI. Theorie der Maxima 1. Art:	
A. Der Tangentialstrom und der „Austauscheffekt“	253
B. Die Deformation des Konzentrationsgefälles der Diffusionsschicht durch die Maximaströmung. Der „Unterströmungseffekt“	256
C. Der Abbruch der negativen Maxima	259
D. Verallgemeinerungen. Das positive Maximum	263
E. Das Anspringen des Maximums	265
F. Quantitative Abschätzungen	267
G. Ungelöste Probleme	270
Literatur	270

I. Einleitung.

Bekanntlich steigen die mit der Quecksilbertropfelektrode aufgenommenen Stromstärke-Spannungskurven oft erheblich über den Betrag der Diffusionsstromstärke an, um dann — meist plötzlich — auf diesen Betrag abzusinken (Abb.1). HEYROVSKÝ hat dieser Erscheinung die Bezeichnung „polarographische Maxima“ gegeben. Diese störende Verzerrung der Polarogramme durch die Maxima sucht der Praktiker durch Zusatz von „Maximadämpfern“ zur Analysenlösung zu beseitigen. Was in dieser Hinsicht an Erfahrungsmaterial gesammelt worden ist, liegt im wesentlichen zeitlich schon weiter zurück und soll daher hier nicht behandelt werden.

Auch das Positive, das die Maxima dem analytischen Praktiker bieten, nämlich die Möglichkeit einer polarographischen Bestimmung auch nicht reduzierbarer aber grenzflächenaktiver Stoffe durch ihre maximadämpfende Wirkung, sei wegen der geringen Bedeutung der polarographischen „Adsorptionsanalyse“ hier nicht weiter verfolgt.

Im Hinblick auf die Tatsache, daß ein Erscheinungsgebiet praktisch nur dann völlig beherrscht werden kann, wenn auch die Theorie der Phänomene klar ist, wird sich der vorliegende Bericht im wesentlichen auf die Theorie der polarographischen Maxima, die gerade in der letzten Zeit mannigfache Bearbeitung erfahren hat, konzentrieren. Dies Interesse für die Maxima rührt daher, daß sie einerseits mit den Eigenschaften der elektrischen Doppelschicht an der Grenze Metall-Elektrolytlösung zusammenhängen müssen, und daß sich zum andern zunächst keine befriedigende Deutung der Maxima finden ließ.

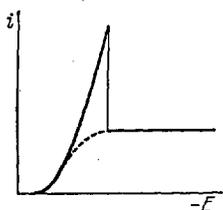


Abb. 1. Polarogramm mit „Maximum“.

Die Erscheinung war zunächst von HEYROVSKÝ (1941) näher untersucht worden und wurde von ihm auf *Adsorptionskräfte* zurückgeführt, die die reduzierbaren Molekeln oder Ionen („Depolarisatoren“) verstärkt an die Elektrodenoberfläche heranzuführen sollten. Diese Theorie ist insbesondere von ILKOVIČ (1936) ausgebaut worden (vgl. auch HEYROVSKÝ 1936). Die Annahme von Adsorptionskräften, die über Strecken von etwa 10^{-3} cm wirksam werden müßten, widerspricht jedoch allen sonstigen Erfahrungen. Die Adsorptionskräfte dürften außerdem nur die Depolarisator-Molekeln oder -Ionen anziehen, nicht aber — oder nur schwächer — alle sonstigen Bestandteile der Lösung: Die Wassermolekeln, die Leitsalzionen, das Reduktionsprodukt des Depolarisators.

Eine neue Situation entstand, nachdem FRUMKIN und BRUNS (1934) und SEIDEL (1935) an großflächigen Quecksilberkathoden das spontane Auftreten von Strömungen festgestellt hatten, und bald darauf ANTWEILER (1938) sowie KRJUKOWA und KABANOW (1939) fanden, daß diese Strömungen auch an der Tropfkathode stets vorhanden sind, wenn ein Maximum vorliegt. Die überhöhte Stromstärke der Maxima konnte somit auf die Rührwirkung der Strömung zurückgeführt werden. Die Strömung ihrerseits ist nach der neuen Theorie durch Unterschiede in der Grenzflächenspannung an der flüssigen Kathode bedingt. Die Unterschiede in der Grenzflächenspannung an verschiedenen Orten der Kathodenoberfläche sind wiederum auf Unterschiede in der Stromdichte, die durch die Geometrie der Anordnung bedingt sind, zurückzuführen.

Diese *Grenzflächenspannungstheorie* ermöglichte es, die Erscheinung der Maxima ohne neuartige, zusätzliche Annahmen zu deuten. Nur der *Abbruch der Maxima* (und der Strömungen) bei Steigerung des Kathoden-

potentials (s. Abb. 1) fand noch keine befriedigende Deutung und hat zu einer Reihe weiterer Arbeiten und — weiterer Zusatzhypothesen Anlaß gegeben. So sind z. B. von FRUMKIN und Mitarbeitern nacheinander drei Theorien aufgestellt worden, von denen aber auch die neueste (FRUMKIN und LEWITSCH 1945/47 Teil IV) nicht befriedigen kann. Auch der Verfasser muß frühere Spekulationen (V. STACKELBERG 1938) zurücknehmen. Wir glauben aber nun, eine Lösung auch dieses Problems geben zu können. (nachstehend im Kap. 6), und halten daher den Zeitpunkt für gegeben, zusammenfassend über die polarographischen Maxima zu berichten.

Die beim Zustandekommen der Maxima entscheidend mitwirkende Grenzflächenspannung Quecksilber/Elektrolytlösung hängt bekanntlich vom Potential des Quecksilbers ab, wie dies durch die Elektrokapillarkurve wiedergegeben wird (Abb. 2). Da die diesbezüglichen Darstellungen in der Literatur vielfach nicht klar sind, sei hier das für uns Wichtigste kurz zusammengestellt ¹.

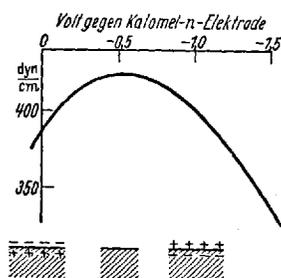


Abb. 2. Die Elektrokapillarkurve des Quecksilbers und die Doppelschicht beim positiven und negativen Ast.

Grenzflächenspannung und Potential einer Quecksilberelektrode.

Das Potential einer Hg-Elektrode steht einerseits in Beziehung zur Ladungsdichte Q der Doppelschicht (HELMHOLTZ). Das durch diese Ladungsdichte gegebene Elektrodenpotential des Quecksilbers sei als „Kondensatorpotential“ E_Q bezeichnet. Beim elektrokapillaren Nullpotential (weiterhin kurz „Nullpotential“) ist die Ladungsdichte Null. In indifferenten, nicht grenzflächenaktiver Elektrolytlösung liegt dieses Nullpotential bei $-0,52$ V gegen die Kalomelnormalelektrode. Hier liegt das Maximum der Elektrokapillarkurve. Bei positiveren Potentialen ist das Quecksilber positiv geladen, und die „äußere Belegung“ der Doppelschicht besteht aus elektrostatisch angezogenen negativen Ionen. Bei negativeren Potentialen — umgekehrt (s. Abb. 2). Die Kapazität der Doppelschicht hat man beim positiven Ast zu etwa 20 Mikrofarad cm^2 , beim negativen Ast zu etwa $40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ gefunden. Bezeichnen wir diese Kapazität mit K und messen das Potential E_Q vom Nullpotential als Nullpunkt, so ist also

$$E_Q = Q/K .$$

Das Potential einer Hg-Elektrode ist aber andererseits durch die Konzentration (genauer Aktivität) der Hg-Ionen in der Lösung gegeben:

¹ Eine gute Besprechung der Elektrokapillarkurve ist von FRUMKIN (1928) gegeben worden.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Hg}_2^{2+}] .$$

Hierbei ist E_0 das Normalpotential $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$ ($E_0 = +0,52$ V gegen die Kalomelnormalelektrode = $1,04$ V gegen das Nullpotential). Wir wollen das durch die Hg-Ionenaktivität $[\text{Hg}_2^{2+}]$ bedingte Potential als „Nernstsches Potential E_N “ bezeichnen.

Stets muß das Kondensatorpotential E_Q gleich dem Nernstschen Potential E_N sein¹. Gehen wir von dieser Voraussetzung aus, so ergibt sich eine Beziehung zwischen der Ladungsdichte Q und der Hg-Ionenaktivität $[\text{Hg}_2^{2+}]$. Unter Benutzung der oben angegebenen abgerundeten Kapazitätswerte erhält man:

Potential (Volt gegen Kalomel-					
n-Elektrode)	+0,52	± 0	-0,52	-1,52	-2,52
$[\text{Hg}_2^{2+}]$	1	10^{-18}	10^{-34}	10^{-69}	10^{-103}
Ladungsdichte $Q \cdot 10^6$					
(Coulomb/cm ²)	+42	+21	0	-20	-40

Wenn zwei Mechanismen ein Gleichgewicht einstellen, der eine aber an einem wesentlich längeren Hebelarm angreift, so ist der andere ohne Bedeutung. In diesem Sinne ist bei negativen Potentialen die Hg-Ionenaktivität bedeutungslos für das Potential, auch schon bevor sie physikalisch sinnlos wird. Bei negativen Potentialen kann man daher mit dem Lippmannschen Kapillarelektrometer, indem man das Potential des Doppelschicht-Kondensators einstellt, die Elektrokapillarkurve ohne jede Störung durch die Hg-Ionen bestimmen. Die Elektrode ist „ideal polarisierbar“, da praktisch keine Ladungsträger vorhanden sind, die die Grenzfläche passieren können. Bei der Potentialeinstellung fließt nur ein Kapazitätsstrom, kein Faradayscher Strom.

Bei Potentialen aber, die positiver sind als etwa das der Kalomel-elektrode, erhält die Hg-Ionen-Aktivität zunehmend den „längeren Hebelarm“. Hier versagt das Lippmannsche Kapillarelektrometer. „Die

¹ Dies zu betonen scheint uns notwendig, weil in neueren Darstellungen der Theorie der Elektrokapillarkurve „die beiden Theorien“ als gegensätzlich behandelt werden². Wobei dann meist der Helmholtzschen Kondensatortheorie der Vorzug gegeben wird.

Hiermit im Zusammenhang stehen die ebenfalls mißverständlichen Behauptungen, man könne die Elektrokapillarkurve in positiver Richtung nur etwa bis zum Potential der Kalomel-elektrode messen, und die Gegenwart von Hg-Ionen mache die Messung der Grenzflächenspannung unmöglich.

² N. K. ADAM (1941) geht so weit, daß er die Positivierung, die das Hg-Potential durch Oxydationsmittel erfährt, zwar auf die Bildung von Hg-Ionen zurückführt, jedoch meint, diese befänden sich *ausschließlich im Metall* (an der Oberfläche), nicht in der Lösung. Sie sind aber in der Lösung analytisch nachweisbar, sobald ihre nach NERNST berechnete Konzentration dieses als möglich erscheinen läßt. Es liegt also kein Grund für eine Diskreditierung der Nernstschen Gleichung vor.

Hg-Ionen stören.“ Hier kann das Gleichgewicht nur eingestellt werden, indem man am längeren Hebelarm anfaßt, d. h. durch Einstellung der Hg-Ionen-Konzentration. Die Elektrokapillarkurve ist dann auch bis zu der höchst erreichbaren Hg-Ionen-Konzentration meßbar, z. B. nach der „Methode der flachen Tropfen“ Bei dieser Methode kann ein Faradayscher Strom nicht fließen und kann die „unvollkommene Polarisierbarkeit“ durch eine angelegte Spannung nicht stören¹.

Bei Anwesenheit von reversiblen Redoxsystemen (z. B. Chinon/Hydrochinon oder Cu^{2+}/Cu -Amalgam) werden die durch die Petersche Gleichung

$$E_R = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

gegebenen Redoxpotentiale E_R im Falle einer reversiblen Einstellung der Gleichgewichte ebenfalls gleich dem Kondensator- und dem Nernstschen Potential sein müssen:

$$E_Q = E_N = E_{R(1)} = E_{R(2)} \dots \equiv E_K$$

Es müssen also an der Elektrodenoberfläche festliegende Beziehungen zwischen der Ladungsdichte Q , der Hg_2^{2+} -Aktivität und den Aktivitätsverhältnissen $[\text{Ox}]/[\text{Red}]$ erfüllt sein.

Setzt man der Lösung, in der sich eine Hg-Elektrode befindet, ein Reduktionsmittel zu, z. B. SnCl_2 , dann wird die Konzentration der Hg-Ionen in der Lösung entsprechend der Reduktionskraft herabgesetzt und das Potential der Hg-Elektrode entsprechend negativer. Hierbei werden freilich die wenigen Hg-Ionen diese Potentialeinstellung *nicht* bewirken können. Dies wird vielmehr durch den ungleich größeren Ladungsvorrat des Redoxsystems ($\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$) geschehen. Insofern werden die Hg-Ionen bedeutungslos — in einer sehr durchsichtigen Weise.

¹ Daß die Elektrokapillarkurve eine realisierbare Fortsetzung auch zu Potentialen hat, die positiver als das der Kalomelektrode sind, geht schon aus dem Funktionieren des „Ostwaldschen Herzens“ hervor.

Die, wie erwähnt, häufig anzutreffende Ablehnung der Mitwirkung der Hg-Ionen, d. h. des Nernstschen Potentials bei der Potentialeinstellung des Quecksilbers hat zur Folge, daß keine Erklärung dafür gegeben werden kann, warum das Quecksilber in einer Elektrolytlösung „gewöhnlich ein positives Potential hat“. Es ist natürlich der Luftsauerstoff, der gewöhnlich in einer Elektrolytlösung vorhanden ist und durch oxydative Bildung von Hg-Ionen das positive Potential veranlaßt.

Wie oben ausgeführt, haben z. B. die Hg_2^{2+} -Aktivitäten 10^{-18} und 10^{-34} der obigen Tabelle keine Bedeutung für die Potentialeinstellung des Kapillarelektrometers. Dennoch hat etwa für die Kalomelektrode die Angabe $[\text{Hg}_2^{2+}] = 10^{-18}$ durchaus einen physikalischen Sinn. Die Gesamtkonzentration der Quecksilber enthaltenden Ionen ist wesentlich größer. Es werden hauptsächlich HgCl_4^{2-} -Ionen in der Lösung vorliegen. Der Abscheidungsdruck des gesamten gelösten Quecksilbers ist so groß, *als ob* in der Lösung $[\text{Hg}_2^{2+}] = 10^{-18}$ wäre. Bei noch wesentlich kleineren Zahlenwerten werden diese natürlich zu reinen Rechengrößen.

Für das Folgende sei hier ferner nachstehende Feststellung vorweggenommen: An der Hg-Elektrode sind insofern ideale Verhältnisse realisierbar, als alle ins Gewicht fallenden Widerstands- und Aktivierungspolarisationen¹ (Überspannung) vermeidbar sind, und nur reine Konzentrationspolarisationen zur Auswirkung gelangen. Denn auf dieser Basis läßt sich die Theorie der „idealen“ polarographischen (Stromspannungs-)Kurve aufbauen (HEYROVSKÝ 1941, v. STACKELBERG 1939 und 1950). Und diese ideale Kurve ist sehr häufig verwirklicht. „Störungen“ treten auf, wenn der Depolarisator kein reversibles Redoxpotential ergibt (Aktivierungspolarisation), und wenn z. B. durch ungeeignete Maximadämpfer störende Deckschichten gebildet werden (Widerstandspolarisation). In diesen Fällen treten kinetische Effekte auf. Bei den leicht realisierbaren idealen Verhältnissen ist *nur die Diffusion* als einzige kinetische Gegebenheit zu berücksichtigen.

II. Strömungen an großflächigen Quecksilberkathoden.

Bevor wir uns der Tropfelektrode zuwenden, seien in Kürze die Strömungserscheinungen an großflächigen Hg-Elektroden besprochen.

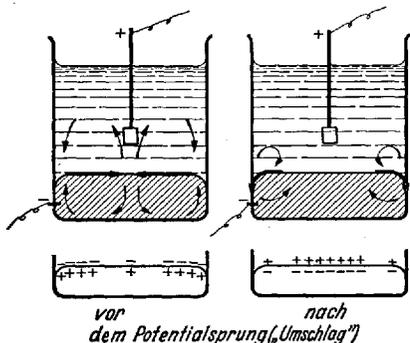


Abb. 3. Die Strömungen an großflächigen Hg-Kathoden.

Tangentialströmungen an großflächigen Elektroden sind von FRUMKIN und BRUNS (1934 und 1938) und von v. STACKELBERG, ANTWEILER und KIESELBACH (1938) näher untersucht worden.

Überschichtet man eine Quecksilberkathode z. B. mit einer 0,1 nCuSO₄-Lösung, die zweckmäßigerweise² mit NaCl gesättigt ist, und der man etwas Kohlegrieß zugefügt hat, um die Strömungen sichtbar zu machen, so beobachtet man beim Anlegen einer Spannung

zwischen Hg-Kathode und einer in die Lösung eingebrachten Anode die in Abb. 3 links angegebenen Strömungen³.

¹ Näheres über die Widerstands- und Aktivierungspolarisation s. bei E. LANGE und Mitarbeitern (1946—1950).

² Vgl. hierzu v. STACKELBERG, ANTWEILER u. KIESELBACH 1938.

³ Einfacher — ohne äußere Spannungsquelle — kann der Versuch aufgebaut werden, wenn man an Stelle der Anode einen Eisenstift (Nagel) in die Lösung stellt, der das Quecksilber berührt. Das Eisen geht dann in Lösung, während sich das Kupfer am Quecksilber abscheidet. Der Eisenstift wird also zur Anode. Um den „Umschlag“ (s. weiter unten) zu erhalten, muß man statt Eisen ein unedleres Metall, z. B. Zink, nehmen.

Deutung: Das Quecksilber hat hier zunächst eine positive Ladung. Die lösungsseitige Belegung der Doppelschicht an der Kathodenoberfläche besteht also aus negativen Ionen. Die Stromdichte ist direkt unter der Anode größer als an weiter entfernten Teilen der Kathodenoberfläche. Hier wird also die Cu^{2+} -Ionen-Konzentration stärker herabgesetzt und eine höhere Cu-Amalgam-Konzentration erreicht. Das Redoxpotential Cu^{2+}/Cu wird also unter der Anode stärker negativ als in Anodenferne. Dem muß das Kondensatorpotential folgen. Das entspricht aber bei Potentialen, die positiv gegenüber dem Nullpotential sind, einem Abbau der Ladungsdichte, einer Erhöhung der Grenzflächenspannung. Daher setzt sich die Grenzfläche von allen Seiten in Richtung unter die Anode in Bewegung. Der Sitz der Kraft befindet sich also *in der Grenzfläche*. Deren Bewegung verursacht dann sekundär die Strömung des Elektrolyten und des Quecksilbers.

Steigert man die angelegte Spannung, so werden die Strömungen zunächst immer heftiger und die Stromstärke steigt (s. Abb. 4). Das Kathodenpotential (gemessen mit einer Luginschen Sonde) steigt dabei nur wenig, bleibt in der Nähe des Cu^{2+}/Cu -Amalgam-Redoxpotentials, das in der angegebenen Lösung noch 0,2 Volt *positiver* ist als das Nullpotential.

Bei weiterer Steigerung der Spannung erfolgt plötzlich ein „Umschlag“: Das Kathodenpotential springt plötzlich um fast 2 Volt vom Abscheidungspotential der Cu-Ionen auf das der Na-Ionen. Die Stromstärke fällt auf einen Bruchteil ab (s. Abb. 4).

Die Strömungsrichtung kehrt sich um (Abb. 3 rechts). Deutung: Wenn die Stromdichte so hoch gesteigert wird, daß die Cu-Ionenkonzentration an der Kathodenoberfläche fast auf Null herabgesetzt wird, ist die „Kapazität“ des Cu-Redoxsystems erschöpft, daher springt das Potential auf das Potential des Na-Redoxsystems, also *über das Nullpotential hinaus*. Jetzt ist das Quecksilber negativ geladen, dem stärker negativen Potential unter der Anode entspricht daher jetzt eine größere Ladungsdichte und eine geringere Grenzflächenspannung als in Anodenferne. Daher richtet sich die Strömung jetzt nach außen. — Da eine besonders geringe Stromdichte im äußersten Winkel zwischen Glaswand und Hg-Meniskus herrscht, drängt die Strömung in diesen Winkel hinein und treibt die Lösung zwischen die Glaswand und das Quecksilber, wodurch eine Flüssigkeitshaut unter das Quecksilber gedrückt wird, von der Mitte des Gefäßbodens aus steigen Flüssigkeitstropfen durch das Quecksilber hoch.

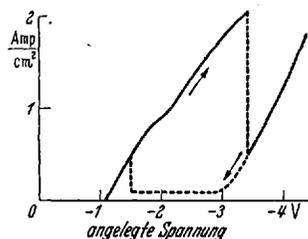


Abb. 4. Stromstärke-Spannungskurve mit großflächiger Hg-Kathode. Elektrolyt: 0,1 n-CuSO₄ an NaCl gesättigt.

Es sei schon hier gesagt, daß der plötzliche Abfall der Stromstärke beim „Umschlag“ (Abb. 4) kein Analogon zu dem Abbruch der polarographischen Maxima darstellt entgegen unserer früheren Annahme: V. STACKELBERG, ANTWEILER und KIESELBACH 1938¹.

Die *tangentialen Potentialdifferenzen*, die man zwischen anodennahen und anodenfernen Teilen einer großflächigen Kathode mißt, betragen bis zu 100 mV; bei der NaCl-gesättigten CuSO₄-Lösung sogar bis zu 300 mV, weil hier bei geeigneten Stromdichten in Anodennähe eine Reduktion zu Cu-Amalgam, in Anodenferne dagegen nur zu Cu (I) erfolgt. (Näheres siehe bei V. STACKELBERG, ANTWEILER und KIESELBACH 1938). Daher sind mit diesem Elektrolyten besonders starke Strömungen zu erzielen.

Bei einer Potentialdifferenz $\Delta E_K = 100$ mV ergeben sich die Kräfte, die die Grenzfläche in Bewegung setzen in Abhängigkeit vom Kathodenpotential zu:

Kathodenpotential E_K (gegen Kalomel-El.) \pm 0	-0,5	-1,0	-1,5
$\Delta\gamma$ dyn/cm (bei $\Delta E = 0,1$ V)	15	0	10

$\Delta\gamma$ ist die Differenz der Grenzflächenspannung zweier Linien je gleicher Grenzflächenspannung auf der Grenzfläche. Für die *tangentiale Kraft* K_{tg} , die auf eine Flächeneinheit zwischen diesen beiden Linien wirkt, ist außer $\Delta\gamma$ auch die Entfernung y der beiden Linien voneinander maßgebend:

$$K_{tg} = \frac{\Delta\gamma}{y} \text{ dyn/cm}^2 . \quad (1)$$

An der kleinen Tropfelektrode wird zwar die Potentialdifferenz zwischen Tropfenhals und Tropfenscheitel kleiner sein (1 bis 5 mV) und damit auch $\Delta\gamma$ kleiner sein. Aber auch y , die Entfernung zwischen Hals und Scheitel, ist kleiner als an der großflächigen Elektrode.

Wenn wir vorhin sagten, die Quecksilberkathode habe unter der Anode ein *negativeres* Potential als an Orten geringerer Stromdichte, so muß dies berichtigt werden: Im Quecksilber muß wegen der guten Leitfähigkeit das Potential überall nahezu gleich sein. Die Unterschiede in der Ladungsdichte (Abb. 3) entsprechen ja gerade einem *Potentialausgleich*. Richtiger wäre die Aussage: Unter der Anode hat die *Lösung* an der Kathodenoberfläche ein *positiveres* Potential (das Streben nach Potentialausgleich führt hier zur Strömung). Es wäre daher richtiger, in Abb. 2 als Abszisse nicht ein nach rechts negativer werdendes Hg-Potential, sondern ein positiver werdendes Lösungspotential anzugeben. Für die Grenzflächenspannungsunterschiede kommt es jedoch nur auf

¹ Der Umschlag entspricht vielmehr einem Übergang von einem positiven zu einem negativen Maximum. Die Stromstärke fällt hierbei ab, weil ein negatives Maximum schwächer als ein positives ist, wie im Kap. VD besprochen wird.

die Unterschiede im Potentialsprung Hg/Lösung an. Deshalb, und weil ein Abgehen von der üblichen Bezeichnungsweise der Elektrokapillarkurve („positiver und negativer Ast“) zur Verwirrung führt, bleiben wir auch fernerhin bei der herkömmlichen Vorzeichengebung.

Die Bewegung einer Grenzfläche unter der Einwirkung einer Grenzflächenspannungsdifferenz wird durch folgenden von ANTWEILER (1949) angegebenen Versuch eindrucksvoll demonstriert: Überschichtet man in einem Becherglase verdünntes Zinkamalgam mit Wasser, taucht einen Glaszylinder einige Millimeter in das Amalgam ein (wodurch das Wasser also in einen Innen- und einen Außenraum getrennt wird) und gibt dann einige Kupfersulfatkrystalle auf die Amalgamoberfläche des Außenraumes, so setzt sich die Grenzfläche in Bewegung, und zwar fort von den CuSO_4 -Krystallen. Diese bewegte Grenzfläche verursacht einen Lösungstransport a) längs der Becherglaswand hinab unter das Amalgam, von wo die Lösung dann in Tropfen durch das Amalgam hochsteigt, b) unter dem in das Amalgam eintauchenden Ende des Glaszylinders hindurch in den Innenraum, so daß dort der Flüssigkeitsspiegel immer höher steigt, bis der Außenraum trocken ist. Die Innenlösung enthält nachher nur Zinksulfat.

III. Elektrolytströmungen an der Tropfelektrode.

Der Nachweis von Elektrolytströmungen an der Tropfelektrode ist zuerst von ANTWEILER 1938^{1,2} geführt worden.

Übersteigt die an eine Tropfkathode angelegte Spannung das Reduktionspotential eines in der Lösung befindlichen reduzierbaren Stoffes („Depolarisator“), so bildet sich an jedem Tropfen eine „Diffusionsschicht“ von einigen 0,01 mm Dicke aus, in der die Konzentration des Depolarisators zur Elektrodenoberfläche hin auf Null abfällt, die also optisch weniger dicht als die übrige Lösung ist. ANTWEILER (1938^{1,2}) zeigte, daß man diese Schicht mit der Töplerschen Schlierenmethode sichtbar machen kann, wenn die Konzentration des Depolarisators hoch (0,1 M) ist. Empfindlicher — bis etwa 0,01 M brauchbar — ist die Jaminsche interferometrische Methode, mit der ANTWEILER die Abb. 5 erhielt. Hier ist eine *ungestörte Diffusionsschicht* vorhanden.



Abb. 5. Die Diffusionsschicht an der Tropfkathode. Nach ANTWEILER.

Eine solche konnte stets beobachtet werden, wenn das „Maximum“ bereits abgebrochen war, oder wenn durch die Gegenwart eines oberflächen aktiven „Maximadämpfers“ das Maximum unterdrückt worden war. Im Zustand des Maximums jedoch, d. h. wenn eine überhöhte

Stromstärke vorlag, wurden Bilder erhalten, die eine heftige Durchwirbelung der Diffusionsschicht zeigen.

Die interferometrische Methode hat den Vorteil, daß sie die Diffusionsschicht und gegebenenfalls deren Bewegung sichtbar macht. Sie zeigt aber nicht die Bewegung der sonstigen Lösung an. Diese Bewegung kann man an Staubteilchen oder besser an suspendierten Kohle- oder Graphitteilchen erkennen, besonders, wenn man bei seitlicher Bestrahlung mit der Lupe oder einem schwachen Mikroskop beobachtet, oder wenn man das vergrößerte Bild des Tropfens auf einen Schirm projiziert. Man kann hierbei beliebig verdünnte Depolarisatorlösungen untersuchen.

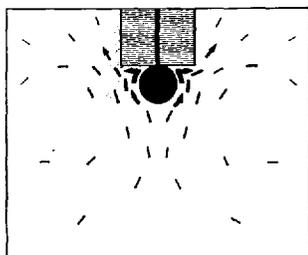
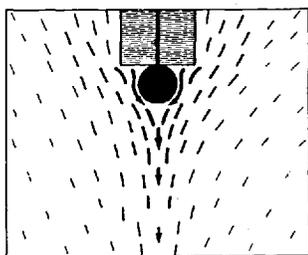


Abb. 6. Die Elektrolytströmung beim positiven Maximum (oben) und beim negativen Maximum (unten).

Diese Methode ist vor allem von den russischen Forschern [KRJUKOWA (1939 bis 45)] benutzt worden.

Die Strömungen können oft sehr unregelmäßig und veränderlich sein, jedoch schälen sich zwei Grenzfälle einer geordneten Strömung heraus, vor allem, wenn man verdünnte (10^{-3} M) Depolarisatorlösungen verwendet:

a) Die Strömung verläuft vom Tropfenhalse zum Tropfenscheitel (Abb. 6 oben), und zwar bei den schon früher von HEYROVSKÝ als „positiv“ bezeichneten Maxima, d. h. wenn das Reduktions- (Halbstufen-) Potential des Depolarisators positiver als das elektrokapillare Nullpotential liegt.

b) Die Strömung verläuft zum Tropfenhalse (Abb. 6 unten), wenn ein „negatives Maximum“ vorliegt, d. h. bei Reduktionsstufen, die negativer als das Nullpotential liegen.

Diese einfachen klaren Strömungsverhältnisse beobachtet man stets dann, wenn auch das Polarogramm das einfache Bild eines spitzen, scharf abbrechenden Maximums zeigt.

Die Deutung dieser Maxima auf Grund der „Grenzflächenspannungstheorie“ ist folgende: Am „Tropfenhalse“ ist durch die abschirmende Wirkung der Glaskapillare die Stromdichte geringer als an der sonstigen Tropfenoberfläche¹. Die Stellung der Anode spielt hier keine Rolle, weil

¹ Zum Beweis, daß die Abschirmung an der Kapillarenbasis für das Auftreten der Maxima verantwortlich ist, hat ANTWEILER (1950) folgenden Versuch angegeben: Läßt man das Quecksilber nicht durch eine Glaskapillare, sondern längs der Oberfläche eines Silberdrahtes in die Lösung einlaufen, so daß es am Ende des Drahtes abtropft, so entsteht kein Maximum. An der Einlaufstelle des Quecksilbers in die Lösung entsteht eine Strömung, nicht aber unten am Tropfen.

bei der Kleinheit der Kathodenoberfläche der Widerstand der Elektrolytlösung sich praktisch auf die nächste Nähe des Hg-Tröpfchens konzentriert, so daß nur in dieser nächsten Nähe eine radialsymmetrische Verteilung der Stromlinien behindert werden kann — z. B. durch Heranführen einer spitzen Anode [ANTWEILER (1938²)]. Die Kapillarenbasis setzt also die Stromdichte am Tropfenhalse herab. Hier ist daher — analog wie bei der großflächigen Kathode — das Hg-Potential etwas positiver (richtiger: das Potential der Lösung etwas negativer) als an der übrigen Kathodenoberfläche. Ist nun insgesamt das Kathodenpotential positiver als das Nullpotential, so hat der Tropfenhals eine kleinere Grenzflächenspannung als der Tropfenscheitel, die Strömung ist nach unten zum Scheitel gerichtet: Positives Maximum. Das Umgekehrte ist bei negativen Kathodenpotentialen der Fall: Negatives Maximum. Diese einleuchtende Theorie hat allerdings noch eine Lücke, worauf wir im Kap. VI zurückkommen werden.

Der Sitz der die Strömungen verursachenden Kraft ist also auch hier *in der Grenzfläche* zu suchen. Ganz genau genommen: In der lösungsseitigen Belegung der Doppelschicht. Die Bewegung kommt letzten Endes durch das tangentialen Expansionsbestreben dieser elektroadsorbierten Ionen zustande, deren Konzentration beim positiven Maximum am Tropfenhalse, beim negativen Maximum am Tropfenscheitel größer ist. Die metallseitige Belegung der Doppelschicht wird keine unmittelbare tangentialen Kraftwirkung auf die Grenzfläche ausüben, da diese Ladungen frei beweglich sind¹.

In der Grenzfläche ist daher die Strömungsgeschwindigkeit am größten, sie erreicht hier Beträge von mehreren Zentimetern pro Sekunde. Die benachbarte Lösung und das Quecksilber werden mitgerissen. Im Hg-Tropfen muß daher eine sehr heftige innere Rotation stattfinden, wie dies Abb. 7 andeutet (für ein positives und ein negatives Maximum). Trotzdem tritt eine sichtbare Deformation der Kugelform des Tropfens nicht ein, weil ein so kleiner Tropfen der Deformation einen großen Widerstand ent-

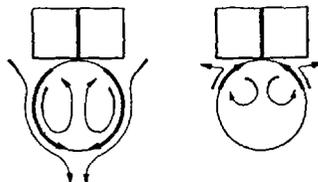


Abb. 7. Die Strömungen im Quecksilber beim positiven und negativen Maximum.

¹ Diese Ladungen stoßen sich natürlich auch gegenseitig ab und haben daher das Bestreben, sich über die ganze Oberfläche auszubreiten. Sie können das aber nur tun, indem sie die elektroadsorbierten Gegenladungen mitschleppen. Indirekt tragen sie daher auch zur Entstehung der tangentialen Bewegung der Grenzfläche bei. Am besten ist es, die Doppelschicht als ganzes zu betrachten und das Ausdehnungsbestreben der Ladungen darauf zurückzuführen, daß der Energieinhalt eines Kondensators bei gegebener Gesamtbeladung und gegebener Kapazität pro Flächeneinheit proportional der Ausdehnung des Kondensators abnimmt.

gegensetzt. Bei größeren Tropfen — etwa 4 mm Durchmesser — kann man die Strömung im Innern des Tropfens durch die Ablenkung nachweisen, die ein Glasfaden erleidet, dessen Spitze man in den Tropfen einführt (W. HANS 1948). Bei noch größeren Tropfen wird die Deformation sichtbar, was in Kap. V E (S. 251) besprochen werden wird.

Es ist schon früher von HEYROVSKÝ (1931) darauf hingewiesen worden, daß die Reduktionsstufe der Cd^{2+} -Ionen, die beim Nullpotential liegt (Halbstufenpotential $E = -0,56$ V in Chloridlösung), kein Maximum hat.

Nach unserer Auffassung: weil hier ein kleiner Potentialunterschied zwischen Hals und Scheitel keinen Unterschied in der Grenzflächenspannung bedingt, oder: weil hier die Ladungsdichte überall nahezu gleich Null ist. — Durch Jodid-Zusatz zur Cd^{2+} -Lösung kann man das Nullpotential zu negativeren Werten verschieben und damit an der Cd-Stufe ein positives Maximum erzeugen. Andererseits kann man durch Komplexbildnerzusatz die Cd-Stufe zu negativeren Potentialen verschieben und hierdurch ein negatives Maximum erzeugen.

Im Einklang mit der Grenzflächenspannungstheorie der Maxima und im Widerspruch zur Adsorptionstheorie steht die Tatsache, daß Maxima nur an flüssigen Elektroden zu beobachten sind, z. B. an einer tropfenden Galliumelektrode (ANTWEILER 1938^b). Das Tropfen ist hierbei bedeutungslos: Die Maximaströmung und die überhöhte Stromstärke treten auch auf, wenn man den Hg-Zufluß zu dem Tropfen abgestellt hat.

Die polarographischen Stufen, die man mit starren Elektroden, z. B. einer rotierenden Platinelektrode erhält, weisen, wie wir mit G. RODERBURG (1942) fanden, niemals ein Maximum auf — mit einer Ausnahme: Die Hg-Stufe zeigt ein Maximum. Hierbei wird aber flüssiges Quecksilber auf der Platinelektrode abgeschieden. Interessant ist, daß schon die Abscheidung von 10^{-6} cm³ Hg (auf einer Pt-Elektrode von 0,2 cm² Oberfläche) genügt, um ein Maximum zu ermöglichen. Bekanntlich zieht sich das Quecksilber zu Tröpfchen zusammen. Nehmen wir 1000 Tröpfchen an, so hat jedes einen Durchmesser von 12 μ (etwa ebenso groß ist die Diffusionsschichtdicke). Trotz dieser Kleinheit der Tröpfchen ist aber ihre Oberfläche — und ihr Inneres — genügend beweglich, um ein Maximum zu erzeugen, das fast doppelt so hoch wie der Diffusionsstrom ist.

Maximadämpfer. Für die praktische Polarographie ist es von größter Bedeutung, daß man die Maxima durch Zusatz grenzflächenaktiver Stoffe (Gelatine, Farbstoffe, Alkaloide usw.) „dämpfen“ und bei ausreichender Konzentration ganz unterdrücken kann, wozu bekanntlich meist schon z. B. 0,01% Gelatine in der Lösung ausreichen. Deutung: Die Adsorption dieser Stoffe ist mit einer Herabsetzung der Grenzflächenspannung verknüpft. Da nun die Strömung der Grenzfläche stets zu der Stelle der größten Grenzflächenspannung führt, wird der adsorbierte Stoff an dieser Stelle der Grenzfläche konzentriert, bis die Grenzflächenspannungsunterschiede ausgeglichen sind. Die Bewegung läuft sich also sofort tot.

Eine eingehende mathematische Behandlung des Problems der Hemmung tangentialer Grenzflächenbewegungen durch grenzflächenaktive Stoffe haben FRUMKIN und LEWITSCH (1947) durchgeführt. Hierbei wird die Kinetik der Adsorption dieses Stoffes und der Rückdiffusion (durch die Lösung und längs der Grenzfläche) zu der Stelle, von der er durch die Bewegung der Grenzfläche fortgeführt wird, berücksichtigt.

Da Spuren grenzflächenaktiver Verunreinigungen nur durch besondere Maßnahmen zu vermeiden sind (z. B. Ausglühen der benutzten Salze), sind die Maxima, die man gewöhnlich beobachtet, durchaus nicht ganz ungedämpft. Es genügt ja bekanntlich schon das Filtrieren einer Lösung durch Filtrierpapier, um das Sauerstoffmaximum zu unterdrücken.

Der Abbruch der Maxima. Ungeklärt bleibt durch die bisherige Theorie, warum bei weiterer Steigerung der Spannung die Strömungen plötzlich aufhören und eine ungestörte Diffusionsschicht ausgebildet wird, wobei gleichzeitig die Stromstärke auf den Wert des Diffusionsstromes absinkt.

Für den Abbruch der *positiven* Maxima ist verschiedentlich als Ursache die Annäherung des Potentials an das Nullpotential angesehen worden, wobei die Unterschiede in der Grenzflächenspannung aufhören. Dieser Umstand wird sicher beim Abbruch positiver Maxima mitwirken. Hierdurch wird aber nicht erklärt, warum diese Maxima nach Überschreiten des Nullpotentials nicht wieder aufleben (als negative Maxima).

Für den Abbruch der *negativen* Maxima sind bisher mehrere Theorien gegeben worden, die aber alle, wie erwähnt, nicht haltbar sind.

Es sei ferner darauf hingewiesen, daß auch anodische Stufen Maxima zeigen, die in gleicher Weise abbrechen, wie die kathodischen. Abb. 8 zeigt das Maximum einer Oxydationsstufe von Cd-Amalgam.

Wir kommen auf das Problem des Abbruchs in den Kap. V und VI zurück, nachdem wir zunächst die „*nichtabbrechenden Maxima*“ = „Maxima zweiter Art“ besprochen haben.

IV. Die „Maxima zweiter Art“.

Sehr wesentlich für die Aufklärung der Maxima war es, daß — vor allem durch FRUMKIN und seine Schule (FRUMKIN und LEWITSCH 1945/47, KRJUKOWA 1941², 1949) — eine zweite Ursache für eine überhöhte Stromstärke festgestellt wurde.

Beim polarographischen Arbeiten muß man bekanntlich der Depolarisatorlösung einen nicht reduzierbaren Zusatzelektrolyten, ein Leitsalz zusetzen. Setzt man keinen Dämpfer hinzu, so erhält man bei *hohen* Leitsalzkonzentrationen Stromstärken, die dauernd über dem Diffusions-

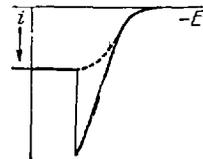


Abb. 8. Anodisches Maximum.

strom bleiben, also „nichtabbrechende Maxima“¹. Als Ursache für diese überhöhte Stromstärke erkannten STREHLOW und v. STACKELBERG (1950) eine Strömung, die nicht durch Grenzflächenspannungsunterschiede, sondern durch den „Spüleffekt“ des aus der Kapillare in den Hg-Tropfen einfließenden Quecksilbers verursacht wird. Die gleiche Deutung war kurz vorher auch schon von den russischen Forschern (l. c.) gefunden worden, und diese haben die Theorie auch bereits weiter ausgebaut.

Es ist bekannt — z. B. durch Messung von LINGANE (1946) — daß die Höhe der polarographischen Stufe nicht genau dem nach der Gleichung von ILKOVIČ berechneten Wert entspricht. Nach ILKOVIČ sollte für den Diffusionsstrom gelten

$$i_d = 607 \cdot \nu \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot m^{3/2} \cdot \vartheta^{1/2}.$$

Hierbei ist C die Konzentration des Depolarisators in Millimol pro Liter, D sein Diffusionskoeffizient in $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$, ν die Zahl der Reduktionsäquivalente pro Mol, m die in einer Sekunde aus der Kapillare ausfließende Hg-Menge in Milligramm, ϑ die Tropfzeit in Sekunden.

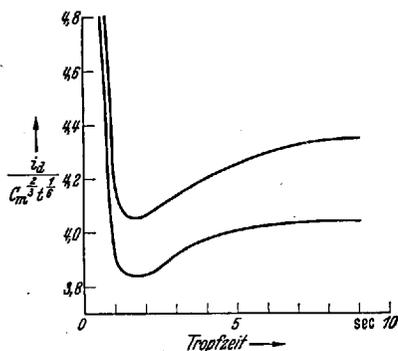


Abb. 9. Die Abweichungen der Stromstärke von der ILKOVIČ-Gleichung bei großen und kleinen Tropfzeiten. [Obere Kurve: Für das $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ -Ion. Untere Kurve: Für das Pb^{2+} -Ion.] Nach LINGANE.

Hiernach müßte also die durch die „Kapillarenkonstante“ $m^{3/2} \cdot \vartheta^{1/2}$ dividierte Stromstärke unabhängig von der Tropfzeit sein, falls man diese z. B. durch Änderung des Hg-Druckes über der Kapillare variiert. Man findet jedoch, wie Abb. 9 zeigt, einen Anstieg sowohl zu großen, wie auch zu kleinen Tropfzeiten. Der Anstieg zu großen Tropfzeiten ist nach STREHLOW und

v. STACKELBERG (1950) dadurch bedingt, daß die ILKOVIČsche Gleichung nur eine Näherungsgleichung ist, die die Krümmung der Tropfenoberfläche nicht berücksichtigt. Die von STREHLOW berechnete zweite Näherung zeigt, daß die ILKOVIČsche Gleichung durch den Faktor

$$(1 + 17 D^{3/2} m^{-3/2} \vartheta^{1/2})$$

zu ergänzen ist. Dieser Faktor ist, wie gesagt, rein geometrisch bedingt und braucht hier nicht weiter behandelt zu werden.

¹ Es ist zwar sinnwidrig, diese Erscheinung noch als Maximum zu bezeichnen, doch ist diese Bezeichnung kurz, und besonders in der von den Russen benutzten Gegenüberstellung — Maxima erster Art und zweiter Art — so bequem, daß wir sie hier beibehalten.

Dagegen ist der Anstieg der Kurve in Abb. 9 zu *kleinen* Tropfzeiten durch eine Rührung verursacht, die durch den „Spüleffekt“ angetrieben wird. In Abb. 10 ist als Ordinate die Stromstärke (Stufenhöhe) dividiert durch den nach der STREHLOWschen Gleichung berechneten Wert aufgetragen: der Anstieg der Kurve zu großen Tropfzeiten ist verschwunden, zu kleinen Tropfzeiten steigt aber die Stromstärke ab einer *kritischen Tropfzeit* stark über den Wert des Diffusionsstromes an.

ANTWEILER (1938³) hat gezeigt, daß bei einem an einer Kapillare hängenden Wassertropfen eine durch die Kapillare zuströmende Farbstofflösung in der in Abb. 11 angegebenen Weise bis zum Tropfenscheitel durchstößt. Das Gleiche ist auch für einen Hg-Tropfen anzunehmen, Die damit verbundene innere Rotation des Quecksilbers setzt auch die benachbarte Lösung in Bewegung, was

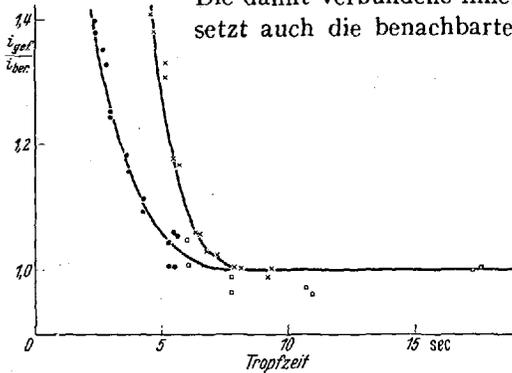


Abb. 10. Die Abweichungen der Stromstärke von der STREHLOWschen Gleichung bei kleinen Tropfzeiten. (Für drei verschiedene Kapillaren.)

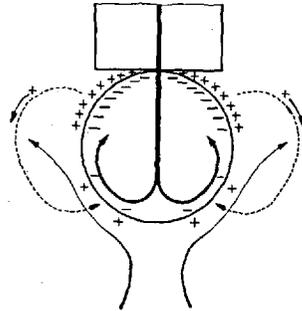


Abb. 11. Der „Spüleffekt“ des zufließenden Quecksilbers.

man durch suspendierte Kohleteilchen sichtbar machen kann. Derartige Untersuchungen hat insbesondere KRJUKOWA (1947) angestellt und folgendes gefunden.

Die Strömung findet auch bei *Abwesenheit eines Depolarisators* statt. Bestimmt man die Stärke der Strömung aus der Geschwindigkeit tropfen-naher Kohleteilchen (einige Millimeter pro Sekunde), so ergibt sich, daß sie von dem Potential des Tropfens und von der Leitfähigkeit (Konzentration) des Elektrolyten abhängt, wie dies in Abb. 12 dargestellt ist. In sehr verdünnter (depolarisatorfreier) Elektrolytlösung findet eine Strömung nur dann statt, wenn das Potential des Tropfens in nächster Nachbarschaft des Nullpotentials liegt. Je konzentrierter die Lösung ist, um so mehr verbreitert sich der Potentialbereich, in dem Strömung stattfindet. Das Maximum der Strömungsgeschwindigkeit findet man bei *vollständig dämpferfreien* Lösungen stets beim Nullpotential.

Die *Theorie* zu diesen Beobachtungen von KRJUKOWA (Abb. 12) ist von FRUMKIN und LEWITSCH (1945/47, Teil IV) gegeben worden. Bei

Abwesenheit einer Doppelschicht, d. h. beim Nullpotential, kann sich die Strömung (der Spüleffekt) ungehindert auswirken. Ist aber eine Doppelschicht vorhanden, so wird deren äußere Belegung zum Tropfenhals hingespült, wodurch dort eine Erhöhung der Ladungsdichte und eine Erniedrigung der Grenzflächenspannung eintritt und somit eine Gegenkraft erzeugt wird, die eine Auswirkung der Strömung im Inneren des Tropfens auf die Grenzfläche und die Elektrolytlösung verhindert. Zugleich wird aber, je nach dem ob die äußere Belegung positive oder negative Ladungen trägt, der Tropfenhals zur Anode bzw. Kathode gegenüber dem Tropfenscheitel. Daher können die Ladungen der äußeren Belegung vom Tropfenhals über die Lösung zum Scheitel abströmen, und zwar um so leichter, je besser die Leitfähigkeit, je größer die Konzentration der Elektrolytlösung ist.

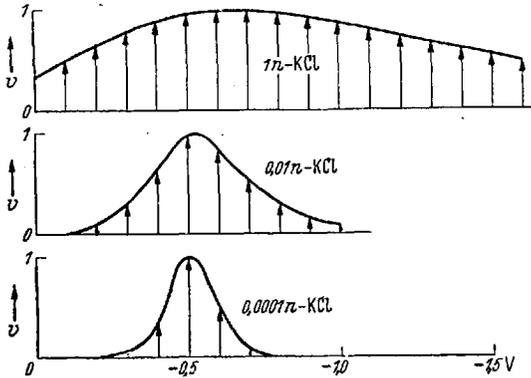


Abb. 12. Die Geschwindigkeit der durch den Spüleffekt verursachten Strömung in Abhängigkeit vom Potential des Hg-Tropfens und von der Elektrolytkonzentration. Nach der Berechnung von FRUMKIN und LEWITSCH.

Die Strömung der Grenzfläche ist also um so ungehinderter, je geringer die Ladungsdichte Q der Doppelschicht und je höher die spezifische Leitfähigkeit κ der Elektrolytlösung ist. Wird mit V_0 die Geschwindigkeit der ungehemmten Grenzflächenbewegung beim Nullpotential bezeichnet, mit η und η'

die Viskosität des Quecksilbers bzw. der Elektrolytlösung, so ergibt sich nach der Ableitung von FRUMKIN und LEWITSCH für die Geschwindigkeit V

$$V = V_0 \frac{2\eta + 3\eta'}{2\eta + 3\eta' + Q^2/\kappa}$$

Die experimentell gefundenen Kurven der Abb. 12 entsprechen dieser Beziehung gut¹.

¹ Nach Untersuchungen von HADAMARD (1911) und RYBCZYNSKI (1911) fallen flüssige, kugelförmige Tropfen in einer Flüssigkeit schneller als gleich große und gleich schwere starrere Kugeln, weil die Flüssigkeitstropfen innerlich „abrollen“ können. Kleine Hg-Tröpfchen fallen in Wasser infolge dieses Effektes um 15% schneller als starrere Kugeln. Eine Doppelschicht hemmt aber dieses Abrollen in der oben beschriebenen Weise um so mehr, je größer Q^2/κ ist. Bei genügend großer Ladungsdichte Q und kleiner Leitfähigkeit κ ist das Tröpfchen praktisch starr. Im Rahmen der Theorie dieser Erscheinung haben FRUMKIN und LEWITSCH auch die oben angeführte Gleichung abgeleitet. Diese Gleichung

In Gegenwart eines Depolarisators bedingt der Spüleeffekt durch die Rührung eine Erhöhung der Stromstärke über den Wert des Diffusionsstromes. Freilich treten hier auch die spontanen Bewegungen der Grenzfläche durch die Grenzflächenspannungsunterschiede (Maxima erster Art) auf, was mitunter zu komplizierten Überlagerungen führt. Auf einige solche Fälle kommen wir noch zurück. Ungestört treten die Maxima zweiter Art zutage, wenn die Tropfgeschwindigkeit groß und die Leitsalz-konzentration hoch ist, weil hierdurch die Maxima erster Art unterdrückt werden.

Die Bewegungsrichtung der Grenzfläche ist beim Maximum zweiter Art die gleiche, wie beim negativen Maximum erster Art. Dennoch sind beide leicht zu unterscheiden: Beim negativen Maximum erster Art konzentriert sich die Strömung auf den äußersten Winkel zwischen Kapillarenbasis und Tropfenhals, während beim Maximum zweiter Art die Strömung am Tropfenscheitel am stärksten ist und sich maximal bis zum Äquator des Tropfens ausdehnt (Abb. 13).

Durch oberflächenaktive Stoffe lassen sich Maxima zweiter Art in gleicher Weise und aus dem gleichen Grunde unterdrücken, wie Maxima erster Art.

Das spurenweise Auftreten solcher Stoffe als Verunreinigungen nur durch besondere Maßnahmen zu vermeiden ist (vgl. S. 241), wird die maximale Strömungsgeschwindigkeit der Grenzfläche deshalb meist nicht beim Nullpotential, sondern bei 0,5 bis 1 Volt negativeren Potentialen auftreten. Die grenzflächenaktiven Stoffe (sofern es nicht Kationen sind) werden nämlich bei negativen Potentialen wieder desorbiert, wodurch die dämpfende Wirkung wieder aufgehoben wird und die Strömungsgeschwindigkeit und Stromstärke wieder zunehmen können (KRJUKOWA 1947²).

Abb. 14 zeigt Polarogramme, die KRJUKOWA und KABANOW (1941) mit 0,0005 M-PbCl₂ in KCl verschiedener Konzentration erhalten hat, ohne durch Ausglühen der Salze, besonders sorgfältige Destillation des Wassers usw. für vollständige Abwesenheit von grenzflächenaktiven Stoffen zu sorgen. Die obersten Kurven zeigen Maxima zweiter Art, wobei jedoch infolge der Anwesenheit von grenzflächenaktiven Verunreinigungen die Stromstärke und die durch Pfeile angegebene Strömungsgeschwindigkeit ihren Maximalwert zu negativen Potentialen verlagert haben. Man

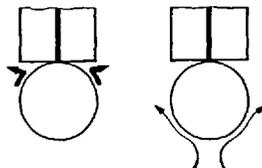


Abb. 13. Strömungsbild beim negativen Maximum erster Art (links) und beim Maximum zweiter Art (rechts).

berücksichtigt noch nicht, daß der Rückstrom der Ladungen vom Tropfenhals zum Scheitel durch den Elektrolyten eine Überführung bewirken wird, wodurch die hemmungsvermindernde Wirkung der Leitfähigkeit α abgeschwächt wird (FRUMKIN u. LEWITSCH 1947⁴, S. 1200).

erhält dadurch eine „falsche Stufe“. Durch Zusatz von Gelatine verschwindet sie¹.

Die unterste Kurve der Abb. 14 zeigt ein reines Maximum erster Art, und zwar ein positives: Die Pfeile geben an daß die Strömungen nach unten, zum Tropfenscheitel gerichtet sind. (Die Pb-Stufe liegt kurz vor dem Nullpotential. Abszisse der Abb. 14 ist nicht das Tropfkathoden-

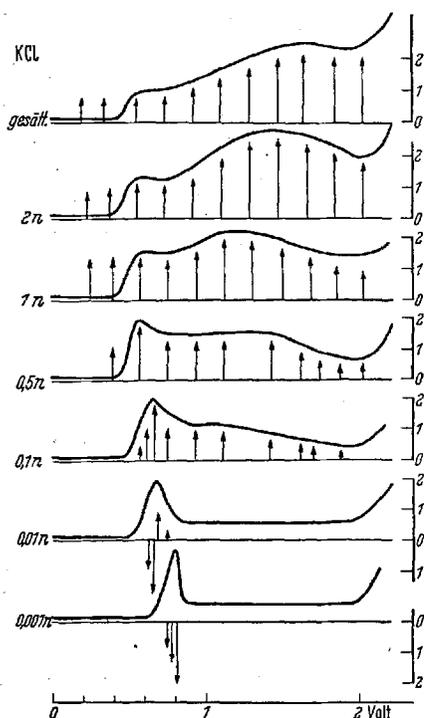


Abb. 14. Maxima erster und zweiter Art bei der Reduktion von 0,0005 m-Pb₂Cl in Abhängigkeit von der Leitsalzkonzentration. Die Pfeile geben Richtung und Stärke der Strömung an.
Nach KRJUKOWA

potential, sondern die zwischen dieser und einer Hg-Bodenanode angelegte Spannung). — Die mittleren Kurven der Abb. 14 zeigen eine Überlagerung von Maxima erster und zweiter Art, was im Kap. V B besprochen werden wird.

In Abb. 15 und 16 bringen wir noch einige Beispiele „falscher Stufen“ (nach KRJUKOWA). In Abb. 15 zeigt die Kurve 2 die richtige Diffusionsstromstärke, jedoch nur in dem Potentialbereich, in dem das zugesetzte Butanol an der Tropfelektrode

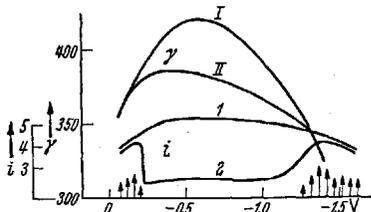


Abb. 15. Elektrokapillarkurven (I und II) und Polarogramme (1 und 2) von $3 \cdot 10^{-4} n$ -HgCl₂ in 3n-KCl. Kurven I und 1 ohne, II und 2 mit Zusatz von 0,3 m-Butanol. Pfeile: Elektrolytströmungen bei Polarogramm 2. Nach KRJUKOWA.

adsorbiert ist, also — wie ein Vergleich der Elektrokapillarkurven I und II erweise — zwischen etwa $-0,2$ und $-1,2$ Volt (gegen die Kalomelnormalelektrode.)

Variiert man die *Tropfgeschwindigkeit*, so macht sich bemerkbar, daß das Maximum zweiter Art erst von einer gewissen „kritischen Tropf-

¹ Solche falsche Stufen fanden KOLTHOFF (1942) und ORLEMAN (1942) beim Arbeiten mit konzentrierten Leitsalzlösungen. Sie glaubten, die Stufe auf eine „anomale Wasserreduktion“ zurückführen zu können, und bezeichneten sie daher als *Wasserwelle* (water wave). Die für diese Ansicht vorgebrachten Argumente konnten von W. HANS (1950) widerlegt werden.

geschwindigkeit“ an auftritt, um dann schnell zuzunehmen (s. Abb. 10). Vielleicht ist das Auftreten einer kritischen Tropfzeit dadurch zu deuten, daß eine gewisse Mindestkraft des Spüleffektes notwendig ist, um eine Adsorptionsschicht grenzflächenaktiver Stoffe zusammenzuschieben und die Grenzfläche in Bewegung zu setzen. Setzt man der Lösung einen Dämpfer (Gelatine) zu, so erniedrigt sich die kritische Tropfzeit: Sie beträgt nach BUCKLEY und TAYLOR (1945) 5 Sekunden ohne Gelatine und 1 Sekunde bei 0,01% Gelatine, beides für Cd^{2+} in 0,1 nKCl. Erwartungsgemäß sind nach STREHLOW und v. STACKELBERG (1950) die kritischen Tropfzeiten größer, wenn der Depolarisator sich im Hg-Tropfen befindet, also bei Amalgampolarographie, d. h. wenn der Tropfelektrode z. B. Cd-Amalgam zugeführt wird, wobei dann Cd^{2+} anodisch in Lösung geht. Es ist verständlich, daß der Spüleffekt hierbei besonders wirksam ist (vgl. Abb. 11).

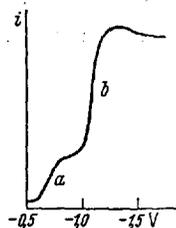


Abb. 16. „Falsche Stufe“: Cd^{2+} -Polarogramm in Gegenwart von Hexanol. a) Cd-Stufe, b) Anstieg zu einem Maximum zweiter Art infolge Desorption des Hexanols. Nach KRJUKOWA.

V. Einige Eigenschaften der Maxima 1. Art.

A. Die Stromstärke-Zeit-Kurve eines Tropfens.

Bevor wir zur Theorie der Maxima erster Art zurückkehren (Kap. VI), sei noch einiges von der Phänomenologie der Maxima berichtet.

Mit einem genügend trägheitsfreien Galvanometer oder einer Braunschens Röhre läßt sich die Stromstärke während des Wachstums der Einzeltropfen verfolgen. Bei Vorliegen eines ungestörten Diffusionsstromes ist die Stromstärke bekanntlich proportional der sechsten Wurzel aus der Zeit seit Beginn des Tropfenwachstums: $i = a \cdot t^{1/6}$. Beim Vorliegen eines Maximums erster Art dagegen fand ILKOVIČ (1936)

$$i = a \cdot t^{1/2}.$$

Zu Unrecht jedoch meint ILKOVIČ, hierin eine Stütze für seine „Adsorptionstheorie“ der Maxima sehen zu müssen. Denn dieser Zusammenhang zwischen i und t ergibt sich ganz unabhängig von der genannten Theorie aus der Voraussetzung, daß die Stromstärke lediglich durch den Ohmschen Widerstand bedingt ist. Und diese Voraussetzung ist hier erfüllt: Durch die intensive Rührung der Maximaströmung ist die Konzentrationspolarisation unterdrückt. Diese Rührung ist insofern intensiver als jede „künstliche“ als sie bis an die Elektrodenoberfläche heranreicht, weil sie ja von dieser ausgeht. Da — wie eingangs erwähnt — auch keine Aktivierungs- und Widerstandspolarisation vorliegt, so ist die Elektrode vollkommen unpolarisierbar. Dieser sonst nur durch *Wechselspannung* realisierbare Zustand bedingt, daß hier auch die angewandte *Gleichspannung* eine Stromstärke ergibt, die unmittelbar dem Ohmschen Gesetz entspricht.

Der Elektrolytwiderstand an einer kleinen kugelförmigen Elektrode (mit großer Gegenelektrode) ist aus rein geometrischen Gründen

$$W_i = \rho / 4\pi r^2 \quad (\rho = \text{spezif. Widerstand}).$$

Der Tropfenradius r ist aber bei gleichförmigem Quecksilberstrom von m mg/sec wegen

$$\frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{m \cdot t}{13,6 \cdot 1000}$$

$$r = 0,026 \sqrt[3]{m \cdot t}.$$

Nach dem Ohmschen Gesetz ist daher (wenn kein äußerer Widerstand vorliegt)

$$i = \frac{E}{W_i} = \frac{E \cdot 4\pi \cdot 0,026 \cdot (mt)^{1/3}}{\rho} = 0,325 \frac{E \cdot m^{1/3}}{\rho} t^{1/3} = a \cdot t^{1/3}.$$

B. Der Einfluß der Leitsalzkonzentration und der Tropfgeschwindigkeit.

Im Zustand des Maximums ergibt sich daher für die mittlere Stromstärke \bar{i} , die ein träges Galvanometer anzeigt (mit ϑ = Tropfzeit):

$$\bar{i} = \frac{1}{\vartheta} \int_0^{\vartheta} a \cdot t^{1/3} dt = \frac{3}{4} a \vartheta^{1/3} = 0,244 \frac{E \cdot m^{1/3}}{\rho} \vartheta^{1/3}.$$

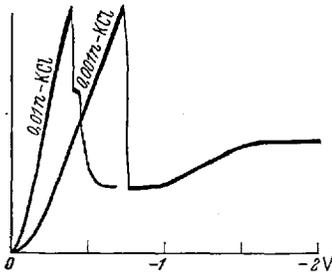


Abb. 17. O_2 -Maximum mit 0,001 und 0,012-N-KCl.

Hierbei ist E die angelegte Spannung, abzüglich der Zersetzungsspannung (Halbstufenpotential) des Depolarisators ($E = |E| - E_{1/2}$).

Die Stromstärke steigt also linear mit E an, um so steiler, je geringer der spezifische Widerstand der Elektrolytlösung (und gegebenenfalls ein zusätzlicher äußerer Widerstand) ist. Das Maximum wird also durch Erhöhen der Leitsalzkonzentration steiler, wie Abb. 17 zeigt. Erhöht man die Leitsalzkonzentration noch weiter, so macht sich der Spüleffekt bemerkbar, da, wie besprochen, ein Maximum zweiter Art durch gute Leitfähigkeit begünstigt wird. Andererseits ist für ein Maximum erster Art eine gute Leitfähigkeit nachteilig.

¹ Wegen $dW_i = \rho dx/q$; $q = 4\pi x^2$

$$W_i = \int_r^{\infty} \frac{\rho dx}{4\pi x^2} = \frac{\rho}{4\pi r}.$$

Voraussetzung ist, daß der sonstige Widerstand im Stromkreis zu vernachlässigen ist. Falls neben dem „inneren“ Widerstand W_i des Elektrolyten um den Tropfen noch ein merklicher äußerer Widerstand im Stromkreise vorhanden ist, nehmen die i - t -Kurven Formen an, wie sie Abb. 31 zeigt.

Denn die Potentialdifferenz zwischen Tropfenhals und -scheitel kann nur einen Bruchteil des gesamten Potentialabfalles $i \cdot W$ in der Lösung betragen und nimmt daher mit dem Widerstand W ab. Daher tritt in höchstkonzentrierter Leitsalzlösung nur noch ein nichtabbrechendes Maximum zweiter Art auf (vgl. Abb. 18). Man kann dies auch folgendermaßen formulieren: Bei hoher Leitfähigkeit der Lösung werden sich Beladungsunterschiede zwischen Hals und Scheitel ausgleichen können. Hierdurch verschwindet: Für die Maxima erster Art der Antrieb, für die Maxima zweiter Art die Hemmung.

Bei mittleren Leitsalzkonzentrationen tritt eine Konkurrenz zwischen beiden Maxima-Arten auf. Im Falle eines negativen Maximums betrifft dies nur den Ort der Strömung (s. Abb. 13). Beim positiven Maximum erster Art erfolgt aber die Strömung in anderer Richtung als die durch den Spüleffekt verursachte. Dies kann nach KRJUKOWA (1947²) zu einer „Inversion“ des positiven Maximums führen: Hierbei erzwingt der Spüleffekt eine Strömung zum Tropfenhalse.

Die dadurch dem Scheitel zugeführte frische, depolarisatorreichere Lösung macht das Potential des Scheitels (trotz der größeren Stromdichte) *positiver* und die Grenzflächenspannung hier *geringer* als am Tropfenhalse. Die invertierte Grenzflächenspannungsdifferenz unterstützt also den Spüleffekt, und die Strömungen können viel stärker werden als durch den Spüleffekt allein. Die Strömungen sind aber schwächer als die eines nicht invertierten positiven Maximums.

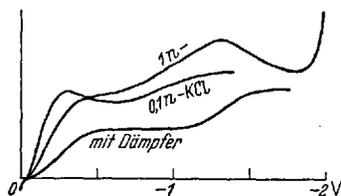


Abb. 18. O₂-Maximum mit 0,1 und 1n-KCl.

Bei der linken Kurve der Abb. 17 tritt die Inversion beim plötzlichen Abfall der Stromstärke vom Maximum zur Zwischenstufe ein. Hier kehrt sich die Strömungsrichtung um. Man vergleiche hierzu auch die Abb. 14.

Der Antagonismus zwischen Maximum erster und zweiter Art führt nach KRJUKOWA (1947²) unter bestimmten Bedingungen dazu, daß die Tropfen abwechselnde Strömungsrichtung, der eine die Strömung nach unten (positives Maximum), der nächste die Strömung nach oben (invertiertes Maximum) aufweisen.

In gleicher Richtung wie eine Erhöhung der Leitsalzkonzentration, d. h. begünstigend für den Spüleffekt, wirkt eine Erhöhung der Tropfgeschwindigkeit.

C. Fälschung der Elektrokapillarkurve durch die Strömung.

Beim *positiven Maximum* wird vom Tropfen Elektrolytlösung nach unten abgeschleudert. Die Gegenkraft (der Rückstoß) muß eine *tragende*

Kraft auf den Tropfen ausüben. Dadurch werden die Tropfen größer als der Grenzflächenspannung, der tragenden Kraft am Tropfenhalse, entspräche. Bestimmt man die Elektrokapillarkurve aus dem Tropfengewicht, so wird die Kurve bei den Potentialen gefälscht, bei denen irgendein Depolarisator in der Lösung eine Maximaströmung verursacht. So sind die „Elektrokapillarkurven“ zu erklären, die in lufthaltigen Lösungen erhalten worden sind (Abb. 19). Beim Abbruch des Sauerstoffmaximums fällt die Kurve auf den richtigen Wert zurück.

Zu berücksichtigen ist aber ferner, daß im Maximazustand der Tropfen ein positiveres Potential hat als nach dem Abbruch des Maximums. Dem positiveren Potential entspricht beim positiven Maximum eine geringere Grenzflächenspannung und damit eine geringere Tragfähigkeit des Tropfenhales. Dies wirkt der tragenden Kraft des Rückstoßes entgegen und kann diese mitunter überkompensieren. Beide Effekte sind einer Berechnung zugänglich. Die Tragkraft der Strömung erreicht bei sehr starken Maxima 1 Millipond, also etwa 10% des Tropfengewichtes.

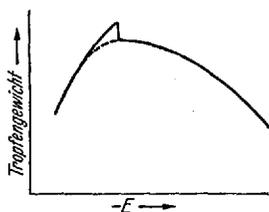


Abb. 19. Durch O_2 -Maximum gefälschte Elektrokapillarkurve.

Beim *negativen Maximum* wirken beide Effekte umgekehrt wie beim positiven Maximum: Der Rückstoß der nach oben gerichteten Strömung zieht den Tropfen nach unten; die im Maximazustand erhöhte Grenzflächenspannung erhöht die Tragkraft des Tropfenhales.

Auch hier wirken also beide Effekte gegeneinander. Sie sind schwächer als beim positiven Maximum und kompensieren sich meist weitgehend.

D. Das Strömungsbild der positiven und negativen Maxima.

Durch die Bewegung suspendierter Kohleteilchen kann man feststellen, daß sich die Strömung bei einem *negativen Maximum* am heftigsten im spitzen Winkel zwischen Kapillarenbasis und Tropfen ausbildet. Dies beruht darauf, daß hier, am Tropfenhalse, ebenso wie bei der großflächigen Hg-Kathode an der Glaswand, die Stromdichte schnell auf Null absinkt, daher die Grenzflächenspannung hier den größten Gradienten besitzt. Die Strömung drängt sich in den Winkel hinein und kann sich hier nur stark behindert entwickeln.

Bei *positiven Maxima* wird dagegen eine Ausbreitung der Strömung beobachtet, mitunter bis zum Tropfenscheitel, obgleich auch hier der Sitz der Kraft zunächst im abgeschirmten Winkel anzunehmen ist. Aber die Ladungen bewegen sich hier fort vom Halse und verbreitern das Gebiet positiveren Potentials. Sind Dämpfer zugegen (eventuell Verunreinigungen), so sammeln sich diese am Tropfenscheitel und blockieren die Bewegung dort.

Beim positiven Maximum führt die Elektrolytströmung dem Tropfenhalse frische Depolarisatorlösung zu und macht das Potential dort noch positiver als es allein durch die geringere Stromdichte wäre. Diese Selbstverstärkung bewirkt, daß die positiven Maxima im allgemeinen viel stärker sind als die negativen, bei denen die Zufuhr frischer Lösung zum Scheitel des Tropfens schwächend auf die Potentialdifferenz wirkt.

E. Der „Christiansen-Tropfen“.

Vor Jahrzehnten hat C. CHRISTIANSEN (1903) folgende Beobachtungen gemacht: Setzt man einen Hg-Tropfen etwa auf einem Uhrglase in eine KNO_3 -Lösung zwischen zwei Platinelektroden, so bewegt sich der Tropfen zur Kathode. Auch zwischen zwei Elektroden frei fallende Hg-Tropfchen werden von der lotrechten Bahn in Richtung zur Kathode abgelenkt.

Die Deutung ist bereits von CHRISTIANSEN auf Grund einer Grenzflächenspannungstheorie gegeben worden: Der Tropfen ist hier Zwischenleiter, d. h. das eine, kathodenseitige Ende ist Anode, das andere — Kathode.

Am erstgenannten Ende (links in Abb. 20) gehen Hg-Ionen in Lösung, am anderen werden sie abgeschieden. Links hat also der Tropfen ein positiveres Potential als rechts¹. Da der Tropfen in KNO_3 -Lösung ein positives Potential hat, hat das rechte, anodennahe Ende eine höhere Grenzflächenspannung, weshalb sich die Grenzfläche nach rechts in Bewegung setzt² und die hier abgeschleuderte mitgerissene Lösung durch den Rückstoß den Tropfen nach links, zur Kathode treibt.

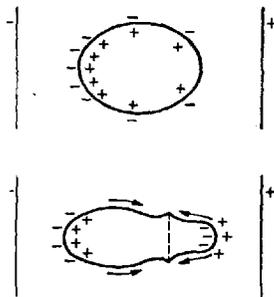


Abb. 20. Oben: Doppelschicht an einem positiv geladenen Quecksilbertropfen in einem stromdurchflossenen Elektrolyten. Unten: Desgl. bei größerer Stromstärke.

¹ Richtiger: Die Lösung hat am linken Ende ein negatives Potential als am rechten Ende. Eine hohe Konzentration positiver Hg-Ionen in der Lösung bedingt ja einen Überschuß negativer Ionen in der lösungsseitigen Belegung der Doppelschicht.

² Die Bewegung der Grenzschicht kann auch ohne explizite Heranziehung der Grenzflächenspannung folgendermaßen erklärt werden: Im elektrischen Felde zwischen den Elektroden geraten die elektroadsorbierten negativen Ladungen der äußeren Belegung in Bewegung in Richtung zur Anode, und zwar wegen ihrer Ausrichtung leichter und sehr viel schneller als in der Elektrolytlösung, wie das bei einer Oberflächenleitfähigkeit der Fall ist.

Diese Formulierung ist für den Fall des Christiansen-Tropfens sogar besonders geeignet, da sie verständlich macht, daß ein Depolarisator hier anscheinend gar nicht erforderlich ist. Wir glaubten [v. STACKELBERG (1939)] durch sorgfältiges Entlüften der Elektrolytlösung (damit sich keine Hg-Ionen bilden können) die Bewegungen des Christiansen-Tropfens unterdrücken zu können, was aber nicht gelang. Anscheinend kann also bei vollständiger Abwesenheit eines

Die Erscheinung ist von W. HANS (1948) näher untersucht worden. Man kann die Strömung des Elektrolyten wiederum durch Kohle- oder Graphitpulver sichtbar machen. Daß auch eine Quecksilberströmung im Inneren des Tropfens stattfindet, kann bei etwas größeren Tropfen von etwa 10 mm Durchmesser an der Deformation erkannt werden: Bei kleinen angelegten Spannungen und somit Stromstärken nimmt der Tropfen im Grundriß zunächst nur eine elliptische Gestalt an. Bei über 0,05 Ampère (in 0,01N KNO_3) jedoch wird das anodennahe (rechte) Ende des Tropfens so stark negativiert, daß das Maximum der Elektrokapillarkurve überschritten wird und die größte Grenzflächenspannung nunmehr zwischen beiden Enden auf einem Gürtel des Tropfens vorliegt. Die Grenzfläche bewegt sich daher nun, wie das untere Bild in Abb. 20 zeigt, von beiden Enden zu diesem Gürtel. Die mitgerissene Lösung wird am Gürtel abgeschleudert, wodurch der Gürtel zusammengedrückt werden sollte. Tatsächlich entsteht jedoch ein Wulst, der nur auf die Strömung des Quecksilbers zurückgeführt werden kann. Bei noch größeren Stromstärken zerreißen die Strömungen den Tropfen.

In Lösungen, die stark reduzieren (SnCl_2) oder Hg-Ionen stark binden (KCN), nimmt der Quecksilbertropfen ein negatives Potential an. Die äußere Belegung besteht dann aus positiven Ionen, die Grenzschicht bewegt sich zur Kathode und der Tropfen erhält einen Impuls *zur Anode*. Auch hier tritt bei größeren Tropfen und Stromstärken über 0,05 Ampère eine Wulstbildung ein: Das kathodennahe Ende des Tropfens wird so stark positiviert, daß die Grenzflächenspannung wieder absinkt.

Ein Tropfen aus flüssiger Woodscher Legierung (bei 100°) hat wegen des Gehaltes an unedlen Metallen in allen Elektrolytlösungen ein negatives Potential und zeigt daher stets die Bewegungsrichtung, die Quecksilbertropfen in KCN-Lösung aufweisen.

F. Der Abbruch der Maxima.

Die Strömungserscheinungen am Christiansentropfen sind im Prinzip denen an einer großflächigen Hg-Elektrode vollkommen analog. Beide unterscheiden sich von denen an der Tropfelektrode dadurch, daß bei Steigerung der Spannung *kein Abbruch* der Strömungen erfolgt. Es erfolgt nur ein Umschlag der Strömungsrichtung. Zum Unterdrücken der Strömung ist ein grenzflächenaktiver Stoff, ein Dämpfer erforderlich.

Der Abbruch des Maximums bei einer Tropfelektrode erfolgt stets im Moment des Abfallens eines Tropfens. Der Grund hierfür soll im Kap. VI C, S. 261 besprochen werden.

Redoxsysteme der Hg-Tropfen rein kapazitiv durch das elektrische Feld in der Elektrolytlösung polarisiert werden, derart, daß das kathodennahe Ende ein positiveres Potential als das anodennahe erhält. In einer derartigen depolarisatorfreien Lösung fließt also durch den Tropfen kein Strom, sondern nur an seiner Oberfläche.

Legt man eine Spannung, die höher ist als das Abbruchpotential des Maximums an einen bereits im Wachstum begriffenen Tropfen an, so setzt die Maximaströmung trotz der hohen Spannung ein, und erst der nächste Tropfen, der bei diesem Potential mit dem Wachstum beginnen mußte, zeigt eine ungestörte Diffusionsschicht.

Bei einer „rückwärts“, mit fallender Spannung aufgenommenen polarographischen Kurve mit Maximum, erfolgt das Anspringen des Maximums bei einer etwas niedrigeren Spannung als das Abbrechen beim „Vorwärtspolarographieren“. Es zeigt sich also eine *Hystereseerscheinung*. Dies beruht beim positiven Maximum auf folgendem: Wenn ein Tropfen ein Maximum aufweist, so wird er seinem Halse frische Lösung zuführen und dadurch beim Abfallen an der Oberfläche des zurückbleibenden neuen Tropfens eine hohe Depolarisatorkonzentration veranlassen, was — wie wir noch genauer diskutieren werden — den Maximazustand begünstigt. Hatte dagegen der vorhergehende Tropfen eine Diffusionsschicht (z. B. beim Rückwärtspolarographieren), so fehlt diese maximabegünstigende Wirkung.

Beim negativen Maximum führt die Strömung dem Tropfenhalse und damit dem nachfolgenden Tropfen *verarmte* Depolarisatorlösung zu, so daß der Maximazustand eines Tropfens einen Diffusionszustand des nachfolgenden Tropfens begünstigen wird. Dies führt nach ANTWELER (1950) unter geeigneten Bedingungen dazu, daß ein Alternieren auftritt: Die Tropfen zeigen abwechselnd den Diffusions- und den (negativen) Maximazustand.

VI. Theorie der Maxima 1. Art¹.

A. Der Tangentialstrom und der „Austauscheffekt“.

Die Grenzflächenspannungstheorie der Maxima erster Art hatte, wie erwähnt, bisher den Mangel, daß der „Abbruch“ keine befriedigende Deutung gefunden hatte. Es erweist sich jedoch, daß die bisherige Theorie noch eine zweite Lücke besitzt. Die Schließung dieser Lücke ergibt zugleich die Deutung für den Abbruch.

Um die Darstellung möglichst einfach halten zu können, fassen wir zunächst folgenden Spezialfall ins Auge: Die Tropfelektrode sei *Kathode*, der Depolarisator ein *Kation*, das Maximum ein *negatives*. Zudem sei *Leitsalz im Überschuß* vorhanden.

Es liegt am Tropfenscheitel wegen der höheren Stromdichte eine höhere Ladungsdichte (geringere Grenzflächenspannung) vor, wie schematisch in Abb. 21 dargestellt ist. Die Grenzfläche, deren äußere Belegung *positive Überschußladungen* trägt, bewegt sich dann zum Tropfenhalse. Dies ist gleichbedeutend mit dem *Fließen eines positiven Stromes* längs den Tropfenmeridianen in der „Grenzschicht“ von einigen

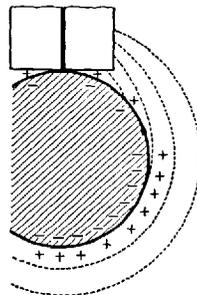


Abb. 21. Doppelschicht und Äquipotentialflächen (punktiert) bei einem negativen Maximum.

¹ Eine vorläufige Mitteilung über diese Theorie ist in den Naturwissenschaften (v. STACKELBERG 1950²) erschienen.

Ä. Dicke dicht an der Tropfenoberfläche. An dieser Tatsache wird durch den Umstand, daß dieser positive Strom von einem negativen in der Quecksilberoberfläche begleitet wird, nichts geändert. Anscheinend hat sich noch niemand gefragt, wo der positive Tangentialstrom bleibt, wenn er am Tropfenhalse ankommt. Er kann *nicht* in die Lösung abbiegen, da die Äquipotentialflächen in der Lösung die in Abb. 21 durch punktierte Linien angedeuteten Lagen haben, so daß positiver Strom nur *in den toten Winkel hinein* fließen kann. Denn der Tropfenhals ist auch gegenüber dem Scheitel Kathode. Dieses wird leicht durch die Angabe, daß das Potential des Tropfenhalses positiver als das des Scheitels ist, verschleiert. Wir erwähnten aber schon, daß das Quecksilber überall praktisch das gleiche Potential haben muß, und daß es daher zweckmäßiger wäre zu sagen; die Lösung habe dicht am Tropfenhalse ein negativeres Potential als am Scheitel¹. Es bleibt also nur die Möglichkeit, daß der positive Tangentialstrom am Halse in das Quecksilber einmündet². Aber auch dies erweist sich als nicht ohne weiteres möglich.

Wir haben bisher nur von dem Wege des elektrischen Stromes (nicht von dem der Ladungsträger) gesprochen, um obige Aussagen klar herauszuschälen. Nun aber fassen wir ins Auge, daß der positive Tangentialstrom von überschüssigen Kationen getragen wird, und zwar — entsprechend dem Leitsalzüberschuß hauptsächlich durch *nichtreduzierbare* Leitsalzkationen. Der Tangentialstrom kann also im allgemeinen auch nicht in den Hals einmünden: Die zunächst am Scheitel größere Ladungsdichte (s. Abb. 21) wird nur zu einer Gleichverteilung der Ladungen auf der Oberfläche, einer Spreitung, nicht zu einem dauernden Strom und dauernder Strömung Anlaß geben können.

Nur wenn die der Grenzschicht benachbarte Lösung eine genügende Depolarisatorkonzentration aufweist, können die sich am Halse stauenden nichtabscheidbaren Leitsalzkationen durch elektroneutralen Austausch mit den Depolarisatorkationen der benachbarten Lösung ersetzt werden, wodurch das Einmünden des Tangentialstromes in den Tropfenhals möglich wird. Wir wollen dies kurz den „Austauscheffekt“ nennen. Der Austauscheffekt kommt dadurch zustande, daß bei der Abscheidung der (wenigen) D-(= Depolarisator-)Kationen der Grenzschicht das Verteilungsgleichgewicht der D- und L-(= Leitsalz-)Kationen zwischen

¹ Wir bleiben trotzdem bei der üblichen Vorzeichenangabe, um keine Verwirrung anzustiften. Dann bedeutet z. B. die Aussage, daß das Kathodenpotential positiver wird, daß dies *relativ zur benachbarten Lösung geschieht*. Dies kann auch durch Negativerwerden der Lösung erfolgen. — Für die Gleichgewichtskonzentrationen $^{\circ}C$ von Redoxsystemen ist ja nur dieses relative Elektrodenpotential maßgebend.

² Und zwar zusätzlich zu dem „normalen“ Strom infolge Abscheidung von durch Diffusion anlangenden Depolarisator-Kationen.

Grenzschicht und benachbarter Lösung gestört wird, und daher D-Kationen in die Grenzschicht hinein und L-Kationen aus dieser hinaus wandern werden. Die L-Kationen werden infolge ihres durch die Anstauung bewirkten Konzentrationsgefälles *gegen* das elektrische Feld wandern, die D-Kationen mit diesem. Im ganzen ist der Austausch zwischen Grenzschicht und Nachbarlösung elektroneutral¹. Wir kommen hierauf zurück und prüfen zunächst die Frage, ob dieser Austausch genügend schnell erfolgen kann.

Maßgebend für die Geschwindigkeit des Austausches ist die Wurzel des mittleren Verschiebungsquadrates der D- und L-Kationen. Es gilt bekanntlich

$$\sqrt{x^2} = \sqrt{2Dt} = 5 \cdot 10^{-3} \sqrt{t},$$

wenn wir für den Diffusionskoeffizienten D der D- und L-Kationen den Wert $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ einsetzen. Damit ergibt sich

für t (in sec)	10^5 (= 1 Tag)	1	10^{-2}	10^{-4}
$\sqrt{x^2}$ (in cm)	1,4	0,005	0,0005	0,00005 (= 5000 Å)

Wir müssen einen Austausch in etwa 10^{-2} sec fordern. Dieser kann sich also auf eine Tiefe von höchstens 50 000 Å in die Nachbarlösung hinein erstrecken, also nur auf den oberflächennahen Teil der Diffusionsschicht, deren Dicke einige 100 000 Å beträgt. Die für den Austausch erforderliche ausreichende Konzentration an Depolarisator bezieht sich also nicht auf die Konzentration der Gesamtlösung ($^{\circ}C$), sondern auf die an der Kathodenoberfläche ($^{\circ}C$)².

Wenn das Kathodenpotential das Halbstufenpotential überschreitet, so sinkt $^{\circ}C$ schnell ab, und aus diesem Grunde muß das Maximum abbrechen.

Wir werden diese Vorstellungen sogleich noch näher präzisieren. Zunächst formulieren wir als Voraussetzung für den Maximazustand die Bedingung

$$^{\circ}C > 0.$$

¹ Der Umsatz zwischen der Grenzschicht und dem Quecksilber des Tropfenhalses ist *nicht* elektroneutral, da hier *nur* D-Kationen in einer Richtung wandern (Einmündung des Tangentialstroms). — Außer diesen maximabedingten Vorgängen fließt der in Anm. 2, S. 254 erwähnte „normale“ Strom, der *durch* die Grenzschicht fließt. Im Ganzen ist also der Strom, der aus der Grenzschicht in das Quecksilber fließt, um den Tangentialstrom (um etwa 10%) stärker als der Strom, der aus der benachbarten Lösung in die Grenzschicht am Halse eintritt.

² Wenn z. B. die Doppelschicht $20 \cdot 10^{-6} \text{ Coul/cm}^2$ enthält (was bei einem Kathodenpotential von $-1,5 \text{ V}$ gegen die Kalomelektrode der Fall ist) und diese am Halse anlangenden, im wesentlichen nicht reduzierbaren Ladungen durch den Austausch fortgeschafft werden müssen, so ist bei einer 0,001 n-Depolarisatorlösung (die 10^{-6} Äquivalente pr. cm^3 enthält, eine Schichtdicke von $20 \cdot 10^{-6} / 10^{-6} \cdot 96500 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm} = 20000 \text{ Å}$ für den Austausch erforderlich.

B. Die Deformation des Konzentrationsgefälles der Diffusionsschicht durch die Maximaströmung. Der „Unterströmungseffekt“.

Als Grundlage für das Folgende sei zunächst in Abb. 22 das Konzentrationsgefälle des Depolarisators in der Diffusionsschicht dargestellt.

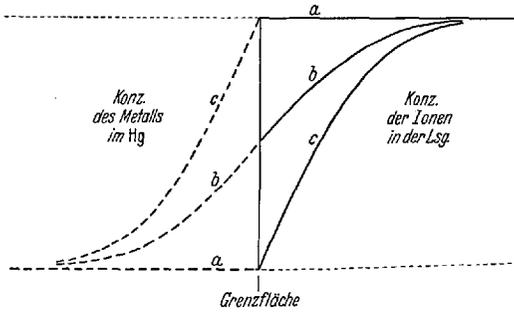


Abb. 22. Konzentrationsgefälle des Depolarisators in der Diffusionsschicht: a) Vor Erreichen der Diffusionsstufe. b) Beim Halbstufenpotential. c) Nach Überschreiten der Reduktionsstufe.

Vor Erreichen der Reduktionsstufe ist die Depolarisatorkonzentration an der Elektrodenoberfläche ($^{\circ}C$) ebenso groß wie die Konzentration $*C$ im Inneren der Lösung (Kurve a).

Nach Überschreiten der Reduktionsstufe ist $^{\circ}C = 0$ geworden (Kurve c).

Beim Halbstufenpotential ist $^{\circ}C = \frac{1}{2} *C$ (Kurve b).

Ist das Reduktionsprodukt ein Metall, so diffundiert dieses in das Quecksilber hinein.

Dieses Konzentrationsgefälle ist in Abb. 22 nach links aufgetragen, und zwar wieder für die Fälle a, b und c. Ist das Reduktionsprodukt kein Metall, so diffundiert es in die Lösung nach rechts.

(Die gezeichneten Kurven gelten bei Gleichheit des Diffusionskoeffizienten des Depolarisators und seines Reduktionsproduktes).

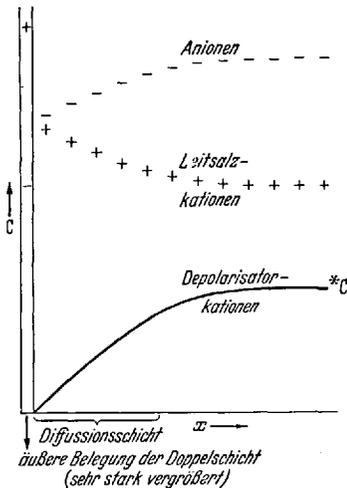


Abb. 23. Konzentrationsgefälle der Depolarisator- und Leitsalz-Kationen und der Anionen beim Diffusionsstrom.

Liegt eine ungestörte Diffusionsschicht vor, und ist das Reduktionspotential des Depolarisators überschritten, so ist demnach für $x = 0$ (d. h. an der Elektrodenoberfläche) die Konzentration der D-Kationen gleich null und die Konzentration der L-Kationen gleich der der Gesamt-Anionen, wie dies Abb. 23 darstellt. Im Inneren der Lösung bewegen sich alle Kationen infolge des Potentialgefälles nach links, alle Anionen nach rechts. Im Gebiet der Diffusionsschicht kommt die Wirkung des Diffusionsgefälles dazu: Die D-Kationen bewegen sich mit vielfach verstärkter Geschwindigkeit nach links. Dagegen werden bei $x = 0$ die L-Kationen und die Anionen ruhen. Im Inneren der Lösung beteiligen sich die D-Kationen am Strom-

fluss. Dagegen werden bei $x = 0$ die L-Kationen und die Anionen ruhen. Im Inneren der Lösung beteiligen sich die D-Kationen am Strom-

transport nur entsprechend ihrem Konzentrationsanteil. Bei $x = 0$ erfolgt der *Stromtransport ausschließlich durch die Depolarisatorationen*¹.

Es sei nochmals betont, daß die Dicke der Diffusionsschicht etwa 10^4 bis 10^5 mal größer ist als die Dicke der „Grenzschicht“, in der sich die (hier positiven) Überschußladungen befinden. Die Grenzschicht ist in Abb. 23 etwa 10 000 mal vergrößert dargestellt. Auf den Antransport des Depolarisators hat diese dünne Schicht im allgemeinen keinen Einfluß. — Ferner sei betont, daß die Leitfähigkeit der Lösung durch die Depolarisatorverarmung an der Elektrodenoberfläche praktisch nicht herabgesetzt wird, wenn Leitsalz im Überschuß vorhanden ist.

Das Diffusionsgefälle in der Diffusionsschicht ist gekrümmt. Doch wird für $x = 0$ der Krümmungsradius unendlich, denn hier ist $dC/dt = 0$, also nach dem Fickschen Gesetz auch $d^2C/dx^2 = 0$. Praktisch ist also *das Diffusionsgefälle einer ungestörten Diffusionsschicht bei $x = 0$ linear*. Dieses Konzentrationsgefälle wird aber durch die Maximaströmung deformiert.

Dieses wird in Abb. 24 dargestellt. Der obere Teil zeigt das Konzentrationsgefälle am Tropfenhalse, der untere — am Scheitel. Die ausgezogenen Kurven beziehen sich auf eine ungestörte Diffusionsschicht² bei einem Kathodenpotential in der Nähe von $E_{1/2}$: Am Halse ist $^{\circ}C$ größer

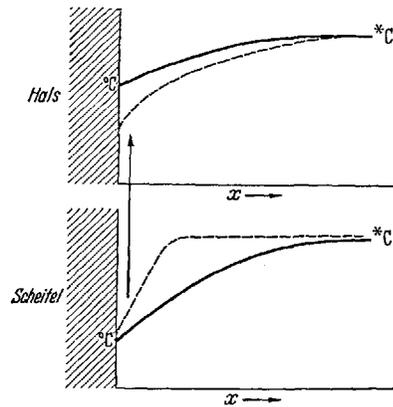


Abb. 24. Deformation des Konzentrationsgefälles am Tropfenhalse (oben) und Scheitel (unten) bei einem negativen Maximum. Ausgezogene Kurven: Ungestörtes Gefälle. Gestrichelte Kurven: Durch die Strömung deformiertes Gefälle (schematisch).

(positiveres Potential) als am Scheitel. Beim Vorliegen einer Maximaströmung ist die Bewegung der Grenzschicht am schnellsten, weil hier die Kraft ansetzt. Sowohl in die Lösung, wie in das Quecksilber hinein erfolgt ein Abfall der Geschwindigkeit. Wir kommen auf diesen Geschwindigkeitsgradienten zurück und stellen hier zunächst nur fest, daß durch ihn die durch die gestrichelten Kurven wiedergegebene Deformation des Konzentrationsgefälles erfolgt: Die schnellen, grenzflächennahen Schichten *unterströmen* die entfernteren und bringen vom Scheitel eine geringere

¹ Wenn neutrale Molekeln (oder Anionen) als Depolarisatoren vorliegen, erfolgt dieser Stromtransport bei $x = 0$ durch die rückläufige Diffusion der Reduktionsprodukte, die dann eine negative (bzw. erhöhte negative) Ladung tragen.

² Allerdings können im Diffusionszustande Potential- und $^{\circ}C$ -Differenz nicht aufrecht erhalten bleiben wegen der sofort eintretenden Spreitung der Ladungen über die ganze Tropfenoberfläche.

Konzentration $^{\circ}C$ zum Halse. Dadurch wird das *Konzentrationsgefälle am Halse konvex gekrümmt und vergrößert*. Dies ist die formale Erklärung dafür, daß nunmehr am Halse mehr D-Kationen abgeschieden werden¹. Es ist der zum normalen Antransport hinzukommende „Austauschereffekt“. Physikalisch ermöglicht wird diese Mehrabscheidung von D-Kationen und die Aufrechterhaltung des gekrümmten Konzentrationsgefälles durch den tangentialen Antransport von D-Kationen durch die Maximaströmung. — Am Scheitel wird durch das tangentiale Abströmen von Lösung zum Halse ein radiales Heranströmen verursacht, wodurch ebenfalls ein Steilerwerden des Konzentrationsgefälles bedingt ist. Im ganzen ergibt sich also das Bild, daß die erhöhte Stromstärke und die erhöhte D-Kationen-Abscheidung beim Maximum durch einen verstärkten Antransport des Depolarisators aus dem Inneren der Lösung *zum Scheitel* erfolgt, daß jedoch die zusätzliche Abscheidung teilweise auch am Halse stattfindet.

Auch diese Betrachtungsweise, die den „Unterströmungseffekt“ benutzt, ergibt, daß der Maximazustand nur möglich ist, wenn $^{\circ}C > 0$ ist. Denn andernfalls würde eine Lösung der Konzentration null eine solche von ebenfalls der Konzentration null unterströmen, und eine Erhöhung des Konzentrationsgefälles bei $x = 0$ am Halse wäre nicht möglich.

Der Unterströmungseffekt wird um so wirksamer sein, je größer die Differenz $\Delta^{\circ}C = ^{\circ}C_{\text{Hals}} - ^{\circ}C_{\text{Scheitel}}$ ist. Dies bedeutet aber, daß der Maximazustand sich selbst erhalten kann: Je größer $\Delta^{\circ}C$ ist, um so größer ist die Grenzflächenspannungsdifferenz $\Delta\gamma$ und um so heftiger die Strömung, um so größer die Anforderungen, die an den Austauschereffekt gestellt werden. Aber dessen Ergiebigkeit, bedingt durch die Wirksamkeit des Unterströmungseffektes, ist ja gleichfalls bei großem $\Delta^{\circ}C$ groß, denn je größer $\Delta^{\circ}C$ ist, um so mehr kann das Konzentrationsgefälle dC/dx am Halse verstärkt werden, wie ein Blick auf Abb. 24 lehrt.

Die Wirkung des Unterströmungseffektes kann auch folgendermaßen diskutiert werden: Durch das Unterströmen kommt eine Grenzschicht mit negativerem Kondensatorpotential E_Q (mit höherer Ladungsdichte) unter eine benachbarte Lösung, deren Depolarisatorkonzentration einem positiveren Redoxpotential E_R entspräche. Der Ausgleich zu $E_Q = E_R$ kann nun a) durch eine Positivierung von E_Q (Herabsetzung der Kondensator-Ladungsdichte) oder b) durch eine Herabsetzung von $^{\circ}C$ erfolgen.

(b) wird stattfinden, *wenn $^{\circ}C$ klein ist*. Denn dann genügt eine kleine absolute Herabsetzung von $^{\circ}C$, um eine genügende relative Herabsetzung zu erreichen. (Es ist ja $E_K = k \cdot \ln ^{\circ}C$, also $d^{\circ}C/dE_K = k \cdot ^{\circ}C$). Die Herabsetzung von $^{\circ}C$ erfolgt durch Abscheidung. Doch wird die

¹ Es ist paradox, daß diese verstärkte Depolarisatorabscheidung am Halse dadurch zustande kommt, daß die Konzentration $^{\circ}C$ *herabgesetzt* wird.

Abscheidung einer nur geringen Depolarisatormenge die Kondensatorladung nur wenig ändern. Dies heißt aber, daß die am Halse anlangenden Überschußladungen nicht vernichtet werden, und daß daher der Maximazustand nicht möglich ist.

(a) wird stattfinden, wenn $^{\circ}C$ groß ist, denn um E_R an E_Q anzugleichen, müßte eine große Depolarisatormenge abgeschieden werden, wodurch die Kondensatorladung stark abgebaut werden würde. Es wird sich also E_Q an E_R angleichen müssen. D. h. aber, daß die am Halse ankommenden Überschußladungen vernichtet werden. Sie werden also durch das gut „beschwerte“ Redoxsystem ($^{\circ}C$ groß) am Halse sozusagen „abgepumpt“ (in das Quecksilber gedrückt)¹. Der Maximazustand ist möglich.

C. Der Abbruch der negativen Maxima.

Die Wirksamkeit des Unterströmungseffektes ist vom Kathodenpotential abhängig und hat, wie folgende Überlegung zeigt, ein Maximum bei $E_K = E_{1/2}$.

Sind $*C$ und $^{\circ}C$ die Konzentrationen des Depolarisators im Inneren der Lösung, bzw. an der Kathodenoberfläche, so ist die Konzentration des Depolarisatorreduktionsproduktes (eventuell also die des gebildeten Amalgams) an der Kathodenoberfläche durch $*C - ^{\circ}C$ gegeben, wenn

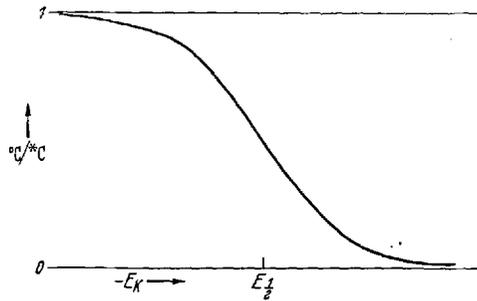


Abb. 25. Depolarisatorkonzentration $^{\circ}C$ an der Elektrodenoberfläche in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential.

beide den gleichen Diffusionskoeffizienten haben, was aber auch durch größere Unterschiede dieser nicht wesentlich verändert wird. Dann gilt also

$$E_K = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{^{\circ}C}{*C - ^{\circ}C} \quad (1)$$

Also ist $\frac{^{\circ}C}{*C - ^{\circ}C} = \exp \frac{(E_K - E_{1/2}) nF}{RT} \equiv e^p$, wenn wir diese Abkürzung einführen. Eine einfache weitere Umformung ergibt

¹ Beim Maximum zweiter Art werden die Überschußladungen der Grenzschicht durch den Spüleffekt zum Tropfenhalse geschoben, werden dort konzentriert und können bei ausreichender Leitfähigkeit der Lösung durch diese wieder zum Scheitel des Tropfens gelangen. Beim (negativen) Maximum erster Art müssen die Überschußladungen zum Halse gezogen werden, indem sie dort durch ein wirksames Redoxsystem „abgepumpt“ werden.

² Bei reversibler Reduktion ist $E_{1/2}$ gleich dem Redoxnormalpotential. Die Gleichung gilt aber auch für irreversible Reduktionen (siehe z. B. v. STAKELBERG 1939).

$$\frac{^{\circ}C}{*C} = \frac{e^{\phi}}{e^{\phi} + 1} \quad \text{mit} \quad \phi \equiv \frac{(E_K - E_{1/2})nF}{RT} \quad (2)$$

Abb. 25 zeigt $^{\circ}C/*C$ als Funktion von E_K . Die Kurve ist das Spiegelbild der polarographischen Stromspannungskurve.

Nun hatte sich ergeben (S. 258), daß die Wirksamkeit der Unterströmung durch den Betrag von $\Delta^{\circ}C$ gegeben ist. Differentiation von Gl. (2) ergibt

$$d^{\circ}C = *C \frac{nF}{RT} \cdot \frac{e^{\phi}}{(e^{\phi} + 1)^2} dE_K,$$

also annähernd

$$\Delta^{\circ}C = 40 *C \frac{e^{\phi}}{(e^{\phi} + 1)^2} \cdot \Delta E_K.$$

Hiernach ist $\Delta^{\circ}C$ proportional der Steilheit der polarographischen Kurve und hat ein Maximum bei $\phi = 0$, d. h. bei $E_K = E_{1/2}$. Abb. 26 stellt diese Glockenkurve von $\Delta^{\circ}C$ dar.

Die gleiche Abhängigkeit von E_K müssen aber auch die maximal möglichen Werte für den Tangentialstrom und die Strömungsgeschwindigkeit

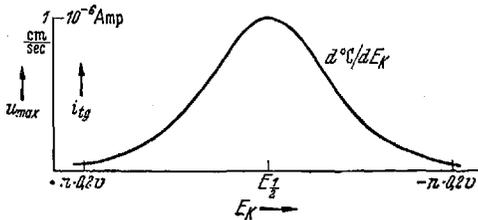


Abb. 26. $d^{\circ}C/dE_K$ in Abhängigkeit vom Potential E_K als Maß für die mögliche Maximaintensität.

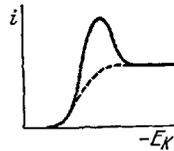


Abb. 27. Unkorrigierte theoretische Form eines Maximums.

zeigen. Und die polarographische Stromstärke müßte etwa der Abb. 27 entsprechen, was aber mit der bekannten Sägezahnform der Maxima im Widerspruch steht. Es sind jedoch noch folgende Dinge zu berücksichtigen:

In Abb. 26 und 27 ist als Abszisse das Kathodenpotential angegeben, während im Polarogramm die anliegende Spannung $-|E| = E_K - E_A - iW$ als Abszisse auftritt.

Ferner ist der abfallende Teil des in Abb. 27 dargestellten Maximums eine *fallende Charakteristik*, ist daher nicht realisierbar und muß übersprungen werden¹: Sobald E_K negativer als $E_{1/2}$ wird, sinkt die Strom-

¹ Bei mittlerer Leitsalzkonzentration beobachtet man abgerundete Maxima, deren Form etwa der Abb. 27 entspricht (vgl. Abb. 14 und 18). Die hier allmählich abfallende Stromstärke ist jedoch keine fallende Charakteristik. Der allmähliche Abfall (der über die Tropfzeit gemittelten Stromstärke!) kommt vielmehr dadurch zustande, daß bei den Einzeltropfen im Laufe ihres Wachstums eine „Inversion“ erfolgt, ein plötzlicher Abfall von der Stromstärke des Maximums erster Art zu der eines Maximums zweiter Art, wobei dieser Abfall bei jedem Tropfen um so früher erfolgt, je größer $|E|$ ist.

stärke i und damit der Spannungsabfall iW , wodurch E_K noch negativer, $^{\circ}C$ noch kleiner wird, usw. bis die Polarisation so weit fortgeschritten ist, wie es die anliegende Spannung zuläßt. Im ganzen springt E_K um den Betrag $(i_{max} - i_{diff}) \cdot W$.

Schließlich ist zu berücksichtigen, daß die Tropfkathode im Maxima-zustand unpolarisierbar ist. Genauer gesagt: Eine Konzentrationspolarisation ist infolge der Rührwirkung der Strömung nur noch in sehr kleinem Umfang möglich. $^{\circ}C$ bleibt fast gleich *C , und daher E_K positiver als $E_{1/2}$. Eine Steigerung der anliegenden Spannung erhöht ΔE_K , $\Delta ^{\circ}C$, $\Delta \gamma$, i_{lg} , die Strömungsgeschwindigkeit u und die Gesamtstromstärke i und damit auch iW , während E_K praktisch konstant bleibt. Die Stromstärke i als Funktion von E_K (s. Abb. 28 rechts) sollte daher bei $E_K = E_{1/2}$ ins Unendliche ansteigen, während i als Funktion von $|E|$ (Abb. 28 links) nach dem Ohmschen Gesetz linear ebenfalls ins Unendliche steigen sollte.

Jedoch ist der *negative Maximazustand labil*: Irgendeine wenn auch kurzfristige Unterbrechung der Strömung (Rührwirkung) würde i und damit iW absinken, E_K negativer werden lassen, wodurch $E_{1/2}$ überschritten und nun wegen der fallenden Charakteristik der Sprung aus dem Maximazustand in den Diffusionszustand erfolgen würde. Nach Beseitigung der angenommenen kurzfristigen Strömungsbehinderung könnte das Maximum nicht wieder aufleben.

An der Tropfelektrode erfolgt der Abbruch des labilen Maxima-zustandes *im Moment des Abfallens eines Tropfens*. Mechanische Behinderung der Strömung mag vielleicht eine gewisse Rolle spielen, aber die entscheidende Ursache ist eine *Erhöhung der Stromdichte* im Moment des Abreißen des alten Tropfens, und zwar etwa auf das Dreißigfache

Approximieren wir den alten und den neuen Tropfen als kugelförmige Elektroden mit den Radien r_1 bzw. r_2 (die etwa im Verhältnis 100 : 1 stehen), so stehen die Widerstände W_1 und W_2 nach der Formel $W = \rho/4\pi r$ (s. S. 248) im Verhältnis $r_2 : r_1$. Da die anliegende Spannung und im Moment des Abreißen auch das Kathodenpotential E_K einen unveränderten Wert haben (E_K wegen Pufferung durch die Kondensatorladung), so muß im ersten Moment auch iW unverändert sein, also $i_2 W_2 = i_1 W_1$, folglich $i_2 : i_1 = W_1 : W_2 = r_2 : r_1$. Die Tropfenoberfläche hat aber im Verhältnis $(r_1 : r_2)^2$ abgenommen, also muß die Stromdichte im Verhältnis $r_1 : r_2$ zunehmen. Das Konzentrationsgefälle an der Tropfenoberfläche muß also um das Dreißigfache verstärkt werden, es

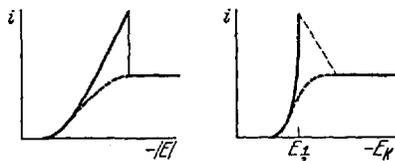


Abb. 28. Korrigierte Form eines Maximums. Links mit dem anliegenden Potential $|E|$ als Abszisse. Rechts mit dem Kathodenpotential E_K als Abszisse.

erfolgt also ein rapides Absinken von $^{\circ}C$ und ein entsprechendes Negativieren von E_K .

Würde die Stromdichte nunmehr wieder auf den Wert vor dem Abreißen sinken, so wäre die Stromstärke nun im Verhältnis $(r_2 : r_1)^2$ kleiner als vorher. Das hieße aber, daß der vor dem Abreißen vorhanden gewesene Spannungsabfall $i_1 W_1$ nunmehr fast ganz in Fortfall gekommen wäre und E_K um diesen Betrag negativiert wäre. In praktischen Fällen mag i_1 etwa 10^{-4} Amp. und W_1 etwa 300 Ohm betragen, was einem Sprung von E_K um $300 \cdot 10^{-4} = 0,030$ Volt gleichkommt. Das würde z. B. bei einem zweiwertigen Depolarisator einer Herabsetzung von $^{\circ}C$ auf $1/10$ entsprechen. Die dieser Rechnung zugrundeliegende Annahme eines Absinkens der Stromdichte bis auf den Wert vor dem Abreißen wird nun natürlich abgefangen werden durch die damit gekoppelte Negativierung von E_K , so daß sich beide Vorgänge in der Mitte treffen werden. Der E_K -Sprung wird also nur etwa die Hälfte des eben berechneten Wertes, also etwa 15 mV betragen.

Es läßt sich überschlagen, daß dieser E_K -Sprung von etwa 15 mV in etwa 10^{-5} sec erfolgen wird. Reicht nun dieser Sprung aus, um E_K über $E_{1/2}$ hinaus, d. h. bis zur fallenden Charakteristik zu werfen, so bricht das Maximum ab. Da sich vor dem Abbruch des Maximums E_K asymptotisch $E_{1/2}$ nähert, wenn die anliegende Spannung $|E|$ und damit i gesteigert wird (vgl. Abb. 28), so wird bei einem bestimmten Betrage von $|E|$ und von i der beim Abfallen eines Tropfens stattfindende E_K -Sprung ausreichen, um das Maximum zusammenbrechen zu lassen¹. Wir werden sehen, daß diese Überlegungen nur auf negative Maxima angewandt werden können.

Der nunmehr nach dem Abbruch des Maximums vorliegende Diffusionszustand ist stabil. Der Stromdichteunterschied zwischen Hals und Scheitel vermag keine Maximaströmung hervorzurufen, denn da nun eine Konzentrationspolarisation (Diffusionsschicht) vorliegt, ist an der ganzen Tropfenoberfläche $^{\circ}C$ praktisch gleich null, eine Konzentrationsdifferenz $^{\circ}C_{\text{Hals}} - ^{\circ}C_{\text{Scheitel}}$ ist nicht mehr möglich, und damit entfällt die Möglichkeit für den „Abpumpmechanismus“. Möglich wäre auch

¹ Sind neben dem zunächst hier allein in Betracht gezogenen Widerstand des Elektrolyten noch merkliche zusätzliche Widerstände im Stromkreis enthalten, so wird im Produkt iW der Faktor W zwar größer, i aber kleiner. Es sollte daher erwartet werden, daß der Abbruch bei Variation der äußeren Widerstände doch stets beim gleichen anliegenden Potential $|E|$ erfolgt. Jedoch sind die obigen Überlegungen nicht nur in geometrischer Hinsicht (Kugelform auch des beginnenden neuen Tropfens) stark idealisiert, sondern es blieben auch zahlreiche Nebenumstände unberücksichtigt: Die Strömungsverhältnisse in der Lösung, die Strömung im Quecksilber durch den „Spüleeffekt“, die besonders bei hoher Leitsalzkonzentration wirksam sein wird [Maxima zweiter Art, anscheinend bei den Versuchen von LINGANE (1940)]. Bei geringer Leitsalzkonzentration kann andererseits eine Schicht erhöhten spezifischen Widerstandes an der Kathodenoberfläche entstehen. Dies und anderes kann den Abbruch modifizieren, doch glauben wir, daß die oben besprochene Stromdichtezunahme das Grundsätzliche trifft.

bei beliebig kleinem $^{\circ}C$ ein von 1 abweichendes Konzentrationsverhältnis $^{\circ}C_R : ^{\circ}C_S$ und damit eine Potentialdifferenz. Doch kann dies nicht Anlaß zu einer Strömung geben und wird durch Spreitung ausgeglichen. Hinzu kommt, daß am Halse durch die Abschirmung zwar eine geringere Stromdichte vorliegen wird, daß jedoch auch die Herandiffusion des Depolarisators behindert sein wird, weshalb die Tendenz zur Ausbildung einer Konzentrations- und Potentialdifferenz vermindert ist.

Diese Überlegungen ermöglichen die Deutung eines interessanten, von HEYROVSKÝ angegebenen Versuches: Cd^{2+} -Ionen geben kein Maximum, weil sie beim elektrokapillaren Nullpotential reduziert werden. Überlagert man aber die in üblicher Weise steigende Gleichspannung mit 25% Wechselfspannung (50 Hertz), so erhält man ein Polarogramm mit ausgeprägtem Maximum. Die Deutung ist folgende: Der zeitliche Spannungsverlauf ist infolge der Wechselkomponente so, wie dies der obere Teil von Abb. 29 zeigt. Die Wechselfspannung vermag also eine Zeit lang die bereits über $E_{1/2}$ hinaus angestiegene Gleichspannung wieder bis $E_{1/2}$ zurückzuholen, was einen starken Anstieg von $^{\circ}C$ bewirkt. Und nun führt die Wechselfspannung bevor ein Tropfenabfall erfolgt das Tropfenpotential E_K wieder zu negativeren Werten, also fort vom Nullpotential, so daß nun die Maximaströmung anlaufen kann. — HEYROVSKÝ hat ferner angegeben, daß man auch mit einer intermittierenden Gleichspannung, d. h. bei Einschalten eines Unterbrechers mit einigen Hertz Frequenz, ein Cadmiummaximum erzeugen kann. Auch hier positiviert sich E_K bei jeder Unterbrechung, und es wird $^{\circ}C > 0$.

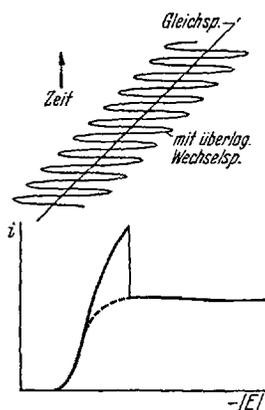


Abb. 29. Erzeugung eines Cadmium-Maximums durch eine überlagerte Wechselfspannung (schematisch).
Nach HEYROVSKÝ.

D. Verallgemeinerungen. Das positive Maximum.

Ein Maximum erster Art kann entweder ein positives oder negatives sein. Die Tropfelektrode kann entweder Kathode oder Anode sein. Als Depolarisatoren können Kationen, Anionen oder neutrale Molekeln vorliegen. Die Kombination dieser Möglichkeiten ergibt 12 Fälle, von denen bisher nur einer in Betracht gezogen wurde. Es ist jedoch leicht, diese Betrachtungen auf die anderen Fälle zu übertragen.

Liegen Depolarisator-Anionen oder Molekeln vor, so sind ihre Reduktionsprodukte stärker negativ geladen als sie selbst. Der positive Strom zu der Kathodenoberfläche kommt durch das Herandiffundieren des Depolarisators und das Fortdiffundieren der stärker negativ geladenen

Reduktionsprodukte zustande. Durch den Unterströmungseffekt wird das Diffusionsgefälle beider am Tropfenhalse steiler werden, indem es für den Depolarisator konvex, für das Reduktionsprodukt konkav gekrümmt werden wird. Beides ist wiederum nach Überschreiten der Reduktionsstufe, d. h. wenn E_K merklich negativer als $E_{1/2}$ ist, nicht mehr möglich, weshalb das Maximum abbrechen muß.

Ist die Tropfelektrode *Anode*, so muß bei einem positiven Maximum die Strömung zum Halse, bei einem negativen Maximum zum Scheitel verlaufen. Auch sonst müssen die beiden Maximaarten ihre Rollen vertauschen. Doch liegen hierüber noch keine Untersuchungen vor.

Genauer eingehen müssen wir auf die *positiven Maxima* (an einer Tropfkathode). In vieler Hinsicht besteht volle Analogie zu den negativen Maxima: Die äußere Belegung der Doppelschicht, die Grenzschicht, trägt bei den positiven Maxima negative Überschußladungen, die sich zum Scheitel bewegen und dort „abgepumpt“ werden müssen. Auch hier kann dies nur geschehen, wenn ein wirksames Redoxpotential vorliegt, wenn $^{\circ}C > 0$ ist. Es unterströmt hier die ein positiveres Kondensatorpotential besitzende Grenzschicht eine Nachbarlösung, deren Depolarisatorkonzentration einem negativeren E_K entsprechen würde. Ist das Redoxsystem genügend beschwert, so kann es den Kondensator entladen, die am Scheitel ankommenden negativen Überschußladungen vernichten.

In einer Beziehung besteht jedoch ein grundlegender *Unterschied zwischen positiven und negativen Maxima*: Bei einem negativen Maximum, d. h., wenn E_K negativer als das Nullpotential ist, ist der Maximazustand labil, wie wir S. 261 auseinandersetzen. Umgekehrt ist bei E_K *positiver als das Nullpotential der Diffusionszustand labil*. Jede zufällige lokale Erhöhung von $^{\circ}C$ bewirkt an dieser Stelle ein Positiverwerden von E_K und damit eine *Erniedrigung* der Grenzflächenspannung, somit eine Dehnung der Grenzfläche an dieser Stelle, was mit einem Heranführen von Lösung und Depolarisator verknüpft ist und $^{\circ}C$ weiter steigert, was wiederum eine Dehnung der Grenzfläche veranlaßt usw., bis schließlich ein Umschlagen in den Maximazustand erfolgt. Hiermit hängt auch die bereits (S. 251) erwähnte Selbstverstärkung positiver Maxima zusammen. Ebenso auch die „Inversion“ positiver Maxima: Der Spüleeffekt verursacht eine Dehnung der Grenzfläche am Scheitel, daher ein Heranführen frischer Lösung, ein Positivieren von E_K , was bei starkem Spüleeffekt eine Umkehrung der Strömungsrichtung bewirken kann.

Infolge des „autokatalytischen“ Verhaltens positiver Maxima ist an der flüssigen Quecksilberelektrode ein Elektrodenpotential zwischen dem Halbstufenpotential des Depolarisators und dem (negativeren) Nullpotential labil. In diesem Potentialbereich wird jede Potentialungleichmäßigkeit das Anspringen der Maximaströmung und eine Depolarisation

der Elektrode bis $E_{1/2}$ auslösen. Infolgedessen kann ein *positives Maximum nur abbrechen, wenn E_K beim Tropfenabfall bis zum Nullpotential negativiert wird*. Durch grenzflächenaktive Stoffe kann freilich die Tropfenoberfläche auch im genannten Potentialbereich stabilisiert werden, weshalb in Gegenwart von Dämpfern positive Maxima auch vor dem Nullpotential abbrechen oder ganz unterdrückt sein können.

E. Das Anspringen des Maximums.

Das Anspringen eines Maximums bei „Rückwärtspolarographieren“ erfolgt im Moment des Abreißens eines Tropfens und soll uns hier nicht weiter beschäftigen. Legt man an einen bereits wachsenden Tropfen plötzlich eine geeignete Spannung an, so springt ein Maximum an, wobei die Stromstärke zunächst sehr groß ist — wegen des Depolarisatorvorrates an der Elektrodenoberfläche — um dann mit $t^{-1/2}$ abzuklingen. Doch wollen wir uns hier mit dem Anspringen des Maximums aus dem Diffusionszustand befassen.

Von BRDIČKA (1936) ist folgende Beobachtung beschrieben worden: Schaltet man in den Tropfkathodenstromkreis einen hohen Widerstand von z. B. 10000 Ohm ein, so erfolgt der Abbruch eines Maximums nicht plötzlich, sondern allmählich, wie Abb. 30 zeigt¹. Die von BRDIČKA durchgeführte Untersuchung der Stromstärke-Zeit-Kurven der Einzeltropfen ergab folgendes: Bei Potentialen, die dem abfallenden Ast der Kurven 5 und 6 der Abb. 30 entsprechen, beginnt jeder Tropfen mit einem Stromstärkeanstieg, wie er einem Diffusionsstrom zukommt; dann aber erfolgt ein plötzliches Anspringen des

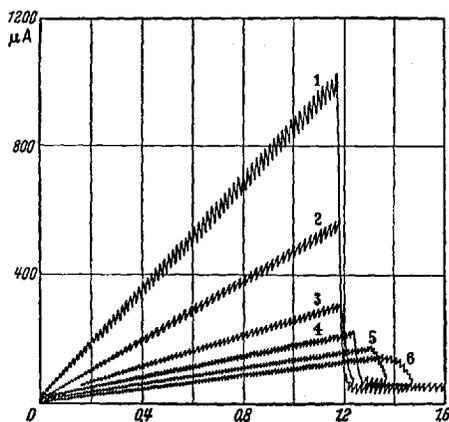


Abb. 30. Quecksilbermaximum bei verschiedenem Zusatz-Widerstand. Nach LINGANE (1940).

(Nachgezeichnet.)

Kurve 1 bis 6: Null, 1000, 3000, 5000, 7000 bzw. 9000 Ohm. Innerer Widerstand (zeitlicher Mittelwert): 1200 Ohm. Lösung: 0,05 m-Hg₂(NO₃)₂—0,005 n-HNO₃.

Maximums, wie dies Abb. 31 zeigt. HEYROVSKY hat mit Hilfe einer Braunschen Röhre festgestellt, daß dieses Anspringen in 10^{-4} sec erfolgt.

Zweifellos kann die Maximaströmung nicht so schnell anlaufen. Wir werden sehen, daß hierfür etwa die hundertfache Zeit erforderlich ist. Dennoch ist eine Deutung der Erscheinung möglich. Zunächst — vor dem Anspringen — nimmt die



Abb. 31. Anspringen eines Maximums während des Tropfenwachstums bei großem äußerem Widerstand.

Nach BRDIČKA (1936).

¹ Diese Abbildung ist einer Arbeit von LINGANE (1940) entnommen. Die anderen Polarogramme in dieser Arbeit von LINGANE zeigen wahrscheinlich keine reinen Maxima erster Art, da die Leitsalzkonzentrationen (0,1 n) etwas hoch sind.

Diffusionsstromstärke i_d in normaler Weise mit i^2 zu. Da der Widerstand des Stromkreises wegen des hohen Zusatzwiderstandes praktisch konstant ist, so nimmt auch der Spannungsabfall $i \cdot W$ im selben Maße zu¹, und das Tropfkathodenpotential muß entsprechend *positiver* werden². Es ergibt sich nun, daß das Anspringen des Maximums in dem Moment erfolgt, in dem E_K positiver als das elektrokapillare Nullpotential wird. Dies steht im Einklang mit dem autokatalytischen Charakter der positiven Maxima, der Instabilität des Diffusionszustandes bei Potentialen, die positiver als das Nullpotential sind. Ausgelöst wird das Anspringen durch den Spüleffekt. Dieser bewirkt am Tropfenscheitel eine dauernde Dehnung der Grenzfläche (s. Abb. 11) und damit ein Heranführen von frischer Depolarisatorlösung, genauer: eine Vergrößerung des Konzentrationsgradienten. Hierdurch wird aber E_K am Scheitel positiver, was „links vom Nullpotential“ eine Herabsetzung der Grenzflächenspannung ergibt und eine verstärkte Dehnung am Scheitel, verstärkte Heranführung von Depolarisator usw., so daß es schließlich zu einem tangentialen Überströmen der Tropfenoberfläche vom Scheitel aus mit frischer Lösung kommt. Beim Versuch von BRDIČKA bestand diese aus $0,01 \text{ nHgNO}_3 - 0,005 \text{ nHNO}_3$. Es kommt daher zur vollständigen Depolarisation des Tropfens: $E_K = +0,45 \text{ V}$ (gegen Kalomelnormalelektrode). Das Maximum ist angesprungen. Im Einklang mit der Beobachtung verläuft aber die Strömung bei diesem positiven Maximum vom Scheitel zum Halse. Es ist also ein invertiertes positives Maximum entstanden. Sehr bald schlägt dieses aber zum normalen um, denn die Abschirmwirkung der Kapillare positiviert den Tropfenhals und erzeugt eine Tangentialkraft in Richtung zum Scheitel, die bald die Oberhand gewinnt.

Zu deuten bleibt noch die große Geschwindigkeit des Anspringens des Maximums (10^{-4} sec). Wenn der Tropfenscheitel frische Lösung an sich reißt ($E_K = +0,45 \text{ V}$, $\gamma = 250 \text{ dyn/cm}$), die übrige Tropfenoberfläche aber noch das Nullpotential hat ($E_K = -0,5 \text{ V}$, $\gamma = 410 \text{ dyn/cm}$), so können sehr große Grenzflächenspannungsdifferenzen auftreten, und die tangential auf die Grenzfläche wirkende Kraft kann die Größenordnung von $K_{tg} = 1000 \text{ dyn/cm}^2$ erreichen. Trotzdem wird, wie eine Überschlagsrechnung zeigt, das volle Überfluten der ganzen Tropfenoberfläche mit frischer Lösung etwa 10^{-3} sec in Anspruch nehmen. Das volle Überfluten ist jedoch nicht erforderlich. Verlangt wird ja lediglich, daß die vor dem Anspringen diffusionsbegrenzte Stromstärke (von $50 \mu\text{A}$) in die dem Ohmschen Gesetz entsprechende übergehen kann. Dies sind bei $1,5 \text{ V}$ anliegender Spannung und 10000 Ohm Widerstand $150 \mu\text{A}$ ³. Hierzu genügt es aber, wenn die Diffusionsschicht auch nur an einem kleinen Bruchteil der Tropfenoberfläche durchbrochen ist. Dazu muß allerdings das Kondensatorpotential des Tropfens in Einklang mit der vollen Hg-Ionen-Konzentration an der Tropfenoberfläche gebracht werden. Dies kann nur durch

¹ Ohne zusätzlichen Widerstand, d. h. wenn ein solcher nur im Elektrolyten um den Tropfen vorhanden ist, nimmt W mit wachsendem Tropfen aus geometrischen Gründen ab, und zwar stärker als i_d zunimmt, so daß $i_d \cdot W$ absinkt und E_K mit wachsendem Tropfen negativer wird.

² BRDIČKA meint, daß diese Positivierung bis zu vollständigen Depolarisation führt. Es läßt sich jedoch berechnen, daß dies erst in Stunden erreicht würde (wenn der Tropfen nicht abfiele). Die Positivierung bis zum Nullpotential kann dagegen in einer der Beobachtung entsprechenden Zeit erfolgen.

³ Aus der Tatsache, daß i von 50 auf $150 \mu\text{A}$ springt, $i \cdot W$ also um $100 \cdot 10^{-6} \text{ Amp. mal } 10000 \text{ Ohm} = 1 \text{ Volt}$ springt, folgt, daß tatsächlich E_K um etwa 1 Volt , d. h. von $-0,5 \text{ V}$ bis zur vollkommenen Depolarisation ($+0,45 \text{ V}$) springt.

Abscheidung von Hg-Ionen geschehen. Um E_K vom Nullpotential bis $+0,45$ V umzuladen, sind pro Quadratcentimeter etwa $4 \cdot 10^{-6}$ Coul = $4 \cdot 10^{-10}$ Äquivalente Hg-Ionen notwendig. Da die ganze Tropfenoberfläche umgeladen werden muß (nicht nur der Scheitel), und die Tropfenoberfläche etwa $0,01$ cm² beträgt, sind $4 \cdot 10^{-12}$ Äquivalente Hg-Ionen, die in $4 \cdot 10^{-7}$ cm³ der $0,01$ n-Lösung enthalten sind, in 10^{-4} sec zur Abscheidung zu bringen. Diese $4 \cdot 10^{-7}$ cm³ Lösung müssen also in 10^{-4} sec durch die Ausdehnung der Scheiteloberfläche so nah an die Oberfläche herangebracht werden, daß eine Abscheidung in 10^{-4} sec möglich ist. Dazu müssen alle Teile dieser Lösungsmenge näher als 5000 \AA heran, denn die Wurzel des mittleren Verschiebungsquadrates in 10^{-4} sec beträgt für die Hg-Ionen $5000 \text{ \AA} = 5 \cdot 10^{-5}$ cm (s. S. 255). Die Lösungsmenge müßte daher laminar auf eine Oberfläche von $4 \cdot 10^{-7}/5 \cdot 10^{-5} = 0,8 \cdot 10^{-2}$ cm², d. h. über die ganze Tropfenoberfläche ausgebreitet sein. Dies ist aber, wie wir gesehen haben in 10^{-4} sec noch nicht erreicht. Es ist daher anzunehmen, daß die sehr heftige Bewegung des Auseinanderreißen der Scheiteloberfläche eine Turbulenz der Strömung hervorruft, durch die etwa 10mal mehr Lösung in genügende Nähe der Oberfläche gebracht wird, als durch laminare Strömung der Fall wäre. — Wir nehmen also an, daß die ganze zur Umladung der Helmholtz-Doppelschicht erforderliche Hg-Ionen-Menge sich am Scheitel abscheidet, und daß die positiven Ladungen der metallischen Seite der Doppelschicht sich durch elektrische Leitung über die ganze Oberfläche verbreiten. Dadurch kommt die Depolarisation des ganzen Tropfens schneller zustande, als dies durch eine tangential Überflutung der ganzen Oberfläche möglich ist. Die noch nicht überflutete Oberfläche wird nun beginnen, Hg-Ionen in Lösung zu schicken, um $^{\circ}$ C dem neuen Kondensatorpotential anzugleichen. Am Scheitel muß noch zusätzlich ein Ersatz für diese in Lösung gehenden Hg-Ionen nachgeliefert werden. Aber die Depolarisation ist schon erreicht, bevor die ganze Diffusionslücke aufgefüllt ist.

F. Quantitative Abschätzungen.

Die Potentialdifferenz ΔE_K zwischen Tropfenhals und -scheitel kann nur ein Bruchteil des gesamten Potentialabfalles $i \cdot W$ in der Elektrolytlösung sein. Und zwar nur ein kleiner Bruchteil, da ja die Maximaströmung ausgleichend wirkt. Unter mittleren Bedingungen ist $i \cdot W$ von der Größenordnung 10 mV. Es wird dann ΔE_K von der Größenordnung $\Delta E_K = 1$ mV sein. Dem entspräche eine am Halse um $n \cdot 4\%$ höhere Depolarisatorkonzentration $^{\circ}$ C als am Scheitel (bei zweiwertigem Depolarisator also um 8%). Wir werden sehen, daß auch bei starken Maxima ΔE_K nicht größer als etwa 5 mV ist.

Die Grenzflächenspannungsdifferenz $\Delta \gamma$ ist nach der Elektrokapillarkurve vom Kathodenpotential E_K abhängig. Für $\Delta E_K = 1$ mV ergeben sich für $\Delta \gamma$ die Angaben der zweiten Zeile der nachfolgenden Tabelle.

E_K (geg. n-Kalomelel.)	+ 0,5 (Hg-Max.)	0,0 (Cu-Max.)	- 0,5 (Cd)	-1,0 (Zn-Max.)
für $\Delta E_K = 1$ mV				
$\Delta \gamma$ in dyn/cm .	-0,5	-0,2	0,0	+0,1
K_{tg} in dyn/cm ² .	-5	-2	0	+1
u_0 in cm/sec .	-5	-2	0	+1

Die *Tangentialkraft* K_{tg} , die auf die Flächeneinheit der Grenzfläche wirkt, ist durch $d\gamma/dy$, d. h. durch den Gradienten von γ längs dem Tropfenmeridian gegeben. Bei gleichmäßigem Abfall von γ längs einem Meridian von 0,1 cm Länge wird $K_{tg} = 10 \cdot \Delta\gamma$.

Bei einem sehr starken positiven Maximum (Hg-Maximum) haben wir mit O. MÄDRICH die tragende Kraft des Rückstoßes der abgeschleuderten Strömung auf den Tropfen (s. S. 249/50) zu 1 Millipond = 1 dyn bestimmt. Da die Tropfenoberfläche 0,04 cm² betrug, ergibt sich hier der hohe Wert $K_{tg} = 25$ dyn/cm² und $\Delta\gamma = 2,4$ dyn/cm. Trotzdem ist ΔE_K nur 5 mV und $^{\circ}C_{Hols}/^{\circ}C_{Sch} = 1,5$.

Bei dem im vorigen Kapitel besprochenen Anspringen des Hg-Maximums nehmen wir sehr viel größere Kräfte an:

$K_{tg} = 1000$ dyn/cm², $\Delta\gamma = 100$ dyn/cm und $\Delta E_K =$ fast 1 Volt. Aber dieser Zustand dauert nur 10^{-3} sec.

Die *Geschwindigkeit* u_0 , die die Grenzfläche unter der Einwirkung der Tangentialkraft im stationären Zustand annehmen wird, ist vor allem durch die Bremsung auf der Hg-Seite begrenzt, denn im engen Raum des Tropfens muß ja auch die Gegenströmung erfolgen. Schätzen wir, daß

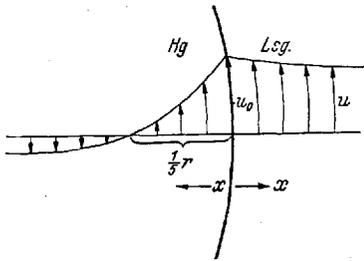


Abb. 32. Die Geschwindigkeitsverteilung im und am Tropfen im stationären Zustand.

in einer Tiefe von $1/5$ des Tropfenradius r (s. Abb. 32), d. h. in etwa $x = 0,01$ cm Entfernung von der Tropfenoberfläche die Strömung bereits abgebremst ist, so gilt

$$u_0 = \frac{K_{tg} \cdot x}{\eta}.$$

Mit der Viskosität $\eta = 0,01$ Poise wird also u_0 (in cm/sec) = K_{tg} (in dyn/cm²). In Übereinstimmung mit der Erfahrung ergibt sich also u_0 zu 1 bis 5 (bis 25) cm/sec.

Der Gradient du/dx ergibt sich daher mit z. B. $u_0 = 10$ cm/sec auf der Quecksilberseite zu $1000 \frac{\text{cm/sec}}{\text{cm}}$. Auf der Lösungsseite wird der für den Unterströmungseffekt maßgebende Gradient du/dx etwa 10mal kleiner sein.

Für das *Anlaufen der Strömung* einer Flüssigkeit unter Einwirkung einer Tangentialkraft von K_{tg} dyn/cm² der unbegrenzten Oberfläche haben wir folgendes Differentialgleichungs-System abgeleitet (η ist die Viskosität und ρ die Dichte der Flüssigkeit):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_x = \frac{\eta}{\rho} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)_t$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{K_{tg}}{\eta}$$

mit $u = 0$ für $t = 0$ und alle x

und $u = 0$ für $x = \infty$ und alle t ,

für $x = 0$ und $t > 0$.

Hiermit läßt sich das Anlaufen der Strömung des Quecksilbers einschließlich der Grenzfläche gegen das Wasser einigermaßen genau beschreiben, da die Trägheit (Dichte) des Wassers gegenüber der des Quecksilbers vernachlässigt werden kann. Diesen Fehler zu beseitigen erübrigt sich, so lange die Begrenzung und Krümmung der Grenzfläche unberücksichtigt bleiben.

Die Lösung der Differentialgleichung, die ich Herrn SCHLÖGL (Göttingen) verdanke, lautet

$$u = \frac{K_{tg}}{\eta} \left\{ x \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{\eta t/e}}} e^{-q^2} \cdot dq \right) - 2 \sqrt{\frac{\eta t}{\pi \varrho}} \cdot e^{-\frac{x^2 \varrho}{4 \eta t}} \right\}$$

Für die Geschwindigkeit der Grenzfläche (für $x = 0$) ergibt sich (so lange noch keine seitliche Behinderung der Strömung eintritt) nach Einsetzen von $\varrho = 13,6$ und $\eta = 0,01$

$$u_0 = 3 K_{tg} \sqrt{t}.$$

Abb. 33 zeigt die Geschwindigkeitsverteilung in der Nähe der Grenzfläche 10^{-4} und 10^{-3} Sekunden nach Einsetzen einer Kraft von $K_{tg} = 1 \text{ dyn/cm}^2$. Der Verlauf der Kurve auf der Lösungsseite ist hierbei geschätzt, da er durch den obigen Ansatz nicht erfaßt wird.

Der für den Unterströmungseffekt maßgebende Gradient $(du/dx)_{x=0}$ ist zeitunabhängig. Nur die Tiefe, bis zu der er sich annähernd linear in die Lösung erstreckt, wird mit der Zeit zunehmen. Die Maxima-Stromstärke kann daher sehr viel schneller anlaufen als die Maxima-Strömung.

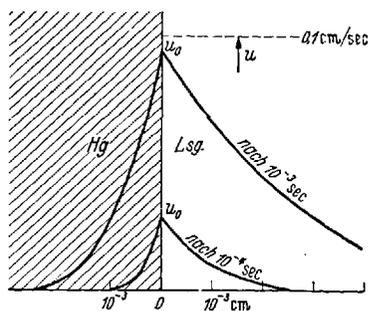


Abb. 33. Geschwindigkeitsverteilung an der Grenzschicht 10^{-4} und 10^{-3} Sekunden nach Anlaufen eines Maximums unter Wirkung einer Tangentialkraft $K_{tg} = 1 \text{ dyn/cm}^2$.

Die Deformation des Quecksilbertropfens durch die Strömung ist außerordentlich gering. Selbst wenn die „innere Rotation“ (Abb. 7) des Quecksilbers sehr heftig ist, wenn z. B. bei $u_0 = 10 \text{ cm/sec}$ die Grenzfläche den Weg von Pol zu Pol ($0,1 \text{ cm}$) in $1/100 \text{ sec}$ zurücklegt, ist die hierdurch bedingte eiförmige Deformation des Tropfens 10mal kleiner als die Verlängerung des hängenden Tropfens durch sein eigenes Gewicht. Die Deformation durch die Strömung ist also mit dem Auge nicht beobachtbar.

Der Impuls $(K \cdot t)$ des am Scheitel (bei einem positiven Maximum) zur Umkehr nach oben gezwungenen Quecksilbers ist gleich der Bewegungsgröße $(m \cdot u)$. Die den Scheitel aufwölbende Kraft ist also $K = mu/t$. Für m können wir etwa die halbe Masse des ganzen Tropfens einsetzen: $m = 13,6 \cdot \frac{2}{3} \pi r^3$. Dies ist die bis zur Tiefe $1/5 r$ bewegte Hg-Masse (s. Abb. 32). Diese hat die mittlere Geschwindigkeit $1/2 u_0$. Die Zeit t ist gleich der Meridianlänge dividiert durch $1/2 u_0$. Also ist $K = \frac{1}{8} \cdot 13,6 \cdot r^2 \cdot u_0^2$. Ziehen wir zum Vergleich die Wirkung der Gravitationskraft $K_g = 13,6 \cdot 981 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3$ heran, so ergibt sich $K/K_g = 4 \cdot 10^{-5} u_0^2/r = 0,08$, wenn wir $u_0 = 10 \text{ cm/sec}$ und $r = 0,05 \text{ cm}$ setzen. Die aufwölbende Kraft der Strömung am Scheitel beträgt also hier 8% der Gravitationskraft. Eine gleich große aufwölbende Kraft ist am oberen Tropfenpol

durch die summierte Wirkung der (schwachen) Rückströmung und der Ausdehnungskraft der Kondensatorladungen vorhanden. Schließlich tritt die gleiche Kraft infolge der mitbewegten Lösung auch noch als „Tragkraft“ auf.

G. Ungelöste Probleme.

Durch das Zusammenwirken von Stromdichte- und Potentialdifferenzen, von Spülfekt und Adsorptionseffekten, mitunter auch von Ausfällungen an der Elektrodenoberfläche¹ können komplizierte Strömungsbilder und polarographische Kurven entstehen, deren Deutung oft schwierig ist. Wir haben uns hier bemüht, die Grundphänomene herauszuschälen.

Es sei aber noch auf folgende ungeklärte Frage hingewiesen: Warum geben manche Depolarisatoren auch bei sorgfältigem Ausschluß von Dämpfern kein Maximum? In vielen Fällen wird dies darauf beruhen, daß der Depolarisator oder sein Reduktionsprodukt selbst grenzflächenaktiv sind und als Dämpfer wirken. In manchen Fällen, wie z. B. den folgenden, kommt dies aber nicht in Frage. Die erste Sauerstoff-Reduktionsstufe gibt ein sehr starkes Maximum, die zweite Stufe aber, die der Reduktion $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ entspricht, gibt kein Maximum. Bei der Cu^{2+} -Doppelstufe in ammoniakalischer oder chloridhaltiger Lösung dagegen hat nur die zweite Stufe ein Maximum.

Umgekehrt gibt es Depolarisatoren wie das Ca^{2+} -Ion, dessen Maximum auch durch Dämpfer nicht zu unterdrücken ist.

Hinzuweisen ist auch noch darauf, daß die Rolle der Leitsalzionen nicht restlos geklärt ist. Nach unserer Theorie spielen die nicht reduzierbaren Ionen beim Abbruch der Maxima eine entscheidende Rolle. Sind sie aber vielleicht auch für die Entstehung der Maxima verantwortlich? Dies experimentell zu entscheiden ist nicht leicht, da die Ionen des Wassers ja nicht zu vermeiden sind. Die H-Ionen-Stufe selbst zeigt bei völliger Abwesenheit von Leitsalz (Quarzgefäß) kein Maximum.

Literatur.

- ADAM, N. K.: The Physics and Chemistry of Surfaces. 3. Aufl., London 1941, S. 344.
- ANTWEILER, H. J.: Methoden zur Beobachtung der Diffusionsschicht bei der elektrolytischen Abscheidung. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 719 (1938¹).
- Strömungen des Elektrolyten bei der Reduktion an der Quecksilbertropf-elektrode. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 831, 888 (1938²).
- Elektrolytströmungen an Kathoden. I. Quecksilber- und Gallium-Tropf-kathoden. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 663 (1938³) (kurzes Vortragsreferat).
- Angew. Chem. **61**, 300 (1949) (kurzes Vortragsreferat).
- Tagungsbericht. Kongreß Mailand 1950.
- BRDIČKA, R.: The Influence of Circuit Resistance on Maxima of Current-voltage Curves. Coll. Czech. Chem. Commun. **8**, 419 (1936).

¹ Depolarisatoren, die schwerlösliche Hydroxyde bilden (z. B. Ni^{2+}) geben in neutraler ungepufferter Lösung, wenn diese Sauerstoff enthält, kein Maximum. Dies beruht, wie KRJUKOWA (1939) festgestellt hat, darauf, daß die O_2 -Reduktion OH^- -Ionen liefert, die $\text{Ni}(\text{OH})_2$ an der Elektrodenoberfläche ausfällen. Der Tropfen umgibt sich mit einer Hydroxydhülle, die die Strömung unterbindet, dabei wächst der Tropfen, von dieser Hülle getragen, bis zu einem Mehrfachen seines normalen Gewichtes an.

- BRUNS, B.; A. FRUMKIN, L. VANYUKOVA, and S. ZOLOTAREVSKAJA: Maxima in Current-voltage Curves. *Acta physicochim. URSS* **9**, 359 (1938).
- , A. FRUMKIN, S. JOFA, L. WANJUKOWA, and S. SOLOTAREWSKAJA: Über die Abhängigkeit der Maxima der Stromkurve von der Spannung (russ.). *Shurnal fis. Chim. (russ.)* **13**, 786 (1939).
- BUCKLEY, F., and J. K. TAYLOR: Application of the Ilkovič Equation to Quantitative Polarography. *J. Research Nat. Bur. Standards* **34**, 97 (1945).
- CHRISTIANSEN, C.: Kapillarelektische Bewegungen. *Ann. Physik* **11**, 1072 (1903).
- FRUMKIN, A.: Die Elektrokapillarkurve. *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **7**, 235 (1928).
- , und B. BRUNS. Über Maxima der Polarisationskurven von Quecksilberkathoden (deutsch). *Acta physicochim. URSS* **1**, 232 (1934).
- , und W. LEWITSCH: Die Bewegung fester und flüssiger metallischer Teilchen in Elektrolytlösungen (russ.).
 Teil I: Die Bewegung im elektrischen Felde. *Shurnal fis. Chim. (russ.)* **19**, 573 (1945).
 Teil II: Ströme fallender Tropfen. *Dasselbst* **21**, 953 (1947).
 Teil III: Allgemeine Theorie. *Dasselbst* **21**, 689 (1947).
 Teil IV: Maxima der Stromspannungskurve der Tropfelektrode. *Dasselbst* **21**, 1335 (1947).
- — Über den Einfluß oberflächenaktiver Stoffe auf die Bewegung an der Grenze von Flüssigkeiten (russ.). *Shurnal fis. Chim. (russ.)* **21**, 1183 (1947).
- HANS, W.: Untersuchungen polarographischer Maxima. *Dissert. Bonn* 1948.
- , und M. v. STACKELBERG: Untersuchungen polarographischer Maxima. 1. Mitt.: Das Tellurit-Maximum. 2. Mitt.: Untersuchung der Wasserwelle. *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **54**, 62 (1950).
- HEYROVSKÝ, J.: Polarographie. In W. BÖTTGER: *Physikalische Methoden der analytischen Chemie II*. Leipzig 1936.
- Polarographie. Wien 1941.
- , und E. VASCAUTZANU: Disappearance of Adsorption Currents at the Electrocapillary Zero Potential. *Coll. Czech. Chem. Commun.* **3**, 418 (1931).
- ILKOVIČ, D.: The Cause of Maxima on Current-Voltage Curves. *Coll. Czech. Chem. Commun.* **8**, 13 (1936).
- KOLTHOFF, I. M., and E. F. ORLEMANN: Elimination of the Water Wave in Polarographic Work at Relatively High Indifferent Electrolyt. Concentrations. *Industr. eng. Chem., Analyt. Ed.* **14**, 321 (1942).
- KRJUKOWA, T. A., and B. N. KABANOW: Entstehung und Abbruch einer Elektrolytbewegung an der Quecksilbertropfkathode (russ.). *Shurnal fis. Chim.* **13** 1454 (1939).
- Die Ursachen der Änderung der polarographischen Stufenhöhen von Kationen in Abhängigkeit von der Konzentration des indifferenten Elektrolyten (russ.). *Sawodsakja Laboratorija* **9**, 699 (1940).
- , und B. N. KABANOW: Über die Bewegung der Lösung an der Tropfkathode. II. Die Geschwindigkeit der Lösungsbewegung und die Erhöhung der Stromstärke der polarographischen Stromspannungskurven (russ.). *Shurnal fis. Chim.* **15**, 475 (1941).
- III. Die Bewegung in konzentrierten Lösungen von Fremdsalzen und die Entstehung falscher Stufen auf polarographischen Kurven (russ.). *Shurnal obschtschei Chim.* **15**, 294 (1945).
- Einfluß der Adsorption grenzflächenaktiver Substanzen auf die Tropfenbewegung durch Quecksilberzufluß an der Tropfelektrode (russ.). *Shurnal fis. Chim.* **20**, 1179 (1946). — Influence of Adsorption on the Surface motion of Dropping Mercury (engl.). *Acta physicochim. USRS* **22**, 381 (1947¹).

- KRJUKOWA, T. A., und B. N. KABONOW: Polarographische Maxima erster und zweiter Art (russ.). *Shurnal fis. Chim.* **21**, 365 (1947²).
- Die polarographischen Maxima zweiter Art und die Möglichkeiten ihrer Anwendung in der analytischen Chemie (russ.). *Sawodskaja Laboratorija* **14**, 511, 639 (1948). (Ein englisches Referat dieser beiden Arbeiten: G. S. SMITH: *Chemistry and Industry* **1949**, 619).
- Lange, E. und Mitarbeiter:
- FALK, G., und E. LANGE: Über den Widerstand und die Kapazität an den Grenzflächen elektrochemischer Elektroden. *Z. Naturforsch.* **1**, 338 (1946).
- NAGEL, K.: Zur elektrochemischen Aktivierungspolarisation. *Z. Naturforsch.* **1**, 433 (1946).
- LANGE, E., und K. NAGEL: Überlagerung von Aktivierungs- und Konzentrationspolarisation. *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **53**, 21 (1949).
- FALK, G., und E. LANGE: Über die Widerstandspolarisation. *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **54**, 132 (1950).
- LINGANE, J. J.: Influence of External Resistance in the Cell Circuit on the Maxima in Polarographic Current-Voltage Curves. *J. Amer. chem. Soc.* **62**, 1665 (1940).
- , and B. A. LOVERIDGE: Fundamental Studies with the Dropping Mercury Electrode. IV. Empirical Modification of the Ilkovic Equation. *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 395 (1946).
- ORLEMANN, E. F., and I. M. KOLTHOFF: The Anomalous Electroreduction of Water at the Dropping Mercury Electrode in Relatively Concentrated Salt Solutions. *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 833 (1942).
- RODERBURG, G.: Untersuchungen über elektrochemische Vorgänge an der rotierenden Platinelektrode. Dissert. Bonn 1942.
- SEIDEL, W.: Studien mit dem Polarographen. *Angew. Chem.* **48** 463 (1935) (Vortragsreferat).
- v. STACKELBERG, M.: Die wissenschaftlichen Grundlagen der Polarographie. *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **45**, 466 (1939).
- Polarographische Arbeitsmethoden. Berlin 1950¹. de Gruyter.
- Zur Theorie der polarographischen Maxima. Der „Austauscheffekt“. *Naturwiss.* **37**, 68 (1950²).
- , H. J. ANTWEILER und L. KIESELBACH: Strömungserscheinungen an Quecksilberkathoden. *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **44**, 663 (1938).
- STREHLOW, H., und M. v. STACKELBERG: Zur Theorie der polarographischen Kurve. *Z. Elektrochem.* **54**, 51 (1950).

(Abgeschlossen im Oktober 1950.)

Professor Dr. M. v. STACKELBERG, Bonn, Meckenheimer Allee 168,

Neuere Untersuchungen über Metallhydroxyde und -Oxyhydrate.

Von

OSKAR GLEMSER.

Mit 8 Textabbildungen.

Inhaltsübersicht.

	Seite
Einleitung	273
I. Neue Strukturen von Metallhydroxyden	278
II. Hydroxyde mit Einfach- und Doppelschichtengitter	283
III. Oxydaquate	301
Literatur	305

Einleitung.

Den Systemen Metalloxyd-Wasser, den Metallhydroxyden und -Oxyhydraten sind in der Vergangenheit bis in die neueste Zeit hinein zahlreiche Untersuchungen gewidmet worden. Dies hat seinen Grund u. a. darin, daß die Systeme für die Herstellung vieler Adsorbentien und Katalysatoren praktische Bedeutung haben und Einzelkenntnisse über Metallhydroxyde und -Oxyhydrate für die Aufklärung katalytischer Reaktionen notwendig sind. Nachdem 1935 WEISER (104) in seiner Monographie „The hydrous oxides and hydroxides“ die vielen Arbeiten unter Berücksichtigung der kolloidchemischen Seite, in Sonderheit der Sole, zusammengefaßt hatte, gaben 1937 FRICKE und HÜTTIG (44) in ihrem Buche über „Hydroxyde und Oxyhydrate“ eine praktisch erschöpfende Beschreibung dieses Gebiets. Seither wurden weitere wesentliche Fortschritte erzielt; viele neue Verbindungen wurden entdeckt und neue Kenntnisse der Eigenschaften dieser und schon bekannter Verbindungen gewonnen. Hierzu haben hauptsächlich die in steigendem Maße zur Anwendung kommenden physikalischen Arbeitsmethoden beigetragen, die eine immer bessere Charakterisierung von Metallhydroxyden und -Oxyhydraten erlauben.

Sehr viele Untersuchungen haben ausgesprochen chemischen oder kolloidchemischen Charakter. Sie beziehen sich in erster Linie auf die *Entstehung* von Metallhydroxyden und -Oxyhydraten und auf die *Abhängigkeit* der Eigenschaften solcher Verbindungen von den Reaktionsbedingungen. Bei der Beschreibung der *fertig gebildeten* Verbindungen müssen in vielen Fällen die folgenden grundsätzlichen Fragen auf-

geworfen werden: Sind die Reaktionsprodukte amorph oder krystallin? Wieviel Mole des analytisch bestimmbareren Wassers sind an ein Mol Metalloxyd gebunden? Welcher Art ist die Bindung des Wassers?

1. Amorph oder krystallin? Diese Frage wird durch eine Debye-Scherrer-Aufnahme entschieden; erscheint das Präparat im Röntgenogramm amorph, so bezeichnet man es neuerdings als röntgenamorph¹. Röntgenamorph ist aber nicht gleichzusetzen mit dem Vorliegen einer nichtdefinierten Verbindung, wie schon früher beim Chrom (III)-hydroxyd und neuerdings von GLEMSER und Mitarbeitern² beim Kobalt (III)-hydroxyd nachgewiesen wurde. An Stelle der Röntgenstrahlen können auch Elektronenstrahlen verwendet werden; sie haben eine geringere Eindringtiefe als jene. Zweckmäßig ist es, neben dem Elektronenbeugungsdiagramm zusätzlich das elektronenmikroskopische Bild aufzunehmen, um Gestalt und Größe der Teilchen im *Präparat* festzustellen. Die Teilchengröße kann auch aus der sogenannten Halbwertsbreite der Röntgenreflexe bei Debye-Scherrer-Aufnahmen ermittelt werden (46); man gewinnt auf diese Weise die Primärteilchengröße, die mit der im Elektronenmikroskop erhaltenen Teilchengröße verglichen werden kann. Beide Größen brauchen nicht gleich zu sein, wie FRICKE und WEITBRECHT (49) bei α -FeOOH und γ -FeOOH beobachteten, wo die elektronenmikroskopisch gemessenen Teilchen größer, also Sekundärteilchen, d. h. keine Einkristalle waren³. Interessant ist auch ein Vergleich der röntgenographisch und elektronenmikroskopisch bestimmten Teilchenform, worauf später (S. 290) eingegangen wird.

In den vergangenen fünfzehn Jahren sind eine Reihe von Metallhydroxyden gefunden worden, die ihrer Struktur nach einen Übergang zwischen dem amorphen und krystallinen Zustand bilden; sie sind nachstehend unter „Hydroxyde mit Einfach- und Doppelschichtengitter“ aufgeführt. Dabei sind auch die bei diesen Hydroxyden in Erscheinung tretenden Gitterstörungen berücksichtigt, mit denen frisch gefällte, junge Präparate oft behaftet sind⁴.

2. Wieviel Mole des analytisch bestimmten Wassers sind an ein Mol Metalloxyd gebunden? Diese Frage wird durch einen isobaren (3) (65) oder isothermen Abbau (114) beantwortet, der bei definierten Verbindungen eine treppenartige Kurve ergibt. Die anzuwendenden Methoden

¹ Ausführliche Darlegung über Begriff und Untersuchung des amorphen Zustandes bei R. FRICKE (46).

² O. GLEMSER u. Mitarbeiter, nicht veröffentlicht.

³ Röntgenographisch ermittelte Primärteilchengröße von γ -FeOOH in der a-, b-, c-Richtung: 109, 69, 96 Å; elektronenmikr. gemessene Dimensionen der betrachteten Nadelchen: Länge 1160—3100 Å, Breite 39—154 Å. Die Größe der Mosaikblöckchen der Realkristalle, die seither zu 10^3 — 10^5 Å angenommen wurde, wird also hier wesentlich unterschritten.

⁴ Vgl. die Zusammenfassung über Gitterstörungen bei R. FRICKE (46).

sind eingehend und kritisch von FRICKE und HÜTTIG (44) geschildert worden. Es sei hervorgehoben, daß bei kontinuierlichem Verlauf der Abbaukurve nicht nur osmotisch oder kapillar gebundenes Wasser, sondern trotzdem eine definierte Hydratstufe vorliegen kann (40). Beispielsweise wird bei gegenseitiger Löslichkeit des Ausgangsmaterials und des Abbauprodukts die treppenartige Form der Kurve nicht entstehen, ebensowenig wenn eine kontinuierliche Reihe verschieden weit gealterter Hydroxyde nebeneinander oder in fester Lösung vorliegt, oder wenn eine fortlaufende Alterung während des Abbaus stattfindet u. a. m.

Den häufig benutzten „Extraktionsverfahren“ liegt der Gedanke zugrunde, durch möglichst schonende Entwässerung das nicht konstitutiv gebundene Wasser zu entfernen. WILLSTÄTTER und Mitarbeiter (111) verwendeten Aceton, BILTZ und RAHLFS (7) flüssiges Ammoniak. Ein Erfolg ist aber nur dann denkbar, wenn ein Energiesprung von chemisch gebundenem zu adsorptiv und kapillar festgehaltenem Wasser besteht. Dies entfällt bei Übergängen zwischen den einzelnen Bindungsarten. Ist beispielsweise ein Produkt mit Aceton getrocknet worden, dann kann die Frage, ob der Rückstand nur chemisch gebundenes Wasser enthält, noch nicht als endgültig beantwortet gelten; die Methoden zum Nachweis des Konstitutionswassers sind also in diesem Falle die gleichen, wie bei den auf andere Weise getrockneten Präparaten. Hierher gehört auch das „Exluanverfahren“ von EBERT (17), bei dem Dioxan als Entwässerungsmittel dient. Man bestimmt dabei nicht den restlichen Wassergehalt des behandelten Präparats, sondern mißt dielektrisch die Wasseraufnahme des Dioxans. Wie WILLSTÄTTER und Mitarbeiter, so glaubt auch BÜLL (11), mit Dioxan das Konstitutionswasser unversehrt zu lassen.

Ein anderer Weg, nämlich das bewegliche Wasser im Präparat selbst experimentell zu erfassen, ist von GLEMSER (54), (55) mit einer dielektrischen Methode beschrieben worden. Die zu prüfenden Präparate werden in einem Kondensator in Paraffinöl suspendiert; die Dielektrizitätskonstante der Suspension wird in Abhängigkeit von der Temperatur von +20 bis etwa -50° C gemessen. Ist bewegliches Wasser vorhanden, erhält man Kurven, die mit abnehmender Temperatur ein Absinken der Dielektrizitätskonstante zeigen, weil das Wasser in den Kapillaren allmählich ausgefroren wird und die Dielektrizitätskonstante des Wassers bei 20° 80,3, die des Eises 3,2 beträgt. Krystallwasserhaltige Stoffe wie Kupfersulfat oder Kaliumalaun geben dagegen eine dem Kondensatorgang (ohne Präparat, nur mit Paraffinöl gemessen) parallele Kurve, siehe Abb. 1. Bei wasserhaltigen Titandioxydniederschlägen (die nach der auf S. 278 erklärten Nomenklatur als Titandioxydaquate bezeichnet werden müssen) resultieren stark abfallende Kurven, die auf viel bewegliches Wasser hinweisen, vgl. Abb. 1.

Die dielektrische Methode hat den Vorzug, die Präparate praktisch nicht zu verändern; sie gestattet schnell eine Entscheidung herbeizuführen, ob bewegliches Wasser oder ortsfest gebundenes Wasser vorliegt. Es ist auch versucht worden, magnetische Messungen für die Frage der Wasserbindung heranzuziehen; die erzielten Ergebnisse sind aber noch unübersichtlich und in vielen Fällen unerklärbar (44). Es wäre hierzu noch weiteres Versuchsmaterial, besonders von physikalisch definierten Präparaten, erwünscht.

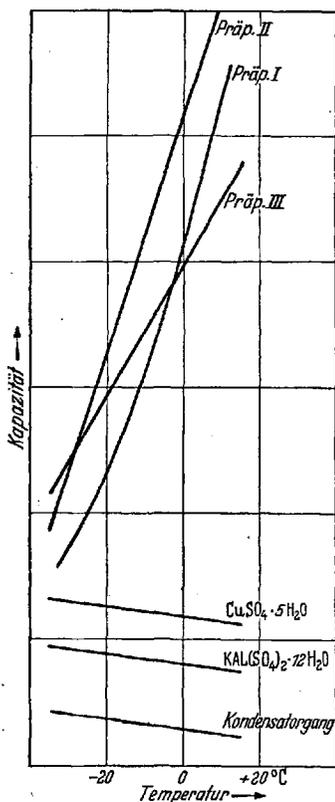


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Kapazität der Suspensionen von Salzhdraten und Titanioxydaquaten in Paraffinöl.

Titanioxydaquatpräparate:

I aus Kaliumtitanfluorid mit Ammoniak in der Siedehitze gefällt; 19,7% H_2O ; Röntgendiagramm: verwaschene Anataslinien.

II aus Kaliumtitanfluorid mit Ammoniak bei $+5^\circ$ gefällt; 27,36% H_2O ; röntgenamorph.

III käuflich, „Titansäurehydrat“ von Schering-Kahlbaum; 23,40% H_2O ; Röntgendiagramm Anatas.

Statt der Dielektrizitätskonstante wurde auf der Ordinate die der Dielektrizitätskonstante proportionale Kapazität eingetragen. Das Maß ist nicht eingezeichnet, um die Übersichtlichkeit der Kurven zu wahren. Nach GLEMSER (54)(55).

3. Welcher Art ist die Bindung des Konstitutionswassers? Die wichtigste Methode bei kristallisierten Verbindungen ist die Strukturermittlung mittels Röntgenstrahlen. Das einfache Debye-Scherrer-Verfahren benötigt die Substanz in Form eines mikrokristallinen Pulvers, es ist aber nur in einfachen Fällen hoher Symmetrie anwendbar. Für die üblichen Methoden zur Kristallstrukturanalyse (Laue-Verfahren, Drehkristall-Verfahren) sind kleine Kryställchen erforderlich, und diese erhält man bei gefällten Präparaten meistens nicht. Die Lage der Wasserstoffatome läßt sich mit Röntgenstrahlen nicht festlegen, sie ist aber aus der Lage der Sauerstoffatome ableitbar. Z. B. sind im Nickel(II)-hydroxyd alle Sauerstoffatome in gleicher Weise vertauschbar, was mit einer Struktur als Oxydhydrat nicht zu vereinbaren ist. Bei allen in ihrer Struktur aufgeklärten Verbindungen ist mit Sicherheit die Wasserbindung als OH-Gruppe abzuleiten; Hydrate von Metalloxyden sind nicht gefunden worden (vgl. auch Abschnitt III, Oxydaquate). Vielleicht ist die Lage der H-Atome bei den Metallhydroxyden mit Neutronen zu ermitteln, wie dies kürzlich WOLLAN und Mitarbeitern (113) beim Eis gelang.

Aus den Strukturdaten konnten (indirekt) nicht nur Angaben über die Lage von H-Atomen abgeleitet werden; auch Aussagen über Bindungsarten scheinen möglich. Bei manchen Hydroxyden, die einen kürzeren als den normalen O-O-Abstand ($< 2,9 \text{ \AA}$) zeigen, wird Wasserstoffbindung angenommen. Das H-Atom befindet sich dann in Resonanz zwischen zwei O-Atomen, und man kann nach PAULING (82) die Gleichgewichtslage des H-Atoms in der O-H . . O-Gruppierung, deren O-O-Abstände von 2,5 bis 2,9 \AA differieren (OH-Radius 1,45 \AA) mit der Entfernung von 1 \AA von dem einen und 1,5 bis 1,9 \AA von dem anderen O-Atom beschreiben. Nach diesen Überlegungen ist Wasserstoffbindung vorhanden bei Hydrargillit (Al(OH)_3), Diaspor ($\alpha\text{-AlOOH}$), Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$), Lepidokrokit oder Rubinglimmer ($\gamma\text{-FeOOH}$), $\beta\text{-Be(OH)}_2$ und $\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$, Sc(OH)_3 , In(OH)_3 und Y(OH)_3 . Wasserstoffbindung liegt dagegen nicht vor bei LiOH und bei den Hydroxyden, die im C6-Typ kristallisieren, wie Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 , Mn(OH)_2 , $\alpha\text{-Zn(OH)}_2$, Co(OH)_2 , $\text{Ni}_1(\text{OH})_2$, Fe(OH)_2 und Cd(OH)_2 . Als Beispiel für die Wasserstoffbindung sei das Schichtengitter des Lepidokrokits ($\gamma\text{-FeOOH}$) angegeben, s. Abb. 2.

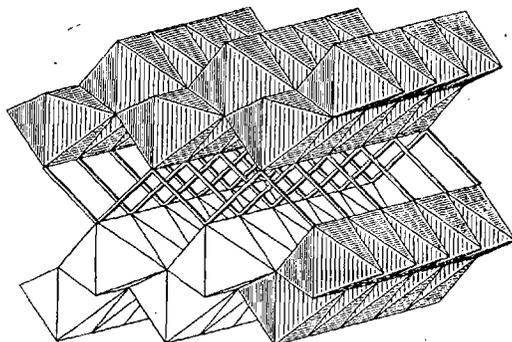


Abb. 2. Schichtenstruktur des $\gamma\text{-FeOOH}$ nach EWING (18).

$\gamma\text{-FeOOH}$ enthält zwei Arten von O-Atomen; die eine ist nur an Fe-Atome gebunden, die andere bildet zwei Wasserstoffbindungen. In der Abb. 2 sind die O-Atome in den Ecken, die Fe-Atome im Zentrum der Oktaeder zu denken; die Wasserstoffbindungen sind durch die Röhren gekennzeichnet. Der Zusammenhalt der Schichten dieses Gitters wird also durch die Wasserstoffbindungen bewerkstelligt.

BERNAL und MEGAW (4) halten allerdings eine Wasserstoffbindung bei Diaspor ($\alpha\text{-AlOOH}$) und Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$) nicht für wahrscheinlich, da bei den Krystallen im Ultrarot-Absorptionsspektrum eine Bande bei 3μ erscheint. Es ist aber bekannt, daß die OH-Bande von $2,7 \mu$ beim Auftreten der Wasserstoffbindung nicht verschwindet, wie BERNAL und MEGAW glauben, sondern nach längeren Wellen verschoben wird, was HOPPE (63). (64) in einer neueren Arbeit über die Struktur des Diaspors diskutiert. Diese Möglichkeit ist auch in einer Untersuchung über Eis (8) dargelegt worden.

Die früheren Messungen der Absorptionsbanden von Metallhydroxyden im Ultrarot durch COBLENTZ (13) und VAN ARKEL und FRITZIUS (1)

zeigten z. B. für Hydrargillit, Goethit, Manganit und Diaspor eine für OH-Gruppen charakteristische Bande bei 3μ (s. oben), dagegen fehlte die bei $1,7\mu$ gelegene Bande für freies Wasser und Krystallwasser. DUVAL und LECOMTE (16) fanden zwar kürzlich keine so klaren Gesetzmäßigkeiten in den Ultrarot-Absorptionsspektren der Metallhydroxyde. Es sei aber hierzu bemerkt, daß derartige Messungen nur an einwandfrei definierten Präparaten durchgeführt werden sollten; die Formulierungen der Autoren für wasserhaltige Thoriumdioxyniederschläge als $\text{Th}(\text{OH})_4$, oder für Kobalt(III)-hydroxyd als $\text{Co}(\text{OH})_3$ ohne nähere Angaben lassen die Frage offen, ob solche Präparate tatsächlich in allen Fällen vorgelegen haben.

Für Präparate, die allein durch chemische Analyse gekennzeichnet wurden, dürfen ohne zusätzliche Anhaltspunkte keine Formeln aufgestellt werden, die auf definierte Verbindungen schließen lassen. Manche Literaturstelle ist in dieser Hinsicht unsicher, wenn nicht falsch. So glaubte kürzlich MULLER (79) (80) bei der Reduktion von Kaliumpermanganat mit Oxalsäure in saurer Lösung die Verbindung $(\text{MnO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ isoliert zu haben. Als Beleg diente nur die chemische Analyse. Es ist aber heute nach sorgfältigen und mit verschiedenen Methoden durchgeführten Untersuchungen als ziemlich sicher anzunehmen, daß Oxydhydrate bzw. Hydroxyde des vierwertigen Mangans nicht bestehen, sondern nur als Mangandioxyd + Wasser zu beschreiben sind.

Der vorliegende Bericht umfaßt hauptsächlich Arbeiten der vergangenen zwölf bis fünfzehn Jahre. Er beschränkt sich auf drei Teilgebiete: Neue Strukturen von Metallhydroxyden (I), Hydroxyde mit Einfach- und Doppelschichtengitter (II), Oxydaquate (III). Dabei wird erstmalig eine etwas veränderte Nomenklatur benützt.

Nomenklatur der Systeme Metalloxyd-Wasser.

Hydroxyde: Verbindungen der Systeme Metalloxyd-Wasser, die nach der Strukturanalyse die OH-Gruppe enthalten.

Hydroxydhydrate: Hydrate von Hydroxyden. Beispiel $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ Lithiumhydroxydmonohydrat.

Oxydaquate: Verbindungen, die aus Metalloxyd + Wasser bestehen. Beispiel $\text{TiO}_2 + x\text{H}_2\text{O}$ Titandioxydaquat.

Oxydhydrate: Echte Hydrate von Metalloxyden; auch allgemeine Bezeichnung von Verbindungen der Bruttoformel $\text{Me}_x\text{O}_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$, wenn über die Bindung des Wassers nichts bekannt ist, oder noch nichts ausgesagt werden soll.

I. Neue Strukturen von Metallhydroxyden.

β -Be(OH)₂

Aus einer 30 bis 40 prozentigen Natronlauge, die in der Siedehitze mit amorphem Berylliumhydroxyd gesättigt wird, krystallisiert bei

langsamem Erkalten im geschlossenen Gefäß zwischen 105 und 110° β -Be(OH)₂ aus (39), (41). Die Existenz dieses Hydroxyds ist schon länger durch isobaren Abbau des Wassers bekannt (68). Die Struktur wurde nun von SEITZ, RÖSLER und SCHUBERT (88) aufgeklärt. β -Be(OH)₂ ist isotyp mit ϵ -Zn(OH)₂, bildet also wie dieses kein Schichtengitter. Es kristallisiert orthorhombisch (enantiomorphe Hemiedrie). Die Projektion der Elementarzelle findet man in Abb. 3.

Die Anionen bilden ein verzerrtes Tetraeder, in dem sich das Be-Ion befindet; die Koordinationszahl des Berylliums ist also vier. Durch kleine Verschiebungen der OH-Ionen erreichen diese eine kubisch dichteste Kugelpackung: β -Be(OH)₂ wird deshalb zu der Klasse der Anionenpackungen gezählt. Während bei ϵ -Zn(OH)₂ der kleinste O-O-Abstand außerhalb des Tetraeders liegt, ist er hier eine Tetraederkante. Da man aber für jedes O-Atom noch zwei kurze O-O-Abstände findet, die nicht Tetraederkanten sind, so ist anzunehmen, daß in diesem Falle Wasserstoffbindungen vorliegen.

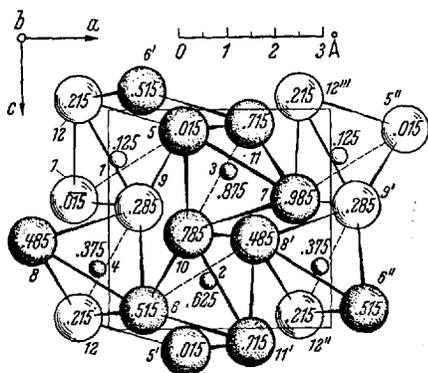


Abb. 3. Projektion der Elementarzelle von β -Be(OH)₂. (Die kleinen Kursivzahlen sind Nummern der Punktlagenaufzählung, die anderen sind y -Koordinaten in Vielfachen der b -Kante.)

Sc(OH)₃ und In(OH)₃

Das von LEHL und FRICKE (73) aufgefundene In(OH)₃ wurde von WEISER und MILLIGAN (107) in mehreren Untersuchungen bestätigt und durch isobare Abbaukurven belegt. Beim Scandium gelang es diesen Autoren, ScOOH nachzuweisen, das röntgenographisch mit Böhmit γ -AlOOH identisch war. Vermeßbare Kryställchen des Hydroxyds entstehen nach FRICKE und SEITZ (51), wenn das aus der Nitratlösung gefällte Hydroxyd einige Zeit in 12 n-Natronlauge im Silbertiegel bei 160° unter Ausschluß von CO₂ bzw. Carbonat im Autoklaven digeriert wird. Nach den isobaren Abbaukurven (50) zersetzt sich Sc(OH)₃ bei 250 bis 255°, In(OH)₃ bei etwa 207°. Eine Andeutung einer Stufe für ScOOH ist vorhanden, womit der Befund von WEISER und MILLIGAN bestätigt ist; für InOOH wurden keine Hinweise erhalten.

Nach SCHUBERT und SEITZ (87) kristallisiert Sc(OH)₃ kubisch (parallele Hemiedrie). Die Elementarzelle ist in Abb. 4 dargestellt. Jedes

Elementarzelle enthält 4 Moleküle. $a = 4,61 \pm 0,01$,
 $b = 7,02 \pm 0,03$, $c = 4,524 \pm 0,005$ Å; Raumgruppe $D_2^4 - P 2_1 2_1 2_1$. Von jeder Atomsorte wird die Atomlage (4a) besetzt. Die Parameter (auf $\pm 0,005$ genau) lauten für Be: $x = 0,047$, $y = 0,12$, $z = 0,22$; O I: $x = 0,34$, $y = 0,01$, $z = 0,09$; O II: $x = 0,14$, $y = 0,28$, $z = 0,44$. Nach SEITZ, RÖSLER und SCHUBERT (88).

Sc-Ion ist oktaedrisch von sechs O-Ionen umgeben; jedes OH-Ion gehört gleichzeitig zu zwei Metallionen, wie im DO_7 -Typ des Hydrargillits. $Sc(OH)_3$ ist ein gittermäßiges Analogon zur Netzstruktur des Hydrargillits. Nimmt man bei der Zusammensetzung A_3B Oktaeder als Koordinationskörper an, so entsteht bei gemeinsamen Kanten Netzstruktur, wie im Falle des Hydrargillits, oder bei gemeinsamen Ecken ein räumlicher Verband wie bei $Sc(OH)_3$. Die Struktur ist dem $DO_9(ReO_3)$ -Typ eng verwandt.

Bei der $Sc(OH)_3$ -Struktur fällt die Zusammenfassung von je 12 OH-Ionen als Dreiecke zu Ikosiedern auf, die von FRICKE (52) der Wasser-

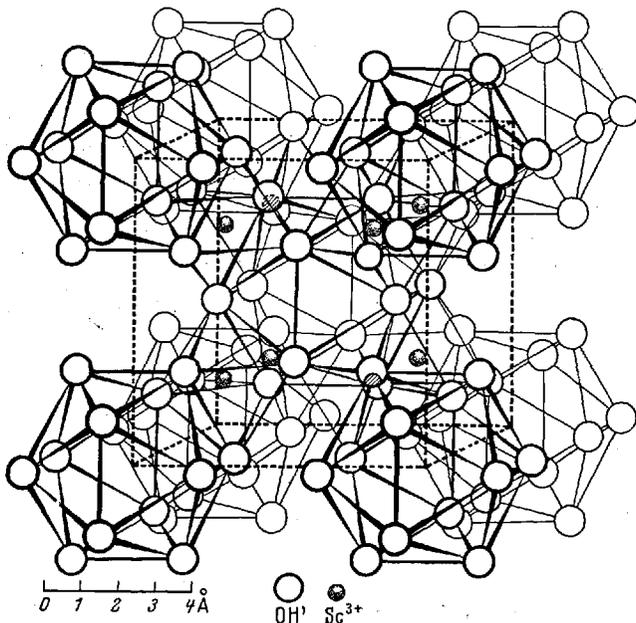


Abb. 4. Elementarzelle der Kristallstruktur von $Sc(OH)_3$. Enthält 8 Moleküle. $a = 7,88_2 \pm 0,005$ Å; Raumgruppe $T_h^5 - Im\ 3$. Sc besetzt die Lage 8 (c) und Sauerstoff die Lage 24 (g) mit den Parametern $y = 0,307 \pm 0,005$, $z = 0,18_2 \pm 0,005$.

Nach SCHUBERT u. SEITZ (87).

stoffbindung zwischen den einzelnen O-Ionen zugeschrieben wird¹. $In(OH)_3$ ist dem $Sc(OH)_3$ isotyp ($a = 7,92_3 \pm 0,005$).

Hydroxyde der seltenen Erden.

Nachdem HÜTTIG und KANTOR (69) durch isobaren Abbau die Existenz von $La(OH)_3$ sichergestellt und die von $LaOOH$ wahrscheinlich gemacht hatten, konnten LEHL und FRICKE (73) durch Erhitzen der

¹ Auch bei UH_3 entsteht ein ikosiedrischer Koordinationskörper durch H-Bindungen. UH_3 kristallisiert nach RUNDLE (83) im kub. A_{15} -Typ.

Hydroxyde unter konzentrierter Natronlauge die Trihydroxyde von La, Pr, Sm, Gd, Y und Er herstellen und durch Röntgenaufnahmen bei allen diesen Hydroxyden gleiche Krystalstruktur ermitteln. WEISER und MILLIGAN (77), (107) nahmen mit frisch gefällten Hydroxyden von Pr, Nd, Sm und Y isobare Abbaukurven auf. Bei Y war weder röntgenographisch, noch durch Abbau ein definiertes Produkt zu finden, während bei Sm die Abbaukurve die Andeutung eines Trihydroxyds zuließ¹, obwohl röntgenographisch keine Reflexe erhalten wurden. Nur bei Pr und Nd resultierte eindeutig durch Röntgenaufnahme und isobaren Abbau das Trihydroxyd. Monohydroxyde waren schwach am Verlauf der Abbaukurve, nicht aber röntgenographisch zu erkennen. Wie schwierig es ist, aus diesen Untersuchungen an frisch gefällten, jungen Präparaten endgültige Schlüsse zu ziehen, zeigen neue Untersuchungsergebnisse von FRICKE und Mitarbeitern (50), (53), die Hydroxyde der seltenen Erden in Form von sichtbaren Kryställchen gewinnen konnten.

La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Y und Yb wurden als Nitrate im Silberiegel mit Natronlauge (2 g Nitrat in 2 ml H₂O + 7 g NaOH in 7 ml H₂O) im Druckrohr 25 Stunden bei 200° erhitzt. Nur bei Yb wurde 12 n-Natronlauge bei 325 bis 420° angewandt. Bemerkenswert ist die Zunahme der Krystallgröße mit steigender Ordnungszahl, woraus die Forscher eine zunehmende Laugenlöslichkeit der Hydroxyde mit zunehmender Lanthanidenkontraktion entnehmen, die auch experimentell nachgewiesen wurde.

Die isobaren Abbaukurven lassen bei allen Präparaten die Trihydroxyd- und Monohydroxydstufe erkennen. Die entsprechenden Zersetzungstemperaturen mit den Dimensionen der hexagonalen Elementarzelle sind in Tabelle 1 zusammengestellt; in Tabelle 2 sind nur die Zer-

Tabelle 1. Zersetzungstemperaturen und Dimensionen der Elementarzelle der Trihydroxyde der seltenen Erden.

Ordnungszahl	Hydroxyd	Zersetzungs- temperatur °C	a in Å	c in Å	c/a
57	La(OH) ₃	~ 260	6,29	3,55	0,565
59	Pr(OH) ₃	~ 220	6,28	3,55	0,566
60	Nd(OH) ₃	~ 210	6,27	3,52	0,561
62	Sm(OH) ₃	~ 220	6,27	3,54	0,564
64	Gd(OH) ₃	~ 210	6,26 ₅	3,54	0,566
39	Y(OH) ₃	~ 190	6,27	3,55	0,565
66	Dy(OH) ₃	~ 205	6,27	3,53	0,563
68	Er(OH) ₃	~ 200	6,25 ₅	3,53	0,565
70	Yb(OH) ₃	~ 190—200	6,22	3,50	0,503

¹ WEISER und MILLIGAN schließen aus dem Verlauf der Abbaukurve bei Sm nur auf Sm₂O₃ + H₂O, obwohl der Wendepunkt der Kurve bei 3 H₂O mindestens so deutlich so erkennen ist, wie der Wendepunkt, aus dem sie selbst GaOOH ableiteten.

setzungstemperaturen der Monohydroxyde aufgenommen, da deren Struktur noch nicht geklärt werden konnte.

Tabelle 2. Zersetzungstemperaturen der Monohydroxyde der seltenen Erden.

Hydroxyd von	La	Pr	Nd	Sm	Gd	Y	Dy	Er	Yb
Zersetzungs- temp. in °C	~380	~340	~320	~325	~310	~290	~310	~315	~320

Es ist augenscheinlich, daß $Y(OH)_3$ aus der Reihe fällt. Es macht sich bemerkbar, daß Y eben doch nicht zu den Lanthaniden gehört.

$Y(OH)_3$

$Y(OH)_3$ ist nach SCHUBERT und SEITZ (86) in makroskopischen Nadelchen zu erhalten, wenn der aus der Nitratlösung mit 10 n-Natronlauge gefällte schleimige Niederschlag unter der Mutterlauge 24 Stunden auf 160° bei einem Druck von 6 at erhitzt wird.

$Y(OH)_3$ kristallisiert hexagonal (paramorphe Hemiedrie). Die Elementarzelle ist in Abb. 5 dargestellt. 9 OH-Ionen umgeben jedes Metall-Ion in erster Sphäre; davon sind 6 OH-Ionen besonders eng benachbart, sie bilden in zwei Gruppen zu je 3 OH-Ionen ein gleichseitiges Dreieck, das über

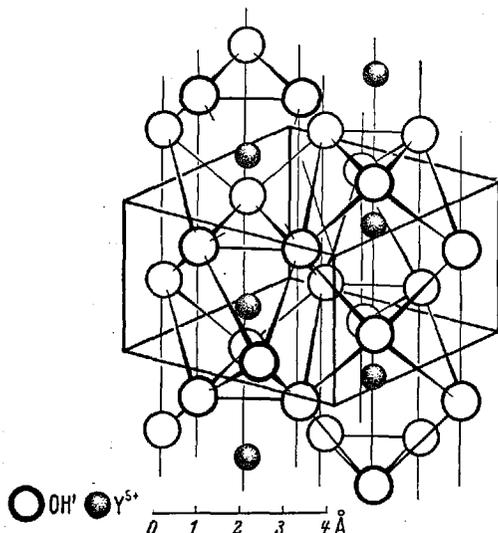


Abb. 5. Elementarzelle der Kristallstruktur von $Y(OH)_3$. Enthält 2 Moleküle.

$a = 6,242 \pm 0,004$, $c = 3,532 \pm 0,004$ Å, * Raumgruppe $C_{2h}^2 - C_{6h}/m$; Yttrium besetzt die Punktlagen 2 (d) und Sauerstoff die Punktlagen 6 (h) mit den Parametern $x = 0,287 \pm 0,004$ und $y = 0,382 \pm 0,004$. Nach SCHUBERT u. SEITZ (86).

und unter dem Metall-Ion liegt, derart daß ein trigonales, gegen die Achse verdrehtes Prisma entsteht. Die drei restlichen, etwas entfernteren OH-Ionen haben denselben Abstand wie die Metall-Ionen, jedes OH-Ion gehört aber einem anderen Dreieck an. Wie bei $Sc(OH)_3$ und $In(OH)_3$ ist aus der Zusammenfassung der OH-Ionen zu geschlossenen Gruppen auf das Vorhandensein von H-Bindungen zu schließen; der kürzeste O-O-Abstand beträgt 2,78 Å. Der $Y(OH)_3$ -Typ ist verwandt mit dem D 52-Typ des $La(OH)_3$. Isotyp mit $Y(OH)_3$ sind alle in Tabelle 1 aufgeführten Trihydroxyde.

* Die genauen Werte von SCHUBERT und SEITZ für a und c weichen von den in Tabelle 1 für $Y(OH)_3$ gegebenen Werten nach FRICKE u. SEITZ ab.

Die Morphotropie der bis jetzt bekannten Trihydroxyd-Strukturen folgt einer einfachen Ionenbeziehung. Bei der Annahme eines OH-Radius von 1,45 Å errechnet man für das Verhältnis $\frac{r_{\text{Kation}}}{r_{\text{Anion}}}$ 0,4 oder 0,6 oder 0,8, wenn die Radien der Tabelle 3 benützt werden. Diese Werte fordern

Tabelle 3. *Kationenradien nach V. M. GOLDSCHMIDT.*

Hydroxyde vom Typus	Al(OH) ₃	Sc(OH) ₃	Y(OH) ₃	
Kationenradius in Å . .	Al ³⁺ 0,57	Sc ³⁺ 0,83 In ³⁺ 0,92	Y ³⁺ 1,06 La ³⁺ 1,22 Pr ³⁺ 1,16 Nd ³⁺ 1,15	Sm ³⁺ 1,13 Gd ³⁺ 1,11 Dy ³⁺ 1,07 Er ³⁺ 1,04

nach GOLDSCHMIDT für Al(OH)₃ und Sc(OH)₃ eine Sechs-Koordination, für Y(OH)₃ jedoch eine höhere Koordination. Gefunden wurde eine Neun-Koordination. Die Erwartungen stimmen mit den experimentell gewonnenen Daten überein.

Monohydroxyde.

Von den Monohydroxyden wird nur für YOOH eine vorläufige Angabe der Krystallart von FRICKE und DÜRRWÄCHTER (53) gemacht. YOOH entsteht in kleinen Kryställchen, wenn das frisch gefällte Hydroxyd unter konzentrierter Lauge bei 160–220° (analog den Trihydroxyden) erhitzt wird. Die Röntgenaufnahmen wurden rhombisch mit $a = 10,39$, $b = 10,50$, $c = 7,05$ Å indiziert; in der Elementarzelle befinden sich 16 Moleküle.

II. Hydroxyde mit Einfach- und Doppelschichtengitter.

Viele Hydroxyde krystallisieren in Schichtengittern, in folgedessen beobachtet man häufig Eigentümlichkeiten, die mit dem schichtartigen Aufbau zusammenhängen. Sind die Teilchen in der Schichtebene wesentlich ausgedehnter als in der Richtung senkrecht dazu, so liegen sie als Blättchen vor; sie werden laminardispers genannt. Diese Form ist unter dem Mikroskop oder bei sehr kleinen Teilchen im Elektronenmikroskop zu erkennen. Im Röntgendiagramm macht sich die Blättchenstruktur durch eine Verbreiterung der Basisreflexe bemerkbar. Liegen die Schichten nicht wie in normalen Krystallen in gesetzmäßiger Weise übereinander, sondern sind Schichtenpakete oder einzelne Schichten bei konstantem Abstand parallel gegeneinander verschoben, so entsteht eine Störstruktur, die ARNFELT-Struktur genannt wird (2). Im Röntgenbild der hexagonalen Krystallstrukturen sind dann z. B. die Pyramidenreflexe hkl in der Intensität geschwächt, oder sie fehlen ganz. Im Grenzfall ist bei dieser Störstruktur auch der Schichtenabstand nicht mehr

konstant — im Röntgendiagramm fallen dann die Basisreflexe fort — und man erhält nur noch Reflexe von den Netzebenen, die senkrecht zur Schichtebene stehen. Diese Reflexe können, als von einem ebenen Punktgitter herrührend, als Kreuzgitterinterferenzen betrachtet werden, wie es HOFMANN und WILM (62) bei laminardispersen Graphit getan haben. In diesem Falle liegt ein ungeordnetes Haufwerk zweidimensionaler Krystalle vor: es herrscht eine richtungsabhängige Röntgenamorphie (45), (46).

Neben diesen für Schichtengitter charakteristischen Gitterstörungen treten bei den nachstehend erwähnten Verbindungen unregelmäßige

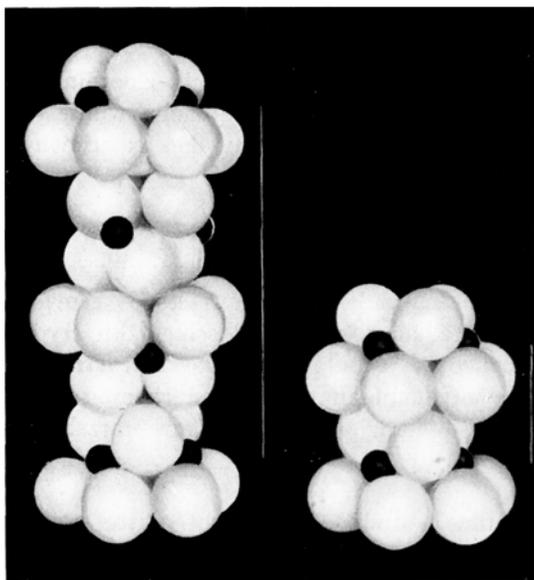


Abb. 6a und 6b. Schichtenstrukturen.

a C19-Typ, b C6-Typ; die eingezeichneten Geraden geben die Höhen der Elementarzellen an (3 bzw. 1 Schicht).
(Nach BIJVOET, KOLKMEIJER und MACGILAVRY. Röntgenanalyse von Krystallen.)

Gitterstörungen auf, die man durch Schwerpunktsverlagerungen von Atomen und Atomgruppen beschreiben und mit eingefrorenen Wärmeschwingungen vergleichen kann; sie werden oft als „aufgeraute Netzebenen“ bezeichnet (45), (46). Die Linienintensitäten der Röntgeninterferenzen weisen dann einen Abfall nach höheren Ablenkungswinkeln auf.

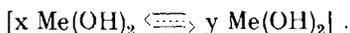
Verbindungen mit Schichtengitter zeigen außerdem die Fähigkeit, eigene oder Fremdstoffe zwischen die Schichten einzulagern. Dies ist seit

langem, z. B. vom Graphit, bekannt und spielt bei den Metallhydroxyden eine beachtliche Rolle. Durch die Einlagerung werden die aus dem Röntgendiagramm vermeßbaren Schichtebenenabstände größer.

Zwei Schichtengittertypen treten bei den nachfolgend beschriebenen Hydroxyden immer wieder auf: Der C6-Typ, auch PbJ_2 -Typ genannt (Abb. 6b) und der C19-Typ, auch $CdCl_2$ -Typ genannt (Abb. 6a). Im C6-Typ krystallisieren viele Hydroxyde der Formel $Me(OH)_2$. Wir sehen in Abb. 6b, daß Schichten von Metall-Ionen beiderseits von OH-Ionen umgeben sind. Jede Metall-Ionenschicht liegt senkrecht über der an-

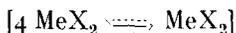
deren¹. Beim C 19-Typ sind die Metallhydroxydschichten in sich wie beim C 6-Typ gebaut, die Schichtenfolge ist aber so, daß erst jede vierte Metall-Ionenschicht wieder senkrecht über der ersten zu stehen kommt². Aus diesem Grunde ist die Translationsgruppe beim C 19-Typ rhomboedrisch, beim C 6-Typ hexagonal.

Bauen die Metallhydroxyde Schichtengitter ohne *Zwischenlagerung anders gearteter Hydroxydschichten* auf, so bezeichnet man diese nach FEITKNECHT (21) als Einfachschichtengitter; sind gleiche oder fremde Hydroxyde eingelagert, so wird dieser Typus entsprechend als Doppelschichtengitter bezeichnet. Letzterer wird z. B. für zweiwertige Metalle vereinfacht formuliert als:



Hauptschichten entsprechen $\text{Me(OH)}_2 \langle \text{---} \rangle$, Zwischenschichten entsprechen $\langle \text{---} \rangle \text{Me(OH)}_2$; sie sind meist ungeordnet zwischen die Hauptschichten eingefügt. Die Formel wird in eckige Klammern gesetzt, weil es sich hier um Festkörperverbindungen handelt.

Bei seinen ausgedehnten Studien über basische Salze und Metallhydroxyde gelang FEITKNECHT (23) der Nachweis für den engen strukturellen Zusammenhang beider Verbindungsklassen. Eine große Zahl wohldefinierter Verbindungen basischer Salze wurde durch röntgenographische Untersuchungen in ihrem Aufbau sichergestellt, und häufig wurde gefunden, daß daraus durch topochemische Reaktion gewonnene Hydroxyde die gleiche Struktur besitzen, ja der Ordnungszustand des Gitters durch den des Ausgangsmaterials, des basischen Salzes, mitbestimmt wird. Bei Doppelschichtengittern wird von beiden Verbindungsklassen die Konstitution



(Me = zweiwertiges Metall; X = OH oder Halogen bzw. einwertiger Säurerest)

bevorzugt, doch finden sich auch andere Kombinationen.

Einfach- und Doppelschichtengitter vom C 6-Typ.

Rosafarbenes und blaues Kobalt(II)-hydroxyd.

Fällt man Kobalt(II)-hydroxyd mit Lauge, so entsteht zuerst ein blaues unbeständiges Hydroxyd (21), das sich schnell in rosafarbenes

¹ Das Gitter läßt sich auch beschreiben als eine hexagonal dichteste Kugelpackung von O-Atomen, bei der in Zwischenräumen zwischen je 6 O-Atomen ein Me-Atom eingelagert ist.

² Der C 19-Typ kann auch aufgefaßt werden als kubisch dichteste Packung von O-Atomen, in deren Lücken sich die Me-Atome zwischen 6 O-Atome schichtweise einlagern.

Hydroxyd umwandelt. Es gelingt aber nach FEITKNECHT (21), die blaue Modifikation zu isolieren, wenn man bei 0° fällt, den Niederschlag ausfriert, unter Zufügen von Alkohol auftaut und mit Alkohol und Aceton auswäscht. Infolge der Luftempfindlichkeit des Niederschlages ist unter Ausschluß von Luft zu arbeiten. Das Röntgendiagramm des Niederschlages weist nur die Reflexe 100, 110 und 200 (schwach) auf, die als Kreuzgitterinterferenzen zu betrachten sind: Es liegt demnach ein Haufwerk zweidimensionaler Krystallite vor. Aus gealtertem basischem grünem Kobaltchlorid, für das FEITKNECHT (23) die Formel



aufstellte, gewinnt man mit Lauge blaues Hydroxyd von höherem Ordnungsgrad. Bei nicht gealterten basischen Salzen ist das entstandene blaue Hydroxyd weniger geordnet, so daß FEITKNECHT auf einen streng topochemischen Verlauf der Umsetzungsreaktion basisches Salz \rightarrow Hydroxyd schließt.

Die Indizierung des blauen Kobalt(II)-hydroxyds erfolgte nach dem C 6-Typ (Dimensionen in Tabelle 3). Die Konstitutionsformel



wird aus dem topochemischen Umsatz des basischen Chlorids abgeleitet. In der vergrößerten Elementarzelle des C 6-Typs ist also nicht wie im Normalfall 1 Co(OH)_2 , sondern sind 1 $\text{Co(OH)}_2 \cdot \frac{1}{4} \text{Co(OH)}_2$ unterzubringen. Dies gelingt, wenn man den ganzzahligen Anteil 1 Co(OH)_2 auf normale Gitterplätze setzt, während der nicht ganzzahlige Anteil $\frac{1}{4} \text{Co(OH)}_2$ ungeordnet dazwischen eingefügt wird, da er keine Röntgeninterferenzen liefert. Man hat sich also vorzustellen, daß zwischen normal gebauten Co(OH)_2 -Schichten ungeordnete Co(OH)_2 -Schichten eingelagert sind: Es liegt ein Doppelschichtengitter vor. Beachtenswert ist die Abnahme des Abstandes a der Elementarzelle. Bei blauem Kobalt(II)-hydroxyd findet man $a = 3,09 \text{ \AA}$, bei rosafarbenem $a = 3,173 \text{ \AA}$. Diese Schrumpfung von a wird bei allen Doppelschichtengittern beobachtet und wird nach LOTMAR und FEITKNECHT (74) durch die stärkere Polarisation der OH-Gruppen der geordneten Schicht bei Einlagerung der Zwischenschicht verursacht.

Tritt das blaue Hydroxyd in stark laminardisperser Form auf, so ist im Gegensatz dazu das rosafarbene Kobalt(II)-hydroxyd immer besser kristallisiert. Wird aber die Alterung des blauen Hydroxyds in glycerinhaltiger Lösung durchgeführt, dann ist das daraus entstandene rosafarbene Hydroxyd ebenfalls laminardispers. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß neben mehrwertigen Alkoholen auch Mono-, Di- und Trisaccharide, in geringer Menge den Kobaltsalzen zugesetzt, die Aggregation stark beeinträchtigen und so das blaue Hydroxyd stabili-

sieren (21), (101). Die Fremdmoleküle werden von den Metallhydroxyden besonders an den Rändern der Hydroxyd-Schichten adsorbiert, wodurch diese an einer Zusammenlagerung gehindert werden. Für die präparative Isolierung von blauem Hydroxyd wird man deshalb zweckmäßigerweise einen Zusatz von Glucose oder anderen Sacchariden nehmen.

Das rosafarbene Kobalt(II)-hydroxyd mit $a = 3,173$, $c = 4,640 \text{ \AA}$ enthält keine zwischengelagerten Schichten. Nach FEITKNECHT (21) liegt ein Einfachschichtengitter vor.

Doppelschichtengitter vom C 19-Typ.

Grünes Kobalt(II, III)-hydroxyd.

Wird durch gekühltes, frisch gefälltes blaues Kobalt(II)-hydroxyd ein rascher Sauerstoffstrom geleitet, dann oxydiert sich das Präparat und geht über eine grüne Zwischenverbindung (22) in braunes Kobalt(III)-hydroxyd über: $\frac{1}{5}$ des Kobalts wird schnell oxydiert. Mit Glucose gefällt, bleibt die Oxydation des blauen Hydroxyds stehen, wenn $\frac{1}{5}$ des Kobalts oxydiert ist; die resultierende grüne Zwischenverbindung ist also durch Oxydation der Zwischenschicht des blauen Hydroxyds entstanden und wird sinngemäß als



formuliert. Die Struktur hat sich gegenüber dem blauen Hydroxyd insofern verändert, als der Schichtenabstand konstant geworden ist und die Schichtenfolge wie beim C 19-Typ eine rhomboedrische Elementarzelle ergibt. Rückschließend ergibt sich aus dieser Reaktion eine starke Stütze für die Formulierung des blauen Hydroxyds mit ungeordneter Zwischenschicht. Schützt man nicht mit Glucose, dann führt die Oxydation nach einigen Stunden zu braunem Kobalt(III)-hydroxyd mit Röntgeninterferenzen, die identisch sind mit dem seinerzeit von HÜTTIG und KASSLER (66) beschriebenen Präparat. Auch dieses Kobalt(III)-hydroxyd ist laminardispers und fehlgeordnet, was für einen topochemischen Verlauf der gesamten Oxydation spricht. Rosafarbenes Kobalt(II)-hydroxyd wird ebenfalls zu braunem Kobalt(III)-hydroxyd oxydiert, aber die Reaktion geht direkt und nicht über das grüne Kobalt(II, III)-hydroxyd, weil es kein Doppelschichtengitter besitzt. Wir sind also berechtigt, blaues Kobalt(II)-hydroxyd mit Doppelschichtenstruktur nach dem C 6-Typ als besondere Modifikation des Kobalt(II)-hydroxyds gegenüber dem rosafarbenen Kobalt(II)-hydroxyd vom normalen C 6-Typ abzuheben und es mit FEITKNECHT (21) als α -Form des Kobalt(II)-hydroxyds zu bezeichnen. Übrigens hat das grüne basische Kobaltchlorid, aus dem man blaues Hydroxyd darstellen kann, dieselbe Struktur wie grünes Kobalt(II, III)-hydroxyd, dessen Dimensionen der Elementarzelle in Tabelle 3 eingetragen sind.

Nickelhydroxyde.

Beim Nickel(II)-hydroxyd wurde die α -Form mit Doppelschichtengitter noch nicht gefunden, doch ist gefälltes Nickel(II)-hydroxyd ausgesprochen laminardispers und durch Aufrauung der Netzebenen stark fehlgeordnet. Frisch gefälltes Hydroxyd bildet Blättchen, die eine Dicke von wenigen Netzebenen haben und die etwa 10^{-6} cm breit sind. Beim Lagern unter der Mutterlauge altert das Hydroxyd langsam; die Alterung wird durch Glucosezusatz verzögert; sie erfolgt schneller beim Erwärmen, aber auch solche Präparate sind noch mit Gitterstörungen behaftet (74). Die Verkürzung der Gitterkonstante eines extrem laminardispersen Hydroxyds von $a = 3,07$ bis $3,09$ Å, verglichen mit $3,117$ Å beim grobdispersen Hydroxyd, ist auch von HOFMANN und WILM (62) bei extrem laminardispersen Graphit beobachtet worden.

Die höheren Nickelhydroxyde, bei denen, der Chemie des Kobalts entsprechend, Verbindungen mit Doppelschichtengitter auftreten, sind eingehend von GLEMSER und EINERHAND (57), (58) erforscht worden. Diese führten zum Nachweis der Hydroxyde Versuche mit kalorimetrischer Anzeige des Endpunkts der Reaktion nach MONDAIN-MONVAL und PARIS (78) durch.

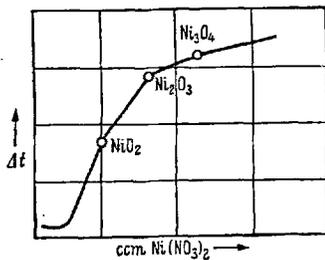


Abb. 7. Kalorimetrische Titration.
Nach GLEMSER und EINERHAND (57).

In einem großen Dewar-Gefäß befindet sich ein zweites kleineres, das mit einem dreifach durchbohrten Stopfen versehen ist für Rührer, Beckmann-Thermometer und Bürettenspitze. In das innere Gefäß pipettiert man 100 bis 200 ml einer stark alkalischen Persulfatlösung, dann läßt man aus der Bürette Kubik-

zentimeter um Kubikzentimeter einer Nickelnitratlösung bekannten Gehalts zufließen. Man wartet nach jeder Zugabe von 1 ml Lösung 1 Minute und liest dann am Beckmann-Thermometer ab. Die Auswertung erfolgt graphisch; auf der Abszissenachse trägt man das Volumen der zugesetzten Nickelnitratlösung, auf der Ordinate die abgelesenen Temperaturgrade auf. In Abb. 7 ist das Ergebnis der Titration eingetragen: es resultieren 3 Knickpunkte. Um die Zusammensetzung der Präparate an den Knickpunkten zu erfahren, werden die Versuche mit den für die Knickpunkte nötigen Fällungsreagentien wiederholt, die abgeschiedenen Produkte rasch isoliert und analysiert. Die 3 Knickpunkte entsprechen den Oxydationsstufen NiO₂, Ni₂O₃ und Ni₃O₄.

GLEMSER und EINERHAND konnten damit den Nachweis für die Stufen NiO₂ und Ni₂O₃, die BESSON (5), (6) früher erhalten hatte, bestätigen. Neben der Stufe Ni₃O₄ erkannten sie aber durch weitere Versuche den Ablauf der Reaktion. Das Primärprodukt der Fällung ist

$\text{NiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; es entsteht solange, bis alles Kaliumpersulfat verbraucht ist. Gibt man weiter Nickelnitrat zu, dann setzt sich das ausfallende Nickel(II)-hydroxyd mit $\text{NiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ zu $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ um, bis nach vollständiger Umwandlung des Niederschlages in $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ eine weitere Reaktion mit Nickel(II)-hydroxyd zu $\text{Ni}_3\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ erfolgt.

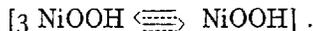
Die Darstellung der höheren Nickelhydroxyde geschah durch anodische Oxydation bei verschiedenen Temperaturen, durch Fällung aus Nickelnitratlösung mit Brom und Kalilauge bei verschiedenen Temperaturen, durch Fällung aus $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -Lösung mit Kaliumpersulfat und durch Hydrolyse von NaNiO_2 bzw. KNiO_2 . Folgende Verbindungen wurden gefunden: Blauschwarzes Nickel(II, III)-hydroxyd, α -NiOOH, β -NiOOH, γ -NiOOH und $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$.

Blauschwarzes Nickel(II, III)-hydroxyd ist nach GLEMSER und EINERHAND (57), (58) isomorph mit grünem Kobalt(II, III)-hydroxyd. Es wird erhalten bei der anodischen Oxydation einer $7\frac{1}{2}$ prozentigen, mit Natriumacetat gepufferten Nickelsulfatlösung bei 70 bis 80°. Die Zusammensetzung schwankt von $\text{NiO}_{1,22} \cdot 1,53 \text{H}_2\text{O}$ bis $\text{NiO}_{1,07} \cdot 2,03 \text{H}_2\text{O}$. Das Röntgendiagramm kann nach dem C 19-Typ indiziert werden, wobei wie beim grünen Kobalt(II, III)-hydroxyd in der rhomboedrischen Elementarzelle 1 $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \frac{1}{4} \text{NiOOH}$ unterzubringen sind. $\frac{1}{4} \text{NiOOH}$ ist ungeordnet zwischen die normal ausgebauten $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Schichten eingelagert. Die unter dieser Annahme errechnete Röntgendichte 2,96 stimmt mit der experimentell ermittelten Dichte 2,95 gut überein. Ebenso gehen die gefundenen und mit dem Parameter $u = 0,370$ berechneten Intensitäten in befriedigender Weise konform. Der Homogenitätsbereich der Verbindung wird wahrscheinlich durch vermehrte Einlagerung von NiOOH verursacht, da der Gitterabstand c mit zunehmendem Oxydationsgrad wächst. Das blauschwarze Nickel(II, III)-hydroxyd ist somit als Doppelschichtengitter



zu formulieren; die Abmessungen der Elementarzelle findet man in Tabelle 3.

Eine weitere Doppelschichtenstruktur nach dem C 19-Typ existiert bei γ -NiOOH. Es wird durch Schmelzen von Nickel mit Natriumperoxyd und anschließender Hydrolyse des NaNiO_2 erhalten. Hier sind auf Grund der Zusammensetzung der röntgenographisch und pyknometrisch bestimmten Dichte 1 $\text{NiOOH} \cdot \frac{1}{3} \text{NiOOH}$ in der rhomboedrischen Elementarzelle unterzubringen. Die Konstitutionsformel ist also



Zwischen geordnete Schichten von NiOOH sind ungeordnete Schichten von NiOOH eingelagert. Während beim Nickel(II, III)-hydroxyd der

Abstand Ni-O zu 1,97 Å errechnet wurde, beträgt er bei γ -NiOOH nur 1,87 Å. Der verringerte Abstand ist auf die größere Polarisation bei γ -NiOOH zurückzuführen.

β -NiOOH, durch anodische Oxydation wie blauschwarzes Nickel(II, III)-hydroxyd, aber bei Zimmertemperatur niedergeschlagen¹, hat im Röntgendiagramm Interferenzen, die den C 6-Typ mit ARNFELT-Struktur ergeben. Das Gitter ist als Einfachschichtengitter zu betrachten und kristallisiert mit $a = 2,81$, $c = 4,84$ Å. Die laminardisperse Struktur wurde durch elektronenmikroskopische Bilder belegt. Der bei β -NiOOH oft beobachtete, über $\text{NiO}_{1,5}(\text{Ni}_2\text{O}_3)$ hinausgehende Sauerstoffgehalt wird durch eine feste Lösung von $\text{NiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in β -NiOOH erklärt, wie das FOERSTER (36) aus dem Verlauf der Entladekurve einer hochoxydierten Nickelhydroxydanode entnahm.

Ein dem β -NiOOH im Aufbau ähnliches Hydroxyd α -NiOOH fällten GLEMSEK und EINERHAND (57), (58) aus $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -Lösung mit alkalischer Persulfatlösung bei 70°. Die Auswertung der Röntgenaufnahmen ergibt ein Doppelschichtengitter nach dem C 6-Typ mit der Konstitutionsformel



Die Gitterkonstante a ergibt sich zu 2,81 Å, c ist schwankend und wird zu etwa 8 Å angenommen.

Schließlich gelang es noch, bei der anodischen Oxydation zwischen 40 und 60° $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ zu isolieren, das hexagonal mit $a = 3,04$, $c = 14,6$ Å kristallisiert. Das Einfachschichtengitter ist extrem laminardispers, das zeigen elektronenmikroskopische Aufnahmen. Bei dieser Verbindung ist der Bau der Hydroxydschichten wie bei den beschriebenen Nickelhydroxyden anzunehmen, doch ist die Schichtenfolge eine andere. Nickel(III, II)-hydroxyd $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ ist bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Wasser und Natronlauge, im Gegensatz zu $\text{NiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und β -NiOOH, beständig. Beim Kochen mit Wasser oder Natronlauge zerfällt es wie die beiden genannten Verbindungen und geht in $\text{NiO}_{1,16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ über, das noch nicht näher untersucht worden ist. Durch Oxydationsmittel kann man aus $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ leicht β -NiOOH erhalten.

Der Sauerstoffgehalt von $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ kann in weiten Grenzen von $\text{NiO}_{1,33}(\text{Ni}_3\text{O}_4)$ bis $\text{NiO}_{1,5}(\text{Ni}_2\text{O}_3)$ schwanken. Aus den Röntgenaufnahmen ist keine einwandfreie Erklärung für dieses Verhalten zu entnehmen. GLEMSEK und EINERHAND (59) gelang die Deutung durch Anwendung einer elektrochemischen Methode. Auf einer Platinnetz-doppелеlektrode wird an der Anode in der schon erwähnten Weise bei 50° $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ mit dem Oxydationsgrad $\text{NiO}_{1,40}$ abgeschieden. Nach Abschalten des

¹ β -NiOOH ist das wirksame Prinzip an der Anode des Edison-Akkumulators, vgl. GLEMSEK und EINERHAND (59).

Stromes wird der Niederschlag ausgewaschen, die Doppelnetzelektrode in 2,8 n-Kalilauge gestellt und die Entladung der Kette Nickelhydroxyd/Kalilauge/Platin mit 0,001 Ampère vorgenommen. Alle 5 Minuten wird das Einzelpotential gegen die Normalkalomelektrode gemessen; die Werte sind in Abb. 8 dargestellt. Zum Vergleich ist eine Entladekurve von β -NiOOH beigelegt. Die erste Entladestufe entspricht β -NiOOH, die zweite $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$; letztere tritt nur bei schwachen Entladestromstärken auf. Man bemerkt auf Abb. 8, daß das Präparat der Oxydationsstufe $\text{NiO}_{1,40}$ die gleiche Entladekurve wie β -NiOOH gibt. Der Sauerstoffgehalt, der über $\text{NiO}_{1,33}(\text{Ni}_3\text{O}_4)$ hinausgeht, ist hauptsächlich durch Beimengung von β -NiOOH bedingt. Im Falle einer festen Lösung von β -NiOOH in $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ könnte der Kurvenzug von β -NiOOH nicht parallel zur Abszissenachse verlaufen, sondern müßte mit fortschreitender Entladung absinken. Der kontinuierliche Abfall der Kurve auf das Potential des β -NiOOH ist, wie schon angegeben, von FOERSTER (36) durch eine feste Lösung von $\text{NiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in β -NiOOH erklärt worden, so daß der schwankende Sauerstoffgehalt von $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ auch noch durch $\text{NiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ verursacht sein kann.

Eisenhydroxyde.

Eisen(II)-hydroxyd kann mit Nickel(II)-hydroxyd verglichen werden. Es kristallisiert auch im C6-Typ; sein Kristallisationsvermögen ist aber größer. FEITKNECHT und KELLER (34), (71) korrigierten die von NATTA und CASAZZA (81) gegebenen Gitterkonstanten von $a = 3,24$, $c = 4,47$ Å mit den größeren Werten $a = 3,28$, $c = 4,64$ Å. Ein frisch gefälltes Eisen(II)-hydroxyd ist nach dem Auswaschen und Trocknen mindestens so gut durchkristallisiert wie ein Nickel(II)-hydroxyd, das längere Monate unter der Mutterlauge lagerte. Es ist wie dieses laminardispers und hat ARNFELT-Struktur. Beim Fällen in Gegenwart von Glucose bleiben die Teilchen klein. Sie sind laminardispers und wenige Netzebenen dick. Mannit- und Borsäurezusatz wirken noch stärker: man erhält nur noch Blättchen von monomolekularer Dicke. Wie Nickel(II)-hydroxyd bildet auch Eisen(II)-hydroxyd kein Doppelschichtengitter. Interessant ist, daß die schon von FRICKE und RIHL (48) beobachtete Oxydation des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ durch Wasser von FEITKNECHT und KELLER (34), (71) bestätigt wird. Je kleiner die Teilchen, desto empfind-

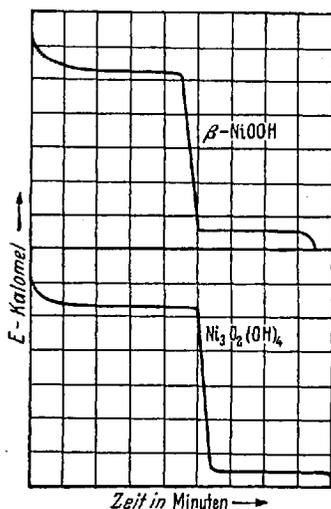


Abb. 8. Entladung von β -NiOOH und $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$.

Nach GLEMSER u. EINERHAND (57).

licher ist das $\text{Fe}(\text{OH})_2$ gegenüber Wasser. Der Eisen(III)-Gehalt stieg von 1 bis 2% bei einem normal gefällten Präparat auf 4,3% nach Zusatz von 2% Glucose.

Bei der Oxydation des mit Lauge gefällten und in der Lauge suspendierten Eisen(II)-hydroxyds mit Luftsauerstoff wird das Präparat grün (15), (72), wobei die Dispersität erhalten bleibt. Sind etwa 10% des Fe^{2+} in Fe^{3+} überführt, dann tritt plötzlich neben der grünen Verbindung braunes Eisen(III)-hydroxyd auf, das am Schluß der Oxydation allein vorliegt. Wahrscheinlich sind in dem grünen Oxydationsprodukt Fe^{2+} und Fe^{3+} , OH^- und O^{2-} statistisch über das C 6-Gitter verteilt, da weder das Gitter, noch die Gitterdimensionen des Ausgangsmaterials $\text{Fe}(\text{OH})_2$ verändert werden. Wird Eisen(II)-hydroxyd mit 5% Mannit gefällt und mit Luftsauerstoff oxydiert, dann bleibt die grüne Farbe länger erhalten. Nach Beendigung der Oxydation liegt braunes FeOOH vor, dessen Röntgeninterferenzen, nach dem C 6-Typ indiziert, nur aus Prismenreflexen bestehen und einen α -Wert von 2,94 Å ergeben. Dieses neue Eisen(III)-hydroxyd kann mit α -NiOOH verglichen werden. Es weist wie dieses nur Kreuzgitterinterferenzen auf, vermutlich hat es ein Doppelschichtgitter.

Ein Eisen(II, III)-hydroxyd mit Doppelschichtengitter, den Verbindungen beim Kobalt und Nickel entsprechend, konnte bis jetzt noch nicht dargestellt werden.

Manganhydroxyde.

Doppelschichtengitter bilden nach FEITKNECHT und MARTI (28), (29) auch Mangan(II)-manganite und manche Fremdmetallmanganite. Als Mangan(II)-manganite betrachtet man Verbindungen, deren Oxydationsgrad schwankend ist und im Mittel etwas unter MnO_2 liegt. Vor einiger Zeit untersuchten SARKAR und DHAR (84) die bei der Manganbestimmung nach VOLHARD (100) und WOLFF (112) durch Zusatz von Ca-, Ba- oder Zn-Salzen gefällten Manganite und fanden darin vierwertiges Mangan, bei wechselndem Verhältnis von Metalloxyd zu Mangandioxyd. Mangan(II)-manganite sind nach FEITKNECHT und MARTI (28), (29) auf vielerlei Wegen darstellbar; alle Produkte besitzen praktisch das gleiche Röntgendiagramm, sie unterscheiden sich nur bezüglich der Fehlordnung. Präparate vom Oxydationsgrad $\text{MnO}_{1,74}$ bis $\text{MnO}_{1,82}$ werden erhalten beim Fällen von Mangan(II)-salzlösungen mit Lauge unter gleichzeitigem Einleiten von Sauerstoff, bei der Oxydation von ammoniakalischen Mangan(II)-salzlösungen mit Sauerstoff und beim Fällen von peroxydhaltigen Mangan(II)-salzlösungen mit Lauge. Höher oxydierte Präparate mit dem Oxydationsgrad $\text{MnO}_{1,89}$ bis $\text{MnO}_{1,96}$ werden gefällt bei der Reaktion essigsaurer Mangan(II)-chloridlösungen mit Kaliumpermanganat bei 60 bis 70°, bei der Reaktion von Kaliumpermanganat

mit Wasserstoffperoxyd bei 85° und bei der Oxydation von Mangan(II)-chlorid in ammoniakalischer Lösung mit Brom.

Das für Mangan(II)-manganit charakteristische Röntgendiagramm wurde auch bei Fremdmetallmanganiten gefunden. Sie wurden aus Mangan(II)-chloridlösungen gefällt, die einen großen Überschuß von Fremdmetallsalz enthielten (Ca²⁺-, Mg²⁺-, Zn²⁺-, Cu²⁺-, Al³⁺-, Fe³⁺-Ionen). Bei Siedehitze wurde Kaliumpermanganat zu den Mangan(II)-chloridlösungen bis zur bleibenden Färbung zugesetzt; anschließend wurden die Lösungen noch 5 Minuten beim Sieden gehalten. Bei Aluminiummanganiten ist ein Verhältnis Al : Mn = 1 : 4 oder 2 : 3 vorteilhaft. Die Oxydation erfolgt nach dem Zusatz von Lauge mit Sauerstoff; ein solches Präparat ist besser durchkrystallisiert als ein mit Kaliumpermanganat aufoxydiertes Präparat, das nur 2 Röntgenreflexe liefert. Die Indizierung der Röntgendiagramme erfolgte mit der Annahme, daß Doppelschichtenstruktur nach dem C 6-Typ vorliegt, wobei sich Gitterstörungen nach ARNFELT bemerkbar machen. Zwischen geordneten Schichten von MnO₂ liegen ungeordnete Schichten von Mn(OH)₂. Die Abmessungen der Elementarzelle sind $a = 2,85$, $c = 7,45$ Å. Der gegenüber den normalen C 6-Hydroxyden verkleinerte c -Abstand ist durch die höhere Wertigkeit des Mangans und den Ersatz der OH⁻-Ionen durch die O²⁻-Ionen bedingt. Nimmt man als mittleren Oxydationsgrad MnO_{1,8} an, so ergibt sich die Idealformel

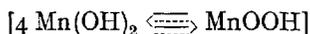


Bei Verbindungen mit niedrigerem Oxydationsgrad kann ein Teil der Mn⁴⁺-Ionen der Hauptschichten durch Mn³⁺-Ionen und ein Teil der O²⁻-Ionen durch OH⁻-Ionen ersetzt sein. Dies wäre gegebenenfalls durch magnetische Messungen zu erhärten. Bei höherem Oxydationsgrad als MnO_{1,8} werden die Zwischenschichten oxydiert sein. Bei den Fremdmetallmanganiten ist in der Zwischenschicht das Fremdmetallhydroxyd, das teilweise durch Mn(OH)₂ ersetzt sein kann.

Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure wandeln sich die Manganite in γ -MnO₂ (56) um, dessen Diagramm auch Zink- und Kupfermanganite zeigen, wenn die Versuchsbedingungen entsprechend variiert werden. Ebenso kann es aus WELDON-Schlamm entstehen. FEITKNECHT und MARTI (28), (29) fanden zwei Formen des γ -MnO₂ (a und b) und vermuten, daß ihnen dasselbe verwandte Bauprinzip wie den Hydroxyden zugrunde liegt. Der a -Form des γ -MnO₂ soll die α -Form der Hydroxyde, der b -Form des γ -MnO₂ der normale C 6-Typ entsprechen. Die hexagonale Indizierung des γ -MnO₂ scheint noch etwas unsicher, da der Beleg durch eine Dichtemessung fehlt. Ob die interessante Annahme gültig ist, daß das Sauerstoffdefizit von γ -MnO₂ und der wechselnde Oxydationsgrad auf dem Ersatz der O²⁻-Ionen durch OH⁻-Ionen und von

Mn⁴⁺-Ionen durch Mn³⁺-Ionen beruht, müssen weitere Experimente dartun.

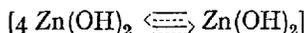
Im Gegensatz zu den Mangan(II)-manganiten, die ein Doppelschichtengitter nach dem C 6-Typ bilden, entsteht bei der Oxydation von ammoniakalischen Mangan(II)-salzlösungen ($p_H = 9,3$) als erstes Fällungsprodukt Mangan(II, III)-hydroxyd mit Doppelschichtengitter nach dem C 10-Typ. Die Zusammensetzung ist nicht konstant; der niederste Oxydationsgrad kommt der Formel



nahe. Bei höher oxydierten Präparaten wird ein Teil des Mn²⁺ in der Hauptschicht zu Mn³⁺ oxydiert sein. Mit $a = 3,20$, $c = 23,1 \text{ \AA}$ ist dieses Hydroxyd isotyp mit Kobalt(II, III)-hydroxyd.

Zink- und Cadmiumhydroxyde.

Während viele stabile Formen von Hydroxyden zweiwertiger Metalle im C 6-Schichtengittertyp kristallisieren, ist dies beim reinen Zinkhydroxyd nicht der Fall. Die Ursache des Ausbleibens des C 6-Typs beim Zink ist wohl auf die stärker polarisierende Wirkung des Zink-Ions zurückzuführen (21). Das stabile ϵ -Zn(OH)₂ kristallisiert rhombisch, wobei jedes Zinkatom von 4 OH⁻-Ionen umgeben ist. Die Bindung ist vorwiegend homöopolar (4), (14), (21). Die Struktur der weiter noch existierenden β -, γ - und δ -Modifikation ist noch nicht bekannt, hingegen gelang es FEITKNECHT (19). (30), eine α -Form von Zn(OH)₂ zu isolieren, die als Doppelschichtengitter der Idealformel



anzusehen ist. Allerdings wurde dazu festgestellt, daß diese Form des Zinkhydroxyds nur beständig ist, wenn ein Teil der OH⁻-Ionen der ungeordneten Zwischenschicht durch fremde Anionen ersetzt ist. Beispielsweise ergibt sich bei einem α -Zn(OH)₂, das aus Zinkchloridlösung gefällt wird, daß ein Verhältnis von 15 bis 20 Molekülen Hydroxyd auf ein Molekül Chlorid besteht. Die Störstruktur solcher gefällten Präparate ist unterschiedlich je nach Wahl des Zinksalzes. Hydroxyde aus nitrat- und carbonathaltigen Lösungen weisen einen relativ konstanten Schichtenabstand auf; für carbonathaltige Produkte beträgt er 8 Å, für die nitrathaltigen 9,5 Å. Aus sehr verdünnten Nitrat- oder Chloridlösungen werden nur Produkte mit schwankendem Schichtenabstand erhalten. Bei vollständigem Auslaugen der Fremdanionen hinterbleibt röntgenamorphes Zinkhydroxyd. Der Metall-Ionenabstand der besser kristallisierenden Verbindungen ist, wie das immer bei Doppelschichtengittern ermittelt wurde, kürzer als der des Einfachschichtengitters (hier errechnet) und beträgt $v = 3,11 \text{ \AA}$.

Das blättrig kristallisierende β -Zn(OH)₂ besitzt nach FEITKNECHT (32) ebenfalls ein Schichtengitter. Morphologische und röntgenographische Untersuchungen lassen zwei Modifikationen erkennen: β_1 -Zn(OH)₂ (das in annähernd neutraler Lösung) β_2 -Zn(OH)₂ (das in alkalischer Lösung) aus amorphem Zinkhydroxyd gewonnen wird. Aus dem blättrigen Krystallhabitus schließt FEITKNECHT auf Schichtengitterstruktur. Die Röntgendiagramme lassen für beide Formen einen Schichtenabstand von 5,67 Å berechnen. Wahrscheinlich sind die Schichten ähnlich wie beim C 6-Typ gebaut, doch ist eine Deformation nicht ausgeschlossen.

Auch beim Cadmiumhydroxyd begegnet man einem Doppelschichtengitter nach dem C 6-Typ. Diese Struktur bildet sich aber nur, wenn man vom Cadmiumnitrat ausgeht und unter Zusatz von Glucose fällt. Das resultierende α -Hydroxyd hat schwankenden Schichtenabstand und ist sehr feindispers mit laminarem Charakter. Aus Cadmiumhalogeniden bildet sich die α -Form nicht. Der Grund liegt in der Tatsache, daß basische Cadmiumhalogenide nur in einem Einfachschichtengitter auftreten und das Hydroxyd offenbar sekundär aus den primär gebildeten basischen Salzen entsteht. Ohne Glucosezusatz fällt stabiles Cadmiumhydroxyd in laminardisperser Form aus. Die Alterung zum wohlausgebildeten Gitter schreitet aber sehr rasch vorwärts.

Magnesiumhydroxyd.

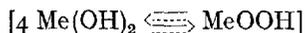
Magnesiumhydroxyd kristallisiert nur im Einfachschichtengitter. Seine laminare Struktur ist schon früher durch präzise Untersuchungen von FRICKE, SCHNABEL und BECK (43) an Präparaten erkannt worden, die durch Wiederbewässerung von MgO* und durch Fällung entstanden waren. Die von ihnen ermittelte Blättchendicke von 90 Å (im Mittel) bei einer Blättchenbreite von 250 Å (im Mittel) konnte bei gefällten Präparaten bis auf eine Blättchenbreite von 1250 Å gesteigert werden. Die Präparate zeigten typische Störstruktur nach ARNFELT. FEITKNECHT (23) wies bei frisch gefällten Hydroxyden wesentlich kleinere Teilchen nach, besonders hinsichtlich der Blättchendicke; auch ARNFELT-Struktur war vorhanden. Beim Erhitzen auf 70° verschwindet letztere; die Laminardispersität ist aber unverändert. Die erwähnten Teilchengrößen sind aus Röntgeninterferenzen errechnet worden. Sie stimmen mit denen überein, die MARX und WEHNER (76) mit dem Elektronenmikroskop fanden [vgl. auch (31)].

Eine Regel für das Auftreten von laminardispersen Teilchen mit Störstruktur ist bei abschließender Betrachtung über die kristallisierten Hydroxyde nicht aufzustellen.

* Der chemischen Bindung des Wassers geht die adsorptive Anlagerung voraus, FRICKE u. BÜCKMANN (47).

Doppelhydroxyde.

Kobalt, Nickel und Mangan bilden Hydroxyde der Formel

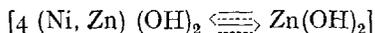


(abgekürzt auch als Me_4A_1 bezeichnet).

Es ist zu erwarten, daß beim Ersatz des zwei- oder dreiwertigen Metall-Ions durch Fremdmittel-Ionen ähnliche Strukturen auftreten. Dies ist von FEITKNECHT (23) bestätigt worden. Hydroxyde dieses Typus können als *Doppelhydroxyde* bezeichnet werden.

Entsprechende Präparate werden aus Salzlösungen erhalten, die Metall-Ionen meist im Verhältnis 4:1, der am häufigsten vorkommenden (Ideal)zusammensetzung bei Doppelschichtengittern, enthalten. Es sei vorweggenommen, daß Doppelhydroxyde mit zwei zweiwertigen Metallen in Doppelschichtengittern nach dem C 6-Typ auftreten, während Doppelhydroxyde aus zwei- und dreiwertigen Metallen öfters Doppelschichtengitter nach dem C 19-Typ bevorzugen. Es werden nur die isolierten und definierten Verbindungen näher besprochen; eine Zusammenstellung aller bis jetzt nachgewiesenen Hydroxyde mit Doppelschichtengitter (neben denen mit Einfachschichtengitter) enthält Tabelle 4.

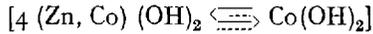
Nickel-Zink-Doppelhydroxyd: Aus Mischungen von Nickel- und Zinksalzlösungen entsteht beim Fällen Nickel-Zink-Doppelhydroxyd, dessen Zusammensetzung, bezogen auf $\text{Zn}(\text{OH})_2$, zwischen 25 und 65% schwankt. Es liegt ein Doppelschichtengitter mit $a = 3,07$, $c = 8,2 \text{ \AA}$ nach dem C 6-Typ vor. Bei jungen Präparaten ist der Schichtenabstand nicht definiert; alte Präparate, oder bei höherer Temperatur gefällte Präparate zeigen dagegen verbreiterte Basisreflexe. Aus den Atomabständen der Hauptschichten wird geschlossen, daß sie größtenteils aus $\text{Ni}(\text{OH})_2$ bestehen; in den ungeordneten Zwischenschichten befindet sich $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Die schwankende Zusammensetzung muß man sich so vorstellen, daß einmal ein Ersatz des Ni^{2+} durch Zn^{2+} in den Hauptschichten erfolgt, andererseits auch der Hydroxydgehalt der ungeordneten Schicht variabel ist. Die Idealformel soll daher als



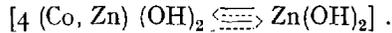
festgelegt werden.

Kobalt-Zink-Doppelhydroxyd: Beim Ersatz von Nickel durch Kobalt macht sich eine viel geringere Ordnung der Verbindungen bemerkbar: der Schichtenabstand ist variabel. Bemerkenswert ist die Entdeckung von FEITKNECHT (23), daß bei gleichem Röntgendiagramm eine blaue und rosafarbene Modifikation möglich ist. Erstere bildet sich immer als Primärprodukt bei der Fällung und wandelt sich in wenigen Stunden in die rosafarbene Modifikation um. FEITKNECHT deutet die Farbverschie-

denheit durch den Austausch des Hydroxyds der ungeordneten Schicht. Hat das blaue Doppelhydroxyd die Struktur



mit ungeordneter $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Zwischenschicht, so wird bei der Alterung diese $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Schicht durch $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ersetzt. Am Ende hat man dann rosafarbenes Hydroxyd der Formel



Die Dimensionen der Elementarzelle befinden sich in Tabelle 4.

Magnesium-Zink-Doppelhydroxyd: Nimmt man statt Kobalt Magnesium, dann ändert sich nicht viel. Das Doppelschichtengitter nach dem C 6-Typ enthält in den Hauptschichten $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (23), und in den Zwischenschichten hat man $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ungeordnet anzunehmen. Die Idealformel lautet

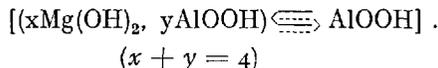


Der Schichtenabstand ist nicht konstant. (Dimensionen der Elementarzelle in Tabelle 4.)

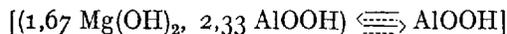
Magnesium-Aluminium-Doppelhydroxyd: Magnesium-Aluminium-Doppelhydroxyd mit einem Doppelschichtengitter nach dem C 19-Typ (vgl. auch Tabelle 4) wird nach FEITKNECHT und GERBER (25) und FEITKNECHT und HELD (27) aus den Salzlösungen mit geringem Natronlaugeüberschuß bei einem Mischungsverhältnis von Mg: Al zwischen 1,5 und 4 gefällt. Die Hauptschichten bildet sicherlich das $\text{Mg}(\text{OH})_2$, die ungeordneten Zwischenschichten bilden $\text{Al}(\text{OH})_3$ oder AlOOH . Die Idealformel ist



Dabei kann ausgeprägte ARNFELT-Struktur nachgewiesen werden. Etwas schwer zu verstehen ist der ausgedehnte Homogenitätsbereich von 30 bis 80 Mol% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (vgl. dasselbe beim Nickel-Zink-Doppelhydroxyd), obwohl die Abstände der Schichten praktisch nicht verändert werden. Von den Autoren wird die Ähnlichkeit der Ionenradien von Mg^{2+} und Al^{3+} zur Erklärung herangezogen; bei Präparaten mit höherem Aluminiumgehalt wird an eine Vertretung von Mg^{2+} durch Al^{3+} und von OH^- durch O^{2-} gedacht. Die Zusammensetzung wird deshalb formuliert:



Als aluminiumreichster Vertreter wird



angegeben. Bei Magnesiumgehalten, die höher sind als dem Verhältnis $x\text{Mg} + y\text{Al} = 4$ entspricht, wird ein Einbau von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in die Zwischenschicht angenommen; als Grenzzusammensetzung soll hier



auftreten. Angesichts der Tatsache, daß bei 90 Mol% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ im Röntgenbild die Linien von $\text{Mg}(\text{OH})_2$, bei 20 Mol% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Bayeritlinien beobachtet werden, legen die Autoren den Homogenitätsbereich in vorsichtiger Weise zwischen 30 und 80 Mol% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ fest. Es ist aber durchaus möglich, daß der Homogenitätsbereich noch wesentlich geringer ist, da bei derartig feinteiligen Präparaten die Röntgenanalyse mit großer Unsicherheit arbeitet.

Auf demselben Wege wie Magnesium-Aluminium-Doppelhydroxyd kann man Doppelhydroxyde von Kobalt-Aluminium und Nickel-Aluminium gewinnen. Beide bilden Doppelschichtengitter nach dem C 19-Typ und zeigen blättchenförmige Teilchen mit starker Störstruktur nach ARNFELT. (Dimensionen der Elementarzelle in Tabelle 4.)

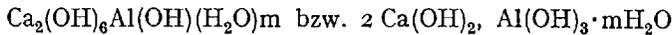
Calcium-Aluminium-Doppelhydroxyd: Eine neue, eigenartige Doppelschichtenstruktur beschreiben erstmalig TILLEY, MEGAW und HEY (99) bei einem von ihnen Hydrocalumit genannten Mineral der Formel $4 \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Ca}(\text{OH})_2, \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. In dem monoklinpseudo-hexagonalen Gitter nehmen sie normal gebaute Schichten des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wie im C 6-Typ an; aus der starken Verkleinerung des Abstandes a im Vergleich mit normalem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wird geschlossen, daß jedes dritte Calcium durch H_2O ersetzt ist. Zwischen den $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Schichten ist ungeordnet $\text{Al}(\text{OH})_3$ nebst dem restlichen Wasser angeordnet. Durch die parallele Verschiebung der Schichten resultiert keine hexagonale, sondern eine monokline Struktur (wie bei Hydrargillit). FEITKNECHT und Mitarbeiter (12), (24), (33) vergleichen dieses natürlich vorkommende Calciumaluminathydrat mit den sogenannten Calciumaluminathydraten, die beim Abbinden des Zements auftreten (10). Bei letzteren können zwei Gruppen strukturverwandter Verbindungen mit plättchenförmigem Habitus unterschieden werden: Calciumaluminathydrate und Calciumaluminathydroxysalze. Aus Untersuchungen, die in chemischer, morphologischer und röntgenographischer Richtung an einer großen Zahl von Hydroxysalzen und Calciumaluminathydraten durchgeführt wurden, finden FEITKNECHT und Mitarbeiter auf Grund des Strukturvorschlags von TILLEY, MEGAW und HEY folgendes Bauprinzip für diese Verbindungen. Sie krystallisieren in Doppelschichtengittern. Die Hauptschichten bestehen aus Calciumhydroxyd, in denen jedes dritte Ca-Ion fehlt. Die Zwischenschichten enthalten die Al-Ionen, die Hydroxyl- bzw. andere Anionen und die Wassermolekeln. Die allgemeine Formel ist nach FEITKNECHT und Mitarbeitern



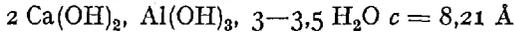
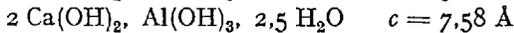
* Vgl. auch die Untersuchungen von WELLS und Mitarbeitern (110) über Calciumaluminatate.

X kann statt der OH-Gruppe ein beliebiges ein- oder zweiwertiges Anion sein. Während der Abstand der Ca-Ionen in den Hauptschichten bei allen Verbindungen praktisch gleich ist, ändert sich der Schichtenabstand mit dem Raumbedarf des Anions und dem Wassergehalt.

Die sogenannten Tetracalciumaluminathydrate der Formel 4CaO , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sind nach FEITKNECHT und BUSER (33) als Dicalciumaluminiumhydroxyde (Doppelhydroxyde) zu betrachten und als

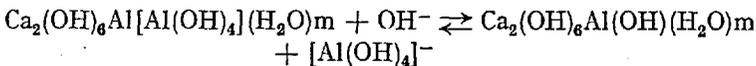


zu formulieren. Je nach dem Wassergehalt in den Zwischenschichten beobachtet man folgende definierte Schichtenabstände (12) (bei $a = 5,74 \text{ \AA}$).



Die von FORSÉN (38) benutzte Formulierung der Tetracalciumaluminat als Hydroxokomplexe $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ bzw. $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ ist also nicht richtig, worauf auch BRANDENBERGER (10) schon hingewiesen hatte.

Das sogenannte Dicalciumaluminathydrat 2CaO , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ist nach FEITKNECHT und BUSER (33) ein Hydroxydoppelsalz, bei dem in der allgemeinen Formel für $X = \text{Al}(\text{OH})_4$ eingesetzt werden muß. Sie bezeichnen es als Dicalciumaluminiumhydroxyaluminat der Formel $\text{Ca}_2(\text{OH})_6\text{Al}[\text{Al}(\text{OH})_4](\text{H}_2\text{O})_m$ ($a = 5,74$, $c = 10,5 \text{ \AA}$), weil die Umwandlung des Aluminats in das Hydroxyd umkehrbar und streng topochemisch nach der Gleichung



verläuft. Zu diesen Verbindungen gehören nach FEITKNECHT und BUSER auch die sogenannten Calciumferrithydrate und die Calciumeisenhydroxysalze (s. auch (75)).

Die beschriebenen Verbindungen mit plättchenförmigem Habitus müssen unterschieden werden von Verbindungen mit nadeligem Habitus. Diese haben die Zusammensetzung 3CaO , Al_2O_3 , $3 \text{CaX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bzw. nach FEITKNECHT $6 \text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}_2\text{X}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [vgl. JONES (70)]. FLINT und WELLS (35) beschreiben ein nadeliges Calciumaluminiumhydrat der Zusammensetzung 6CaO , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 33 \text{H}_2\text{O}$, das ein mit dem Ettringit (3CaO , Al_2O_3 , $3 \text{CaSO}_4 \cdot 31$ bis $33 \text{H}_2\text{O}$) fast identisches Röntgendiagramm ergibt. Allerdings ist es bis jetzt FEITKNECHT und BUSER (33) nicht gelungen, den von FLINT und WELLS angegebenen Hydroettringit, der nach FEITKNECHT als $3 \text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ zu formulieren ist, herzustellen.

In Tabelle 4 sind alle Doppelhydroxyde und die zugehörigen einfachen Hydroxyde aufgenommen. Zn^{2+} und La^{3+} -Ionen fallen durch Besonderheiten (Lanthanhydroxyd ist in Tabelle 4 nicht vermerkt) auf: La^{3+} bildet keine Doppelhydroxyde; Zn^{2+} ist nur mit Aluminium imstande

Tabelle 4. Hydroxyde mit Doppelschichtengittern.

(Die Hydroxyde der zwei-wertigen Metalle sind mit aufgenommen; die Me^{2+} -Ionen sind nach steigendem Ionenradius geordnet.)

Verbindungen	Formel	Gitterdimensionen in Å		Gittertyp	Lit.
		a	c		
Ni(OH) ₂	Ni(OH) ₂	3,117	4,60	C 6	(74)
Ni-Zn DH	[₄ (Ni, Zn)(OH) ₂ -Zn(OH) ₂]	3,07	8,2	Ähnlich C 6	(23)
Ni-Al DH	[₄ Ni(OH) ₂ -AlOOH]	3,05	23,4	„ C 19	(26)
Ni ²⁺ -Ni ³⁺ DH	[₄ Ni(OH) ₂ -NiOOH]	3,07	23,2	„ C 19	(57,58)
Ni ³⁺ -Ni ³⁺ DH (α-NiOOH)	[₄ NiOOH-NiOOH]	2,81	7,7-8,0	„ C 6	(57,58)
Ni ³⁺ -Ni ³⁺ DH (γ-NiOOH)	[₃ NiOOH-NiOOH]	2,82	20,65	„ C 19	(57,58)
Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	3,14	4,76	C 6	(23)
Mg-Zn DH	[₄ Mg(OH) ₂ -Zn(OH) ₂]	3,09	~8	Ähnlich C 6	(23)
Mg-Al DH	[₄ Mg(OH) ₂ -AlOOH]	3,09	23,7	„ C 19	(25)
Mg-Fe DH	Me ₄ A ₁	3,13	23,4	„ C 19	(26)
Mg-Mn DH	Me ₄ A ₁	3,07	23,4	„ C 19	(26)
Co(OH) ₂	Co(OH) ₂	3,17 ₈	4,64	C 6	(74)
Co-Zn DH	[₄ (Co, Zn)(OH) ₂ -Zn(OH) ₂]	3,08	~8	Ähnlich C 6	(23)
Co-Al DH	[₄ Co(OH) ₂ -AlOOH]	3,12	23,7	„ C 19	(26)
Co ²⁺ -Co ³⁺ DH	[₄ Co(OH) ₂ -CoOOH]	3,06	23,4	„ C 19	(22)
Co-Fe ³⁺ DH	Me ₄ A ₁	3,10	23,1	„ C 19	(26)
Co ²⁺ -Co ²⁺ DH	[₄ Co(OH) ₂ -Co(OH) ₂]	3,09	~8	„ C 6	(21)
Zn(OH) ₂	Zn(OH) ₂	(3,19)	(4,65)		(19,30)
Zn ³⁺ -Zn ²⁺ DH	[₄ Zn(OH) ₂ -Zn(OH, X) ₂]	3,11	7,8	„ C 6	(19,30)
Zn-Al DH	Me ₄ A ₁	3,10	23,4	„ C 19	(26)
Mn(OH) ₂	Mn(OH) ₂	3,34	4,68	C 6	(26)
Mn-Al DH	Me ₄ A ₁	3,18	22,95	Ähnlich C 19	(26)
Mn-Fe DH	Me ₄ A ₁	3,20	23,9	„ C 19	(26)
Mn ²⁺ -Mn ³⁺ DH	[₄ Mn(OH) ₂ -MnOOH]	3,20	23,1	„ C 19	(28)
Mangan (II)- manganite	[₄ MnO ₂ -Mn(OH) ₂]	2,85	7,45	„ C 6	(29)
Cd(OH) ₂	Cd(OH) ₂	3,49	4,69	C 6	(23)
Cd-Cd DH	—	3,36	—	Ähnlich C 6	(21)
Cd-Al DH	Me ₄ A ₁	3,30	22,6	„ C 19	(26)
Cd-Cr ³⁺ DH	Me ₄ A ₁	3,32	23,7	„ ?	(26)
Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	3,58	4,90	C 6	(26)
Ca-Al DH	[₂ Ca(OH) ₂ -Al(OH) ₃]	5,74	5,66	Ähnlich C 6	(24)
Ca-Al DH	2 Ca(OH) ₂ -Al(OH) ₃ • 2,5H ₂ O	5,74	7,58	„ C 6	(12)
Ca-Al DH	2 Ca(OH) ₂ -Al(OH) ₃ • 3-ε, 5,2H ₂ O	5,74	8,21	„ C 6	(12)
Ca-Fe DH	[₂ Ca(OH) ₂ -Fe(OH) ₃]	3,42	8,0	„ C 6	(26)
Ca-Cr DH	C ₂ A ₁	3,39	7,9	„ C 6	(26)

Erklärung zur Tabelle: DH = Doppelhydroxyd; Me₄A₁ bzw. C₂A₁ bedeutet, daß die gefällten Präparate nur röntgenographisch untersucht wurden, aber dem Konstitutionstyp [₄Me(OH)₂-MeOOH] bzw. [₂Me(OH)₂-Me(OH)₃] entsprechen. Ob die Formulierung als Trihydroxyd (z. B. Fe(OH)₃) nicht besser durch MeOOH ersetzt würde, kann nach den vorhandenen experimentellen Daten allein nicht entschieden werden.

eine Doppelhydroxydverbindung einzugehen, bei allen anderen Kombinationen fällt es als ZnO aus. FEITKNECHT (26) glaubt, daß das abweichende Verhalten des Zinks die abgeschlossene 18-Schale zur Ursache hat, und daß dadurch die Bildung von Verbindungen mit Vier-Koordination bevorzugt wird. Durch die Zwischenlagerung von Schichten soll dann die polarisierende Wirkung der Zn^{2+} -Ionen so abgeschwächt sein, daß Schichten mit Sechs-Koordination (C 6- bzw. C 19-Typ) möglich werden. Die verschiedenen Koordinationen folgen bei den Hydroxyden zweiwertiger Metalle nicht einfachen Ionenbeziehungen, wie dies bei den Trihydroxyden (vgl. Tabelle 3) der Fall ist.

FEITKNECHT (26) macht darauf aufmerksam, daß für die Beständigkeit der Doppelhydroxyde aus zwei- und dreiwertigen Metallen der mit dem Ionenradius nicht immer symbar gehende saure Charakter des dreiwertigen Hydroxyds wichtig ist. Bei den zweiwertigen Metallen sind die Doppelhydroxyde mit stark basischem Charakter des Metall(II)-hydroxyds die stabilsten, wie aus der Beständigkeit des Calcium-Aluminiumhydroxyds gefolgert wird. Da Zinkhydroxyd (abgesehen von Aluminiumhydroxyd) saurer als das Hydroxyd eines dreiwertigen Metalls ist, sind die meisten Zinkdoppelhydroxyde mit dreiwertigen Metallen nicht beständig; experimentell gewonnen wurde bis jetzt nur das Zink-Aluminium-Doppelhydroxyd.

Bei den Metall(II)-Metall(III)-Doppelschichtengittern krystallisiert die Mehrzahl im Me_4A_1 - und C_2A_1 (Abkürzung für $2 Ca(OH)_2 \cdot Al(OH)_3 \cdot nH_2O$)-Konstitutionstyp (26), der Rest tritt in anderen Typen auf. Bei kleinem Radius des Metall(II)-Ions wird der Me_4A_1 -Typ, bei großem Radius der C_2A_1 -Typ bevorzugt; bei mittleren Radien sind Übergangstypen zu beobachten. Dies gilt für Mangan, wo auf Grund von Überstrukturlinien im Röntgendiagramm des Mangan-Aluminium-Doppelhydroxyds die zwischengelagerten Schichten geordneter als bei den anderen Doppelhydroxyden eingefügt sind. Auch ist die Kontraktion der Hauptschichten der Mangan-Doppelhydroxyde stärker als bei den anderen Doppelhydroxyden (s. Tabelle 4).

Die in der Tabelle 4 weiter vermerkten Doppelhydroxyde mit geordneten Schichten höherwertiger Metall-Ionen, z. B. Ni^{3+} und Mn^{4+} , ordnen sich zwanglos in die Reihe ein, da diese Hauptschichten immer noch das Bauprinzip des C 6- bzw. C 19-Typs wahren, wenn auch die OH-Gruppen ganz oder teilweise durch O^{2-} ersetzt sind.

III. Oxydaquate.

Titandioxydaquate.

GUTBIER und Mitarbeiter (61) untersuchten verschieden hergestellte Fällungsprodukte analytisch, röntgenographisch und durch Aufnahme

isobarer Abbaukurven. Die bei 0° , 20° und 100° aus TiOCl_2 mit Ammoniak bzw. Natronlauge erhaltenen Präparate waren röntgenamorph; erst beim thermischen Abbau trat das Anatasgitter auf. Die isobaren Abbaukurven verliefen vollkommen kontinuierlich; die Autoren folgerten aus der Gültigkeit der osmotischen Gleichung nach HÜTTIG eine osmotische Bindung des Wassers. Dieses Ergebnis wurde von WEISER und MILLIGAN (103) bestätigt. Dagegen folgern HÜTTIG und Mitarbeiter (67) aus der Nichtgültigkeit der Gleichung der spezifischen Wärmen, daß eine lockere, mehr kapillare Wasserbindung vorherrsche, selbst für Präparate die bei 0° gewonnen waren. Wie schon dargelegt wurde, sind die Folgerungen, die aus dem kontinuierlichen Verlauf der Abbaukurve bezüglich der Wasserbindung gemacht werden, nicht immer eindeutig. Eine definierte Verbindung $\text{TiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ beschreiben SCHWARZ und RICHTER (85) als Orthotitansäure; sie wurde bei 0° gefällt und mit Aceton getrocknet.

GOODEVE (60) lehnt die Formulierung eines Hydroxyds $\text{Ti}(\text{OH})_4$ als Endprodukt oder als Zwischenprodukt ab, da nach Spektrolaufnahmen ein Niederschlag aus Titansalz mit Ammoniak, der weniger als eine Sekunde alt war, als identisch mit TiO_2 befunden wurde. Tatsächlich konnte GLEMSER (55) zeigen, daß bei den in üblicher Weise gefällten Präparaten Oxydaquate und keine Hydroxyde vorhanden sind. Seine Präparate wurden aus Kaliumtitanfluoridlösungen in der Siedehitze und bei $+5^\circ\text{C}$ mit Ammoniak gefällt und nach dem Auswaschen und Trocknen in einem Kondensator in Paraffinöl suspendiert. Die Kapazität des Kondensators mit der Suspension wurde in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. In Abb. 2 (S. 276) ist der Kurvenverlauf der Präparate und ihre Charakteristik eingetragen. Die Neigung der Kurven entspricht viel beweglichem Wasser; weitere Messungen lassen den Schluß zu, daß bis auf einen geringen Rest, der ortsfest (adsorptiv) gebunden ist, alles Wasser in beweglicher Form vorliegt, das System demnach aus Titan-dioxyd + Wasser besteht.

Thoriumdioxidaquate.

Im System $\text{ThO}_2/\text{H}_2\text{O}$ sind bis jetzt keine definierten Verbindungen nachgewiesen worden. HÜTTIG und Mitarbeiter (67) bauten verschieden hergestellte Präparate isobar ab und wandten die osmotische Gleichung, außerdem die entsprechende Gleichung der spezifischen Wärmen an; aus dem kontinuierlichen Verlauf der Abbaukurve und aus der Gültigkeit der osmotischen Gleichung folgern sie eine osmotische Bindung des Wassers. Etwas später veröffentlichten BOURION und BEAU (9) magnetochemische Messungen die die Existenz definierter Verbindungen ausschließen. GLEMSER (55) bestätigte diese Ergebnisse mit der dielektrischen Methode.

Untersuchte Präparate:

1. „*Thoriumhydroxyd*“ von Schering-Kahlbaum. 18,15% H₂O; Röntgenbild: ThO₂.
2. Aus ThCl₄ mit Ammoniak unter CO₂-Ausschluß bei Siedehitze gefällt. 10,0% H₂O; Röntgenbild: verbreiterte ThO₂-Linien.
3. Aus ThCl₄ mit Ammoniak bei Zimmertemp. gefällt. 45,92% H₂O; röntgenamorph.
4. Aus Präp. 3 im CO₂-freien N₂-Strom bei 150° gewonnen. 9,66% H₂O; röntgenamorph.

Die Temperaturabhängigkeit der Kapazität eines Kondensators, der mit Suspensionen der vier Präparate in Paraffinöl beschickt war, entsprach dem Vorhandensein von viel beweglichem Wasser. Wie bei den Titandioxydaquaten ist auch hier ein geringer Rest des Wassers ortsfest (adsorptiv) gebunden.

Mangandioxydaquate.

SIMON und FEHÉR (89) fanden bei Präparaten des Systems MnO₂/H₂O kontinuierlichen Verlauf der Abbaukurve; die Gültigkeit der osmotischen Gleichung bis +130°¹ veranlaßte sie, das Wasser als osmotisch gebunden zu betrachten. Hingegen isolierten BILTZ und RAHLFS (7) bei der Behandlung eines aus Mangansulfat mit Kaliumpermanganat gewonnenen Präparates mit flüssigem Ammoniak ein Ammoniakat, dessen Formel MnO₂·H₂O·NH₃ durch isobaren Abbau bewiesen wurde. Sie fassen die Verbindung als saures Ammoniummanganit auf und halten die manganige Säure H₂MnO₃ bei der Temperatur des flüssigen Ammoniaks für beständig. Sie vermuten aber, daß der kontinuierliche Verlauf der isobaren Abbaukurven von SIMON und FEHÉR durch eine Art Umlagerung des H₂MnO₃ zu MnO₂ + H₂O verursacht sei, die neben der Wasserabgabe einhergeht (bei dem thermischen Abbau herrschte relativ hohe Temperatur).

Daß bei Zimmertemperatur nur Mangandioxydaquate vorliegen, ist dielektrischen Messungen von GLEMSER zu entnehmen (55).

Untersuchte Präparate:

1. Aus Mangansulfat in salpetersaurer Lösung mit Ammoniumpersulfat in der Siedehitze gefällt, MnO_{1,93} + 5,87% H₂O.
2. Aus Mangansulfat- und Kaliumnitratlösung mit Kaliumpermanganat in der Siedehitze gefällt, MnO_{1,84} + 7,75% H₂O.
3. Durch Zersetzung von Permangansäure erhalten, MnO_{1,76} + 12,98% H₂O. Röntgenbild von 1., 2., 3.: γ-MnO₂ (56).
4. Pyrolusit; MnO_{1,93} + 1,75% H₂O.

Alle diese Präparate gaben die für bewegliches Wasser charakteristischen Kurven. Meßergebnisse an Präparaten, die aus den genannten Präparaten durch Erhitzen erhalten wurden, zeigen eindeutig, daß in den untersuchten Präparaten bis auf einen kleinen Rest alles Wasser in

¹ Oberhalb 130° tritt eine rasche Veränderung des Präparats (z. B. durch Alterung) ein.

beweglicher Form gebunden ist, die Bezeichnung Mangandioxydaquate also zu Recht besteht.

Auffällig ist der stets von $\text{MnO}_{2,00}$ abweichende Sauerstoffgehalt. FEITKNECHT (29) erklärt das Sauerstoffdefizit und den wechselnden Oxydationsgrad durch Ersatz der O^{-2} -Ionen durch OH^{-} -Ionen und durch Ersatz der Mn^{4+} -Ionen durch Mn^{3+} -Ionen; dadurch ist ein Übergang zu den in ihrer Struktur geklärten Mangan(II)-manganiten gegeben, die Doppelschichtenstruktur aufweisen und im Abschnitt II behandelt wurden. Es ist noch erwähnenswert, daß FEITKNECHT bei einem nach SIMON und FEHÉR (89) hergestellten Präparat im Röntgenbild die Linien des Mangan(II)-manganits fand, so daß alle Präparate dieser Herstellungsart unter die Mangan(II)-manganite einzureihen sind.

Eisen(III)-oxydaquate.

Über die braunen Produkte, die aus Eisen(III)-salzlösungen mit Ammoniak bzw. Natronlauge gefällt werden, liegt ein umfangreiches Versuchsmaterial vor¹. Frisch gefällte Präparate sind röntgenamorph wie WEISER und MILLIGAN (105), (106), (108) erneut zeigen konnten. Diese röntgenamorphen Präparate gaben aber das Elektronenbeugungsdiagramm des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ *. Bei dem Versuch, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nachzuweisen, wurden ohne Erfolg Röntgen- und Elektronenbeugungsdiagramme aufgenommen. WEISER und MILLIGAN nehmen deshalb an, daß diese braunen Produkte kein Hydroxyd² darstellen, sondern aus sehr kleinen Kryställchen von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aufgebaut sind. Für die Formulierung sprechen (wenn auch nicht so klar, wie bei den Titandioxyd-, Thoriumdioxyd- und Mangandioxydaquaten) dielektrische Messungen von GLEMSER (54). Die Kurven, welche die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der Temperatur für Suspensionen der Präparate in Paraffinöl wiedergeben, sind auch dadurch bemerkenswert, daß sie um so steiler verlaufen, je älter die Präparate im Zeitpunkt der Messung waren. Das bedeutet, daß der Wassergehalt der Präparate mehr und mehr die Eigenschaften von frei beweglichem Wasser erreicht. Die gemessenen Präparate wurden aus Eisen(III)-salzlösung mit Ammoniak bei 20° gefällt; sie waren 1 Tag bis 8 Wochen alt.

Die dielektrischen Messungen, die Elektronenbeugungsdiagramme und der kontinuierliche Verlauf der Abbaukurven schließen eine konstitutive Bindung des Wassers im Augenblick der Fällung nicht aus; die Alterung zu Oxyd + Wasser setzt aber schnell ein: ein 6 Tage altes

¹ Ausführliche Literatur bei FRICKE-HÜTTIG (44).

* Das Elektronenbeugungsdiagramm von FORDHAM und TYSON (37) entspricht nicht einer Eisenverbindung, sondern rührt von NaCl her, da die Verf. ihr Präparat nicht ausgewaschen haben.

² WEISER und MILLIGAN (108) nennen es „frequently misnamed ferric hydroxide“.

Gel weist bereits die charakteristische Kurve für bewegliches Wasser auf. Man kann deshalb ein junges Gel als ein Eisen(III)-oxyd mit großer Oberfläche betrachten, das Wasser adsorptiv und kapillar gebunden enthält, und dieses als Oxydaquat bezeichnen.

Die Beschreibung der Ergebnisse der dielektrischen Messungen an Eisen(III)-oxydaquaten gibt Anlaß, an Versuche zu erinnern, die THIESSEN und KÖPPEN (92), (97) vor längerer Zeit mitgeteilt haben. Bei der vorsichtigen Hydrolyse von Eisen(III)-äthylat in absolut alkoholischer Lösung entstanden Niederschläge, die sich durch isobaren Abbau als zehn verschiedene Eisenoxydhydrate differenzieren ließen: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Die Existenz dieser Verbindungen ist deshalb interessant, weil sie nach FRICKE und SEVERIN (42) wahrscheinlich echte Hydrate sind. Analoge Untersuchungen von THIESSEN und KÖRNER (95) über die Hydrolyse von Zinnäthylat führten zu der Annahme von: $2 \text{SnO}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{SnO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $4 \text{SnO}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $2 \text{SnO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2 \text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Untersuchungen von THIESSEN und KÖRNER über die Hydrolyse von Siliciumäthylat (91), (93), (94), (96) führten zu der Annahme von: $\text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $2 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2 \text{SiO}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. WEISER und MILLIGAN (102) wiederholten die Versuche mit Zinnäthylat, ohne die angegebenen Hydrate zu erhalten, weil sie, wie THIESSEN und KÖPPEN (98) in einer Entgegnung mit Recht bemerkten, nicht unter denselben Versuchsbedingungen arbeiteten. Aber auch SOLANA und MOLES (90) konnten bei der Hydrolyse des Siliciumäthylats kein $\text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ isolieren. In neuen, präzisen Experimenten arbeiteten WEISER, MILLIGAN und COPPOC (109) unter den gleichen Bedingungen wie THIESSEN und Mitarbeiter. Außer beim System $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$, wo vielleicht aus der isothermen Abbaukurve die Existenz eines $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ abgelesen werden kann, konnten keinerlei Anzeichen für Hydrate gefunden werden. WEISER, MILLIGAN und COPPOC bezweifeln deshalb die Ergebnisse von THIESSEN und Mitarbeitern und nehmen an, daß in allen untersuchten Fällen (also bei Eisen, Zinn und Silicium) keine besonderen Hydrate bestehen. Nach ihren Untersuchungen kann die Existenz der „THIESSENSchen Oxydhydrate“ meines Erachtens nicht mehr als gesichert betrachtet werden.

Literatur.

1. ARKEL, VAN A. E., und C. P. FRITZIUS: Die Ultrarotabsorption von Hydraten. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50, 1035 (1931).
2. ARNFELT, H.: Über die Bildung von Schichtgittern. Ark. Mat., Astronom. Fysik 23B, 1 (1932).
3. BEMMELEN, VAN J. M., und E. A. KLOBBIE: Über das amorphe, wasserhaltige Eisenoxyd, das krystalline Eisenoxydhydrat, das Kaliumferrit und das Natriumferrit. J. prakt. Chem. 46, 497 (1892).

4. BERNAL, I. D., und H. D. MEGAW: The function of hydrogen in intermolecular forces. Proc. Roy. Soc. **151**, 384 (1935).
5. BESSON, J.: Etudes calorimétriques. C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **222**, 390 (1946).
6. — Nickel sesquioxyde. C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **220**, 2 (1945).
7. BILTZ, W., und O. RAHLFS: Über die manganige Säure. Nachr. Ges. Wiss. Gött., Math.-Phys. Kl. **1930**, 189.
8. BOSSCHIETER, G., und J. ERRERA: Spectres d'absorption infrarouges de l'eau liquide, solide et en solution. C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **205**, 560 (1937).
9. BOURION, F., und D. BEAU: Etude magnétique de la thiorine hydratée. C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **198**, 916 (1934).
10. BRANDENBERGER, E.: Krystalstruktur und Zementchemie. Grundlagen einer Stereochemie der Krystalverbindungen in den Portlandzementen. Schweizer Arch. angew. Wiss. Techn. **2**, 45 (1936).
11. BÜLL, R.: Versuche über die Wasserbindung anorganischer Stoffe. Angew. Chem. **49**, 145 (1936).
12. BUSER, H. W.: Beitrag zur Chemie und Konstitution der Calcium-Aluminium-Hydroxo-Doppelsalze und -Doppelhydroxyde. Dissertation Bern 1950.
13. COBLENTZ, W. W.: Krystalwasser und Konstitutionswasser. Jahrb. Radioakt. u. Elektronik **3**, 397 (1907).
14. COREY, R. B., und R. W. G. WYCKOFF: The crystal structure of zinc hydroxide. Z. Krystallogr. (A) **86**, 8 (1933).
15. DEISS, E., und G. SCHIKORR: Über das Ferrohydroxyd (Eisen(II)-hydroxyd). Z. anorg. allg. Chem. **172**, 38 (1928).
16. DUVAL, Cl., und J. LECOMTE: Spectres d'absorption infrarouge d'hydroxydes métalliques. Bull. Soc. chim. France [5] **8**, 713 (1941).
17. EBERT, L.: Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XXI. Neue Anwendungen dielektrischer Untersuchungen für techn. und analyt. Messungen. Angew. Chem. **47**, 305 (1934).
18. EWING, F. J.: The crystal structure of lepidocrocite. J. chem. Physics **3**, 420 (1935).
19. FEITKNECHT, W.: Die Struktur des α -Zinkhydroxyds. Z. Krystallogr. (A) **84**, 173 (1932).
20. — Farbe und Konstitution der Verbindungen des zweiwertigen Kobalts. Helv. chim. Acta **20**, 651 (1937).
21. — Über die α -Form der Hydroxyde zweiwertiger Metalle. Helv. chim. Acta **21**, 766 (1938).
22. — Topochem. Umsetzungen von Hydroxyden und basischen Salzen. Angew. Chem. **52**, 202 (1939).
23. — Laminardisperse Hydroxyde und basische Salze zweiwertiger Metalle. Kolloid-Z. **92**, 257 (1940); **93**, 66 (1940).
24. —, und M. GERBER: Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze. II. Über Mischfällungen aus Calcium- und Aluminiumsalzlösungen. Helv. chim. Acta **25**, 106 (1942).
25. — — Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze. III. Über Magnesium-Aluminium-Doppelhydroxyd. Helv. chim. Acta **25**, 171 (1942).
26. — Über die Bildung von Doppelhydroxyden aus zwei- und dreiwertigen Metallen. Helv. chim. Acta **25**, 555 (1942).
27. —, und F. HELD: Über Magnesium-Aluminium-Doppelhydroxyd und -Hydroxyddoppelsalze. Helv. chim. Acta **27**, 1495 (1944).

28. FEITKNECHT, W., und W. MARTI: Über Manganite und künstlichen Braunstein. Über die Oxydation von Mangan(II)-hydroxyd mit molekularem Sauerstoff. *Helv. chim. Acta* **28**, 129 (1945).
29. — — Über Manganite und künstlichen Braunstein. *Helv. chim. Acta* **28**, 149 (1945).
30. —, und H. WEIDMANN: Nicht veröffentlicht.
31. —, und H. STUDER: Elektronenmikroskopische Untersuchungen über die Größe und Form der Teilchen kolloider Metallhydroxyde. *Kolloid-Z.* **115**, 13 (1949).
32. — Zur Kenntnis des β -Zinkhydroxyds. *Helv. chim. Acta* **32**, 2294 (1949).
33. —, und H. W. BUSER: Zur Kenntnis der nadeligen Calcium-Aluminiumhydroxysalze. *Helv. chim. Acta* **32**, 2298 (1949).
- , — Über den Bau der plättchenförmigen Calciumaluminathydrate. *Chimia* **4**, 261 (1950).
34. —, und G. KELLER: Über die dunkelgrünen Hydroxyverbindungen des Eisens. *Z. anorg. allg. Chem.* **262**, 61 (1950).
35. FLINT, E. P., u. L. S. WELLS: Analogy of hydrated Calciumaluminate to hydrated Calcium aluminate sulfate. *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **33**, 471 (1945) [RP 1623].
36. FOERSTER, FR.: Die Vorgänge im Eisen-Nickelsuperoxydsammler. I. Über Nickelsuperoxydelektroden. *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **13**, 414 (1907).
37. FORDHAM, ST., und J. T. TYSON: The structure of semipermeable membranes of inorganic salts. *J. chem. Soc. London* **1937**, 483.
38. FORSÉN, L.: Über die chemische Wirkung von Gips und anderen Abbindeverzögerer auf Portlandzementklinker. *Zement* **19**, 1130 (1930).
39. FRICKE, R.: Die Krystallisation einiger Oxydhydrate. *Z. anorg. allg. Chem.* **166**, 244 (1927).
40. — Einige Gesichtspunkte zu den Wandlungen der Oxydhydrate. *Kolloid-Z.* **49**, 238 (1929).
41. —, und H. HUMME: Über die beiden Formen des krystallisierten Berylliumhydroxyds und über das System $\text{BeO-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$. *Z. anorg. allg. Chem.* **178**, 400 (1929).
42. —, und H. SEVERIN: Über die Zersetzungsdrucke krystallisierter Hydroxyde, insbesondere von Aluminium und Beryllium. *Z. anorg. allg. Chem.* **205**, 287 (1932).
43. —, R. SCHNABEL und K. BECK: Oberfläche und Wärmeinhalt beim krystallisierten Magnesiumhydroxyd. *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **42**, 881 (1936).
44. —, und G. F. HÜTTIG: Hydroxyde und Oxydhydrate. Band IX des Handbuchs d. allg. Chemie, herausgegeben von P. WALDEN. Leipzig 1937.
45. — Aktive Zustände der festen Materie und ihre Bedeutung für die anorganische Chemie. *Angew. Chem.* **51**, 863 (1938).
46. — Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G. M. SCHWAB. Band IV, Heterogene Katalyse I, S. 13 ff.; Wien 1943.
47. —, und H. BÜCKMANN: Weitere Untersuchungen an aktiven Stoffen mit der Emaniermethode OTTO HAHNS. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **72**, 1199 (1939).
48. —, und S. RIHL: Eigenschaften, Verbrennungswärme und Beständigkeit von Eisen(II)-hydroxyd. *Z. anorg. allg. Chem.* **251**, 414 (1943).
49. —, und G. WEITBRECHT: Dimensionen der Primär- und Sekundärteilchen bei einigen krystallisierten Eisen(III)-hydroxyden. *Z. anorg. allg. Chem.* **251**, 424 (1943).

50. FRICKE, R., und A. SEITZ: Krystalline Hydroxyde der seltenen Erden. *Z. anorg. allg. Chem.* **254**, 107 (1947).
51. — — Krystalline Hydroxyde des Indiums und Scandiums. *Z. anorg. allg. Chem.* **255**, 13 (1948).
52. — Zur Krystallstruktur krystalliner Hydroxyde. *Z. Naturforsch.* **3a**, 62 (1948).
53. —, und W. DÜRRWÄCHTER: Weitere Untersuchungen über krystalline Hydroxyde der seltenen Erden. *Z. anorg. allg. Chem.* **259**, 305 (1949).
54. GLEMSER, O.: Über das dielektrische Verhalten des Wassers in den Hydroxyden, Oxydhydraten und Oxyden des Eisens, Berylliums und Magnesiums. *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **44**, 341 (1938).
55. — Zur Bindung des Wassers in Mangandioxyd-, Titandioxyd- und Thorumdioxydhydraten. *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **45**, 825 (1939).
56. — Über eine neue Modifikation des Mangandioxyds. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **72**, 1879 (1939).
57. —, und J. EINERHAND: Über höhere Nickelhydroxyde. *Z. anorg. allg. Chem.* **261**, 26 (1950).
58. —, — Die Struktur höherer Nickelhydroxyde. *Z. anorg. allg. Chem.* **261**, 43 (1950).
59. —, — Die chemischen Vorgänge an der Nickelhydroxydanode des Edisonakkumulators. *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **54**, 302 (1950).
60. GOODEVE, C. F.: Diskussionsbemerkung bei WEISER, H. B. und W. O. MILLIGAN (106).
61. GUTBIER, A., B. ORTENSTEIN, E. LEUTHÄUSSER, K. LOSSEN und F. ALLAM: Kolloidsynthesen mit Hilfe von Titan(III)-chlorid. I. Über die Hydrolysen- und Oxydationsprodukte von Titan(III)-chlorid. *Z. anorg. allg. Chem.* **162**, 87 (1927).
62. HOFMANN, U., und D. WILM: Über die Krystallstruktur von Kohlenstoff. *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **42**, 504 (1936).
63. HOPPE, W.: Über die Krystallstruktur von α -AlOOH (Diaspor) und α -FeOOH (Nadeleisenerz). *Z. Krystallogr. (A)* **103**, 73 (1940).
64. — Über die Krystallstruktur von α -AlOOH (Diaspor) II. *Z. Krystallogr. (A)* **104**, 11 (1942).
65. HÜTTIG, G. F.: Apparat zur gleichzeitigen Druck- und Raummessung von Gasen (Tensi-Eudiometer). *Z. anorg. allg. Chem.* **114**, 161 (1920).
66. — und R. KASSLER: Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. XVII. Zur Kenntnis des Systems Kobalt(III)-oxyd-Wasser. *Z. anorg. allg. Chem.* **184**, 279 (1929).
67. —, S. MAGIERKIEWICZ und J. FICHMANN: Zur Kenntnis der spezif. Wärmen und Dampfdrucke von Systemen, die aus Wasser und den Oxyden des Zirkons, Thoriums und Zinns bestehen. *Z. physik. Chem. (A)* **141**, 1 (1929).
68. —, und K. TOISCHER: Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. XXVII. Das System Berylliumoxyd-Wasser. *Z. anorg. allg. Chem.* **190**, 364 (1930).
69. —, und M. KANTOR: Das System Lanthan(III)-oxyd-Wasser. *Z. anorg. allg. Chem.* **202**, 421 (1931).
70. JONES, F. E.: Die komplexen Calciumaluminatverbindungen. *Proc. Symp. Chemistry of Cements*, Stockholm 1938.
71. KELLER, G.: Über Hydroxyde und basische Salze des zweiwertigen Eisens und deren dunkelgrüne Oxydationsprodukte. *Dissertation Bern* 1948.
72. KRAUSE, A.: Über die Oxydation des Ferrohydroxyds an der Luft. *Z. anorg. allg. Chem.* **174**, 145 (1928).

73. LEHL, H., und R. FRICKE: erwähnt bei (44), S. 428.
74. LOTMAR, W., und W. FEITKNECHT: Über die Änderungen der Ionenabstände in Hydroxydgittern. Z. Krystallogr. (A) **93**, 368 (1936).
75. MALQUORI, G., und V. CIRILLI: Die Calciumferrithydrate und die aus dem Tricalciumferrit durch Assoziation mit verschiedenen Calciumsalzen entstehenden Komplexe. Ric. Sci. Progr. Tecn. Econ. naz. **11**, 316 (1940).
76. MARX, TH., und G. WEHNER: Übermikroskopische Abbildung der Lamellenstruktur des Magnesiumhydroxyds. Kolloid-Z. **105**, 226 (1943).
77. MILLIGAN, W. O., und H. B. WEISER: Direct examination of sols by X-ray diffraction Methods. J. Amer. chem. Soc. **59**, 1095 (1937).
78. MONDAIN-MONVAL, P., und R. PARIS: Etude thermique des reactions en solution. 1. Méthode, cas typiques de reactions. Bull. Soc. chim. France [5] **5**, 1641 (1938).
79. MULLER, M. J. A.: Sur la préparation d'un hydrate de bioxyde de manganèse, stable dans l'air sec, à la temperature ordinaire. Bull. Soc. chim. France [5] **5**, 1166 (1938).
80. — und E. PEYTRAL: Sur la réduction du permanganate de potassium, en milieux aqueux, par l'acide oxalique. Bull. Soc. chim. France [5] **5**, 1168 (1938).
81. NATTA, G., und A. CASAZZA: Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. **5**, 803 (1927).
82. PAULING, L.: The nature of the chemical bond, 2. Aufl., S. 289. New York u. London 1948.
83. RUNDLE, R. E.: The structure of uranium hydride and deuteride. J. Amer. chem. Soc. **69**, 1719 (1947).
84. SARKAR, P. B., und N. R. DHAR: Bestimmung von Mangan durch Permanganat und Untersuchung verschiedener Manganite. Z. anorg. allg. Chem. **121**, 135 (1922).
85. SCHWARZ, R., und H. RICHTER: Zur Kenntnis der Kieselsäuren. Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 31 (1929).
86. SCHUBERT, K., und A. SEITZ: Krystalstruktur von $Y(OH)_3$. Z. anorg. allg. Chem. **254**, 116 (1947).
87. — — Krystalstruktur von $Sc(OH)_3$ und $In(OH)_3$. Z. anorg. allg. Chem. **256**, 226 (1948).
88. SEITZ, A., U. RÖSLER und K. SCHUBERT: Krystalstruktur von β -Be(OH)₂. Z. anorg. allg. Chem. **261**, 94 (1950).
89. SIMON, A, und F. FEHÉR: Beiträge zur Kenntnis von Hydrogelen. X. Mitt. Über Mangandioxydhydrate. Kolloid-Z. **54**, 49 (1931).
90. SOLANA, L., und E. MOLES: Kieselsäureester und Kieselsäuren. An. Soc. españ. Fisica Quim. **28**, 171 (1930).
91. THIESSEN, P. A., und O. KÖRNER: Ortho- und Pyrokieselsäure. Z. anorg. allg. Chem. **182**, 343 (1929).
92. —, und R. KÖPPEN: Ferrioxxydhydrate definierter Zusammensetzung. Z. anorg. allg. Chem. **189**, 113 (1930).
93. —, und O. KÖRNER: Höhere und niedere Kieselsäuren definierter Zusammensetzung. Z. anorg. allg. Chem. **189**, 168 (1930).
94. —, — Kieselsäuren definierter Zusammensetzung. Z. anorg. allg. Chem. **189**, 174 (1930).
95. —, — Zinnsäureester und Zinnsäuren. Z. anorg. allg. Chem. **195**, 83 (1931).
96. —, — Bildungswärme der Kieselhydrate. Z. anorg. allg. Chem. **197**, 307 (1931).
97. —, und R. KÖPPEN: Ein krystallisiertes Ferrioxxyd-4-hydrat. Z. anorg. allg. Chem. **200**, 18 (1931).

98. THIESSEN, P. A., und O. KÖRNER: Grundsätzliche Bedingungen für die Darstellung von Oxyhydraten aus Äthylaten und für den Nachweis der Hydrate durch Aufnehmen von p - x -Kurven. Z. anorg. allg. Chem. **228**, 57 (1936).
99. TILLEY, C. E., H. D. MEGAW und M. H. HEY: Hydrocalumite a new mineral from Scawt Hill, Co. Antrim. Mineral Mag. J. mineral. Soc. **23**, 607 (1934).
100. VOLHARD, J.: Scheidung und Bestimmung des Mangans. Liebigs Ann. **198**, 318 (1879).
101. WEISER, H. B., und W. O. MILLIGAN: The transformation of blue into red cobalt hydroxyde, J. physic. Chem. **36**, 722 (1932).
102. —, — X-ray studies on the hydrous oxides. J. chem. Physic. **36**, 3030 (1932).
103. —, — X-ray studies on the hydrous oxides, Titanium dioxide. J. chem. Physic. **38**, 513 (1934).
104. — Inorganic colloid chemistry. II. The hydrous oxides and hydroxides. New York and London 1935.
105. —, und W. O. MILLIGAN: Constitution of hydrous oxide sols from X-ray diffraction studies. J. chem. Physic. **40**, 1 (1936).
106. —, — Constitution of hydrous oxide gels and sols. Trans. Faraday Soc. **32**, 358 (1936).
107. —, — Hydrous oxides of some rarer elements. J. chem. Physic. **42**, 673 (1938).
108. —, — Electron diffraction study of hydrous oxides amorphous to X-rays. J. chem. Physic. **44**, 1081 (1940).
109. —, — und W. J. COPPOC: Constitution of the alleged „Thiessen hydrates“. J. chem. Physic. **43**, 1109 (1939).
110. WELLS, L. S., W. F. CLARKE und H. F. McMURDIE: The system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ at temperatures of 21° and 90° . Journ. Res. Nat. Bur. Standards **30** (1943), 367 [R. P. 1539.]
111. WILLSTÄTTER, R., H. KRAUT und O. ERBACHER: Über isomere Hydrogele der Tonerde. VII. Mitt. Über Hydrate und Hydrogele. Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 2448 (1925).
112. WOLFF, N.: Modifizierte Volhard'sche Methode. I. Permanganatmethode. Stahl u. Eisen **11**, 377 (1891).
113. WOLLAN, E. O., W. L. DAVIDSON und C. G. SHULL: Neutron diffraction study of the structure of ice. Physic Rev. **75**, 1348 (1949).
114. ZSIGMONDY, R.: Kolloidchemie, 5. Auflage. I. Allg. Teil. Leipzig 1925.

(Abgeschlossen im Dezember 1950.)

Professor Dr. OSKAR GLEMSER, Aachen, Templergraben 57.

Die Oxosynthese.

Von

CURT SCHUSTER.

Inhaltsübersicht.

	Seite
I. Allgemeiner Teil	312
A. Definition der Oxosynthese	312
B. Geschichte der Auffindung der Oxoreaktion	313
C. Beschreibung des Oxoverfahrens	317
1. Anwendungsbereich	318
2. Ausführung der Reaktion und Feststellung des Erfolgs	318
3. Kohlenoxyd und Wasserstoff als Reaktionskomponente	319
4. Druck	321
5. Temperatur	322
6. Katalysator	323
a) Kobalt in verschiedener Form	323
b) Kobaltcarbonyl	325
c) Adsorption und Katalyse an Kobalt	328
d) Aktivierung	329
e) Katalytische Wirkung anderer Metalle	331
7. Praktische Ausführung der Oxosynthese	333
a) Im Laboratorium	333
b) In der Technik	335
8. Bemerkungen zur Reaktionskinetik und Thermodynamik der Oxoreaktion	338
9. Reaktionsmechanismus	340
II. Spezieller Teil	346
Anwendung der Oxoreaktion auf:	
A. Aliphatische Olefine	346
1. Einheitliche Olefine	346
2. Olefingemische	358
B. Acetylene	363
C. Aliphatische Diene	363
D. Aromaten	364
E. Arylolefine	364
F. Cyclische Olefine	364
G. Halogenverbindungen	367
H. Sauerstoffhaltige Verbindungen	367
1. Alkohole	367
2. Äther	367
3. Ester	368
I. Stickstoffhaltige ungesättigte Verbindungen	369
III. Schlußbemerkung zur Bedeutung der Oxosynthese	369
Literatur	370

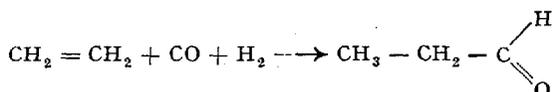
I. Allgemeiner Teil.

Oxoverfahren oder Oxosynthese ist die Bezeichnung für ein synthetisches Verfahren der organischen Chemie, das, seit seiner Auffindung in den Jahren 1938/39 in deutschen Industrielaboratorien bearbeitet, infolge der Zeitverhältnisse zunächst nur in kleinen Kreisen bekannt geworden ist, seit 1945 aber mehr und mehr allgemeines Interesse findet.

A. Definition der Oxosynthese.

Man versteht darunter die gleichzeitige Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an olefinische Doppelbindungen unter Bildung von „Oxoverbindungen“, d. h. von Aldehyden und Ketonen. Nach neueren Feststellungen (1) ist diese Begriffsbestimmung einzuschränken, da die Bildung von Ketonen, die man zuerst für eine stets in mehr oder minder großem Umfang eintretende Nebenreaktion hielt, nur in einzelnen Fällen vorkommt, so daß es sich im wesentlichen um eine „Aldehydsynthese“ handelt. In den letzten Jahren ist die Bezeichnung „Carbonylierung“ (2) eingeführt worden für die Umsetzungen von Acetylenen und Olefinen mit Kohlenoxyd und Stoffen mit beweglichen Wasserstoffatomen, die unter dem katalytischen Einfluß von Metallcarbonylen und Metallcarbonylwasserstoffen verlaufen. Danach kann die Oxoreaktion als eine besondere Form der Carbonylierung betrachtet werden. Auch die Bezeichnung Formylierung (3) oder Hydroformylierung (4) wird für die Bildung von Aldehyden aus Olefin und Kohlenoxyd-Wasserstoff — den Komponenten des Formaldehyds — angewandt. In dieser Darstellung wird nur die Bezeichnung Oxoreaktion und Oxierung gebraucht. Es sei erwähnt, daß vielfach die Alkohole, die durch Reduktion aus den Primärprodukten der Oxosynthese, den Aldehyden, erhalten werden, mit dem Namen „Oxoalkohole“ bezeichnet werden, eine Benennung, die der exakten Namengebung der organischen Chemie nicht entspricht.

OTTO ROELEN, der sich in den Laboratorien der Ruhrchemie A.-G. seit längerer Zeit schon mit eingehenden Forschungsarbeiten über die Fischer-Tropsch-Synthese befaßt hatte, fand dort im Jahre 1938, daß olefinische Doppelbindungen unter bestimmten Bedingungen gleichzeitig Kohlenoxyd und Wasserstoff anzulagern vermögen (5). Es sei hier diese Reaktion in der einfachsten Form am Äthylen veranschaulicht:



Man erkannte sehr bald den weiten Anwendungsbereich dieser Reaktion sowohl in bezug auf Ausgangsstoffe, wie Endprodukte, die ja als Verbindungen mit Carbonylgruppen vielseitiger Umsetzungen fähig sind. Dazu kam die Erkenntnis, daß die Reaktion unter geeigneten Bedingungen

mit sehr hoher Geschwindigkeit und guten Ausbeuten verläuft, und daß ihre praktische Durchführung auch in großem Maßstab keine besonderen Schwierigkeiten erwarten ließ. Es war anzunehmen, daß es sich um ein Verfahren von großer technischer Bedeutung handelte, und dieser Umstand erklärt auch den Weg, den die Bearbeitung der Oxoreaktion zunächst genommen hat.

B. Geschichte der Auffindung der Oxoreaktion.

Es sei einleitend ein Überblick über diesen Weg gegeben, und dabei auch der Gang der technischen und wissenschaftlichen Entwicklung in großen Zügen geschildert, der zu der Auffindung der Oxoreaktion geführt hat. Denn die Erkenntnis dieses Weges und dieser Zusammenhänge besitzt mehr als nur historisches Interesse, da sie, wie übrigens so oft in der Chemie, einen Einblick gestattet, der zum Verständnis der Reaktion selbst und ihrer Bedeutung wesentlich beiträgt, darüber hinaus aber auch die Stellung und Beziehung klarlegt, die der Oxoreaktion in dem großen Gesamtgebiet der katalytischen Synthese auf der Grundlage des Kohlenoxyds zukommt, d. h. ihren Zusammenhang mit der Fischer-Tropsch-Synthese, mit der Alkoholsynthese nach dem Synolverfahren und mit der Carbynylierung nach REPPE.

Im Jahre 1913 hatte die BASF in Ludwigshafen die Synthese des Ammoniaks aus den Elementen nach dem Haber-Bosch-Verfahren technisch durchgeführt. Aus dem gleichen Jahre 1913 rührt auch das grundlegende Patent (6) der BASF, in dem zum erstenmal die katalytische Hydrierung des Kohlenoxyds mit Wasserstoff unter hohem Druck und bei hoher Temperatur beschrieben wird mit dem Ergebnis, daß dabei andere Verbindungen als Methan erhalten werden, das bei SABATIERS Arbeiten über katalytische Hydrierung von Kohlenoxyd (7) bei gewöhnlichem Druck das einzige Reaktionsprodukt gewesen war. Es ist bemerkenswert, wie weit MITTASCH und SCHNEIDER bei dieser ersten Bearbeitung der eigentlichen Synthesereaktionen auf der Basis Kohlenoxyd-Wasserstoff schon in der Erkenntnis gelangt waren, daß bei diesen Reaktionen der Auswahl der Katalysatoren ausschlaggebende Bedeutung zukommt. Denn als Katalysatoren werden zwar „die verschiedensten Elemente, deren Oxyde und Verbindungen“ vorgeschlagen, wobei Ce, Cr, Co, Mn, Os, Pd und Zn besonders genannt werden; in den zwei Ausführungsbeispielen, die die Beschreibung enthält, werden aber bezeichnenderweise zwei Metalle besonders hervorgehoben, Co und Zn. Das sind gerade diejenigen, die später bei der praktischen Durchführung der Kohlehydrierung die größte Bedeutung bekommen sollten, das Zink in der Methanolsynthese der BASF, das Kobalt in der Kohlenwasserstoffsynthese nach Fischer-Tropsch und damit, wie sich zeigen wird, auch in der *Oxosynthese*. Die von MITTASCH und SCHNEIDER angewandten Bedingungen sind 100—200 Atm. Druck und Temperaturen von 300—420°. Von besonderem Interesse ist die Beschreibung der erhaltenen Reaktionsprodukte, weil darin gewissermaßen bereits der ganze Umfang von Stoffen enthalten ist, die später durch spezifisch ausgearbeitete, gelenkte Verfahren in Einzelprozessen gewonnen wurden. Es sind teils Kohlenwasserstoffe, die je nach der angewandten Gasmischung bis zu etwa $\frac{1}{3}$ Olefine enthalten, teils sauerstoffhaltige Produkte,

die teilweise wasserlöslich sind, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren. Die mit diesen Arbeiten angebahnte Entwicklung wurde durch den Krieg 1914—1918 zunächst zum Stillstand gebracht, sehr bald darnach aber wieder aufgenommen. Im Jahre 1923 wurde von der BASF die Synthese des Methanols durch weitgehend selektive Hochdruckhydrierung des Kohlenoxyds durchgeführt. Katalysatoren sind dabei Gemische schwer reduzierbarer Oxyde, besonders Zinkoxyd und Chromoxyd.

Im gleichen Jahre 1923 berichten auch F. FISCHER und TROPSCH (8), daß man aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter hohem Druck und unter der Einwirkung von Eisen-Pottasche Katalysatoren bei Temperaturen um 400° und 200 Atm. ein an sauerstoffhaltigen Verbindungen, besonders an höheren Alkoholen sehr reiches Produkt erhalten könne. FISCHER, dessen Ziel in erster Linie die Gewinnung von Treibstoffen, besonders von Benzin-Kohlenwasserstoffen war, führte sein „Synthol“ genanntes Primärprodukt durch thermische Nachbehandlung in ein Kohlenwasserstoffgemisch „Synthin“ über, kam aber in der weiteren Entwicklung seiner Arbeiten direkt zu Produkten, die nur noch geringe Mengen sauerstoffhaltiger Verbindungen enthielten; und zwar wurde diese Lenkung der Reaktion erzielt einerseits durch Herabsetzung der Drucke, andererseits durch Veränderung der Katalysatoren. So konnten im Jahre 1926 FISCHER und TROPSCH (9) mitteilen, daß es möglich ist, aus Kohlenoxyd und Wasserstoff mit besonders präparierten Eisen-, Nickel- und Kobaltkatalysatoren bei gewöhnlichem Druck und beim Arbeiten in einem engen Temperaturbereich um 200° flüssige Kohlenwasserstoffe von teilweise olefinischem Charakter herzustellen, das sog. Cogasin. Auch bei dieser Form der Kohlenoxydhydrierung treten aber im Reaktionsprodukt noch geringe Mengen sauerstoffhaltiger Produkte auf, unerwünscht in diesem Fall, da sie die Treibstoffqualität ungünstig beeinflussen. Bei der Durchführung der Synthese in Dauerversuchen ergab sich, daß das Kobalt den Vorzug vor allen anderen Metallen als Synthesekontakt verdient und daß es sich durch Zusätze namentlich in bezug auf die Lebensdauer stark aktivieren läßt. Der nach diesen Erfahrungen für die Verwendung im technischen Maßstab hergestellte Katalysator besteht aus Kobalt, das mit Thoriumoxyd und Magnesiumoxyd aktiviert ist, auf Kieselgur.

Mit diesem Katalysator wurden auch die ersten Beobachtungen über die Oxoreaktion gemacht. (Näheres darüber in dem Abschnitt Katalysatoren.)

Tabelle 1 (11).
Produkte der Synthese bei Normaldruck.

Fraktion	Siedetemperatur	Gewichts-%	Volumen-% Olefine
1 C ₃ —C ₄	— 50°	8	55
2 C ₅ —C ₉	50—150°	46	45
3 C ₁₀ —C ₁₂	150—200°	14	25
4 C ₁₃ —C ₁₈	200—350°	22	10
5 >C ₁₈	—	10	—

Leitet man über diesen Katalysator unter Atmosphärendruck, oder bei wenig erhöhtem Druck (10 at), und bei einer Temperatur von 180 bis 200° ein Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch vom Volumenverhältnis 1:2 (Synthesegas) so werden daraus pro 1 m³ Gas etwa 130 bis 150 g flüssige und feste Produkte erhalten, bei einer theoretisch möglichen Gesamtausbeute von 208 g/m³ (10). Die Tabelle 1 zeigt die durchschnittliche Zusammensetzung des Reaktionsproduktes.

In den Fraktionen 1 bis 4 sind beträchtliche Mengen von Olefinen enthalten, und zwar fällt der Olefinanteil fortschreitend von 1 bis 4 ziemlich stark, wie aus Spalte 4 hervorgeht. Diese Olefine aus der Fischer-Synthese sind, worauf hier schon hingewiesen sei, als Ausgangsmaterial für die Oxosynthese von Bedeutung.

Die sauerstoffhaltigen Verbindungen, die in den Syntheseprodukten gefunden werden, enthalten Alkohole, Aldehyde, Ketone, Carbon-säuren u. a.

Da für die Verwendungsmöglichkeit der Syntheseprodukte die Gegenwart dieser sauerstoffhaltigen Anteile, der Olefingehalt und der Verzweigungsgrad von großer Bedeutung sind, ist es klar, daß sich das Interesse der experimentellen Forschung und der Theorie der Fischer-Tropsch-Synthese besonders der Aufgabe zuwandte, aus dem verwickelten Gesamtkomplex der Synthese jene Teil-, Zwischen- und Nebenreaktionen herauszufinden, die zur Bildung der oben gekennzeichneten Produkte führen. So ergab sich die Frage, ob diese sauerstoffhaltigen Verbindungen Primär- oder Sekundärprodukte der Synthese sind, ob im Reaktionsprozeß ungesättigte Körper von Radikal- oder Olefincharakter als Zwischenstufen auftreten, die mit Synthesegas weiter zu reagieren vermögen.

Eine solche Fragestellung lag auch den Versuchen von SMITH, HAWK und GOLDEN (12) zugrunde. Sie beobachteten, daß Äthylen unter den Temperatur- und Druckbedingungen der Fischer-Synthese über einem Co-Cu-Katalysator mit Synthesegas (1 Vol. CO · 2 Vol. H₂) in der Weise reagiert, daß Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Verbindungen gebildet werden. In dem Abschnitt Äthylen wird darauf näher eingegangen.

ROELEN (13) fand, über die Beobachtung von SMITH, HAWK und GOLDEN weit hinausgehend, daß ganz allgemein Stoffe mit olefinischen Doppelbindungen bei Gegenwart von bestimmten Hydrierungskatalysatoren mit Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Bildung von sauerstoffhaltigen Produkten, vorzugsweise von Aldehyden reagieren, daß diese Reaktion durch Anwendung von höherem Druck stark beschleunigt wird, und daß dabei die olefinischen Doppelbindungen gleichzeitig 1 Mol CO und 1 Mol H₂ anlagern. Diese Reaktion wurde *Oxoreaktion* genannt.

Die weitere Bearbeitung der Oxoreaktion in wissenschaftlicher und technischer Hinsicht geschah von 1940 an gemeinsam durch die Ruhrchemie und die I. G. Farbenindustrie A.-G. Die erste großtechnische Anwendung sollte die Oxoreaktion zur Herstellung höherer Alkohole für Waschmittel finden, und es wurde dafür in Holten im Ruhrgebiet eine Anlage mit einer Produktionsmöglichkeit von 10 000 Jahrestonnen errichtet.

Zur selben Zeit, in der in den Laboratorien der Ruhrchemie die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten über die Fischer-Synthese den oben gekennzeichneten Verlauf nahmen, waren in Ludwigshafen die umfassenden Arbeiten REPPES über Carbonylierung (14) im Gange, die sich aus den Acetylenarbeiten entwickelt hatten.

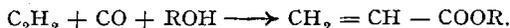
Während bei der bis dahin bekannten Synthese des Butadiens über das 1,3-Butylenglykol die 4 C-Atome des Butadiens dem Acetylen entstammen, führt die neue Äthinylierungssynthese nach REPPE nur die Hälfte der C-Atome über das verhältnismäßig teure Acetylen ein, während die anderen beiden dem billigeren Kohlenoxyd entnommen werden, indem 1 Molekül Acetylen mit 2 Molekülen Formaldehyd vereinigt wird. Der Gedanke, bei derartigen Synthesen die Stufe des Methanols und Formaldehyds zu überspringen und das Kohlenoxyd ebenso wie das Acetylen unmittelbar in die Synthese einzuführen, hatte schon deswegen etwas verlockendes, weil beim Carbidprozeß, der das Acetylen liefert, in großen Mengen Kohlenoxyd als Nebenprodukt anfällt, da nach der Reaktionsgleichung



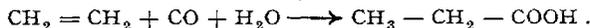
auf jedes entstandene Mol Carbid, also auf 1 Mol Acetylen, auch 1 Mol Kohlenoxyd entsteht.

Bei den Äthinylierungsreaktionen, bei denen Acetylen unter Erhaltung der dreifachen Bindung an ein Kohlenstoffatom des Reaktionspartners tritt, hatten sich die Schwermetallacetylide, insbesondere das Kupferacetylid, als Acetylenüberträger ausgezeichnet bewährt (15). Auch das Kohlenoxyd bildet Schwermetallverbindungen, wenn auch ganz anderer Art, in den Metallcarbonylen und Metallcarbonylwasserstoffen, und in der Tat erwiesen sich diese beiden Verbindungsklassen, die besonders bei Eisen, Kobalt und Nickel vorkommen, als sehr wirksame Kohlenoxydüberträger, sowohl in stöchiometrischer als auch in katalytischer Arbeitsweise.

Unter Einwirkung dieser Verbindungen erhält man aus Acetylen, Kohlenoxyd und Alkoholen die Ester der Acrylsäure nach folgendem Formelschema:



Diese Reaktion wurde von REPPE in zweifacher Richtung ausgeweitet, indem einerseits an Stelle von Alkohol allgemein Verbindungen mit beweglichem Wasserstoffatom wie Wasser, Amine, Mercaptane, Carbonsäuren angewandt wurden, wobei die entsprechenden Acrylsäurederivate entstehen, andererseits an Stelle von Acetylen Olefine eingeführt wurden. Auf diese Weise werden aus Olefinen, Kohlenoxyd und Wasser unter dem katalytischen Einfluß der oben gekennzeichneten Verbindungen Carbonsäuren erhalten nach folgendem Schema für Äthylen:



Während demnach bei den REPPESchen Synthesen ganz allgemein an Acetylen und Olefine Kohlenoxyd angelagert wird, gleichzeitig mit solchen Verbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen aktive Wasserstoffatome enthalten, hat die Oxoreaktion speziell die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff als solchem an ungesättigte Verbindungen zum Gegenstand,

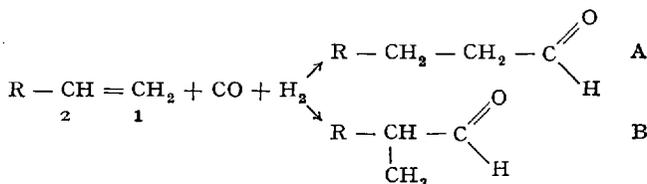
Entsprechend dem im vorstehenden geschilderten Verlauf der Auffindung und Bearbeitung der Oxoreaktion ist die Kenntnis davon zunächst auf die technischen und wissenschaftlichen Laboratorien der chemischen Industrie beschränkt geblieben. Die neuen Erkenntnisse sind in Deutschland in werksinternen Berichten oder in noch nicht bekanntgemachten Anmeldungen niedergelegt und nur zum geringen

Teil in Auslandspatenten veröffentlicht worden. Die internen Berichte sind mit den übrigen technischen und wissenschaftlichen Erfahrungen Deutschlands seit dem Mai 1945 im Ausland bekannt geworden (16). Außerdem sind dort die bisher nicht bekanntgemachten deutschen Patentanmeldungen veröffentlicht worden. Seitdem wandte sich im Ausland, besonders in Amerika, an verschiedenen Stellen das Interesse der Oxoreaktion zu, wovon wissenschaftliche Veröffentlichungen, Patente und Ankündigungen der Industrie Zeugnis geben.

C. Beschreibung des Oxoverfahrens.

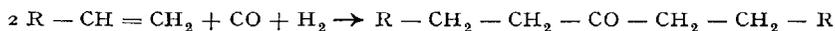
In ihrer einfachsten Form wird die Oxoreaktion durch das Schema der Reaktionsgleichung S. 312 für Äthylen wiedergegeben.

Das primäre Reaktionsprodukt ist dabei Propionaldehyd. Ersetzt man im Äthylen ein Wasserstoffatom durch einen Rest R, so erhält man



zwei Möglichkeiten, da das Kohlenoxyd sowohl an das C₁-Atom, wie an C₂ treten kann. Im ersten Fall erfolgt Aldehydbildung unter geradliniger Kettenverlängerung, im zweiten Fall unter α -Methylverzweigung. Beide Reaktionen treten im allgemeinen nebeneinander ein, wenn es sich um ein Olefin der Struktur R — CH = CH₂ handelt. Liegen ungesättigte Verbindungen anderer Art vor, z. B. solche, in denen der Rest R eine sauerstoffhaltige Gruppe ist, so hängt es weitgehend von der Art des Substituenten R ab, ob die beiden Reaktionsformen verwirklicht werden, und in welchem Maße Reaktion nach Schema A und nach B eintritt. Auf diese Verhältnisse wird in dem speziellen Teil jeweils eingegangen.

Vereinzel, so beim Äthylen, tritt auch Reaktion nach folgendem Schema ein:



indem zwei Moleküle Olefin mit je einem Molekül Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Bildung eines Ketons reagieren, beim Äthylen des Diäthylketons. Man hat zuerst die Bildung der Ketone mit der C-Atomzahl $2n + 1$ aus dem Olefin der C-Zahl n für eine in allen Fällen neben der Aldehydbildung in mehr oder weniger großem Maßstab verlaufende Nebenreaktion gehalten, die man für die Bildung der bei der Oxoreaktion auftretenden hochsiedenden Nebenprodukte verantwortlich machte. Es

hat sich indes gezeigt, daß diese hochsiedenden Anteile ihre Entstehung sekundären Reaktionen der primär entstandenen Aldehyde verdanken.

1. Anwendungsbereich.

Ausgangsmaterial der Oxoreaktion sind Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen. Es liegen wohl auch einige Angaben über Versuche mit Acetylen und Verbindungen mit Acetylenbindung vor, jedoch geben diese noch kein klares Bild über den Verlauf der Anlageung. Im Gegensatz dazu ist die Carbonylierung im weiteren Sinne nach REPPE am Acetylen besonders eingehend und erfolgreich bearbeitet worden. Es kommen demnach als Ausgangsmaterial (13) für die Oxoreaktion in Betracht, zunächst die eigentlichen Olefinkohlenwasserstoffe aliphatischer Natur, von Äthylen beginnend bis zu den hochmolekularen Homologen der Reihe wie Ceten und Oktadecen, und zwar sowohl solche mit endständiger als auch mit nicht endständiger Doppelbindung, ferner Aralkylene, wie Styrol und Vinylnaphthalin, hydroaromatische Olefine wie Cyclohexen, die partiellen Hydrierungsprodukte des Naphthalins, soweit sie noch olefinische Doppelbindungen enthalten, wie Dihydronaphthalin und Oktahydronaphthalin, dann auch Terpenkohlenwasserstoffe, wie das Pinen. Der Oxoreaktion zugänglich sind ferner Stoffe mit mehreren olefinischen Doppelbindungen im Molekül, seien sie konjugiert oder isoliert, wie Butadien und Isopren, Dicyclopentadien und Dipenten, Dicyclohexen, Cyclooctatetraen u. a.

Die Oxoreaktion kann auch ausgeführt werden mit mannigfachen sauerstoffhaltigen ungesättigten Stoffen. Solche sind z. B. Äther, wie Vinyläther, ungesättigte Alkohole, wie Allylalkohol, und deren Ester, wie Vinylacetat, Säuren wie Acrylsäure, Fumarsäure oder Ölsäure, und deren Ester.

Ungeklärt ist bis jetzt der Reaktionsverlauf an einigen ungesättigten Heterocyclen wie Pyrrol, Dihydrofuran und Dihdropyran. Ungesättigte Halogenverbindungen wie Vinylchlorid lassen sich nach den bis jetzt vorliegenden Befunden nicht oxieren. Aromaten haben sich bis jetzt als unzugänglich für die Oxoreaktion erwiesen. Das im einzelnen sehr verschiedene Verhalten der in dieser Übersicht angeführten Körperklassen wird im speziellen Teil behandelt.

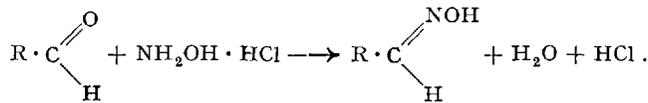
2. Ausführung der Reaktion und Feststellung des Erfolgs.

Die Ausführung der Reaktion geschieht in der Weise, daß eine olefinische Komponente der im vorstehenden gekennzeichneten Art für sich oder zusammen mit einem Lösungs- oder Verdünnungsmittel bei Gegenwart eines Katalysators mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch bei höherer Temperatur und erhöhtem Druck in Berührung gebracht wird. Dies geschieht in Hochdruckautoklaven, die mit Einrichtungen zum

Rühren, Schütteln oder Drehen versehen sind. Eine Arbeitsmethode, die für Laboratoriumszwecke geeignet ist, hat ADKINS beschrieben (17).

Bei kontinuierlicher Arbeitsweise kann man die Berührung zwischen Gas und Flüssigkeit auch in Hochdruckrohren im strömenden System bewerkstelligen, indem man große Grenzflächen durch Berieselung von Füllkörpern mit großen Oberflächen schafft, oder indem man in die strömende Flüssigkeit den Gasstrom so einbläst, daß lebhaftere Bewegung erzeugt wird, oder auf andere Weise.

Der Erfolg der Oxoreaktion besteht in der Bildung von Verbindungen mit Carbonylgruppen. Er wird daher zunächst gemessen durch Bestimmung der sogenannten Carbonylzahl im Reaktionsprodukt. Diese Bestimmung beruht auf der Reaktion der Carbonylverbindungen gemäß folgender Gleichung mit Hydroxylamin-Chlorhydrat:



Die freigesetzte Salzsäure wird titrimetrisch bestimmt (18).

Diese Methode verdient den Vorzug vor der umständlicheren Bestimmung nach KITT (19), bei der mit salzsaurem Phenylhydrazin erwärmt und nach Oxydation des Überschusses an Phenylhydrazin mit Fehlingscher Lösung der entwickelte Stickstoff volumetrisch bestimmt wird. Da unter den Reaktionsbedingungen der Oxosynthese häufig auch in gewissem Umfang eine Hydrierung der Aldehyde zu Alkoholen eintreten kann, wird die Bestimmung der Carbonylzahl zweckmäßig durch eine Bestimmung der Hydroxylzahl im Reaktionsprodukt ergänzt. Chromatographische Untersuchung und Trennung von aldehydischen Reaktionsprodukten der Oxosynthese mit Hilfe der 2,4-Dinitrophenylhydrazone beschreibt ADKINS (20).

Nach Abtrennung des Katalysators wird im allgemeinen das Reaktionsprodukt durch Destillation isoliert. In manchen Fällen ist mit der Bildung von dimeren und trimeren Aldehyden zu rechnen. An Nebenprodukten, die in höhersiedenden Fraktionen auftreten und im allgemeinen leicht abtrennbar sind, können vorliegen: Acetale, Ketone, Aldolisierungs- und Crotonisierungsprodukte und Ester, die durch eine Umlagerungspolymerisation aus Aldehyden gebildet werden. (Näheres darüber im speziellen Teil.)

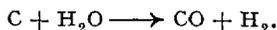
3. Kohlenoxyd und Wasserstoff als Reaktionskomponenten.

Bei der Oxoreaktion kommen Kohlenoxyd und Wasserstoff stets gleichzeitig zur Einwirkung, und man kann daher das Gemisch dieser beiden Gase als die zweite Reaktionskomponente betrachten. Zwar findet bei der Synthese selbst, soweit die eigentliche primäre Reaktion

unter Aldehydbildung vor sich geht, ein Verbrauch von jeweils 1 Molekül Kohlenoxyd und 1 Molekül Wasserstoff auf eine Doppelbindung statt. Das Volumverhältnis der beiden Gase kann aber in den angewandten Gasgemischen innerhalb weiter Grenzen schwanken. Amerikanische Bearbeiter beschreiben die Bildung von Propionaldehyd aus Äthylen mit Gasgemischen von Äthylen: Kohlenoxyd: Wasserstoff 1:1:1 bis 1:1:4, und ROELEN hat noch normale Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an die Doppelbindung erzielt mit einem Gemisch von 6% CO und 80% H₂, wobei allerdings statt der Aldehyde größtenteils die Alkohole erhalten werden (10). Mit dieser Möglichkeit ist bei wasserstoffreichen Gemischen stets zu rechnen. Wo diese sekundäre Reaktion nicht erwünscht ist, kann man ihr durch Änderung der übrigen Versuchsbedingungen, besonders der Temperatur, entgegenwirken.

Bei Arbeiten im Laboratorium oder bei technischen Arbeiten im kleineren Maßstab kann man entweder die gewünschten Mischungen von Kohlenoxyd und Wasserstoff in einem druckfesten Behälter mit Hilfe von Vorratsstahlflaschen herstellen. Wo dies nicht möglich ist, bringt man zweckmäßig zuerst in die Versuchsapparatur Kohlenoxyd bis zu dem gewünschten Druck ein, preßt dann die nötige Menge Wasserstoff auf und heizt dann auf. Durch Nachpressen von Kohlenoxyd und Wasserstoff kann der Druck wieder auf die Anfangshöhe gebracht werden, solange noch Druckabnahme erfolgt.

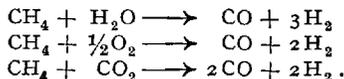
Für die technische Anwendung steht im Wassergas ein Gasgemisch zur Verfügung, das der Zusammensetzung Kohlenoxyd: Wasserstoff 1:1 nahezu entspricht



Die Durchschnittsanalyse von Wassergas ist: 50% H₂, 40% CO, 5% CO₂ und 4–5% Stickstoff und Methan. Es liegen auch zahlreiche Versuchsergebnisse vor, die zeigen, daß das technische Wassergas für die Oxosynthese mit Erfolg verwendet werden kann. Auch das Synthesegas, d. i. das Gasgemisch wie es für die Fischer-Synthese verwendet wird, Kohlenoxyd: Wasserstoff 1:2, unter bestimmten Verhältnissen auch 1:1,5, kann zur Oxidierung dienen. Man erhält es aus Wassergas durch Zusatz von Wasserstoff, der durch Konvertierung gewonnen werden kann nach der Gleichung



Ferner können Gasgemische geeigneter Zusammensetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen niedriger C-Atomzahl durch die verschiedenen Spaltprozesse gewonnen werden, die durch nachstehende Formeln angedeutet sind:



Für diese Reaktionen, in entsprechender Weise auch auf andere Kohlenwasserstoffe als Methan angewandt, sind die verschiedensten Ausführungsformen besonders auch hinsichtlich der anzuwendenden Katalysatoren vorgeschlagen worden (22).

Hinsichtlich der Reinheit der verwendeten Gase ist zu sagen, daß ein Gehalt von etwa 5% Inertgas (Stickstoff, Methan), wie er im technischen Wassergas

vorhanden ist, die Anlagerungsreaktion nicht stört. Durch einen CO_2 -Gehalt von über 1% wird die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt und die Bildung von Nebenprodukten gefördert (23). Es ist bemerkenswert, daß die Oxoreaktion im Gegensatz zu der Kohlenwasserstoffsynthese nach Fischer-Tropsch und im Gegensatz zu den Hydrierreaktionen mit metallischen Katalysatoren nicht schwefelempfindlich ist (24). Die Entfernung des Schwefels im Synthesegas, der in Form von Schwefelwasserstoff und von schwefelhaltigen organischen Verbindungen vorliegt, ist bei der Fischer-Synthese von entscheidender Bedeutung, da als maximaler Schwefelgehalt nur 0,2 g in 100 m³ Synthesegas zulässig sind, wenn der Katalysator nicht bald in seiner Wirksamkeit nachlassen soll. Für die Ausführung der Oxoreaktion mit Wassergas oder Synthesegas ist eine derartige Entschwefelung nicht nötig.

4. Druck.

Die Oxoreaktion ist in der praktischen Ausführung stets eine Druckreaktion, wenn auch ihr Eintreten nicht in allen Fällen unbedingt von der Anwendung von höherem Druck abhängt. Sie verläuft mit manchen Olefinen und mit wirksamen Kontakten (10) in Spuren schon bei gewöhnlichem Druck, merklich, wenn auch noch äußerst langsam bei 2 bis 3 at., bei 50 at. schon mit vollständigem Umsatz und schnell bei 100 bis 200 at. In den grundlegenden Patenten werden in den praktischen Beispielen Drucke zwischen 20 und 300 at. angewandt, wobei jedoch die Anwendung höherer oder niedrigerer Drucke nicht ausgeschlossen wird. Später wurde die Durchführung der Reaktion in niedrigeren und höheren Druckbereichen besonders beschrieben. So findet NATTA (25) auf Grund reaktionskinetischer Untersuchungen, daß bei starker Durchmischung des Gases mit der Flüssigkeit hochmolekulare olefinische Verbindungen auch noch bei Drucken zwischen 10 und 20 at. mit technisch hinreichender Geschwindigkeit reagieren, da bei Olefinen hohen Molekulargewichts oder Verbindungen olefinischer Natur von geringer Flüchtigkeit die Reaktionsgeschwindigkeit weniger vom Gasdruck als von der Diffusionsgeschwindigkeit des Gases aus der Gasphase in die Flüssigkeit und von dort in die feste Phase des Katalysators abhängig ist. Es werden entsprechende Versuche mit Oktadecylen, ferner mit ungesättigten höheren Fettsäuren und deren Derivaten beschrieben. Andererseits haben GRESHAM und BROOKS (26) Arbeiten über die Oxosynthese bei Drucken über 300 at. durchgeführt. Bei Anwendung von Drucken zwischen 300 und 1500 at. wird die Reaktionsgeschwindigkeit und die Raumzeitausbeute bedeutend erhöht und die Ausbeute an primären Produkten wesentlich gesteigert unter gleichzeitiger Verminderung der Nebenprodukte.

In der folgenden Tabelle 2 (26) ist dargestellt, wie bei der Gewinnung von Propionaldehyd aus Äthylea, Kohlenoxyd und Wasserstoff die Ausbeute an Propionaldehyd ansteigt, während die Bildung von Diäthylketon gänzlich unterbleibt, wenn man den Arbeitsdruck von 125 at. auf 500 at. steigert.

Eine Reaktionslenkung ist auch beim Propylen festzustellen. Dort bewirkt die Anwendung von Drucken von 500 bis 700 at. eine bevor-

Tabelle 2. *Wirkung hoher Drucke bei der Oxoreaktion mit Äthylen.*

H ₂ : CO: C ₂ H ₄	Reaktionszeit Min.	Druck at	Umsatz %	Propionaldehyd % im flüss. Austrag	Diaethylketon %
1: 1: 1	6,8	125	70	50	22
1: 1: 1	0,5	500	34	92	—

zugte Bildung von n-Butyraldehyd unter Zurückdrängung der Bildung von Isobutyraldehyd (s. spezieller Teil).

Auch können durch hohe Drucke nach GRESHAM und BROOKS manche Verbindungen zur Reaktion mit Kohlenoxyd und Wasserstoff gebracht werden, mit denen bei niedrigeren Drucken überhaupt keine Oxosynthese möglich ist. So nennt ADKINS (4), der mit 100 bis 150 at. CO und 100 bis 150 at. H₂ arbeitete, das Furan unter den Verbindungen, die mit Kohlenoxyd und Wasserstoff unter den von ihm gewählten Arbeitsbedingungen (125°, Dikobalt-oktacobonyl als Katalysator) nicht reagierten. Trotzdem gelingt es nach GRESHAM und BROOKS aus Furan, Kohlenoxyd und Wasserstoff bei Steigerung der Temperatur bis 205° und bei Drucken von 550 bis 740 at. ein Gemisch von Aldehyden und Alkoholen zu erhalten, unter denen Tetrahydrofurfuralkohol nachgewiesen wurde.

5. Temperatur.

Die Temperaturen, bei denen die Oxoreaktion mit praktisch annehmbarer Geschwindigkeit verläuft, liegen zwischen 50 und 200° C (10). Sie sind bis zu einem gewissen Grad abhängig von der Aktivität des Katalysators und von der Art der angewandten olefinischen Verbindung. Mit sehr wirksamen Katalysatoren läßt sich eine Reaktion auch schon bei Temperaturen unter 50° beobachten, so mit Äthylen bei 40°. Für die Fischer-Synthese mit dem Kobalt-Kieselgur-Katalysator liegt der optimale Temperaturbereich zwischen 180 und 230°, meist bei 190 bis 200°; der gleiche Katalysator bewerkstelligt die Oxosynthese optimal bei einer rund um 100° niedrigeren Temperatur, also in einem Temperaturbereich, in dem eine Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff allein noch nicht eintritt. Die optimale Temperatur liegt im Fall des Äthylens bei 100 bis 115°, von höheren Olefinen bei 130 bis 140°. Bei der Wahl der Arbeitstemperatur ist auch zu berücksichtigen, daß mit der Steigerung der Temperatur in zunehmendem Maße Hydrierung des primär gebildeten Aldehyds zum Alkohol eintreten kann. Es kommt also bei der Einstellung der Arbeitstemperatur darauf an, ob man auf die Gewinnung von Aldehyden oder von Alkoholen hinarbeitet. Die

Hydrierwirkung des Kobaltkatalysators ist in dem Bereich von 90 bis 130° noch gering, sowohl gegenüber der Olefin-Doppelbindung als auch gegenüber dem Aldehyd, wenn auch etwas Alkohol schon von 120° ab auftritt. Vollständige Hydrierung der Aldehyde zum Alkohol mit dem Kobaltkatalysator erfordert eine Steigerung der Temperatur auf 180 bis 200° und darüber. Bei dieser Temperatur wird aus Äthylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff unmittelbar Propylalkohol erhalten.

6. Katalysator.

a) *Kobalt in verschiedener Form.* Wie die Hydrierung der Kohlenstoffdoppelbindung ist auch die Anlagerung von Kohlenoxyd-Wasserstoff abhängig von der Gegenwart eines Katalysators. Das für die Oxo-reaktion typische Katalysatormetall ist das Kobalt. Das Eintreten der Reaktion ist zwar nicht unbedingt an die Gegenwart von Kobalt gebunden, da eine gewisse Wirkung als Oxo-Katalysatoren offenbar den hydrierend wirkenden Metallen der VIII. Gruppe allgemein zukommt, außer dem Kobalt besonders dem Eisen. Auch sind einzelne Versuche beschrieben worden, bei denen weder Kobalt noch ein anderes Metall der VIII. Gruppe zugegen war und doch eine Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an die Doppelbindung erfolgte. Von ihnen wird später noch die Rede sein. Abgesehen davon aber ist die weitaus überwiegende Zahl aller Untersuchungen mit Kobaltkatalysatoren ausgeführt worden. Eine besondere Bedeutung kommt dabei den Kobaltkatalysatoren der Fischer-Tropsch-Synthese zu, da mit Katalysatoren dieser Art die zuerst bekannt gewordenen Beobachtungen über die Oxoreaktion gemacht und weiterhin eingehende Arbeiten besonders technischer Art ausgeführt worden sind (13).

Bei der Entwicklung der Fischer-Tropsch-Synthese hatten langjährige Untersuchungen und Erfahrungen schließlich über die zuerst angewandten Eisen- und Nickel-Katalysatoren hinaus zu dem Kobaltkatalysator geführt, der dann in Deutschland in größtem Umfang verwendet wurde. Er wurde in den Katalysatorfabriken der Synthesewerke in Mengen von mehreren tausend Tonnen im Jahre hergestellt. Seine Zusammensetzung war:

100 Teile Kobalt, 5 Teile Thoriumoxyd, 8 Teile Magnesiumoxyd, 200 Teile Kieselgur
 oder 32% Co, 1,5% ThO₂, 2,5% MgO, 64% Kieselgur.

Der wirksame Bestandteil in der Kohlenwasserstoffsynthese wie in der Oxosynthese ist dabei das Kobalt, während Thoriumoxyd und Magnesiumoxyd die Wirkung von Aktivatoren haben, die sowohl die Beständigkeit der Katalysatoren, wie auch die Art und Menge der Syntheseprodukte erwünscht beeinflussen. Dabei erhöht das Magnesiumoxyd be-

sonders die mechanische Festigkeit der Kontakte, während das Thoriumoxyd einen günstigen Einfluß auf die Paraffinausbeute hat. Die Kieselgur ist Kontakträger und Verdünnungsmittel, womit jedoch nicht gesagt ist, daß sie gänzlich ohne Einfluß auf den eigentlichen katalytischen Vorgang ist. Vielmehr ist aus vielen Untersuchungen über Adsorption und Katalyse bekannt, daß die Trägeroberfläche entscheidend bei den Vorgängen der Adsorption und Desorption der Reaktionsteilnehmer mitwirkt. In dieser Richtung können sich die Eigenschaften der Kieselgur, ihre Vorbehandlung durch Calcinieren oder mit Säuren, bei der Synthese auswirken. Ein Eisengehalt kann unter Umständen selbst katalytisch wirken und zu verstärkter Methanbildung führen.

Der Katalysator, über dessen praktische Herstellung im folgenden Abschnitt über Arbeitsverfahren einiges mitgeteilt wird, liegt als mehr oder weniger fein verteiltes, pyrophores Pulver oder in gekörnter Form vor. Bei der Fischer-Synthese wird er in der körnigen Form in den Ofenraum eingefüllt, der von dem Synthesegasgemisch durchströmt und durch ein Röhrensystem mit Druckwasser auf der richtigen Synthesetemperatur gehalten wird. In dieser Form ist der Katalysator auch bei der Oxosynthese angewandt worden, dort wo man im kontinuierlichen Verfahren mit einem Gasstrom z. B. von Äthylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff gearbeitet hat. Andererseits kann das Katalysatorpulver auch als Aufschlammung in olefinischen Flüssigkeiten verteilt werden. (Näheres siehe bei Arbeitsverfahren.)

Im Fischer-Tropsch-Katalysator ist das wirksame Kobaltmetall in reduzierter Form auf einem Träger fein verteilt. Wirksame Kobaltmetallkatalysatoren für die Oxosynthese können auch auf mannigfache andere Weise, wie sie in der katalytischen Praxis üblich sind, hergestellt werden. So arbeiten ADAMS und BURNLEY mit einem Kobaltkatalysator auf Kieselgel (27), GRESHAM und BROOKS wenden Sinter- und Schmelzkontakte aus Kobalt an (26). Besondere Erwähnung verdient unter den Anwendungsformen des aktiven Kobalts das Legierungs- oder Raney-Kobalt. Seine Herstellung und Anwendung geschieht in der beim Nickel bekannten Weise. Untersuchungen darüber sind von verschiedenen Seiten durchgeführt worden, die von SCHRÖTER (28) zusammenfassend dargestellt sind. Dabei handelt es sich allerdings meist um katalytische Hydrierung; FRANZ FISCHER hat jedoch auch für die Kohlenwasserstoffsynthese bereits Legierungs-Kobalt angewandt (29). Die Verwendbarkeit bei der Oxosynthese ist durch vielfache Erfahrung erwiesen.

Bei der Anwendung von metallischem Kobalt besonders in Form von fest angeordneten Kobalt-Katalysatoren auf Trägern im kontinuierlichen Gas- oder Flüssigkeitsstrom hat es sich gezeigt, daß die Wirksamkeit der Katalysatoren dauernd abnimmt und zwar nicht dadurch, daß der Katalysator vergiftet oder strukturell verändert wird, sondern dadurch, daß

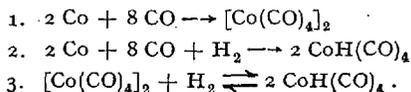
ihm durch den Gas- oder Flüssigkeitsstrom immer mehr Kobalt entzogen wird, das in den kobalthaltigen Austrägen erscheint. Man kann diesen Verlust an Kobalt ausgleichen und im Reaktionsraum einen konstanten Kobaltspiegel und damit konstanten Umsatz erzielen, indem man dem Reaktionsraum ständig Kobalt zuführt. Beim Arbeiten mit flüssigen olefinischen Komponenten kann dies in der Weise geschehen, daß man geeignete Kobaltverbindungen in dem Ausgangsmaterial löst und diese Lösung dem Reaktionsraum zuführt. Solche Kobaltverbindungen sind z. B. die Salze des Kobalts mit den höheren Fettsäuren und den Naphthensäuren, die Kobaltseifen und seifenartigen Verbindungen, wie sie auch in Ölen gelöst als Trockenstoffe Anwendung finden, ferner die Salze mit den sog. Vorlauffettsäuren (das sind diejenigen Alkylcarbonsäuren der C-Atomzahlen C_6-C_{12} , die bei der Paraffinoxydation den Destillationsvorlauf bilden), ferner Kobaltsalze der Perhydroarylcarbonsäuren, wie Hexahydrobenzoesäure u. a. m. Durch Umsetzung mit Kobaltacetat und Abdestillieren des Eisessigs im Vakuum werden die Salze dieser Säuren erhalten.

b) *Kobaltcarbonyl*. Die Abnahme des Kobalts im Reaktionsraum bei der kontinuierlichen Arbeitsweise und das Auftreten von Kobalt im Reaktionsrohprodukt sind darauf zurückzuführen, daß unter den Bedingungen des hohen Druckes und der erhöhten Temperatur aus dem feinverteilten, reduzierten Metall im Kohlenoxyd-Wasserstoffstrom flüchtige und in organischen Medien lösliche Verbindungen, nämlich Kobaltcarbonyl und Kobaltcarbonylwasserstoff entstehen

Es sei hier eine kurze Übersicht über die Bildungsbedingungen und die Eigenschaften der Kobaltcarbonylverbindungen eingeschaltet, soweit sie bei der Oxosynthese in Betracht kommen (30).

Aus fein verteiltem Kobaltmetall, wie es durch Reduktion des Oxyds bei der Herstellung des Katalysators entsteht, bildet sich unter der Einwirkung von Kohlenoxyd bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur Kobalttetracarbonyl $Co(CO)_4$. Die Minimalbedingungen für die Bildung des Tetracarbonyls sind 7,4 Atm. CO und Temperaturen über 50° ; für eine rasche und weitgehende Umsetzung des Kobalts in Tetracarbonyl sind höhere Kohlenoxyddrucke von 30–40 Atm. bei 150° notwendig. Kobalttetracarbonyl bildet orangefarbene Krystalle. Es ist in organischen Lösungsmitteln löslich (z. B. in Alkoholen, in Äther, Benzol und Cyclohexan) und liegt in diesen Lösungen in dimerer Form als Dikobaltoktacobonyl $Co_2(CO)_8$ vor. Es ist nur in einer Kohlenoxydatmosphäre beständig und zersetzt sich außerhalb einer solchen schon wenig über 50° (Schmelzpt. 51°) unter Abgabe von Kohlenoxyd und Bildung des schwarzen Kobalt-tricarbonyls $Co(CO)_3$ bzw. des tetrameren $Co_4(CO)_{12}$, das ebenfalls, wenn auch in geringem Maße, in organischen Lösungsmitteln löslich ist. Findet die Einwirkung von Kohlenoxyd auf feinverteiltes Kobalt bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasserstoff oder von wasserstoffabgehenden Verbindungen statt, so entsteht Kobaltcarbonylwasserstoff $CoH(CO)_4$, und nach den Untersuchungen von HIEBER und von REPPE entsteht diese Form der Carbonylverbindungen des Kobalts besonders leicht. Ihre Entstehung ist durch die Elektronenkon-

figuration des Kobaltatoms begünstigt. Die Bildung des Tetracarbonyls und des Kobaltcarbonylwasserstoffs sowie die Beziehung dieser beiden Verbindungen untereinander sind durch die folgenden Gleichungen veranschaulicht:



Kobaltcarbonylwasserstoff gehört zu der Klasse der einkernigen Carbonylverbindungen und ist als solche in einem Kohlenoxyd-Wasserstoffstrom leicht flüchtig im Gegensatz zu den schwer- oder nicht flüchtigen mehrkernigen eigentlichen Kobaltcarbonylen $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ und $[\text{Co}(\text{CO})_3]_4$.

Die Bildungsbedingungen für Kobalttetracarbonyl und für Kobaltcarbonylwasserstoff sind bei der Oxoreaktion gegeben. HIEBER nennt zwar für die Totalsynthese des Kobaltcarbonylwasserstoffs aus Kobaltmetall Drucke von 50 at. für Wasserstoff und 200 at. für Kohlenoxyd und eine Temperatur von 200°. Da aber die Bildung von Tetracarbonyl schon bei viel mildereren Bedingungen einsetzt und aus Tetracarbonyl schon bei Anwesenheit von Spuren wasserstoffhaltiger Substanzen Kobaltcarbonylwasserstoff entsteht, ist im Oxierungsreaktionssystem zweifellos stets Kobaltcarbonylwasserstoff vorhanden. In Form dieser Carbonylverbindungen wird demnach dem Katalysator im strömenden System dauernd Kobaltmetall entzogen. Es verläßt den Reaktionsraum mit dem Gasstrom oder mit dem flüssigen Produkt.

Es liegt nahe, daß man zuerst versucht hat, die Abwanderung des Kobalts zu vermindern oder ganz zu vermeiden, indem man der Neigung zur Bildung der Carbonylverbindungen entgegen wirkte, nachdem sich Katalysatoren aus nicht carbonylbildenden Metallen als nicht oder zu wenig wirksam erwiesen hatten. Von den Arbeiten zur technischen Gewinnung von Kobaltcarbonyl her ist bekannt, daß oxydierende Gase, wie Sauerstoff, Kohlendioxyd, Wasserdampf einen hemmenden Einfluß auf die Bildung von Kobaltcarbonyl aus Metall und Kohlenoxyd ausüben (30c), da durch sie eine Passivierung des Kobaltmetalls bewirkt wird. Ein Kohlendioxydgehalt des bei der Oxosynthese verwendeten Gasgemisches von einigen Prozent wirkt der Carbonylbildung deutlich entgegen, setzt aber gleichzeitig die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich herab, ein Ergebnis, das in Übereinstimmung steht mit den Erkenntnissen, zu denen inzwischen die Arbeiten über die Oxo-Katalysatoren geführt hatten. Denn aus den Untersuchungen REPPES in Ludwigshafen über die katalytische Wirkung der Metallcarbonyle hatte sich ergeben, daß das eigentlich katalytisch wirksame Agens bei der Oxoreaktion nicht das Kobaltmetall als solches ist, sondern das Kobalt in Form der Carbonylverbindungen, daß daher die Bildung von Kobaltcarbonyl bei der Oxoreaktion nicht nur unvermeidbar, sondern sogar für die Ingangsetzung und Durchführung der Reaktion notwendig ist. Es kann aller-

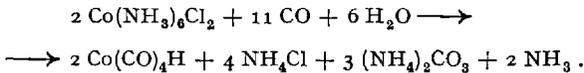
dings nicht unbeachtet bleiben, daß in manchen Fällen auch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Olefin erfolgt, ohne daß eine intermediäre Bildung von Metallcarbonyl anzunehmen ist. Es sind dies einerseits die Beobachtungen, bei denen mit nicht carbonylbildenden Metallkatalysatoren Aldehydbildung erzielt wurde (31), und andererseits die Fälle, bei denen zwar carbonylbildende Metalle anwesend sind, aber die Anlagerungsreaktion unter Bedingungen erfolgt, die erfahrungsgemäß außerhalb des Bereiches der Carbonylbildung liegen, z. B. bei normalem Druck mit Äthylen (12).

Auch NATTA und Mitarbeiter (32) haben das Eintreten der Oxoreaktion mit verschiedenen Olefinen beobachtet unter solchen Bedingungen des Druckes und der Temperatur (5–10 at. CO und 130–150°), bei denen nach ihrer Ansicht eine Bildung von Kobaltcarbonylwasserstoff nicht zu erwarten war.

Kobalttetracarbonyl, in Lösung hergestellt und der flüssigen olefinischen Komponente vor dem Versuch zugesetzt, vermag die Oxoreaktion zu katalysieren. ROELEN hat die Aldehydsynthese mit Lösungen von Kobalttetracarbonyl schon bei 20–40 at. durchgeführt (10) und ADKINS beschreibt die Ausführung der Oxosynthese mit einer größeren Zahl ungesättigter Verbindungen, wobei Kobalttetracarbonyl gelöst in Äther, Benzol oder Cyclohexan als Katalysator zur Anwendung kam (17).

Kobalt kann auch in Form von Verbindungen angewandt werden, die im Reaktionsraum unter Bildung aktiven Kobalts zersetzt werden, z. B. als basisches Kobaltcarbonat, das, aufgeschlämmt in Leichtbenzin, mit Wassergas bei 50–150 at. und 130–170° zu 70–90% in Kobalttetracarbonyl übergeht (10). Neutrales Kobaltcarbonat ist weder zur Carbonylherstellung noch zur Aldehydsynthese brauchbar.

Es sind in den letzten Jahren verschiedene Bildungsweisen von Metallcarbonylen aus Verbindungen der betreffenden Metalle in flüssigen Medien bekannt geworden. So entsteht Kobaltcarbonyl und Kobaltcarbonylwasserstoff durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf eine wäßrig ammoniakalische Lösung von Kobaltchlorid (2). Die sich dabei abspielenden Vorgänge werden in ihrer Gesamtheit durch folgende Formel wiedergegeben:



Es ist anzunehmen, daß auch bei der oben erwähnten Anwendung von Lösungen der Kobaltsalze organischer Säuren unter der Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei höherem Druck und höherer Temperatur im Reaktionsraum erst die eigentlich katalytisch wirksamen, mehr oder weniger labilen Verbindungen des Kobalts entstehen.

c) *Adsorption und Katalyse an Kobalt*. Auch wenn man die katalytische Wirkung des Kobalts bei der Oxosynthese ganz auf seine Fähigkeit zur Bildung von Carbonylverbindungen und auf die besonderen komplexbildenden und labilen Eigenschaften dieser Verbindungen zurückführt, so müssen doch auch diejenigen Versuchsergebnisse erwähnt werden, die bei der Untersuchung fein verteilten Kobalts nach anderen Methoden gewonnen wurden. Die Oberflächenentwicklung und die Adsorptionseigenschaften eines Katalysators sind in der heterogenen Katalyse von größter Bedeutung; sie können auch hier bei der Bildung der Zwischenverbindungen wirksam werden, da der Bildung von Kobaltcarbonylverbindungen jedenfalls auch die Adsorption des Kohlenoxyds vorausgeht.

SCHÜTZA (33) schließt aus nicht veröffentlichten Untersuchungen nach chemischen, röntgenographischen und elektronenoptischen Methoden, daß die Kobaltteilchen im Fischer-Kontakt in einer Größenordnung von 100 Å und darunter vorliegen. Daraus ergibt sich eine Oberfläche von ca. 70 m²/g, was in Übereinstimmung steht mit dem Befund SPENGLERS (34), der für die innere Oberfläche eines Co-Kontaktes die Größenordnung 100 m²/g nennt. Messungen der Oberfläche am gleichen Katalysator nach der Methode von BRUNAUER und EMMETT wurden gleichzeitig mit Aktivitätsvergleich von ANDERSON und Mitarbeitern im Bureau of Mines durchgeführt. Die Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen (35). Über das Adsorptionsvermögen des Kobalts liegen, im Gegensatz zum Nickel, nur wenige Befunde vor. Metallisches Kobalt, dargestellt durch Reduktion des Oxyds bei 400°, adsorbiert bei 25° 7,35 Vol. CO, 1,7 Vol. H₂, 0,35 Vol. Äthylen, 2 Vol. CO₂. Das Kobalt besitzt demnach ein besonders ausgeprägtes Adsorptionsvermögen gegenüber Kohlenoxyd, wobei eine Abhängigkeit von der Vorbehandlungstemperatur insofern besteht, als das bei 600° reduzierte Metall nur 1,55 Vol. CO aufnimmt (36). Auch SPENGLER hat gefunden, daß CO von Kobalt adsorptiv stärker gebunden wird als H₂. NATTA und Mitarbeiter (37) haben ein nicht näher bezeichnetes Temperaturgebiet aktivierter Adsorption des Kohlenoxyds beobachtet; nach SPENGLER liegt das Temperaturgebiet der Fischer-Synthese im Übergangsbereich von physikalischer zu aktivierter Adsorption. Äthylen wird in aktivierter Adsorption von Kobalt gebunden, wenn auch weniger als CO (37). Diese Adsorption des Äthylens ist irreversibel.

Der Einfluß der Reduktionstemperatur ist auch bei der katalytischen Aktivität der festen Kobaltkatalysatoren sehr deutlich. HÜRRIG und KASSLER haben bei der Untersuchung des Ameisensäurezerfalles $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ an Kobaltkatalysatoren gefunden, daß die katalytische Wirksamkeit in erster Linie durch die Temperatur bedingt ist, bei der die Reduktion zu metallischem Kobalt erfolgte. Bei Reduktionstempe-

peraturen zwischen 300° und 500° ist ein Einfluß kaum wahrnehmbar, eine Erhöhung der Reduktionstemperatur auf 1000° und darüber setzt die katalytische Wirksamkeit erheblich herab (38). Für die Synthese-Reaktion besteht jedoch zweifellos eine größere Empfindlichkeit des Kobaltkatalysators auch bei tieferen Temperaturen. Die Reduktion muß daher so ausgeführt werden, daß in möglichst kurzer Zeit und bei möglichst niedriger Temperatur (350° — 450°) der größte Teil des Kobalts reduziert wird. Zur Erzielung höchster Aktivität ist völlige Reduktion des Kobaltoxyds nicht nötig; vielmehr ist es am günstigsten, wenn die Erhitzung unterbrochen wird, sobald die Reduktion bis zu dem Gehalt von etwa 60—70% freien Metalls fortgeschritten ist. TEICHER (39) hat nach 18stündiger Reduktion im Wasserstoffstrom bei 450° eine Oberfläche von $86 \text{ m}^2/\text{g}$ gemessen (durch Adsorption von Stickstoff bei niedriger Temperatur), gegenüber $28 \text{ m}^2/\text{g}$ vor der Reduktion. Diese Oberflächenvergrößerung wird mit der Bildung von hydratisierten Co-Al-silikaten in Zusammenhang gebracht.

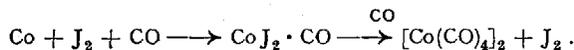
d) *Aktivierung*. Seit den grundlegenden Arbeiten und Erkenntnissen von MITTASCH und Mitarbeitern ist die Anwendung von Mischkatalysatoren und Aktivatoren ganz allgemein in die katalytische Praxis übergegangen. Als aktivierende Zusätze für die Oxosynthese erwähnt ROELEN besonders die Oxyde und Hydroxyde der Alkalimetalle, ferner von Cr, Mn, Al, Th und Mg (10). Dagegen hat NATTA eine ungünstige Wirkung des Mangans festgestellt, und amerikanische Bearbeiter der Oxoreaktion legen eine gewisse Betonung auf Alkalifreiheit der von ihnen angewandten Kobaltschmelzkatalysatoren, vermutlich im Hinblick auf die Vermeidung von Sekundärreaktionen der Aldehyde. Eine eingehende Prüfung spezifischer Wirkungen derartiger Zusätze liegt für die Oxosynthese nicht vor.

Im vorangehenden Abschnitt über die Anwendung des Fischer-Synthese-Katalysators bei der Oxosynthese wurde schon erwähnt, welche spezifischen Wirkungen den Aktivatoren Thoriumoxyd und Magnesiumoxyd bei der Benzinsynthese im technischen Betrieb zugeschrieben wird. Ein Einfluß des Thoriumoxyds auf den Ablauf der katalytischen Vorgänge könnte dadurch zustande kommen, daß es die Oberfläche des Katalysators vergrößert. LEWIS und TAYLOR haben gefunden, daß ein Kupferkatalysator, der durch Calcinieren und Reduktion aus Kupferniträt hergestellt war, eine Oberfläche von $0,74 \text{ m}^2/\text{g}$ besaß, während bei Gegenwart von $0,01$ Mol Thoriumniträt auf 1 Mol Kupferniträt die Oberfläche $2,86 \text{ m}^2/\text{g}$ betrug, obwohl bei einer um 40° höheren Temperatur reduziert wurde (40). Es ist anzunehmen, daß bei den Kobaltkatalysatoren die Wirkung des Thoriumoxyds eine ähnliche ist.

Für die Herstellung von Mischkatalysatoren kommen besonders Eisen und Kupfer in Betracht. Über Eisen in der Oxosynthese wird im nächsten Abschnitt gesprochen werden.

Kupfer wird in Mengen von einigen Prozenten vielfach angewandt. Bei der technischen Herstellung der Carbonyle hat sich die Anwesenheit mancher Metalle besonders von Kupfer als vorteilhaft erwiesen, und es könnte vermutet werden, daß der günstige Einfluß eines Zusatzes von Kupfer zu den Kobaltmetallkatalysatoren mit der durch Kupfer bewirkten Erleichterung der Carbonylbildung zusammenhängt.

Im Zuge der Acetylen-Arbeiten hatte REPPE gezeigt, daß die Carbonylierungsreaktionen ganz allgemein, besonders aber die Acrylestersynthese aus Acetylen, Kohlenoxyd und Alkoholen durch die Halogenide und Sulfide der carbonylbildenden Metalle katalysiert werden. Da bei den Carbonylierungsreaktionen die Synthese über primär vorhandene oder intermediär gebildete Metallcarbonyle oder Metallcarbonylwasserstoffverbindungen verläuft, wird hier die intermediäre Bildung von Metallhalogen-carbonylen, z. B. des NiCOBr_2 , angenommen. Aus den Arbeiten HIEBERS (30b) ist bekannt, daß die Bildung der Metallcarbonyle aus den Jodiden oder bei Gegenwart von Jod sehr erleichtert ist, so daß man von einer katalytischen Wirkung des Jods bei der Carbonylbildung sprechen kann. Sie wird von HIEBER folgendermaßen formuliert:



NATTA und Mitarbeiter (32) haben beobachtet, daß auch bei der Oxoreaktion ein Zusatz von Kobaltjodid einen reaktionsfördernden Einfluß ausübt, indem die häufig auftretende Verzögerung im Einsetzen der Reaktion ganz oder teilweise beseitigt und der Ablauf der Reaktion beschleunigt wird.

Hier ist auch einiges über die Rolle des Schwefels bei den Synthesereaktionen am Kobalt-Katalysator zu sagen.

Schon in dem Abschnitt über die Herstellung der Kohlenoxyd-Wasserstoffgemische für die Oxoreaktion wurde erwähnt, daß zum Unterschied von der Fischer-Synthese die Oxoreaktion nicht schwefelempfindlich ist. Während die Hydrierwirkung des metallischen reduzierten Kobaltkatalysators durch Schwefel und schwefelhaltige Verbindungen leidet, tritt eine Verminderung der katalytischen Wirkung für die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff offenbar nicht oder zum mindesten in erheblich geringerem Maße ein. Es ist daher schon versucht worden, die Hydrierwirkung und damit die Bildung manchmal unerwünschter Neben- oder Folgeprodukte der Oxoreaktion, z. B. der Alkohole, durch die Zugabe schwefelhaltiger Verbindungen, z. B. CS_2 , zurückzudrängen und dadurch die Gewinnung der unveränderten Aldehyde zu erleichtern (24).

ADKINS (4) hat bei seinen Versuchen mit Dikobaltoktacobonyl in Äther, Cyclohexan oder Benzol Diphenylsulfid zugesetzt und dabei festgestellt, daß die Gegenwart einer schwefelhaltigen Verbindung die katalytische Wirkung des Katalysators nicht nachteilig beeinflusste. Die An-

lagerung von Kohlenoxyd-Wasserstoff an die Doppelbindung verlief ebenso schnell und annähernd mit der gleichen Ausbeute an Aldehyd. Es ist bemerkenswert, daß die Kobaltcarbonyl-Katalysatoren in Lösung in manchen Fällen, besonders bei α , β -ungesättigten Aldehyden, Ketonen und Carbonsäureestern, überwiegend oder ausschließlich hydrierende und nicht oxierende Wirkung ausübten, so daß aus Methylvinylketon bis zu 90% Methyl-äthylketon erhalten wurde. Auch diese Hydrierwirkung des benzollöslichen Kobaltcarbonyl-Katalysators wurde durch die Zugabe von Diphenylsulfid nicht gehemmt.

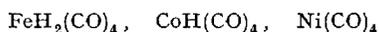
Es ist bekannt, daß die Gegenwart von Schwefel bei der Bildung von Kobalt-carbonyl eine technisch bedeutsame Rolle spielt (41). Bereits Spuren von Schwefel oder von schwefelhaltigen Verbindungen wie H_2S oder CoS heben die hemmende Wirkung z. B. von CO_2 oder H_2O auf und erhöhen die Bildungsgeschwindigkeit des Carbonyls. Die Carbonylbildung erfolgt sogar besonders leicht aus fein suspendierten Sulfiden oder schwefelhaltigen Verbindungen der Metalle in flüssigen Medien. Es wäre denkbar, daß die Verträglichkeit der Oxoreaktion mit Schwefelverbindungen damit in Zusammenhang steht, wenn auch ein eigentlich fördernder Einfluß solcher Verbindungen bis jetzt nicht bekannt geworden ist, vielmehr nur ein Ausbleiben der Vergiftung.

e) *Katalytische Wirkung anderer Metalle.* Aus dem bisher Gesagten geht hervor, daß dem Kobalt bei der Oxosynthese ebenso wie bei der Fischer-Synthese eine ganz besondere Stellung als Katalysator zukommt. Das Kobalt ist aber ein relativ seltenes Metall. Schon aus diesem Grund ist es verständlich, daß man ebenso wie bei der Fischer-Synthese von Anfang an danach gestrebt hat, es durch andere Metalle ganz oder mindestens teilweise zu ersetzen. Die Bemühungen zur Durchführung der Fischer-Synthese mit *Eisenkatalysatoren* sind so alt wie die Fischer-Synthese selbst, sie setzten verstärkt ein zu dem Zeitpunkt des Übergangs in den Großbetrieb. Ihr Ziel war die Auffindung von Arbeitsbedingungen, bei denen die Eisenkontakte den Kobaltkontakten nach Wirkung und Lebensdauer gleichwertig sind. In den Jahren 1938—1944 wurden in den deutschen Synthesewerken Eisenkatalysatoren entwickelt, die bei entsprechenden Bedingungen der Gaszusammensetzung und Gasführung, der Temperatur (200 bis 300°) und des Druckes (10 bis 20 at.) gute Ergebnisse lieferten. Es waren Eisen-Fällungs- und Schmelzkontakte mit basischen Zuschlägen. Je nach den Arbeitsbedingungen kann bei der Fischer-Synthese mit Eisen eine größere Abwandlung der Produkte erzielt werden als mit Kobalt, sowohl hinsichtlich der Molekülgröße als auch hinsichtlich Olefin- und Alkoholgehalt. Ersterer kann zwischen 30 und 80%, letzterer zwischen 2 und 60% betragen. Da, wie schon erwähnt, die Syntheseelefine als Ausgangsmaterial für die Oxosynthese wichtig sind, muß auf diese Verhältnisse hier hingewiesen werden. Eine

Übersicht über diese Synthesearbeiten mit Eisenkontakten geben STORCH und WEIL und LANE (42). Die Arbeiten werden heute in Amerika besonders in Richtung auf Anwendung des Wirbelschichtverfahrens fortgeführt, in dem sogenannten „fluidized bed process“, der eine Anwendung des Prinzips des Winkler-Generators darstellt.

Hinsichtlich der Oxosynthese liegen keine sehr umfangreichen Erfahrungen mit Eisenkatalysatoren vor. Eisen vermag die Anlagerungsreaktion zu katalysieren, ist aber weniger wirksam als Kobalt, auch wenn die Temperatur auf 180° erhöht wird (10). Nach ROELEN bewirkt Eisenpentacarbonyl ebenso wie Kobaltcarbonyl in gelöster Form die Aldehydsynthese bei den gleichen Temperaturen und mit den gleichen Ausbeuten wie das feste Metall, jedoch schon bei niedrigeren Drucken. Es ist bemerkenswert, daß Eisen ebenso wie Kobalt eine Carbonylwasserstoffverbindung von der Formel $\text{FeH}_2(\text{CO})_4$ bilden kann, wenn auch die Bildungstendenz dieser Verbindung weit geringer ist als die des Kobaltcarbonylwasserstoffs. Eisen kann mit Kobalt zusammen in Mischkatalysatoren angewandt werden, und zwar kann es sowohl in Mengen von wenigen Prozenten als Aktivator wirken, wie auch in größeren Mengen (z. B. 35%) das Kobalt vertreten (25). Ein spezifischer Effekt des Eisens ist nicht bekannt. Es ist zu beachten, daß beim Arbeiten mit Kobaltkatalysatoren in Eisengefäßen unter der Einwirkung von Kohlenoxyd unter Druck eine Verkobaltung der Gefäßwand eintreten kann, die der Oberfläche eine gewisse, unter Umständen länger andauernde, katalytische Wirkung verleiht.

Das *Nickel* hat sich als Katalysator für die Oxosynthese als nicht brauchbar erwiesen (10). Dies ist verständlich, wenn man sich die vergleichenden Beobachtungen über die Wirkung von Eisen, Kobalt und Nickel bei der Fischer-Synthese vergegenwärtigt. In der Reihenfolge Eisen, Kobalt, Nickel nimmt die Hydrieraktivität zu, der Olefingehalt und der Gehalt an sauerstoffhaltigen Verbindungen im Syntheseprodukt unter vergleichbaren Bedingungen ab. Während das Kobalt eine für die Anlagerung von Kohlenoxyd-Wasserstoff günstige Mittelstellung einnimmt, ist beim Nickel die Neigung zur Hydrierung der Doppelbindung und zur Methanbildung bereits zu ausgeprägt. Es ist auch möglich, daß bei der mangelnden Fähigkeit des Nickels, die Oxosynthese zu katalysieren, der Umstand eine Rolle spielt, daß Nickel im Gegensatz zu Kobalt und Eisen nicht befähigt ist eine Carbonylwasserstoffverbindung zu bilden. Dies ist nach HIEBER und SEEL (30b) so zu erklären, daß in den Verbindungen



jeweils eine stabile 18 Elektronenschale ausgebildet ist. Sie kommt beim Eisen zustande aus $8 + 2 + 8$ Elektronen, beim Kobalt aus $9 + 1 + 8$,

ist aber beim Nickel mit $10 + 8$ ohne Eintritt von Wasserstoff schon vollständig.

Mit *Ruthenium* sind bei der Fischer-Synthese ausgedehnte Versuche angestellt worden, die gezeigt haben, daß es als Katalysatormetall sehr bemerkenswerte Eigenschaften besitzt. So werden mit Ruthenium besonders hochmolekulare Paraffine erhalten. Ruthenium bildet mit Kohlenoxyd (allerdings erst bei wesentlich höheren Drucken als Eisen, Kobalt und Nickel) Carbonyle: ein flüchtiges Pentacarbonyl $\text{Ru}(\text{CO})_5$, das sehr leicht in das zweikernige Enneacarbonyl $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$ übergeht. Eine Carbonylwasserstoffverbindung ist nicht bekannt. Es ist anzunehmen, daß Ruthenium auch für die Oxosynthese interessant wäre, es sind aber bis jetzt keine derartigen Versuche beschrieben worden.

Schließlich sind noch diejenigen Beobachtungen zu erwähnen, bei denen Oxoreaktion mit Katalysatoren eintrat, die keines der für die Oxoreaktion typischen Metalle, Kobalt oder Eisen, enthielten, z. B. mit *Kupfermolybdat* (26). Allerdings gehört *Molybdän* zu den carbonylbildenden Metallen, und auch mit Kupfer ist unter besonderen Bedingungen Carbonylbildung erzielt worden (44). Gänzlich außerhalb der Gruppe der carbonylbildenden Metalle aber liegen die Katalysatoren *Calcium*, *Magnesium*, *Zink*, mit denen GERALD WHITMAN Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Cyclohexen zu Hexahydrobenzaldehyd ausführen konnte. Die Metalle werden in Form von Spänen bei Drucken von 400 bis 500 at. angewandt. Als ein Vorteil wird angeführt, daß mit derartigen Katalysatoren nur Oxierung und keine unerwünschte Hydrierung eintritt. Cyclohexen wird daher, soweit es nicht oxiert ist, unverändert zurückerhalten (31).

7. Praktische Ausführung der Oxosynthese.

Im folgenden Abschnitt wird die Ausführung der Oxosynthese an einigen Beispielen aus der Praxis erläutert. Dabei ist zu unterscheiden zwischen der Arbeitsweise im Laboratorium und in technischen Versuchs- oder Produktionsanlagen. Die Synthese kann in diskontinuierlicher und kontinuierlicher Form ausgeführt werden, wobei die diskontinuierliche Form in erster Linie für das Laboratorium, die kontinuierliche für die Technik in Betracht kommt.

a) *Im Laboratorium.* Für Arbeiten im Laboratorium sind Edelstahl-Autoklaven (Höchst-Druck 300 Atm.) und Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Druck nötig.

Versuche in Autoklaven werden zweckmäßig mit Katalysatoren vom Typ der Fischer-Tropsch-Synthese-Katalysatoren (Kobalt auf Kieselerde), mit Raney-Kobalt oder mit gelöstem Kobalt ausgeführt.

Die Herstellung eines geeigneten Katalysators der erstgenannten Art kann in folgender Weise geschehen (45):

Die anzuwendenden Mengen der Komponenten werden so gewählt, daß der fertige Katalysator folgende Zusammensetzung hat:

100 Teile Co (31,5%), 6 Teile ThO_2 (1,8%), 12 Teile MgO (3,7%) und 200 Teile Kieselgur (63%). Die Kieselgur wird durch Behandeln mit kalter verdünnter Salpetersäure und Salzsäure und sorgfältiges Auswaschen vorbehandelt. Die Lösungen von Kobaltnitrat (40 g Co in 1 Ltr.) und Thoriumnitrat (2,4 g ThO_2 in 1 Ltr.) werden vermischt und zum Sieden erhitzt. Dann werden die berechneten Mengen Magnesiumoxyd und Kieselgur unter lebhaftem Rühren eingetragen, gleichzeitig wird rasch die zur Fällung des Kobalts und Thoriumoxyds nötige Menge Sodalösung (88 g Na_2CO_3 in 1 Ltr.) zugegeben. Unter fortgesetztem starken Rühren wird 2 Minuten zum Sieden erhitzt, schnell abgesaugt, der Filterkuchen mit heißem destilliertem Wasser salzfrei gewaschen und bei 110° getrocknet.

Der Katalysator wird in einer Birne oder Röhre im Wasserstoffstrom reduziert. Für die Reduktion von ca. $100 \text{ cm}^3 = 26,6 \text{ g} = 6,7 \text{ g Co}$ ist ein Strom von ca. 500–600 Ltr. Wasserstoff pro Stunde bei einer Temperatur von 390 bis 405° anzuwenden. Nach 2 Stunden läßt man im Wasserstoffstrom erkalten. Wenn der Katalysator nicht sofort benutzt wird, muß er unter Kohlensäure aufbewahrt werden.

Nonylalkohol aus Octylen.

In einen Hochdruckdrehautoklaven aus V_2A -Stahl von 5 Ltr. Inhalt werden eingefüllt (75):

2 Ltr. = 1467 g C_8 -Olefin, Kp_{760} : 120 – 123° , Jodzahl (nach Kaufmann) 226. Jodzahl durch Hydrierung 215. Die entsprechenden Daten für n-Octylen sind Kp_{760} : 121 – 122° , Jodzahl 227.

Der Flüssigkeit werden unter einer CO_2 -Atmosphäre 130 g reduzierter Fischer-Tropsch-Katalysator zugesetzt. Nach Aufpressen von 75 at CO und 75 at H_2 wird auf 130° aufgeheizt. Die Druckabnahme setzt schon während des Aufheizens ein, sie wird durch Nachpressen von CO und H_2 zu gleichen Teilen jeweils wieder auf 150 at ergänzt. Wenn nach etwa 7 Stunden die Gasaufnahme nur noch sehr langsam fortschreitet, werden Heizung und Aufpressen abgebrochen. Die Druckabnahme beträgt insgesamt ca. 500 at.

Nach Abblasen des CO-H_2 -Gemisches setzt man dem Autoklaveninhalt 50 g Raney-Nickel zu und hydriert bei 180° und 200 at H_2 . Nach beendigter Wasserstoffaufnahme wird der Autoklaveninhalt vom Katalysator abgesaugt und destilliert. Man erhält durch wiederholte Destillation:

			OHZ	% d. Th.
Vorlauf	Kp_{753} :	bis 125°	98 g	7,5
Fraktion I	Kp_5 :	90 – 100°	1075 g	57,0
Fraktion II	Kp_5 :	185 – 215°	418 g	23,6
Fraktion III	Kp_5 :	bis 262°	103 g	112

Der Vorlauf besteht aus Paraffinen C_8H_{18} .

Die Fraktion I ist ein Gemisch isomerer Nonylalkohole $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}$, OHZ 390. (n-Nonylalkohol Kp_{12} : 98 – 101°).

Fraktion II besteht aus Oktadecylalkoholen $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}$, OHZ 208. (n-Oktadecylalkohol Kp_{15} : 210°).

Die Anwendung von Raney-Legierungs-Kobalt geschieht in derselben Weise; über seine Herstellung siehe unter dem Abschnitt Katalysator.

Mit gelöstem Kobalt (Kobaltcarbonyl) kann nach folgendem Beispiel verfahren werden (17):

In eine Hochdruckschüttelbombe aus V₂A-Stahl von 270 cm³ Inhalt werden 8 g Raney-Kobalt und 145 cm³ Äther gebracht. Bei einem Kohlenoxyddruck von 200 at wird dann 5—6 Stunden bei 150° geschüttelt. Der Druck steigt zuerst auf etwa 300 at, nimmt dann ab und beträgt nach Erkalten der Bombe noch ca. 140 at. Das ungelöste Metall wird durch Zentrifugieren abgetrennt. Die dunkelrotbraune klare Lösung enthält 8,9 g Dikobaltoktacobonyl.

Weitere Einzelheiten über Handhabung und Aufbewahrung der Lösung sind bei ADKINS nachzulesen.

Formyl-buttersäureäthylester.

In eine Hochdruckschüttelbombe aus V₂A-Stahl (270 cm³) werden 50 g Crotonsäureäthylester und 0,6 g Dikobaltoktacobonyl in 70 cm³ Benzol gebracht und 120 at CO und 120 at H₂ aufgepreßt. Unter Schütteln wird auf 125° erhitzt. Innerhalb von 80 Minuten nimmt der Druck um ca. 150 at bei 125° ab. Nach dem Erkalten wird zentrifugiert, unter vermindertem Druck das Lösungsmittel abgetrieben und das Produkt mit einer Vigreux-Kolonne (1 cm Durchmesser, 15 cm Länge) destilliert. Das Produkt (50,1 g) geht bei 30 mm 96—100° über. Die Ausbeute an reinem β -Formyl-buttersäureäthylester Kp_{0,01}: 58—59° beträgt 71%.

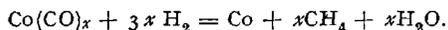
Die Chromatographie des Dinitrophenylhydrazons (F: 67—68°) ergab, daß ein einheitliches Produkt vorlag und keine Isomerenbildung eingetreten war.

b) *Arbeitsmethoden der Technik.* In der technischen Praxis kann das vorstehend beschriebene Verfahren mit suspendiertem Katalysator vom Typ Kobalt auf Kieselgur im diskontinuierlichen Chargenbetrieb auch im großen in Hochdruckautoklaven von ca. 1,5 m³ ausgeführt werden. Dabei wird der eingepreßte Gasstrom, der unter Umständen im Kreislauf geführt wird, dazu benutzt, die Flüssigkeit in Bewegung zu halten und ein Absetzen des Katalysators zu verhindern. Gleichzeitig wird durch den Gaskreislauf die Reaktionswärme abgeführt, wenn dies nicht durch Ausstattung der Hochdruckgefäße mit entsprechenden Kühlvorrichtungen geschieht. Wenn es sich um Olefine handelt, die unter den Arbeitsbedingungen gasförmig sind, wird eine Katalysatorsuspension (2 bis 3% Katalysator) in einer indifferenten Hilfsflüssigkeit wie Toluol oder Dieselöl hergestellt und das Olefin z. B. mit dem Kohlenoxyd-Wasserstoffstrom in geeignetem Verhältnis zugeführt. Die Oxo-reaktion verläuft unter den dem betreffenden Olefin angepaßten Bedingungen rasch bis zu einem Punkt, bei dem die Druckabnahme nur noch langsam fortschreitet. Das Reaktionsprodukt, das durch gelöste Kobaltcarbonylverbindungen dunkel gefärbt ist, kann nun entweder direkt zu Aldehyden aufgearbeitet werden, oder es kann unmittelbar anschließend ohne Isolierung der Aldehyde zu den Alkoholen hydriert werden. Die Isolierung der Aldehyde kann durch Destillation oder über Bisulfitverbindungen oder andere Umwandlungsprodukte erfolgen. Das gelöste Kobalt läßt sich den Reaktionsprodukten leicht und ohne Veränderung der Aldehyde entziehen, durch Behandeln mit verdünnten Säuren z. B. mit 5%iger Schwefelsäure, mit Kaliumbisulfat, auch mit CO₂ und Wasser unter Druck bei 40° (10).

Wo die Gewinnung der Aldehyde mit Verlusten verbunden ist und für die praktische Anwendung die Alkohole gebraucht werden, zieht man die an die Oxosynthese direkt anschließende Hydrierung der Aldehyde vor. Zu diesem Zweck wird zunächst das Kohlenoxyd-Wasserstoffgasgemisch aus dem Reaktionsgefäß entfernt und durch Wasserstoff ersetzt.

Während die Oxoreaktion mit dem Kobaltkatalysator im Temperaturbereich von 100 bis 150° stattfindet, ist die Hydrieraktivität des gleichen Katalysators in dem Bereich von 150 bis 200° noch genügend groß, um eine vollständige Hydrierung der Aldehyde zu den Alkoholen zu bewirken, so daß es im allgemeinen nicht nötig ist, frischen Hydrierkatalysator zuzusetzen. Die Hydrierung verläuft meist schnell und vollständig bis zum Alkohol. Bei zu hohen Temperaturen und zu langer Dauer kann die Reduktion weiter bis zum Kohlenwasserstoff gehen.

Auch mit Wassergas kann in manchen Fällen die Reduktion zu Alkoholen bei entsprechender Drucksteigerung durchgeführt werden. Zweckmäßig wendet man auch bei der Hydrierung höhere Drucke von 50 bis 200 at. bei Temperaturen von 180 bis 200° an. Unter diesen Bedingungen findet völlige Reduktion der Kobaltcarbonylverbindungen zu metallischem Kobalt statt, das sich in feinsten Verteilung auf der Kieselgur niederschlägt. Dabei entsteht Methan und Wasser gemäß folgender Gleichung:



Es hängt jedoch zu einem gewissen Grad von den Reaktionsbedingungen ab, ob die Reduktion quantitativ bis zum Methan geht, oder ob noch Kohlenoxyd als Zersetzungsprodukt des Carbonyls übrig bleibt, das unter Umständen besonders bei Arbeiten mit Gaskreislauf die Hydrierung hemmen kann und entfernt werden muß.

Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wird das flüssige Reaktionsprodukt durch Filtration von dem Katalysatorschlamm getrennt. Es ist farblos und kobaltfrei. Der Katalysator muß auf dem Filter vor Luftzutritt bewahrt werden, da er pyrophore Eigenschaften besitzt. Er kann anschließend sofort wieder mit frischem Olefin angerührt zu neuer Verwendung kommen, und dieser Vorgang läßt sich mehrfach wiederholen. Da allerdings durch die wiederholte Überführung in Kobaltcarbonyl und Abscheidung als Metall ein immer größerer Anteil des Katalysators in feinste Verteilung übergeht, bereitet die Filtration der Suspension bei der Wiederholung manchmal einige Schwierigkeiten.

Die Arbeitsweise mit suspendiertem Katalysator, die in ihren technischen Einzelheiten besonders von der Ruhrchemie ausgestaltet worden ist, wurde in Leuna zu einem kontinuierlichen Verfahren bis zur großtechnischen Reife ausgebildet, wobei die besonderen Erfahrungen im Bewegen von Suspensionen bei hohen Gasdrücken, die dort bei der Kohlehydrierung gewonnen worden waren, ausgewertet wurden. Diese Arbeitsweise ist durch folgende Einzelheiten gekenn-

zeichnet, die in zahlreichen deutschen Patentanmeldungen aus den Jahren 1940—44 niedergelegt sind (46).

1. Sumpffahrweise mit aufgeschwemmtem Katalysator (Co auf Kieselgur).
2. Ausführung der Oxoreaktion in zwei Stufen mit geringem Temperaturunterschied.
3. Abführung der Reaktionswärme durch Kühlereinbauten und durch Kreisgas.
4. Auswaschen des Co-Carbonyls aus dem Kreisgas und Abgas mit Hilfe von Frischolefin und Rückführung der Co-carbonylhaltigen Waschflüssigkeit in den Zulauf.
5. Ausführung der Hydrierung unmittelbar anschließend mit dem gleichen Katalysator in Sumpffahrweise in 2 Stufen.
6. Entfernung des Kohlenoxyds aus dem Hydrierkreislauf durch Methanisierung.
7. Filtration des Austrages durch Tonfilter und Wiederverwendung des Katalysators mit Frischolefin.

Das Verfahren ist eingehend beschrieben in dem Fiatbericht (16b). Weitere Einzelheiten im speziellen Teil S. 362.

In der katalytischen Praxis der Technik sind diejenigen Verfahren aus verschiedenen Gründen besonders zweckmäßig und bevorzugt, bei denen über einen Katalysator, der eventuell auf einem Trägermaterial im Reaktionsraum fest angeordnet ist, die Reaktionskomponenten im Gasstrom geführt oder in flüssiger Form gerieselert und mit den gasförmigen Komponenten im Gleich- oder Gegenstrom in Berührung gebracht werden.

Ein solches Verfahren, auf die Oxoreaktion angewandt, stößt auf die schon früher angedeuteten Schwierigkeiten infolge der Carbonylbildung. Daher wurden Verfahren entwickelt, die es ermöglichen, dem Reaktionsraum dauernd Kobalt zuzuführen.

Eine Arbeitsweise, die auf der Anwendung gelöster Kobaltverbindungen beruht, wurde in den Jahren 1941—1943 von SCHUSTER und EILBRACHT in Ludwigshafen ausgebildet (46) und bei der Oxierung von Gemischen von Olefinen und Paraffinen der C-Atomzahlen C_6 — C_{12} im technischen Versuchsbetrieb angewandt. In dem Olefin-Paraffingemisch wird Kobaltsalz der Vorlauffettsäuren in solcher Menge gelöst, daß etwa 0,1% Kobaltmetall in der Lösung enthalten sind. Die Lösung bringt man in einem mit Füllkörpern (z. B. Kieselgel) ausgestatteten Reaktionsrohr bei 130—150° und 150—200 at mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoffstrom in intensive Berührung, indem man das Flüssigkeitsgemisch über den Füllkörper rieseln läßt und das Gasgemisch im Kreislauf führt. Man kann diese Arbeitsweise auch mit der Anwendung feststehender Katalysatoren kombinieren. Die gesamte Reaktionswärme wird durch den Gaskreislauf, der mit entsprechenden Kühlvorrichtungen ausgestattet ist, aus dem Reaktionsraum abgeführt, so daß die Einhaltung der geeigneten Reaktionstemperatur gesichert ist. Die das Hochdruckrohr verlassende Flüssigkeit wird in einem unmittelbar anschließenden Arbeitsgang vom mitgeführten, gelösten Kobalt befreit. Zu diesem Zweck wird sie durch ein zweites Hochdruckrohr, das ebenfalls Füllkörper enthält, mit Wasserstoff im Gegenstrom bei 100° und 25 at geschickt. Dabei werden die Kobaltcarbonylverbindungen ebenso wie die noch vorhandenen Kobaltsalze der Carbonsäuren unter Abscheidung von

fein verteiltem metallischem Kobalt zersetzt, das sich auf den großen Oberflächen der Füllkörper niederschlägt. Sobald sich eine größere Menge Kobalt angesammelt hat, führt man durch das Entkobaltingrohr nach Umschaltung oder Unterbrechung des Zulaufs von Oxierungsprodukt einen Kohlenoxydstrom von 100 at bei 150° bei gleichzeitigem Zulauf des Ausgangsmaterials, des Fettsäuregemisches oder eines anderen geeigneten Lösungsmittels. Das auf dem Füllmaterial niedergeschlagene fein verteilte Kobalt geht auf diese Weise in Kobalttetracarbonyl (Di-kobalt-oktacobonyl) bzw. in Verbindungen über, die sich in der zugeführten Flüssigkeit lösen. Diese Lösung wird dem Ausgangsmaterial — z. B. dem flüssigen Olefin-Paraffingemisch — in entsprechender Menge vor dem Eintritt in den Oxierungsraum zugeführt. Man erzielt durch dieses Verfahren einerseits ein kobaltfreies Produkt, andererseits eine sehr weitgehende Wiedergewinnung des Kobalts.

Da bei der technischen Anwendung der Oxosynthese im allgemeinen das Ziel nicht die Gewinnung der Aldehyde selbst ist, sondern die der entsprechenden Alkohole, so bedeutet es keine Störung, wenn schon in der Oxierungsstufe und in der Entkobaltung ein geringer Teil der Aldehyde zu den Alkoholen hydriert wird. Das vom Kobalt befreite Reaktionsprodukt wird anschließend in einer Hydrierungsapparatur bei etwa 180° und 200 Atm. über einem Kupfer-Chrom-Katalysator mit Wasserstoff behandelt. Verschiedene Maßnahmen sind vorgeschlagen worden, um noch vorhandenes Kohlenoxyd, das die Hydrierung durch Schädigung der Katalysatoren stören konnte, zu entfernen, z. B. durch Überführung in Methan mit Hilfe eines in den Gaskreislaufeingeschalteten Eisenkontaktes.

Bei der oben beschriebenen kontinuierlichen Arbeitsweise mit suspendiertem Katalysator (Leuna) wird der Gasstrom, der mit Kobaltcarbonyl beladen den Reaktionsraum verläßt, mit Frischolefin gewaschen. Die kobaltcarbonylhaltige Waschflüssigkeit wird mit dem Zulaufstrom des Frischolefins vereinigt. Einen ähnlichen Weg beschreiten ADAMS und BURNLEY (27) bei Standard Oil Co., die ebenfalls dem Reaktionsraum mit Frischolefin Kobaltcarbonyl zuführen.

Seit 1947 wurde in Ludwigshafen von HÄUBER, HAGEN und NIENBURG (47) eine Arbeitsweise ausgebildet, bei der durch Leiten eines Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisches über Kobalt oder geeignete Kobaltverbindungen flüchtige Kobaltcarbonylverbindungen erzeugt werden, die mit dem Gasgemisch der Umsetzung mit den olefinischen Verbindungen zugeführt werden¹.

8. Bemerkungen zur Reaktionskinetik und Thermodynamik der Oxoreaktion.

Die Oxoreaktion, so wie sie sich nach dem Schema der Formel S. 312 darstellt, ist eine trimolekulare Reaktion, bei der pro 1 Mol olefinischer Verbindung je 1 Mol Kohlenoxyd und 1 Mol Wasserstoff gebunden wer-

¹ Unabhängig davon vgl. a. N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij F. P. 965 313.

den, so daß — falls sich die Reaktion völlig im Gasraum abspielt, bei einem Volumverhältnis der Komponenten 1 : 1 : 1 — eine Druckverminderung um $\frac{2}{3}$ des Anfangsdruckes eintritt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Steigerung des Druckes von Kohlenoxyd-Wasserstoff im allgemeinen stark erhöht, worüber auf S. 321 schon gesprochen wurde. Sie ist außerdem abhängig von der jeweils vorliegenden olefinischen Verbindung und von dem Mengenverhältnis Katalysator zu Olefin, so daß der Endpunkt der Reaktion je nach den Verhältnissen in Sekunden oder auch erst in Stunden erreicht wird. NATTA hat Untersuchungen (48) zur Aufklärung der Reaktionskinetik ausgeführt. Methyloleat ist eine olefinische Komponente von so hohem Siedepunkt, daß ihr Partialdruck unter den Reaktionsbedingungen zu vernachlässigen ist und die Reaktion sich ausschließlich in der flüssigen Phase abspielt. Es wurde mit Kobaltkieselgur-katalysator bei Temperaturen von 100 bis 130° und bei Drucken von 40 bis 210 at. in Schüttelautoklaven oxiert, wobei durch intensives Rühren der sonst geschwindigkeitsbestimmende Einfluß der Diffusion der Gase aus der Gasphase durch die flüssige Phase an den Katalysator ausgeschaltet wurde. Die Anlagerungsreaktion verläuft unter Bildung von Formyl-stearinsäuremethylester. Es ergab sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen 70 und 210 at. vom Druck unabhängig ist, daß dagegen in dem Druckbereich unter 40 at. sich ein Druckeinfluß bemerkbar macht. Aus dem Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich eine Aktivierungswärme von 11,5 Kcal.

Bei einer Untersuchung über die Bildung von Propionaldehyd aus Äthylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff in Dekalin wurde beobachtet, daß bei Drucken unter 10 at. die Bildung von Propionaldehyd beim Einpressen des Gemisches der drei gasförmigen Komponenten im Dekalin zunächst quantitativ verläuft, daß sie aber zum Stillstand kommt, sobald die Konzentration des Propionaldehyds im Dekalin eine gewisse Höhe erreicht hat. Daraus wird der Schluß gezogen, daß es sich bei der Oxoreaktion um eine reversible Gleichgewichtsreaktion handelt. Über Versuche, das Gleichgewicht von reinem Propionaldehyd ausgehend, einzustellen, wird nicht berichtet.

NATTA berechnete auch die Temperaturabhängigkeit der Änderung der freien Energie bei der Oxosynthese des Propionaldehyds für die Gasphase zwischen 50 und 200° C bei 1 at. und 100 at. Die ΔF -Werte sind von 130° C an aufwärts positiv, also für den Ablauf der Reaktion ungünstig. Daß die Oxoreaktion trotzdem eintritt, ist eine Folge der spezifischen Wirkung des Katalysators auf die Reaktionsgeschwindigkeit, die letzten Endes mit Hilfe der stark bevorzugten Adsorption des Kohlenoxyds zustande kommt.

In mehreren Fällen wurde bei der Oxierungsreaktion eine Induktionsperiode beobachtet, die auf Sauerstoffspuren in dem angewandten Gas

zurückgeführt wird, die den Katalysator hemmen. Dabei ist daran zu erinnern, daß Sauerstoff auch in Spuren die Bildung von Kobaltcarbonyl hemmen kann.

NATTA vergleicht die Wärmetönung Q und die Änderung der freien Energie ΔF bei der Oxoreaktion mit den entsprechenden Werten bei der Hydrierung. Für Äthylen und Propylen sind die Werte bei $T = 298^\circ$ und 400° in folgender Tabelle enthalten:

Tabelle 3. Änderung der freien Energie bei der Hydrierung und bei der Oxoreaktion.

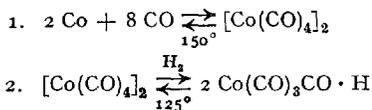
	Hydrierung ΔF (298°)	Oxo-Synthese	
		ΔF (400°)	Q
Äthylen \rightarrow Äthan	-22 608	-20 151	31 000 cal.
Propylen \rightarrow Propan	-20 040	—	—
Äthylen \rightarrow Propionaldehyd	-11 100	—	23 000 cal.
Propylen \rightarrow Isobutyraldehyd	-15 090	—	—

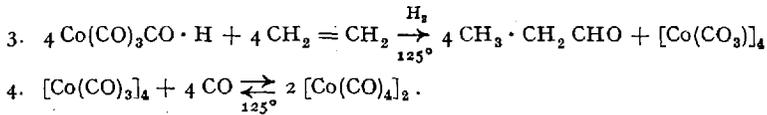
In einer späteren Arbeit (48) nennt NATTA für Q 28 000 cal. als ungefähre Größenordnung und zwar für die olefinische Doppelbindung ganz allgemein mit geringen Änderungen je nach Art der olefinischen Verbindung. Für ΔF ($T = 298^\circ$) bei niederen Olefinen wird $-10\,600$ cal. angegeben. Aus den oben ersichtlichen Werten für ΔF geht hervor, daß die Hydrierung der Olefine thermodynamisch stärker begünstigt ist als die Oxoreaktion. Es ist auf die spezifische Wirkung des Katalysators zurückzuführen, daß trotzdem die Oxoreaktion eintritt und mit großer Geschwindigkeit und hohem Umsatz zu Aldehyd verläuft. Unter technischen Bedingungen werden bei Berechnung der Maßnahmen zur Konstanthaltung der Temperatur im Reaktionsraum im allgemeinen für die Reaktionswärme 30 Kcal. pro Mol Doppelbindung zugrunde gelegt.

9. Reaktionsmechanismus.

Schon bei der Besprechung der Katalysatoren für die Oxoreaktion haben sich einige Hinweise auf die Fragen des Reaktionsmechanismus ergeben und auf die Vorstellungen, die man sich heute auf Grund des experimentellen Materials davon machen kann. Da dieses Material fast ausschließlich bei Arbeiten mit Kobaltkatalysatoren gewonnen ist, beziehen sich diese Vorstellungen auch zunächst nur auf solche Katalysatoren. Die heute allgemein geltende Anschauung ist die, daß die Oxoreaktion über Metallcarbonyl- und Metallcarbonylwasserstoffverbindungen, die als unbeständige Überträger auftreten, verläuft.

ADKINS formuliert diese Vorgänge in folgender Weise (17):



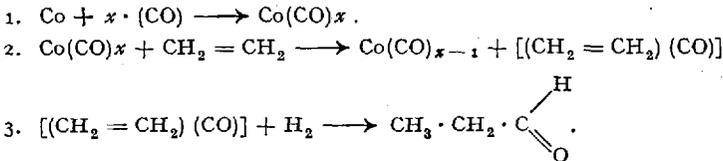


Im ersten Reaktionsschritt wird metallisches Kobalt in Dikobalt-octacarbonyl übergeführt, eine Reaktion, die eine höhere Temperatur erfordert und langsamer fortschreitet als die folgenden.

Aus Dikobaltoctacarbonyl entstehen durch Dissoziation leicht Tetracarbonylradikale, die Wasserstoff unter Bildung von Kobaltcarbonylwasserstoff einlagern. Dieser reagiert mit Olefin bei Gegenwart von Wasserstoff in der durch Gleichung 3 (s. oben) veranschaulichten Weise, wobei ein Kohlenoxydrest aus dem Verband des Kobaltcarbonylwasserstoffes gleichzeitig mit Wasserstoff an das Äthylen tritt unter Bildung von Propionaldehyd und eines Kobalttricarbonylradikals bzw. der tetrameren Form desselben, des Tetrakobalt-dodekacarbonyls. Dieses geht endlich in der 4. Stufe unter Kohlenoxydaufnahme wieder in Dikobalt-octacarbonyl über. Die von ROELEN, KLOPFER u. a. (49) geäußerten Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus stimmen weitgehend mit denen von ADKINS überein.

Die von ADKINS gewählte Formulierung des Kobaltcarbonylwasserstoffes ist die von EWENS und LISTER (50) vorgeschlagene, bei der das H-Atom an ein Carbonylsauerstoffatom gebunden sein soll. Sie entspricht zwar dem Befund der Strukturuntersuchung mit Hilfe der Elektronenbeugung, aber nicht ganz dem chemischen Verhalten des Kobaltcarbonylwasserstoffes, da dieser nicht alle Reaktionen gibt, die beim Vorliegen einer OH-Gruppe zu erwarten wären, sich z. B. nicht alkylieren läßt (30b).

Aus seinen oben erwähnten kinetischen Untersuchungen hatte NATTA gefolgert, daß die formal trimolekulare Reaktion der Oxosynthese in eine Reaktionsfolge aufzulösen ist, etwa in folgender Weise:



Hiermit soll zum Ausdruck gebracht sein, daß der Kobaltkatalysator, der in diesem Fall als feinverteiltes reduziertes Metall vorliegt, durch Adsorption und Absorption Kohlenoxyd aufnimmt, das locker gebunden und in reaktionsfähigem Zustand ist. Die Möglichkeit der Bildung von definierten Kobaltcarbonylverbindungen der oben erwähnten Art bleibt hier offen. Adsorptiv gebundenes, aktiviertes Kohlenoxyd reagiert beim Zusammentreffen mit einem Äthylenmolekül unter Bildung einer An-

lagerungsverbindung, die durch die eckige Klammer veranschaulicht ist. Welche Bedeutung einer solchen Anlagerungsverbindung Olefin-Kohlenoxyd bei der Erklärung der Carbonylierungsreaktion nach REPPE zukommt, wird später auszuführen sein. Die Anlagerungsverbindung Olefin-Kohlenoxyd wird durch Wasserstoff zum gesättigten Aldehyd hydriert und dadurch stabilisiert.

Bei Erörterung der Reaktionskinetik ist schon erwähnt worden, wie die durch 1 bis 3 wiedergegebenen Vorgänge durch ihre jeweilige Geschwindigkeit die Gesamtgeschwindigkeit der Synthese beeinflussen können.

Es ist fraglich, ob es in jedem Fall zu einer Loslösung der Kobalt-Kohlenoxyd-Verbindung, die nach 1 entsteht, kommt, indem sich diese als Kobaltcarbonyl in der flüssigen Phase löst, bzw. bei gasförmigen Systemen ohne flüssige Phase in Form flüchtiger Kobaltcarbonyl-Verbindungen in den Gasraum übertritt und erst dort als Katalysator wirkt, so daß die weitere Reaktion sich ganz in der homogenen flüssigen oder in der Gasphase abspielt. Von manchen Bearbeitern wird dies angenommen. Der nahe Zusammenhang, der zwischen den Vorgängen bei der Fischer-Synthese und bei der Oxoreaktion zweifellos besteht, deutet jedoch daraufhin, daß ebenso wie die Kohlenwasserstoffsynthese auch die Oxosynthese in heterogener Phase als Oberflächenreaktion am Katalysator vor sich gehen kann.

REPPE hat eine Vorstellung über den Reaktionsmechanismus der Carbonylierungsreaktion ganz allgemein und damit auch der Oxoreaktion entwickelt (2). Sie war von Anfang an als Arbeitshypothese gedacht und hat sich als solche bewährt. Die Frage, ob diese Vorstellung den tatsächlichen Verlauf der Synthese im einzelnen wiedergibt, blieb daher zunächst offen. REPPE nimmt an; daß bei den Carbonylierungsreaktionen die ungesättigten Bindungen der Acetylen- und Olefinkomponente zuerst mit Kohlenoxyd unter dem katalytischen Einfluß der Metallcarbonyle reagieren, wobei eine Anlagerungsverbindung entsteht. Für den so entstandenen instabilen Additionskomplex wird von REPPE das Formelbild eines Cyclopropenon- (aus der Acetylenbindung) bzw. eines Cyclopropanonringes (aus der Äthylenbindung) gebraucht. Die Carbonylierungsreaktionen finden aber, wie schon oben erwähnt, stets bei Gegenwart von Verbindungen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, bzw. im Fall der Oxoreaktion bei Gegenwart von Wasserstoff als solchem statt. Diese Verbindungen, d. h. Alkohole, Wasser, Amine oder Wasserstoff selbst treten im zweiten Reaktionsschritt an die Additionsverbindung heran und bewirken eine Aufspaltung des Dreiringes in der Art, daß jeweils eine Bindung des Kohlenoxyd-C-Atoms an eines der C-Atome der mehrfachen Bindung erhalten bleibt. Im folgenden ist das Schema dieser Vorstellung für den Fall der Carbonylierung des Acetylens bei

Kohlenoxyd-Wasserstoff und der Fischer-Synthese, da die Oxosynthese aus verschiedenen Gründen in nahem Zusammenhang mit beiden steht.

In seinem zusammenfassenden Vortrag über die heterogene Katalyse erörterte MITTASCH (52) auch den Reaktionsverlauf bei der Hydrierung des Kohlenoxyds. Wenn dabei im wesentlichen von den damals vorliegenden Erfahrungen bei der Hochdruckhydrierung ausgegangen wird, die zum Methanol und zu den höheren Alkoholen geführt hatte, so umfaßt das Schema der Folgereaktionen, wie es von MITTASCH erörtert wird, doch auch die Bildung aller derjenigen Produkte, wie sie durch Abänderung der Synthese in bezug auf Katalysatoren und Arbeitsbedingungen erhalten werden können, also an sauerstoffhaltigen Verbindungen: Aldehyde, Alkohole, Säuren und Ester; an Kohlenwasserstoffen: Olefine und Paraffine. MITTASCH betrachtet bei der Synthese ganz allgemein den Formaldehyd als hypothetisches Zwischenprodukt — den Formaldehyd „oder etwas ähnliches“ wie MITTASCH sagt — einen Reaktionsknäuel von CO und H₂, wie man heute sagen würde. Das Methanolmolekül ist nach MITTASCH das tatsächliche Zwischenprodukt beim Aufbau der Produkte mit mehreren C-Atomen. Aus ihm werden durch fortgesetzte Kondensation unter Wasserabspaltung höhere Alkohole und Kohlenwasserstoffe gebildet. Thermodynamische Berechnungen und Überlegungen von FROLICH und CRYDER sowie von PARKS und HUFFMAN (53) bringen Gründe für die Wahrscheinlichkeit dieser Anschauung, soweit die Bildung der Alkohole in Betracht kommt, wie sie nach dem Hochdruckverfahren, dem Synolverfahren der I. G. und nach dem Syntholverfahren FISCHERS erhalten werden.

Über den Verlauf der Synthese von Kohlenwasserstoffen im Normaldruckverfahren hatte FISCHER eine andere Anschauung ausgebildet (54). Er nahm an, daß an der Oberfläche des Kobalt-Synthesekatalysators Kohlenoxyd zunächst durch Adsorption gebunden wird; die adsorbierte Kohlenoxydmolekel wird durch auftreffenden Wasserstoff zu Kohlenstoff reduziert, der an Kobaltmetallatome des Katalysators unter Bildung eines labilen, reaktionsfähigen Carbids gebunden bleibt. Es ist zu betonen, daß die nach Ansicht FISCHERS gebildeten Carbide nicht identisch sind mit den gewöhnlichen Carbiden niedrigen C-Gehalts, die bei hohen Temperaturen beständig sind; sie sind vielmehr reicher an C und nur bei niedrigen Temperaturen beständig. Die Kohlenstoffatome dieser Oberflächencarbide werden im nächsten Reaktionsschritt zu Methylenradikalen hydriert, die als solche zunächst in der Adsorptionsschicht verbleiben, wo sie wegen ihres stark ungesättigten Charakters festgehalten werden. Sie treten dort unter Polymerisation zusammen zu (CH₂)_x, ungesättigten Kohlenwasserstoffen von Radikal- oder Olefincharakter. Diese können entweder als Olefine oder nach Endgruppenhydrierung als Paraffine verschiedener Molekülgrößen desorbiert werden. Für die Bil-

dung der sauerstoffhaltigen Produkte nimmt ROELEN (55) eine an die Olefinbildung anschließende Oxoreaktion an, die zu Aldehyden, Alkoholen und Estern führen wird.

Während eine Reihe von Beobachtungen diese Anschauung FISCHERS zunächst zu stützen schien, sind in den letzten Jahren mehr und mehr Beobachtungen bekannt geworden, die zu Zweifeln an der Richtigkeit der Fischerschen Synthesetheorie Anlaß geben. Eine ausführliche Darstellung der neueren Ergebnisse bringt STORCH in *Advances of Catalysis* (42a). STORCH kommt zu dem Ergebnis, daß für den Kobaltkatalysator die Carbidtheorie nicht bewiesen ist und daß sie für den Eisenkatalysator wahrscheinlich nicht zutrifft. Es scheint vielmehr so, daß an diesen Alkohole in einer früheren Reaktionsstufe auftreten und daß Olefine aus ihnen durch Wasserabspaltung gebildet werden. STORCH vermutet, daß es sich bei der Fischer-Synthese um eine der Oxoreaktion analoge Synthesereaktion handeln könnte, bei der ein Aufbau von C-Atomketten über die Anlagerung von Kohlenoxyd-Wasserstoff vor sich geht, also über Aldehyd-Alkohol-Olefin. Eine solche Reaktionsfolge würde auch eine Erklärung dafür bieten, daß im Fischer-Syntheseprodukt ein verhältnismäßig kleiner Anteil an verzweigten Isomeren vorhanden ist, und daß die Verzweigungen fast ausschließlich in Methylgruppen bestehen. Daß ein Aufbau unter Kettenverlängerung primär gebildeter Kohlenwasserstoffe am Kobaltkontakt bei der Fischer-Synthese erfolgt, geht aus Versuchen von KOELBEL hervor (56), der gefunden hat, daß Propylen und Butylen während der Synthese zu über 50% in Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden, die um ein C-Atom länger sind. Dieser Befund ist mit Hilfe der Carbid-Methylen-Theorie kaum erklärbar.

Es sei jedoch hingewiesen auf die Ausführungen von GRIFFITH in *Advances of Catalysis* (57). R. H. GRIFFITH diskutiert in einer Untersuchung über „The Geometrical factor in Catalysis“ auch den Reaktionsverlauf bei der Fischer-Synthese und bei der Oxosynthese. Er kommt zu dem Ergebnis, daß die Überlegungen und Anschauungen hinsichtlich der Wirkung des geometrischen Faktors — d. h. gewisser Übereinstimmungen zwischen den Atomabständen an der Katalysatoroberfläche und denen der reagierenden Moleküle — bei der Fischer-Synthese eine sehr einleuchtende Deutung des Verlaufs ergeben, und zwar unter Zugrundelegung der Fischerschen Carbidtheorie. Bei der Oxosynthese findet nach GRIFFITH Adsorption des Olefins am Kobaltkatalysator (Fischer-Tropsch-Kontakt) statt, wobei auch hier die Bedeutung des geometrischen Faktors hervortritt. Die Reaktion findet in der adsorbierten Phase statt, in der Kohlenoxyd bei der niedrigen Temperatur der Oxosynthese bestehen kann, ohne reduziert zu werden.

Von BRÖTZ, KOELBEL, SPENGLER u. a. (58) wird in neueren Untersuchungen darauf hingewiesen, daß die aktivierte und aktivierende Ad-

sorption der Reaktionsteilnehmer als Grundlage einer neuen Arbeitshypothese für die Erklärung der Synthesereaktionen am Kobaltkatalysator betrachtet werden kann, und NATTA wendet diese Überlegungen speziell für die Oxosynthese an (32). Er deutet seine experimentellen Ergebnisse so, daß die formal trimolekulare Reaktion sich in zwei Folgereaktionen von niedrigerer Ordnung abspielt. Die erste Stufe ist die Addition des Kohlenoxyds an das Olefin in der Adsorptionszone des Katalysators, die infolge der stark bevorzugten aktivierten Adsorption des Kohlenoxyds dauernd mit Kohlenoxyd gesättigt ist, während die Nachlieferung der Olefinkomponente als langsamster Vorgang geschwindigkeitsbestimmend wirkt. Die zweite Stufe, die Wasserstoffanlagerung an den instabilen Kohlenoxyd-Olefin-Katalysatorkomplex verläuft rasch.

II. Spezieller Teil.

In den folgenden Abschnitten sollen die Ausführung und die Ergebnisse der Oxoreaktion mit ungesättigten Verbindungen an Hand der vorliegenden Erfahrungen im einzelnen behandelt werden.

A. Aliphatische Olefine.

1. Einheitliche Olefine.

Äthylen. Die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Äthylen verläuft unter geeigneten Bedingungen außerordentlich lebhaft. Dies ergibt sich schon aus der oben erwähnten Untersuchung von SMITH, HAWK und GOLDEN (12), die bei gewöhnlichem Druck und bei einer Temperatur von 200° ein Gemisch von Äthylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff über einen Kobalt-Kupferkontakt leiteten, wie er für die Fischer-Synthese wirksam ist. Sie fanden, daß schon bei einer Konzentration von über 10% das Äthylen mit den beiden anderen Gasen reagiert, und daß dabei neben Kohlenwasserstoffen größere Mengen sauerstoffhaltiger Produkte gebildet werden. Diese bestehen aus Alkoholen und Aldehyden im Siedebereich bis 100°. Eine Polymerisation des Äthylens findet unter diesen Bedingungen nicht statt, auch tritt Äthylen nur in die Reaktion ein bei gleichzeitiger Gegenwart von Kohlenoxyd und Wasserstoff, während mit Kohlenoxyd allein keine Reaktion, mit Wasserstoff allein nur Hydrierung zu Äthan erfolgt. Über einem Eisen-Kupfer-Katalysator, der ebenfalls die Fischer-Synthese zu katalysieren vermag, reagierte Äthylen nicht mit Kohlenoxyd und Wasserstoff.

CRAXFORD hat im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Mechanismus der Fischer-Synthese diese Versuche erneut aufgenommen (59) und gefunden, daß ein Kobaltkatalysator bei 280° und Normaldruck aus Kohlenoxyd und Wasserstoff nur Methan bildete, daß aber unter den gleichen Bedingungen bei Gegenwart von Äthylen eine reich-

liche Menge flüssiger Produkte erhalten wurde. Erhöhung des Drucks führte zu einer Zunahme der sauerstoffhaltigen Verbindungen im Reaktionsprodukt. In letzter Zeit haben EIDUS und PUSITZKI (60) ähnliche Untersuchungen durchgeführt, indem sie ein Gemisch von 50% Äthylen und 50% Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2$ wie 1:2) bei 190° und Normaldruck über einen Kobaltkatalysator leiteten. Sie fanden, daß die Menge an flüssigem Reaktionsprodukt 3 bis 3,5 mal größer war als ohne Äthylenzusatz, daß aber die entstandene Menge Wasser 3 bis 6 mal geringer war. Das Reaktionsprodukt, das unter Mitwirkung des Äthylens entsteht, besteht aus Kohlenwasserstoffen, Verbindungen mit Carbonylgruppen und Alkoholen, unter denen Propylalkohol nachgewiesen wurde.

Schon früher hatte PATART (61) ein Gasgemisch von Äthylen-Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1:1:2 bei 300° und 150–250 at im Kreislauf über einen Katalysator geführt, der aus basischem Zinkchromat bestand und dabei im wesentlichen Kohlenwasserstoffe von Leichtölcharakter neben Methanol und sehr kleinen Mengen von Aldehyden und höheren Alkoholen erhalten. MITTASCH, PIER und WINKLER (62) brachten ein Gasgemisch Äthylen-Kohlenoxyd-Wasserstoff (2:1:1) bei 500° und 150 at über aktivem Kieselgel zur Reaktion und erhielten ein Reaktionsprodukt, das zur Hälfte aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, zur anderen Hälfte aus sauerstoffhaltigen Verbindungen (höheren Alkoholen, Ketonen) bestand.

Diesen Befunden gegenüber wurde durch die Auffindung der Oxo-reaktion gezeigt, daß man durch Anwendung geeigneter Bedingungen die Reaktion des Äthylens mit CO und H_2 selektiv zur Bildung von Propionaldehyd lenken kann.

Im folgenden wird die Ausführung der Reaktion in ihrer einfachsten Form beschrieben, wobei auf die Erörterung der speziellen Maßnahmen in bezug auf Katalysator, Temperatur, Druck in den betreffenden Abschnitten hingewiesen sei.

Leitet man bei einer Temperatur von 90 bis 100° und einem Druck von 100 Atm. ein Gasgemisch aus Äthylen-Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1:1:1 bis 2:1:1 über einen Katalysator, der aus 100 Teilen Kobalt, 15 Teilen Thoriumoxyd und 200 Teilen Kieselgur besteht, mit einer Geschwindigkeit von 100 Liter Gas N. T. P. pro Stunde durch 1 Liter Kontaktvolumen, so erhält man aus 1000 Liter Gasgemisch bei einmaligem Durchgang 300 bis 400 g flüssiges Produkt, bei mehrmaligem Durchgang bis zu 700 g, theor. 800 g. Das Produkt enthält 40% Propionaldehyd, 20% Diäthylketon und 40% höhersiedende Aldehyde, Ketone und andere sauerstoffhaltige Verbindungen.

Die Reaktion des Äthylens mit Kohlenoxyd und Wasserstoff ist mit ca. 35 cal. exotherm, und da sie unter den angegebenen Bedingungen des Druckes und der Temperatur mit großer Geschwindigkeit verläuft, können leicht erhebliche Temperatursteigerungen im Reaktionsraum eintreten, die zu Nebenreaktionen und damit zur Bildung der höhersiedenden Anteile führen. Man muß daher zur Konstanthaltung der Temperatur für Abführung der entstehenden Wärme

Sorge tragen. Dies kann in verschiedener Weise geschehen, entweder in der bei der Fischer-Synthese üblichen Form durch eingebaute Kühlvorrichtungen, oder durch Kühlung des im Kreislauf geführten Gasstromes, oder durch Einführung von geeigneten Hilfsflüssigkeiten in den Reaktionsraum selbst. Als solche kommen z. B. Öle oder Kohlenwasserstoffe geeigneter Siedelage wie Toluol, aber auch Wasser in Betracht. Es gelingt so bei sorgfältiger Abführung der Reaktionswärme die Ausbeute an Propionaldehyd auf 75% d. Th. zu steigern; dazu kommen einige Prozent Propylalkohol und Diäthylketon neben 10—20% höhersiedende Produkte, unter denen namentlich Methyl-äthylacrolein auftritt (10).

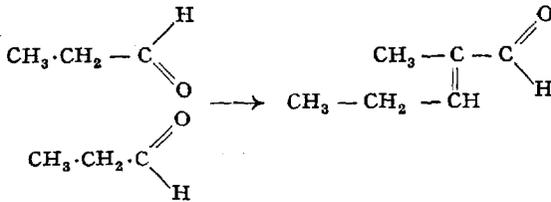
Die Ausführung der Oxoreaktion bei Gegenwart von Wasser bietet nicht nur den Vorteil, daß ein großer Teil der Reaktionswärme vom Wasser als Verdampfungswärme aufgenommen wird. Da Propionaldehyd in Wasser löslich ist, fällt das Reaktionsprodukt in Form einer verdünnten wässrigen Lösung an. Die Neigung des Propionaldehyds zur Bildung von Kondensationsprodukten ist aber in wässriger Lösung erheblich geringer, so daß bei dieser Arbeitsweise der Anfall an hochsiedenden Nebenprodukten verringert und die Ausbeute an Propionaldehyd erhöht ist (16b).

Es sei erwähnt, daß dieser günstige Einfluß der Zugabe von Wasser zu ähnlichen Versuchen auch mit anderen Olefinen angeregt hat. Sie haben den Befund am Äthylen bestätigt, obwohl es sich dort nicht mehr um wasserlösliche Aldehyde als Reaktionsprodukte handelte. Die für die Zurückdrängung der Kondensationsprodukte optimale Menge Wasser variiert mit der Molekülgröße des Olefins. Sie beträgt etwa 10% bei niedrigen (C_3) Olefinen bis 70% bei höheren (C_{15}) Olefinen. Beim Äthylen wurden aber erheblich größere Wassermengen zugeführt. Einen weiteren Fortschritt in bezug auf die Lenkung der Reaktion bringt die Anwendung von Drucken über 300 at. was schon in dem Abschnitt Druck erwähnt wurde. Auf die Tabelle (2) sei hingewiesen.

Nach GRESHAM, BROOKS und GRIGSBY kann man die Oxosynthese mit Äthylen auch so führen, daß nahezu ausschließlich Diäthylketon entsteht, indem man mit einem starken Überschuß von Äthylen und Kohlenoxyd gegenüber Wasserstoff arbeitet, z. B. $C_2H_4 : CO : H_2$ wie 1 : 1,5 : 0,15, bei 250° und 500 bis 800 Atm. (63).

Wendet man Cyclohexan als Hilfsflüssigkeit an, so erhält man nach GRESHAM bei 140° und 700 at. aus einem Gasgemisch Äthylen-Kohlenoxyd-Wasserstoff 1 : 1 : 2 einen Umsatz von 90% zu Propionaldehyd und eine Raumzeitausbeute von 3 kg pro Stunde und Liter Kontaktvolumen. Der Propionaldehyd kann im Reaktionsprodukt zum Teil in dimerer oder trimerer Form vorliegen, die aber durch Destillation mit etwas Mineralsäure wieder in monomere Form übergeführt wird.

Die hochsiedenden Anteile des Reaktionsprodukts, die im vorstehenden mehrfach erwähnt wurden und deren Menge unter Umständen erheblich sein kann, bilden sich durch Sekundärreaktionen des entstandenen Propionaldehyds:

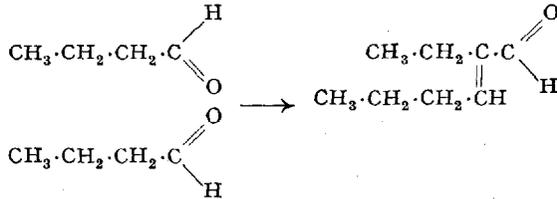


Aus Äthylen entsteht über den Propionaldehyd ein Aldol, das zu Methyl-äthylacrolein dehydratisiert und zu einem Glykol, einem Hexandiol, reduziert werden kann. Auf die Bildung dieser Nebenprodukte wird beim Propylen näher eingegangen.

Propylen. Beim Propylen sind isomere Reaktionsprodukte zu erwarten, da das Kohlenoxyd an das endständige oder mittelständige olefinische C-Atom treten kann. Man erhält entsprechend bei der Oxosynthese ein Gemisch von n-Butyraldehyd und iso-Butyraldehyd. Unter den üblichen Bedingungen erzielt man einen Umsatz von ca. 80% des Propylens zu Butyraldehyd, und zwar 60% davon n-Butyraldehyd, 40% iso-Aldehyd, 20% des eingesetzten Propylens werden über primär entstandenen Aldehyd in hochsiedende Produkte umgewandelt. Durch Anwendung hoher Drucke kann nach GRESHAM und BROOKS (26) die Reaktion zugunsten der Normalform gelenkt werden. Die Genannten erhielten in kontinuierlicher Arbeitsweise bei 170° und 500 at. 56% n-Aldehyd und 44% iso-Aldehyd, dagegen bei 700 Atm. 75% n-Aldehyd und 25% iso-Aldehyd. Bei diskontinuierlicher Arbeitsweise im Autoklaven mit Äther als Lösungsmittel wurden sogar 97% des Produktes als n-Butyraldehyd erhalten. Ein Teil davon liegt im Reaktionsprodukt in trimerer Form vor, die bei der Destillation wieder depolymerisiert.

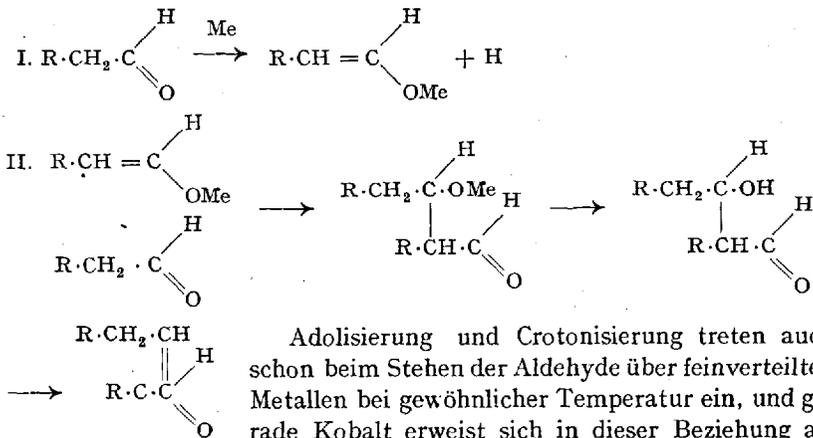
Oben wurde erwähnt, daß man gewöhnlich etwa 20% des angewandten Propylens in Form von höhersiedenden Produkten vorfindet. Solche höhersiedende Fraktionen werden als Reaktionsprodukt aus sekundären Folgereaktionen der primär gebildeten Aldehyde in mehr oder weniger großen Mengen bei der Ausführung der Oxoreaktion mit den verschiedensten Ausgangsstoffen erhalten. ADKINS (17) hat bei seinen Versuchen gefunden, daß die Ausbeuten an Aldehyden bei schnellem und bei langsamem Ablauf der Reaktion kaum verschieden waren. Andere Beobachter haben jedoch festgestellt, daß bei langsamem Ablauf der Reaktion die Menge der Folgeprodukte auf Kosten der primären Aldehyde zunahm. Die prozentuale Menge hängt von den Versuchsbedingungen, insbesondere der Temperatur und der Reaktionsdauer ab. Beim Äthylen wurde schon die Bildung von Diäthylketon und von Methyl-äthylacrolein erwähnt. Während die Bildung von Keton aus 2 Molekülen Olefin und 1 Molekül CO eine für das Äthylen spezifische Nebenreaktion zu sein scheint, ist die Bildung von Di-alkylacroleinen vom Typus

des Methyl-äthylacrolein in jedem Fall zu erwarten. Beim Arbeiten mit Propylen erhält man daher Äthyl-propylacrolein und das durch Hydrierung daraus entstehende 2-Äthylhexanol, gemäß folgendem Schema:



Es findet primär Aldolkondensation statt. Als Folgeprodukte dieser Kondensation können Oxyaldehyde und Glykole entstehen; meist tritt aber Crotonisierung unter Wasserabspaltung zum substituierten Acrolein ein.

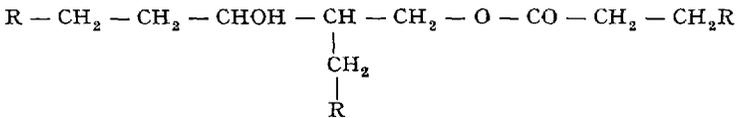
J. v. BRAUN und MANZ (6A) haben eingehend die Veränderungen untersucht, die aliphatische Aldehyde unter der Einwirkung von Metallen erleiden. Dabei wurde gefunden, daß feinverteiltes Kupfer, Eisen, Kobalt und Nickel schon bei gewöhnlicher Temperatur und in Abwesenheit von Luft oder Feuchtigkeit sehr deutlich auf Aldehyde unter Wasserstoffentwicklung einwirken. Es bilden sich zuerst Metall-Enolate, die unter Aldolkondensation weiter reagieren, wie es durch das folgende Reaktionsschema veranschaulicht wird:



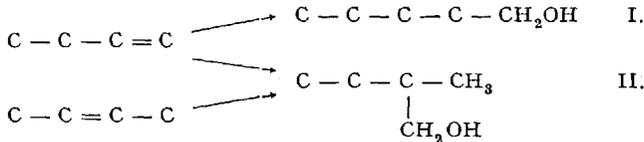
Adolisierung und Crotonisierung treten auch schon beim Stehen der Aldehyde über feinverteilten Metallen bei gewöhnlicher Temperatur ein, und gerade Kobalt erweist sich in dieser Beziehung als besonders wirksam. Auch die metallischen Apparaturteile, mit denen die Aldehyde in Berührung kommen, können unter Umständen starke Wirkungen dieser Art ausüben. So blieb n-Butyraldehyd, der in einem Stahlautoklaven 3 Stunden auf 200° erhitzt wurde, nur zu 25% unverändert; alles übrige ging in Äthyl-propylacrolein über.

In den hochsiedenden Anteilen der Oxoprodukte treten auch meist geringe Mengen von Estern auf, deren Bildung so zu erklären ist, daß aus

3 Molekülen Aldehyd über Aldolkondensationen Glykolhalbester folgender Konstitution, entstehen z. B. aus dem Olefin $R-CH=CH_2$:



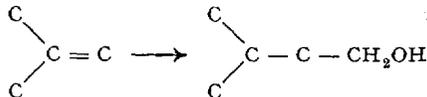
Butylen (Buten). C_4 -Olefine existieren in den drei isomeren Formen des Buten-(1), Buten-(2) und des Isobutylens. Es liegen Beobachtungen mit allen drei C_4 -Olefinen vor, wobei beim Buten-(2) keine Unterscheidung der cis- und trans-Form gemacht wurde. Es wäre zu erwarten, daß Buten-(1) als unsymmetrisches Olefin bei der Oxosynthese zwei isomere C_5 -Aldehyde (I und II) liefert, während aus Buten-(2) nur ein C_5 -Aldehyd bzw. C_5 -Alkohol, das 2-Methylbutanol-(1) (II) entstehen kann:



Tatsächlich erhält man aber, wie KEULEMANS und Mitarbeiter (3) beobachtet haben, sowohl von reinem Buten-(1) wie von reinem Buten-(2) ausgehend ein Gemisch von 50% n-Pentanol (I) und 50% 2-Methylbutanol-1 (II), d. h. unter den Bedingungen der Oxoreaktion tritt eine teilweise Verschiebung der Doppelbindung ein und Butylen reagiert in beiden Fällen wie ein Gemisch von Buten-(1) und Buten-(2). Die thermodynamisch stabilere Form von beiden ist Buten-(2).

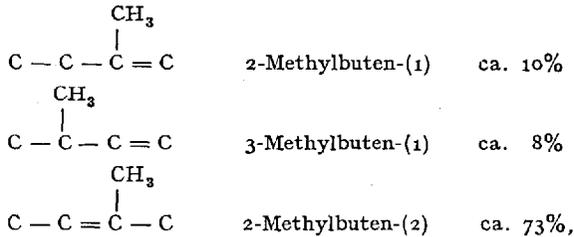
Isobutylen. Isobutylen liefert bei der Oxidierung und nachfolgenden Hydrierung nur einen Alkohol, das 3-Methylbutanol-(1), da, wie NIENBURG in Ludwigshafen gefunden (65) und KEULEMANS (3) bestätigt hat, das tertiär gebundene C-Atom des Isobutylens nicht mehr anlagerungsfähig ist. Diese am Isobutylen gemachte Feststellung trifft allgemein zu; sie bildet einen wichtigen Bestandteil der für die Isomerenbildung bei der Oxoreaktion gültigen Regeln und wird folgendermaßen formuliert:

Addition einer Formylgruppe an ein tertiäres C-Atom tritt nicht ein. Es werden bei der Oxosynthese keine quartären C-Atome gebildet:



Penten. Über die Oxoreaktion mit n-Penten liegen Beobachtungen von KEULEMANS u. a. vor, die, anknüpfend an ältere Ergebnisse NIENBURGS u. a. (66), die Oxosynthese mit Olefinen C_3 bis C_8 besonders im Hinblick auf die Isomerenbildung untersucht haben. Die experimentellen Verhältnisse erlaubten bei der Arbeit von KEULEMANS keine sehr exakte

Die Stabilitätsverhältnisse der 3 möglichen Methylbutene sind so, daß bei der Oxierungstemperatur von ca. 120° im Gleichgewicht vorhanden sind



woraus hervorgeht, daß unter den Reaktionsbedingungen das 2-Methylbuten-(2) weitaus am stabilsten ist, so daß im Oxierungsprodukt in überwiegender Menge auch aus diesem Grunde das 2.3-Dimethylbutanol zu erwarten wäre.

Stattdessen hat sich gezeigt (3), daß in weitaus überwiegender Menge 3-Methyl-pentanol-(1) (II) und 4-Methylpentanol-1 (III)

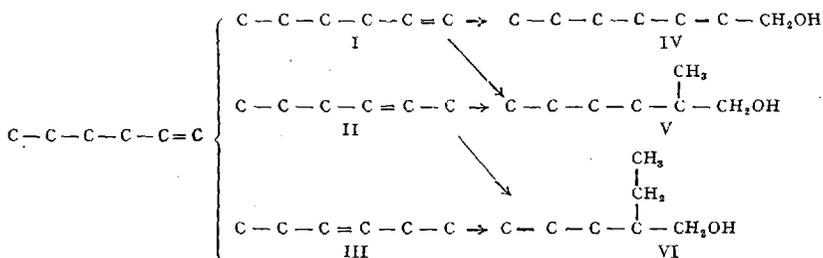


entstanden, während 2.3-Dimethyl-butanol (I) nur zu einem sehr niedrigen Prozentsatz vorlag. Der Anteil an den beiden ersteren betrug ca. 90%. Dieses Ergebnis wurde erzielt gleichgültig von welchem der 3-Methylbutene ausgegangen wurde. Es ergibt sich also auch aus diesen Versuchen, daß während der Oxierung eine Verschiebung der Doppelbindung eintritt, auch wenn das Ausgangsolefin vom thermodynamischen Standpunkt aus bei den Versuchsbedingungen stabil ist, und daß sich bevorzugt die Isomeren mit längeren Ketten bilden, auf Kosten der stärker verzweigten Produkte. ADKINS erhielt unter den veränderten Bedingungen seiner Arbeitsweise aus 2-Methylbuten-(1) nur 3-Methylvaleraldehyd (53%) (4). Die Verschiebung der Doppelbindung in Olefinen bei der Oxierung erfolgt, wie ASINGER in Leuna gefunden hat, unter dem katalytischen Einfluß von Kobaltcarbonyl und Kobaltcarbonylwasserstoff.

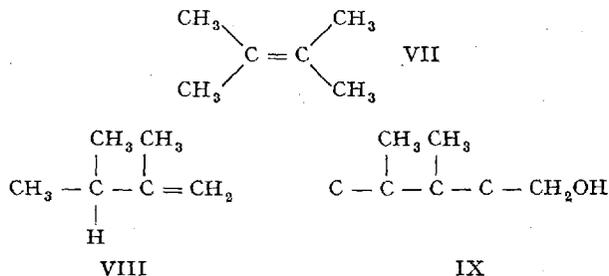
Die bisher unveröffentlichten Untersuchungen von ASINGER und BERG wurden von KLOPFER in ihren Ergebnissen zusammengefaßt (67). Danach hat sich gezeigt, „daß bei langkettigen Olefinen während der Oxo-reaktion eine Verschiebung der Doppelbindung stattfindet und daß die Doppelbindung während ihrer Wanderung durch die Molekel immer wieder durch die relativ schnellere Oxoreaktion abgefangen wird“. Es ist sicher erlaubt, diese an langkettigen Olefinen gewonnenen Ergebnisse auch auf die Olefine C_4-C_{10} zu übertragen. Die Verschiebung geht nach KLOPFER möglicherweise so vor sich, daß aus dem primär gebildeten dimeren Kobalttetracarbonyl- dem Dikobaltoctacarbonyl- bei höherer

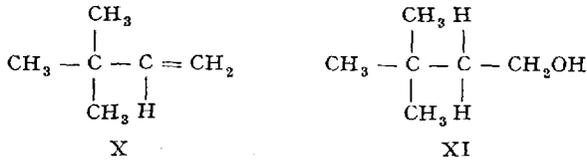
Temperatur durch Dissoziation Kobaltcarbonyl-Radikale entstehen $\text{Co}(\text{CO})_4 \rightleftharpoons 2 \text{Co}(\text{CO})_2$, die mit der Doppelbindung unter Bildung von Addukten in Wechselwirkung treten können. Diese Addukte zerfallen unter Verschiebung der Doppelbindung, wobei wahrscheinlich die intermediäre Bildung von Kobaltcarbonylwasserstoff eine Rolle spielt, da die Verschiebung nur bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasserstoff eintritt, so daß es sich um Anlagerung und Wiederabspaltung von Kobaltcarbonylwasserstoff handeln könnte. Nickel, das keine Carbonylwasserstoffverbindung bildet, bewirkt nach ASINGER keine Doppelbindungs-isomerisierung.

Hexen. ADKINS hat nach seiner Arbeitsweise mit Kobaltcarbonyl in Äther oder Cyclohexan aus n-Hexen-(1) (I) 32% der Theorie an n-Heptylaldehyd und 32% der Theorie 2-Methyl-hexylaldehyd erhalten, während KEULEMANS u. a. (3) im Reaktionsprodukt nach der Hydrierung 50% n-Heptanol (IV), 30% 2-Methylhexanol-(1) (V) und 20% 2-Äthylpentanol (VI) fand. Das sind die drei möglichen Isomeren, die sich aus einem Gemisch von Hexen-(1) (I), Hexen-(2) (II) und Hexen-(3) (III) bilden können.



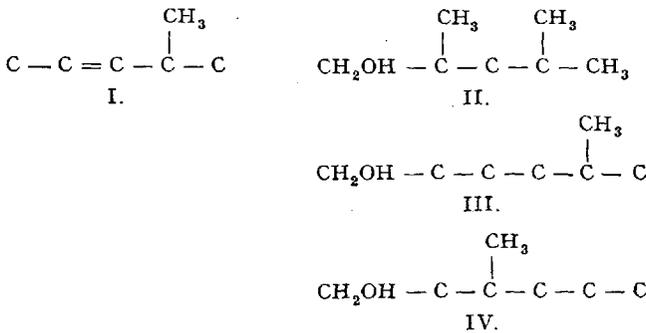
Beim Tetramethyläthylen oder 2,3-Dimethylbuten-(2) (VII) wäre nach dem oben über tertiäre C-Atome gesagten normalerweise keine Anlagerung zu erwarten. Tatsächlich erhält man jedoch aus diesem Olefin, wie Versuche von NIENBURG und von KEULEMANS gezeigt haben, bei der Oxidierung das 3,4-Dimethylpentanol-(1) (IX), indem die Doppelbindung unter dem katalytischen Einfluß des Kobaltcarbonyls sich nach dem Kettenende verschiebt und normale Kettenverlängerung eintritt.



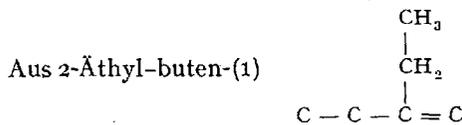


Auch aus 2.3-Dimethyl-buten-(1) (VIII) wurde nur der Alkohol 3.4-Dimethyl-pentanol (IX) erhalten, während 3.3-Dimethyl-buten-(1) (X) als einziges Reaktionsprodukt das 4.4-Dimethyl-pentanol-(1) (XI) lieferte. GRESHAM und BROOKS erhielten aus Tetramethyläthylen bei 600 bis 700 Atm. und 130 bis 140° ein Gemisch, das hochsiedende Aldehyde und Alkohole enthält.

Aus dem *Isohexen* 2-Methyl-penten-(3) (I)



wurden erhalten 30% 2.4-Dimethylpentanol-1 (II), 40% 5-Methylhexanol-1 (III), 30% 3-Methylhexanol-1 (IV).



hat ADKINS 55% der Theorie an β -Äthylvaleraldehyd erhalten.

Wenn auch das vorliegende Versuchsmaterial noch nicht sehr umfangreich ist, so kann man doch aus den bisher geschilderten Ergebnissen einige Regeln über die *Isomerenbildung bei der Oxoreaktion* ableiten, die von NIENBURG und von KEULEMANS folgendermaßen formuliert werden:

1. Aus geradkettigen Olefinen mit endständiger Doppelbindung wird ein Gemisch von Alkoholen erhalten, das 40 bis 60% geradkettigen primären Alkohol und 60 bis 40% α -methylverzweigten primären Alkohol enthält (*n*-Butanol und Isobutanol aus Propylen).

2. Addition einer Formylgruppe an ein tertiäres C-Atom findet nicht statt. Bei der Oxierung werden infolgedessen keine quartären C-Atome gebildet (Isobutylen bildet nur 3-Methyl-butanol-1).

3. Die Anlagerung der Formylgruppe an ein C-Atom, das einem tertiären C-Atom benachbart ist, ist stark behindert, kann aber in geringem Umfang eintreten (aus 3-Methylbuten-1 entsteht fast nur 4-Methylpentanol-1).

4. Anlagerung der Formylgruppe an ein C-Atom, das einem quartären C-Atom benachbart ist, findet nicht statt (aus 3,3-Dimethylbuten-1 entsteht nur 4,4-Dimethylpentanol-1).

5. Die Anlagerung der Formylgruppe wird nicht behindert durch ein isoliertes tertiäres C-Atom (aus 4-Methylpenten-1 entstehen die beiden möglichen Isomeren 2,4-Dimethylpentanol-1 und 5-Methylhexanol-1).

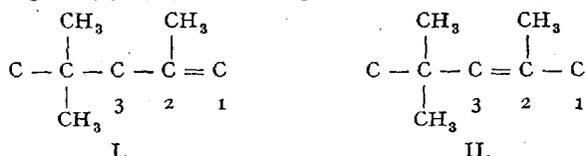
6. Isomerisierung des Olefins durch Verschiebung der Doppelbindung begleitet im allgemeinen die Oxierung, braucht aber nicht unbedingt eintreten.

7. Als Grundzug läßt sich aus diesen Auswahlregeln festhalten, daß abgesehen von der α -Methylverzweigung gemäß 1. das Molekül einer Erhöhung seines Verzweigungsgrades bzw. einer Annäherung an eine kugelsymmetrische Form ausweicht und unter Verschiebung der Doppelbindung gestrecktere Formen annimmt.

Es ist aber zu betonen, daß diese Ergebnisse an einem verhältnismäßig beschränkten Versuchsmaterial (Olefine C_3-C_8) gewonnen sind, daß daher in dieser Frage der Isomerenbildung noch erhebliche Arbeit zu leisten ist, einerseits im Hinblick auf die höhermolekularen Olefine, auf die lenkende Wirkung anderer besonders sauerstoffhaltiger Substituenten im Olefin (s. dazu besonders ADKINS l. c.), namentlich aber auch im Hinblick auf die Möglichkeiten der Beeinflussung und Lenkung durch Katalysator und Reaktionsbedingungen.

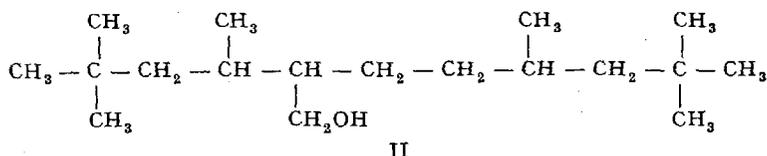
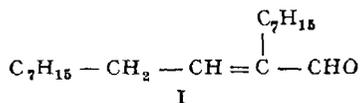
Hepten. Hepten, das aus der Erdölspaltung stammt, wird in Amerika zu Octylalkohol oxiiert. Über Strukturverhältnisse ist näheres nicht bekannt.

Octen. Während mit n-Octen keine Versuchsergebnisse beschrieben sind, beansprucht die Ausführung der Oxoreaktion mit einem Isoocten, dem sogenannten Diisobutylen, wieder größeres Interesse. Diisobutylen wird erhalten durch Dimerisierung von Isobutylen und auf diese Weise technisch in großem Maßstab gewonnen. Diisobutylen ist, wie McCUBBIN und ADKINS (68a) sowie WHITMORE und CHURCH (68b) übereinstimmend durch Ozonolyse festgestellt haben, ein Gemisch zweier Komponenten, des 2,4,4-Trimethylpenten-(1) Kp: 101,2° (I) und des 2,4,4-Trimethylpenten-(2) Kp: 104,5° (II). Das Mengenverhältnis ist 80% I und 20% II.

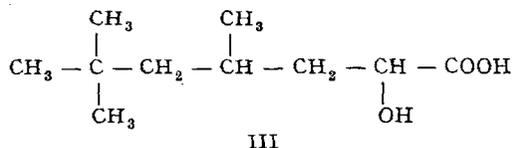


Nach den Regeln, die sich für die Isomerenbildung bei der Oxierung bis jetzt ergeben haben, ist zu erwarten, daß aus Diisobutylen nur ein Alkohol als Oxierungsprodukt erhalten wird, nämlich aus (I) das 3,5,5-Trimethylhexanol-(1). Denn in (I) ist C₂ und in (II) C₂ und C₃ nicht anlagerungsfähig, da sie tertiär, bzw. einem quartären C-Atom benachbart sind. In der Tat fanden KEULEMANS und Mitarbeiter nur einen Isononylalkohol Kp:192,9°. Die Herstellung von Nonylalkohol aus Diisobutylen ist auch von technischer Bedeutung. Sie ist von deutschen Stellen eingehend bearbeitet worden (69).

Amerikanische Firmen stellen durch Oxierung von Diisobutylen Nonylaldehyd in technischem Maßstab her (70). Wie schon erwähnt, tritt bei der Oxierung auch in mehr oder weniger großem Umfang Aldolisierung ein, und man erhält auf diese Weise oder durch nachträgliche Aldolisierung des Nonylaldehyds den Octadecenylaldehyd (I), einen Aldehyd von stark verzweigter Struktur. Aus ihm wird ein Octadecylalkohol (II) erhalten Kp₂₀:177°; Kp₁:122°.



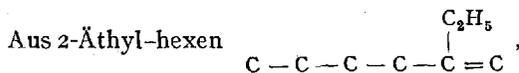
Über den Nonylaldehyd sind das entsprechende Nonylamin, die Nonansäure, über das Nonylaldehydcyanhydrin die α -Oxydecansäure (III) zugänglich.



Nonylalkohol aus Diisobutylen ist technisch interessant als Veresterungskomponente für Phtalsäure (71).

In einer ausführlichen Arbeit untersuchen SPARKS und YOUNG (71) die Eignung solcher Phtalsäure- und Phosphorsäureester aus Alkoholen der Oxosynthese, speziell Octyl- und Nonylalkohol, als Weichmacher für Kunststoffe. Sie werden anwendungstechnisch mit den entsprechenden Estern aus Äthylhexanol und n-Octylalkohol verglichen und als vollkommen gleichwertig erkannt.

Ein Dimerisierungsprodukt aus Butylen und Isobutylen oxieren ADAMS und BURNEY zu einem Nonylalkoholgemisch (27).



wie es durch Wasserabspaltung aus 2-Äthylhexanol erhalten wird, entsteht bei der Oxierung in einer Ausbeute von 70% der Theorie ein Nonylalkohol vom $K_{p_{20}}$: 101 bis 104 (72).

C₉-Olefin. Während bei den Olefinen bis zu C₈ die bereits angeführten Untersuchungen über die Struktur und die Isomerieverhältnisse der Oxierungsprodukte einigen Aufschluß geben, liegen bei den Olefinen über C₈ weniger bestimmte Angaben vor. Die Gemische von Olefinen verschiedener C-Atomzahlen, wie sie technisch vielfach bearbeitet wurden, werden später gesondert behandelt.

Verschiedentlich sind Polymerolefine wie Tripropylen, Triisobutylen, als Ausgangsmaterial verwendet worden.

Aus Diisoheptylen wird Pentadecanol in guter Ausbeute gewonnen (72).

Octadecen (1) ergab nach der Arbeitsweise von ADKINS behandelt 54% der Theorie an C₁₉-Aldehyd.

Die Oxierung von langkettigen Olefinen mit mittelständiger Doppelbindung sei an einem Beispiel veranschaulicht (73). Durch Ketonisierung mit nachfolgender Hydrierung werden aus Carbonsäuren mittlerer C-Atomzahlen sekundäre Alkohole größerer Kettenlänge gewonnen (z. B. ein Diheptylcarbinol), aus denen durch Wasserabspaltung ein Olefin mit mittelständiger Doppelbindung hervorgeht. Das Olefin aus Diheptylcarbinol wurde der Oxoreaktion unterworfen und dabei 79% der Theorie eines Gemisches primärer Alkohole C₁₆ mit verzweigter Struktur (K_{p_8} : 16.4 bis 169°) erhalten.

Es sei jedoch hier hingewiesen auf die oben erörterten Möglichkeiten der Isomerenbildung einerseits infolge Verschiebung der Doppelbindung bei der Wasserabspaltung mit Hilfe saurer Agenzien, andererseits bei der Oxierung durch Kobaltcarbonyl.

2. Olefingemische.

Eine gesonderte Besprechung erfordern diejenigen Untersuchungen, die sich mit der Oxierung von Gemischen aliphatischer Olefine mittlerer und höherer C-Atomzahlen befassen. Während es sich bei den bis jetzt beschriebenen Ausgangsmaterialien für die Oxierung um mehr oder weniger gut charakterisierte Verbindungen handelte, sind diese Arbeiten mit Olefinmaterial ausgeführt worden, das durch Abtrennung von Fraktionen bestimmter Siedebereiche aus Gemischen erhalten wurde. Solche Gemische, die neben Olefinen auch noch mehr oder weniger große Anteile von Paraffinen enthalten können, stehen in der chemischen Technik aus verschiedenen Herstellungsprozessen zur Verfügung:

1. Polymer-Olefine aus der Polymerisation niedriger Olefine zu höhermolekularen Produkten.
2. Synthese-Olefine aus der Fischer-Tropsch-Synthese oder einer modifizierten Kohlenoxyd-Wasserstoff-Synthese.
3. Crackolefine aus Produkten der Kohlenoxyd-Wasserstoff-Synthese.
4. Crackolefine aus Erdöl.

Polymer-Olefine. Soweit es sich hier um Produkte bestimmter Molekülgrößen handelt, wie sie durch Dimerisierung oder Trimerisierung aus Propylen, Isobutylen u. a. erhalten werden, sind sie schon oben besprochen worden.

Ein synthetisches Schmieröl, das durch Polymerisation von Olefinen mit AlCl_3 gewonnen war, oxidiert ROELEN (10) und erhält als Endprodukt ein Gemisch hochviskoser Alkohole. Jedoch nahmen solche Olefinpolymerisate nur 50% der Kohlenoxyd-Wasserstoffmenge auf, die nach dem analytisch ermittelten Gehalt (Rhodan-Zahl und Hydrierzahl) an Doppelbindungen berechnet war.

Auch manche naphthenische Olefine, Schweröle aus der Kohlenoxydhydrierung, aus Benzinpolymerisaten zeigen eine solche Erschwerung der Anlagerung der Formylgruppe auch bei Steigerung der Temperatur bis 200° .

Polypropylen (C_9 , C_{12} , C_{15}) vom Siedebereich 126 bis 260° wird bei der Oxidierung mit einer Ausbeute von 50% in ein Gemisch von Alkoholen (C_{10} , C_{13} , C_{16}) umgewandelt.

Synthese-Olefine. Es ist schon oben darauf hingewiesen worden, daß die Produkte der Kohlenoxyd-Wasserstoff-Synthese stets Olefine enthalten, deren prozentualer Anteil und deren Verteilung auf die verschiedenen Siedebereiche je nach der Ausführungsform der Synthese verschieden sind. Die Tabelle 1 (S. 314) zeigt die Verteilung der Olefine in dem Produkt der Fischer-Synthese unter normalen Bedingungen mit Kobaltkatalysator.

Der Olefingehalt nimmt mit steigender Zahl der C-Atome ab. Da der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen nicht nur für die chemische Weiterverarbeitung von Syntheseprodukten, sondern auch für ihre Bewertung als Treibstoffe von größter Bedeutung ist, sind zahlreiche Untersuchungen ausgeführt worden mit dem Ziel, den Olefingehalt im ganzen oder in bestimmten Fraktionen zu erhöhen. Eine Steigerung des Olefingehaltes ganz allgemein kann durch Abänderung der Synthesebedingungen nach verschiedenen Gesichtspunkten erzielt werden. Es ist einleuchtend, daß eine Änderung in der Zusammensetzung des Synthesegases im Sinn einer Herabsetzung des Wasserstoffgehaltes die Bildung von Olefinen befördert. Während eine Steigerung des Arbeitsdruckes unter sonst gleichen Bedingungen eine Abnahme des Olefingehaltes bewirkt, führt die modifizierte Mitteldrucksynthese mit CO-reichem Gas und Rückführung des Gases in wiederholtem Durchgang durch die Kontaktzone zu hohem Olefingehalt. Erhöhung der Synthese-Temperatur und große Gasgeschwindigkeit wirken im gleichen Sinn. Man erreicht auf diese Weise bis zu 60% Olefine in

der bis 200° siedenden Fraktion und 45% Olefin in der Fraktion 200—320°. Von großer Bedeutung für den Olefingehalt ist die Zusammensetzung des Katalysators. Eisenkatalysatoren neigen mehr zur Bildung von Olefinen als Kobalt- und Nickelkatalysatoren. Besonders die Eisenschmelzkontakte, die mit MgO und Alkali aktiviert sind, liefern hohe Prozentsätze von ungesättigten Produkten mittlerer und höherer Kettenlänge (74).

Die Stellung der Doppelbindung in den Syntheseolefinen ist bis zu einem gewissen Grad abhängig von der Art des Syntheseprozesses. Bei den Produkten aus normalem Synthesegas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$) herrschen die Olefinisomeren mit mittelständiger Doppelbindung vor, während bei den Ausführungsformen der Synthese, bei denen mit CO-reichem Gas gearbeitet wird, meist Olefine mit endständiger Doppelbindung erhalten werden. In den höhersiedenden Fraktionen überwiegen die Olefine mit endständiger Doppelbindung. Mehr noch als durch die $\text{CO} : \text{H}_2$ -Verhältnis wird die Isomerenverteilung aber wohl durch die Synthesetemperatur und durch den Katalysator beeinflusst, da die Vermutung nahe liegt, daß Primärprodukte der Synthese immer α -Olefine sind, die thermisch und katalytisch im weiteren Verlauf der Synthese unter Verschiebung der Doppelbindung isomerisiert werden.

Als Ausgangsmaterial für die Oxosynthese sind besonders die Fraktionen des Syntheseproduktes interessant, die Olefine der Kettenlänge C_5 — C_{11} und C_{12} — C_{18} enthalten. Die Fraktionen C_5 — C_{11} liefern bei der Oxidierung Alkohole für Lösungsmittel und Weichmacher, während aus den Olefinen C_{12} — C_{18} Alkohole für die Waschmittelherstellung erhalten werden. Die Frage der Herstellung von Alkoholen für Waschmittel durch Oxosynthese

Tabelle 4. Vergleich der Olefingehalte in Syntheseprodukt und Crackprodukt.

Fraktion	C-Atomzahl	Gew.-% Olefin im Syntheseprodukt	Gew.-% Olefin im Crackprodukt aus Hartwachs
105—175°	8—10	42	80
175—218°	11—12	41	80
218—255°	13—14	33	75
255—290°	15—16	28	50
290—320°	17—18	20	40
320—360°	18	15	—

und die Gewinnung dafür geeigneter Olefine wurde in Deutschland während der Kriegsjahre besonders eingehend bearbeitet.

Crackolefine. Ein anderer Weg, der ein wertvolles Olefinmaterial dieser Art lieferte, ist die Crackung von hochmolekularen Syntheseprodukten.

Die Fischer-Tropsch-Synthese liefert normalerweise eine Fraktion vom Siedebereich 320 bis 460°, sogenanntes Hartwachs. Daraus erhält man durch thermische Crackung bei 400 bis 500° ein olefinreiches Produkt, dessen Zusammensetzung und Verteilung auf die verschiedenen C-Atomzahlenbereiche aus folgender Tabelle 4 hervorgeht.

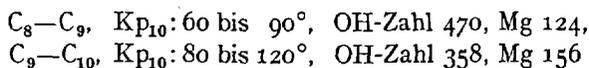
Das Ergebnis der Crackung ist dabei in Vergleich gesetzt mit einem Syntheseprodukt-Mittelöl.

Die Olefine im Crackprodukt sind überwiegend endständige Olefine.

Auch Crackolefine aus Erdöl können für den gleichen Zweck eingesetzt werden. Hoher Schwefelgehalt der Öle beeinträchtigt die Hydrierung der Oxo-Aldehyde zu den Alkoholen; auch erfordert die Oxierung von solchen Erdöleolefinen meist höhere Temperaturen.

Die Syntheseolefine und die Crackolefine liegen stets in Gemischen mit Paraffinen vor. Wenn man daher aus ihnen „Oxoalkohole“ herstellen will, muß man die Fraktionen so wählen, daß nach Durchführung der Oxierung und Hydrierung eine einwandfreie Trennung der Restparaffine von den Alkoholen durch fraktionierte Destillation möglich ist, ohne daß Überschneidungen der Siedebereiche der Paraffine und der Alkohole stattfinden.

Alkohole C₇—C₁₀ (75). Eine Fraktion des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Syntheseprodukts vom Siedebereich 50 bis 100° enthält die Olefine C₆ und C₇. Durch Oxosynthese erhält man daraus ein Gemisch der Alkohole C₇ und C₈ neben einem gewissen Anteil von hochsiedendem „Dicköl“, der weit über 100° siedet, so daß eine einwandfreie Trennung möglich ist. Das gleiche gilt für die Fraktion 100 bis 150°. Sie enthält Olefine C₇, C₈ und C₉. Ein Olefin-Paraffingemisch dieser Art mit einem Olefingehalt von 67%, wie es durch modifizierte Kohlenoxyd-Wasserstoff-Synthese mit Eisenkontakt im Mitteldruckverfahren erhalten wird, wurde nach der oben skizzierten Ludwigshafener Arbeitsweise oxiert. Man erhält daraus mit einer Ausbeute von über 80% Alkohole C₈—C₁₀ in zwei Fraktionen



und als Dicköl K_{P₁₀} über 120°, OH-Zahl 151, Mg 360, hochsiedende Alkohole der durchschnittlichen Molekülgröße C₂₂.

Diese Alkohole geben, mit Phtalsäure verestert, gute Weichmacher für Kunststoffe. Naturgemäß handelt es sich bei diesen Alkoholen um Isomergemische, da einerseits schon bei den Olefinen Doppelbindungs-isomerie und Verzweigung vorliegen kann, andererseits durch die Oxierung eine weitere Isomerenbildung zustande kommt. Es hat sich aber gezeigt, daß gerade die Gemische isomerer Alkohole für manche Verwendungsbereiche günstige Eigenschaften besitzen.

Alkohole C₁₂—C₁₈. Die Alkohole, die aus Olefinen C₁₁—C₁₇ durch Oxosynthese erhalten werden, sind wie oben schon erwähnt, Ausgangsmaterial für die Herstellung von Waschmitteln. Derartige Waschmittel werden in großen Mengen aus den langkettigen Alkoholen, die durch Reduktion natürlicher Fettsäuren gewonnen werden, dargestellt, indem die Alkohole durch Überführung in die Schwefelsäureestersalze oder auf andere Weise wasserlöslich gemacht werden. Ihre hervorragende Wirkung beruht in erster Linie auf der molekularen Struktur, die einen

hydrophoben und einen hydrophilen Teil umfaßt. Sie ist in starkem Maße abhängig von der C-Atomzahl und der Struktur des hydrophoben Kohlenwasserstoffrestes. Der Anreiz, für die aus natürlichen Fetten gewonnenen Fettalkohole hier synthetische Produkte einzusetzen, ergab sich in den vergangenen Jahren aus naheliegenden Gründen, und so ist es verständlich, daß ein sehr erheblicher Teil der in diesen Jahren auf dem Oxogebiet geleisteten Arbeit auf das Studium der technischen Herstellung synthetischer Fettalkohole entfällt. Es ist klar, daß man dabei auch die Möglichkeit der Gewinnung der Carbonsäuren z. B. durch Oxydation der Oxoaldehyde oder auf andere Weise im Auge behielt. Eine Fabrikationsanlage zur Herstellung von Alkoholen C_{12} — C_{13} durch Oxy-synthese wurde in den Jahren 1940 bis 1944 in Holten im Ruhrgebiet errichtet. Zu einer Produktion ist es indes nicht mehr gekommen. Als Ausgangsmaterial für diese Synthese kommen Syntheseolefine und Crackolefine der C-Atomzahlen C_{11} — C_{17} in Betracht. Die Olefin-Paraffin-gemische müssen, um die Trennung der Alkohole von den Paraffinen zu ermöglichen, in enge Siedestreifen zerlegt werden, die gesondert der Oxo-reaktion unterworfen werden (76). Die Zerlegung geschieht in der folgenden Weise:

Normaldruck: . . .	175 bis 210°	C_{11} und C_{12}
„ . . .	210 „ 250°	C_{13} „ C_{14}
Vakuum	250 „ 280°	C_{15} „ C_{16}
„	280 „ 310°	C_{17} .

Da bei der Arbeit an der Synthese der Alkohole für Waschmittel viele Erfahrungen über die technische Durchführung der Oxoreaktion gewonnen worden sind, seien einige Angaben über den technischen Prozeß angefügt, wie er in Leuna ausgeführt wurde (77):

Das flüssige Olefinmaterial, das 3—5% reduzierten Kobalt-Kieselgur-Katalysator in Suspension enthält, wird in einem Vorwärmer auf 150—160° gebracht und dann zusammen mit einem Gasgemisch Kohlenoxyd-Wasserstoff 1 : 1 von 200 at in den Oxoreaktionsraum gepumpt. Dieser besteht aus zwei hintereinander geschalteten Hochdruckrohren von je 8 m Höhe und 20 cm Durchmesser. Im ersten Rohr, das mit Kühlrohren und Mantel versehen ist, geht die Anlagerungsreaktion mit ca. 70% Umsatz unter starker Wärmeentwicklung vor sich, im zweiten Rohr geht die Anlagerung mit ca. 30% Umsatz zu Ende. Der Gasstrom (0,2 m³/pro l Olefin) bewirkt die Durchmischung der Flüssigkeit. Das Reaktionsprodukt besteht, abgesehen von den Restparaffinen, aus 80% Aldehyden, von denen etwa $\frac{1}{4}$ in polymerer Form vorliegen, und 20% Alkoholen. In einem zweiten anschließenden Arbeitsgang werden die Aldehyde zu den Alkoholen hydriert. Dies kann geschehen, indem man die den Oxierungsraum verlassende Katalysatorsuspension nach Entfernung des Kohlenoxyds bei 170 bis 195° und 200 at mit Wasserstoff behandelt. Man kann aber auch den suspendierten Katalysator durch Filtration abtrennen und die Hydrierung mit einem Kupferchromitkatalysator im Rieselfverfahren in der für ähnliche Fälle üblichen Weise durchführen.

Die Alkohole C_{13} – C_{18} der oben schon gekennzeichneten Fraktionen sind aus den mehrfach erwähnten Gründen Gemische. Es hat sich gezeigt, daß diese Gemische der Oxoalkohole C_{13} – C_{18} für viele Anwendungen des Textilhilfsmittelgebietes sehr gut geeignet sind.

Aus den Synthese-Olefinen der Kohlenoxydhydrierung wurde die lückenlose Reihe der Aldehyde und Alkohole von C_3 bis C_{24} hergestellt (10) aus diesen eine große Zahl weiterer Umwandlungsprodukte.

Die stark verzweigten Produkte, die durch Aldolisierung der Primäraldehyde erhalten werden, zeigen sehr tiefe Stockpunkte, z. B. ein Gemisch isomerer C_{12} -Alkohole -51° .

B. Acetylen.

Nach ROELEN reagiert Acetylen mit Kohlenoxyd-Wasserstoff über Kobaltkontakten schon bei niedrigeren Drucken als Olefine, mit geringem Umsatz schon bei normalem Druck. Dagegen konnten SMITH, HAWK und GOLDEN, deren Untersuchungen in dem Abschnitt „Äthylen“ erwähnt sind, Acetylen nicht in gleicher Weise wie Äthylen mit Kohlenoxyd-Wasserstoff unter den Bedingungen der Normal-Drucksynthese zur Reaktion bringen. ROELEN erhielt mit festem Kobaltkontakt aus Wassergas-Acetylen-Gemischen bei 10 at und 140 bis 150° , also unterhalb der eigentlichen Synthesetemperatur, 117 g flüssige Produkte je Kubikmeter. In der Primärreaktion entsteht Acrolein, das weitgehend in höhermolekulare Sekundärprodukte umgewandelt wird (10).

ADKINS konnte Phenylacetylen nicht zur Reaktion bringen.

C. Aliphatische Diene.

Aliphatische Diene mit konjugierten Doppelbindungen, wie Butadien, reagieren bei der Oxidierung unter Anlagerung eines Formylrestes, während die zweite Doppelbindung hydriert wird. Es sind daher bis jetzt keine Dialdehyde oder Glykole aus derartigen Dienen erhalten worden. Aus *Butadien* gewann WHITMAN (31), der mit Calciummetallspänen als Katalysator bei 400 at und 190° arbeitete, in guter Ausbeute n-Valeraldehyd und Methyl-äthyl-acetaldehyd. Aus *1.1.4 4-Tetramethylbutadien* wurde in sehr guter Ausbeute ein nicht näher beschriebener Nonylalkohol erhalten (16b). Dagegen trat Bildung eines Diols, des Dimethyloctandiols, in erheblichem Maße ein bei der Oxidierung des Dimethylhexadien-(1.5), bei dem die Doppelbindungen nicht konjugiert sind. Daneben entstand ein Monoalkohol C_9 (16b).

Mit *Phenylbutadien* erhielt ADKINS keine Oxidierung.

Über Oxidierung einiger anderer Verbindungen mit mehreren Doppelbindungen wird in dem Abschnitt über cyclische Olefine berichtet.

D. Aromaten.

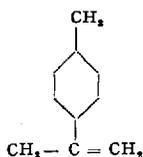
Es sind auch einige Versuche mit aromatischen Verbindungen und solchen aromatischen Charakters beschrieben worden, deren negativer Ausfall an und für sich nicht überrascht [Phenanthren (ADKINS) (4), Benzol, Naphthalin, Tetralin (NATTA)].

E. Arylolefine.

Aus der Reihe der Arylolefine hat ADKINS (4) das *Styrol* und das α -*Vinylnaphthalin* nach der Arbeitsweise mit gelöstem Kobaltcarbonyl als Katalysator untersucht. Aus dem erhaltenen Gemisch wurden in einer Ausbeute von 30% Hydratropaaldehyd $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$ bzw. α -(Naphthyl-(1)-propionaldehyd $C_{10}H_7 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$ isoliert.

Die oben bei den Isomerieauswahlregeln unter 3 angegebene starke Behinderung der Anlagerung an ein C-Atom, das einem tertiären C-Atom benachbart ist, scheint demnach nicht einzutreten, wenn der Substituent ein Arylrest ist. Es scheint im Gegenteil das dem Arylkern benachbarte C-Atom anlagerungswilliger zu sein als das andere, und es ist in diesem Zusammenhang hinzuweisen auf die Carbonylierung von Phenylacetylen nach REPPE (2), bei der nur α -Phenylacrylsäure, aber keine Zimtsäure erhalten wurde, während bei der Carbonylierung von Methyl-phenylacetylen die beiden möglichen isomeren substituierten Acrylsäuren entstanden.

Aus 2-(4-Methyl-phenyl)-propen-(1) konnte nach ADKINS kein Aldehyd erhalten werden (4), obwohl Gas aufgenommen worden war.



F. Cyclische Olefine.

In der Reihe der cyclischen Olefine ist zunächst das *Cyclohexen* zu nennen, das erwartungsgemäß Hexahydrobenzaldehyd liefert bzw. nach Hydrierung Cyclohexylcarbinol.

GRESHAM und Mitarbeiter (26) erzielten bei 190 at. und 160 bis 170° nur sehr geringe, bei 700 at und 112° Ausbeuten von ca. 40% der Theorie ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 4$).

WHITMAN führt die Oxoreaktion mit Calcium oder Magnesiumspänen als Katalysator aus und erhält dabei bis zu 45% Hexahydrobenzaldehyd.

Cyclopenten lieferte 65% der Theorie Cyclopentanaldehyd.

Octalin, durch Wasserabspaltung aus β -Decalol erhältlich, gibt in guter Ausbeute 70% der Theorie Decalylcarbinol $K_{P_{15}} : 132^\circ$ (78) neben etwa 12% eines Dimerisierungsproduktes.

Δ^9 -Octalin reagierte bei 125° bei Gegenwart von Dikobalt-octacarbonyl nicht mit Kohlenoxyd-Wasserstoff. Aus Dihydronaphthalin wurden unter den gleichen Bedingungen keine Aldehyde erhalten (4).

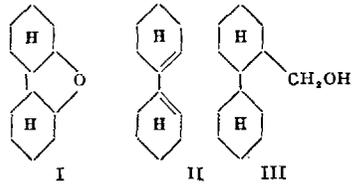
Aus der Reihe der alkylierten Cyclohexylcarbinole sind einige Produkte zu nennen, die aus den entsprechenden alkylierten Kresolen durch Perhydrierung, Wasserabspaltung und Oxierung gewonnen wurden (79) Octyl-methyl-cyclohexylcarbinol, Kp_{13} : 166 bis 172° ; Dodecyl-methyl-cyclohexylcarbinol, $Kp_{1,5}$: 167 bis 177° .

Naturgemäß handelt es sich auch hier um Isomerengemische.

Bicyclische Diolefine werden von den deutschen Hydrierwerken durch Wasserabspaltung aus perhydriertem 4,4'-Dioxydiphenylmethan und ähnlich gebauten Verbindungen hergestellt. Das Diolefin aus 4,4'-Dioxy-diphenylmethan lagert bei der Oxierung an beiden Doppelbindungen Formylreste an und gibt ein 4,4'-Bis-[methyloxy-cyclohexyl]-methan (80).

Dagegen liefert die Wasserabspaltung aus perhydriertem Diphenyloxyd I ein Dicyclohexen II, das bei der Oxierung nur einen Formylrest anlagert unter Bildung von Perhydrodiphenylcarbinol Kp_1 : 115 bis 119° (III), was auf konjugierte Stellung der Doppelbindungen hindeutet (78).

Aus Vinylcyclohexen wurden 65% der Theorie eines Gemisches von Mono- und Dialdehyden erhalten (26).

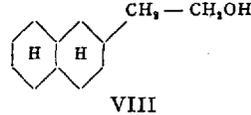
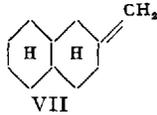
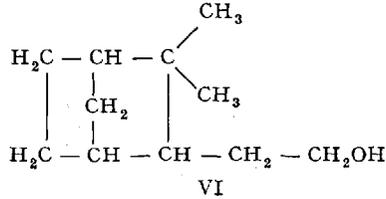
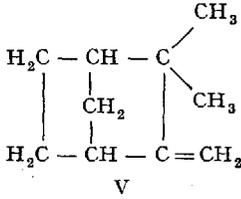


Dicyclopentadien gab, in Ätherlösung mit Kobalt-Kupferkontakt bei 120° und 700 at oxiiert, einen Monoaldehyd Kp_3 79° , neben nicht identifizierten höhersiedenden aldehydischen Verbindungen (26).

Aus Cyclooctatetraen, das nach der Methode von REPPE dargestellt worden war, wurde durch Oxierung ein Cyclooctylcarbinol erhalten. Von den vier Doppelbindungen reagiert nur eine unter Anlagerung des Formylrestes, während die übrigen drei mit Wasserstoff abgesättigt werden. Cyclooctylcarbinol (Kp_1 : 106, Phenylurethan F. 49 bis 50°) wird auch aus Cycloocten durch Oxierung gewonnen (78).

Die ungesättigten Verbindungen der Terpenreihe sind ebenfalls der Oxoreaktion zugänglich. ROELEN hat Terpentinöl nach seiner Methode mit Kobalt-Synthesekatalysator und $CO + H_2$ behandelt und erhielt ein aldehydisches Reaktionsprodukt (10).

α -Pinen (78) liefert in einer Ausbeute von ca. 60% ein Pinylocarbinol Kp_1 : 85 bis 87° , daneben etwa 15% von dimeren Produkten vom Siedebereich 155 bis 180° bei 1 mm. Das α -Pinen (I) enthält eine Doppelbindung im Kern. Da das eine C-Atom der Doppelbindung tertiär gebunden und infolgedessen — wenn die Erfahrungen an den Olefinen $C_3 - C_8$



G. Halogenverbindungen.

Mit halogenhaltigen ungesättigten Verbindungen wurden in den Versuchen von ADKINS (4) keine aldehydischen Reaktionsprodukte erhalten. 11-Brom dodecylen-(1), 5-Brom-penten-(1) und Allylchlorid verbrauchten einen Teil des aufgepreßten Gasgemisches. Das als Kobaltcarbonyl zugesetzte Metall wurde vollständig in Kobalthalogenid übergeführt.

H. Sauerstoffhaltige ungesättigte Verbindungen.

Von sauerstoffhaltigen ungesättigten Verbindungen sind auf ihre Anwendbarkeit für die Oxoreaktion bis jetzt solche aus den drei Gruppen der ungesättigten Alkohole, der Äther und der Ester untersucht worden.

1. Alkohole.

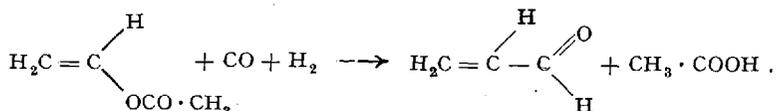
In der Gruppe der ungesättigten Alkohole hat ADKINS (4) aus *Allylalkohol* 18% der Theorie an γ -Oxybutyraldehyd erhalten. MANNES und PARK erwähnen ein Gemisch isomerer Oxyaldehyde aus Oleylalkohol (81), für die die Formeln $\text{C}_9\text{H}_{19} \cdot \text{CH}(\text{CHO}) \cdot \text{C}_7\text{H}_{14} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ und $\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{CH}(\text{CHO}) \cdot \text{C}_8\text{H}_{16} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ anzunehmen sind, wenn man von der Möglichkeit einer Verschiebung der Doppelbindung absieht.

2. Äther.

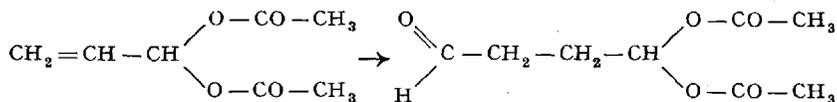
Von den Äthern ist der *Butylvinyläther* zu erwähnen, aus dem ADKINS 31% der Theorie an α -Butoxypropionaldehyd erhielt, ferner der *Allylphenyläther* und *Allyläthyläther*, deren Oxierung ebenfalls von ADKINS untersucht wurde. Dabei wurden aus dem ersteren 50% der Theorie an C_{10} -Aldehyden nicht näher untersuchter Struktur erhalten, während aus Allyläthyläther $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ neben einer überwiegenden Menge (30% der Theorie) β -Äthoxyisobutyraldehyd $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CHO}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, Methylacrolein (6%) und Äthoxy-*n*-butyraldehyd $\text{OHC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (4%) gewonnen wurde.

3. Ester.

Aus der Reihe der ungesättigten Ester sind zunächst diejenigen mit ungesättigter Alkoholkomponente zu erwähnen. ADKINS (4) hat aus *Vinylacetat* ein Gemisch von 30% α -Acetoxypropionaldehyd und 22% β -Acetoxypropionaldehyd erhalten. Dagegen konnten GRESHAM und BROOKS (82) 42% d. Th. an Acrolein gewinnen, wenn sie auf Vinylacetat in Methylacetat gelöst Kohlenoxyd-Wasserstoff 1:1 über Kobaltkatalysator bei 130° einwirken ließen. Die Reaktion vollzieht sich nach folgendem Schema:



Aus *Allylacetat* entsteht bis zu 75% d. Th. γ -Acetoxybutyraldehyd (4), aus *Allylidendiacetat* in der gleichen Ausbeute Bernsteindialdehyd-1.1-diacetat:



Unter den Estern mit ungesättigter Säurekomponente sind die *Ester der Acrylsäure* anzuführen. ADKINS erhält aus dem Äthylester 74% d. Th. des Äthylesters der γ -Oxobuttersäure, GRESHAM und Mitarbeiter aus dem Methyl ester in Methylformiat gelöst nach ihrer Arbeitsweise in etwas geringerer Ausbeute den Methyl ester der gleichen Aldehydcarbonsäure. Auch aus *Crotonsäureäthylester* kann in guter Ausbeute nach ADKINS der Äthylester der β -Formylbuttersäure, aus *Fumarsäure-diäthylester* der α -Formylbernsteinsäureester gewonnen werden. Von den Olefincarbonsäuren mit längerer Kette gab *Undecylensäuremethyl ester* 71% d. Th. an Aldehydcarbonsäureester (4). Aus *Ölsäure* wird durch Oxidierung 9 (10)-Oxymethylstearinsäure, durch Oxydation daraus die entsprechende Dicarbonsäure erhalten. Über die Oxidierung von *Methyloleat* und von *Ölsäureglyceriden* hat auch NATTA Untersuchungen angestellt, die bereits in dem Abschnitt Reaktionskinetik erwähnt sind. Aus Olivenöl erhält NATTA ebenfalls neue Produkte durch Anlagerung des Formylrestes.

ADKINS weist auch hin auf einige sauerstoffhaltige ungesättigte Verbindungen, bei denen nach seiner Arbeitsweise mit Kobaltcarbonyl nicht Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff, sondern nur Hydrierung der Doppelbindung eintrat. So wurden Crotonaldehyd und Acrolein zu Butyraldehyd und Propionaldehyd hydriert. Methylvinylketon und Mesityloxyd gaben bei Oxidierungsversuchen nur Methyläthylketon bzw.

Methylisobutylketon. Auch bei Zimtsäureäthylester und Fumaracrylsäureester trat nur Hydrierung der Doppelbindung ein. In allen diesen Fällen wirkte die in Benzol gelöste Kobaltcarbonylverbindung als Hydrierkatalysator.

I. Stickstoffhaltige Verbindungen.

Von stickstoffhaltigen Verbindungen mit Olefindoppelbindung werden nur Versuche mit *Allylcyanid* und mit *Acrylnitril* erwähnt. GRESHAM BROOKS und BRUNER (26) erhielten aus Allylcyanid bei 130° und ca. 700 at ungefähr 36% Cyanbutyraldehyd, während ADKINS bei Acrylnitril zwar eine Gasaufnahme feststellte, aber kein Oxierungsprodukt isolierte.

In den vorangegangenen Darlegungen ist wiederholt hingewiesen worden auf die Umsetzungs- und Abwandlungsprodukte, die aus den Primärprodukten der Oxosynthese, den Aldehyden, abgesehen von den Alkoholen, noch gewonnen werden können. Es sind dies die Carbonsäuren, die Aldolisierungsprodukte, die Cyanhydrine u. a. Eine besondere Erwähnung verdient die Gewinnung von *Aminen* oder *aminogruppenhaltigen Verbindungen* durch die Oxosynthese. Man kann Alkylamin-arylsulfonsäuren erhalten, indem man Aminoarylsulfonsäuren bzw. deren Salze, z. B. Sulfanilsäure, in Lösung mit Olefinen, Kohlenoxyd und Wasserstoff bei Gegenwart von Kobaltkatalysatoren unter den Bedingungen der Oxosynthese zur Umsetzung bringt. Man erhält auf diese Weise bei Anwendung langkettiger Olefine Alkylamino-arylsulfonsäuren, welche die Eigenschaften von Waschmitteln besitzen (78).

OLIN und DEGER (83) bringen ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff, Ammoniak und Äthylen bei 350° und 600 at über Katalysatoren, die gleichzeitig hydrierend und dehydratisierend wirken, und erhalten so Propylamin. Hier besteht eine Beziehung zur Oxoreaktion allerdings nur insofern, als von Olefin, Kohlenoxyd und Wasserstoff ausgegangen wird. Die Zwischenstufe ist hier nicht der Aldehyd, sondern das Carbonsäureamid, das unter Wasserabspaltung hydriert wird.

III. Schlußbemerkung zur Bedeutung der Oxosynthese.

Das auf den voranstehenden Seiten mitgeteilt ist ein Bericht über die zur Zeit vorliegenden Erfahrungen, Kenntnisse und Anschauungen auf dem Gebiet der Oxoreaktion. Er möchte gezeigt haben, daß dieser ganze Bereich in mehrfacher Richtung von Bedeutung ist.

In wissenschaftlicher Hinsicht bringen die Arbeiten über die Oxoreaktion zusammen mit den umfassenderen über die Carbonylierung eine Erweiterung unserer Kenntnisse auf dem Gebiet der katalytisch-synthetischen Vorgänge und vermitteln besonders Einblicke in die Aufbauprozesse bei der Kohlenoxyd-Wasserstoff-Synthese.

Andererseits bedeutet die Oxosynthese eine Bereicherung der synthetischen Methoden des Laboratoriums, da sie den Zugang zu vielen sonst schwer darstellbaren Stoffen eröffnet. Wenn auch hier bis jetzt gewisse Einschränkungen infolge der Isomerenbildung und der Folgereaktionen bestehen, so bieten sich doch bei geeigneter Auswahl des Ausgangsmaterials und der Arbeitsbedingungen schon eine Reihe wertvoller Anwendungsmöglichkeiten.

Schließlich ist die Oxoreaktion zweifellos von erheblicher technischer Bedeutung, da sie auf einem technisch leicht gangbaren Weg die industrielle Gewinnung praktisch wertvoller Produkte ermöglicht. In diesen drei Richtungen liegen auch die Probleme, die Möglichkeiten und Notwendigkeiten der weiteren Entwicklung.

Literatur.

1. ROELEN, O.: Über Aldehyd-Synthesen. *Angew. Chem.* **60**, 213 (1948).
2. REPPE, W.: Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds. S. 3. Springer 1949.
3. KEULEMANS, M., A. KWANTES, and TH. VAN BAVEL: The structure of the Formylation-(Oxo)-Products obtained from Olefines and water gas. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **67**, 298 (1948); *C.* **1949** I, 773.
4. ADKINS, K., and G. KRSEK: Hydroformylation of Unsaturated Compounds with a Cobalt Carbonyl Catalyst. *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 3051 (1949).
- 5a. ROELEN, O.: Production of Oxygenated Carbon Compounds. *A. P.* 2 327 066 (1943). (Deutsche Prior. 1938).
- b. — Eine neue Synthese von Aldehyden und deren Derivaten, ausgehend von Olefinen, Kohlenoxyd und Wasserstoff. *Angew. Chem.* **60**, 62 (1948).
6. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Verfahren zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten. *D. R. P.* 293 787 (1913). (MITTASCH u. SCHNEIDER).
7. SABATIER, P., and J. B. SENDRENS: Nouvelles Synthèses du methane. *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **134**, 514 (1902); *C.* **1902** I, 802.
8. FISCHER, F., and H. TROPSCH: Über die Herstellung synthetischer Ölgemische (Synthol) durch Aufbau aus Kohlenoxyd und Wasserstoff. *Brennstoff-Chem.* **4**, 276 (1923).
- , — Über die Synthese höherer Glieder der aliphatischen Reihe aus Kohlenoxyd. *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **56**, 2428 (1923).
9. —, — Die Erdölsynthese bei gewöhnlichem Druck aus den Vergasungsprodukten der Kohlen. *Brennstoff-Chem.* **7**, 97 (1926).
- , — Über die direkte Synthese von Erdöl-Kohlenwasserstoffen bei gewöhnlichem Druck. *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **59**, 830 (1926).
10. ROELEN, O.: Kohlenoxyd und Wasserstoff. Aldehydsynthese. *Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—46.* Bd. **36**, Präparative organische Chemie I, 157.
11. FISCHER, F.: Kohlenwasserstoffsynthesen auf dem Gebiet der Kohlenforschung. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **71**, 56 (1938).
12. SMITH, D. F., C. O. HAWK and P. L. GOLDEN: The Mechanism of the Formation of Higher Hydrocarbons from water gas. *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 3221 (1930); *C.* **1930** II, 2465.

- 13a. l. c. 5.
b. Ruhrchemie A.G. Composés oxygénés du carbone. F. P. 860 289 (1939).
- 14a. l. c. 2. Seite 94 u. f.
b. HECHT, O., und H. KRÖPER: Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds. Bericht über Arbeiten von WALTER REPPE u. Mitarbeitern. Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—46, Bd. 36. Präparative organische Chemie I. S. 115 u. f.
15. l. c. 2. Seite 23 u. f.
- 16a. Fiat Review of German Science. l. c. 10 u. 14 b.
b. HOLM, M. M., R. H. NAGEL, E. H. REICHL, and W. E. VAUGHAN: The Oxo Process. Fiat Final Report Nr. 1000. U. S. Department of Commerce.
c. WILLEMART, A.: L'emploi de l'oxyde de carbone dans la synthèse organique. La réaction Oxo. Bl. Soc. chim France, Mém. [5] 14, 152 (1947). C₁ 1947, 1267.
17. ADKINS, H., and G. KRSEK: Preparation of Aldehydes from Alkenes by the Addition of Carbon Monoxide and Hydrogen with Cobalt Carbonyls as Intermediates. J. Amer. chem. Soc. 70, 383 (1948). C₁ 1948, 951.
- 18a. l. c. 4. Seite 3053.
b. HALASZ, A.: Déshydrogenation catalytique des Alcools en phase liquide au moyen de Ni réduit. Ann. Chim. [11] 14, 336 (1940).
- 19a. KITT: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden v. LUNGE-BERL. Bd. III (Julius Springer 1923), S. 711.
b. STRACHE, Analyse und Konstitutionsermittlung org. Verbindungen v. H. MEYER, 5. Aufl. (Julius Springer 1931), Bd. I, S. 458.
20. l. c. 4 und 17.
21. l. c. 10, Seite 167.
- 22a. MAYLAND, B. J., and G. E. HAYS: Thermodynamic Study of Synthesis — Gas production from Methane. Chem. Engin. Progress 45, 452 (1949).
b. Encyclopedia of Chemical Technology. 3, 186 (1949) (KIRK-OTHMER).
23. D. R. P. Anm. I. 68642 I. G. Verf. z. Herst. von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen.
24. D. R. P. Anm. I. 70739 I. G. Verfahren z. Herst. von Aldehyden und Ketonen.
25. NATTA, G., und E. BEATI: Procédé de préparation d'aldehydes et de leurs dérivés en particulier de corps propres à la fabrication de résines synthétiques à partir de composés organiques non saturés. F. P. 932 050 (1946).
26. GRESHAM, W. F., R. E. BROOKS, and W. M. BRUNER: Synthesis of Aldehydes. A. P. 2 473 600 (1945). (E. I. du Pont de Nemours Co.)
27. ADAMS, CH. E., and D. E. BURNLEY: Oxo Process. A. P. 2 464 916 (1947). Standard Oil Co.
28. SCHRÖTER, R.: Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie. Bd. I, 1944. Hydrierungen mit Raney-Katalysatoren. S. 81 u. 91. (Verlag Chemie.)
29. FISCHER, F., und K. MEYER: Über die Eignung von Legierungsmetallen als Katalysatoren für die Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff. Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 253 (1934).
- 30a. HIEBER, W., H. SCHULTEN, und R. MARIN: Über Metallcarbonyle. Z. anorg. allg. Chem. 240, 261 (1939).
b. — Der gegenwärtige Stand der Chemie der Metallcarbonyle. Chemie 55, 7 u. 24 (1942).
c. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Kobalt Teil A. Seite 78 u. 346.

31. WHITMAN, G. M.: Method for the Catalytic Production of Oxo-carbonyl Compounds. A. P. 2462448 (1946). E. I. du Pont Nemours Co.
32. NATTA, G., P. PINO und E. BEATI: Considerazioni sulla reazione di ossosintesi. *Chimica Industria* **31**, 112 (1949).
33. SCHÜTZA, H.: Verhalten aktiven Kobalts gegen H_2O beim Fischer-Kontakt. *Chemie-Ingenieur-Technik* **177** (1949).
34. SPENGLER, G.: Beiträge zum physikalisch-chemischen Verhalten der Fischer-Tropsch-Katalysatoren. *Angew. Chem.* **62**, 194 (1950).
35. EMMET, P. H.: A new Tool for Studying Contact Catalysts. W. G. FRANKENBURG: *Advances in Catalysis and Related Subjects*. Vol. I. (1948), S. 85. (Academic Press Inc. New York).
36. TAYLOR, H. S., and R. M. BURNS: The Adsorption of Gases by Metallic Catalysts. *J. Amer. chem. Soc.* **43**, 1277 (1921).
37. NATTA, G., und N. AGLIARDI: l. c. 32, S. 112.
38. HÜTTIG, G. F., und R. KASSLER: Über die katalytische Wirksamkeit des aus verschiedenen Kobaltoxydhydraten hergestellten metallischen Kobalts. *Z. anorg. allg. Chem.* **187**, 24 (1930).
39. TEICHNER, S.: Evolution de la surface spécifique des Catalyseurs Fischer au cours du traitement thermique réducteur. *C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci.* **227**, 478 (1948).
40. LEWIS, J. R., and H. S. TAYLOR: The Adsorption of Hydrogen by Copper dispersed in Magnesia. *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 877 (1938).
41. HIEBER, W.: l. c. 30 b u. c.
- 42a. STORCH, H. H.: The Fischer-Tropsch and Related Processes for Synthesis of Hydrocarbons by Hydrogenation of Carbon Monoxide. W. G. FRANKENBURG: *Advances in Catalysis*. Vol. I (1948), S. 115 u. f.
b. WEIL, B. H., und J. C. LANE: *Synthetic Petroleum from the Synthine Process*. Remsen Press Division, Chemical Publishing Co. New York 1948.
43. FISCHER, F., PICHLER und BUFFLEB: 1925—1940. l. c. 10, S. 155.
44. KÖRÖSY, F.: Eine flüchtige Kupferverbindung. *Nature* **160**, 21 (1947); **C₁** **1947**, 1459.
45. HALL, C. C., and S. L. SMITH: The Life of a Cobalt Catalyst for the Synthesis of Hydrocarbons at atmospheric pressure. *J. Soc. chem. Ind.* **65**, 128 (1946).
46. Zahlreiche in Deutschland noch nicht veröffentlichte Patentanmeldungen der I. G., deren Inhalt in Fiat Report Nr. 1000 (l. c. 16 b) und bei STORCH: l. c. 42 a, S. 135 wiedergegeben ist.
- 47a. HÄUBER, H., W. HAGEN, und H. NIENBURG: Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger Verbindungen. *D. R. P. Anm. p.* 3130 D. 1. 10. 48. B. A. S. F.
b. GRESHAM, W., und R. BROOKS: Reaction between Olefinic Compounds, Carbon Monoxide and Hydrogen in the Presence of a Metal Carbonyl Catalyst. A. P. 2497303. E. I. du Pont de Nemours Co. 1945.
- 48a. NATTA, G.: Alcuni nuovi procedimenti di sintesi di alcoli mono- e polivalenti, *Chimica Industria* **27**, 84 (1945).
b. —, und E. BEATI: L'ossosintesi e la sua cinetica. *Chimica Industria* **24**, 389 (1942).
49. KLOPPER, O.: Über die Oxosynthese. *Angew. Chem.* **61**, 266 (1949).
- 50a. EWENS, R. V. G., und M. W. LISTER: The structure of iron pentacarbonyl and of Iron and Cobalt Carbonyl Hydrides. *Trans. Faraday Soc.* **35**, 681 (1939).

- b. HÜCKEL, W.: Anorg. Strukturchemie S. 507, Metallcarbonyle und verwandte Verbindungen. (F. Enke 1948).
51. DUPONT, G., P. PIGANIOL und I. VIALLE: Contribution à l'étude de la réaction Oxo et de son mécanisme. Bl. Soc. chim. France, Mém. [5] **15**, 529 (1948).
52. MITTASCH, A.: Bemerkungen zur Katalyse. Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 30 (1926).
53. FROLICH, K., und D. S. CRYDER: Catalysts for the Formation of Alcohols from Carbon Monoxide and Hydrogen. Ind. engg. Chem. **22**, 1951 (1930).
54. FISCHER, F., und H. TROPSCH: Über die direkte Synthese von Erdöl-Kohlenwasserstoffen bei gewöhnlichem Druck. Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 830 (1926). Brennstoff-Chemie **7**, 79 (1926).
55. ROELEN, O.: Über Aldehyd-Synthesen. Angew. Chem. **60**, 213 (1948).
- 56a. KOELBEL, H.: Diskussionsbemerkung bei der Tagung der deutschen Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie. Angew. Chem. **62**, 194 (1950).
- b. —, und P. ACKERMANN: CO-Hydrierung im flüssigen Medium. Angew. Chem. **61**, 38 (1949).
57. GRIFFITH, R. H.: The Geometrical Factor in Catalysis. W. G. FRANKENBURG: Advances in Catalysis, Vol. I, 97 (1948) (Academic Press Inc. New York).
58. BRÖTZ, W.: Zur Systematik der Fischer-Tropsch-Katalyse. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **53**, 306 (1949).
59. CRAXFORD, S. R.: The Mechanism of the Technical Synthesis and Transformation of Hydrocarbons. The Fischer-Tropsch Synthesis of Hydrocarbons and some Related Reactions. Trans. Faraday Soc. **35**, 946 (1936); Brennstoff-Chemie **20**, 263 (1939); C. **1939** II, 3513.
60. EIDUSS, JA. T., und K. W. PUSITZKI: Über die katalytische Hydrokondensation von Kohlenoxyd mit Äthylen. C₁ **1947** I, 720; C₂ **1947** I, 311.
61. PATART, G.: Procédé pour la production simultanée, par synthèse, d'alcool méthylique et d'hydrocarbures liquides. F. P. 593 648 (1925).
62. MITTASCH, A., M. PIER und K. WINKLER: Verfahren zur Gewinnung organischer Verbindungen. D. R. P. 660 619. Friedländer XXII, S. 389.
63. GRESHAM, W. F., R. E. BROOKS, und W. E. GRIGSBY: Synthesis of Diethyl Ketone. A. P. 2 473 995 (1946). E. I. du Pont de Nemours Co.
64. BRAUN, V. J., und G. MANZ: Die Umsetzung von Aldehyden mit Metallen und ihre katalytische Druck-Hydrierung. Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1696 (1934).
65. NIENBURG, H.: Verfahren zur Herstellung verzweigter aliphatischer Verbindungen. D. R. P. Anm. I. 73190. I. G.
66. Arbeiten der Ludwigshafener Laboratorien.
- 67a. l. c. 49.
- b. KOCH, H.: Über die Zusammensetzung der Syntheseprodukte. Angew. Chem. **60**, 212 (1948).
- c. ASINGER, F.: Über Doppelbindungs-Isomerisierung bei der Herstellung von höhermolekularen geradkettigen Olefinen. Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1247 (1942).
- Siehe dagegen:
- ROELEN, O.: l. c. 10, S. 168.
- 68a. McCUBBIN, R. J., und H. ADKINS: The Oxidation of Di-isobutylene by Ozone. J. Amer. chem. Soc. **52**, 2547 (1930).
- b. WHITMORE, F. C., und J. M. CHURCH: The Isomeres in Di-isobutylene III. Determination of their structure. J. Amer. chem. Soc. **54**, 3710 (1932).

