

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Berliner Physiologische Gesellschaft.

Berlin, 20. Dezember 1929.

Priv.-Doz. Dr. H. Ohle, Berlin: „*Neue Ergebnisse der Zuckerforschung und ihre Bedeutung für den biochemischen Abbau der Zucker.*“

Vortr. gibt eine Darstellung seiner neuen Theorie der Mutarotation der Zucker. Die zugrunde liegende Reaktion läßt sich in vier unabhängig voneinander verlaufende Umwandlungen zerlegen: 1. Epimerisation (wechselseitiger Übergang von α - und β -Formen gleicher Ringstruktur ohne den Weg über die Aldehydform oder ihr Hydrat), 2. Ring-Tautomerie (wechselseitiger Übergang von Pyranosen und Furanosen, gleichfalls ohne den Weg über die Aldehydform), 3. Ringketten-Tautomerie (wechselseitiger Übergang der Lactolformen in die Aldehyd- bzw. Ketoform), 4. Aldo- bzw. Keto-Enol-Tautomerie (spielt im allgemeinen nur im alkalischen Medium eine Rolle). Die Triebkräfte dieser Vorgänge entspringen aus den Nebenvalenzkräften, die zwischen dem Ringsauerstoff der Zucker und den Wasserstoffatomen der OH-Gruppen 1 und 4 bzw. 5 wirken und die an sich schon lockerer gebundenen H-Atome noch leichter beweglich machen als sonst in den alkoholischen OH-Gruppen; Temperaturerhöhung oder geeignete Lösungsmittel bewirken dann die Verschiebung der H-Atome, letztere Agenzien ebenfalls durch die lockende Wirkung von Nebenvalenzkräften auf die labilen Wasserstoffatome. In diesem Sinne wirken speziell Wasser und andere OH-haltige oder N-haltige Lösungsmittel. In wässriger Lösung liegen Gleichgewichte aller fünf theoretisch möglichen Formen vor. Die Gleichgewichtskonzentrationen sind ein Maß für die relativen Stabilitätsverhältnisse der einzelnen Formen. Diejenige Form scheidet sich unter bestimmten Versuchsbedingungen aus der Lösung ab, die die geringste Löslichkeit besitzt und deren Gleichgewichtskonzentrationen zuerst die Löslichkeitsgrenze überschreiten. Diese Form braucht durchaus nicht die stabilste der fünf möglichen Formen zu sein. Die Stabilitätsverhältnisse der einzelnen desmotropen Formen eines Zuckers hängen ab: erstens von der Konstitution, zweitens von der Konfiguration und lassen sich drittens bei einem gegebenen Zucker durch geeignete Substitutionen in den OH-Gruppen erheblich verändern. Im allgemeinen überwiegen diejenigen Formen, deren Molekülbau die größte Symmetrie aufweist: Bei den Aldohexosen die Pyranosen, weil sowohl bei der Epimerisation als auch bei der Ringtautomerie Drehungen um die Achsen C₁—C₂, bzw. C₄—C₅ erfolgen, bei denen die Substituenten am C-Atom 1 bzw. C-Atom 4 mit bewegt werden müssen. Bei den Ketosen, die man als Derivate von Aldosen auffassen kann, in denen das Wasserstoffatom der Aldehydgruppe durch andere Atonigruppen ersetzt ist, verschiebt sich daher das Gleichgewicht mit zunehmendem Molekulargewicht dieses Substituenten immer mehr zugunsten der furoiden Formen. Die 1,1-Dimethyl-fruktose scheidet sich bereits aus wässriger Lösung in Form der α -1,1-Dimethyl-frukto-furanose ab. Durch Einführung der Reste starker Säuren in die OH-Gruppen der Glucose wird die Stabilität der Lactolformen erheblich verändert. Der Effekt ist abhängig von der Stellung der Estergruppe. Die Acylierung der OH-Gruppe 3 bewirkt Stabilisierung der furoiden und pyroïden Lactolformen, während bei einer Veresterung der OH-Gruppe 6 die Beständigkeit der Ringsysteme erheblich geschwächt wird. Dies läßt sich nachweisen an der 6-p-Toluolsulfo-glucose und der Glucose-6-schwefelsäure: erstens durch Rötung fuchsin schwefeliger Säure (Nachweis der freien Aldehydgruppe), zweitens durch den leichten Übergang über die Enolform in Fruktosederivate, der durch Titration nach Willstätter, Schudel-Göbel nachweisbar ist. Die Bedeutung dieser Ergebnisse für den biochemischen Abbau der Zucker besteht darin, daß auch bei den Phosphorsäureestern der Glucose und Fruktose, die bei der alkoholischen Gärung und im arbeitenden Muskel gebildet werden: Hexose-mono-phosphorsäure von Robison = Glucose-6-phosphorsäure, Fruktofuranose-6-phosphorsäure = Neuberg-Ester und Hexose-diphosphorsäure von Harden und Young = Fruktofuranose-1,6-diphosphorsäure, eine beträchtliche Auflockerung des gesamten Ringgefüges durch den stark negativen Phosphorsäurerest erfolgt und infolgedessen Zerfallsbereitschaft in Verbin-

dungen der 3-Kohlenstoffreihe sehr erheblich erhöht wird. Die Natur beschreitet also beim Zuckerabbau denjenigen Weg, der chemisch die geringsten Widerstände bietet.

In der Aussprache betonte Prof. Neuberg die Bedeutung der Arbeiten des Vortr. und ihre Übereinstimmung mit seinen eigenen auf biochemischem Wege gewonnenen Ergebnissen.

Deutscher Verband für die Materialprüfungen der Technik.

Sitzung des Ausschusses 9, Schmiermittel.

Berlin, 10. Dezember 1929.

Vorsitzender: Dr. Hilliger, Berlin.

Der Vorsitzende teilt mit, daß der Ausschuß versucht hat, zum Ausland freundschaftliche Beziehungen anzuknüpfen. Auf Anregung der italienischen Gruppe soll demnächst in der Schweiz eine Zusammenkunft der europäischen Verbände stattfinden; mit England und Amerika wurde ein Briefwechsel eingeleitet.

Die Arbeiten über die Bestimmung des Flammpunktes wurden wesentlich gefördert. Mit Hilfe des Materialprüfungs-amtes und der an der Herstellung beteiligten Firmen ist jetzt ein Apparat geschaffen worden, der gut übereinstimmende Werte mit dem Marcusson-Apparat gibt, aber dessen Fehler vermeidet. Dieser Apparat wird gegenwärtig in verschiedenen Laboratorien geprüft. Nach Abschluß dieser Prüfungen wird der Ausschuß darüber beschließen, ob der Apparat zur allgemeinen Einführung empfohlen werden soll. Im Abschnitt Probeentnahme werden die Anregungen der Wizioff in den Entwurf eingearbeitet. —

Aus dem Bericht über die Arbeiten des Ausschusses 9.

Der Unterausschuß hat die Aufstellung von Richtlinien für den Einkauf und die Prüfung von Schmiermitteln weiter bearbeitet. An den Arbeiten beteiligten sich Fachleute der Reichsbahn, der Marineleitung, des Reichswehrministeriums, der Materialprüfungsämter, der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt, des Vereins deutscher Eisenhüttenleute, der Vereinigung der Elektrizitätswerke, des Verbandes Deutscher Verkehrsverwaltungen, des Verbandes deutscher Elektrotechniker, des deutschen Braunkohlen-Industrie-Vereins, des Allgemeinen Deutschen Öl-händler-Vereins, des Zentralverbandes für Mineralölhandel und Industrie, des Erdöl-Reichsverbandes, des Vereins deutscher Chemiker, der Wissenschaftlichen Zentralstelle für Öl- und Fettforschung und des Zentralverbandes der preußischen Dampfkesselüberwachungsvereine. Der Ausschuß hat die meist gebräuchlichen Prüfverfahren in eine einheitliche Form gebracht und Festlegungen getroffen, die erforderlich, aber auch ausreichend sein dürften, um eine einheitliche Prüfung zu ermöglichen. Es werden Vorschriften gegeben betreffend Probenahme, zulässige Toleranzen, spezifisches Gewicht, Fließ- und Tropfpunkt, Zähigkeit (Viscosität), Wassergehalt, Aschegehalt, Neutralisationszahl (früher Säurezahl), Verseifungszahl und Hartasphalt. Die Prüfvorschriften betr. Flammpunkt, Stockpunkt, Erweichungspunkt, feste Fremdstoffe, Versteuerungszahl und Teerzahl sind noch in der Bearbeitung.

Zur Frage der Veröffentlichungen der bisherigen Arbeitsergebnisse erklärt Dr. Hilliger, daß die bisherige Verbreitung durch die Schriften des DVM noch erweitert werden soll. Die Entwürfe sollen veröffentlicht und nach entsprechender Äußerung der Industrie und der Interessenten dann vielleicht als Normenblätter herausgegeben werden. —

Dr. Cuypers, Dresden: „*Die Besonderheiten der Schmiertechnik bei feinmechanischen Instrumenten unter Berücksichtigung neuerer Forschungsergebnisse.*“

Von der feinmechanischen Industrie werden Apparate und Geräte von größter Präzision hergestellt, von welchen man ein jahrelanges richtiges Funktionieren verlangt, was nicht zuletzt von der richtigen Auswahl des Schmiermittels abhängt. In der Feinmechanik muß ein und derselbe winzige Tropfen Öl ohne Erneuerung auf Jahre hinaus eine ausreichende Schmierung gewährleisten, während in der Grobmechanik das Schmiermittel stets neu zugeführt wird. In der Grobmechanik hängt die Größe der Reibung von der Viscosität des Schmiermittels ab. Diese Verhältnisse lassen sich an feinmechanischen Geräten

nicht herstellen. Die Geschwindigkeiten sind hier gering, und eine Zentrierung des Zapfens in seinen Lagern wird nicht erreicht. Es kann sich nur eine monomolekulare Schmierschicht ausbilden, in der eine hydrodynamische Wirkung kaum zutage tritt. Aber schon eine sehr dünne Schmierschicht kann das Wesen der Schmierung entfalten. Man kann Flächen mit so hoher Glätte herstellen, daß sie flüssigen Flächen entsprechen. Die Ursachen der Reibung sind daher nicht allein Unebenheiten der Oberfläche, sondern auch Verschiebungen der Molekularstruktur. Die Reibung ist nicht nur ein Ineinandergreifen der Unebenheiten der Oberfläche, sondern ein Ineinandergreifen der Kräftefelder, die von der Oberfläche ausstrahlen. Aufgabe eines Schmiermittels, das die Reibung verringern soll, ist die Verhinderung des Ineinandergreifens dieser Kräftefelder. Die Art und Intensität der Kräftefelder ist bei großen Flächen belanglos. Anders verhält sich in der Feinmechanik die Reibungsverminderung durch die monomolekulare Schmiermittelschicht. Die Oberfläche adsorbiert das Schmiermittel, das im Bereich der Anziehungskräfte den Flüssigkeitscharakter verliert. Ein Schmiermittel wird bei unvollkommener Schmierung um so besser die Reibung verringert, je besser es die von der Oberfläche ausstrahlenden Kräftefelder neutralisieren kann. Dazu gehört die Aufrechterhaltung einer Ölschicht. Bestimmte Schmiermittel können darüber hinaus Eigenschaften besitzen, die die Festigkeit des monomolekularen Ölfilms verstärken. Hierzu gehört die Anordnung der Moleküle, die um so günstiger ist, je größer das Volumen der Moleküle ist. Je größer das Molekularvolumen eines Schmiermittels, desto haltbarer wird der mit der Gleitfläche in Berührung stehende Ölfilm sein. Diese Eigenschaften werden beeinflußt durch die Ungleichmäßigkeiten der Form und die Affinität. Aus länglichen Molekülen bestehende Öle sind widerstandsfähiger als andere. Der Angriff der Schmiermittel auf der Gleitfläche ist größer, wenn er durch die Affinität der Schmiermittelmoleküle verstärkt wird. Die besonders günstige Affinität ist experimentell nachgewiesen für die Carboxylgruppe und Kohlenstoffverbindungen mit doppelter ungesättigter Bindung. Die Summe aller dieser Eigenschaften der Schmiermittel, die die Aufrechterhaltung einer Schmierschicht gewährleisten, ohne daß flüssige Reibung auftritt, bezeichnet Vortr. nach Woog als „Schlüpfigkeit“. Der Hauptunterschied des Reibungsvernögens bei Grobmaschinen und in der Feinmechanik liegt darin, daß man in der Feinmechanik die reine Flüssigkeitsreibung nicht verwirklichen kann, so daß die Reibung von der Schläpfigkeit des Schmiermittels abhängt. In der Grobmechanik kann das Schmiermittel leicht ergänzt und erneuert werden. Diese günstigen Verhältnisse lassen sich in den Lagern der feinmechanischen Geräte nicht erreichen, hier muß der gleiche Tropfen Öl auf Jahre hinaus bei jeder Temperatur eine gleichmäßige Schmierung bewirken. Dies ist nur möglich, wenn der Öltropfen im Lager bleibt und sich nicht ausbreitet oder in die Welle aufsteigt. Weiter müssen die durch Hitze oder Kälte hervorgerufenen physikalischen Änderungen des Öles, besonders die Schwankungen der Viscosität, überaus gering sein, die chemische Widerstandsfähigkeit des Schmiermittels muß sehr groß sein. Das Breitlaufen oder Kriechen der feinmechanischen Öle ist eine sehr gefürchtete Eigenschaft. Aus der Grobmechanik ist man gewöhnt, die Schmierergiebigkeit nach der Größe der Benetzungskraft zu beurteilen. In der Feinmechanik ist diese Benetzungskraft vom Übel. Da ein ständiger Nachschub von Öl nicht stattfinden kann, tritt die gefährliche trockene, rein-metallische Reibung auf. Man darf aber nicht Öle geringer Schmierergiebigkeit verwenden, denn im Fall der unvollkommenen Schmierung ist weniger die Benetzungskraft maßgebend als die Schläpfigkeit. Die Öle des Tier- und Pflanzenreiches schmieren besser als die Mineralöle, die davonlaufen. Dies ist zurückzuführen auf das große Molekularvolumen, die längliche Form der Moleküle und die polaren Energiezentren in Gestalt der Carboxylgruppen und doppelten Bindungen, die die Mineralöle nicht in dem Maße besitzen. Die Schmiermittelmoleküle, die in das Bereich eines Kraftfeldes gelangen, werden angezogen; die Mineralöle, die keine aktiven Energiezentren besitzen, werden nicht so festgehalten wie die fetten Öle, bei denen die Moleküle dem Kräftefeld entgegenwirken. Die durch den Öltropfen bewirkte Reibungsverminderung muß gleichmäßig sein, das einregulierte Instru-

ment soll durch Änderungen des Schmiermittels infolge der Temperaturschwankungen nicht beeinflußt werden. An den nicht vom Zapfen ausgefüllten Stellen, in der sogen. Zapfenluft, wird sich das Schmiermittel so ausdehnen können, daß sich eine flüssige Reibung ausbilden kann. Die Viscositätskurven der fetten Öle liegen flacher als die der Mineralöle, weil die Moleküle infolge der thermischen Ausdehnung sich voneinander entfernen. Bei den fetten Ölen wirken die aktiven Zentren der Carboxylgruppen und doppelten Bindung der thermischen Ausdehnung entgegen. Für die Feinmechanik ist es wichtig, einen Maßstab für die innere Reibung nichtfließender Schmiermittel zu finden. Aus der Undurchführbarkeit der Ölerneuerung in feinmechanischen Lagern ergibt sich die Forderung, daß die chemische Natur des Öles lange unverändert bleibt. Die Bestimmung der Jodzahl dürfte einen Anhalt geben, ob ein Öl leicht zum Verharzen neigt oder nicht. Wir können zwar unempfindliche, haltbare Öle liefern, aber diese werden sich nicht in den Lagern halten, sondern verlaufen, andererseits kann man Öle liefern, die im Tropfen zusammenhalten, aber dafür gegen äußere Einflüsse sehr empfindlich sind. Die ungesättigten Verbindungen sind nur eine Komponente, die für die Zersetzung der Schmiermittel verantwortlich zu machen ist. Man sucht alle Einflüsse auszuschalten, die diese Zersetzung fördern können. Oft liegen den Verharzungserscheinungen besondere Ursachen zugrunde, so schwefelhaltige Isoliermaterialien in Ölschaltern. Der Einfluß des Metalls der Lager und Wellen wird zu wenig beachtet. Bei allen feinmechanischen Lagern, wo man auf die Verwendung von fetten Ölen angewiesen ist, kann z. B. nicht genug vor der Verwendung von Automatenstahl gewarnt werden. —

Reg.-Rat V. Vieweg, Berlin: „Die Messung der Schmierfähigkeit von Ölen.“

Zwischen dem Öl und der Druckfläche wirken Kräfte, die nicht durch die einzige Konstante der Zähigkeit erfaßt werden konnten. In einem Lager kommen außer der Zähigkeit des Öles noch andere Eigenschaften dieses und der Lagermetalle zur Wirkung, so daß zwei Öle gleicher Zähigkeit oft verschiedene Reibungsverhältnisse ergeben können. In der Praxis faßt man diese Eigenschaften als Schmierfähigkeit zusammen. Vortr. hält diesen Begriff für allgemeiner als den von Cuyper angewandten Ausdruck der Schläpfigkeit. Mit den üblichen Apparaten kann man eine gewisse Schmierfähigkeit der Öle bestimmen, aber der Zustand der Öle ist nicht definiert. Zur Erklärung der Schmierfähigkeit verweist Vortr. auf die Untersuchungen von Hardy und Langmuir, wonach in der Grenzfläche eine Orientierung der Moleküle nach aktiven Energiezentren stattfindet; dies wurde insbesondere durch die röntgenographischen Untersuchungen von Trillat nachgewiesen. Vortr. hat gemeinsam mit Dr. Kluge in der physikalisch-technischen Reichsanstalt durch oszillographische Aufnahmen festgestellt, wann die Schmierung beginnt, also keine Berührung von Metall mit Metall mehr vorhanden ist. Die Filmbildung tritt erst bei einer bestimmten Geschwindigkeit auf, das Gebiet bis zur Filmbildung ist der Verschleiß, der sich bestimmen läßt, indem man das Lager als Thermoelement auffaßt. —

Prof. Dr. Fritz Frank, Berlin: „Über Alterungsvorgänge mit Berücksichtigung der Untersuchungsmethoden.“

Die Alterungerscheinungen an Ölen sind nicht nur, wie man bisher angenommen hat, rein chemischer Natur, sondern es handelt sich auch um Ermüdungerscheinungen, wie sie in der Molekularstruktur zum Ausdruck kommen und sich in der Relation zum Lagermetall und den Metallen überhaupt zeigen. Wir kennen kein Öl, das sich unverändert einige Jahre in einem Gefäß hält. Vortr. suchte festzustellen, ob die alten Anschaunungen von der Aufnahme des Sauerstoffs richtig sind. Es zeigte sich, daß Öl in einem Vakuum von 0,015 mm unverändert blieb, selbst wenn Kupfer und Blei hineingebracht wurden. Wenn aber Sauerstoff in das Öl kam, so fand man Abbauprodukte. Für die Alterung der Öle ist also der Hauptgrund auf chemischem Gebiet, und zwar in der Einwirkung des Sauerstoffs, zu suchen. Die mit antikatalytischen Stoffen versetzten Öle verhielten sich genau so wie die anderen. Die Öle verhalten sich bei der Alterung wie Lebewesen, indem ein Katalysator vorhanden sein muß, der die Sauerstoffaufnahme ermöglicht, wie nach den neueren Arbeiten von Warburg

nachgewiesen ist, daß bei der Atmung Eisen vorhanden sein muß.

In der Aussprache führte Dr. Baader aus, daß Kupfer und Blei die Metalle sind, gegen welche das Öl am empfindlichsten ist. Die Art der Einwirkung ist aber bei diesen beiden Metallen grundverschieden. Bei hochraffinierten Ölen erzeugt Kupfer einen dunklen Schlamm, Blei einen davon verschiedenen hellen Schlamm. Die Wirkung der anderen Metalle, wie Eisen, Zinn usw., ist in qualitativer Hinsicht entweder der des Bleis oder der des Kupfers entsprechend.

Dr. Baum betont, daß nicht nur die Feinmechanik Wert auf flache Viscositätskurven legt, sondern auch die Grobindustrie, wenn auch nicht in so starkem Maße. Ebenso ist die Kenntnis des Erstarrungspunktes für die Grobindustrie von Wert. Sehr erwünscht ist die Prüfung der Viscosität bei tiefen Temperaturen. Wichtig ist die Frage, ob ein Öl bei -20° noch durch eigene Kraft nachfließt oder die Pumpe das Öl bei diesen Temperaturen nachschaffen muß. Dr. Baader verweist auf die von der Vereinigung der Elektrizitätswerke vorgenommenen Vergleichsversuche an Ölen, wobei die bei der Prüfung der Zähigkeit bei niederen Temperaturen erwarteten Differenzen nicht aufraten. Die Differenzen begannen da, wo der sog. Trübungspunkt überschritten war, d. h. bei der Temperatur, bei welcher das Öl infolge Ausscheidung von Paraffinkristallen nicht mehr durchsichtig ist. Wenn der Trübungspunkt überschritten ist, kann die Prüfung der Viscosität nicht mehr richtig sein, aber alle Bestimmungen oberhalb des Trübungspunktes haben im allgemeinen Übereinstimmungen ergeben. Dr. Cuypers betont, daß der Stockpunkt dort von Bedeutung ist, wo man es mit in Ölleitungen fließendem Öl zu tun hat. In der Feinmechanik aber hat man nur eine sehr geringe Menge Öl im Lager, und da spielt der Stockpunkt keine Rolle. Zur Prüfung des Stockpunktes erklärt Dr. Erk, daß die richtige thermometrische Messung des Stockpunkts nicht mehr die Rolle spielt wie früher. Heute handelt es sich mehr darum, das Verhalten des Öles in der Kälte in der Nähe des Stockpunktes zu ermitteln. Hierbei treten Unterschiede auf, je nachdem das Öl unter Druck oder durch das eigene Gewicht den Schmierstellen zugeführt wird und in welchen Rohrleitungen.

Chemische Gesellschaft Würzburg.

Vorsitzender: Priv.-Doz. Dr. W. Jander.

Vorträge im Januar und Februar 1930.

Vortrag am 16. Januar 1930.

Lüppo-Cramer, Schweinfurt: „Aus der Anatomie der photographischen Platte.“

Vortr. besprach die Vorgänge bei der Reifung der Silberhaloide, die Abhängigkeit aller photographischer Vorgänge von der Korngröße, den Zusammenhang zwischen Farbe und Teilchengröße des Silbers, die Natur des latenten Lichtbildes, die Eigenart des Röntgenstrahlensbildes und die besonderen Vorgänge, die sich bei der Belichtung des Jodsilbers abspielen. Die rein chemischen Vorgänge treten in der Photographie häufig gegen den vom Vortr. als „Anatomie“ der photographischen Schichten bezeichneten physikalischen Aufbau des Materials zurück.

In der Diskussion sprachen Pauly und Vortr. —

Vortrag am 30. Januar 1930.

G. M. Schwab, München (gemeinsam mit U. Heyde): „Über die Photochlorierung des Chloroforms.“

Die Reaktion $\text{CHCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{CCl}_4 + \text{HCl}$ verläuft im Licht mit messbarer Geschwindigkeit, während die Dunkelreaktion fast null ist. Es wurde festgestellt, daß die Lichtabsorption des in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Chlors der des Gases ziemlich gleich ist, und sodann wurde in von Chlor linear absorbiertem Licht ($\lambda = 5000 \text{ Å}$) die Kinetik der Reaktion in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel untersucht. Sie wird wiedergegeben durch:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot J_0 \cdot [\text{CHCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2] \cdot ([\text{Cl}_2] + K_2 [\text{Cl}_2]^2) / [\text{Cl}_2] + k_3 [\text{HCl}]$$

Diese Gleichung ist deutbar durch das Schema: (1) $\text{Cl}_2 + E = 2\text{Cl}$; (2) $\text{Cl} + \text{CHCl}_3 = \text{CCl}_4 + \text{HCl}$; (3) $\text{CCl}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CCl}_3 + \text{Cl}$; (4) $\text{CCl}_3 + \text{HCl} = \text{CHCl}_3 + \text{Cl}$; (5) $\text{Cl} = \frac{1}{2}\text{Cl}_2$ (Wand oder Verunreinigung). Als Nebenreaktionen verlaufen: (6) $\text{Cl} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Cl}_3$ und (7) $\text{Cl}_3 + \text{CHCl}_3 = \text{CCl}_3 + \text{HCl} + \text{Cl}_2$. Die hiernach

geforderte Kettenatur der Reaktion wird dadurch bestätigt, daß die Energiemessung einen Umsatz von 3 bis 14 (je nach den Konzentrationen) Molekülen je Quant lieferte.

An der Diskussion beteiligten sich Dimroth, Emmert, Jander, Harms, Ebert, Ott und Vortr. —

Vortrag am 6. Februar 1930.

W. Jander, Würzburg: „Der innere Aufbau einiger sauerstoffhaltiger Salze bei höheren Temperaturen.“

Sauerstoffhaltige Salze zerfallen bei geeigneter Temperaturerhöhung in Basenoxyd und Säureanhydrid. Diese Dissoziation vollzieht sich bei Verbindungen, bei denen das Säureanhydrid sehr wenig flüchtig ist, zum Teil im Schmelzfluß. Es wurde die Frage behandelt, ob ein solcher Zerfall im Kristall schon angedeutet sein kann, was bedeuten würde, daß ein Teil des Sauerstoffs sich näher am Metall befindet, daß also eine Verbindung MeXO_y in der dualistischen Form $\text{MeO} \cdot \text{XO}_{y-1}$ zu schreiben wäre. Diese Frage kann man entscheiden, wenn man durch Messung der inneren Diffusion, der elektrischen Leitfähigkeit, der Art der elektrischen Leitfähigkeit (Ionen oder Elektronen) und durch chemische Methoden bestimmt, welche Radikale, Ionen oder Oxyde, inneren Platzwechsel ausführen.

Zur Untersuchung gelangten zunächst die Wolframate und Molybdate zweierlei Metalle, die tetragonalen Erdalkaliverbindungen und die monoklinen Verbindungen CdWO_4 , ZnWO_4 , ZnMoO_4 , MgWO_4 , MgMoO_4 , NiWO_4 , MnWO_4 . Dabei ergab sich, daß der innere Platzwechsel der Erdalkalosalze bei Temperaturen zwischen 600 und 1100° durch Ionen bewerkstelligt wird, während in den monoklinen Verbindungen die Einzeloxyde, also z. B. im ZnWO_4 ZnO und WO_3 , im MgWO_4 , MgO und WO_3 , diffundieren. (Ausgenommen scheint CdWO_4 zu sein.) Dementsprechend muß der Aufbau der letzteren so sein, daß ein Sauerstoff mehr an das Metall herangezogen ist als die anderen drei, die W bzw. Mo umgeben. Eine Formulierung MeXO_4 darf deshalb hier in dem untersuchten Temperaturgebiet nicht angewandt werden, die Verbindungen sind vielmehr $\text{MeO} \cdot \text{XO}_3$ zu schreiben.

Wahrscheinlich zeigen Verbindungen, deren Säureanhydrid noch schwächere „saure“ Eigenschaften besitzt als die hier behandelten, besonders die Silicate, ähnliche Erscheinungen.

In der Diskussion sprachen Dimroth, Ebert, Pauly, Wagner und Vortr.

Deutsche Gesellschaft für technische Physik gemeinsam mit der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin.

Berlin, 7. Februar 1930.

Vorsitzender: Prof. Dr. G. Gehlhoff.

H. Schüler: „Die spektrale Bestimmung des Moments einiger Atomkerne.“ — Erwin Meyer: „Über Meßmethoden der Grammophontechnik.“ —

Dr. F. Skaupy: „Über die Temperaturstrahlung von Oxyden im sichtbaren Gebiet.“

Ein Nernst-Stift wurde mit einem Überzug des messenden Oxyds versehen und elektrisch auf die erforderliche Temperatur gebracht. Es gibt eine Reihe von Meßmethoden, aber keine befriedigende Zusammenstellung des Verhaltens der Oxyde. Die genaue Bestimmung der wahren Temperatur des Oxyds erfolgte, indem auf das Oxyd ein kleiner Fleck aus einer in ihrem Strahlungsvermögen bekannten Substanz aufgetragen wurde. Hierzu hat sich die Nernst-Masse selbst als zweckmäßig erwiesen. Die auf den Fleck pyrometrisch bestimmte Temperatur ist aber nicht als die Temperatur des Oxyds anzusehen. Vortr. zeigt die Unterschiede der Temperatur des Oxyds und des Flecks als Funktion des Durchmessers des Nernst-Flecks. Die Temperaturunterschiedskurve ist für die praktische Messung verwendet worden. Die Kurven für das Absorptionsvermögen von Magnesiumoxyd, Thoriumoxyd, Aluminiumoxyd und Zinkoxyd sind ziemlich hoch, nur für Berylliumoxyd niedrig. Berylliumoxyd ist aber viel feinkörniger als die anderen Oxyde. Bisher hat man angenommen, daß das Absorptionsvermögen bei einer bestimmten Temperatur für ein bestimmtes Oxyd eine gegebene Größe sei. Die Untersuchungen zeigten jedoch, daß das Absorptions- und das Emissionsvermögen sehr stark von der Korngröße abhängen. Je feiner das Oxyd ist, desto geringer wird das Absorptions- und Emissionsvermögen.