

laren, nicht dialysierbaren, hitze- und alkaliempfindlichen Form enthalten. Die hochmolekulare Verbindung, für die die Autoren den Namen Adermin-Protein vorschlagen, ließ sich nach den üblichen Methoden der Eiweißchemie weiter reinigen und zeigte nach Zufütterung bei B<sub>6</sub>-arm ernährten Ratten eine auffällig rasche Heilung der pellagra-ähnlichen Dermatitis.

Durch Erhitzen wird die prosthetische Gruppe von dem Protein gespalten. Nach weiterer Reinigung ist es gelungen, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid die prosthetische Gruppe in eine chloroformlösliche Verbindung überzuführen, die im Vakuum bei 10<sup>-4</sup> mm zwischen 85 und 90° destilliert.

Durch Hydrolyse der Acetylverbindung mit verd. Salzsäure erhält man das Aderminchlorhydrat, das aus wasserhaltigem Aceton in derben Prismen kristallisiert, die bei 204 bis 205° unter Zersetzung schmelzen. Das Chlorhydrat hat die Bruttoformel C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NCl. Je Tag und Ratte sind 8–10 γ erforderlich. Es gibt eine rotbraune Farbreaktion mit FeCl<sub>3</sub> und kuppelt mit diazotierter Sulfanilsäure unter Bildung eines orangegelben Azokörpers. Es ist optisch inaktiv und zeichnet sich durch ein schön kristallisierendes Silicowolframat und Reineckat aus. Mit einem von der Firma E. Merck, Darmstadt, zur Verfügung gestellten Präparat, das J. B. Keresztesy u. J. R. Stevens aus Reiskleie gewonnen haben, konnte das Aderminchlorhydrat aus Hefe verglichen werden. Der Mischschmelzpunkt ergab keine Depression. Das Vitamin B<sub>6</sub> der Hefe ist also mit dem der Reiskleie identisch.

#### Funktion und Erkrankungen der Nebenniere.

Von Bergmann, Berlin, gibt einen Überblick über die historische Entwicklung unserer Kenntnisse von diesem Organ. Erstaunlich sind besonders die neuen Erkenntnisse hinsichtlich der Funktion der Nebennierenrinde, deren Hormon auch chemisch durch die Arbeiten von Reichstein weitgehend aufgeklärt ist. Vortr. betont bei den Aufgaben des Rindenhormons im Organismus besonders die von Versar u. Mitarb. gefundene Beziehung zum Lactoflavin bzw. der Lactoflavinsphosphorsäure und den Phosphorylierungsvorgängen. Damit eng verbunden ist ja die Bedeutung der Nebennierenrinde für die Resorption besonders des Fettes im Darmkanal überhaupt. Unter den vielseitigen Aufgaben der Nebennierenrinde hebt Vortr. ihre Aufgaben für den Wasser-Salz-Stoffwechsel und für den Mineralstoffwechsel (Kalkarmut der Knochen bei Addison) hervor. Bei der Nebenniereninsuffizienz kommt es z. B. zu einer Hypochlorämie. Eingehend werden auch die Beziehungen der Nebenniere zum Vitamin C, das bekanntlich besonders reichlich in dieser Drüse enthalten ist, behandelt. Die kombinierte Hormon-Vitamin-Therapie, die bereits bei einer Reihe von schweren Infekten besonders bei der Diphtherie angewandt wird, bedarf zur endgültigen Beurteilung noch weiterer klinischer Erfahrungen. Sehr bedeutungsvoll erscheinen Vortr. die anatomischen Arbeiten seines Mitarbeiters Lohadov, nach denen Rinde und Mark nicht scharf getrennt sind, sondern deutliche anatomisch nachweisbare Verbindungen aufweisen.

Diese Verbindungen deuten vielleicht auch die funktionelle Einheit an.

Einhauser, München.

Von anatomischer Seite ist schon vor langer Zeit auf die Beteiligung der Nebennieren im Verlauf schwerer Verbrennungen hingewiesen worden. Tatsächlich zeigt sich eine ganze Reihe von Ähnlichkeiten im Bild der schweren Verbrennung und dem der akuten Nebenniereninsuffizienz. Vortr. hat im Tierversuch festgestellt, daß die Wirkstoffe der Nebennierenrinde, nämlich das Rindenhormon und das Vitamin C, eine spezifische Heilwirkung nach schweren Verbrennungen entfalten. Unabhängig davon haben englische Kinderkliniker bereits günstige Erfahrungen bei der Behandlung schwerer Verbrennungen mit Nebennierenrindenhormon und Vitamin C gemacht.

Baumann, Basel.

In den letzten Jahren ist vielfach eine Hormon-Vitamin-Behandlung bei der Diphtherie angewandt worden und hat teils begeisterte Zustimmung, teils völlige Ablehnung gefunden. Vortr. glaubt, daß noch weitere Erfahrungen zur Beurteilung der Behandlungserfolge bei dieser Krankheit mit Nebennierenrindenhormon und Vitamin C gesammelt werden müssen. Bei der malignen Diphtherie konnte in der Kölner Kinderklinik kein eindeutiger Einfluß auf den Verlauf der Erkrankung beobachtet werden, dagegen war die Blutungsneigung nach der Vitamin-C-Darreichung deutlich herabgesetzt. Sehr wesentlich ist anscheinend, daß die Behandlung frühzeitig einsetzt.

Thaddea, Berlin.

Neben der Hormonbehandlung ist die Behandlung der Addisonischen Krankheit, die bekanntlich durch krankhafte Veränderungen der Nebennierenrinde bedingt ist, auch mit der Aminosäure Cystein möglich. Der günstige Einfluß des Cysteins auf den Ablauf der Stoffwechselvorgänge beim Morbus Addison erklärt sich nach Vortr. dadurch, daß es bei dieser Erkrankung zu Fehlkatalysen kommt, die durch das Redoxpotential des Cysteins beseitigt werden.

Lucke, Göttingen.

Zu den Symptomen einer Nebenniereninsuffizienz gehört unter anderem eine Störung im Mineralstoffwechsel. So kommt es z. B. zu einem Calcium- und Phosphorverlust, der durch eine Behandlung mit Nebennierenextrakt aufgehalten werden kann.

Nitschke, Berlin.

Bei der Untersuchung der Einwirkung der Nebenniereninsuffizienz auf den Mineralstoffwechsel fand Vortr. einen Anstieg des Blutkaliumspiegels, der durch Organextrakte aus der Nebenniere, nicht aber durch Corticosteron, gesenkt werden konnte. Auffällig ist die Beobachtung, daß das Blut bei sehr tiefem Kaliumspiegel ungerinnbar wird.

## Faraday Society. Bristol, 11.—13. April 1938.

Verhandlungsthema: *Chemische Reaktionen, an denen feste Stoffe beteiligt sind.*

### Teil I. Energiezustände in Ideal- und Real-Kristallen; elektrische Leitfähigkeit und Diffusion sowie chemischer Umsatz in festen Stoffen.

Prof. N. F. Mott, Bristol: „Energiezustände in Real- und Ideal-Kristallen.“

Ein reiner NaCl-Kristall zeigt keine meßbare Elektronenleitfähigkeit, da der Kristall aus Ionen mit abgeschlossenen Elektronenschalen (Edelgaskonfiguration) aufgebaut ist. Elektronenleitung ist jedoch möglich, wenn an einzelnen Ionen Elektronen fehlen (Elektronen-Defektleitung, z. B. durch Elektronenaustausch zwischen Cl und Cl<sup>-</sup>), sowie ferner bei Gegenwart überschüssiger Elektronen. Trotz der Existenz von Potentialschwellen ist infolge des wellenmechanischen Tunneleffektes keine Aktivierungsenergie für einen Elektronenplatzwechsel zu erwarten.

Von R. W. Pohl u. Mitarb. sind Alkalihalogenide mit einem Überschuß an Alkalimetall (F-Zentren) untersucht worden. Die F-Zentren werden als Elektronen am Ort einer Halogenionen-Leerstelle gedeutet. Diese Elektronen sind an sich noch nicht bewegungsfähig, sondern werden zu Leitungselektronen erst nach Ablösung aus dem speziellen Bindungszustand (z. B. Anregung durch Lichtadsorption). Leitungselektronen können in verschiedener Weise wieder festgelegt werden, bei lichtelektrischen Versuchen von R. W. Pohl u. Mitarb. vorzugsweise durch (metastabile) Anlagerung an F-Zentren unter Bildung eines F<sup>+</sup>-Zentrums (2 Elektronen am Ort einer Halogenionen-Leerstelle). Festlegung ist wahrscheinlich auch an Oberflächen oder an inneren Spalten möglich, jedoch zurzeit weder theoretisch noch experimentell genauer erforscht. Weiterhin werden Elektronen auch von kolloid verteilten Metallpartikeln eingefangen.

Prof. J. C. Slater, Cambridge, Mass.: „*Angeregte Energiezustände in Isolator-Kristallen.*“ (Nicht persönlich vorgetragen.)

Für das Verständnis der Elektronenleitung in Ionenkristallen ohne merkliche Eigenleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen sind verschiedene Näherungsrechnungen vorgeschlagen worden: 1. Korpuskulares Bild: Die Energiezustände einzelner Atome und Ionen werden untersucht wie bei Atomen und Ionen eines verdünnten Gases. 2. Wellenmechanisches Bild: Der Kristall wird als vorgegebenes Potentialfeld betrachtet, und es wird die Energieverteilung der Elektronen nach den Methoden der Wellenmechanik untersucht. 3. Das wellenmechanische Bild kann nach den Methoden der Störungsrechnung verbessert werden, so daß wesentliche Punkte des korpuskularen Bildes miteingefügt werden.

Prof. J. D. Bernal, Cambridge: „*Geometrische Faktoren bei Reaktionen zwischen festen Stoffen.*“

Reaktionen fester Stoffe erfordern jeweils eine gewisse Beweglichkeit der einzelnen Bausteine. Teilweise erfolgt die Bewegung über den Gasraum oder über flüssige Phasen. In einer großen Zahl von Fällen erfolgt jedoch auch Platzwechsel im festen Körper, insbes. wenn Hohlräume von atomaren Dimensionen zur Verfügung stehen (z. B. C gelöst in Fe, H<sub>2</sub>O in Zeolith). Bei kristallographischen Umwandlungen findet häufig kein völliger Umbau des Gitters statt, sondern ein einfaches Umklappen unter Intakthaltung gewisser Teilverbände des Gitters (z. B. Zirkonumwandlung). Wenn hingegen weitgehender Gitterumbau erforderlich ist, finden sich starke Verzögerungserscheinungen kristallographischer Umwandlungen. Auch bei Änderungen der stofflichen Zusammensetzung sind die Gitter von Anfangs- und Endzustand häufig weitgehend ähnlich (z. B. Übergang Mg(OH)<sub>2</sub> → MgO; Fe → Fe<sub>3</sub>N; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Einlagerungsverbindungen von Graphit und von Cellulose; Einlagerung von Na bei der Bildung von Wolframbronzen; Wasserbindung in Zeolithen und Gelen). Allgemein findet sich die Tendenz zu einer möglichst weitgehenden Beibehaltung des ursprünglichen Gittertypus.

Prof. G. v. Hevesy, Kopenhagen: „*Selbstdiffusion in festen Stoffen.*“ (Nicht persönlich vorgetragen.)

Stoffaustausch durch Diffusion in Gasen, Flüssigkeiten und festen Körpern kann nur dann experimentell verfolgt werden, wenn irgendwie stofflich unterscheidbare Komponenten vorhanden sind. Theoretisch besonders einfach und wichtig sind Systeme mit möglichst geringem Unterschied in den maßgebenden Eigenschaften der Komponenten. Bei praktisch identischen Eigenschaften spricht man von „Selbstdiffusion“ (Cf. Maxwell). Messungen der Selbstdiffusion sind möglich durch Verwendung von radioaktiven Isotopen. Die besonderen Bestimmungsmethoden sind zugleich auch besonders geeignet, um sehr kleine Selbstdiffusionskoeffizienten in festen Stoffen noch bestimmen zu können (z. B. Bestimmung der Selbstdiffusion in Pb, PbCl<sub>2</sub> und PbJ<sub>2</sub> mit Th B als Indikator). Die Entdeckung der künstlichen Radioaktivität ermöglicht weitergehende Anwendungen, z. B. Bestimmung der Selbstdiffusion in Au (vgl. den folgenden Vortrag von McKay); in ähnlicher Weise erscheint die Messung der Selbstdiffusion in Cu, Ag, Ir, Na, Ga, As u. a. sowie in den entsprechenden Verbindungen möglich.

H. A. C. McKay, London: „*Der Selbstdiffusionskoeffizient in festem Gold.*“

Mit Hilfe von künstlich radioaktivem Gold wird der Selbstdiffusionskoeffizient in festem Gold nach 2 verschiedenen Methoden zwischen 721 und 966° gemessen. Für die Temperaturabhängigkeit wird folgende Formel angegeben:  $\log D = 4,1 - 1,1 \cdot 10^4/T$  (D in mm<sup>2</sup>/min). Die Ergebnisse stimmen ungefähr überein mit zwei Meßpunkten von Sagrubschij<sup>4)</sup>.

Prof. C. Wagner, Darmstadt: „*Der Mechanismus der Bewegung von Ionen und Elektronen in festen Stoffen und die Deutung von chemischen Umsetzungen zwischen festen Stoffen.*“

In Ionenkristallen ist die Bewegung von Ionen und Elektronen bei der elektrischen Stromleitung und bei Diffu-

sionsvorgängen nur möglich, wenn Abweichungen von der strengen Ordnung eines idealen Gitters vorhanden sind (z. B. einzelne Ionen auf Zwischengitterplätzen und einzelne Ionen-Leerstellen). Einige typische Fälle werden qualitativ beschrieben. Der Fehl Ordnungsgrad von AgCl und AgBr ist quantitativ bestimmt worden.

Reaktionen zwischen festen Stoffen bedingen Diffusionsvorgänge in den Schichten der jeweils entstehenden festen Reaktionsprodukte. Die Diffusionsvorgänge können häufig als Bewegung von Ionen und Elektronen gedeutet werden. Wenn deren Beweglichkeiten aus elektrischen Messungen bekannt sind, kann die Geschwindigkeit des chemischen Umsatzes vorausgerechnet werden, so z. B. bei der Metalloxydation, bei der Bildung von Doppelsalzen ( $2AgJ + HgJ_2 = Ag_2HgJ_4$ ) und bei doppelten Umsetzungen ( $Cu + AgCl = Ag + CuCl$ ). Die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten bestätigt die qualitativen Vorstellungen.

Prof. W. Jost, Hannover: „*Die Berechnung von Fehlordnungsenergien in Ionenkristallen.*“

Aus der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Ionenkristallen wurde bisher die sog. Ablösearbeit berechnet. Die Größe setzt sich zusammen aus folgenden Beiträgen: 1. Halber Betrag der Fehlordnungsenergie, d. h. Energieaufwand für die Umordnung von normalen Gitterionen unter Bildung von Ionen-Leerstellen bzw. Zwischengitterplatzionen. 2. Schwellenenergie = Aktivierungsenergie für die örtliche Verschiebung einer bereits gebildeten Fehlordnungsstelle.

Für die theoretische Berechnung von Fehlordnungsenergien sind folgende Teilbeträge in Rechnung zu stellen: 1. Betrag der Gitterenergie für die Herausnahme eines Ions aus dem Gitter und Entfernung ins Unendliche ohne Berücksichtigung der Polarisation. 2. Polarisationsenergie in der Umgebung der gebildeten Ionenleerstelle. 3. Betrag der Gitterenergie für die Anlagerung herausgenommener Ionen aus der Kristalloberfläche. 4. Polarisationsenergie für den Einbau von Ionen auf Zwischengitterplätzen. 5. Abstoßungsenergie, besonders für den Einbau von Ionen auf Zwischengitterplätzen. 6. Anteil der van der Waalsschen Bindungskräfte, besonders für den Einbau von Ionen auf Zwischengitterplätzen. Die bisherigen Rechenmethoden sind noch mit großen Fehlern behaftet, führen jedoch zu ungefähr richtigen Größenordnungen. Zugleich ergibt sich eine Deutung für das qualitativ verschiedene Verhalten von Silberhalogeniden (praktisch ausschließlich Kationenleitung durch Kationen auf Zwischengitterplätzen und Kationenleerstellen, sog. Frenkelscher Fehlordnungstypus) gegenüber Alkalihalogeniden (Kationen- und Anionenleitung, wahrscheinlich nur Kationen- und Anionenleerstellen, sog. Schottkyscher Fehlordnungstypus). Die Berechnung der Schwellenenergie beruht auf gleichen Grundlagen, ist jedoch im Ergebnis unsicherer.

Dr. T. P. Hoar u. Dr. L. E. Price, Cambridge: „*Die elektrochemische Deutung von Wagners Theorie der Metalloxydation.*“

Für die Oxydation von Metallen bei höherer Temperatur sind häufig Diffusionsvorgänge in der jeweils bereits gebildeten Oxydschicht der zeitbestimmende Vorgang. Die Geschwindigkeit kann nach C. Wagner auf Grund allgemeiner thermodynamisch-kinetischer Ansätze aus den elektrisch gemessenen Beweglichkeiten von Ionen und Elektronen berechnet werden. Für die Ableitung der Wagnerschen Formeln wird ein neuer Weg angegeben. An Stelle der realen Oxydschicht wird ein elektrisches Ersatzschaltbild eingeführt. Die Endformeln stimmen mit den Angaben von Wagner überein.

Dr. J. A. A. Ketelaar, Leiden: „*Beziehungen zwischen elektrischer Ionenleitfähigkeit und Kristallstruktur von Ionenkristallen.*“

Bei Kristallstrukturuntersuchungen sind einige Ionenverbindungen gefunden worden, in denen nur die Anionen ein streng geordnetes Gitter entsprechend den Forderungen der strengen Strukturtheorie bilden, während die Kationen mehr

<sup>4)</sup> Physik. Z. Sowjetunion 12, 118 [1937].

oder weniger regellos in die Lücken zwischen den Anionen eingebaut sind. Beispiele hierfür sind u. a. die Hochtemperatur-Modifikationen der Verbindungen  $\text{AgJ}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{Ag}_2\text{HgJ}_2$ . Entsprechend der hohen Kationenfehlordnung zeigen die genannten Stoffe sämtlich eine verhältnismäßig große Kationenbeweglichkeit bei der elektrischen Stromleitung. Bei tieferen Temperaturen erfolgen kristallographische Umwandlungen. Für  $\text{Ag}_2\text{HgJ}_2$  bleibt das Anionengitter im wesentlichen erhalten, so daß die gesamte Umwandlung als ein Übergang von ungeordneter zu geordneter Kationenverteilung zu beschreiben ist. Dieser Übergang wird sowohl durch Leitfähigkeitsmessungen als auch durch calorimetrische Messungen verfolgt. Der Übergang zwischen Ordnung und Unordnung erfolgt entsprechend wie im System Gold—Kupfer. Die Ergebnisse werden mit theoretischen Überlegungen von Bragg und Williams verglichen.

## Teil IIA. Photochemische Prozesse.

Dr. R. Hilsch u. Prof. R. W. Pohl, Göttingen: „*Neue Untersuchungen über photochemische Prozesse in Kristallen und Messungen mit elektrischen Hilfsmitteln.*“

Photochemische Vorgänge sind in den Kristallen der Alkalihalogenide durch optische und elektrische Messungen besonders übersichtlich zu verfolgen<sup>4)</sup>. Es wird über Versuche berichtet, die an hydridhaltigen Mischkristallen ausgeführt wurden. Dabei zeigt sich in der Temperaturabhängigkeit der photochemischen Ausbeute bei der Bildung von Farbzentren, daß ein Unterschied besteht, ob die Kristalle schweren oder leichten Wasserstoff enthalten. Daraus kann man schließen, daß an diesem photochemischen Prozeß die Diffusion von Wasserstoffatomen beteiligt ist. Die oben erwähnte Temperaturabhängigkeit wird im Versuch vorgeführt.

Die Lichtabsorption der reinen Alkalihydride ist jetzt auch bekannt. Dafür wird ein Beispiel gegeben ( $\text{RbH}$ ). Es zeigt sich große Ähnlichkeit mit den schon bekannten Spektren der Alkalihalogenide.

*Ausprache:* Mott, Bristol, beschreibt eingehend das Modellbild eines Farbzentrums, bei dem eine Anionlücke im Gitter benutzt wird. Die mitgeteilten Messungen werden als Stütze dafür herangezogen.

Prof. J. Eggert, Leipzig, u. M. Biltz: „*Die spektrale Empfindlichkeit photographischer Schichten.*“

Zunächst werden Messungen über die spektrale Empfindlichkeit nicht sensibilisierter Schichten gegeben. Die Abnahme der Empfindlichkeit nach Richtung langer Wellen wird als Folge abnehmender Lichtabsorption gedeutet. Im Verlauf der Kurven fällt ein Knick bei 500 m $\mu$  auf. Er soll von der hier bemerkbar werdenden Absorption der „Störungsstellen“ im Gitter herrühren. — Die Messungen an sensibilisierten Schichten ( $\text{AgJ}$  und Farbsensibilisatoren) zeigen ebenfalls bei langen Wellen den Knick, der dem Einfluß der Störstellen zugeschrieben wird. Diese werden verantwortlich gemacht für die photographische Empfindlichkeit der  $\text{AgBr}$ -Schichten. Die absorbierte Lichtenergie im Gebiet der Eigenabsorption und im Absorptionsgebiet zugefügter Sensibilisatoren wird auf die energetisch ausgezeichneten Störstellen in noch nicht näher bekannter Weise übertragen. Als Hilfsmittel für die Bestimmung der Empfindlichkeit wird das Entwicklungs- und Auskopierverfahren benutzt.

*Ausprache:* Bemerkungen von Pohl und Eggert über die Analogien zwischen Silber- und Alkalisalzen hinsichtlich der Lichtabsorption im langwelligen Ausläufer der Eigenabsorption.

Prof. W. Reinders u. M. C. F. Beukers, Delft: „*Die physikalische Entwicklung des latenten Bildes.*“

Die Methode der physikalischen Entwicklung ist bisher aus zwei Gründen wenig benutzt worden. Die Entwicklungszeit ist un bequem groß, und die erforderlichen Belichtungszeiten liegen erheblich über den bei chemischer Entwicklung gewohnten. Diese Schwierigkeiten sind im Laufe der letzten Jahre behoben worden. Die Belichtungszeiten brauchen heute nicht größer zu sein, als sie für normale Feinkornentwicklung verlangt werden. Die physikalische Entwicklung gibt darüber

<sup>4)</sup> Vgl. Hilsch, diese Ztschr. 49, 69 [1936].

hinaus einen wichtigen Vorteil. Feine Strukturen und Linien werden flächenhaften Einzelheiten gegenüber schärfer und kontrastreicher wiedergegeben (Eberhard-Effekt). Das kann für viele Zwecke nützlich werden. Für die Theorie der physikalischen Entwicklung ist die Differenz zwischen dem Silberpotential der Lösung und dem Reduktionspotential des Entwicklers maßgebend. Die Differenz  $\Delta E$  (zwischen 100 und 170 mV) kann im physikalischen Entwickler in weiten Grenzen durch den Gehalt an  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  variiert werden. Eingehende Messungen dieser Potentiale werden gebracht.

Prof. A. J. Rabinovitch, Moskau: „*Über die Adsorptionstheorie der photographischen Entwicklung*“ (vorgetragen von W. F. Berg).

Es wird einleitend gezeigt, daß die elektrochemische Theorie der Entwicklung keine besonderen Erfolge in den letzten Jahren gezeitigt hat. Ein allgemeiner Zusammenhang zwischen der Entwicklung und den Potentialen der Entwicklerlösung ist nicht aufzufinden. Die Adsorptionstheorie wird in folgender Weise geschildert. Organische Entwickler werden an  $\text{AgBr}$ -Körnern an sich nicht adsorbiert. Adsorption tritt jedoch an kolloidalen Partikeln von Ag auf. Dafür werden verschiedene Versuche angeführt. Auch andere kolloidale Metalle in  $\text{AgBr}$  ( $\text{Pt}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Cu}$ ) wirken als Adsorptionskeim. Wenn die Reduktion eines Kornes einmal eingeleitet ist, wird durch nachfolgende Adsorption das ganze Korn autokatalytisch reduziert. Dieser Vorgang wird mit einigen vorläufigen Experimenten an einer Einkornschicht (Korngröße 6–8  $\mu$ ) mikrophotographisch verfolgt. Die Entwicklung beginnt an der Ecke eines Kornes und breitet sich mit konstanter Geschwindigkeit über den ganzen Kristall aus. Das soll für die autokatalytische Reaktion und für die Adsorptionstheorie sprechen.

Prof. F. Weigert, Glasgow: „*Ein neues Zeitphänomen in photographischen Emulsionen.*“ (Nicht vorgetragen.)

Dr. Lüppo-Cramer, Jena: „*Über die photographische Empfindlichkeit.*“ (Nicht vorgetragen.)

Der Befund vieler Autoren, daß reine und trockene Silberhalogenide und auch deren Einkristalle nicht photochemisch empfindlich sind, sollte nachgeprüft werden. Diese Versuche lassen sich jedoch nicht mit solchen an wirklichen photographischen Platten vergleichen, die chemisch entwickelt werden. Photographische Schichten ohne Bindemittel ergeben abnehmende Empfindlichkeit mit zunehmender Korngröße, weil bei einem kleinen Korn die chemische Reduktion leichter eintreten kann. Gelatinehaltiges Silberbromid zeigt gerade umgekehrtes Verhalten wegen der Schutzwirkung des Bindemittels. Die optische Lichtabsorption soll allein kein Maß für die Lichtempfindlichkeit photographischer Platten darstellen.

Dr. C. F. Goodeve u. I. A. Kitchener, London: „*Über den Mechanismus der Photosensibilisierung fester Körper.*“

Die verschiedenen Bedingungen für den Sensibilisierungsprozeß werden besprochen. Dabei wird ein von Frenkel gegebenes Bild zur Beschreibung des Lichtquants nach der Lichtabsorption benutzt. Neue Deutungen werden nicht gegeben. Die eigenen Versuche behandeln das sensibilisierte Ausbleichen von Farbstoffen durch Pigmente von Metalloxyden (z. B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ).

## Teil IIB. Chemische Zersetzung von festen Stoffen einschließlich Explosionen.

Prof. W. E. Garner, Bristol: „*Über Detonation oder Explosion als Folge von thermischer Zersetzung.*“

Der Vortrag befaßt sich mit der Frage der Entstehung einer Explosion oder Detonation aus der ruhigen thermischen Zersetzung der betreffenden Stoffe. Es wird als Arbeitshypothese vorgeschlagen (was von mehreren Forschern, wie z. B. Muraour, Vortr., angenommen worden war), daß die Detonation von Reaktionszentren ausgeht, in denen gleichzeitig (d. h. innerhalb etwa  $10^{-23}$  s) mehrere benachbarte Molekeln eines Festkörpers zerfallen. Für den thermischen Zerfall von

Bleiazid findet man eine Aktivierungswärme von ungefähr 38 kcal. Die Reaktion



würde eine höhere Aktivierungsenergie erfordern, so daß sie als Primärvorgang nur dann in Frage kommen könnte, wenn man einen passenden Kettenmechanismus annähme. Bei der thermischen Zersetzung von Sprengstoffen wird viel Energie frei, die zur Selbsterhitzung des Kristalls führen kann. Bei Knallquecksilber aber z. B. beobachtet man Explosionen unter Bedingungen, bei denen sicher keine Selbsterhitzung des ganzen Kristalls bei hinreichend langsamer Reaktion eintreten sein kann. Es könnte also allenfalls eine lokale Erhitzung Ursache der Explosion gewesen sein, entweder so, daß mehrere benachbarte Molekeln zerfallen, oder dadurch, daß eine abnorm hohe Zersetzung in einem verhältnismäßig großen Teilvolumen stattgefunden hat: etwa von einem Durchmesser von  $10^{-4}$  bis  $10^{-3}$  cm.

Andrew hat eine Kettentheorie der Detonation aufgestellt, nach der Detonation dann eintreten soll, wenn die Länge der Reaktionsketten unendlich wird. Nun detonieren Knallquecksilberkristalle bei  $105^\circ$  und können bis zu 50 min auf  $130^\circ$  erhitzt werden, bis Detonation eintritt. Wenn lokale Erhitzung für den Eintritt der Detonation maßgebend wäre, so müßte man im ersten Fall Überhitzung um  $25^\circ$  gehabt haben, was sicher nicht größere Bezirke betroffen haben kann.

Falls Explosion durch die gleichzeitige Zersetzung mehrerer Molekeln bedingt wäre, sollte es möglich sein, Explosion einzuleiten durch Bombardierung des Sprengstoffs mit hinreichend schnellen Atomen usw. Dies gelingt aber nicht leicht, doch konnten Kallmann u. Schrankler Explosion einleiten durch Beschießen mit H-, A- und Hg-Ionen. Vielleicht muß das Geschoß einen hinreichend großen Durchmesser haben, um mehrere benachbarte Molekeln zu zerschlagen, weshalb Elektronen unwirksam sein könnten. Muraour gelang es allerdings auch im Fall des Silberacetylids, durch schnelle Elektronen Explosion einzuleiten.

Bei der Zersetzung von Bleiazid würde die beim Zerfall eines einzelnen Moleküls frei werdende Energie nicht ausreichen, eine Detonationswelle einzuleiten; dagegen könnte beim gleichzeitigen Zerfall von 2 oder 3 Molekeln die frei werdende Energie gerade dazu hinreichen. Es bildet sich bei dieser Zerfallsreaktion von einer großen Zahl von Reaktionskernen aus metallisches Blei auf der Kristalloberfläche, u. zw. zerfallen bei der niedrigsten Selbstzündtemperatur,  $290^\circ$ , etwa  $10^{10}$  Molekeln pro  $\text{cm}^3 \cdot \text{s}$ ; die Explosion setzt dann an der Grenze Bleiazid/Bleimetall ein. Aus der bekannten Zerfallsgeschwindigkeit bei  $290^\circ$  ergibt sich für die Zahl der Zweifachprozesse (Zerfall von jeweils zwei benachbarten Molekeln)  $\sim 4 \cdot 10^4/\text{s}$ , während die Zahl der Dreifachereignisse nur 1 in 10 s ist. Da bei dieser Temperatur die Detonation im Mittel nach einer Induktionszeit von etwa 20 s einsetzt, so könnte also ein Zweifachereignis die Ursache dafür sein, während ein Dreifachzerfall als Ursache ausscheidet (wenigstens unter den vom Vortr. gemachten Voraussetzungen). Die Aktivierungsenergie für einen Doppelzerfall sollte etwa 76 kcal betragen, während sich für das Temperaturintervall von  $290$ – $300^\circ$  direkt (aus der Dauer der Induktionsperiode bis zum Eintritt der Detonation) etwa 200 kcal ergeben, ein Anzeichen, daß noch andere Faktoren in Betracht zu ziehen sind.

Die Induktionszeiten bis zum Einsetzen der Detonation zeigen erhebliche Schwankungen, wie dies an sich für das Zusammenwirken mehrerer Elementarereignisse zu erwarten wäre; doch ergeben sich nicht die zu erwartenden einfachen Beziehungen für die Größe der Schwankungen, ein Anzeichen dafür, daß während der Induktionsperiode noch andersartige Vorgänge ablaufen. Im ganzen ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der Induktionsperioden oft eine bemerkenswert gute Übereinstimmung mit der für die langsame Zersetzung gefundenen Temperaturabhängigkeit.

Bei Einkristallen von Knallquecksilber kann die Explosion zu jeder Zeit zwischen Ende der Induktionsperiode und  $\frac{1}{4}$  Zerfall einsetzen; ist mehr als  $\frac{1}{4}$  des Kristalls zersetzt, so tritt, wohl als Wirkung der Zersetzungsprodukte, keine Explosion mehr ein.

Dr. W. Taylor u. A. Weale, Stevenston: „Bedingungen für die Einleitung und Fortpflanzung der Detonation in festen Sprengstoffen.“

Die Aufklärung der Detonationsvorgänge kann auf drei Wegen versucht werden: mittels der thermodynamischen Theorie, durch Beobachtungen der langsamen Zersetzung und durch direkte Beobachtungen an der ausgebildeten Detonation. Man muß sich hüten, die Resultate der langsamen Zersetzung auf die Detonation ohne weiteres zu übertragen; denn bei der wahren Detonation, d. h. der rapiden chemischen Umsetzung, die mit einer mit Überschallgeschwindigkeit fortschreitenden Stoßwelle gekoppelt ist, stehen ganz andersartige Möglichkeiten für die Fortpflanzung der Reaktion zur Verfügung als beim langsamen Zerfall. Bei festen Sprengstoffen beobachtet man Detonationsgeschwindigkeiten von  $\sim 1,5$  bis nahezu 10 km/s. Sofern überhaupt Detonation einsetzt, stellt sich die für jeden Sprengstoff unter vorgegebenen Bedingungen charakteristische Detonationsgeschwindigkeit ein, auch wenn als Folge der Einleitung der Detonation zunächst eine größere oder kleinere Geschwindigkeit vorgelegen hatte; es gibt also nur eine stabile Detonationsgeschwindigkeit. Für jeden Sprengstoff gibt es eine Mindestgeschwindigkeit des Zerfalls, die ihm aufgedrückt werden muß, wenn Detonation einsetzen soll. Bei den Initialsprengstoffen, wie Knallquecksilber, Bleiazid usw. ist die untere kritische Geschwindigkeit praktisch Null, so daß Detonation schon von lokaler Verbrennung aus entstehen kann. Die Detonationswelle kann einen Hohlraum im Sprengstoff oder eine Zwischenschicht inaktiven Materials überqueren. In der Detonationszone hat man Übergang von dem unter Normalbedingungen befindlichen Sprengstoff zu den unter extremen Temperaturen und Drücken befindlichen Reaktionsprodukten. Experiment und Theorie lassen schließen, daß der Übergang in einer extrem dünnen Übergangsschicht stattfinden muß.

Um die Vorgänge in der dünnen Übergangsschicht zu erfassen, wurden zuerst Versuche zur Einleitung der Explosion dünner Sprengstoffschichten ausgeführt. Initialsprengstoffe bieten dazu die beste Möglichkeit, da man Explosion mit verhältnismäßig schwachen Impulsen erzielen kann. Läßt man etwa durch einen kleinen Haufen von Bleiazidkristallen einen Funken schlagen, so explodieren nur etwa 1–2 Kriställchen, während die übrigen unzersetzt zur Seite geblasen werden. Schließt man die Kristalle aber ein, z. B. bloß dadurch, daß man sie mit dünnem Papier umgibt, dann können alle Kristalle heftig explodieren. Bei der Einleitung der Detonation durch Erhitzen beobachtet man allgemein eine Induktionsperiode (zwischen Erreichen der Erhitzungstemperatur und Einsetzen der Detonation); diese Zeiten können von der Größenordnung Minuten, ja Stunden sein und nehmen, wohl exponentiell, mit der Temperatur ab. Bei den allermeisten Sprengstoffen gelingt es, wenn sie in dünner Schicht zwischen Stahlplatten eingeschlossen sind, sie durch ein Fallgewicht explodieren zu lassen. Experimentell ergab sich, daß unter diesen Bedingungen die Zündung nur von der kinetischen Energie des Fallgewichts abhängt. Der Bruchteil der Zündungen steigt mit wachsender kinetischer Energie von 0–100% an. Die mittlere, zur Zündung notwendige Energie  $E$  bietet ein Maß für die Empfindlichkeit eines Sprengstoffs; für die Temperaturabhängigkeit von  $E$  ergibt sich eine einfache Beziehung:  $\log(A-E) = B + C/T$ , worin  $A$ ,  $B$  und  $C$  Konstanten sind. In Mischungen verschieden empfindlicher Stoffe behält man zunächst die hohe Empfindlichkeit des einen Stoffes, bis bei einer bestimmten Konzentration ein abrupter Empfindlichkeitsabfall einsetzt. Zumischungen harter, spröder Stoffe verursachen ein Ansteigen der Empfindlichkeit, während Zusätze von Öl, Wachs usw. umgekehrt wirken. Interessant ist die folgende Überlegung: Wenn ein hartes Metall in ein weiches hineingetrieben wird, so erfährt es einen Widerstand dadurch, daß überall an seiner Oberfläche ein Normaldruck  $p$  erzeugt werden muß, groß genug, das weichere Material zum Fließen zu bringen, der aber nicht über diesen Wert hinaus steigt. Überträgt man dies auf einen Sprengstoff zwischen Metallplatten, so folgt, daß dieser keinem höheren Druck als  $p$  unterworfen sein sollte. Nur wenn der notwendige Zünddruck kleiner ist als  $p$ , sollte Explosion entstehen. Dies liefert eine Erklärung für die bekannte Regel, daß beim Hantieren mit Sprengstoffen harte Materialien zu

vermeiden sind. In diesem Zusammenhang wurden Versuche folgender Art ausgeführt: Eine dünne Lage von Knallquecksilber wurde zwischen eine Bleioberfläche und einen Stahlstempel gebracht und mit einem gerade ausreichenden Fallgewicht zur Zündung gebracht; Vermessung der unter solchen Bedingungen erzeugten Eindrücke in Blei lieferte als Mindestzünddruck etwa 1,1 t/cm<sup>2</sup>. Es zeigte sich weiter bei den Versuchen, daß die Explosion entweder im ersten Moment des Aufschlags einsetzt oder überhaupt nicht. Abschätzungen ergaben, daß die Zeit zwischen erstem Einsetzen des Stoßdrucks und Explosion sicher nicht länger als 10<sup>-6</sup> s, u. U. aber wesentlich kürzer gewesen sein kann.

Können die für die Einleitung der Zündung in dünner Schicht maßgebenden Faktoren auch die Fortleitung der Detonationswelle bewirken? Es besteht kein Zweifel, daß die heißen Zersetzungsprodukte eines Sprengstoffs Zerfall unzersetzten Sprengstoffs einleiten können; aber geschieht dies schnell genug? Daß Detonation kein rein thermisches Phänomen sein kann, geht schon daraus hervor, daß man dann alle Sprengstoffe durch eine Flamme allein zur Detonation bringen sollte; in Wirklichkeit brennen aber viele Sprengstoffe ruhig ab, und man braucht zur Einleitung der Detonation besondere Initialsprengstoffe. Auffallend ist auch, daß man beobachten kann, wie Detonationswellen in einem Sprengstoff aussetzen, und daß dann der Rest des Sprengstoffs völlig unzersetzt bleibt, nicht etwa abbrennt. Neben der Temperatur muß also noch etwas anderes bei der Fortpflanzung der Detonation wirken. Die oben erwähnten Erfahrungen legen nahe, anzunehmen, daß auch der Druck bei der Weiterleitung der Detonation eine Rolle spielt. In Detonationswellen beobachtete Drucke von der Größenordnung 50000 at sollten sicher zur Einleitung der Zündung ausreichen. Für die Wirkung des Drucks spielt nicht nur dessen Größe, sondern auch die mechanische Reaktion der davon betroffenen Schicht eine Rolle. Es bleibt die Schwierigkeit, durch den Druck als primäres Agens die Detonation schnell genug weiterzuleiten. Eine Schicht von 1 mm Dicke wird in einer Zeit von etwa 5·10<sup>-7</sup> s durchlaufen. Das Zusammenwirken von Druck und Temperatur dürfte für die schnelle Fortleitung der Reaktion besonders günstig sein, wobei der Druck in der eigentümlichen Lage ist, daß seine Größe mit der Geschwindigkeit seiner Fortleitung unlösbar gekoppelt ist (Stoßwellen laufen mit Überschallgeschwindigkeit, deren Wert durch den Stoßdruck gegeben ist). Als Bedingung für die Fortleitung der Detonation wird gefolgert: die Druckwelle muß intensiv genug sein, um in jeder Schicht die Reaktion einzuleiten, und der Umsatz in jeder Schicht muß zumindest ausreichen, den sonst während dieser Zeit auftretenden Druckabfall in der Stoßwelle zu kompensieren. Es wird versucht, dies formelmäßig zu erfassen.

Dr. H. Muraour, Paris: „*Bemerkungen über die Theorie explosiver Reaktionen*“ (nicht persönlich vorgetragen).

In dem Bericht wurden u. a. folgende Punkte hervorgehoben: Zur Zersetzung eines explosiven Moleküls ist eine gewisse Aktivierungsenergie zuzuführen, die nicht notwendig klein zu sein braucht, sogar größer sein kann als die zur Zersetzung nicht explosiver Moleküle nötige Aktivierungswärme. Die verschiedenen Arten explosiver Zersetzung unterscheiden sich durch die Art, wie die Aktivierungswärme zugeführt wird. Bei der Verbrennung von Pulvern bekommt man eine Geschwindigkeit, die in erster Näherung dem Druck proportional ist. Bei Initialsprengstoffen ist anzunehmen, daß die Aktivierungsenergie unmittelbar von einem zersetzten Molekül auf ein unzersetztes übertragen wird nach Art der Christiansenschen „Energieketten“, u. U. mit Kettenverzweigung. Daraus, daß auch Initialsprengstoffe langsam zerfallen können, folgt, daß der Zerfall eines Einzelmoleküls nicht ausreicht zur Einleitung verzweigter Reaktionsketten; dazu müssen offenbar mehrere Moleküle an der gleichen Stelle zerfallen. Aus der allgemeinen Theorie folgt, und wurde auch experimentell bestätigt, daß ein Vakuum ohne Einfluß auf eine Detonationswelle ist, daß dagegen die Verbrennung von Pulvern und Sprengstoffen im Vakuum nicht fortgepflanzt wird, und daß Initialsprengstoffe, die an der Luft im Kontakt mit einem glühenden Draht detonieren, dies ebenso auch im Vakuum tun.

T. Carlton Sutton, Woolwich: „*Energiemessungen, die drei charakteristische Zerfallsarten bei der Detonation von Trinitrophenylmethylnitramin (Tetryl) anzeigen.*“

Bei Tetryl gibt es außer der langsamen thermischen Zersetzung unterhalb 250° Anhalt für die Annahme von drei verschiedenen Detonationsmechanismen, die mit Reaktionsenergien von 935, 1070 und 1160 cal/g verlaufen.

Wenn man eine Ladung eines derartigen Explosionsstoffs in einem starken Behälter einschließt und in einem größeren Gefäß detonieren läßt derart, daß die Bruchstücke des Behälters und die Zersetzungsprodukte in dem großen Gefäß bleiben, dann kann die bei der Explosion frei werdende Energie mit beträchtlicher Genauigkeit als Wärme gemessen werden.

Im allg. steigt die so gemessene Energie an 1. mit wachsender Stärke des einschließenden Behälters und 2. mit zunehmender Dichte der Ladung. Eine derart variable Energieabgabe kann jedenfalls nicht eine Eigenschaft des Sprengstoffs allein sein. Man muß daher feststellen, unter welchen Bedingungen der Sprengstoff mit definierter, konstanter Energieabgabe detoniert. Es wurde daher erst der systematische Anstieg mit zunehmender Stärke der Wandung bestimmt; dann wurde bei vorgegebener Stärke der Wand die Energie als Funktion der Ladedichte bestimmt. Außer von diesen beiden Faktoren hängt die frei gemachte Energie aber auch noch von der absoluten Größe der Ladung ab, wie an zwei Versuchsreihen mit 40 und 120 g Sprengstoff gezeigt wird. Berechnet man die Energiedifferenz, die der Detonation der über die ursprünglichen 40 g hinaus vorhandenen 80 g entsprechen, so erhält man bei wachsender Ladedichte drei charakteristische Stufen von 935, 1070 und 1160 cal/g. Diese Werte sind daher anscheinend bestimmten und verschiedenen Arten der Detonation zuzuordnen.

*Aussprache:* Polanyi wies auf die Schwierigkeiten hin, die dem Verständnis einer monomolekularen, mit einer Aktivierungsenergie von 200 kcal verlaufenden Zerfallsreaktion entgegenstehen. Ferner bezweifelte er, ob durch den Druck allein eine genügende Erhitzung zur Einleitung und Fortführung der Detonationswelle zustande kommen könne. — Bernal betonte, daß man vorsichtig sein müsse beim Operieren mit dem Begriff einer Temperatur in der Reaktionszone einer mit großer Geschwindigkeit fortschreitenden Detonationswelle. — Payman zählte die Schwierigkeiten auf, die einem beim Versuch eines theoretischen Verständnisses des Mechanismus der Detonationsfortpflanzung begegnen. — Zur Klarstellung der verschiedenen Fragen wurde von Jost darauf hingewiesen, daß die Chapman-Jouguet-Beckersche Theorie der Detonationsgeschwindigkeit diese befriedigend wiedergibt, soweit man bis jetzt beurteilen kann; daß sie aber die Frage nach dem Mechanismus der Vorgänge in der Detonationszone offen läßt. — R. Becker untersuchte zuerst die Struktur der Wellenfront einer Detonationswelle theoretisch durch Berücksichtigung von Wärmeleitung und innerer Reibung. Die von Garner für feste Sprengstoffe hervorgehobene Tatsache, daß der zwischenmolekulare Abstand im Sprengstoff von der Wellenfront in außerordentlich kurzer Zeit überschritten wird, zu kurz wahrscheinlich für vollständige Reaktion, findet sich ebenso bei der Detonation von Gasen: Der Abstand einer freien Weglänge wird während einer Zeit durchlaufen, die für den vollständigen Ablauf der Reaktion zu kurz erscheint, besonders wenn Dreierstoßreaktionen beteiligt sind. Man muß daher wohl annehmen, daß die Reaktionszone größer ist als eine freie Weglänge; ferner hat man es wohl in allen Fällen von Detonation bei Gasen mit Reaktionen mit Kettenverzweigung zu tun. Die von verschiedenen Seiten gemachte Annahme von Reaktionen mit Kettenverzweigung (Energieketten?) bei der Detonation fester Sprengstoffe dürfte wahrscheinlich zur Beseitigung einer Reihe der angeführten Schwierigkeiten beitragen<sup>\*)</sup>.

Prof. W. E. Garner, Bristol: „*Die Bildung von Reaktionskernen bei der thermischen Zersetzung fester Stoffe.*“

Die Zersetzung kristalliner Substanzen beginnt an Keimen, die an äußeren Grenzflächen oder seltener an Stellen innerer Gitterstörungen des Kristalls gebildet werden. Wenn größte Vorsicht bei der Herstellung der Kristalle geübt wird, kann die Zahl der Keime sehr niedrig gehalten werden, man kann sogar Kristalle von Salzhydraten herstellen, die im Hochvakuum

<sup>\*)</sup> Zur Frage der Energieübertragung in der Detonationswelle und zum Mechanismus der Detonation fester Stoffe überhaupt vgl. besonders die Arbeiten von A. Schmidt, Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 1935, 1936 sowie 1938.



auf lange Zeit beständig sind. Es besteht eine größere Tendenz zur Kernbildung an Ecken und Kanten als an Flächen des Kristalls.

Nach Langmuir wachsen die Keime infolge einer Reaktion in der Grenzfläche Ausgangssubstanz/Zersetzungsprodukt, die immer sehr viel schneller verläuft als die der Molekeln in der Oberfläche des Kristalls. Die gebildeten Reaktionskerne können sehr verschiedene Form haben; sie können gerade Kanten haben (etwa von parallelepipedischer Gestalt sein), wie im Fall des sauren Kaliumoxalats; sie können aber auch kreisförmig oder elliptisch sein, wie etwa im Fall des Chromalauns. Schließlich können die Kerne Hörner aufweisen als Zeichen außergewöhnlicher Wachstumsgeschwindigkeit in bestimmten Ebenen innerhalb des Kristalls, wie es bei den meisten Kernen auf verschiedenen Flächen des  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  beobachtet wird.

Die Form hängt ab von der Wachstumsgeschwindigkeit in den verschiedenen Richtungen, die ihrerseits bedingt sind durch Struktur des Kristalls, der Zersetzungsprodukte, der Grenzfläche von beiden; dabei spielt u. U. auch die Geschwindigkeit eine Rolle, mit der gasförmige Zersetzungsprodukte durch die feste Substanz wegdiffundieren. Für die Kernbildungsgeschwindigkeit liegen bisher nur wenige Messungen vor. Bei Kupfersulfat wächst die Kernzahl im Anfang etwa linear mit der Zeit, bei  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  dagegen wie das Quadrat der Zeit.

Die Wachstumsgeschwindigkeit eines Kerns ist konstant bei konstanten äußeren Bedingungen, sofern die Größe des Kerns über einer gewissen Grenze liegt. Doch ist diese Wachstumsgeschwindigkeit eine strukturempfindliche Größe, wie aus ihrer Verschiedenheit von Kristall zu Kristall folgt. Es wird eine Induktionsperiode beobachtet, bis Kerne sichtbar werden, die länger ist, als wenn die Kerne von Anfang an mit der gleichen linearen Geschwindigkeit wüchsen. Es ist zu schließen, daß sehr kleine Kerne mit viel kleinerer Geschwindigkeit wachsen.

Die Geschwindigkeit des Kernwachstums während der Induktionsperiode läßt sich nur indirekt beobachten, etwa an der Menge der gasförmigen Zersetzungsprodukte. Die so beobachtete Geschwindigkeit steigt meistens mit einer sehr hohen Potenz der Zeit an und ist meistens der Masse der Zersetzungsprodukte proportional, nicht deren Oberfläche. Es werden empirische Formeln angegeben, die in speziellen untersuchten Fällen für die Anfangsgeschwindigkeit gelten.

F. R. Meldrum, Bristol: „Die Zersetzung von Jodstickstoff.“

Eggert hat den Zerfall von Jodstickstoff unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Die Verbindung hat die Zusammensetzung  $\text{N}_2 \cdot \text{NH}_3$ , falls sie durch Zufügen von konz. Ammoniak zu Jod-Jodkalium-Lösung dargestellt wurde. Der Bruttoumsatz kann nach Eggert durch die Gleichung  $8\text{N}_2 \cdot \text{NH}_3 = 5\text{N}_2 + 6\text{NH}_3 + 9\text{J}_2$  dargestellt werden. Nach Garner u. Latchem kann die Zersetzung der über Phosphorpentoxid bei einem Druck von  $2 \cdot 10^{-3}$  cm getrockneten Substanz bei Temperaturen unter  $0^\circ$  untersucht werden. Die Zersetzung verläuft dabei erst langsam, wird dann beschleunigt und kommt schließlich zu einem Stillstand, obwohl der größte Teil der Substanz noch unzersetzt ist. Kurzzeitiges Pumpen bei  $2 \cdot 10^{-3}$  cm genügt, die Zersetzung wieder in Gang zu bringen. Bei Drucken unter  $2 \cdot 10^{-3}$  cm erfolgte Detonation. Es war anzunehmen, daß eins der Reaktionsprodukte adsorbiert blieb und die Reaktion hemmte. Die Stoßempfindlichkeit von trockenem Jodstickstoff ließe sich dann dadurch erklären, daß beim Zerschlagen der Kristalle frische Oberflächen frei von adsorbierten Zerfallsprodukten entstehen. Da in den bei  $\text{CO}_2$ -Temperatur auskondensierten Produkten Jod mit nur Spuren Ammoniak gefunden wurde, wurde angenommen, daß adsorbiertes Jod die hemmende Substanz war.

In der vorliegenden Untersuchung wurde der Zerfall in Gegenwart von Jod bei verschiedenen Drucken, bis zu  $10^{-3}$  cm untersucht, aber kein hemmender Einfluß festgestellt. Genauere Analysen der Zerfallsprodukte, nach Ausfrieren mit  $\text{CO}_2$  und mit flüssigem Sauerstoff, ergaben  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{J}_2$ , u. zw. im Verhältnis etwa wie 1:2:3. Durch Zusatz von Ammoniak ließ sich die Zersetzung stark verlangsamen, woraus hervorgeht, daß dies die hemmende Substanz ist.

In der Aussprache wies Eggert auf die Schwierigkeiten hin, die der vom Vortr. gegebenen Interpretation der Erscheinungen noch entgegenstehen.

Prof. S. Roginsky, Leningrad: „Über die Rolle der Übersättigung und über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei topochemischen Reaktionen.“ (Nicht persönlich vorgetragen.)

Die Gesetzmäßigkeiten für verschiedene Reaktionstypen werden zusammenfassend besprochen. 1. Wenn ein fester Stoff ausschließlich in gasförmige Bestandteile zerfällt, spielt Keimbildung keine Rolle. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Oberflächengröße anzusetzen. Beispiel:  $\text{HgO (fest)} = \text{Hg (Gas)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{(Gas)}$ . Auf die Möglichkeit der Katalyse wird besonders hingewiesen. 2. Bildung einer festen Phase als Produkt chemischer Umsetzungen in Lösungen oder Gasen. Je nach den Versuchsbedingungen kann die Geschwindigkeit der Keimbildung, des Keimwachstums (zwei-dimensionale Keimbildung), einer heterogenen oder homogenen chemischen Reaktion zeitbestimmend sein. 3. Umsetzungen mit 1 oder mehr festen Phasen im Anfangszustand und mit 1 oder mehr festen Phasen im Endzustand. Auch hier kann die Geschwindigkeit der Keimbildung und des Keimwachstums von entscheidender Bedeutung sein. — Es werden die Ergebnisse von Versuchen über die Zersetzung von Alkali- und Erdalkalipermanganaten mitgeteilt.

Prof. J. Zawadzki u. Dr. S. Bretsznajder, Warschau: „Bemerkungen über den Mechanismus von Reaktionen vom Typus:  $\text{Stoff A (fest)} + \text{Stoff B (Gas)} \rightleftharpoons \text{Stoff C (fest)}$ .“ (Nicht persönlich vorgetragen.)

Im System  $\text{ZnO (fest)} + \text{CO}_2\text{(Gas)} \rightleftharpoons \text{ZnCO}_3\text{(fest)}$  sind eindeutige Gleichgewichtsdrucke nicht zu erhalten. Bei der Einwirkung von  $\text{CO}_2$  auf  $\text{ZnO}$  entsteht kein  $\text{ZnCO}_3$  im kristallisierten Zustand. Praktisch werden nur Sorptionsgleichgewichte beobachtet. Die  $\text{CO}_2$ -Aufnahmefähigkeit des Bodenkörpers hängt wesentlich von dem Zerteilungszustand der festen Phase ab.

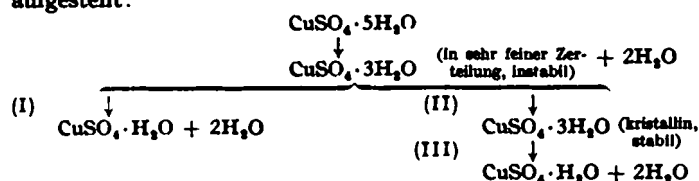
Sorptionsgleichgewichte werden gleichfalls beobachtet, wenn  $\text{CaO}$  mit  $\text{CO}_2$  unterhalb des Gleichgewichtsdrucks des stabilen Systems  $\text{CaO} + \text{CaCO}_3$  umspült wird. Bei geeigneter Arbeitsweise wird jedoch im System  $\text{CaO (fest)} + \text{CO}_2\text{(Gas)} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3\text{(fest)}$  ein eindeutiges monovariantes Gleichgewicht ohne wesentliche gegenseitige Löslichkeit der festen Phasen erreicht; dieselben Zersetzungsdrucke können sowohl von der Oxydseite als auch von der Carbonatseite her erreicht werden. Praktisch werden aber häufig höhere oder niedere Gleichgewichtsdrucke mit instabilen Bodenkörpern beobachtet, und zwar entsprechend dem höheren thermo-dynamischen Potential von sehr kleinen  $\text{CaO}$ - oder  $\text{CaCO}_3$ -Kristallen. Die Gleichgewichtsdrucke zwischen instabilen Bodenkörperformen (analog dem Gleichgewichtsdruck kleiner Tröpfchen einer Flüssigkeit) unterliegen langsamen zeitlichen Änderungen entsprechend dem Übergang der festen Stoffe in thermodynamisch stabilere Zustände.

Die Kinetik dieser Vorgänge ist verschieden je nach den Versuchsbedingungen. Teilweise scheint die Bildung dreidimensionaler Keime des Reaktionsproduktes zeitbestimmend. Es wird auf Analogien zwischen Keimbildungsreaktionen und Kettenreaktionen in homogenen Phasen hingewiesen. Für den glatten Fortgang der Reaktion ist wesentlich, daß das Reaktionsprodukt in poröser Form entsteht, damit die Diffusion zwischen Gasraum und festem Ausgangsstoff nicht zu stark behindert wird, da eine Diffusion innerhalb der festen Phase nicht mit meßbarer Geschwindigkeit erfolgt. In einem gewissen Bereich ist die Geschwindigkeit der  $\text{CO}_2$ -Aufnahme durch  $\text{CaO}$  proportional der Differenz gegenüber dem Gleichgewichtsdruck und annähernd unabhängig von der Temperatur (Aktivierungswärme  $\sim 0$ ), während die  $\text{CO}_2$ -Abgabe aus  $\text{CaCO}_3$  stark temperaturabhängig ist (Aktivierungswärme  $\sim$  Zersetzungswärme).

Dr. J. Colvin u. J. Hume, Leeds: „Wasserabgabe aus Salzhydraten.“

Nach früheren Untersuchungen von Garner u. Tanner, Topley u. Smith sowie Colvin u. Hume entsteht bei der Entwässerung von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  im Vakuum unterhalb  $56^\circ$  unmittelbar  $\text{CuSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ . Die Geschwindigkeit wird durch Gegenwart von Wasserdampf stark herabgesetzt. Für die intermediäre Bildung von  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wurden bisher keine Anhaltspunkte gefunden. Unter geeigneten Versuchsbedin-

gungen (anfangs Entwässerung im Vakuum zwecks Einleitung der Keimbildung, dann Entwässerung bei höherem Wasserdampfdruck) kann jedoch auch  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in größeren Mengen gebildet werden. Zur Deutung wird folgendes Schema aufgestellt:



Im Vakuum ist Reaktion I rasch gegen II, so daß praktisch  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  als überwiegendes Endprodukt erscheint. In Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf wird Reaktion I verzögert bzw. Reaktion II beschleunigt, so daß  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nebeneinander erhalten werden.

Es wird ferner auf die Besonderheiten der Entwässerung von  $\text{Mn}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{Mn}_2\text{C}_2\text{O}_4$  hingewiesen (Maximum und Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit bei bestimmten  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdrucken nach Arbeiten von Topley u. Smith sowie von Volmer u. Seydel).

### Teil III. Reaktionen fester Stoffe, insbes. des Kohlenstoffs, mit Gasen und Flüssigkeiten.

Prof. O. Ruff, Breslau: „Reaktionen des Kohlenstoffs mit Gasen und Flüssigkeiten.“

Die Grenzformen des schwarzen Kohlenstoffs sind Graphit und amorpher Kohlenstoff. Den Begriff des amorphen Kohlenstoffs könnte man u. U. durch den eines unvollkommen geordneten Graphitgitters ersetzen; aber letzten Endes ist das Kennzeichen eines Kristallgitters seine dreidimensionale Ordnung und das Kennzeichen eines amorphen Stoffs nichts weiter als das Fehlen einer solchen Ordnung. Dabei ist es für die amorphe Beschaffenheit unwesentlich, ob einzelne Atome oder Moleküle oder Molekülaggregate, u. U. in zweidimensionalen Hexagonebenen, ungeordnet verbunden sind. Wenn man aber an Stelle der chemischen Unterschiede die mechanischen ins Auge faßt, so läßt sich vor allem die verschiedene Härte der schwarzen Formen, z. B. der Kokse, nicht allein mit einer Verschiebung der zweidimensionalen Ebenen parallel zueinander erklären. Die zweidimensionalen Ebenen müssen durch Querverbindungen versteift sein, welche einzelne C-Atome der Hexagonebenen oder einzelne selbständige C-Atome vermitteln. Der Begriff des amorphen Kohlenstoffs kann ruhig beibehalten werden. Die *Berliche* Vorstellung von der Hexagonebene als dem wesentlichen Baustein auch der amorphen Kohlenstoffform erlaubt die Entwicklung einheitlicher, spezialisierter Vorstellungen vom Reaktionsgeschehen für alle C-Formen, zumal es möglich ist, den relativen Wert der Valenzrichtungen eines C-Atoms in diesen Ebenen zu berechnen. Die Berechnung beruht auf *U. Hofmanns* Beobachtung, daß die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs in Graphit und in Graphitoxiden etwa gleicher Größe ist. Solches ist nur dann möglich, wenn die Bindungswärme von einem Atom Sauerstoff an die „ersten, sog. metallischen“ Valenzen des Graphits ebenso groß ist wie die halbe Dissoziationswärme des Sauerstoffmoleküls, d. h. etwa 58,6 kcal. Daraus läßt sich weiter herleiten, daß die Festigkeit der Bindung des einzelnen C-Atoms durch die erste Valenz im Graphitgitter etwa 20 kcal entspricht, während die Bindungen durch die drei anderen Valenzen zusammen etwa 6mal stärker sind. Dabei ist zu beachten, daß die ersten Valenzen im Gitter nicht von Atom zu Atom, sondern vom einzelnen Atom der einen Ebene zum Sechseckmittelpunkt der benachbarten gerichtet sind.

Die Reaktionsschemata an der Graphitoberfläche lassen sich nun so darstellen, daß sie nicht bloß formal, sondern auch zahlenmäßig mit den Versuchsergebnissen in Einklang sind, und führen zu dem Schluß, a) daß vor allem die ersten Valenzen die Reaktionen einleiten und b) daß die Reaktionen selbst sich an den Randatomen vollenden. Votr. bewies dies für den Zerfall des Graphitoxids und für die Reaktionen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff, Kohlendioxyd und Fluor.

Die Mannigfaltigkeit der Reaktionsformen, die immer einfachere Gestaltung ihres Verlaufs mit steigender Temperatur

über den ganzen Bereich des festen Kohlenstoffs lassen besonders die Reaktionen mit Metallen bei der Bildung von Carbiden erkennen. Die wichtigsten Ergebnisse des Studiums dieser Reaktionen werden besprochen.

Prof. U. Hofmann, Rostock: „Über die Salzbildung aus Graphit mit starken Säuren“ (gemeinsam mit Dr. W. Rüdorff, Berlin).

Wenn Graphit in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  mit starken Oxydationsmitteln, wie  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$  u. dgl., behandelt wird oder anodisch oxydiert wird, treten die Anionen der genannten Säuren in das Graphitgitter ein; dabei lassen sich röntgenographisch verschiedene Reaktionsstufen feststellen, die durch eine verschiedene Zahl der zwischen den Anionen der Säuren liegenden Gitterebenen und entsprechende Gittererweiterungen gekennzeichnet sind. Die obere Grenze der Aufnahme von Anionen wird etwa bei je 1  $\text{SO}_4\text{H}'$ ,  $\text{NO}_3'$ ,  $\text{ClO}_4'$  usf. auf 24 Kohlenstoffatome im Gitter erreicht. Das Oxydationsmittel nimmt Elektronen aus den Graphitschichtebenen auf. Diese positiv geladenen Schichtebenen bilden als Makrometallionen mit den Säuren dann die genannten Salze. Die Anionen sind austauschbar. Durch Wasser werden die Verbindungen zersetzt. Dabei entstehen Graphit, Sauerstoff, Kohlendioxyd und andere z. T. noch nicht bestimmte Oxydationsprodukte. Durch sorgsame Messungen der Änderungen der Kristallstruktur, der Zusammensetzung und des spezifischen Gewichtes sind alle Feststellungen gesichert.

J. D. Lambert, Oxford: „Die Wirkung gewisser Metalle auf die Oxydation von Kohlenstoff.“

Den Ausführungen des Vortr. liegt die Vorstellung zugrunde, daß der Stoß von  $O_2$ -Molekülen auf Kohlenstoff entweder direkt  $CO_2$  bildet oder zunächst ein Oberflächenoxyd, das dann erst unter dem Stoß weiterer  $O_2$ -Moleküle oder bei höherer Temperatur unter Bildung von  $CO_2$  und  $CO$  zusammenbricht. Die zweite Möglichkeit sieht Vortr. bei der Oxydation einer Kokosnußschale verwirklicht, die in einem  $N_2$ -Strom bei  $1000^\circ$  gereinigt und dann mit Eisenchlorid behandelt worden ist. Die an den aktivsten Stellen adsorbierten Eisenatome sollen die Zersetzung des zunächst gebildeten Oberflächenoxyds beschleunigen, welches in reiner Form bei der gleichen Temperatur stabil ist, und die der Oxydation zugängliche Oberfläche blockiert. Zwischen  $370^\circ$  und  $430^\circ$  entstehen etwa 2 Mol  $CO_2$  auf 1 Mol  $CO$ .

Eine ähnliche Wirkung wie Eisen zeigt Mangan.

Kohlenoxyd wird an einer reinen Oberfläche von Kohlenstoff durch  $O_2$  rasch zu  $CO_2$  oxydiert, langsamer an einer mit Eisen und gar nicht mehr an einer mit Mn bedeckten Kohle. Es ist derselbe Teil der Oberfläche, welcher  $CO_2$  direkt liefert und welcher die CO-Oxydation katalysiert.

Votr. nimmt mit *Strickland-Constable* die Existenz zweier verschiedener Oberflächenoxyde an: Das eine verzögere die direkte  $\text{CO}_2$ -Bildung und sei für sich allein unter  $500^\circ$  stabil, in Gegenwart gewisser Metalle aber instabil; das andere existiere nur in Gegenwart von  $\text{O}_2$  und gebe leicht  $\text{CO}_2$ ; seine Bildung könne durch die Gegenwart des stabilen Oxyds ebenso wie durch die Gegenwart fremder Metalle verhindert werden.

Dr. R. F. Strickland-Constable, Oxford: „Natur der Oberflächenoxyde.“

Ebenso wie  $O_2$  bildet auch  $N_2O$  mit Kohlenstoff Oberflächenoxyde. Langsames Erhitzen eines bei  $400^\circ$  aus Holzkohle hergestellten Oxyds bis auf  $900^\circ$  lieferte, zusammen mit älteren Beobachtungen, den Beweis, daß die Sauerstoffbindungen in diesen Oxyden eine verschiedene Temperaturbeständigkeit haben, und daß diese bei einigen größer ist als die der beständigsten CO-Verbindungen der organischen Chemie. Vortr. nimmt an, daß die besonders festen Sauerstoffbindungen an den exponiertesten Eckatomen des Graphitgitters zu suchen sind.

Die Reaktion einer A-Kohle mit  $N_2O$  bei  $400^\circ$  wurde, nach dem Ablauf einer Vorperiode, erster Ordnung gefunden und lieferte nur  $CO_2$ . An der Oberfläche dieser Kohle wurde bei  $400^\circ$  auch  $CO$  durch  $N_2O$  zu  $CO_2$  verbrannt, woraus hervorgeht, daß hier die  $CO_2$ -Bildung durch eine weniger beständige Sauerstoffbindung vermittelt wird. So unterscheidet Vortr.

<sup>7)</sup> Erscheint demnächst in Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.

stabiles und labiles Oxyd. Letzteres soll CO oxydieren, aber auch als Zwischenprodukt bei der direkten Verbrennung mit Sauerstoff auftreten. Bezüglich des ersteren, d. h. des stabilen Oxyds, hat Vortr. experimentell bewiesen, daß es CO nicht zu oxydieren vermag.

Prof. H. L. Riley, Durham University, Newcastle-upon-Tyne: „Verkohlungsbedingungen und Reaktionsfähigkeit von Kohlenstoff.“

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Formen des schwarzen Kohlenstoffs hängen von der Natur des verkohlten Stoffs und den Bedingungen der Verkohlung ab. Den Ursachen der Verschiedenheit nachzugehen, ist Vortr. bemüht — diesmal durch ein Studium ihres Verhaltens gegen eine Mischung von Chrom- und Phosphorsäure, die mit Graphit bei höherer Temperatur (wie U. Hofmann gezeigt hat) Graphitphosphat bildet. Vortr. bestimmt bei seinen Versuchen aber nicht die Menge des gebildeten Phosphats, sondern die Menge des bei 100° entwickelten CO<sub>2</sub>. Er findet zu seiner Überraschung, daß die verschiedenen Kohlen hierbei um so weniger CO<sub>2</sub> entwickeln, je geringer ihr Graphitgehalt bzw. ihre Graphitisierung während der Verkohlung ist. Am empfindlichsten erweisen sich die bestgeordneten Graphitgitter, am unempfindlichsten die Zuckerkohle. Dies Verhalten der verschiedenen Kohlen ist gerade entgegengesetzt demjenigen gegenüber Sauerstoff bei höheren Temperaturen. Das Minimum der Reaktionsfähigkeit einer bestimmten Kohlenstoffform wird bei einer Verkohlungstemperatur von etwa 700° erreicht.

Vortr. erklärt die Beobachtungen mit einem verschiedenen Wasserstoffgehalt seiner Kohlen und nimmt an, daß die Wasserstoffatome ähnlich wie die Anionen der Graphitsalze zwischen den Graphitebenen eingebaut sind. Er findet eine Stütze seiner Ansicht in einer Reihe von Beobachtungen, die alle beweisen, daß während der Verkohlung gegen 700° die Eigenschaften des Verkohlungsproduktes besonders rasch anders werden (elektrische Leitfähigkeit, Adsorptionsvermögen, Zündungstemperatur, Ausbeute an Mellitsäure, mechanische Eigenschaften), daß also ~700° gewissermaßen ein ausgezeichnetes Temperaturgebiet im Verkohlungsprozeß ist. Vor allem werde oberhalb 700° in den entwickelten Gasen hauptsächlich Wasserstoff gefunden.

Vortr. schließt, daß die Unterschiede der Reaktionsfähigkeit der schwarzen Kohlenstoffformen vor allem durch deren Gehalt an gebundenem Wasserstoff bedingt sind, indem die Wasserstoffbindung die Zugänglichkeit der Reagenzien zu den inneren Oberflächen des Graphits behindere und während des Verkohlungsprozesses das Wachstum der primären Graphitkriställchen beeinträchtige.

Dr. H. Thiele, Kiel: „Die Oxydation von Kohlenstoff in Elektrolyten bei Normaltemperatur.“

Graphitanoden werden beim Gebrauch von verschiedenen Elektrolyten in verschiedener Weise und in verschiedenem Umfang angegriffen. Der Angriff führt zu den folgenden Reaktionsstufen: „Primäroxid“, gequollenes Oxyd, blaues Graphitoxid, Graphitsäure und Huminsäure. Dabei lassen sich 4 Gruppen von Elektrolyten unterscheiden: 1. Die Alkalien, in denen vor allem Sauerstoff entwickelt wird und nur wenig CO<sub>2</sub> und Huminsäuren gebildet werden. 2. Die Elektrolyte der Phosphorsäuregruppe (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>H, HCl, H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> u. a.), in denen das Primäroxid von Peroxydcharakter entsteht, das z. B. aus Chloriden Cl<sub>2</sub> frei macht, in alkalische Lösungen gebracht, aber rasch Sauerstoff entwickelt. 3. Die Elektrolyte der Schwefelsäuregruppe (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, HClO<sub>3</sub>, HF), welche bei ausreichender Konzentration und Stromdichte die Anode zum Quellen bringen, indem Sauerstoff und Säure zwischen die Wabenebenen eindringen, so daß diese sich etwas voneinander entfernen, und endlich 4. die konz. Säuren der Schwefelsäuregruppe, welche den blauen gequollenen Graphit bilden. Dieser liefert aber mit Wasser keine Graphitsäure bzw. Graphithydroxyd, sondern zerfällt in Graphit und gasförmigen Sauerstoff. Daher ist die Bezeichnung „Salze des Graphits“ mit Vorbehalt aufzunehmen, zumal Graphitsäure bzw. Graphithydroxyd mit Wasser beständig ist.

Die Elektrolyte der Gruppen 1 und 2 greifen das Graphitgitter von außen an den Rändern an; bei den Gruppen 3 und 4 dringen die Anionen OH<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup> bzw. HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> usw. in das Gitter ein.

Auch Dr. E. Berl, Pittsburgh, Carnegie-Inst., hat der Versammlung einen Beitrag über die „Bildung und Eigenschaften aktivierten Kohlenstoffs“ gesandt. Der Beitrag enthält eine ausgezeichnete Zusammenfassung des Ergebnisses seiner bekannten Arbeiten und Ansichten, ohne Bezugnahme auf andere, und auch ohne wesentlich Neues. Da er nicht persönlich vorgetragen wurde, war er auf den Verlauf der Tagung selbst ohne Einfluß.

Dr. Lothar Meyer, Höllriegelskreuth b. München: „Die Oberflächenreaktionen von Graphit mit Sauerstoff, Kohlendioxyd und Wasserdampf bei niedrigen Drucken.“

Vortr. hat in derselben Weise wie die Reaktionen von Graphit mit O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> nun auch die mit H<sub>2</sub>O-Gas studiert. Entsprechend der Gleichung  $C + H_2O = CO + H_2$  ist CO praktisch das einzige Produkt der Primärreaktion. Die Reaktion ist nullter Ordnung; ihre Aktivierungsenergie beträgt etwa 90 kcal. Die Verhältnisse sind innerhalb der Meßfehler die gleichen wie bei der Reaktion des Graphits mit CO<sub>2</sub>.

Die Absolutwerte des Vortr. — nicht die Reaktionsordnung und Aktivierungsenergie — sind verschieden von denjenigen Sihvonens. Die Unterschiede lassen sich aber mit solchen der Struktur und Reinheit der angewandten Graphite erklären. Die Zahlen von M. A. Mayers, die aber bei höheren Drucken und niedrigeren Temperaturen erhalten worden sind, sind 100- bis 1000mal größer als die des Vortr. Der Unterschied beweist, daß die Reaktion unter M. A. Mayers Versuchsbedingungen viel komplexer ist als die reine Oberflächenreaktion des Vortr.; zudem hat M. A. Mayers ober- und unterhalb 1000° zwei verschiedene Reaktionstypen gefunden. Es ist darum zurzeit nicht ratsam, die Ergebnisse von Versuchen bei niedrigerem Druck zu Berechnungen des Mechanismus der Verbrennung von Kohle und Koks bei hohem zu benutzen.

Prof. V. Sihvonen, Helsinki: „Über die Einwirkung der Kelo- und Ketengruppen sowie der adsorbierten Molekeln und Ionen auf den Oxydationsmechanismus des Kohlenstoffs.“ (Autorreferat.)

Die Verbrennungstheorie des Vortr. wird entwickelt und auf die thermische, photolytische, elektrische und elektrolytische Oxydation des Kohlenstoffs angewendet. — Auf Grund verschiedenartiger Adsorptionsverhältnisse an geglühtem Graphit wird ungeglühtes CO<sub>2</sub> im Gegensatz zu vorgeglühtem CO<sub>2</sub> unterhalb 1450° nicht meßbar zu CO reduziert. Bei der Reduktion des CO<sub>2</sub> werden zunächst Ketogruppen an der Kohlenstoffoberfläche gebildet, die dann als CO desorbiert werden. In hinreichender Konzentration bildet CO Ketengruppen bei der Rückadsorption. Am geglühten Graphit sitzende Ketengruppen verzögern stark die Reduktion von ungeglühtem CO<sub>2</sub>. — Die Reaktionsordnung des Primärvorgangs in O<sub>2</sub> ist von der Porosität des Graphits abhängig, weil die Oxydationsgeschwindigkeit der Randatome von der Konzentration der zuerst an den Gitterflächen des Graphits adsorbierten O<sub>2</sub>-Molekeln abhängt. Je nach der Möglichkeit der Ketogruppenbildung und der CO-Rückwirkung werden in O<sub>2</sub> unterhalb 1450° entweder reines CO<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub> + CO bzw. CO<sub>2</sub> + 2CO oder reines CO gebildet. Die wahre Aktivierungsenergie des Abbauvorgangs beträgt je nach dem Adsorptionskomplex zwischen etwa 55 und 95 kcal. Die ersten drei Vorgänge können auch bei den elektrischen Entladungen je nach der Graphitoberfläche und dem O<sub>2</sub>-Druck gefunden werden. Die Einwirkung ultravioletter Strahlen führt nur zu CO<sub>2</sub>-Bildung. Die Oxydationsvorgänge an Zuckerkohle sind bei Zimmertemperatur weitgehend analog den entsprechenden Vorgängen an reinem Graphit. Oberhalb 1450° tritt an Graphit in O<sub>2</sub> — je nach der Porosität der Oberfläche, sowie je nach dem Druck, dem Vorglühen von O<sub>2</sub> und beruhend auf der CO-Rückwirkung — die Bildung von CO<sub>2</sub> bzw. CO<sub>2</sub> + 2CO oder CO auf. — Das primäre Oxydationsprodukt des Graphits in Wasserdampf ist experimentell Kohlenoxyd. Die Wassergaskatalyse durch Alkalicarbonat beruht auf der thermischen Bildung von Alkalihydroxyd, das unter H<sub>2</sub>-Entwicklung CO in Carbonat überführt und dadurch Randatome vor der CO-Vergiftung schützt. Reiner Graphit entwickelt in wasserarmer Alkalischmelze nicht meßbar H<sub>2</sub>. — Bei schwefelsaurer Elektrolyse beruht die Sauerstoffadsorption des Graphits auf der Entladung der Ionen innerhalb der Poren. Auf Grund einer



oberflächlichen Ketocarboxylgruppenbildung wird an reiner Graphitanode in schwefelsaurer Lösung im Maximum etwa ebensoviel CO wie CO<sub>2</sub> gebildet. Metallische Verunreinigungen aber können, wenn sie nur in geringer Konzentration vorhanden sind, überschüssiges CO liefern. Bei kommutiertem Gleichstrom wird an einer Graphitelektrode nicht, wie an einer Platinelektrode, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gebildet, das jedoch entsteht, falls O<sub>2</sub> in verd. Schwefelsäure an einer Graphitkathode eingeleitet wird. Heiße H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung oxydiert an und für sich Graphit und Zuckerkohle zu reinem CO<sub>2</sub>. Auch bei der Schmelzelektrolyse von NaOH oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wird an der Graphitanode primär ausschließlich CO<sub>2</sub> gebildet.

#### Schlußbemerkung des Referenten:

Die Aussprache im Anschluß an die Vorträge brachte kaum Neues. Die Interessenten hatten aber während und nach der Tagung Gelegenheit hierzu. Es sei deshalb dem Referenten gestattet, das Ergebnis des III. Teils der Tagung von seinem Standpunkt aus zusammenzufassen.

Mit den vom Referenten vorgetragenen Vorstellungen vom amorphen Kohlenstoff und Mechanismus der Reaktionen an Kohlenstoffoberflächen sind alle mitgeteilten Beobachtungen im Einklang oder in Einklang zu bringen. Die Existenz verschiedener Oberflächenoxyde findet in den verschiedenen Möglichkeiten der Bindung von Sauerstoff am Graphitgitter eine zureichende Erklärung. In dem elektrolytisch gebildeten „Primäroxid“ Thieles sind Sauerstoffmoleküle peroxydisch an je zwei erste Valenzen gebunden; mit ihm identisch ist wohl das zweite der von Lambert und von Strickland-Constable erwähnten Oxyde. Das andere Oxyd enthält nicht peroxydisch gebundene O<sub>2</sub>-Moleküle, sondern O-Atome und diese z. T. an erste Valenzen, z. T. aber auch an Randatome gebunden; es entspricht dem ersten Oxyd Schilows. Als kurzlebende Zwischenstufe dürfte die Peroxybindung aber auch noch bei 400° auftreten und die von Strickland-Constable beschriebenen katalytischen Effekte veranlassen. Auch in den Salzen U. Hofmanns und dem blauen Graphit Thieles werden die ersten Valenzen die Bindung der Säureanionen am und im Graphitgitter vermitteln. Die Säureanionen sind hier aber — vielleicht wegen ihrer geringen Zahl und eines entsprechend hohen Gitterdrucks — so beweglich, daß sie schon beim Zubringen von Wasser (ähnlich wie die Sauerstoff- und Fluorionen unter vermindertem Druck bei höherer Temperatur) zu den Außenbezirken des Gitters wandern und hier dann der Hydrolyse anheimfallen, in deren Folge die empfindlichsten Randatome als CO<sub>2</sub> abgespalten werden.

Bei höheren Temperaturen wird die Lebensdauer der Sauerstoffbindungen an den Eck- und Randatomen des Kohlenstoffs immer kürzer — nach Maßgabe ihrer thermischen Beständigkeit. Schließlich erscheinen auch sie praktisch nur noch als theoretisch geforderte Zwischenprodukte der CO<sub>2</sub>- und CO-Bildung. Trotzdem lassen sich auch dann noch Beständigkeitsunterschiede, vor allem bedingt durch die Lage der O-Atome an der Oberfläche, nachweisen. So ergibt sich z. B. aus L. Meyers und Sihvonens Versuchen eindeutig die Identität der oberhalb etwa 1450° durch CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O gebildeten Oxyde, und die Verschiedenheit dieser von den unterhalb dieser Temperatur durch Sauerstoff erzeugten. Es erscheint dem Referenten sicher, daß die thermisch beständigsten O-Bindungen zwischen den um 2,4 Å voneinander entfernten Randatomen als =C—O—C= Bindungen liegen, während die Oxyde der tieferen Temperaturen vor allem durch Ketogruppen am Rand gekennzeichnet sind.

Sihvonens Beitrag zu der Tagung zeigte besonders eindringlich, wie viel über die verschiedenen Bindungsformen an Graphitoberflächen sowie über die Möglichkeiten der Bildung von Keto-, Diketo- und Ketengruppen bereits gedacht und geschrieben worden ist. Zurzeit ist darum weniger die Möglichkeit der Bildung solcher Gruppen, als die Frage nach ihrer relativen Lage, nach dem Mechanismus ihrer Entstehung und nach ihrer relativen Beständigkeit zu erörtern. In dieser Richtung hat Sihvonens selbst viele wertvolle Arbeit geleistet, die zwar in dem Vortrag, aber nicht in dem voranstehenden, von ihm selbst verfaßten Referat zur Geltung gekommen ist. Trotzdem werden die Ergebnisse dieser Arbeiten bei der Prüfung aller Vorstellungen vom Reaktionsgeschehen an Kohlenstoffoberflächen — so auch derjenigen des Referenten — berücksichtigt werden müssen.

Die von Riley beobachtete Verminderung des Reaktionsvermögens gegenüber Chromschwefelsäure mit abnehmender Graphitisierung dürfte weniger durch den Wasserstoffgehalt der von ihm erzeugten Kohlen, als durch die von dem Referenten angenommenen Querverbindungen des amorphen Kohlenstoffs veranlaßt sein; denn die Querverbindungen mit ihren vierwertigen Kohlenstoffatomen sind wegen des Fehlens „erster“ Valenzen widerstandsfähiger gegen Reagenzien und verhindern darum das Eindringen dieser in tiefer gelegene Schichten. Das Minimum des Reaktionsvermögens bei einer Verkohlungs-temperatur von etwa 700° dürfte veranlaßt sein einerseits durch den Verlust von Wasserstoff- usw. Verbindungen bis zu dieser Temperatur, andererseits durch die fortschreitende Graphitisierung oberhalb dieser Temperatur, welche den Verlust der für den amorphen Kohlenstoff charakteristischen Querverbindungen herbeiführt. So stützen auch die Beobachtungen Rileys die von dem Referenten entwickelten Vorstellungen.

## NEUE BÜCHER

### Lehrbuch der Chemie, zweiter Teil<sup>1)</sup>: Organische Chemie.

Von Prof. Dr. W. Hückel. XVI und 602 Seiten, 38 Abbildungen. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1937. Preis: br. RM. 16,—, geb. RM. 18,—.

Mit dem nunmehr abgeschlossenen Hückelschen Lehrbuch der Chemie besitzen wir nach längerer Pause wieder eine Darstellung der beiden Hauptgebiete der Chemie aus der Feder eines deutschen Autors. In einer Zeit weitgetriebener Spezialisierung kann diese Tatsache nicht freudig genug begrüßt werden. Das Werk ist als umfassende Einführung in die Chemie für Studierende der Chemie, als ausführliches Lehrbuch der Chemie für Studierende der Naturwissenschaften und der Medizin gedacht. Man erwartet von einem solchen Buche, daß es mit sicherem Blick für das Wesentliche bei weiser Beschränkung in den Einzelheiten geschrieben ist und daß es dem Leser den tieferen Sinn der behandelten Disziplin näher bringt.

Fragt man, wie weit diese Forderung von der zweiten, organischen Hälfte des Hückelschen Lehrbuchs, die hier zur Besprechung steht, erfüllt ist, so kann man das Buch nur als bestens gelungen bezeichnen. Die Gesamtdarstellung ist in sehr glücklicher Weise der Verlagerung des Schwerpunkts angepaßt, die sich während der letzten Jahrzehnte innerhalb der organischen Chemie vollzogen hat, so daß der Leser ein abgerundetes und m. E. in der Gruppierung und Betonung der Gegenstände richtiges Bild der modernen organischen Chemie erhält.

Es ist selbstverständlich, daß in einem solchen Buche ein Guttteil des traditionellen Ballastes der älteren Lehrbücher keinen Platz mehr finden konnte. Andererseits sind aber alle für die historische Entwicklung der organischen Chemie wirklich besonders wichtigen Tatsachen gebührend hervorgehoben und vielfach durch biographische Fußnoten ergänzt, aus denen auch der Referent zu seiner Freude noch mancherlei wertvolle Belehrung erfahren hat. Der einzige Mangel des Buches scheint der zu sein, daß keine Fußnote über Walter Hückel existiert, während die Mehrzahl seiner Altersgenossen mit besonderen derartigen Hinweisen bedacht ist.

K. Ziegler. [BB. 59.]

„Die chemische Industrie im Deutschen Reich 1937/38, IX. Auflage.“ Herausgegeben vom Nachrichtendienst des Spezial-Archivs der Deutschen Wirtschaft. 772 Seiten. Verlag Hoppenstedt & Co., Berlin 1938. Preis geb. RM. 40,—.

Ein Nachschlagewerk über die Firmen der chemischen Industrie, ihre finanziellen Verhältnisse, Bankverbindungen und Tätigkeitsbereiche, die Namen der leitenden Persönlichkeiten usw. gab es bisher in dieser Vollständigkeit nicht. Die technischen Adreßbücher enthielten im wesentlichen nur einen Bezugsquellennachweis. Aus dem Aktienhandbuch konnte man sich nur über die Aktiengesellschaften unterrichten. Nunmehr liegt ein nach dem Sitz der Firmen geordnetes Wirtschafts-Adreßbuch der chemischen Industrie vor, das auch über kleinste Einzelfirmen Auskunft gibt. Das alphabetische Firmenverzeichnis erleichtert sehr die Benutzung.

<sup>1)</sup> Erster Teil vgl. diese Ztschr. 49, 744 [1936].