

Gleichzeitig kann man eine starke Änderung der Farbe des vom Quecksilber emittierten Lichtes beobachten.

Wie Vortr. weiter ausführte, ist es nun in jüngster Zeit gelungen, zwei physikalisch an sich bekannte Vorgänge in Entladungsrohren darzustellen und damit eine technische Weiterentwicklung auf eine Tageslichtquelle anzubahnen. Es handelt sich um das Auftreten „verbotener“ Serien sowie von Rekombinationen von Ionen und Elektroden im Volumen.

Bei den verbotenen Serien handelt es sich um Übergänge zwischen Energieniveaus, die beim ungestörten Atom sehr unwahrscheinlich sind. In einem starken elektrischen Feld — ein solches ist in dem intermolekularen Feld in der positiven Säule bei genügend hohen Ionendichten gegeben — gewinnen diese verbotenen Übergänge an Wahrscheinlichkeit.

Bei der zweiten Erscheinung handelt es sich um folgendes: Bekanntlich schließt sich an jede Serie ein Kontinuum an, das der Abtrennung des Leuchtelektrons — der Ionisation — entspricht. Sind genügend viel Elektronen und Ionen vorhanden, so ist der umgekehrte Vorgang, die Wiedervereinigung eines Ions mit einem Elektron, möglich. Wie die Ionisation einem Kontinuum von absorbierten Frequenzen entspricht, so liefert die Rekombination im Volumen ein Kontinuum in Emission, entsprechend der Energie des Terms, in welchen hinein die Rekombination erfolgt, plus der kinetischen Energie des Elektrons. Das Auftreten einer Rekombination im Volumen äußert sich demnach in zweifacher Weise: Einmal in dem Auftreten von Grenzkontinuen, zweitens in einer Intensitätszunahme der höheren Serienglieder, hervorgerufen durch Vergrößerung der Besetzungszahlen in den höheren Niveaus durch Rekombination in diese.

Beide Phänomene haben zusammen die Wirkung, durch Verstärkung von höheren Seriengliedern erlaubter Serien, durch das Auftreten von verbotenen Serien und Grenzkontinuen ein dicht aufgefülltes Spektrum zu erzeugen. Diese Erscheinungen lassen sich bei genügend hohem Dampfdruck vor allem an den Alkalien und Erdmetallen, schwieriger an den Erdalkalien beobachten.

Diese Ausführungen illustrierte Vortr. durch Vorführung einer Cs-Gasentladungslampe; diese ist für die Lichttechnik besonders interessant, da die Grenzkontinuen im Sichtbaren liegen und so unmittelbar zur Erzeugung von weißem Licht herangezogen werden können. Bei niedrigen Temperaturen, d. h. kleinem Cäsiumdampfdruck, trat das charakteristische Linienspektrum des Cäsiums auf, das der Entladung eine blaue Farbe verleiht. Wurde der Dampfdruck erhöht, so traten in immer höherem Maße verbotene Serien und Rekombinationen auf, die die Farben der Entladung nach Weiß verschoben.

Mit diesen Untersuchungen und Betrachtungen hat man das physikalische Verhalten der Gase und Dämpfe in der elektrischen Gasentladung zum mindesten soweit geklärt, daß eine technische Entwicklung nicht unmöglich erscheint.

Wesentlich anders als bei atomaren Gasen und Dämpfen liegen die Verhältnisse einer Lumineszenzanregung bei mehratomigen Gasen, Flüssigkeiten und festen Körpern. Hier hat man wegen der Wechselwirkung zwischen den Energieniveaus, die aus der Bewegung der Kerne des Atoms resultieren, und den Elektronenniveaus mit einer starken Energiedissipation zu rechnen, so daß mit einer hochökonomischen Lichterzeugung — mit einer höheren Ökonomie als bei „Temperaturstrahlung“ — nur in einzelnen Fällen zu rechnen ist. — Zusammenfassend sprach Vortr. die Vermutung aus, daß in der nächsten Zukunft der technischen Lichterzeugung die Lumineszenzanregung von atomaren Gasen und Dämpfen in elektrischen Gasentladungen eine gewisse Rolle spielen wird.

Physikalische Gesellschaft zu Berlin.

Berlin, 4. März 1932.

Vorsitzender: Prof. G. Hertz.

H. Klumb: „Über die Absorption kurzer elektrischer Wellen in ionisierten Gasen, ein Versuch zum Nachweis der langwelligen Strahlung des Wasserstoffatoms.“ (Nach Versuchen von O. Betz und R. Reincke.)

Im Termschema des Wasserstoffs sind nach Grotrian Übergänge bei Wellenlängen von 2, 9 und 27 cm entsprechenden Energien erlaubt, doch hat man bisher noch keinen Hinweis auf diese Übergänge gefunden. Die Autoren haben die Absorption

und Emission kurzer elektrischer Wellen ($\lambda = 3$ bis 30 cm) in ionisiertem und angeregtem Wasserstoff untersucht. Die Versuche wurden im strömenden Gas gemacht, das durch Glimmentladung angeregt wurde. Die Absorptionskurve des Wasserstoffs weist bei 3, 9 und 28 cm ausgeprägte Maxima auf, die in Sauerstoff und Stickstoff nicht auftreten. Da diese Maxima an den nach dem Termschema zu erwartenden Stellen liegen, sind sie wahrscheinlich diesen langwelligen Übergängen zuzuordnen. In Emission lassen sich diese Übergänge mit den jetzigen Methoden nicht nachweisen. —

W. Meissner¹⁾: „Über das Verhalten von supraleitendem Zinn beim Auftreffen langsamer Elektronen.“ (Nach Versuchen mit K. Steiner.)

Bezüglich des Mechanismus der Supraleitfähigkeit werden zwei Anschauungen vertreten, nach der einen kommt die Supraleitfähigkeit durch den Übergang von Elektronen von einem Atom zum anderen zustande, nach der anderen kommt sie durch freie Elektronen zustande. Zur Entscheidung zwischen diesen beiden Auffassungen wurde folgender Versuch gemacht: Auf eine supraleitende Zinnfolie ließ man in flüssigem Helium aus einer Oxydkathode langsame Elektronen auftreffen und maß hinter der Zinnfolie an einer Auffangelektrode die Geschwindigkeit des austretenden Elektronenstroms. Wenn die Supraleitfähigkeit durch freie Elektronen zustande kommt, dann sollte man erwarten, daß die auftreffenden langsamen Elektronen durch das Innere hindurchgehen: das wurde durch den Versuch nicht bestätigt.

Colloquium im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Berlin, 29. Februar 1932.

Vorsitzender: Prof. Dr. M. Polanyi.

P. Harteck: „Über eine neue Form von Wasserstoffperoxyd“ (von K. H. Geib und P. Harteck).

Die Autoren haben bei der Temperatur der flüssigen Luft atomaren Wasserstoff mit molekularem Sauerstoff reagieren lassen und dabei neben molekularem Sauerstoff 70%iges Wasserstoffperoxyd erhalten. Dieses unterscheidet sich von dem gewöhnlichen H_2O_2 dadurch, daß es bei -110° unter Aufschäumen schmilzt, während 100%iges H_2O_2 , der bekannten Form bei -2° , 70%iges bei -38° schmilzt. Das geschmolzene Produkt hat dieselben chemischen Eigenschaften wie gewöhnliches H_2O_2 . Nimmt man an, der vorhandene Sauerstoff sei durch Zersetzung von primär gebildetem H_2O_2 nach der Gleichung $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ entstanden, so berechnet sich die Ausbeute an primär entstandenem H_2O_2 zu 95%. Die Konzentration der zur Reaktion gelangenden H-Atome ist ohne Einfluß auf die H_2O_2 -Ausbeute. Die Ausbeute nimmt anfangs mit sinkender Temperatur zu, bleibt aber schon vor der Temperatur der flüssigen Luft konstant 95%. Vortr. gibt dieser Modifikation unter Vorbehalt die Konstitution $H-O-O-H$. Die Existenz zweier Modifikationen wurde bereits sehr lange, auch von Haber, angenommen. —

M. Polanyi: „Abstufung des Reaktionsvermögens organischer Halogenverbindungen“ (von H. v. Hartel, N. Meer und M. Polanyi).

Die Abstufung des Reaktionsvermögens organischer Halogenverbindungen wurde an der im Gasraum stattfindenden Reaktion: $RHg + Na_{Dampf} = NaHg + R$ (Hg = Halogen, R = organisches Radikal), in der nur R variiert wurde, untersucht. Das entstehende freie Radikal wurde mit Jod zum RJ umgesetzt. Die Versuchsanordnung ist im wesentlichen bereits beschrieben²⁾. An der Reihe CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br , CH_3J ausgeführte Vorversuche hatten ergeben, daß CH_3F fast gar nicht mit Natriumdampf reagiert, daß bei CH_3Cl jeder 10⁴te Stoß mit dem Natriumatom zur Umsetzung führt, während bei CH_3Br jeder 100. Stoß erfolgreich ist, und CH_3J noch schneller reagiert. Die Chlorverbindungen erschienen demnach zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit am besten geeignet. Die Unter-

¹⁾ Vgl. auch Meissner: „Supraleitfähigkeit“, diese Ztschr. 43, 657 [1930], und 44, 279 [1931].

²⁾ H. v. Hartel, M. Polanyi, Ztschr. physikal. Chem. (B) 11, 102 [1931]; vgl. hier auch die Methode zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit.

suchungen der Reaktionen der flüchtigen organischen Chlorverbindungen mit Natriumdampf ergaben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt: 1. mit der Länge der Kohlenstoffkette, auch bei Dichloriden; 2. beim Übergang von Verbindungen mit primär gebundenem Chlor zu solchen mit sekundär und noch mehr zu solchen mit tertiär gebundenem Chlor; 3. beim Übergang von $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ zu $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$; 4. beim Übergang $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$; 5. beim Übergang $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$; 6. mit zunehmender Zahl der Chloratome; 7. je näher sich die Chloratome zueinander befinden. Cis-Dichloräthylen reagiert schneller als trans-Dichloräthylen.

Für Ionenreaktionen in Lösung gelten im allgemeinen dieselben Abstufungen. Eine Verlängerung der Kohlenstoffkette bewirkt jedoch bei Ionenreaktionen eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, und beim Übergang von primären zu sekundären zu tertiären Chlorverbindungen wird die Reaktion mit negativen Ionen gehemmt, während die Geschwindigkeit der Reaktion mit positiven Ionen in dieser Reihe zunimmt. Vortr. weist auf den Zusammenhang dieses Befundes mit der optischen Umkehrung hin.

Deutsche Gesellschaft für Metallkunde.

Metallfachabend, Berlin, den 3. März 1932.

Vorsitzender: Prof. Dr. Gürler.

Dipl.-Ing. H. Schmitt, Lautwerk: „Die elektrische Oxydation des Aluminiums.“

Die elektrolytische Oxydation des Aluminiums ist eine seit langem bekannte Erscheinung. Verfahren zur technischen Nutzbarmachung dieses Vorganges sind indessen erst in neuerer Zeit ausgearbeitet worden. Hier ist vor allem das Eloxalverfahren der Vereinigten Aluminiumwerke A.-G. Lautwerk bemerkenswert. Als Elektrolyt dient beim Eloxalverfahren ein Oxal- und Chromsäure enthaltendes Bad. Man kann Gleich- oder Wechselstrom oder auch polarisierten Wechselstrom zur Oxydation anwenden. Es ist möglich, die Eigenschaften der erzielten Oxydschicht den an das Material gestellten Ansprüchen und dem jeweiligen Verwendungszweck anzupassen. Die Eloxalschichten haften fest auf dem Grundmetall, ihre Härte kommt etwa der des Korunds gleich. Die harte Eloxalschicht zeigt eine große elektrische Durchschlagsfestigkeit und stellt eine ausgezeichnete Isolation für elektrotechnische Zwecke dar. Durch richtige Anpassung des Verfahrens kann man auch biegsame Schichten erzeugen oder die hart erzeugten Schichten nachträglich biegsam machen. Die Durchschlagsfestigkeit der biegsamen Schichten ist geringer als die der harten Eloxalschichten. Durch Bakelitimpregnierung ist es möglich, die Durchschlagsfestigkeit noch zu erhöhen, allerdings wird die Temperaturgrenze, bis zu der die so behandelten Gegenstände verwendet werden können, dadurch herabgesetzt. 20 bis 30 μ starke Schichten geben bei bakelitimpregnierten, oxydierten Aluminiumdrähten Durchschlagsspannungen von 200—250 V. Bezuglich der Anwendungsmöglichkeiten des oxidierten Aluminiums in der Elektroindustrie verweist Vortr. auf einen Trockentransformator, dessen gesamte Wicklung aus oxydierten Aluminiumdrähten besteht und der eine Leistung von 15 kVA aufweist. Der Vorteil der oxidierten Wicklung liegt in der Möglichkeit hoher Überbelastung. Außer Reinaluminium eignen sich für das Eloxalverfahren die Legierungen Silumin, Allauatal Duralumin K (kupferfrei), Aldrey, KS-Seewasser und Magnalium. Kupfer, Zink und andere Schwermetalle sollen in den zu oxydierenden Aluminiumlegierungen nicht oder nur in geringen Mengen enthalten sein. Die Eloxierung soll im allgemeinen am fertig hergestellten Gegenstand erfolgen, weil durch nachträgliche Bearbeitung die Eloxalschicht zerstört wird.

Untersuchungen über die Ritzhärte und die Biegefestigkeit verschiedener, oxidierte Aluminiumlegierungen ergaben, daß die Oxydschicht auf Aluminium am härtesten, auf Lautal am weichsten ist. Eine vom Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung vorgenommene röntgenographische Untersuchung des Gefügeaufbaues der Oxydschichten zeigte, daß Eloxal aus äußerst feinkristallinem γ -Oxyd besteht. Als ein weiteres Beispiel der Verwendung besprach Vortr. die Eloxierung von Leichtmetall-Motorkolben. Die Kolbennute werden aus oxidiertem Aluminium hergestellt, um die Verschleißfestigkeit zu erhöhen. Derartige Kolben zeigen eine erhöhte Lebensdauer und Leistungsfähigkeit. Bisher mußte man große Gegenstände

in stationären Anlagen oxydieren, jetzt ist ein Verfahren ausgebildet, bei dem man die Oxydschicht aufsprühen kann. Die gespritzten Schichten sind wohl teurer als die in stationären Anlagen oxydierten Oberflächen, zeichnen sich aber durch große Gleichmäßigkeit und Dichte aus. Die chemische Widerstandsfähigkeit der Eloxalschicht kann man durch Nachbehandlung erhöhen. Die normalen Oxydschichten sind porös, das Oxyd selbst ist chemisch widerstandsfähig und wird nur von wenigen Reagenzien angegriffen. Die Schutzwirkung der Oxydschicht wird erhöht, wenn durch Nachbehandlung die Poren geschlossen werden. Wirksam ist auch ein kombiniertes Verfahren, bei welchem man zuerst eine dichte Aluminiumschicht und darüber eine poröse anbringt. Die Eloxalschichten zeigen eine gute Aufnahmefähigkeit für fettlösliche und öllösliche Farben; die adsorbierten Farbstoffe müssen geeignet sein, mit den oxydierten Aluminiumschichten Verbindungen einzugehen, also Farblacke zu bilden. Es ist gelungen, Oxydschichten in fast allen Farbtönen lichtecht zu färben, die Farbständigkeit auch lichtunechter Farben kann man auf oxydierten Schichten durch Paraffinimpregnierung erhöhen. Auf den Oxydschichten kann man auch mineralische Farbkörper erzeugen, und man kann die Mineralfarben direkt in der Oxydschicht entwickeln, z. B. indem man mit Eisenchloridlösung bei 300—400° C behandelt, wobei sich das Chlorid in das braune Eisenoxyd umsetzt. Die durch die Oxydation selbst erzielte Farbe hängt vom gewählten Elektrolyten und der Modifikation des Verfahrens ab. Auf reinem Aluminium erhält man eine strohgelbe oder braune Oxydschicht, bei Siliciumgehalt wird die Schicht grau, bei Kupfergehalt graublau. Je nach der Wahl des Verfahrens kann man blanke oder stumpfe Oberflächen erzeugen.

In der Aussprache wurden die verschiedenen Verwendungsmöglichkeiten des oxidierten Aluminiums und seiner Legierungen erörtert, u. a. auch auf die Kochfestigkeit der oxidierten Schichten verwiesen. Als Nachteil wird nur der hohe Preis empfunden. Der Stromverbrauch für den Oxydationsprozeß beträgt bei der normal gegen 400 V isolierenden Schicht 25 kWh pro Meter Oberfläche und steigt noch bei den hochisolierenden Schichten auf etwa das Doppelte.

Stuttgarter Chemische Gesellschaft.

Sitzung am 26. Februar 1932 im Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart. Anwesend 112 Mitglieder und Gäste. Vorsitzender Prof. Dr. G. Grubbe.

Prof. Dr. A. Simon: „Über den Raman-Effekt¹⁾ und seine Anwendung zur Konstitutionsbestimmung in der Chemie.“

Vortr. erörtert eine verbesserte Methode zur Aufnahme von Raman-Spektren an festen Stoffen und die Konstruktion einer Kegelküvette. Er legt dann Probleme über die Konstitution von Hydroxosalzen klar, und berichtet, daß es Jauch und ihm gelungen ist, beim Calcium-Platincyanid und beim Kaliumalaun das Kristallwasser im Raman-Spektrum durch die Wasserbanden zu charakterisieren.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

37. Hauptversammlung vom 16. bis 19. Mai 1932 in Münster i. W.

16. Mai: Sitzung des ständigen Ausschusses. Begrüßungsabend.

17. Mai: Zusammenfassende Vorträge, Einzelvorträge.

18. Mai: Geschäftliche Sitzung. Einzelvorträge. Geselliges Beisammensein.

19. Mai: Ausflüge und Besichtigungen.

Vorträge: a) C. G. Schmidt: Kurze Gedenkrede auf Hittorf.

b) Zusammenfassende Vorträge zum Hauptthema: Lord Rutherford: „Reminiscences of early days in Radioactivity.“ — St. Meyer: „Entwicklungsrichtungen der radioaktiven Forschung und Auswirkungen auf Nachbargebiete.“ — H. Geiger: „Die Bedeutung der α -Strahlen für die Atom-

¹⁾ Über Raman-Effekt vgl.: Kornfeld, Ztschr. angew. Chem. 43, 393 [1930]; Dadieu, ebenda 43, 800 [1930]; vgl. auch Stichwort „Raman-Effekt“ im Sachregister Angewandte 1930, S. 1175, und Sachregister 1931, S. 1012.