

Die Isolierung der jeweils vorliegenden Dioxydiphenylmethan-Anteile kann schließlich auch noch in der Weise erfolgen, daß man das Harzprodukt zusammen mit Magnesiumoxyd oder Calciumoxyd und Wasser kugelt. Das Verfahren ist allerdings ziemlich langwierig, weshalb man es im praktischen Fall kaum zur Anwendung bringen wird. Es ist aber bemerkenswert, daß auch diese Variante am Ergebnis selbst nichts ändert, d. h., daß bei sauer kondensierten Harzen das p,p'-Dioxy-diphenylmethan und bei basisch bereiteten Harzen das o,p-Dioxy-diphenylmethan erhalten wird.

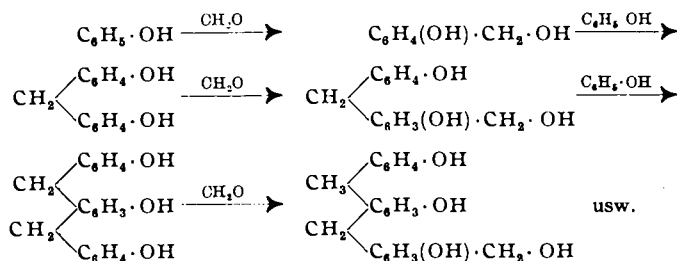
Wichtiger ist dagegen die Feststellung, daß ein sauer kondensiertes Phenolformaldehydharz auch nach Verschmelzen mit Hexamethylentetramin sowohl bei der Destillation im Vakuum als auch bei den Extraktionsverfahren mit Lauge oder Magnesiumoxyd nur p,p'-Dioxy-diphenylmethan ergibt.

Diese Versuche bilden nur einen kleinen Ausschnitt aus den gesamten Versuchsunterlagen; sie zeigen, daß man je nach den Umständen die Bedingungen entsprechend verändern kann, ohne das Endergebnis zu beeinflussen. Das ist deshalb wichtig, weil man je nach der Art des Untersuchungsobjektes in verschiedenartiger Weise arbeiten muß. So kann man eine unmittelbare Vakuumdestillation nur anwenden, wenn das Harz als solches vorliegt und wenn es entweder typische Novolaknatur aufweist oder sich wenigstens nur langsam in der Hitze umwandelt. Typische Resole dagegen können nicht destilliert werden, sondern sind der Laugenextraktion zu unterwerfen. Dieses Verfahren ist auch dann das geeignete, wenn das zu prüfende Harz als Bestandteil, z. B. einer Preßmischung, vorliegt. Es hat sich gezeigt, daß die in solchen Produkten üblichen Füllstoffe und Farbstoffe die Laugenextraktion in keiner Weise stören und insbes. auch keine Anteile von Dioxydiphenylmethan-Produkten zurückhalten.

Nachdem somit feststeht, daß es auf die angegebene Weise tatsächlich leicht und sicher möglich ist, zwischen sauer bzw. basisch kondensiertem Phenolformaldehydharz zu unterscheiden, wäre noch kurz zu erörtern, worauf das alleinige Auftreten entweder der p,p'-Verbindung oder aber des o,p-Produktes zurückzuführen sein mag. An sich ist dieser Umstand in jedem Fall auffällig. So war ja schon oben darauf hingewiesen, daß man bei saurer Kondensation die Bedingungen leicht so einrichten kann, daß beide Isomere nebeneinander gebildet werden. Es sollte das aber auch bei basischer Kondensation eintreten, indem hier die Bildung von Dioxydiphenylmethan offenbar durch Umsetzung primär entstandenen Oxybenzylalkohols mit

Phenol erfolgt ist. Nach O. Manasse<sup>5)</sup> liefert die basische Kondensation von Phenol und Formaldehyd aber sowohl o- als auch p-Oxybenzylalkohol, von denen, wie besondere Versuche gezeigt haben, der erstere mit Phenol ausschließlich p,p-Dioxy-diphenylmethan entstehen läßt, während der letztere nur p,p'-Verbindung ergibt. Das würde also an sich auch für basisch kondensierte Phenolformaldehydharze Auftreten beider Dioxydiphenylmethane nahelegen.

Nun ist allerdings zu berücksichtigen, daß die in einem fertig vorliegenden Phenolformaldehydharz noch vorhandenen Mengen Dioxydiphenylmethan nur einen Rest darstellen, der sich aus irgendwelchen Gründen den zur Bildung des eigentlichen Harzkörpers führenden sekundären Umsetzungen entzogen hat. Die Natur dieser Reaktionen kann auf Grund von Versuchen von N. J. L. Megson und A. A. Drummond<sup>6)</sup> bzw. M. Köbner<sup>7)</sup> wohl nur in Kettenbildungen gesehen werden, die wahrscheinlich in folgender Weise ablaufen:



Es wäre durchaus denkbar, daß bei diesen Kettenreaktionen je nach den Umständen, d. h. je nach Art des Kondensationsmittels, o- oder p-Oxybenzylalkohol bzw. o,p- oder p,p'-Dioxy-diphenylmethan bevorzugt beansprucht werden. Weiterhin wäre aber auch im Fall der basischen Kondensation nicht ausgeschlossen, daß die Anwendung nur geringer Basenmengen in Verbindung mit Erhitzung besonders der Bildung von p-Oxybenzylalkohol weniger günstig ist, als wenn man gemäß Manasse in der Kälte arbeitet und verhältnismäßig viel Alkali benutzt.

Wie man sich auch hierzu stellen mag, fest steht jedenfalls, daß im Endeffekt die Verharzungsreaktion zwischen Phenol und Formaldehyd bei Gegenwart von Säure nur geringe Reste des p,p'-Dioxy-diphenylmethans übrigläßt, während in Gegenwart geringer Mengen Base nur gewisse Anteile von o,p-Dioxy-diphenylmethan im Harz verbleiben. [A. 27.]

<sup>5)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 2410 [1894].

<sup>6)</sup> J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 49, 251 T. [1930]; s. a. J. H. de Boer, R. Houwink u. J. F. H. Custers, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 52, 709 [1933].

<sup>7)</sup> Diese Ztschr. 46, 251 [1933].

## Beiträge zur quantitativen Spektralanalyse

Von Dipl.-Ing. E. BADUM und K. LEILICH

Aus der Versuchsanstalt

der Felten & Guillaume Carlswerk Act. Ges., Köln-Mülheim

Bingeg. 28. November 1938

Bei der spektralanalytischen Untersuchung von Bleikabelmänneln auf Antimon und Zinn fielen uns bei der Auswertung aufeinanderfolgender Aufnahmen gleicher Proben erhebliche Schwärzungsunterschiede auf. Wie sich experimentell leicht feststellen läßt, sind hieran hauptsächlich die Spannungsschwankungen des Netzes und die Elektrodenabstandsänderungen infolge Abbrand schuld. Im folgenden soll dies genauer gekennzeichnet werden.

Die quantitative Auswertung erfolgt nach verschiedenen Methoden. Das älteste Verfahren von de Gramont, die Einschachtelung des zu untersuchenden Spektrums in Spektren von Proben mit bekanntem Gehalt, wird in seiner ursprüng-

lichen Form kaum noch benutzt. Besonders bei der Auswertung von Funkenspektrogrammen zeigten sich damals schon Unzuträglichkeiten, die auf die Inkonzanz der elektrischen Anregungsbedingungen zurückgeführt werden mußten. Durch Vergleich zweier Linien im gleichen Spektrum schaltet man die Ungleichmäßigkeiten in den Entladungsbedingungen aus<sup>1)</sup>. Man kann die Anregungsbedingungen z. B. dadurch festlegen, daß man durch geeignete Wahl der elektrischen Größen im Funkenerzeuger zwei variante Linien des gleichen Elementes intensitätsgleich macht. Aus dem

<sup>1)</sup> Wa. Gerlach u. E. Schweitzer: Die chem. Emissionsspektralanalyse. Bd. I. Grundlagen u. Methoden. Leipzig 1930.

Vergleich der Intensitäten einer Linie des Grundelementes und einer Linie des Zusatzelementes kann man dann quantitative Schlüsse ziehen. Nach diesem Verfahren der homologen Linien und dessen Erweiterung, der sog. Dreiliniemethode<sup>3)</sup>, haben wir bisher gearbeitet.

Unsere Einrichtung besteht aus einem Spektrographen für Chemiker 13 × 18 von Zeiss und einem Feußnerschen Funken-erzeuger. Um eine gleichmäßige Ausleuchtung des Spaltes zu erzielen und das undefinierte Elektrodenlicht auszublenden, wird mit Zwischenabbildung gearbeitet. Die Schwärzung je einer Linie der Grundsubstanz und des Zusatzelementes wird mit Hilfe eines lichtelektrischen Photometers verglichen.

Wir benutzten stets die Linien Pb 2332,5/Sb 2311,5, die, ohne Untergrund und nahe benachbart, sich einwandfrei zur Messung eignen<sup>3)</sup>.

Auf doppeltlogarithmischem Papier trägt man die Schwärzungsverhältnisse der Linien in Abhängigkeit von den zugehörigen Konzentrationen des Zusatzelementes auf und erhält so eine Eichkurve. Diese ist in fast allen Fällen eine Gerade, wenn man im richtigen Schwärzungsgebiet arbeitet. Mit Hilfe der gemessenen Schwärzungsverhältnisse der zu prüfenden Proben bestimmt man aus der Eichgeraden die Konzentration des Zusatzelementes (Tab. 1, Abb. 1 a).

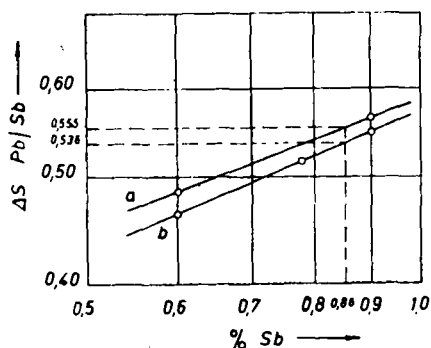


Abb. 1. Eichkurve.

	Pb 2332,5 Photometerzahl	Sb 2311,5 Photometerzahl	Pb/Sb Δ S
0,50% Sb .....	171	354	0,484
0,75% Sb .....	174	314	0,555
0,90% Sb .....	170	300	0,566

<sup>3)</sup> G. Scheibe u. O. Schnettler, Naturwiss. 18, 735 [1930]; G. Scheibe, C. F. Linström u. O. Schnettler, „Ein Verfahren zur Steigerung der Genauigkeit in der quant. Emissionsspektralanalyse und seine Prüfung“, diese Ztschr. 44, 145 [1931].

<sup>3)</sup> Einzelheiten des Verfahrens sind aus Zeiss Meß 2666 ersichtlich.

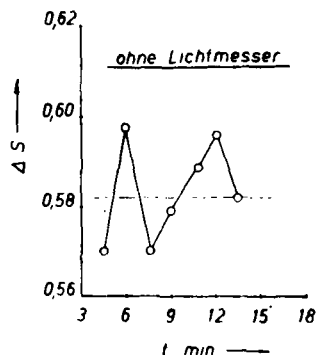


Abb. 4.

	Pb	Sb	Δ S
nach 4 1/2 min..	154	270	0,570
nach 6 min..	165	276	0,597
nach 7 1/2 min..	164	288	0,579
nach 9 min..	170	294	0,579
nach 10 1/2 min..	180	306	0,588
nach 12 min..	179	301	0,595
nach 13 1/2 min..	174	299	0,582
Mittelwert			Δ S 0,582

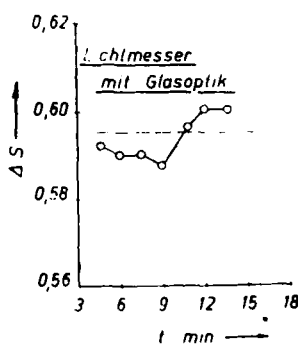


Abb. 5.

	Pb	Sb	Δ S
nach 4 1/2 min..	183	309	0,593
nach 6 min..	179	303	0,591
nach 7 1/2 min..	178	301	0,591
nach 9 min..	178	303	0,588
nach 10 1/2 min..	184	300	0,590
nach 12 min..	188	313	0,601
nach 13 1/2 min..	193	321	0,601
Mittelwert			Δ S 0,595

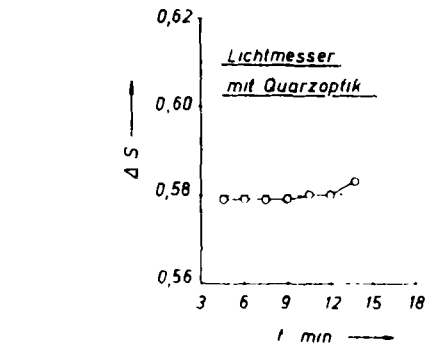


Abb. 6.

	Pb	Sb	Δ S
nach 4 1/2 min..	173	299	0,579
nach 6 min..	169	291	0,579
nach 7 1/2 min..	169	291	0,579
nach 9 min..	169	291	0,579
nach 10 1/2 min..	170	293	0,580
nach 12 min..	170	293	0,580
nach 13 1/2 min..	171	293	0,583
Mittelwert			Δ S 0,580

Kurve 2 zeigt zunächst die Abhängigkeit des Schwärzungsverhältnisses vom Elektrodenabstand. Die Messung wurde mit Hilfe unseres Linienpaares an einer Bleiprobe mit 0,9% Sb gemacht. Messungen an anderen Bleiantimonproben ergaben einen ähnlichen Verlauf der Kurve (Abb. 2).

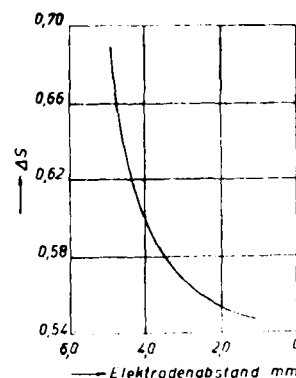


Abb. 2. Einfluß des Elektrodenabstandes.

Primärspannung	Probe 0,9% Sb, 3,5 mm Elektrodenabstand Pb 2332	Sb 2311	$\Delta S$	Mittelwert $\Delta S$
220 V.....	171	293	0,583	0,581
	171	294	0,582	
	178	308	0,577	
210 V.....	196	333	0,587	0,590
	202	343	0,588	
	205	345	0,595	
200 V.....	243	395	0,616	0,621
	246	394	0,624	
	245	394	0,623	

Durch Erzeugung definierter Spannungsschwankungen (durch einen Vorschaltwiderstand vor der Primärseite des Transformators) (Tab. 2) und Messung der dadurch verursachten, in gleichen Zeitabschnitten verschiedenen

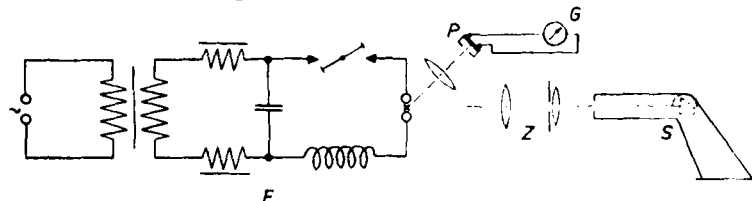


Abb. 3.

F = Funkenerzeuger, S = Spektrograph, Z = Zwischenabbildung, P = Selen-Sperrschichtphotozelle, G = Spiegelgalvanometer.

Lichtaussendung mit einer Selen-Sperrschichtphotozelle konnten wir zunächst einmal aus dem schwankenden Photostrom die erwarteten Änderungen der Lichtintensität infolge von Spannungsschwankungen und Elektrodenabstandsänderungen beobachten. Es lag nun der Gedanke nahe, eine in

jedem Augenblick konstant ausgesandte Lichtintensität als Maß für konstante Anregung zu benutzen und jetzt umgekehrt durch systematisches Ändern des Elektrodenabstandes oder der Primärspannung für dauernde Konstanz des Funkenlichtes und damit für konstante Anregungsbedingungen zu sorgen.

Die bisherige **Apparatur** wurde gemäß Abb. 3 dadurch vervollständigt, daß das Funkenlicht über eine Linse einer Selen-Sperrschichtphotozelle zugeführt wird. Eine Spaltblende schneidet vor der Photozelle den gleichen Teil des Funkenlichtes heraus wie die Blende der Zwischenabbildung. Der Photostrom wird durch ein Spiegelgalvanometer der Firma Felten & Guillaume Carlswerk A.-G., Köln-Mülheim gemessen. Den Galvanometerausgang wollen wir im folgenden mit Lichtmesserschiff bezeichnen. Auf konstante Lichtintensität wird durch Ändern des Elektrodenabstandes eingestellt.

Wie die nachstehenden Messungen und Kurven zeigen, führte diese Anordnung zum gewünschten Erfolg. Zunächst wurde eine Probe nach dem bisherigen Verfahren, d. h. bei konstantem Elektrodenabstand, aufgenommen (Abb. 4, Tab. 3). In der zweiten und dritten Meßreihe ließen wir die Probe zunächst 3 min bei konstantem Abstand brennen. Gegen Ende dieser Zeit wurde die Probe auf eine bestimmte Lichtmesserschiff gedreht, die während der folgenden Aufnahmen durch Regeln des Elektrodenabstandes konstant gehalten wurde. Meßreihe 2 (Abb. 5, Tab. 4) wurde mit einer gewöhnlichen Glaslinse, Meßreihe 3 (Abb. 6, Tab. 5) mit einer Quarzlinse ausgeführt.

Die kleine Verschiedenheit der Grundschrägungen zwischen den drei Meßreihen kommt daher, daß durch Einhalten einer bestimmten Lichtmesserschiff bei jeder Serie ein etwas verschiedener mittlerer Elektrodenabstand eingestellt wird. Eine betriebsmäßige Meßreihe unter Anwendung des Lichtmessers gibt Tab. 6 (Abb. 1b) wieder.

	Pb	Sb	$\Delta S$	
Standard 0,59 % Sb	139	300	0,461	
	137	296	0,461	0,461
Standard 0,77 % Sb	136	265	0,512	
	137	269	0,511	0,512
Nr. 161	138	258	0,534	
	139	259	0,538	0,536
Standard 0,90 % Sb	139	253	0,550	
	141	257	0,548	0,549

Beachtlich ist die Schrägungskonstanz der Bleilinie bei allen Proben. Umgekehrt sieht man an auftretenden Schwankungen, wenn auf die Aufnahme nicht die nötige Sorgfalt und Achtsamkeit verwendet worden ist. So ist der Lichtmesser gleichzeitig eine hervorragende Kontrolle des Beobachters.

Hunderte von Analysen wurden nach diesem Verfahren bereits zu voller Zufriedenheit ausgeführt. Aus 15 verschiedenen betriebsmäßigen Meßreihen, ohne jede Auslassung einer vielleicht nicht ganz einwandfreien Messung, ergab sich z. B. der Sb-Gehalt eines dritten Eichpunktes mit der in Tabelle 7 angegebenen Genauigkeit.

Platten-Nr.	% Sb	Platten-Nr.	% Sb
462	0,78	403	0,77
452	0,77	401	0,77
448	0,78	397	0,78
444	0,77	395	0,77
413	0,79	392	0,77
409	0,79	389	0,80
406	0,80	387	0,79
404	0,77		

Mittelwert 0,78 % Sb, chemischer Wert 0,77 % Sb

Wieweit sich Spannungsschwankungen mit Hilfe des Lichtmessers ausgleichen lassen, zeigt Tabelle 8, die bis auf den veränderlichen Elektrodenabstand unter gleichen Bedingungen aufgenommen ist wie Tabelle 2.

	Probe 0,90 % Sb	Sb mit Lichtmesser	$\Delta S$	$\Delta S$ Mittelwert
220 V	187	326	0,574	
	187	326	0,574	
	188	329	0,572	0,574
210 V	192	336	0,572	
	198	342	0,579	
	192	335	0,574	0,575
200 V	182	318	0,571	
	188	328	0,572	
	191	335	0,571	0,571

Ein Vergleich mit der Meßreihe ohne Lichtmesser zeigt den erzielten Fortschritt. Wie wichtig dieser Ausgleich ist, ergibt sich aus der Überlegung, daß die Eichpunkte ohne Lichtmesser bei verschiedenen Spannungen aufgenommen sein können und damit die Eichkurve eine falsche Lage erhält. Wenn dann auch die Meßwerte einer Probe untereinander gut übereinstimmen, so kann das Analysenergebnis doch falsch sein.

Die Brauchbarkeit der Methode zeigt sich ferner in folgenden Punkten. Sind z. B. Stellen einer Probe abzufunken, die nicht, wie bei Blei üblich, auf eine Fläche von  $1 \times 6$  mm zurechtgefeilt werden dürfen, sondern roh eingespannt werden müssen, so ist es oft unmöglich, die Proben auf einen definierten Elektrodenabstand zu bringen. Durch Einstellen auf gleiche Lichtmesserschiff vor der Aufnahme erhalten wir jedoch Ergebnisse, die ein sicheres Urteil über die Beschaffenheit der zu untersuchenden anormalen Stelle zulassen. Als Beweis dafür sei folgender Versuch angeführt:

In der oben angegebenen Meßreihe Tab. 6 wurde die Probe 161 gleichzeitig bei konstantem Abstand von 3,5 mm ohne Einsatz des Lichtmessers aufgenommen. Dann teilten wir in die Elektrodenfläche eine Kerbe, so daß nur zwei Punkte der anderen Elektrodenfläche gegenüberstanden. Bei dieser Form der Elektroden ließ sich zwar der Abstand von 3,5 mm wiederherstellen, aber die Messungen in Tab. 9 zeigen, welches völlig anderes Schrägungsverhältnis auftritt. Es wird dadurch eine starke Seigerung vorgetauscht, die in Wirklichkeit nicht vorhanden ist. Wir stellten nun auf gleiche Lichtmesserschiff nach und erhielten Aufnahmen, die sich weder in der Grundschrägung noch im Ergebnis erheblich von der ursprünglichen Probe unterscheiden.

	Probe 161.						
	ohne Lichtmesser, konst. Abstand			mit Lichtmesser			
	Pb	Sb	Pb/Sb	Pb	Sb	Pb/Sb	
normale Elektrodenform	132	256	0,513	138	258	0,534	0,86 %
	141	261	0,538	139	259	0,537	0,536
zerfeilte Elektrodenform	176	309	0,571	133	241	0,550	0,89 %
	189	321	0,588	139	244	0,546	0,548

Daß die Proben vor der eigentlichen Aufnahme eine gewisse Zeit abgefunkt werden müssen, wie von allen Autoren angegeben wird, konnte mit Hilfe unseres Lichtmessers bewiesen werden (Abb. 7). Es geht daraus hervor, daß sich während der ersten 3 min im Funken Vorgänge abspielen, die mit einer erheblichen Schwankung der Lichtintensität verbunden sind.

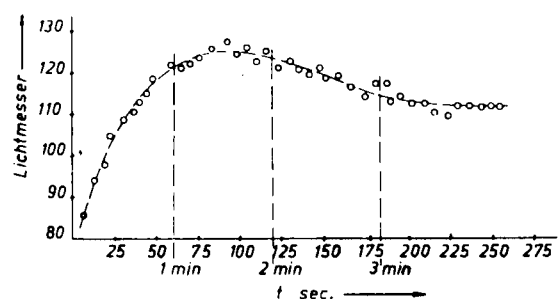


Abb. 7. Lichtaussendung während der ersten 3 min.

Beträchtliche Schwankungen in den Einzelmessungen, die man früher erst beim Auswerten der Aufnahme bemerken konnte, entstehen ferner, wenn die Unterbrecherstifte verbraucht sind. An kurzzeitigen, unruhigen Schwankungen des Lichtmessers kann man dies jetzt sofort erkennen und schon während der Aufnahme Abhilfe schaffen.

Die Abweichungen durch ungenaues Einstellen der Elektrodenhöhe sind, wie leicht nachmeßbar, größer als alle übrigen Analysenfehler zusammen, denn in der Nähe der Elektroden herrschen ganz andere Intensitätsverhältnisse als in der Mitte des Funkens. Bringt man aber die Blende vor der Photozelle so an, daß der Funke auf der Blende scharf abgebildet wird, so hat man zusammen mit

der Beobachtung des Funkenbildes auf der Blende der Zwischenabbildung eine Kontrolle dafür, daß der Funke in der optischen Achse sitzt, und daß man stets das gleiche Stück des Funkens herausblendet.

Die von uns angegebene Anordnung zur Erhöhung der Meßgenauigkeit ist zum Patent angemeldet.

#### Zusammenfassung.

Elektrodenabstand und Spannungsschwankungen auf der Primärseite des Transformators haben meßbaren Einfluß auf das Schwärzungsverhältnis.

Durch Beobachtung der Intensität des Funkenlichtes während der Aufnahme mittels Photozelle und Konstanthaltung durch Änderung des Elektrodenabstandes lassen sich konstante Anregungsbedingungen schaffen, die

sich in konstanter Schwärzung der Linien des Grundmetalls äußern und eine hervorragende Übereinstimmung der Schwärzungsverhältnisse verschiedener Aufnahmen der gleichen Probe gewährleisten.

Der Lichtmesser zeigt Veränderungen am Unterbrecher des Feußnerschen Funkenerzeugers durch kurze schnelle Schwankungen an.

Auch an nicht zugefeilten Probestücken lassen sich jetzt genaue Messungen ausführen (Seigerungs- und Bruchstellen). Eine Abfunkzeit ist stets notwendig, da sich in den ersten Minuten nicht ausgleichbare Schwankungen des Schwärzungsverhältnisses ergeben.

Die Empfindlichkeit der Methode gestattet, die Arbeitsweise des Beobachters zu kontrollieren. [A. 26.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Deutsche Physikalische Gesellschaft.

Tagung des Gauvereins Niedersachsen  
am 13. und 14. Februar 1937 in Hannover.

#### Optik und Aufbau der Materie.

H. Rögner, Göttingen: „Über die Erzeugung von Farbzentren in Alkalihalogenidkristallen.“

In KCl- und KBr-Kristallen werden nach dem bekannten „additiven Verfärbungsverfahren“ Farbzentren hergestellt. Ihre Konzentration im Gleichgewichtszustand wird in Abhängigkeit von der Kaliumdampfdruckkonzentration untersucht. Dabei ist die Kristalltemperatur konstant gehalten. Es ergibt sich eine gute Proportionalität zwischen Farbzentren- und Dampfatomkonzentration über mehrere Zehnerpotenzen. Die Löslichkeit steigt etwas mit sinkender Kristalltemperatur (Lösungswärme 4500 cal). Praktisch erhält man im Kristall die gleiche Größenordnung an K-Atomen pro Kubikzentimeter wie im Dampf.

E. Mollwo, Göttingen: „Über Alkalihalogenidkristalle mit Halogenüberschuß.“

Werden Alkalihalogenide in Halogendampf erhitzt, so erhält man einen Halogenüberschuß. Er liefert eine Elektronen-ersatzleitung, aus deren Größe die Menge des neutralen Halogens erschlossen werden kann. Um zu entscheiden, ob eine Molekül- oder Atomdiffusion des Halogens vorliegt, wird bei variablen Halogendruck (bis 70 at) der Halogentransport in KCl und KBr bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Als Indikator dient metallisches Thallium, das den Kristallen eine braune Färbung verleiht. Die zeitliche Ausbildung einer farblosen „Anlaufschicht“ (Bildung von farblosem TI-halogenid) wird gemessen. Die fast proportionale Druckabhängigkeit des Halogentransports wird durch Überwiegen der Moleküldiffusion gedeutet. Dafür spricht auch der viel kleinere Wert des Halogentransports, der aus der Ersatzleitung erschlossen werden kann und der einem Atomtransport zuzuschreiben ist.

R. Hilsch, Göttingen: „Über Diffusion von Wasserstoff in Alkalihalogenidkristallen.“

Alkalihalogenide mit Alkalihydridgehalt (U-Zentren) werden zur Untersuchung photochemischer Vorgänge benutzt. Das Hydrid erhält man am einfachsten durch Erhitzen farbzentrenhaltiger Kristalle unter  $H_2$ -Druck. In einem Versuch wird die überaus schnelle Umwandlung und Reaktion im festen Körper vorgeführt ( $p_{H_2} = 100$  at, KBr-Farbzentrenkristall bei 600°). Sie erfolgt mit scharfer Diffusionsgrenze. Aus der Schichtdiffusion muß wegen guter Druckproportionalität auf Moleküldiffusion geschlossen werden. Die Versuche werden mit verschiedenem Farbzentrengehalt und bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Auch bei gleichzeitigem Einwirken von Wasserstoff und Kalium auf zuvor reine KBr-Kristalle

kann eine Atomdiffusion des Wasserstoffs die Versuchsergebnisse nicht beschreiben. Hier zeigt sich weiterhin eine gute Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei dieser verdünnten Reaktion im festen Körper.

W. Honrath, Göttingen: „Über die Bandenfluoreszenz von sauerstoff- und kohlenoxydhaltigen Alkalihalogenidkristallen.“

Alkalihalogenide mit Zusätzen von sauerstoffhaltigen fremden Anionen (z. B.  $NO_3$ ,  $CO_3$ , OH) zeigen eine durch ultraviolettes Licht erregbare Fluoreszenz in Gestalt recht scharfer Banden. Es wurden bis zehn äquidistante Banden ( $\Delta\nu = 1000\text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet. Ihre Schärfe wird noch größer bei tiefer Temperatur, linienhafte Einzelstrukturen treten bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs auf. Als Träger der Fluoreszenz wird ein Halogenoxyd angenommen, da in Sauerstoffdruck erhitzte Kristalle das gleiche Emissionsspektrum liefern.

Eine früher von Hilsch und Pohl beschriebene Bandenphosphoreszenz ist der Anwesenheit von CO bei gleichzeitiger Einwirkung von Alkalidampf zuzuschreiben. Sie ist nicht eine Begleiterscheinung der Hydridbildung in diesen Kristallen, wie früher vermutet wurde.

H. W. Hohls, Göttingen: „Über Dispersion und Absorption von Lithiumfluorid und Natriumfluorid im Ultrarot.“

Es werden erstmalig die Brechungsindizes für LiF und NaF vom sichtbaren Spektralgebiet beginnend ( $\lambda = 0,546\text{ }\mu$ ) bis über das Gebiet der ultraroten Eigenfrequenzen hinaus gemessen.

Folgende Meßmethoden werden benutzt:

1. Die Prismenmethode (für LiF bis  $5,7\text{ }\mu$ , für NaF bis  $11\text{ }\mu$ ).
2. Interferenzstreifen an dünnen Platten im kontinuierlichen Spektrum (für LiF bis  $12,8\text{ }\mu$ , für NaF bis  $19,7\text{ }\mu$ ).
3. Berechnung des Brechungsindex aus dem Reflexions- und Absorptionsvermögen nach den Formeln der Metallreflexion an sehr dünnen Platten ( $8\text{ }\mu$  Dicke). Gemessen bis  $55\text{ }\mu$ .

Im Bereich der Reststrahlfrequenzen kommt der Verlauf der anomalen Dispersion sehr schön zum Ausdruck (kleinster gemessener Brechungsindex 0,09, größter 4,4).

Die Messungen haben ihre Bedeutung für die Anwendung des LiF und NaF als Prismensubstanz in der Ultrarot-optik. Außerdem ist der Verlauf der Absorptionskurven erweitert.

M. Schilling, Hannover: „Spektralphotometrische Messungen an Leuchtstoffen.“

An Leuchtstoffen, die auf große Flächen aufgebracht waren, wurde die Leuchtdichte  $HK/m^2$  und ihr zeitlicher Verlauf während der Abklingung gemessen. Gleichzeitig wurden auch subjektive Abklingkurven aufgenommen, bei denen die allmähliche Adaptation des Auges mit der abnehmenden Helligkeit berücksichtigt wurde.

M. Schön, Berlin: „Quantenausbeute von Phosphoren.“

In der Lichttechnik werden neuerdings Leuchtstoffe (Zinksilicate besonderer Herstellungsart) verwendet, die durch

<sup>1)</sup> Vgl. dazu Hilsch, diese Ztschr. 40, 69 [1936].