

Fettgehalte (13—24 %) die einfache Regel: Die Fettprocente sind gleich der um 0,7 verminderten Refraktometerdifferenz. Hat man andere Zahlen für Einwaage und Benzinmenge (Mikromethode), so wird der der abgelesenen Refraktometerdifferenz entsprechende Wert aus Spalte II mit der Benzinmenge in Gramm multipliziert und durch die Einwaage dividiert.

Die Genauigkeit der Ergebnisse der refraktometrischen Fettbestimmungsmethode könnte zunächst durch Schwankungen im Brechungsindex der Sojaöle verschiedener Sorten beeinträchtigt werden. Da wir für sämtliche aus den 23 deutschen Sorten vergleichbar extrahierten Öle  $n_D^{20} = 1,4755 \pm 0,0002$  feststellen konnten, fällt diese Fehlerquelle hier nicht ins Gewicht. Bei den auswärtigen Proben waren die Abweichungen etwas größer, doch selbst die extremen Fälle haben nur Fehler von etwa 0,3 Einheiten der Fettprocente zur Folge.

Da die Genauigkeit der refraktometrischen Fettbestimmungen, erschöpfende Extraktion vorausgesetzt, demnach vor allem von der Schärfe der Refraktometrierung abhängt, diese aber als Differenzmessung sehr genau ausgeführt werden kann, läßt sich bei Parallelbestimmungen leicht die eingangs erwähnte geringe Fehlerstreuung erzielen.

Zur Beurteilung der Übereinstimmung mit den Ergebnissen der gewichtsanalytischen Extraktionsmethode sind die abweichenden Versuchsbedingungen der beiden Be-

stimmungsarten zu berücksichtigen. Da nämlich dort im Gegensatz zum refraktometrischen Verfahren eine Anreicherung von in Benzin schwerlöslichen Extraktstoffen (Lecithin u. a.) erfolgt, sind etwas höhere gewichtsanalytische Fettwerte zu erwarten. Dementsprechend haben wir als Durchschnitt von 35 nach beiden Verfahren durchgeführten Vergleichsbestimmungen einen refraktometrischen Minuswert von etwa 0,4 Einheiten der Fettprocente festgestellt, der aber nur in einem Fall 0,8 % betrug und nie höher war. Diese grundsätzlich unvermeidliche Differenz dürfte für die meisten Zwecke ohne besondere Bedeutung sein.

Wegen seiner einfachen und raschen Ausführbarkeit eignet sich das refraktometrische Verfahren besonders zur Betriebskontrolle in der Ölmühle, auch zur Analyse von extrahiertem Sojaschrot. Die Fettbestimmung in einzelnen Sojabohnen kann zur raschen und genauen Erledigung größerer Versuchsreihen für viele Fragen der Pflanzenzüchtung und Sortenveredlung herangezogen werden.

Über die entsprechende eingehende Behandlung des Fettbestimmungsverfahrens für zahlreiche andere in- und ausländische Ölrüchte wird demnächst zusammenfassend berichtet werden. Der Firma *Carl Zeiss*, Jena, danken wir wieder für die leihweise Überlassung von Meßgeräten.

[A. 48.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

#### 40. Hauptversammlung,

Berlin, 30. Mai bis 2. Juni 1935.

Zusammenfassende Vorträge zum Hauptthema:

#### Bedeutung der physikalisch-chemischen Forschung für die deutsche Volkswirtschaft.

H. G. Grimm, Ludwigshafen: „Die Bedeutung der Chemie für die deutsche Volkswirtschaft<sup>1)</sup>.“

H. Bütefisch, Leuna bei Merseburg: „Die Bedeutung der physikalischen Chemie für die chemische Großindustrie<sup>2)</sup>.“

Als besonderes Beispiel für den Erfolg physikalisch-chemischer Forschung wird gezeigt, wie im Leunawerk unter Verwendung eines einzigen Rohstoffes, der deutschen Kohle, Ammoniak, Alkohole, Benzine und Öle in größtem Maßstabe gewonnen werden. Im einzelnen werden die Gasgewinnungs- und Gasreinigungsprozesse nach den neuesten Verfahren geschildert. Dabei wird u. a. auf die Gewinnung von Schwefel aus Kohle hingewiesen. Von den drei großen Synthesen, der des Ammoniaks, des Methanols und des Benzins, hat die zweite besondere Bedeutung für die Lackindustrie und die Herstellung von Kunststoffen. Die Benzinsynthese kann uns prinzipiell von der Öleinfuhr unabhängig machen. Von den weiterverarbeitenden Verfahren wird u. a. die Blausäuregewinnung durch die Ammoniakverbrennung bei Gegenwart von Methan nach *Andrussow* geschildert. —

W. Köster, Stuttgart: „Die Bedeutung der physikalischen Chemie für die Metallindustrie.“

Die physikalische Chemie hat, wie *Tammann* sagt, ihren Ursprung in der Hütte gehabt, aber erst in den letzten Jahrzehnten fand sie als Wissenschaft wieder Eingang in die Metallindustrie. Die größten Erfolge hatte sie in der elektrochemischen Gewinnung von Metallen, deren Oxyde nicht mit Kohle reduzierbar waren, also vor allem in der Darstellung des Aluminiums, des Magnesiums und neuerdings des Berylliums<sup>3)</sup>.

Ein sehr wertvolles physikalisch-chemisches Verfahren zur Herstellung von reinen hochschmelzenden Metallen ist die thermische Zersetzung von Metallverbindungen, die bei

hoher Temperatur gasförmig sind. Am bekanntesten ist die Darstellung von Reinnickel aus Nickelcarbonyl nach dem *Mond*-Verfahren. Neuerdings werden auch andere Metalle wie Chrom, Vanadin, Titan und Zirkon aus den gasförmigen Verbindungen niedergeschlagen, wobei sich gezeigt hat, daß die ihnen nachgesagte Sprödigkeit keine Eigenschaft des Metalls ist, sondern nur von oxydischen und anderen Beimengungen herrührt, die nach den bisherigen Verfahren nicht zu entfernen waren.

Ein besonderes Arbeitsgebiet der Metallchemiker war das Studium der Umsetzungen im festen Zustand. Durch das Sintern zusammengepreßter Pulver lassen sich ohne Schmelzfluß einheitliche Legierungen herstellen, die wegen der sonst erforderlichen hohen Temperaturen und der damit verbundenen Umsetzungen mit den Werkstoffen überhaupt nicht darstellbar wären. Hierhin gehört die Darstellung des Wolframs, des Molybdäns und des Tantal und die Herstellung der Hartmetalllegierungen (*Vidialstahl*), die durch Sintern von Wolframcarbide oder Titancarbid mit Nickel oder Kobalt oder anderen Metallen gewonnen werden.

Die Aufbaukunde der Metalle hat die Gesetzmäßigkeiten bei der Legierungsbildung dargetan. Sie hat besondere Bedeutung gewonnen durch Klärung des Aushärtungsvorganges, der beim Duralumin zufällig aufgefunden wurde und jetzt bei den meisten Legierungssystemen erzeugt werden kann. Besonders wichtig war dies Verfahren der Aushärtung für die Gewinnung von Stählen mit hoher Koerzitivkraft. Es ist auf diese Weise gelungen, Magnetlegierungen herzustellen, die statt 60 *Oersted* 1000 *Oersted* Koerzitivkraft besitzen und deswegen in sehr vielen Fällen den Elektromagneten ersetzen können, z. B. in den Lautsprechern.

Zum Schluß wird gezeigt, wie die Kunde vom Aufbau der Metalle durch die Röntgenographie gesteigert wurde, die die Gitterstruktur und ihre Verformung durch Bearbeitung zu erkennen gestattete und so das mikroskopische Gefügestudium auf das glücklichste ergänzte. —

J. Eggert, Leipzig: „Die Bedeutung der physikalisch-chemischen Forschung für die deutsche Photoindustrie.“

Die photographische Technik ist zwar in vielen Dingen empirisch entwickelt worden, ihren hohen Stand verdankt sie aber doch der zielbewußten Erforschung photochemischer, physikalischer und chemischer Fragen. Die Vielseitigkeit der in der Photoindustrie auftauchenden Probleme wird an einigen instruktiven Experimenten gezeigt. So läßt sich die photochemische Wirksamkeit des Lichtes der sog. Vakublitz,

<sup>1)</sup> Im Wortlaut erschienen diese Ztschr. 48, 377 [1935].

<sup>2)</sup> Ausführlich abgedruckt Chem. Fabrik 8, 227 [1935].

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu *Grube*, „Bedeutung der physikalischen Chemie für die angewandte Elektrochemie“, diese Ztschr. 48, 387 [1935].

in denen Al-Folie in  $O_2$ -Atmosphäre gezündet wird, an dem Versuch zeigen, daß die Strahlung einer solchen Birne eine zweite zu zünden vermag. Für die Zwecke des Tonfilms und des Fernsehens sind die erforderlichen Belichtungszeiten noch kürzer. Hier zeigen die Versuche eine abnehmende Empfindlichkeit des Films bei kurzzeitiger Belichtung trotz Konstanz des Produktes Intensität  $\times$  Zeit. Das Studium der verschiedenen spektralen Empfindlichkeiten von Auge und photographischer Platte hat zur Herstellung von neuen Dunkelkammerlampen geführt, die bei gleicher Wirkung auf die photographische Schicht eine wesentlich höhere Helligkeit besitzen.

Ferner wird an Hand von Experimenten das Wesen anderer phototechnischer Prozesse gezeigt. So läßt sich die photochemische Gerbung der Gelatine durch Chromsäure und die dadurch veränderte Aufsaugefähigkeit für Farbstoffe in den einzelnen Stufen als Projektionsbild vorführen. Auch die Prinzipien der Farbenphotographie, die bereits zur Entwicklung eines brauchbaren Farbenfilms geführt haben, werden auf diese Weise erläutert. Die mit verschiedenen Farbstoffen behandelten Platten werden nach der Belichtung einem Bleichverfahren unterworfen. Das Bleichmittel greift nur dort an, wo sich reduziertes Silber befindet. Schließlich wird das Wesen der Ultrarotsensibilisierung von photographischen Platten durch Farbstoffe dargelegt, das für die spektroskopische Erforschung des bisher unzugänglichen Gebietes so außerordentlich wichtig geworden ist<sup>4)</sup>.

#### Einzelvorträge über anorganische Technik und Systemuntersuchungen.

M. Bodenstein, Berlin: „Über den Mechanismus der katalytischen Ammoniakverbrennung“<sup>5)</sup>.

Dozent Dr. Ulrich Hofmann, Berlin: „Die Quellung von Bentonit und seine technische Anwendung.“ (Gemeinsam mit Prof. Dr. K. Endell und Dipl.-Ing. W. Bilke<sup>6)</sup>).

Bentonit wurde früher in geringem Maße als Seifenersatz und zu kosmetischen Zwecken verwendet. In den letzten Jahren wird er besonders in den Vereinigten Staaten, wo im Staat Wyoming sehr reine Lager sich finden, in steigendem Maße industriell verwendet, als Zusatz zu unplastischen Stoffen, wie Gießereisand, Speckstein, hochfeuerfeste Stoffe zur Formbarmachung sowie als Stellmittel für Suspensionen, wie Glasuren, Farben, Lacke, Bohrschlamm, Zementbrei, um das Absetzen zu verhindern.

Für diese technische Anwendung ist das hohe Suspensionsvolumen in wässriger Aufschlämmung (Quellung) entscheidend.

Die wesentliche Substanz des Bentonits ist nach Ross und Shannon das Tonmineral Montmorillonit  $H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 + nH_2O$ . Wir fanden durch Röntgenuntersuchung, daß Montmorillonit innerkristallines eindimensionales Quellvermögen besitzt. Dieses Quellvermögen sowie das Röntgenbild zeigen auch im chemischen Charakter abweichende Mineralien, bei denen bei analogem Gitterbau das Al durch Fe oder Mg ersetzt ist. Ein Endprodukt dieser Reihe fanden wir z. B. in einem von der John Manville Corp. synthetisch hergestellten Magnesiumsilicat von etwa der Zusammensetzung  $H_2O \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2 + nH_2O$  („quellfähiger Talk“). Wir fassen alle diese weitgehend verwandten Mineralien zur Montmorillonitgruppe zusammen. Solche Montmorillonittone sind auch in Deutschland weit verbreitet, in manchen feuerfesten Tonen, Tonmergeln, Fullererden, in Tonböden und endlich auch in echten Bentoniten. Diese deutschen Bentonite besitzen aber nicht das große Suspensionsvolumen der Wyoming-Bentonite.

Allen Bentoniten gemeinsam ist ein ungewöhnlich hoher Gehalt an austauschfähig gebundenen Basen (etwa 100 mÄq/100 g Bentonit). Diese Basen bestehen bei den deutschen Bentoniten überwiegend aus Ca-Ionen, bei den amerikanischen daneben zu etwa einem Drittel aus Na-Ionen. Die eingehende Untersuchung des Wassergehaltes und der innerkristallinen

Quellung in Abhängigkeit von Wasserdampfdruck an einem reinen Bentonit, dessen austauschfähige Ionen jeweils vollständig durch Ca-, Na- und H-Ionen ersetzt wurden, ergab, daß die innerkristalline Quellung in erster Linie unabhängig von der Art der austauschfähigen Ionen erfolgt. Die Isotherme zeigt die auch für Graphitoxyd gefundene S-Form, die sich dadurch erklärt, daß die Wassermoleküle bei kleinen Drucken durch die Bindungskräfte der Schichtebenen angelagert werden, und daß sich dieser Langmuir-Volmerschen adsorptiven Bindung bei hohen  $H_2O$ -Drucken eine durch die Anziehung der zwischen den Schichtebenen dicht gelagerter  $H_2O$ -Moleküle aufeinander bewirkte Kondensation überlagert, die die Isotherme wieder ansteigen läßt. Nahe am Sättigungspunkt macht sich dann die Wasseranlagerung an der Kristalloberfläche überwiegend bemerkbar. Diese wird bewirkt durch die Dissoziation und Hydratation der austauschfähigen Ionen und führt schließlich zur sichtbaren interkristallinen Quellung. Dieses Suspensionsvolumen ist dann bei Na-Bentoniten viel größer als bei Ca-Bentoniten infolge des größeren Dissoziationsbestrebens der Na-Ionen.

Gestützt auf diese physikalisch-chemischen Untersuchungen gelang es, aus deutschen Rohstoffen ein dem amerikanischen Bentonit gleichwertiges Produkt herzustellen, das in steigendem Maße in die Industrie Eingang findet.

W. Weyl, Berlin-Dahlem: „Über die Konstitution von Gläsern auf Grund optischer Untersuchungen“<sup>7)</sup>.

Die Einführung von farbigen Ionen in ein Glas und die Untersuchung der spektralen Absorption erlaubt, Schlüsse zu ziehen auf die Glaskonstitution. Neodym- und Praseodymgäser besitzen Absorptionsspektren mit ausgesprochener Feinstruktur. Beim Erhitzen solcher Gläser erleiden ihre Spektren gewisse Veränderungen, z. B. treten neue Banden auf, während vorhandene Banden an Intensität verlieren und verschwinden. Eine eingehende Untersuchung führte zu dem Resultat, daß die Veränderungen mit steigender Temperatur kontinuierlich verlaufen und daß kein „Transformationspunkt“ in Erscheinung tritt.

Die Methode der Farbindikatoren wurde auf das Problem der Borsäureanomalie in Anwendung gebracht. Es ergibt sich folgendes Bild. Bei Einführung von Borsäure in ein Alkalisilicatglas treten Assoziationen ein zwischen der Kieselsäure und der Borsäure. Bei hohen Temperaturen sind diese Assoziationsprodukte weitgehend dissoziiert. Dieser Zustand kann durch Abschrecken unterkühlt werden. In einem solchen abgeschreckten Glase tritt schon bei 350° die Anlagerung beider Komponenten ein, ein Vorgang, der mit einer erheblichen Volumenkontraktion verbunden ist. Auf Grund dieser Vorstellungen deutet der Vortr. die bekannte Tatsache, daß die Eigenschaften von Borsäuregläsern bei höheren Borsäuregehalten eine Umkehr erfahren. Die Betrachtung der Polarisations-eigenschaften der freien Borsäure bei hohen Temperaturen führt zu einer Erklärung des starken Gasgehaltes und der Läuterungsschwierigkeiten von Borosilicaten. Zum Schluß wird gezeigt, daß ein Zusammenhang besteht zwischen der Temperaturwechselbeständigkeit und der Konstitution der Borosilicate. Die hohe Zugfestigkeit abgeschreckter Gläser scheint wesentlicher zu sein, als die absolute Größe des thermischen Ausdehnungskoeffizienten. —

H. zur Strassen, Berlin: „Stabilitätsuntersuchungen an Aluminaten“<sup>8)</sup>.

H. H. Franck, Berlin: „Die Anwendung der Röntgenographie auf einige technisch-chemische Probleme.“ (Nach Versuchen gemeinsam mit M. A. Bredig, H. Földner und G. Hoffmann.)

Die thermodynamische Untersuchung einiger technisch wichtiger Reaktionen, die bei Temperaturen über 1000° verlaufen, führt zu dem Ergebnis, daß sich analytisch nicht feststellbare, aber den Ablauf des Prozesses bestimmende Mischphasen bilden. Die röntgenographische Untersuchung der abgekühlten oder abgeschreckten Schmelze läßt die Zusammensetzung der Zwischen- und Endprodukte erkennen, nachdem die Röntgendiagramme der Einzelbestandteile ermittelt sind. Auch Mischkristalle und Gittereinbauten können

<sup>4)</sup> Vgl. Mecke, diese Ztschr. 48, 320 [1935] und das Referat über den Vortrag Herzberg weiter unten.

<sup>5)</sup> Vgl. diese Ztschr. 48, 327 [1935].

<sup>6)</sup> Vgl. hierzu Hofmann, Endell u. Wilm, „Röntgenographische u. kolloidchemische Untersuchungen über Ton“, diese Ztschr. 47, 539 [1934].

<sup>7)</sup> Vgl. dazu diese Ztschr. 48, 114 [1935].

<sup>8)</sup> Vgl. diese Ztschr. 48, 115 [1935].

auf diesem Wege festgestellt werden. Die Anwendung dieser Methodik auf die technische Calciumcarbidherstellung führt zur Auffindung von drei verschiedenen Kristallmodifikationen, die sich durch Farbe und Reinheitsgrad voneinander unterscheiden. Die Untersuchung der elektrothermischen Phosphatreduktion führt zur Strukturaufklärung der Hydroxylapatite und der anderen Zwischenprodukte, die durch den Austausch von  $P_2O_5$  gegen  $SiO_2$  gebildet werden. Im Anschluß an diese Arbeiten konnte ein neues technisches Phosphataufschlußverfahren ausgebildet werden. Die Methodik ist einer weitgehenden technischen Anwendung fähig, wie an der Untersuchung zahlreicher Rohphosphateargetan wird. —

E. Gruner, Dresden: „Das System Ultramarin—Schwefel“.)“

Obwohl der Schwefel im Ultramarin nicht gittermäßig orientiert zu sein scheint, lassen doch die chemischen Untersuchungen vermuten, daß der Schwefel zum mindesten teilweise fest an das Alkali gebunden ist. Um die Verhältnisse zu klären, wurde das Ultramarin auf zwei verschiedene Arten entschweifelt. Durch wiederholtes Schmelzen mit KCN läßt sich das Ultramarin vollkommen entfärben, wobei in den Schmelzen zunächst Rhodanide und später auch Sulfide nachweisbar sind. Im zweiten Teil des Prozesses wird gleichzeitig Alkali ausgeschmolzen. Die röntgenographischen Untersuchungen zeigen aber, daß das Gitter dabei vollkommen erhalten bleibt. Der thermische Abbau verläuft analog in zwei Stufen. Beim Erhitzen auf Temperaturen über  $600^\circ$  gibt blaues Ultramarin Schwefel ab, dessen Dampfdruck und Menge gemessen wurde. Ähnlich wie beim Hydratabbau der Zeolithe tritt in dieser ersten Stufe keine Änderung der Gitterstruktur auf. Äußerlich erkennt man den Endpunkt dieses Vorganges an der Entfärbung. Diese setzt beim thermischen Abbau nämlich erst dann ein, wenn auch der monosulfidisch gebundene Schwefel entfernt wird. Auch in diesem Falle tritt unter Abgabe von Alkali die Umlagerung in das normale hexagonale Nephelinggitter ein. Das Endprodukt des Abbaus wird bei  $1050^\circ$  erhalten. Aus diesen Ergebnissen wird der Schluß gezogen, daß der im Gitter wandernde Schwefel vom freien Alkali in erster Sphäre gebunden wird. An diese Störungsstellen kann in zweiter Sphäre weiterer Schwefel gebunden werden. Es liegt also eine gewisse Analogie zu den Zeolithen und Permutiten vor. —

W. Krings, Göttingen: „Die Sauerstoffdrucke flüssiger Eisenoxydul-Eisenoxyd-Mischungen.“ (Experimentell mitbearbeitet von H. Schackmann.)

Die Sauerstoffdrucke von flüssigen Metalloxydmischungen werden in einem Temperaturbereich von  $1550$ – $1600^\circ$  in einer Spezialapparatur gemessen. Für das System  $FeO$ – $Fe_2O_3$  ergeben sich Gleichgewichtsdrucke zwischen 5 und 30 mm  $O_2$ . Ein Zusatz von  $CaO$  verschiebt das Verhältnis zugunsten des Oxyds und verkleinert dadurch den  $O_2$ -Druck, während ein Zusatz von  $SiO_2$  die Bildung von  $FeO$  begünstigt. Die Bildungswärmen der Oxyde werden aus den Messungen abgeschätzt. —

K. Clusius, Würzburg (gemeinsam mit E. Bartholomé, Göttingen): „Der Unterschied des Binnendruckes der kondensierten Wasserstoffisotopen.“

Die Molvolumina von  $H_2$  und  $D_2$  sind sowohl im flüssigen als auch im festen Zustand verschieden. Diese Differenz ist auch beim absoluten Nullpunkt vorhanden. Sie sollte nach den bisherigen Anschauungen bei Isotopen nicht auftreten. Um sie genau festzustellen, mußte das Volumen des festen  $D_2$  am Schmelzpunkt ( $T = 18,66^\circ$ ) genau ermittelt werden. Da eine direkte Dichtemessung bei verfestigten Gasen auf Schwierigkeiten stößt, geschah die Bestimmung indirekt mit Hilfe der Clausius-Clapeyronschen Gleichung, indem Schmelzwärme, Flüssigkeitsdichte und Neigung der Schmelzdruckkurve bestimmt wurden. Die Schmelzdruckkurve von  $H_2$  verläuft zunächst flacher als die von  $D_2$ , biegt dann aber um und hat von  $170$  at an aufwärts dieselbe Neigung wie die von  $D_2$ . Der Unterschied der Molvolumina beträgt im festen und im flüssigen Zustand etwa  $3\text{ cm}^3$ . Da in jeder Flüssigkeit die Gleichgewichtsbeziehung: Thermischer Druck + Repulsionsdruck = Kohäsionsdruck + äußerer Druck gilt und da der Binnendruck = Kohäsionsdruck – Repulsionsdruck ist, so läßt

das Ergebnis auf einen kleineren Binnendruck des  $H_2$  schließen. Dieser wird durch die größere Nullpunktsenergie des  $H_2$  hervorgerufen. Der Zusammenhalt der Flüssigkeit ist deswegen beim  $D_2$  größer als beim  $H_2$ . Parallel damit gehen die Unterschiede in Viscosität und Oberflächenspannung.

### Einzelvorträge, hauptsächlich über Kinetik und Photochemie.

H. Sachsse, Göttingen: „Über die H-Atomkonzentration und den Mechanismus des thermischen Zerfalls einiger organischer Moleküle.“ (Nach Versuchen von F. Patat und H. Sachsse.)

Der thermische Zerfall von Aldehyden, der von Hinshelwood untersucht wurde, und der Zerfall von Kohlenwasserstoffen, wie er für die Crackreaktion von Bedeutung ist, wird diskutiert. Es ist möglich, für diese und andere Zersetzungsreaktionen die Radikalkettentheorie von F. Rice und K. F. Herzfeld heranzuziehen. Nach dieser Theorie müssen die Kettenglieder, z. B.  $CH_3$  und H-Atom im stationären Zustand in nachweisbarer Menge vorhanden sein. Der Nachweis der  $CH_3$ -Radikale gelang Rice bei hoher Temperatur und niedrigem Druck nach der Methode von Paneth, indem er das freie Methyl auf Metallspiegel einwirken ließ, wobei die betreffende Alkylverbindung entsteht. Die Temperatur- und Druckverhältnisse sind jedoch wesentlich andere als beim Crackprozeß. Die stationäre H-Atomkonzentration läßt sich nach der Parawasserstoffmethode messen. Sie ist für den Zerfall von Aldehyden, Aceton und Äthan viel kleiner, als die Radikalkettentheorie erwarten läßt. Demnach ist anzunehmen, daß die Radikalkettentheorie die untersuchten Reaktionen nicht völlig zu erklären vermag. Vermutlich ist der vorherrschende Prozeß eine innere Umlagerung der Moleküle, der ein adiabatischer Zerfall in gesättigte Bestandteile folgt. —

F. Patat, Göttingen: „Der photochemische Zerfall von Methyl- und Äthylalkohol.“ (Nach Versuchen von H. Hoch, Wien, und F. Patat, Göttingen.)

Methyl- und Äthylalkohol besitzen zwischen  $2000$  und  $1500\text{ Å}$  ein kontinuierliches Absorptionsspektrum ohne Andeutung von Feinstruktur. Um den primären Zerfallsprozeß, der dieser Absorption zugrunde liegt, zu klären, wird die Zersetzung der Alkohole unter der Einwirkung von kurzwelligem Hg-Licht untersucht. Um Folgeaktionen zu vermeiden, wird mit strömenden Gasen gearbeitet. Die Quantenausbeute beträgt bei beiden Reaktionen 1. Äthylalkohol zerfällt in Wasserstoff und Acetaldehyd, Methylalkohol entsprechend in Wasserstoff und Formaldehyd. Außerdem findet anscheinend durch Einwirkung von kurzwelligerer Strahlung auch ein Zerfall in  $CO$  und  $2H_2$  statt. Es wäre möglich, daß durch die Lichtabsorption das H-Atom von der OH-Gruppe abgespalten wird. Es gelingt jedoch nicht, die H-Atome mit der Parawasserstoffmethode nachzuweisen. Deshalb ist anzunehmen, daß durch die optische Anregung einer Bindung das gesamte Elektronensystem umgelagert wird, und daß anschließend ein Zerfall in gesättigte Moleküle erfolgt. Die verschiedenen Zerfallsprodukte des Formaldehyds lassen sich durch zwei verschiedene Prädissoziationsgebiete erklären, die so stark sind, daß das Kontinuum einen ganz gleichmäßigen Verlauf zeigt. —

H. J. Schumacher und D. Sundhoff, Berlin: „Die photochemische Bildung von Phosgen aus Chloroform, Chlor und Sauerstoff und ihre Hemmung durch Zusätze.“ (Vorgetragen von D. Sundhoff.)

Von Schumacher und Wolff wurde festgestellt, daß die photochemische Bildung von Tetrachlorkohlenstoff aus  $CCl_3H$  und  $Cl_2$  eine Kettenreaktion ist, die über  $Cl$ -Atome und  $CCl_3$ -Radikale läuft. Sauerstoff unterdrückt diese Reaktion, da er mit dem  $CCl_3$ -Radikal reagiert, offenbar unter Bildung eines Peroxydes. Das genaue Schema dieser Reaktion ist nicht bekannt; als Endprodukt entsteht Phosgen. Da in der Praxis dem Chloroform Alkohol zugesetzt wird, um diese Phosgenbildung zu verhüten, wurde die dadurch bewirkte Änderung des Reaktionsverlaufes genauer untersucht. Es ergab sich, daß der zugesetzte Alkohol mit den freien Chloratomen reagiert, und daß seine hemmende Wirkung aufhört, wenn er vorher mit Chlor gemischt und belichtet wurde. Dieselbe hemmende Wirkung auf die Phosgenbildung übt das

<sup>9)</sup> Vgl. dazu E. Gruner, diese Ztschr. 41, 446 [1928].

NH<sub>3</sub> aus, welches aus diesem Grunde dem Tetrachlorkohlenstoff zugesetzt wird, der zum Feuerlöschen verwendet wird. Auch hier handelt es sich offenbar um ein Wegfangen der Cl-Atome, wodurch die Kettenreaktion, die zur Phosgenbildung führt, unterdrückt wird. In beiden Fällen lassen sich die Chlorierungsprodukte wegen der komplizierten Folgereaktionen nicht feststellen. —

H. Reinhold und H. Seidel, Halle a. S.: „Die Kinetik der Bildung von Schwefelsilber aus Silber und Schwefel bzw. Schwefelwasserstoff.“

Die Bildungsgeschwindigkeit des Schwefelsilbers aus Silberdraht und geschmolzenem Schwefel oder aus Schwefelwasserstoff und die des Jodsilbers aus Silber und Joddampf wurde eingehend untersucht. Es zeigt sich, daß die Geschwindigkeit nach der Theorie des Anlaufvorganges von Carl Wagner näherungsweise berechnet werden kann. Der Temperaturkoeffizient des Anlaufvorganges ist etwa gleich dem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit der sich bildenden Metallverbindung. Die Reaktion zwischen Metall und Metalloid erfolgt demnach so, daß das Metall durch die Anlaufschicht zum Metalloid hindiffundiert. Die Geschwindigkeit der Reaktion wird durch diesen Diffusionsvorgang bestimmt. Das Metall diffundiert nicht als Atom, sondern Ion und Elektron wandern getrennt. Nur bei der Reaktion von Ag mit H<sub>2</sub>S und mit gasförmigem S<sub>2</sub> ist der Diffusionsvorgang nicht maßgebend. Hier ist offenbar der Reaktionswiderstand an der Phasengrenzfläche geschwindigkeitsbestimmend. Die Versuche zeigen, daß sich theoretische Gesichtspunkte für die Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen festen Körpern experimentell bestätigen lassen. —

G. Brauer und E. Victor, Berlin: „Das Gleichgewicht und die Kinetik des Bromchlorids.“ (Vorgetragen von G. Brauer.)

Die Bildung des Bromchlorids, dessen Existenz lange bestritten wurde, läßt sich durch die Änderung der Lichtabsorption im gelben Spektralbereich verfolgen. Die Photometrierung erfolgte mit Sperrschichtphotozellen und Verstärkung des Photostroms. Gegenüber den subjektiven Photometern, deren Genauigkeit in der Bestimmung der Lichtabsorption meistens über 5% geht, hat die verwendete Anordnung eine Genauigkeit von 2‰. Sie hat außerdem den Vorteil, daß sich auch sehr rasch verlaufende Reaktionen verfolgen lassen, und daß die Verwendung von Wechsellicht das Arbeiten im beleuchteten Raum ermöglicht, da das auf die Photozellen gelangende Fremdlicht nicht mit verstärkt wird. Bei Zimmertemperatur liegt das Gleichgewicht bei gleichen Ausgangsmengen von Chlor und Brom bei etwa 60% BrCl. Die Berechnung der Wärmetönung nach dem Nernstschen Wärmesatz ergibt einen Wert von 310 ± 30 cal. Die Bildungsgeschwindigkeit des Bromchlorids wird im Dunkeln und im Licht gemessen, die Einstellung des Gleichgewichtes erfolgt bei einem Gesamtdruck von 1/10 at in 20–30 min. Die Dunkelreaktion ist inhomogen, aber weitgehend durch eine bimolekulare Gleichung darstellbar. Der Lichteinfluß ist außerordentlich groß, die Quantenausbeute beträgt etwa 1000. Es ist anzunehmen, daß die Reaktion über die Atome geht und durch einen Kettenmechanismus darstellbar ist. —

H. Ulich, Aachen: „Reaktionskinetische Untersuchungen zur Keton- und Kohlenwasserstoffsynthese nach Friedel-Crafts.“

Der Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Benzoylchlorid und von Propylchlorid auf Benzol mit Aluminiumchlorid und mit Galliumchlorid als Katalysator wird durch volumetrische Messung des gebildeten HCl untersucht. Die Reaktion zwischen Benzoylchlorid und Benzol verläuft unimolekular und führt wie bekannt nur zum Umsatz der dem AlCl<sub>3</sub> äquivalenten Menge Benzoylchlorid. Dagegen wächst die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung mit Propylchlorid nach einer kurzen Induktionsperiode sehr rasch an und durchläuft ein Maximum. Es ist anzunehmen, daß das AlCl<sub>3</sub>, welches in den Lösungsmitteln Benzol und CS<sub>2</sub> zunächst unlöslich ist, im Laufe der Reaktion eine flüssige Phase bildet oder eventuell sogar homogen in Lösung geht, und daß dadurch seine katalytische Wirksamkeit außerordentlich steigt. Das GaCl<sub>3</sub>, welches in CS<sub>2</sub> löslich ist, hat diese hohe katalytische Wirkung von vornherein. Es ist anzunehmen, daß die Reak-

tionen mit Propylchlorid über eine Anlagerungsverbindung des Alkyls an das Metallchlorid führen. Diese Komplexverbindung läßt sich durch Messung des Dipolmomentes nachweisen. Sie besitzt vermutlich eine Pyramidenstruktur. Ihre Bildung scheint für diese Art der Kohlenwasserstoffsynthese notwendig zu sein, denn die umgekehrte Darstellung aus Propan und Chlorbenzol, das aus räumlichen Gründen nicht an das Metallatom angelagert werden kann, ist nicht möglich.

### Fortsetzung der Vorträge zum Hauptthema.

Sonnabend, den 1. Juni.

G. Kränzlein, Höchst a. M.: „Die Bedeutung der physikalisch-chemischen Forschung in der Textilindustrie für die deutsche Volkswirtschaft.“

Während die Bevölkerung Deutschlands in den letzten 85 Jahren fast auf das Doppelte gewachsen ist, ist die Eigenproduktion an Flachs auf fast 1/20 und die Schafhaltung zur Wollproduktion auf fast 1/10 gesunken. Von 825 000 t Textilien, die im Jahre 1933 verbraucht wurden, werden nur 45 000 t in Deutschland erzeugt. Deshalb ist es dringend notwendig, daß die neue Intensivierung der Landwirtschaft auf eine Steigerung der Rohtextilenerzeugung eingestellt wird. In der Textilforschung selbst sind die Bestrebungen vor allem auf die Ersparnis der teuren Wolle gerichtet. Dabei sind chemische Verarbeitungs- und Veredelungsverfahren und die Herstellung von Ersatzstoffen zu unterscheiden. Durch die Einführung von Acyl- oder Aminogruppen in die Woll- und Baumwollfaser gelingt es, sog. Immun- oder Reservegarne zu erhalten, deren Aussehen und Beschaffenheit den durch teure Buntwebe- oder Spinnverfahren hergestellten Garnen gleichkommt. Die Wollwaschverfahren lassen sich durch die Verwendung nichtalkalischer Seifen, der Fettalkoholsulfonate und der Igepone, wesentlich verbessern. Diese in der Waschwirkung den Seifen sehr ähnlichen Substanzen haben den großen Vorteil, daß sie keine unlöslichen Ca-Salze bilden und daß deswegen keine Verluste durch die Härte des Wassers entstehen. Der sich an die Wollwäsche anschließende Carbonisationsprozeß, der die Wolle von vegetabilischen Verunreinigungen befreit, ist in den letzten Jahren durch chemische Methoden so weit verbessert worden, daß die Weichheit der Faser nicht mehr unter dieser Behandlung leidet. An Veredelungsverfahren ist die Weiterentwicklung der Mercerisation der Baumwolle und das Wasserdicht- und Kochfestmachen der Baumwolle und Kunstseide durch Einlagerung wasserabstoßender Mittel zu nennen.

Die Entwicklung des Weltverbrauchs an Textilien zeigt in den letzten 6 Jahren ein leichtes Absinken in Wolle und Baumwolle und einen Anstieg in Kunstseide von 3 auf 7%. Die Viscoseseide spielt mit 86,6% wegen ihrer großen Billigkeit die Hauptrolle. Dann folgt die Acetateide mit 8,6% und die Kupferseide mit 4,3%. Die Nitroseide ist fast ganz vom Markt verschwunden. Durch Zerschneiden des endlosen Kunstseidefadens in 30–200 mm lange Stücke wird die sog. Stapelfaser erhalten, die wie eine Naturfaser versponnen werden kann. Sie trägt je nach dem Kunstseideverfahren die Namen: „Vistra“, „Cuprama“ oder „Acelan“. Die physikalisch-chemische Erforschung der Beschaffenheit der Faser und ihrer Beeinflussung bei der Herstellung durch geeignete Variation der Fällbäder oder der Spinnbedingungen geht von der Beschaffenheit des einzelnen Fadens, vor allem vom mikroskopischen Bild seines Querschnittes aus. Der Glanz der Fasern und des aus ihnen gewebten Stoffes läßt sich durch Änderung des Spinnverfahrens oder durch Zusatz geeigneter Mittel weitgehend variieren. Auch die färberischen Eigenschaften können auf diese Weise wesentlich beeinflußt werden. Hier wird durch umfangreiche Demonstrationen gezeigt, wie die verschiedensten Wirkungen erzielt werden können, wenn die Grundeigenschaften des Fasermaterials geklärt sind.

Eine neuartige Faser auf Cellulosebasis wird gegenwärtig im Versuchsmaßstabe dargestellt. Sie hat wollähnlichen Querschnitt und vor allem wollartige Kräuselung, hohe Naßfestigkeit und gute Lichtbeständigkeit und kann auf den normalen Wollbearbeitungsmaschinen verarbeitet werden. Das Erzeugnis wird vermutlich unter dem Namen „Lanusa“ in den Handel kommen. —

G. Grube, Stuttgart: „Die Bedeutung der physikalischen Chemie für die angewandte Elektrochemie“<sup>10)</sup>. —

Wo. Ostwald, Leipzig: „Kolloidchemische Forschung und chemische Industrie.“

Die Kolloidwissenschaft mit ihren Nachbargebieten, der Grenzsicht-, Film- und Fadenforschung wird in ihren Beziehungen zur physikalischen Chemie und in ihrer Anwendung auf technische Probleme dargestellt. Die sog. Metastrukturen der Materie, die uns in zahllosen Natur- und Kunststoffen begegnen, können durch die Gesetze der „klassischen“ physikalischen Chemie nicht recht erfaßt werden. Die Kolloidforschung ist also eine Wissenschaft besonderer physikalisch-chemischer Zustände. Ihre technische Bedeutung ist nicht nur für die rein chemische Industrie ohne weiteres deutlich, es gibt auch eine Fülle von technischen Produktionen, wie etwa die Textil-, Seifen-, Leder- und Kautschukindustrie, die zum großen Teil unbewußt wertvolle experimentelle Kolloidforschung getrieben haben. Die Anwendung der wissenschaftlichen Methodik wird hier in Zukunft eine steigende Rolle spielen. —

### Einzelvorträge.

F. Tödt, Charlottenburg: „Die Bedeutung der physikalisch-chemischen Forschung für die Zuckerindustrie“<sup>11)</sup>. —

Physikalisch-chemische Gesetzmäßigkeiten müssen bei der Zuckergewinnung sorgfältig beachtet werden. Wenn die Wasserstoffionenkonzentration im Verlauf der Reinigung ein gewisses Maß überschreitet, nimmt die Bildung von Invertzucker ziemlich rasch zu. Um sie zu vermeiden, müssen Temperatur und  $p_H$  laufend kontrolliert werden, zumal da sich die letztere in den verschiedenen Phasen der Verarbeitung stark zu ändern pflegt. Die Ausbeute an Fertigware wird ferner dadurch beeinflusst, daß der Zucker in bestimmten Verhältnissen mit Salzen in Verbindung tritt. Diese Affinität des Zuckers zu anorganischen Salzen in konzentrierten Lösungen hat vermutlich einen ähnlichen Grund wie die Hydratation, d. h. sie hängt mit der hohen Dielektrizitätskonstante des Zuckers zusammen. Die starke Zähigkeit der konzentrierten Zuckerlösungen verlangsamt die Trennungsvorgänge außerordentlich. An physikalisch-chemischen Meßmethoden zur Betriebskontrolle hat in den letzten Jahren vor allem die  $p_H$ -Messung eine größere Rolle gespielt. Sehr wichtig wäre eine laufende, möglichst automatische  $p_H$ -Kontrolle, um der Inversionsgefahr begegnen zu können. Leider sind die bisherigen Versuche daran gescheitert, daß es keine Elektrode gibt, die in der Betriebslösung ohne weiteren Zusatz sichere Werte gibt, zumal da die meisten Elektroden, wie Platin oder Antimon, nach kurzer Zeit durch Fremdstoffe vergiftet werden. Eine wesentlich größere Rolle beginnt dagegen die Leitfähigkeitsmessung zu spielen. Aus den oben angeführten Ursachen ist die Leitfähigkeit um so größer, je geringer die maximal erreichbare Ausbeute an reinem Zucker ist. Auch im Kochprozeß hat sich die Leitfähigkeitsmethode zur Erkennung der Übersättigung eingebürgert, denn ein genaues Einhalten der Übersättigungszonen, die bisher nach recht subjektiven Methoden an der Zähigkeit erkannt wurden, ist in der Praxis von großer Wichtigkeit. Für den Handel mit Zuckerfabrikprodukten ist die Leitfähigkeitsprüfung neuerdings vorgeschrieben. —

O. Kratky, Wien: „Die Vorgänge bei der Deformation gequollener Celluloseester.“ (Nach Versuchen gemeinsam mit G. Saito und V. Bierstein.)<sup>11a)</sup>

Aufnahme der Dehnungs-Doppelbrechungskurven bei der Quellung von Celluloseacetatfilmen in wäßrigen Dioxanlösungen steigender Konzentration ergab, daß bei schwacher Quellung (20–30% Volumenzunahme) der Film ein mehr netzartiges Verhalten zeigt, und demgemäß bei 100% Dehnung bereits Sättigung erreicht ist; bei starker Quellung (etwa 45–55%, entsprechend 40–45% Dioxan) findet dagegen immer weitergehende Annäherung an eine Kurve statt, die unter der Annahme berechnet wurde, daß die Micellen von der Bewegung des Quellungsmittels vollständig mitgenommen werden. Die

Sättigung wird erst bei viel höheren Dehnungen erreicht. Bei noch höheren Dioxankonzentrationen tritt zugleich mit einem sprunghaften Anstieg der Quellung eine wesentliche Änderung des optischen Verhaltens ein. Der Anstieg der Doppelbrechung verläuft bis etwa 280% Dehnung fast linear, dann erfolgt rascher Übergang zur Sättigung. Bei der Diskussion dieses Befundes erscheint die Oberflächenspannung, die bei so stark gequollenen Gebilden von der gleichen Größenordnung wird wie der durch die Dehnung ausgeübte Zug, als wesentlicher Faktor. Im Gebiet kleiner Quellung wurde durch gleichzeitige Messung von Länge, Breite und Dicke festgestellt, daß unter Umständen bei der Dehnung eine Volumenzunahme bis zu 20% erfolgt. Da aus dem Spannungstensor formal immer eine Komponente abgespalten werden kann, die allseitigem Zug entspricht, bietet dieser Effekt eine Handhabe zur direkten Messung des Widerstandes, den die im Quellungsmittel eingebetteten Micellen einer Vergrößerung ihrer Entfernung entgegensetzen. — Bei Filmen von Celluloseamyloxalat und Celluloseecetyloxalat, die im wesentlichen dieselben Ergebnisse liefern, sind infolge der Abschirmung der Nebenvalenzen durch die großen Estergruppen die Kräfte zwischen den Micellen kleiner, und das Gebiet, in dem der theoretische Ansatz für die freischwebenden Micellen gilt, ist breiter. —

F. F. Nord und F. E. M. Lange, Berlin: „Kryolyse, Diffusion und Teilchengröße.“ (Vorgetragen von Lange.)

Die früher bei Untersuchungen über den Mechanismus der Enzymwirkung beschriebene Aggregation bzw. Desaggregation von lyophilen Kolloiden in verschiedenen Konzentrationen unter dem Einfluß des Frostes wurde durch Diffusionsversuche an Natriumoleat, Eialbumin und Polyacrylsäure (als Vertreter verschiedener Gruppen) nach der Methode von Northrop und Anson bestätigt. Damit ist der Beweiskreis im Rahmen der Trägertheorie der Enzymwirkung von Perrin bzw. Mathews und Glenn, soweit sich dies auf den nicht strukturell-chemisch, sondern kolloidchemisch wirkenden Teil des Enzymsystems bezieht, im Sinne einer mit der Veränderlichkeit des Dispersitätsgrades im Zusammenhang stehenden Wirkungsweise geschlossen worden. Die dualistische Erklärung des Mechanismus der Enzymwirkung erfährt durch die Verknüpfung der hiesigen Befunde mit den Beobachtungen von Speh, wonach die dispersen Teilchen der verschiedenen Protoplasma-Substanzen einen sehr verschiedenen  $p_H$  haben können, eine wesentliche Vereinfachung und ermöglicht, die mit der Verschiedenheit der Einlagerung von Enzymen in der Zelle verbundenen komplizierten Annahmen zu vermeiden. —

R. Heiß, Karlsruhe: „Beitrag zur Theorie der Gefrier- und Verflüssigung von Lebensmitteln.“

Die Gefrier- und Verflüssigung von tierischem Plasma ist auf die Volumenveränderung des gefrierenden Wassers, auf den Kristallisationsvorgang und auf den Wasserentzug in den Geweben zurückzuführen. Als Maß für die Veränderungen wird der Saftverlust beim Auftauen gewählt. Verschiedene Versuchsbedingungen ergeben, daß es am günstigsten ist, möglichst rasch und auf möglichst tiefe Temperatur abzukühlen. Bei pflanzlichen Geweben ist meist der Einfluß des Lagerns wichtiger als der des Gefrierens. Die auftretenden Schäden werden in den meisten Fällen durch Gewebestörungen bewirkt. Die nach den bisherigen Resultaten sich ergebenden Richtlinien für zweckmäßige Gefrier- und Lagertemperaturen werden angegeben. —

S. Erk, Berlin: „Über eine Vorrichtung für mikroskopische Arbeiten bei tiefen Temperaturen.“

Die im Vortrag Lange (s. vorstehendes Referat) gezeigten mikroskopischen Aufnahmen von gefrorenen kolloidalen Lösungen wurden mit einer neuen Vorrichtung gewonnen, die es gestattet, Objekte bis zu  $-120^\circ$  im Mikroskop zu beobachten. Um jede Reifbildung auszuschließen, wird das Mikroskop bis über das Objektiv dicht in ein Dewar-Gefäß eingeschlossen. Zwischen Mikroskopoptik und Objektträger wird durch einen metallischen Hohlkörper flüssige Luft eingespritzt, die vollkommen trocken ist und Objekt und Träger abkühlt. Die Menge der eintretenden Luft kann durch einen Druckregler am Vorratsgefäß eingestellt werden. Außerdem ist der Hohlkörper noch mit einer elektrischen Heizwicklung umgeben, welche eine genauere Temperatureinstellung ermöglicht. Die

<sup>10)</sup> Ausführlich abgedruckt diese Ztschr. 48, 387 [1935].

<sup>11)</sup> Vgl. hierzu auch Spengler, „Die moderne Saftreinigung“, diese Ztschr. 48, 369 [1935].

<sup>11a)</sup> Vgl. diese Ztschr. 47, 720 [1934].



Beleuchtung erfolgt durch einen Sichtstreifen des Dewar-Gefäßes. Mit der Vorrichtung konnten z. B. Aufnahmen von Alkohol-Wasserkristallen bei  $-100^\circ$  hergestellt werden.

### Einzelvorträge, hauptsächlich über Molekülbau und anorganische Chemie.

E. Bartholomé und H. Sachsse, Göttingen: „Über die Bedeutung des Isotopieeffektes für die Schwingungsanalyse einfacher organischer Moleküle.“ (Vorgetragen von E. Bartholomé.)

Bei mehratomigen Molekülen läßt sich aus dem Schwingungsspektrum keine eindeutige Berechnung der Kraftkonstanten des Moleküls mehr vornehmen, da die Zahl der Unbekannten größer ist als die Zahl der zur Verfügung stehenden Gleichungen. Wenn man jetzt bei einfachen organischen Molekülen das H-Atom durch ein D-Atom ersetzt, so werden die geometrischen und dynamischen Verhältnisse nicht oder nur sehr wenig geändert. Dagegen ändert sich infolge der Massenveränderung die kinetische Energie der Schwingungen, also die Frequenzen. Man kann auf diese Weise erkennen, an welchen Schwingungen das H-Atom beteiligt ist und welchen energetischen Anteil es an diesen Schwingungen hat. Die Berechnung der Kraftkonstanten ist möglich, wenn man die Anharmonizität der Schwingung vernachlässigt. Nach diesen Gesichtspunkten wurde das Ultrarotspektrum der Moleküle  $C_2H_5D$ ,  $C_2H_4D_2$  und  $CH_3OD$  zwischen 3 und  $15\ \mu$  untersucht. Es stellt sich heraus, daß am O-Atom ein Valenzwinkel existiert und daß die OH- bzw. OD-Gruppe drehbar ist. Aus der Aufspaltung der betreffenden Frequenz läßt sich schließen, daß keine völlig freie Drehbarkeit vorliegt, sondern daß in Analogie zum Dichloräthan bei tiefen Temperaturen zwei Modifikationen existieren müssen, die durch einen hier allerdings vermutlich sehr kleinen Potentialberg voneinander getrennt sind. Die übrigen Frequenzen des Moleküls werden durch die Substitution des D nicht sehr beeinflusst. Das bedeutet, daß sich die OD- und also auch die OH-Gruppe wie ein einzelnes Atom, also etwa dem Cl-Atom analog, benimmt. Die weitere Materialsammlung wird genaueren Aufschluß über die Kraftverhältnisse derartiger Moleküle liefern. —

G. Herzberg, Darmstadt, F. Patat, Göttingen, und H. Verleger, Darmstadt: „Über die geometrische Struktur des  $N_3H$ -Moleküls.“ (Vorgetragen von G. Herzberg.)

Das Rotationsschwingungsspektrum mehratomiger Moleküle, das zum Teil der Ultrarotphotographie zugänglich ist<sup>12)</sup>, ist meist recht kompliziert und nur dann analysierbar, wenn das Molekül gestreckt ist, da sich dadurch die Rotationsstruktur wesentlich vereinfacht. Entsprechend den im vorigen Referat entwickelten Regeln läßt sich durch Substitution von D- an Stelle von H-Atomen die Schwingung eindeutig zuordnen und die Struktur des Moleküls aufklären. So gelang es z. B., die Kernabstände im Acetylen auf Grund der Messungen am  $C_2HD$  auf  $2\%$  genau zu ermitteln. Um die Konstitution des  $N_3H$ -Moleküls zu klären, wurde das zwischen 8000 und  $10000\ \text{\AA}$  gelegene Absorptionsspektrum untersucht. Aus der Feinstruktur ergibt sich eindeutig, daß die drei N-Atome auf einer Geraden liegen. Das Vorhandensein zweier Trägheitsmomente, die eine doppelte Rotationsstruktur hervorrufen, deutet auf einen symmetrischen Kreisel als Molekülmodell. Es ist demnach anzunehmen, daß das H-Atom in einem Winkel an die N-Atome gesetzt ist. Ob es am mittleren oder am endständigen N-Atom sitzt, läßt sich nicht ohne weiteres sagen. Da es aber nach dem Spektrum sehr wahrscheinlich ist, daß auch Moleküle existieren, die eine vollkommen lineare Struktur besitzen, so liegen im Gaszustand offenbar mehrere Modifikationen gleichzeitig vor. —

G. Hettner, R. Pohlman und H. J. Schumacher, Berlin: „Die Struktur des Ozonmoleküls und seine Banden im Ultrarot.“ (Vorgetragen von R. Pohlman.)

Im Anschluß an die zitierte Arbeit über die Struktur des Ozonmoleküls werden entsprechende Messungen am Fluoroxyd  $F_2O$  mitgeteilt. Auch hier folgt aus der Bandenstruktur im Ultraroten als wahrscheinlichstes Molekülmodell eine gewinkelte Struktur. Der Valenzwinkel am O-Atom ist ähnlich dem im Wassermolekül und beträgt etwa  $100^\circ$ . —

E. Tiede, Berlin: „Chemische Reaktionen mit aktivem Stickstoff.“

Der durch elektrische Entladung hergestellte atomare Stickstoff reagiert mit kaltem metallischem Quecksilber unter Bildung von Quecksilbernitrid, welches durch kochendes Wasser oder durch Alkali unter  $NH_3$ -Bildung zersetzt wird. Die Zusammensetzung der Verbindung läßt sich quantitativ ermitteln, nachdem das im aktiven Stickstoff enthaltene Ozon, das aus dem im Stickstoff enthaltenen Sauerstoff gebildet wird, durch Vorschalten eines Natronkalkrohres zerstört wurde. Die Analyse ergibt Mercurinitrid, das sich aber nicht völlig vom metallischen Hg trennen läßt. Im Gegensatz zu dem bekannten Mercurinitrid, welches sehr explosiv ist, zersetzt sich das Mercurinitrid bei  $100^\circ$  in Hg und  $N_2$  in ruhiger Reaktion. Analoge Versuche werden mit geschmolzenem Gallium über  $30^\circ$  durchgeführt. Auch hier tritt Nitridbildung ein. Die quantitative Zusammensetzung der entstehenden Verbindung konnte noch nicht ermittelt werden. Die Reaktionen mit Alkaliamalgamen führen ebenfalls zur Mercurinitridbildung; daneben tritt bei hohen Alkalikonzentrationen auch Alkaliazidbildung auf. —

E. Doehlemann und E. Lange, Erlangen: „Verdünnungs- und Verdampfungswärmen von  $D_2O$ - $H_2O$ -Mischungen (Vorgetragen von E. Lange)<sup>14)</sup>“

Es läßt sich zeigen, daß der beim Mischen von  $D_2O$  und  $H_2O$  auftretende calorische Effekt von 32 cal der Reaktion  $H_2O + D_2O = 2\ HDO$  zuzuschreiben ist. Für die Reaktion im Gaszustand lassen sich noch keine sicheren Angaben machen. —

E. Storfer, Wien: „Graphit und Diamant als Adsorbens und Katalysator.“<sup>15)</sup>

Die Adsorptionsisothermen von aktivierter Kohle (Graphit) und von gereinigtem Diamantpulver werden mit verschiedenen Gasen bei  $428^\circ$  und bei  $479^\circ$  aufgenommen, um die aktive Oberfläche festzustellen. Die Wärmetönung beträgt etwa 10 kcal. Es stellt sich heraus, daß n-Hexan, Cyclohexan, Benzol, Wasserstoff und Stickstoff in verschiedener Weise adsorbiert werden. Es ist anzunehmen, daß im Graphit die Zwischenräume in den einzelnen Schichten in verschiedener Weise für die Gasaufnahme wirksam sind. Diese Zwischenräume zwischen den einzelnen Schichten können durch geeignete Aktivierung freigelegt werden, wodurch die wirksame Oberfläche um ein vielfaches vergrößert wird. Auch in der Zerfallskatalyse benehmen sich Graphit und Diamant verschieden. An Kohle zerfallen die hydrierten Benzole in Benzol und Wasserstoff, während diese Reaktion an Diamantpulver ausbleibt. —

G. F. Hüttig, Prag: „Die aktiven Zustände, die während der chemischen Vereinigung zweier Metalloxyde durchlaufen werden.“

Die Untersuchungen<sup>16)</sup> über die Zwischenzustände, die bei der Reaktion von Oxydgemischen der endgültigen Spinellbildung vorangehen, werden auf eine ganze Reihe von weiteren Oxydmischungen ausgedehnt. So werden Systeme mit  $BeO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ ,  $CdO$ ,  $CuO$ ,  $PbO$  in Mischung mit den bisher hauptsächlich untersuchten Oxyden  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  und  $Cr_2O_3$  und in gegenseitiger Mischung untersucht. Die Methoden sind dieselben wie in den früheren Untersuchungen: Röntgenogramm, magnetische Suszeptibilität, katalytische Wirksamkeit, Schüttgewicht, Farbveränderung, Dichtebestimmung, Fluoreszenzvermögen, sorptive und plastische Eigenschaften und schließlich Kohlendioxydabgabe, sofern Carbonate an der Reaktion beteiligt sind. Die Reaktionen werden nach Typen geordnet. Die Bedeutung der aktiven Zwischenstufen für die keramischen Prozesse und für die Herstellung von Mischkatalysatoren wird eingehend diskutiert. —

P. Günther, Berlin: „Die Bildungswärme der Stickstoffwasserstoffsäure.“ (Gemeinsam mit R. Meyer.)

Da die bisherigen Aussagen über die Bildungswärme von  $N_3H$  infolge der verwendeten indirekten Methoden reichlich unsicher waren, wurde eine direkte Messung der Wärmetönung

<sup>12)</sup> Vgl. Mecke, diese Ztschr. 48, 320 [1935].

<sup>13)</sup> Vgl. Z. Physik 91, 372 [1934].

<sup>14)</sup> Vgl. Naturwiss. 22, 526 [1934].

<sup>15)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 198 [1935].

<sup>16)</sup> Vgl. diese Ztschr. 47, 407 [1934].

des explosiven Zerfalls der gasförmigen Säure bei vermindertem Druck vorgenommen. Vorversuche zeigten nämlich, daß bei dieser Art der Zersetzung nur Stickstoff und Wasserstoff auftreten.  $N_3H$  wurde aus gereinigtem Natriumazid mit Stearinsäure entwickelt, durch Destillieren gereinigt und im gasförmigen Zustand aufbewahrt. Die Zersetzung bei vermindertem Druck erfolgte in einem hochempfindlichen Calorimeter, wie es von Günther und Wekua<sup>17)</sup> angegeben ist. Die Vollständigkeit des Umsatzes wurde manometrisch kontrolliert. Die Eichung geschah elektrisch. Der calorische Effekt betrug bei 60 mm  $N_3H$  im 60 cm<sup>3</sup> großen Reaktionsgefäß etwa 15 cal. Die Bildungswärme der gasförmigen Säure aus den Elementen bei konstantem Volumen wurde zu  $70,9 \pm 0,5$  kcal/Mol ermittelt. —

### Einzelvorträge, hauptsächlich über Elektrochemie.

O. Werner, Stuttgart: „Über den Zusammenhang des Emaniervermögens radiumhaltiger Metalle mit charakteristischen Eigenschaften dieser Metalle.“

Die vom Verf. angegebene Methode zur Aktivierung beliebiger Metalle und Legierungen mit Radium, Thorium X, Radiothor und ähnlichen radioaktiven Elementen wird weiterentwickelt<sup>18)</sup>. Das Einbringen des radioaktiven Elementes in das Trägermetall geschieht durch Aufstreichen einer Lösung eines entsprechenden radioaktiven Salzes; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wird das Salz im Wasserstoffstrom bei Temperaturen zwischen 750° und 1000° reduziert. Das entstehende Element verteilt sich homogen in dem Grundmetall, ohne daß dieses unbedingt bis zum Schmelzpunkt erhitzt zu werden braucht. Der Vortr. nimmt an, daß bei den hohen Temperaturen atomarer Wasserstoff am Metall adsorbiert ist und daß aus diesem Grunde die etwas ungewöhnliche Reduktion eines Erdalkalisalzes möglich ist. Das Emaniervermögen der Metallproben, d. h. also die Durchlässigkeit des Metallgitters für die Emanationsatome, wird durch Fortführung derselben im Gasstrom und durch anschließende elektrometrische Messung festgestellt. Es ergeben sich Zusammenhänge zwischen dem Temperaturkoeffizienten der Emanationsabgabe der Metalle und der Grenzfrequenz der Gitteratome, die durch die Gleichung  $\Theta = \frac{h \nu_g}{k}$  mit der charakteristischen Temperatur verknüpft ist. Die Rückschlüsse, die man aus dem Emaniervermögen der Metalle auf ihre innere Energie machen kann, beziehen sich vor allem auf diejenigen Atome, die sich in den höheren Quantenzuständen befinden. Sie ergeben deshalb u. U. höhere Werte für die innere Energie als die Messungen spezif. Wärme, die eine Summierung über alle Energiezustände darstellt. So zeigt sich nach der Emaniermethode, daß die charakteristische Temperatur des Goldes nach dem Walzen von 180° auf 90° abgenommen hat, was einer Änderung der inneren Energie um 15% entspricht, während sich die spez. Wärme nur um 1–2% ändert. Die auf diese Weise ermöglichte genauere Bestimmung der charakteristischen Temperatur  $\Theta$  läßt fremde Einschlüsse im Gitter mit großer Schärfe erkennen, wie am Beispiel von wasserstoff- bzw. phosphorhaltigem Cu dargetan wurde. Die Temperatur, bei der die Rekristallisation einsetzt, hängt ebenfalls mit der Änderung der inneren Energie zusammen; die Methode kann also auch auf diese Weise geprüft werden. —

W. Seith, Stuttgart: „Elektrische Überführung von Kohlenstoff im festen Stahl.“

Die elektrische Überführung von Fremdatomen im festen Metall wurde vom Vortr. am System Eisen—Kohlenstoff untersucht. Zu diesem Zwecke wurde ein Stahldraht, in dem kohlenstoffreiche und kohlenstoffarme Abschnitte abwechseln, durch Widerstandsheizung auf 1070° gebracht. Die Wanderung des Kohlenstoffs läßt sich durch Ätzenschliff-Proben sichtbar machen. Wird zur Heizung Wechselstrom verwendet, so wandert der Kohlenstoff gleichmäßig nach beiden Seiten aus den kohlenstoffreichen in die kohlenstoffarmen Zonen. Bei Heizung mit Gleichstrom zeigt sich dagegen eindeutig, daß eine überwiegende

Verschiebung des Kohlenstoffs zur Kathode hin stattgefunden hat. Die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffgehalts in den einzelnen Drahtabschnitten erfolgt durch Leitfähigkeitsmessungen. Die Verschiebung durch die elektrische Überführung ist etwa dreimal so groß wie die durch Diffusion. Sie beträgt  $2,2 \cdot 10^{-5}$  cm/sec. Die Ladung des Ions läßt sich aus den bisherigen Ergebnissen nicht ermitteln.

In der anschließenden Aussprache berichtet Prof. Schottky, Berlin-Siemensstadt, daß entsprechende Versuche zur vollständigen Entkohlung von kohlenstoffarmem Eisen nicht zum Erfolg geführt haben. —

F. Müller und W. Dürichen, Dresden: „Bedeutung und Methodik elektrostatischer EMK-Messungen mit Hilfe von Elektronenröhren.“ (Vorgetragen von F. Müller.)

Die vom Vortr. an anderer Stelle gegebenen Ausführungen<sup>19)</sup> zur EMK-Messung solcher galvanischen Elemente, die einen extrem hohen inneren Widerstand besitzen, mit Hilfe von Elektronenröhren, werden durch neuere Versuche ergänzt. Es gelangten verschiedene sog. Spezial-Elektrometerrohre zur Untersuchung, die sich durch besonders gute Gitterisolation auszeichnen. Die beste Spezialröhre (F. P. 54 von General Electric Comp.) hat einen Gitterstrom von  $10^{-18}$  A. Einzelne Anordnungen unter Verwendung solcher Röhren werden gezeigt. —

E. Hertel, Bonn: „Vorgänge an der Anode bei der Elektrolyse von Pikraten in nichtwäßrigen Lösungsmitteln.“

Bei der Elektrolyse von Pikraten in Methylalkohol und anderen nichtwäßrigen Lösungsmitteln lassen sich zwei Anodenpotentiale unterscheiden, von denen das zweite zu seiner Einstellung eine gewisse, von der Stromdichte abhängige Zeit erfordert. Die Elektrolyse unter Anwendung dieses zweiten Potentials, das etwa 1 V höher liegt als die zur Zersetzung erforderliche Minimalspannung, welche bei sehr kleiner Stromdichte aufrechterhalten werden kann, führt in Methylalkohol neben harzigen Produkten zur Bildung von Formaldehyd, Blausäure, Salpetersäure und Pikrinsäure, während bei Anwendung des ersten Potentials lediglich Pikrinsäure entsteht. Bei Unterbrechung der Elektrolyse tritt eine zeitlich langsam abklingende Polarisationsspannung in Erscheinung. —

P. Wulff, W. Kordatzki und W. Ehrenberg: „Die Antimonelektrode zur  $p_H$ -Messung.“ (Vorgetragen von P. Wulff.)

Nachdem auf die in der zitierten<sup>20)</sup> Arbeit angegebenen Schwierigkeiten bei Messungen mit der Sb-Elektrode hingewiesen ist, legt Vortr. dar, daß es möglich ist, mit der Sb-Elektrode einwandfreie und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wenn man den auf der Elektrode sich bildenden Überzug durch eine Art Rührvorrichtung, die die Elektrode streift, dauernd entfernt. —

E. Lange und K. Nagel, Erlangen: „Über die elektrochemischen Stoff-Energie-Strom-Beziehungen in der galvanischen Kette.“ (Vorgetragen von K. Nagel.)

Im Anschluß an die von den Verfassern gegebene Darstellung über die galvanischen Ketten im Gleichgewicht<sup>21)</sup> wird der Versuch gemacht, die allgemeinen Beziehungen bei Stromfluß in der galvanischen Kette herauszuarbeiten, also die Gewinnung von elektrischer aus chemischer Energie thermodynamisch einheitlich darzustellen. Der Unterschied zwischen reversibler und irreversibler Führung des Umsatzes, also zwischen idealem und realem galvanischem Element wird durch den irreversiblen Wärmeverlust  $\Delta Q$  gekennzeichnet. So ergibt sich der Unterschied zwischen Nutzkapazität  $N_k$  und Gesamtkapazität  $G_k$ . Die Anwesenheit mehrerer Ionenarten mit verschiedenen Werten der thermodynamischen Potentiale führt zur Unterscheidung potentialbestimmender und nichtpotentialbestimmender Ionen. Daraus folgt ferner, daß das Faradaysche Gesetz für den Umsatz in verschiedener Weise gültig ist. Schließlich werden die Abweichungsmöglichkeiten der realen Kette von dem idealen elektrochemischen System diskutiert. —

<sup>19)</sup> Fr. Müller, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38**, 418 [1932].

<sup>20)</sup> Vgl. Chem. Fabrik **8**, 254 [1935].

<sup>21)</sup> Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XII, 2. Elektrochemie II, Artikel: Allgemeine Thermodynamik der Phasengrenzpotentiale.

<sup>17)</sup> Z. physik. Chem. Abt. A. **154**, 193 [1931].

<sup>18)</sup> Vgl. O. Werner, diese Ztschr. **47**, 588 [1934].