

VERSAMMLUNGSBERICHTE**Deutsche Bunsen-Gesellschaft
für angewandte physikalische Chemie e. V.**

38. Hauptversammlung, 25. bis 28. Mai 1933, in Karlsruhe i. B.

Der 1. Vorsitzende der Gesellschaft, Prof. Dr. Rudolf Schenck, Münster, eröffnete die Sitzung mit einer von der Versammlung mit größtem Beifall aufgenommenen Ansprache, in der er der Männer gedachte, durch die die Karlsruher Hochschule in der ganzen Welt berühmt geworden ist. Im physikalischen Laboratorium der Karlsruher Hochschule hat vor 46 Jahren Heinrich Hertz seine grundlegenden Versuche mit den elektrischen Wellen ausgeführt, und vor genau 25 Jahren gelang Fritz Haber in Karlsruhe die erste technische Ammoniaksynthese. — Zum Ehrenmitglied der Gesellschaft wurde Prof. Dr. F. G. Donnan, London, gewählt.

In der geschäftlichen Sitzung wurde mitgeteilt, daß für den am 22. Februar 1933 durch Tod ausgeschiedenen 2. Vorsitzenden Heinrich Speckter vom Ständigen Ausschuß als Stellvertreter bis zur nächsten Hauptversammlung Prof. Dr. Max Bodenstein und für den auf eigenen Wunsch ausgeschiedenen Schatzmeister Direktor Dr. Buchner, dessen Vertretung inzwischen Prof. Körber übernommen hatte, Prof. Dr. F. Bergius gewählt wurden. — Als Ort der nächsten Hauptversammlung ist Bonn mit Rücksicht auf die im Jahre 1931 in Köln tagende ACHEMA VII in Aussicht genommen worden, wohin Prof. von Antropoff eingeladen hatte. Für das Jahr 1935 hat Prof. Kreemann die Bunsen-Gesellschaft nach Graz eingeladen.

Zusammenfassende Vorträge.

Hauptthema: „Elektrolytische Leitfähigkeit unter extremen Bedingungen.“

P. Debye, Leipzig: „Das Leitvermögen elektrolytischer Lösungen bei hohen Feldstärken und hohen Frequenzen.“

Die Tatsache, daß bei starken Elektrolyten die molekulare Leitfähigkeit bei zunehmender Konzentration abnimmt, erklärt die klassische Theorie durch eine Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen undissoziierten Molekülen und Ionen zugunsten der ersten. Die neue Theorie von Debye erklärt diese Tatsache dagegen durch eine Verminderung der Beweglichkeit der Ionen, die durch die elektrischen Kräfte, welche die Ionen aufeinander ausüben, zustande kommt. Infolge dieser interionischen Kräfte — die klassische Theorie hatte dieselben vernachlässigt — zieht ein positives Ion negative Ionen an, so daß sich in seiner nächsten Umgebung im Mittel mehr negative Ionen befinden als positive. Ebenso ist die Umgebung eines negativen Ions im Mittel positiv geladen. Jedes Ion ist also von einer entgegengesetzt geladenen „Ionenwolke“ umgeben, die nach außen hin abnimmt. Ihre Ausdehnung ist eine charakteristische Größe. Nimmt man nun von außen her einen Eingriff in die Verteilung der Ionen vor, so bedarf es einer gewissen Zeit, der sog. Relaxationszeit, bis die mittlere Ordnung sich wieder eingestellt hat. Die Relaxationszeit ist die zweite charakteristische Größe der neuen Theorie. Diese Vorstellungen erklären nun in einfacher Weise die Verminderung der Ionenbeweglichkeit und damit der molekularen Leitfähigkeit bei hohen Konzentrationen. Die Beweglichkeit eines von einer Ionenwolke umgebenen Ions wird durch die anderen entgegengesetzt geladenen Ionen gehemmt, da sich diese unter der Wirkung des elektrischen Stromes in entgegengesetzter Richtung bewegen. Das Zentralteilchen bewegt sich also nicht durch ein ruhendes Lösungsmittel, sondern durch ein ihm entgegenströmendes. Eine zweite Ursache für die Verminderung der Beweglichkeit besteht darin, daß bei der dauernden Bewegung jedes Ions infolge des elektrischen Stromes ein dauernder Auf- und Abbau der Ionenwolke stattfinden muß. Dadurch entsteht eine Dissymmetrie der Ladungsverteilung, die hemmend auf das Zentralion wirkt. Die Theorie wird durch Versuche mit hohen Feldstärken oder hohen Frequenzen experimentell bestätigt. Diese sind geeignete Mittel, den Bau der Ionenwolke und damit der Ionenbeweglichkeit zu beeinflussen. In Versuchen von M. Wien, bei denen die Ionen durch Anlegen hoher Feldstärken so schnell bewegt wurden, daß es nicht zum Aufbau von Ionenwolken kommen konnte, war also die Ursache zur Verminde-

rung der Beweglichkeit aufgehoben. Die Versuche ergaben denn auch in vollster Übereinstimmung mit der Theorie eine Zunahme der molekularen Leitfähigkeit mit zunehmender Konzentration. Bewegt man die Ionen zwar durch kleine Feldstärken, aber hohe Frequenzen, hin und her, dann bleibt zwar die Ionenwolke bestehen, aber es kann sich keine Dissymmetrie der Ladungsverteilung ausbilden, wenn die Zeit der aufgezwungenen Schwingung klein ist im Verhältnis zur Relaxationszeit. Auch unter diesen Bedingungen verschwindet also eine Ursache der Verminderung der Ionenbeweglichkeit, und die molekulare Leitfähigkeit muß wieder mit der Konzentration steigen. Versuche, in denen die Relaxationszeit künstlich durch Zusatz von Glycerin oder Zucker erhöht wird, haben diesen von Debye und Falkenhagen vorausgesagten Effekt bestätigt. —

H. Ulich, Rostock: „Besonderheiten im Leitfähigkeitsverhalten nichtwässriger Lösungen.“

Die chemische Natur des Lösungsmittels beeinflußt den Elektrolytcharakter der zu lösenden Stoffe in bemerkenswerter Weise. Diese sind zweckmäßig in echte Elektrolyte (Salze), die die Ionen bereits präformiert enthalten, und in potentielle Elektrolyte, die erst infolge eines stofflichen Austauschs mit dem Lösungsmittel Ionen bilden können, einzuteilen. Ob echte Elektrolyte in einem Lösungsmittel starke oder schwache Elektrolyte sind, hängt von der Affinität der Ionen zum Lösungsmittel ab. Bei den potentiellen Elektrolyten unterscheidet Vorfr. drei Gruppen, je nachdem, ob bei ihnen zur Ionenbildung der Austausch eines Protons, eines Elektrons oder eines Halogenions anzunehmen ist. So sind z. B. die zur 1. Gruppe gehörenden (Protonenaustausch) potentiellen Basen um so stärkere Elektrolyte, je saurer das Medium ist, und umgekehrt sind die Säuren um so stärkere Elektrolyte, je basischer das Medium ist. Da Ammoniak basischer ist als Wasser, ist z. B. Essigsäure in Ammoniak stärker dissoziert als in Wasser. Phenol und Säureamide, die sehr schwach sauer, in Wasser keine Leitfähigkeit zeigen, sind in Ammoniak gute Elektrolyte. Alkohole und Carbonsäuren, die sehr schwach basisch sind, werden in Eisessig und den Halogenwasserstoffsäuren zu starken Basen. Zu der zweiten Gruppe der potentiellen Elektrolyte, die durch Elektronenübergang zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel entstehen, gehören wahrscheinlich die Nitrokörper in Ammoniak und Hydrazin, die Amine in Nitrobenzol sowie die Metalle in Ammoniak. Ob auch die Elektrolyte in Schwefeldioxyd-Lösungen hierher gehören, ist noch fraglich. Zur dritten Gruppe, der durch Übergang eines Halogenions entstehenden potentiellen Elektrolyte, gehört AlCl_3 in COCl_2 , Lösungen, die von A. F. O. Germann eingehend untersucht sind. —

G. v. Hevesy, Freiburg i. Br.: „Materietransport in festen Körpern.“

Während in Schmelzen der Materietransport kein für die einzelnen Komponenten spezifischer Vorgang ist — Ag -Ionen und Cl -Ionen bewegen sich in AgCl -Schmelzen mit annähernd gleicher Geschwindigkeit —, ist der Materietransport in Kristallen ein hochspezifischer Vorgang, da ihm die Ablösung eines Gitterbestandteils aus dem Gitter vorangeht. Der Platzwechsel im Kristall stellt eine chemische Reaktion dar, bei der gleichartige Atome oder Ionen miteinander reagieren. Für die Platzwechselgeschwindigkeit ergibt sich demnach eine analoge Gleichung wie für die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Diffusionsgeschwindigkeit im Kristall erweist sich als in bestimmter Weise abhängig von der Schmelztemperatur. Vergleicht man Substanzen von nicht allzu verschiedenem Schmelzpunkt, so erkennt man die Bedeutung der kristallchemischen Größen für die Platzwechselgeschwindigkeit. So ist z. B. die Diffusionsgeschwindigkeit von Gold in Blei sehr groß, sie wird kleiner für Metalle, die dem Blei ähnlicher sind, wie z. B. Thallium und Zinn, und ist am kleinsten für die Selbstdiffusion von Blei in Blei. Ferner spielt die Korngröße eine Rolle; die Diffusion von Thorium in Wolfram ist in kleinen Körnern viel größer als in großen. Mechanische Störungen und Verunreinigungen begünstigen den Platzwechsel. Die zweidimensionale Diffusion an Oberflächen stellt einen Fall von Ausbreitungsdiffusion dar, im Gegensatz zu der oben behandelten dreidimensionalen Platzwechseldiffusion. Es gibt jedoch auch Fälle dreidimensionaler Ausbreitungsdiffusionen, z. B. Wasserstoff in Platin, Kohlenstoff in Eisen oder auch Gold in Blei. Einen besonderen Fall des Materietransportes in Legierungen stellt der unter der Wirkung

eines angelegten elektrischen Feldes dar, so wandert unter der Wirkung des elektrischen Stromes Gold in kompaktem Blei zur Anode, in Schmelzen dagegen zur Kathode. —

C. T u b a n d t , Halle: „Elektrizitätsleitung und Diffusion in nichtmetallischen Festkörpern.“

Wie Überführungsmessungen zeigen, ist in vielen festen Elektrolyten die Beweglichkeit einer Ionenart vor der anderen so begünstigt, daß diese Elektrolyte entweder als reine Kationen- oder Anionenleiter (unipolare Leiter) erscheinen. Das ist z. B. der Fall für α -AgI, α -CuI, TiCl₃, TiBr₃, PbCl₂, Glas. Ihre elektrische Leitfähigkeit und die Diffusion folgen demselben einfachen exponentiellen Temperaturgesetz. In bipolaren Leitern sind beide Ionenarten am Stromtransport beteiligt. Zu dieser Gruppe gehören z. B. NaCl, KCl, KBr, KI, PbCl₂, PbI₂, Ag₂S, Ag₂Se. Die Abhängigkeit ihrer Leitfähigkeit von der Temperatur ist durch eine zweigliedrige Gleichung darzustellen, in der jede Ionenart ihren gesonderten Beitrag liefert. In unipolaren Leitern kann durch Erhöhung der Temperatur auch die Beweglichkeit der anderen Ionenart gesteigert werden, so daß sie zu bipolaren Leitern werden. Die elektrische Leitfähigkeit bipolarer Leiter wird durch Verunreinigungen stark beeinflußt. So besitzen die γ -Modifikationen der Cu(I)-Halogenide, wenn sie überschüssiges Halogen enthalten, rein metallische Leitfähigkeit, in reinem Zustand verhalten sie sich dagegen wie echte Elektrolyte. Ähnlich erklärt sich auch die hohe Leitfähigkeit der Verbindungen des Silbers mit Schwefel, Selen und Tellur. Wie die Diffusionsuntersuchungen ergeben, haben α -Ag₂S, α -Ag₂Se und α -Ag₂Te ein ähnlich hohes elektrolytisches Leitvermögen wie die bestleitenden festen Elektrolyte, das jedoch durch eine viel stärkere Elektronenleitfähigkeit überlagert wird, was experimentell bestätigt werden konnte. Auch Störungen des Kristallbaus beeinflussen die elektrische Leitfähigkeit. —

A. v. Hippel, Göttingen: „Elektrizitätsleitung in festen Körpern bei hohen Feldstärken“.

Die Bewegungsgesetze von Ladungsträgern in festen Körpern lassen sich nur dann studieren, wenn man die Zahl der Ladungsträger beliebig verkleinern kann. Das ist nur in schlechten Leitern möglich. Vortr. hat untersucht, warum ein Isoliermaterial durch hohe Spannungen zerstört wird, und fand, daß der elektrische Durchschlag in festen Isolatoren ein Elektronenstoßprozeß ist. Als Versuchsmaterial dienten an Stelle technischer Isolatoren in erster Linie Kristalle mit einfacherem Gitterbau, so daß alle auftretenden Erscheinungen auf die Lage der Atome bezogen werden konnten. Bei diesen Untersuchungen traten ganz neue Erscheinungen auf. Während bisher der mikroskopische Anblick eines elektrischen Durchschlags dem einer durch Schlag zertrümmerten Fensterscheibe ähnelte, traten in diesem Fall ganz charakteristische Durchschlagsbahnen auf. Jede Durchschlagsbahn beginnt im Steinsalz auf der Anodenseite längs der Flächendiagonale, geht jedoch, bevor die Kathode erreicht wird, in die Raumdiagonale über. Aus den Raumdiagonalen spalten sich Oktaederflächen ab und bilden vierseitige Pyramiden. Primär wird in jedem Fall die Flächendiagonale als Richtung kleinster Durchschlagsspannung bevorzugt. Die Bahnen sind nur durch Stoßionisation von Elektronen im Kristall zu erklären, sie zeigen direkt mikroskopisch den Weg, den eine Elektronenlawine genommen hat. — Bei einer bestimmten Feldstärke beginnt die im Kristallgitter bisher reibend gebremste Elektronenbewegung in eine mehr freifallend beschleunigte überzugehen. Dieser kritische Spannungsgradient bezeichnet die Durchbruchsfestigkeit eines Isolators, die exakt meßbar ist. Quantitative Bestimmungen ergaben, daß die tatsächlichen Materialfestigkeiten viel höher sind als die technisch gemessenen. An einzelnen Materialien wurden Feldstärken von 10^7 V/cm erreicht. —

P. Debye und Sack, Leipzig: „Demonstration der Frequenzeffekte in Elektrolytlösungen.“

Daß bei hoher Frequenz die molekulare Leitfähigkeit mit der Konzentration steigt¹⁾, wird durch Versuche mit KCl und MgSO₄ in wasserhaltigem Glycerin demonstriert, wobei als Maß für die Leitfähigkeit die Steighöhe in Capillaren benutzt wurde. Zugleich ist der Einfluß der Wertigkeit erkennbar. Haben bei niedriger Frequenz eine Lösung von KCl und MgSO₄ gleiche

Leitfähigkeit, so hat die MgSO₄-Lösung bei hoher Frequenz eine viel größere Leitfähigkeit als die KCl-Lösung. —

H. Hartley, London: „Leitfähigkeit nichtwässriger Lösungen.“

Vortr. berichtet über Leitfähigkeitsmessungen, die an anorganischen und organischen Salzen in Methanol, Alkohol, Aceton, Nitromethan und Nitrobenzol in einem besonders konstruierten Leitfähigkeitsgefäß ausgeführt worden sind. Diese systematischen Untersuchungen geben einen Überblick über den Gültigkeitsbereich der von Debye, Hückel und Onsager entwickelten Theorie der starken Elektrolyte. Sie zeigen, welchen Einfluß die Größe der Ionen und ihre Beweglichkeit auf die Leitfähigkeit haben. Vor allem aber lassen diese Untersuchungen den Einfluß der chemischen Natur des Lösungsmittels als auch der gelösten Stoffe erkennen. In hydroxyl-freien Lösungsmitteln verlaufen die Leitfähigkeitskurven vollkommen anders als in Wasser und Alkoholen. Das wird dadurch erklärt, daß OH-haltige Lösungsmittel sowohl zu kationischer als auch zu anionischer Bindung fähig sind, während OH-freie Lösungsmittel nur koordinative Bindungen mit Kationen eingehen können. Messungen der Überführungszahlen zeigen, daß bei den Alkalosalzen in allen Lösungsmitteln die Ionenbeweglichkeit von Li zu Cs steigt, während z. B. das Tetraäthylammonium-Ion in Nitromethan viel langsamer, in Wasser etwas langsamer, in Methanol etwas schneller und in Alkohol viel schneller wandert als das Ammonium-Ion. In jedem Lösungsmittel gibt es Elektrolyte, die sich gemäß der Debye-Hückel-Onsagerschen Theorie verhalten. Die Abweichungen sind durch Ionenassoziation zu erklären. Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und Solvatation üben ebenfalls einen Einfluß aus. —

Einzelvorträge.

E. Lange und Th. Hesse, Erlangen: „Experimenteller Nachweis von Überführungswärmen in elektrolytischen Peltier-Wärmen.“ (Vorgetragen von E. Lange.)

Da die Überführungswärme — das ist die Wärmemenge, die nötig ist, um ein Ion von einer Stelle an eine andere zu transportieren — nicht direkt beobachtbar ist, war ihre Existenz bisher nicht einwandfrei bewiesen. Deshalb wurden an der AgCl-Elektrode elektrolytische Peltier-Wärmen neu gemessen, wobei als Fremdelektrolyt Lösungen von LiCl, KCl und HCl in dem Konzentrationsbereich von 0,01 bis 0,1 molar verwendet wurden. Die so ermittelten Peltier-Wärmen zeigen eine erhebliche Abhängigkeit von der Natur des angewandten Elektrolyten. Die Unterschiede, die bei den Peltier-Wärmen bei Anwendung der drei genannten Elektrolyte gefunden wurden, sind nur durch das Auftreten von Überführungswärmen zu erklären. Die Überführungswärmen sind von der Konzentration praktisch unabhängig. —

E. Wilke, Heidelberg: „Die molekulare Leitfähigkeit der Halogenwasserstoffsäuren und der Salpetersäure in hohen Konzentrationen.“

Die Messung ergibt, daß Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure sowie Salpetersäure im ganzen Bereich von etwa 0,1- bis 10-n jeweils bei einer und derselben Konzentration die gleiche molekulare Leitfähigkeit besitzen. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration ist streng linear mit der dritten Wurzel aus der Konzentration. —

J. J. Bikerman, Berlin-Grunewald: „Elektrische Leitfähigkeit capillarer und kolloider Gebilde.“

Die Erkenntnis, daß die Beweglichkeit eines Ions durch alle anderen Ionen der Lösung mitbedingt wird, spielte in der Capillarchemie seit langem eine wichtige Rolle, denn in kolloiden Lösungen ist der Einfluß der interionischen Kräfte auf die Ionenbeweglichkeit viel ausgeprägter als in echten Lösungen. Das wird an den beiden Beispielen der Kataphorese und der Oberflächenleitfähigkeit gezeigt. Es werden die Unterschiede betont, die zwischen der Kataphorese und der Ionenwanderung bestehen. Während man in der Elektrolytentheorie die Ionen als Punktladungen ansieht, muß bei Kolloidionen ihre stoffliche Beschaffenheit berücksichtigt werden, vor allem ihr elektrisches Leitvermögen. Die meisten typischen Sole sind im Sinne der Elektrolytentheorie höchst konzentriert; sie sind ferner gemischte Elektrolytlösungen. Ein wichtiges Kennzeichen der Kolloidionen ist die Leichtigkeit, mit der sie ihre Ladung ändern. —

¹⁾ Vgl. a. diese Ztschr. 45, 523 [1932].

²⁾ Vgl. S. 447 (Referat Debye).

E. Ryschkewitsch, Frankfurt: „Elektrolytische Leitfähigkeit einiger geschmolzener Salzgemische.“

Vortr. berichtet über Messungen der elektrolytischen Leitfähigkeit, die an Salzschrmelzen einiger Alkalichloride und -fluoride, an Calciumchlorid und Natriumcarbonat in verschiedenen binären Gemischen im Physikalisch-chemischen Laboratorium der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt ausgeführt worden sind. Ferner sind noch Messungen an geschmolzenem LiCl, LiF und an technischem Natriumcyanid gemacht worden. Die Meßmethode bestand darin, daß der elektrische Widerstand einer sehr engen und relativ langen Flüssigkeitssäule in einer Quarzcapillaren unter Anwendung der üblichen Wheatstoneschen Meßanordnung bestimmt wurde. Bei den Schmelzen, die Quarz angreifen, wie z. B. fluorhaltigen, wurde der als Leitfähigkeitsgefäß dienende Platiniegel als die eine und ein in die Schmelze tauchendes Platinblech als die andere Elektrode benutzt. Es ergab sich, daß die spezifische Leitfähigkeit der untersuchten Gemische sich nach der einfachen Mischungsregel aus den spezifischen Leitfähigkeiten der Komponenten bei gleicher Temperatur berechnen läßt. Das zeigt, daß sowohl die reinen Salze als auch ihre Gemische in den Schmelzen vollständig dissoziert sind. Der den elektrischen Strom am besten leitende Elektrolyt ist Lithiumfluorid. Es hat bei etwa 900° eine spezifische Leitfähigkeit von etwa 20. —

W. Seith, Freiburg: „Die Abhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit und der Selbstdiffusion in Kristallen von der kristallographischen Richtung.“

Der elektrolytische Stromtransport in festen Kristallen kann entweder nur durch die Kationen oder nur durch die Anionen oder durch beide bewerkstelligt werden. Bei einer früheren Untersuchung der elektrolytischen Leitfähigkeit gepreßter Pastillen von festem Bleijodid zeigte sich, daß bei Temperaturen über 280° beide Ionenarten an der Stromleitung teilnehmen. Beim Pressen der Pastillen richten sich die hexagonalen Bleijodatkristalle meist so, daß die c-Achse mit der Preßrichtung zusammenfällt. Um die Abhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit und des Materietransportes von der kristallographischen Richtung zu untersuchen, wurden nun an gepreßten Würfeln Messungen parallel und senkrecht zur Preßrichtung vorgenommen. Ferner wurden analoge Messungen an Einkristallen gemacht. Es zeigte sich, daß die Leitfähigkeit in der Richtung der Hauptspaltebene größer ist als in der Richtung der c-Achse. Diese Meßergebnisse wurden mit Selbstdiffusionswerten, die am gleichen Material gewonnen waren, verglichen und zum Kristallbau in Beziehung gebracht. In der Richtung der c-Achse wird die Leitung hauptsächlich durch die Bleiionen, senkrecht dazu größtenteils durch die Jodionen bewerkstelligt. Außerdem wurde festgestellt, daß die Diffusionskonstanten des Wismuts, parallel und senkrecht zur Hauptspaltebene gemessen, verschieden sind. —

Carl Wagner, Jena: „Fehlordnungserscheinungen in kristallisierten polaren Verbindungen als Grundlage für Elektronen- und Ioneneleitung.“

In kristallisierten Verbindungen erfolgt die elektrische Leitung teils durch Elektronen (metallische Leitung), teils durch Ionen (elektrolytische Leitung). Vorwiegend durch Elektronen erfolgt die Leitung in den Oxyden. Die elektrische Leitfähigkeit der Oxyde ist in der verschiedensten Weise vom Sauerstoffdruck der umgebenden Atmosphäre abhängig. Bei ZnO und CdO sinkt die Leitfähigkeit mit steigendem Sauerstoffdruck, bei Cu₂O und NiO wächst die Leitfähigkeit mit steigendem Sauerstoffdruck, und bei CuO ist sie praktisch unabhängig vom Sauerstoffdruck. Das wird vom Vortr. folgendermaßen erklärt: ZnO und CdO sind bei kleinen Sauerstoffdrucken teilweise in Sauerstoff und eine feste Phase mit Überschuß an Metall dissoziiert. Die Metallatome sind in Kationen und leitende Elektronen dissoziiert. Mit steigendem Sauerstoffdruck sinkt der Überschuß an Metall, damit die Elektronenkonzentration und somit die Leitfähigkeit. Cu₂O und NiO können dagegen überschüssigen Sauerstoff aufnehmen, dieser entnimmt von einem normalen Gitterion ein Elektron, wobei Elektronendefektstellen entstehen, die durch ihr Bestreben, den Nachbarionen Elektronen zu entreißen, die Leitfähigkeit erhöhen. Im CuO sind freie Elektronen und Elektronendefektstellen in äquivalenter Konzentration anzunehmen. Gleiche Betrachtungen über Fehlordnungen erklären auch die Leitfähigkeit in reinen

ionenleitern. Hier können einzelne Ionen ihre Plätze unter Ausbildung von Leerstellen verlassen und Zwischengitterplätze einnehmen. Auf diese Weise vollzieht sich die reine Ioneneleitung. —

K. Schwarz, Wien: „Materietransport und Stromdurchgang in flüssigen Legierungen.“

Flüssige Legierungen leiten den Strom fast ausschließlich durch Elektronen. Daneben kann aber ein sehr geringer Materietransport durch direkte Bestimmung der Überführungszahl durch Elektrolyse und Analyse im Kathoden- und Anodenraum festgestellt werden. Die Schmelze einer binären Legierung besteht aus den Ionen der beiden Metallkomponenten und den Elektronen. Im elektrischen Feld bewegen sich die beiden Ionenarten relativ gegeneinander, und zwar wandert die Komponente mit der größeren Ladungsdichte zur Kathode. Diese Vorstellungen werden durch Untersuchungen an flüssigen Amalgamen gestützt. Dabei zeigt sich, daß in den Lösungen etwa vorhandenen Verbindungen (z. B. Natriumamalgam) in der Kremannschen Spannungsserie ein eigener Platz zuzuweisen ist. —

W. Herold, Kiel: „Halbacetal- und Hydratbildung der Carbonyl- und Carboxylderivate.“

Untersuchungen des Vortr. ergaben, daß die UltraviolettabSORption der CO-Derivate bei um so längeren Wellen beginnt, je positiver der elektrische Charakter der Substituenten am CO ist, und daß bei gleichem sterischen Einbau der CO-Gruppe der Grad der Halbacetal- bzw. Hydratbildung im allgemeinen ebenfalls parallel diesem positiven Charakter geht. Diese Regel zeigt sich bei Veresterungen, Verseifungen und Farbunterschieden beim Lösen von CO-Derivaten in Äther und Hexan einerseits und in OH-haltigen Lösungsmitteln andererseits weitgehend bestätigt. Ferner ergibt sich, daß alicyclische Ketone mit geringer Zahl der Ring-C-Atome besser reagieren als aliphatische Ketone. Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Grad und die Geschwindigkeit der Bildung eines Halbacetals wird an der Reaktion: Chloral + Äthanol = Chloräthylalkoholat bei 21° untersucht. Es resultiert, daß die Lage des Gleichgewichts unabhängig vom Lösungsmittel ist, daß aber die Geschwindigkeit stark von der Polarität des Lösungsmittels abhängt. Sie ist am größten in einem nicht polaren, schwer polarisierbaren, kleiner in einem nicht polaren aber leicht polarisierbaren und am kleinsten in einem polaren Lösungsmittel. Diese Unterschiede werden durch die Annahme, daß in polaren Lösungsmitteln die Moleküle der Reaktionspartner von einer schützenden Wolke von Lösungsmittelmolekülen umgeben sind, gedeutet. —

G. Herzberg und R. Kölsch, Darmstadt: „Die UltraviolettabSORption der Aminogruppe ($-NH_2$) und anderer Gruppen in einfachen Molekülen im Gaszustand.“

Methylamin, Äthylamin und Propylamin zeigen im Gaszustand eine charakteristische Bandenabsorption zwischen 2500 und 2100 Å, die der von Ammoniak, die bei 2250 Å beginnt, auffallend ähnlich ist. Dimethylamin, Trimethylamin und Diäthylamin zeigen im gleichen Spektralgebiet wie die primären Amine eine Absorption von ähnlicher Intensität, doch sind diese Banden sehr diffus, so daß sie fast ein kontinuierliches Spektrum ergeben. Auch eine Untersuchung von Anilin im Gaszustand ergab außer der bereits bekannten Absorption bei 2800 Å, die dem Benzolkern angehört, eine weitere bei 2340 Å, die das Benzol nicht hat, die also der NH₂-Gruppe zuzuschreiben ist. Sie ist allerdings nahezu kontinuierlich. Außer dem Nachweis der charakteristischen Absorption der NH₂-Gruppe gelang auch der der CH₃-Gruppe. Aceton und Acetaldehyd zeigen im äußersten Ultraviolet sowohl die CO-Absorption als auch die CH₃-Absorption. Ein Versuch beim Formamid, die Absorption der CO-Gruppe und die der NH₂-Gruppe nachzuweisen, gelang nicht. Daraus kann man wohl schließen, daß dem Formamid

nicht die Strukturformel $O=C\begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ H \end{array}$ zukommt, worauf auch schon chemische Erfahrungen gedeutet haben. —

E. Pietsch, Berlin: „Bildung von Metallhydriden durch atomaren Wasserstoff.“ (Unter Mitarbeit von F. Seuferring, W. Roman, H. Lehl.)

In einem S-förmigen Woodschen Entladungsrohr wird atomarer Wasserstoff erzeugt und an der elektrodenfernen Stelle

durch ein weites Glasrohr, das in den Versuchskolben führt, abgenommen. Durch Einwirkung des atomaren Wasserstoffs auf Metalle, die in Form von Folien, Pulver oder Dampf angewandt wurden, gelang es, Hydride zu erhalten, und zwar von Silber, Kupfer, Gold, Beryllium, Gallium, Indium, Tantal, Blei und Thallium. Die Hydride der ersten sieben Elemente sind salzartig, sie geben die für die Ionen dieser Elemente bekannten Reaktionen. Bei den Versuchen mit Metallfolien ist die Einwirkungsmöglichkeit des atomaren Wasserstoffs nur beschränkt, die Folien überziehen sich mit einer dünnen Hydridschicht. An Hydrid wesentlich reichere Produkte wurden bei der Hydrierung von Pulvern erhalten, aber zu vollständiger Hydrierung führt auch diese Methode nicht. Darum ist neuerdings die Methode auf Metaldämpfe erweitert worden, und zwar ist diese Methode bisher besonders beim Indium angewandt worden. Näher untersucht wurden Silberhydrid und Tantalydrid. Für die Bildung des Silberhydrids erwies sich eine Temperatur von 250 bis 350° als am günstigsten. Die erhaltenen Präparate sind an der Luft und im Tageslicht beständige rein weiße Salze. Mit Wasser wird Silberhydrid gebildet und Lackmuspapier gebläut. Die Wasserstoffdissoziationsdrucke des Silber- und Tantalydrids wurden gemessen. Bei Anwendung der Nernstschen Näherungsgleichung ergab sich unter Zugrundelegung der Formel AgH eine Dissoziationswärme von etwa 17 kcal, analog für TaII, etwa 66 kcal. Indiumhydrid ist gelblichgrau auf metallischer Grundlage, in der Dampfphase dargestelltes Indiumhydrid ist grauweiß. Bei der Reaktion von Indiumdampf mit H-Atomen trat bei 120 bis 130° plötzlich ein blaues Leuchten auf, das an der Wand am intensivsten war. Beim Ausschalten der Entladung verschwand das Leuchten, es ist also an die Gegenwart von H-Atomen gebunden. Aus dem Auftreten der blauen Indiumlinie ist zu schließen, daß die Leuchtreaktion in homogener Phase nach dem Schema In + H + H - In (angeregt) + H₂ erfolgt. Die bevorzugte Hydridbildung durch atomaren Wasserstoff scheint also ihre Ursache in der hohen Energie zu haben, die bei der Rekombination der H-Atome frei wird und zur Anregung des Metallatoms verwendet werden kann, wodurch eine Erleichterung für den nächsten Schritt, die Hydridbildung, geschaffen wird. -- Die Hydride von Thallium und Blei sind gasförmig. Wolfram gab unter den angewandten Bedingungen kein Hydrid. -- Zum Nachweis von Indium und Gallium in geringer Konzentration wurde eine besondere Methode ausgearbeitet. Mit alkalischer Chinalizarinlösung gelingt es, 30 γ Indium bzw. 860 γ Gallium pro cm³, bei Zusatz von NH₄-Ionen sogar 0,07 γ In bzw. 0,1 γ Ga eindeutig nachzuweisen. Die Methode gestattet ferner die Ermittlung dieser Ionen auch in Gegenwart hoher Zn- und Al-Konzentrationen, die durch Zusatz von Aminoniamacetat bzw. Aminen in Lösung gehalten werden können. --

G. M. Schwab und H. Frieß, München: „Versuche mit atomarem Chlor.“ (Vorgetragen von G. M. Schwab.)

Die zur Darstellung von atomarem Chlor benutzte Anordnung entspricht im wesentlichen der zur Erzeugung von atomarem Wasserstoff verwendeten. Das Woodsche Entladungsrohr bestand in diesem Fall aus Quarz und wurde durch zwei wassergekühlte Eisenelektroden mit Wechselstrom betrieben. Chlor strömte unter einem Druck von etwa 1 mm durch die Röhre und trat in der Mitte des Rohres aus. Bei der Entladung bildete sich ein blaues Leuchten aus. Die spektroskopische Untersuchung ergab, daß die blauen Linien identisch sind mit den Bogenlinien des Chlors; nebenbei auftretende rote Linien sind noch nicht zu identifizieren. Silber, Platin und Kupfer laufen in dem atomaren Chlor an. Zum Nachweis freier Atome diente ein im Ableitungsrohr verschiebbares Kupfer-Konstantan-Thermoelement, an dem die Rekombinationswärme gemessen wurde. Aus der Abklingung längs des Rohres ergibt sich, daß die Rekombination nur an der Gefäßwand vor sich geht, und zwar führt jeder 12. bis 25. Stoß auf die Wand zur Rekombination. Durch Beimischung von Methan wird die Röhre hinsichtlich ihrer Aktivität bei der Rekombination vergiftet, so daß dann nur bei jedem 75. Stoß Rekombination stattfindet. Zinn vernichtet die Aktivität des Gases vollständig. Mit einem Mikrocalorimeter, dessen Vorderseite durch die Rekombinationswärme und dessen Rückseite zur Eichung elektrisch geheizt werden konnte, wurde die Atomkonzentration bestimmt. Maximal wurde bisher eine Atomkonzentration von

40% erreicht. Wird die Entladung ausgeschaltet, so verschwinden die Atome momentan. Bei den Reaktionen der Chloratome mit Gasen verschwinden die Chloratome in Kettenreaktionen am schnellsten. Die Reaktion mit CO vollzieht sich nach dem Schema CO + Cl → COCl, COCl + Cl → CO + Cl₂. Bei der Einwirkung von Chloratomen auf Chloroform entsteht Hexachloräthan. —

H. Cordes und P. W. Schenk, Frankfurt: „Schwefelmonoxyd.“ (Vorgetragen von P. W. Schenk.)

Schwefelmonoxyd entsteht bei der Einwirkung einer elektrischen Entladung auf Schwefeldioxyd bei kleinen Drucken. Die Ausbeute an SO läßt sich von 10 auf 40% steigern, wenn man dem Schwefeldioxyd Schwefeldampf zusetzt. Schwefelmonoxyd ist bei Zimmertemperatur ein Gas. Es ist in trockenen Gefäßen zwei Tage lang beständig. Bei höherer Temperatur zerfällt es sehr schnell nach der Gleichung 2 SO → S + SO₂. Es hat im Ultravioletten ein Absorptionsspektrum zwischen 2500 und 3100 Å, mit dessen Hilfe es bis zu sehr kleinen Drucken herab nachgewiesen werden kann. Mit Sauerstoff reagiert SO bei Zimmertemperatur nicht, wohl aber unter dem Einfluß eines elektrischen Funkens. Mit Kupfer und Quecksilber findet eine lebhafte Reaktion statt. Da SO nicht mit Gummi reagiert, läßt es sich mit Hilfe einer Fußballblase, die in einem Kolben, mit Luft aufgeblasen, das Quecksilber einer Geißlerschen Luftpumpe vertritt, bis zu Drucken von etwa 40 mm komprimieren. Gegen Wasser ist SO sehr empfindlich. Mit Alkali gibt es Sulfoxylat. — Besonders bemerkenswert ist, daß SO bei der Reaktion zwischen Thionylchlorid und „molekularem“ Silber entsteht. Findet die Reaktion bei 180° statt, so ist SO durch sein Absorptionsspektrum eindeutig nachweisbar. Bei 350° geht die Reaktion bereits mit beträchtlichen Ausbeuten vor sich. Auch bei der Reaktion von Schwefeldampf mit Sauerstoff bei 500° ließ sich SO spektral nachweisen. —

W. Biltz, Hannover, und W. Klemm, Danzig-Langfuhr: „Die Unterteilung der Reihen der Übergangselemente.“ (Vorgetragen von W. Biltz.)

Wie W. Klemm für die seltenen Erden gezeigt hat, liegen relativ beständige Konfigurationen nicht nur dann vor, wenn die charakteristischen Untergruppen gar nicht oder voll mit Elektronen besetzt sind, sondern auch bei Halbbesetzung der Elektronenniveaus. Eine entsprechende Unterteilung läßt sich auch bei den anderen Reihen der Übergangselemente, bei den Reihen Ca → Zn, Sr → Cd, Ba → Hg vornehmen. Der atomphysikalische Effekt ist am stärksten in der Reihe Ca⁺⁺ → Zn⁺⁺ und wirkt sich sowohl physikalisch als auch chemisch und volumenchemisch aus. Der Halbbesetzung entspricht in dieser Reihe Mn⁺⁺ mit 5 Elektronen im M-Niveau. Der Anstieg der Ionisationsspannung wird in dieser Reihe beim Mangan deutlich unterbrochen. Die Kurven der Molekularvolumina der Verbindungen der Elemente fallen von den Verbindungen des Calciums (0 Elektronen im M-Niveau) bis zu denen des Chroms ab, bei denen des Mangans liegt ein Maximum, darauf folgt wieder ein Abfall, bis die Kurven bei den Verbindungen des Nickels bzw. zweiwertigen Kupfers zu denen des Zinks wieder steigen. Da beim zweiwertigen Mangan nach beiden Seiten hin eine Volumenkontraktion stattfindet, spricht man in Analogie zur Lanthanidenkontraktion von der Manganidenkontraktion. Chemisch macht sich die Elektronensymmetrie darin bemerkbar, daß in der genannten Reihe die Verbindungen des Calciums, zweiwertigen Mangans und Zinks den stärksten salzartigen Charakter haben. So sind z. B. CaS, MnS und ZnS hell, während die Sulfide der übrigen Glieder dunkel gefärbt sind. CaS, MnS und ZnS haben salzartigen Charakter, die übrigen mehr metallischen. Auch im Kristallbau der Verbindungen unterscheiden sich diese drei Elemente von den anderen dieser Reihe. Ihr salzartiger Charakter prägt sich auch darin aus, daß z. B. die Sulfide, Selenide und Telluride die Kristallstruktur des NaCl haben, während sonst in dieser Reihe Nickelarsenidstruktur vorherrscht. —

K. Clusius, Göttingen: „Über Umwandlungen in festen Gasen.“

Eine Reihe von Umwandlungen, die besonders kondensierende Gase bei tiefen Temperaturen aufweisen, ist so zu erklären, daß die Gitterpartikeln mit steigender Temperatur immer stärker werdende Oscillationsbewegungen um ihren Schwerpunkt ausführen, die schließlich in eine Rotationsbewegung

umschlagen. Diese Art von Umwandlungen, die meist in einem sehr kleinen Temperaturbereich erfolgen, finden um so leichter statt, je symmetrischer der fragliche Gitterbestandteil und je kleiner der Energieunterschied zwischen Pendelschwingung und freier Drehbarkeit ist. Bei festen Gasen sind diese Bedingungen am besten erfüllt. Zur Auffindung solcher Umwandlungen eignet sich besonders die exakte Messung der spezifischen Wärme. Derartige Messungen sind an Monosilan, Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff ausgeführt worden. Bei SiH_4 wurde am Schmelzpunkt $88,6^\circ$ absolut eine Wärmetonung von $159,9 \text{ cal/Mol}$, beim Umwandlungspunkt $63,4^\circ$ absolut, eine Wärmetonung von $147,6 \text{ cal/Mol}$ gemessen. Bei H_2S wurden zwei Umwandlungspunkte bei $103,6^\circ$ und $126,2^\circ$ absolut, bei denen Wärmetonungen von $362,1$ bzw. $108,7 \text{ cal/Mol}$ auftreten, gefunden. Der Schmelzpunkt von H_2S liegt bei $187,6^\circ$ absolut, die Schmelzwärme beträgt $568,3 \text{ cal/Mol}$. Fester Phosphorwasserstoff hat bei $30,3^\circ$ und bei $88,5^\circ$ absolut Umwandlungspunkte; die Umwandlungswärmen betragen $19,5$ bzw. $114,3 \text{ cal/Mol}$. Von diesen neugefundenen Umwandlungen ist die beim SiH_4 mit Sicherheit eine Rotationsumwandlung. Bemerkenswert ist ferner, daß stark assoziierende Verbindungen, wie Wasser und Ammoniak, im festen Zustand keine Umwandlungen aufweisen. Während in festem HCl eine, in festem HBr und HI mehrere Umwandlungen stattfinden, ist in festem Fluorwasserstoff keine Umwandlung nachgewiesen worden. —

O. Werner, Berlin-Dahlem: „Über die Gasabgabe bearbeiteter Legierungen.“

Zu den bereits bekannten Anwendungsmöglichkeiten radioaktiver Untersuchungsmethoden in der Metallographie, der Materialprüfung mit Hilfe von γ -Strahlen³⁾ und der Methode der Radiographie (radioaktive Elemente werden als Legierungsbestandteil eingebaut und durch Kontaktphotographien der geschliffenen Proben die Verteilung der radioaktiven Substanz in der Legierung besonders an den Korngrenzen sichtbar gemacht), kommt als dritte Methode die Verfolgung der Emanationsabgabe radiumhaltiger Legierungen als Indikator für den Zustand und die Zustandsänderungen der Legierung. Der Einfluß der Kaltverformung auf die Emanationsabgabe radiumhaltiger Ba-Zn-Legierungen wurde untersucht. Dabei ergab sich, daß bei der Temperatur der maximalen Geschwindigkeit der Erholung der Legierung von den Folgen der Verformung auch in der Emanationsabgabe ein Maximum auftritt, infolge einer bei dieser Temperatur erhöhten Beweglichkeit der Gitterbausteine. Man kann also die günstigste Erholungstemperatur aus dem Maximum der Emanationsabgabe ermitteln. Diese Methode besitzt noch weitere Anwendungsmöglichkeiten in der Metallographie, z. B. bei der Untersuchung von Reaktionen im festen Zustand, der Entmischung von Phasen, der Vergütung von Legierungen. —

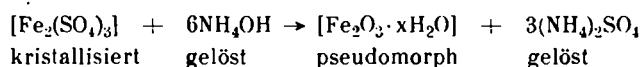
E. Raub, Gmünd: „Der Einfluß von Fremdmetallen auf die potentiometrische Silbertitration.“

Zweck der Untersuchung war, zu prüfen, ob die potentiometrische Silbertitration in der praktischen Silberprobe anwendbar ist, da die zur Zeit üblichen Methoden unständlich und zeitraubend oder in ihrer Verwendungsmöglichkeit beschränkt sind. Die Versuche ergaben, daß Platinmetalle stören, weil sie die Indikatorelektrode angreifen. Das Potential wird zwar nicht merklich verschoben, aber der Potentialsprung erfolgt nicht scharf oder er tritt — namentlich bei langsamer Titration — zu spät ein. Geringe Mengen Pt stören bei schneller Titration nicht. Bei Titration mit CNS' zeigten sich merkwürdige Störungen bei Gegenwart von Cu^{+2} . Die Potentialkurve verläuft zwar bis zum Sprung normal, der Sprung tritt auch noch an der richtigen Stelle auf, aber bei weiterer Zugabe von CNS' wird das Potential wieder edler. Die Ursache hierfür ist die Reaktion des Kupferrhodanids mit der Silberelektrode nach der Gleichung $\text{Ag} + \text{Cu}(\text{CNS})_2 \rightarrow \text{AgCNS} + \text{CuCNS}$. Fe^{+++} beeinflußt die Titration mit Cl^- , Br^- und CNS' ziemlich stark. Die Ursache für die Störung ist die Reaktion des Fe mit der Indikatorelektrode: $\text{Ag} + \text{Fe}^{+++} \rightleftharpoons \text{Fe}^{++} + \text{Ag}^+$. Der Angriff auf die Elektrode kann durch Komplexbildung des Fe^{++} mit Acetat oder durch seine Ausfällung mit NaF verhindert

werden. Die anderen Metalle — außer den genannten wurden noch Pb , Bi , Cd , Sb , Sn , As , Ni , Co , Cr , Mn , Al , Zn , Be , Mg geprüft — rufen, auch wenn sie gegenüber dem Silber stark überwiegen, keine merkliche Störung hervor. —

H. W. Kohlschütter, Freiburg i. Br.: „Anwendung der Wasserstoffperoxydzersetzung bei der Untersuchung kompakt-disperser Stoffe.“

Bei verschiedenartigen präparativen Arbeiten werden immer mehr Fälle bekannt, in denen an sich unbeständige feste Stoffe dadurch stabilisiert sind, daß sie sich im Raum von festen Ausgangsstoffen bildeten. Die Ursachen dieser Effekte sind z. T. in gegenseitigen Beziehungen molekularer, kolloider und mikroskopischer Strukturelemente zu suchen. Für die Aufklärung derselben haben katalytische Versuche wesentliche Bedeutung. Dabei ist es zunächst wichtig, in den einzelnen heterogenen Systemen die Wirkungen äußerer und innerer Phasengrenzen oder größerer und feinerer Strukturelemente zu trennen. Diese Möglichkeit besteht in einem veihältnismäßig hohen Grad bei streng pseudomorphem Eisen(III)-hydroxyd, das nach folgender Reaktion aus wasserfreiem Eisen(III)-sulfat entsteht:



Vortr. benutzt diesen Körper als Modellsubstanz und prüft, welchen Einflüssen die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd an ihr unterliegt. Die Substanz ist dadurch ausgezeichnet, daß sie eine stabile, durch die Darstellungsreaktion definierbare Korngröße von günstiger mikroskopischer Dimension besitzt und gleichzeitig hohe innere Dispersität aufweist; sie ist ein typisches Beispiel für die in der Literatur als „kompakt-dispers“ bezeichneten Stoffe. Die Messung der „Katalyse-Reaktion“ muß im speziellen Fall volumetrisch, unter Beachtung präparativer, analytischer und apparativer Voraussetzungen geschehen. Verfolgt werden die Reproduzierbarkeit der katalytischen Wirkksamkeit eines und desselben Präparates im Zusammenhang mit seinem Wässerungsgleichgewicht in gesättigtem Wasserdampf, die Wirkung der Entwässerung, thermischen Vorbehandlung, spontanen Alterung im Vakuum und unter Wasser, der mechanischen und chemischen Auflockerung. Es zeigt sich, daß das betrachtete pseudomorphe Eisen(III)-hydroxyd Eigenschaften besitzt, die an einem z. B. aus Eisensalzlösungen gefällten Eisen(III)-hydroxyd fehlen und eine Folge besonderer, über molekulare Dimensionen hinausreichender Strukturverhältnisse sind. —

R. Fricke, Greifswald: „Periodische Fällungen in nicht-kolloiden Medien.“ (Nach Versuchen zusammen mit J. Lüke und K. Meyring.)

Läßt man Salpetersäure in mit Bariumnitratlösung beschickte Capillaren eindiffundieren, so erhält man nach einer Anfangsfällung von Bariumnitrat abwechselnd fällungsfreie Intervalle und Bariumnitratkristalle, ein Phänomen, das den bekannten Liesegungschen Ringen in Kolloiden entspricht. Derartige Fällungssysteme wurden unter besonderen Vorsichtsmaßregeln in engen Glasröhrchen hergestellt. Dann wurden die Röhrchen in kleine Stücke zerschnitten und in den einzelnen Stücken Barium und Salpetersäure mikroanalytisch bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß jeweils hinter der letzten Fällung ein an $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ für die dort herrschenden HNO_3 -Konzentrationen übersättigtes Gebiet liegt, welches, von der Fällung aus beginnend, weiter in das Röhrchen hinein ein Maximum durchläuft und schließlich da, wo noch keine HNO_3 hindiffundiert ist, unter den Sättigungswert auf etwa die Anfangskonzentration absinkt. Die Ausbildung dieser ein Maximum durchlaufenden Übersättigungsgebiete und die Verschiebung und Erhöhung der Maxima mit der Zeit ist eine notwendige Folge der zugrunde liegenden ganz normalen Diffusionsprozesse. Die Intervalle zwischen den Fällungen werden mit fortschreitendem Prozeß größer, weil das Auffüllen mit HNO_3 zu der für eine Fällung erforderlichen Übersättigung in jedem neuen Fall nach den Diffusionsgesetzen längere Zeit erfordert, so daß jeweils vor Eintritt der neuen Fällung mehr Ba^{++} aus dem hinter der letzten Fällung gelegenen Stück zu dieser zurückdiffundieren kann, was wieder ein stärkeres Eindiffundieren von HNO_3 notwendig macht. Bereits entstandene Fällungen wachsen solange weiter, als sich die Salpetersäurekonzentration noch erhöht. —

³⁾ Vgl. N. Riehl, diese Ztschr. 45, 500 [1932].

R. S u h r m a n n , Breslau: „Untersuchungen im ultraroten Absorptionsspektrum über die Beeinflussung des Wassers durch H- und OH-Ionen in hochkonzentrierten Säuren und Laugen.“

Bei dem Einfluß von Salzen auf das Absorptionsspektrum des Wassers im Ultrarot ist der Depolymerisationseffekt (beruhend auf der Dissoziation der hochpolymeren Wassermoleküle und die Ausrichtung der einzelnen Wassermoleküle im elektrischen Feld der Ionen) und der Hydratationseffekt zu unterscheiden. Der Depolymerisationseffekt äußert sich in einer wesentlichen Verschärfung der Wasserbanden bei 0,98, 1,20 und 1,96 μ , der Hydratationseffekt in einer geringen Verschiebung der Banden nach längeren Wellen. Eine prinzipiell andere Veränderung erleiden die Wasserbanden unter dem Einfluß von H- und OH-Ionen. 5,50molare und 2,75molare Salzsäurelösungen sowie 2,80molare und 1,40molare Schwefelsäurelösungen verändern das Wasserspektrum vollkommen gleichartig. Die Banden bei 0,98, 1,20 und 1,96 μ werden etwas, die bei 1,45 μ wird stark geschwächt und die Absorption auf der langwelligen Seite der Banden stark erhöht. Diese Erscheinung ist auf die Bindung der Wassermoleküle durch die H-Ionen zurückzuführen. Die Zahl der gebundenen Wassermoleküle in Salzsäure wird zu 1 H_2O pro 1 H-Ion berechnet. Aus den Absorptionskurven des reinen Wassers und denen des Wassers in den Salzsäurelösungen ergeben sich die gleichen Hydroxonium-Absorptionskurven für beide Salzsäurelösungen. Aus dem H_3O^+ -Spektrum ist zu erkennen, daß die H-Ionen nicht fest mit den Wassermolekülen verbunden sind, sondern daß sie sich in einem dauernden Platzwechsel befinden. Für 2,8molare Schwefelsäure berechnen sich 4,4 Mol Hydroxonium pro Liter, für 1,4molare 2,3 Mol Hydroxonium pro Liter. Die Absorptionskurven des Wassers in Kalilauge sind ähnlich denen in Säuren. Die Berechnung ergibt hier etwa 2 Wassermoleküle pro OH⁻-Ion. —

O. Heusler, Marburg: „Gitterstruktur und Ferromagnetismus der Mn-Al-Cu-Legierungen. 2. Teil: Magnetische und elektrische Untersuchungen.“

Fr. Heusler hatte gefunden, daß nicht nur Eisen, Nickel und Kobalt ferromagnetisch sind, sondern daß es auch manganhaltige Legierungen gibt, die einen beträchtlichen Ferromagnetismus aufweisen. Die röntgenographische Untersuchung ferromagnetischer Mn-Al-Cu-Legierungen durch den Vortr. ergab, daß diese Legierungen durch eine ternäre Überstruktur vom Typus Cu₂MnAl ausgezeichnet sind, die bei frisch abgeschreckten Legierungen durch eine gewisse Fehlordnung gestört ist, mit zunehmender Alterung jedoch immer besser geordnet wird. Die magnetische und elektrische Untersuchung ergab nun in Übereinstimmung mit dem röntgenographischen Befund ein Maximum der Magnetisierbarkeit bei der Zusammensetzung Cu₂MnAl. Legierungen dieser Zusammensetzung haben auch den höchsten Curie-Punkt und die höchste elektrische Leitfähigkeit. Als Träger des Ferromagnetismus werden die Manganatome angesehen, während dem Kupfer und dem Aluminium nur die Rolle einer Füllmasse zugeschrieben wird. Diese Auffassung steht mit der Ersetzbarkeit von Cu und Al durch andere Metalle im Einklang, Al kann z. B. durch Sn ersetzt werden. —

P. G ü n t h e r (mit H. Tittel), Berlin: „Die Bildung von Silber in der photographischen Schicht unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen.“ (Vorgetragen von P. G ü n t h e r.)

Die bei der Einwirkung von Röntgenstrahlen der Wellenlänge 0,245—1,54 Å auf die photographische Schicht erzielte Quantenausbeute, d. i. die Zahl der pro eingestrahltes Röntgenlichtquant gebildeten Silberatome, wurde bestimmt. Die Quantenausbeute erwies sich als stark abhängig von der Wellenlänge der eingestrahlten Röntgenstrahlen. Für die chemische Wirkung in der photographischen Schicht ist nur derjenige Bruchteil der Röntgenstrahlenenergie wirksam, der in kinetische Energie sekundärer Elektronen verwandelt wird. Auch von dieser Energie werden aber nur etwa 5—20% zur Lösung der chemischen Bindung, d. h. zur Erzeugung von Silberatomen ausgenutzt. Beim Laue-Film der I. G. müssen zur Abscheidung eines Grammatoms Silber etwa 1200 kcal in die kinetische Energie von Sekundärelektronen verwandelt werden. — Bei den Versuchen mit dem Laue-Film wurde die charakteristische Strahlung verschiedener Antikathoden durch Filterung weitgehend monochromatisiert. Es gelang, in 40—100 Millampere-

stunden eine Silberabscheidung von 2—4 · 10⁻⁵ g zu erhalten, die elektrometrisch titriert wurde. Die Intensität der Röntgenstrahlen wurde ionometrisch bestimmt. —

K. F i s c h b e c k , Tübingen: „Farbaufnahme und Farbgleichgewicht mit Cellophan.“

Cellophan verhält sich färberisch genau wie Kunstseide. Es ist zur Untersuchung der Farbaufnahme viel besser geeignet als Kunstseide, weil man unmittelbar photometrieren kann. Es ergibt sich, daß die Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme von vorgequollenen, glycerinfreien Cellophanfolien nicht durch den Adsorptionsvorgang, sondern durch den Diffusionsvorgang bestimmt wird. Das Farbgleichgewicht kann durch die Langmuirsche Adsorptionsisotherme gut interpretiert werden. Die Farbstoffaufnahme erweist sich als von der Temperatur unabhängig. Die Versuche sind mit substantiven Farbstoffen, wie Siriusblau, Kristallviolett und Fuchsin, ausgeführt worden. Beim Eindringen von 1 Mol Fuchsin aus der Lösung in die Folie werden 5,7 kcal frei.

Physikalische Gesellschaft zu Berlin.

Berlin, 16. Juni 1933.

Vorsitzender: Prof. Dr. M. v. L a u e .

K. Philipp: „Über das positive Elektron“ (nach Arbeiten von Anderson, Blackett und Meitner und Philipp).

Ein positives Elektron ist ein Teilchen, dessen Masse und dessen Größe der Ladung denen des negativen Elektrons gleich sind, dessen Ladung jedoch positiv ist. Solche Teilchen wurden zum erstenmal von C. D. Anderson¹⁾ bei der Untersuchung der Energieverteilung der Höhenstrahlung in der Wilson-Kammer beobachtet. Befindet sich die Kammer in einem starken Magnetfeld, so werden die von der Höhenstrahlung erzeugten geladenen Teilchen derart abgelenkt, daß ihre Bahnen gekrümmt verlaufen. Aus dem Krümmungsradius läßt sich die Energie der Teilchen berechnen. Die Aufnahmen zeigten nun Bahnen, die in einander entgegengesetzter Richtung gekrümmt waren, die also teils von positiv, teils von negativ geladenen Teilchen herrührten. Die negativen Teilchen waren Elektronen. Die spezifische Ionisation durch die positiven Teilchen war annähernd dieselbe wie durch die negativen. Wurde die Wilson-Kammer durch eine 6 mm dicke Bleiplatte in zwei Abschnitte geteilt, so wurden oberhalb und unterhalb der Platte Bahnen eines Teilchens beobachtet, die in derselben Richtung abgelenkt sind, aus deren Krümmungsradius sich jedoch ein Energieunterschied von einem Drittel ergibt. Das läßt sich nur so erklären, daß ein positives Teilchen kleiner Masse beim Durchgang durch die Bleiplatte ein Drittel seiner Energie verliert. Aus der Reichweite, die das Teilchen noch nach dem Durchgang durch die Bleiplatte hat, ergibt sich, daß seine Masse etwa die eines Elektrons sein muß. Anderson schlägt vor, in Analogie zum Neutron das positive Elektron „Positron“ und das negative Elektron „Negatron“ zu nennen. Blackett und Occhialini²⁾ haben diese Versuche nach einer verbesserten Methode wiederholt und ebenfalls positiv und negativ gekrümmte Bahnen gefunden, und damit die Existenz des positiven Elektrons bestätigt. — Meitner und Philipp³⁾ hatten auf ihren Aufnahmen der Neutronenstrahlung des Berylliums auch Bahnen von β -Strahlen beobachtet. Sie haben jetzt ihre Versuche wiederholt und auf die Kammer ein Magnetfeld einwirken lassen. Die Strahlenquelle, Po + Be, befand sich in einer Messinghülle in der Wilson-Kammer. Dabei ergaben sich ebenfalls Ablenkungen von positiven und negativen Teilchen von Elektronenmasse, die von Po allein nicht ausgelöst wurden. Als maximale Energie der Teilchen wurde 4×10^6 V gefunden. Unter den Teilchen, deren Energie größer als 1×10^6 V ist, befanden sich dreimal so viel negative Teilchen wie positive. Zu gleichen Ergebnissen kamen Chadwick, Blackett und Occhialini⁴⁾.

¹⁾ C. D. Anderson, Physical Rev. (2) 41, 405 [1932]; Science 76, 238 [1932].

²⁾ P. M. S. Blackett, G. P. S. Occhialini, Proceed. Roy. Soc., London (A) 139, 699 [1933].

³⁾ L. Meitner, K. Philipp, Naturwiss. 20, 929 [1932]; 21, 286 [1933].

⁴⁾ J. Chadwick, P. M. S. Blackett, G. P. S. Occhialini, Nature 131, 473 [1933].