

W. Birnthaler u. E. Lange, Erlangen: „*Isotopenwirkung der Verdünnungswärmen in hochkonzentrierten (idealkonzentrierten) Elektrolytlösungen und in Dioxan-Wasser-Mischung.*“

Der Unterschied in den Lösungswärmen (Isotopenwirkung) bei Lösung in D_2O gegenüber H_2O wurde ebenso wie früher schon bei verschiedenen anderen Salzen nun bei $LiCl$ und $LiBr$ bei 25° bestimmt. Bei niedrigen Konzentrationen, etwa unterhalb $0,15 \text{ mol/l}$ besteht kein Unterschied, dann folgt ein Gebiet etwa bis 7 m , in dem mit steigender Konzentration die Lösungswärme in D_2O immer mehr abnimmt gegenüber der in H_2O , oberhalb dieser Konzentration ändert sich dann der Unterschied mit der Konzentration kaum noch. Ferner wurde der Unterschied in den Mischungswärmen von Dioxan mit D_2O gegenüber H_2O über das ganze Konzentrationsgebiet hinweg untersucht. Die Mischung mit D_2O ist stets weniger exotherm bzw. stärker endotherm als die mit H_2O .

O. Reitz, Leipzig: „*Saure und alkalische Hydrolyse von Acetamid und Acetonitril in schwerem Wasser.*“

Ein großer Teil der durch Wasserstoffionen katalysierten Reaktionen verläuft in D_2O schneller als in H_2O , man nahm dann an, daß in einem Vorgleichgewicht Wasserstoffionen an die betreffende Substanz angelagert werden und daß wegen der geringeren Nullpunktsenergie das Anlagerungsprodukt mit D^+ -Ionen in größerer Konzentration vorhanden ist als das mit H^+ -Ionen. Daß die Konzentration des Anlagerungsproduktes $CH_3CONH_2^+$ die Geschwindigkeit der sauren Amidhydrolyse bestimmt, zeigten von Euler u. Ölander¹¹⁾: im besonderen ist bei genügend hoher Konzentration überschüssiger H^+ -Ionen ($\sim 4 \text{ n}$) die Hydrolysegeschwindigkeit von der H^+ -Ionenkonzentration nahezu unabhängig, das Amid liegt dann vollständig in Form von $CH_3CONH_2^+$ vor; bei niederen H^+ -Ionenkonzentrationen ($\sim 0,1 \text{ n}$) ist die Hydrolysegeschwindigkeit nahezu proportional der H^+ -Ionenkonzentration, es liegt dann nur ein kleiner Teil des Amids in dieser Form vor. Beim Vergleich der Reaktion in D_2O und H_2O wurde gefunden (25°), daß im Gebiet der Unabhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration die Reaktion in D_2O um 15% langsamer ist als in H_2O , die Zerfallsgeschwindigkeit des Anlagerungsproduktes ist also in D_2O um 15% langsamer als in H_2O . Im Gebiet der Proportionalität mit der Wasserstoffionenkonzentration ist die Hydrolyse in D_2O dagegen um 50% schneller als in H_2O , woraus man schließen kann, daß bei gleicher Säurekonzentration die Konzentration des

¹¹⁾ Z. physik. Chem. 181, 107 [1927].

Anlagerungsproduktes $CH_3COND_2^+$ unter diesen Bedingungen $1,75\text{-mal}$ so groß ist wie die von $CH_3CONH_2^+$ in H_2O . In Methylalkohol, einem Lösungsmittel geringerer Wasserstoffionenaffinität als Wasser, ist auch bei kleiner H^+ -Ionenkonzentration, wenn nur Säureüberschuß vorhanden ist, die Geschwindigkeit der Reaktion, in diesem Fall der Veresterung des Amids, unabhängig von der Konzentration zugesetzter Säure; in CH_3OD ist die Veresterung nur halb so schnell wie in CH_3OH (25°).

In D_2O ist gegenüber H_2O die alkalische Amidhydrolyse 10% langsamer (25°), die alkalische Hydrolyse von Acetonitril 20% schneller (35°), die saure Hydrolyse des Nitrils (105°) 36% schneller. Bei der sauren Amid- und Nitrilhydrolyse tritt kein Austausch der Methylwasserstoffatome ein, während bei der alkalischen Hydrolyse von Acetamid ein geringer, von Acetonitril ein vollständiger Austausch der Methylwasserstoffatome eintritt.

L. D. C. Bok u. K. H. Geib, Leipzig: „*Über den Austausch von Essigsäure und Acetat mit schwerem Wasser.*“

Es wurde die Geschwindigkeit untersucht, mit der unter verschiedenen Versuchsbedingungen bei Essigsäure bzw. Acetat ein Austausch von Wasserstoffatomen der Methylgruppe mit solchen aus dem Wasser vor sich geht. Allem Anschein nach bestehen ziemlich ähnliche Verhältnisse wie für den entsprechenden Austausch und die Enolisierung bei Aceton. Auch dem Austausch von Essigsäure und Acetat wird daher wahrscheinlich der Enolisierungsmechanismus zugrunde liegen.

Bei Temperaturen zwischen 100 und 200° wurden unter verschiedenen Bedingungen verschiedene Austauschreaktionen festgestellt. Die schnellste Austauschreaktion ist die von Acetationen mit OD^- -Ionen. In Lösungen, die weniger als $0,01 \text{ n}$ -alkalisch sind, geht der Austausch (Unabhängigkeit der Geschwindigkeit von der Acetatkonzentration) durch eine Reaktion von Acetat und Wasser vor sich. In stark sauren Lösungen erfolgt der Austausch durch eine Reaktion des undissoziierten Essigsäuremoleküls mit H^+ -Ionen. Der Hinaustausch ging in allen Fällen doppelt so schnell vor sich wie der Rücktausch der schweren Substanz in leichtem Wasser. Die Halbwertszeiten für 160° und die aus der Temperaturabhängigkeit ermittelten Aktivierungswärmen sind:

Reaktion	Halbwertszeit h	Aktiv.-Wärme kcal
$CH_3COO^- + OD^- (1 \text{ n}) \rightarrow CD_3COO^- \dots$	0,2	22
$CH_3COO^- + D_2O \rightarrow CD_3COO^- \dots$	40	33
$CH_3COOD + D_2O^+ (1 \text{ n}) \rightarrow CD_3COOD \dots$	1,8	26

Physikalisches Institut der Universität Berlin. Colloquium am 20. Mai 1938.

H. Adenstedt, Berlin: „*Wirkung transversaler Magnetfelder auf die Wärmeleitung einiger reiner Metalle.*“

Vortr. berichtet über die Wärmeleitfähigkeit reiner Metalle in einem transversalen Magnetfeld bei tiefer Temperatur, und zwar will man den Gitteranteil λ_g der Wärmeleitfähigkeit λ kennenlernen. Eine Möglichkeit hierzu ergibt die Anwendung von starken transversalen Magnetfeldern; durch diese wird nämlich der Elektronenanteil der Leitfähigkeit unterdrückt, weil die Elektronen in solchen starken Magnetfeldern sehr kleine Kreisbahnen beschreiben und so in der Feldrichtung nur langsam vorwärtskommen. Eine endgültige Lösung der Frage, wie groß der Gitteranteil der Leitfähigkeit ist, ließ sich bisher noch nicht erreichen. So zeigen z. B. von Eucken u. Mitarbeitern¹²⁾ einerseits und von Grüneisen u. Mitarbeitern¹³⁾ andererseits gemessene λ_g/λ -Werte große Abweichungen voneinander. Beim Wismut allerdings führten die Untersuchungen von Grüneisen u. Mitarbeitern¹⁴⁾ und von de Haas u. Mitarbeitern¹⁵⁾ zu demselben λ_g .

Nach den Arbeiten von Justi u. Scheffers¹⁶⁾ sollte sich auch Wolfram bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs

¹²⁾ Vgl. z. B. Z. physik. Chem. 184, 220 [1928].

¹³⁾ Z. Physik 44, 614 [1927] und Ann. Physik 20, 843 [1934].

¹⁴⁾ Ann. Physik 28, 449 [1936].

¹⁵⁾ Physica 8, 1143 [1936].

¹⁶⁾ Vgl. diese Ztschr. 50, 314 [1937].

dem Wismut ähnlich zeigen. Grüneisen u. Adenstedt¹⁷⁾ versuchten, aus Wärmeleitfähigkeitsmessungen an Wolfram-Einkristallen in starken Magnetfeldern einen Endwert der Wärmeleitfähigkeit (völlige Unterdrückung des Elektronenanteils) zu erreichen. Es zeigte sich jedoch, daß das mit den angewandten Feldstärken ($\Phi_{\text{max}} = 12000 \text{ Gauß}$) noch nicht möglich ist. Vor allem ergeben sich für verschiedene Richtungen des Magnetfeldes zu den Kristallachsen λ - Φ -Kurven, die noch nicht zusammenlaufen, wie es sein müßte, wenn der Elektronenanteil wirklich vollkommen unterdrückt ist. Es muß aber nach diesen Messungen der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit ziemlich klein sein, etwa einige Prozent der Gesamtleitfähigkeit.

Weiterhin wurden sehr reine Metallproben (z. B. Einkristalle) von Kupfer, Silber und Platin untersucht. Bei ihnen ist die Wirkung des Magnetfeldes wesentlich geringer als bei Wolfram. Auffallenderweise ist aber die Änderung der Leitfähigkeit $\Delta\lambda$ gleich groß bei allen drei kubisch flächenzentrierten Metallen. Auch für diese Metalle ist das angewandte magnetische Feld noch viel zu klein, als daß sicher auf λ_g geschlossen werden könnte. Immerhin waren auch hier Anzeichen dafür vorhanden, daß für $H \rightarrow \infty$ ein λ_g -Wert in der Nähe von Null zu erwarten ist.

Untersuchungen an zwei Beryllium-Kristallen parallel zur hexagonalen Achse ergaben, daß Beryllium nächst Wismut

die größte Abnahme der Leitfähigkeit beim Einschalten des Magnetfeldes zeigt.

Zum Schluß geht Vortr. noch auf eine ganz kürzlich erschienene Arbeit von *de Haas* und *de Nobel*¹⁷⁾ ein. Dort wird auch bei einem Wolframkristall (allerdings anderer Orientierung der Stabachse zu den Kristallachsen!) großer Reinheit die Wärmeleitfähigkeit im Magnetfeld untersucht, aber bis zu tieferen Temperaturen (15° abs) und höheren Feldstärken (25800 Gauß). In Übereinstimmung mit den obigen Messungen ergab sich, daß der Gitteranteil λ_g sehr klein ist. Doch fällt dabei auf, daß für verschiedene Stellungen des Feldvektors zu den kristallographischen Achsen sich die gleichen λ - ϕ -Kurven ergeben, daß also bei diesem Kristall keine „Anisotropie“ vorhanden ist. Das steht in gewisser Weise im Widerspruch zu den Messungen von *Justi* und *Scheffers*, die an einem Kristall von angenähert derselben Orientierung gerade eine sehr große Anisotropie (allerdings der elektrischen Leitfähigkeit¹⁸⁾) gefunden hatten. Es bleibt zunächst abzuwarten, was die von *de Haas* u. *de Nobel* angekündigten röntgenographischen Untersuchungen über die Orientierung und Beschaffenheit des Wolframstabes aussagen werden.

Physikalische Gesellschaft zu Berlin und Deutsche Gesellschaft für technische Physik.

Gemeinsame Sitzung am Mittwoch, dem 15. Juni 1938,
in der T. H. Berlin-Charlottenburg.

J. Mattauach, Wien: „Probleme und Ergebnisse der Massenspektrographie.“

Es werden zunächst die verschiedenen Massenspektrographen (*Thomson*, *Dempster*, *Aston*, *Bainbridge-Jordan*, *Mattauach*) speziell vom Standpunkt ihrer ionenoptischen Konzentrationseigenschaften miteinander verglichen. Dann geht Vortr. genauer auf die von *Aston* zuerst wiedergegebenen „Banden“ ein, die in Massenspektrogrammen vorkommen können. Solche „Banden“ sind natürlich sekundärer Natur, denn die wirklichen Massen haben ja nur diskrete Werte (das primäre Massenspektrum ist immer ein Linien-Spektrum). Sie können dadurch zustande kommen, daß ein als Moleküllen beschleunigtes Teilchen später, z. B. infolge Stoß mit anderen Molekülen bei schlechtem Vakuum, dissoziiert und dadurch ein geladenes Teilchen mit kleinerer Masse entsteht, das aber nur einen Teil derjenigen Geschwindigkeit besitzt, die es hätte aufnehmen müssen, wenn es in diesem Zustand ursprünglich beschleunigt worden wäre. An sich also eine Störerscheinung, können diese Banden doch ausgenutzt werden, um festzustellen, welche Dissoziationsprozesse auftreten und mit welcher Häufigkeit. Auf diesem Wege läßt sich z. B. zeigen, daß der Dissoziationsprozeß $\text{CO}^+ \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}$ wesentlich häufiger ist als der Prozeß $\text{CO}^+ \rightarrow \text{O}^+ + \text{C}$ oder daß das C_2H_2 -Molekül in $\text{C}_2 + \text{H}_2$ sowie in $\text{C}_2\text{H} + \text{H}$ zerfallen kann, aber nicht in $\text{CH} + \text{CH}$ usw. Solche Banden können ferner auch durch Umladungen entstehen und auch hier zu Aussagen über die Wahrscheinlichkeit dieser Vorgänge herangezogen werden.

Im folgenden geht dann der Vortr. auf die Wichtigkeit der Massenspektrographie für die Kernphysik näher ein¹⁹⁾. Die drei sogenannten Grunddoublets ($^{12}\text{CH}_3^+ - ^{16}\text{O}^+$, $\text{D}_3^+ - ^{12}\text{C}^+$, $\text{H}_3^+ - \text{D}^+$) wurden von ihm in vielen Kombinationen neu bestimmt. Als Beispiel für Doublets wird die Massenzahl 29 genauer diskutiert, die als $^{12}\text{C}_2\text{H}_5$, $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_3$, $^{12}\text{C}^{14}\text{NH}_3$, $^{14}\text{N}_2\text{H}$, $^{13}\text{C}^{16}\text{OH}$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ erhalten wird und bei der z. B. die Differenz zwischen den ersten beiden und den letzten beiden Gliedern gleich sein muß. Durch mehrfache Wiederholung solcher Doubletmessungen an verschiedenen Kombinationen wird schließlich eine große Genauigkeit in der Sicherheit von Doubletabstandsbestimmungen erreicht. Eine Zusammenstellung der von den verschiedenen Beobachtern angegebenen Massen zeigt leider z. T. immer noch Abweichungen, die außerhalb der angegebenen Fehlergrenzen liegen, so daß vor der endgültigen internationalen Festlegung z. B. der Masse des ^{12}C wahrscheinlich weitere Messungen nicht zu umgehen sein werden.

¹⁷⁾ Physica 5, 449 [1938].

¹⁸⁾ Vgl. hierzu diese Ztschr. 51, 23 [1938].

RUNDSCHAU

Preisausschreiben des Vereins Deutscher Portland-Cement-Fabrikanten E. V.

1. Über die Möglichkeit zur Herstellung rissefreien Betons unter besonderer Berücksichtigung der zementtechnischen Grundlagen.
2. Analysen-Schnellverfahren zur Bestimmung der Tonerde im Portlandzement.

Hier wird der Analytiker aufgefordert, eine in der Silicat-analyse seit langem bestehende Lücke zu schließen, die sich besonders in der letzten Zeit störend bemerkbar gemacht hat, da man neuerdings dem Verhältnis des Eisenoxyds zur Tonerde im Zement besondere Beachtung schenkt. Gewünscht wird ein Analysengang, der gegenüber der Normenanalyse bei gleicher Genauigkeit wesentliche Zeitersparnisse bringt, und in welchem die Tonerde quantitativ, also nicht aus der Differenz heraus bestimmt wird.

3. Untersuchung über die Abhängigkeit des Glasanteils im Zementklinker von der Art der Kühlung und zuverlässige Methode zu seiner Bestimmung.

Alle Erfolge, welche durch Änderungen der chemischen Zusammensetzung der Zementklinker erreicht schienen, wurden bisher durch unbekannte Einwirkungen im Brennprozeß und bei Abkühlung der Klinker so störend beeinflußt, daß sie überhaupt nicht reproduzierbar blieben oder völlig wirkungslos wurden.

Für jede Aufgabe Preis von 3000,— RM. Ablieferungstermin: 1. Dezember 1938. Das Preisgericht kann aber den Termin bis zum 1. Dezember 1939 verlängern. Dem Preisgericht gehören u. a. an: Prof. Biltz, Hannover, Prof. Eitel, Berlin, Dr. Haegermann, Berlin. Nähere Bedingungen beim Verein Deutscher Portland-Cement-Fabrikanten E. V., Misburg b. Hannover. (11)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

Dr. phil. nat. habil. W. Kern, Freiburg, ist als Dozent für Organische Chemie und Kolloidchemie in der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät der Universität Freiburg zugelassen worden, 1937 hatte er bereits einen Lehrauftrag über „Methoden der organischen Chemie“¹⁾ erhalten.

Gestorben: Dr. W. Wege, Chemiker (synthetische Wachse) der I. G. Farbenindustrie A. G., Werke: Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, am 15. Juli im Alter von 45 Jahren.

¹⁾ Diese Ztschr. 50, 858 [1937]

Am 15. Juli 1938 verschied nach längerer schwerer Krankheit im Alter von 45 Jahren unser

Dr. Wilhelm Wege

Er war seit 1925 als Chemiker in unseren Werken tätig, seit 1932 arbeitete er besonders auf dem Gebiet der synthetischen Wachse. Sein umfassendes chemisches Wissen, sein nimmermüder Eifer und sein experimentelles Geschick machten ihn uns zu einem hochgeschätzten Mitarbeiter, dessen Verlust wir schmerzlich empfinden.

Durch seinen lauterer Charakter und sein liebenswürdiges, stets hilfsbereites Wesen hat er sich die hohe Achtung aller erworben, mit denen er beruflich in nähere Fühlung kam.

Wir werden sein Andenken stets in Ehren halten.

Ludwigshafen a. Rh., den 21. Juli 1938.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Werke: Badische Anilin- & Soda-Fabrik