

Eisensalzlösungen) und reagieren entsprechend beim Gerben entweder mit den sauren oder basischen Gruppen des amphoteren Proteinmoleküls. Amphotere Gerbstoffe als Zwischengruppe zwischen diesen Polysäuren und Polybasen müssen entsprechend besonders intensiv von Proteinen gebunden werden und daher besonders günstige gerberische Eigenschaften aufweisen. Solche zwitterionischen Gerbstoffe sind durch Kombination von Chromsulfat, das von den Chromsalzen besonders leicht zur Bildung amphoterer Komplexe neigt, und ortho-, meta- und para-Natriumwolframat hergestellt worden, wobei für die gerberische Verwendbarkeit selbstverständlich Voraussetzung ist, daß die erhaltenen Komplexe löslich sind, was bis zu Basizitäten von 66% bei geeigneter Arbeitsweise erreichbar ist, während darüber hinaus die Systeme instabil werden und Ausfällungen auftreten. Bei Untersuchung der gerberischen Eigenschaften wurde für die verschiedenen Kombinationen unterschiedliches Verhalten festgestellt, das auch bei Einwirkung auf Eiweißhydrolysate bestätigt werden konnte. Bei Verwendung der mit Orthowolframat hergestellten Komplexe wurden unter den eingelagerten Mineralstoffen im Vergleich zur Wolframkomponente noch beträchtliche Chrommengen festgestellt, und entsprechend war der Ledercharakter der eines beschwerten Chromleders. Bei den vom Meta- und Parawolframat abgeleiteten Komplexen wiesen die Leder in beiden Fällen wesentlich höhere Mineralstoffeinlagerungen auf, wobei die Wolframkomponente vor der Chromkomponente wesentlich überwiegt. Die mit diesen Systemen erhaltenen Leder unterscheiden sich dagegen untereinander durch ihre äußere Beschaffenheit insofern, als im Falle des Metawolframats ein sehr weiches und volles, im Falle des Parawolframats dagegen ein hartes und bleichiges Leder erhalten wurde.

Ing. Th. Fasol, Sostanj (Jugoslawien): „Abfallverwertung und Sparmaßnahmen in der Lederindustrie.“

Nach kurzer Behandlung der Fragen zweckmäßigster Rohhautkonservierung wurde an Hand von Beispielen auf die Möglichkeiten der Verwertung der Abfälle der Wasserwerkstatt (Haare, Horn, Leimleder) hingewiesen, insbes. auch die Möglichkeit der Gewinnung des Naturfettes aus dem Streckfleisch namentlich bei Schweinhäuten behandelt und in gleicher Weise auch die Möglichkeiten der Fettrückgewinnung aus Falz- und Blanchierspänen und die Regeneration des Abstoßfettes besprochen. Nach kurzer Erwähnung von Sparmaßnahmen auf dem Gebiete der Wärme- und Energiewirtschaft in der Lederindustrie wurden in bezug auf die pflanzliche Gerbung Fehlermöglichkeiten durch unsachgemäße Lagerung von Gerbextrakten und unsachgemäße Auslaugung von Gerbmaterialein, in Hinblick auf die Chromgerbung die Möglichkeiten der Auswertung von Chromrestbrühen und die Verwendung von Chromfalzspänen zum Reduzieren von Bichromatlösungen erläutert. Abschließend wurde ein kurzer Überblick über die Verwendung von Falzspänen und Lederabfällen zur Kunstlederherstellung gegeben.

Prof. Dr. F. Stather, Freiberg (Sa.): „Neue Werkstoffe als Lederersatz.“

Der Mangel der deutschen Lederwirtschaft an einheimischen Häuten, Fellen und Gerbmaterialein verlangt zwangsläufig die Entwicklung von Austauschwerkstoffen für Leder. Wenn es auch kaum möglich sein dürfte, Werkstoffe zu schaffen, die in der Vielzahl günstiger Eigenschaften denen des aus dem naturgewachsenen Fasergeflecht der tierischen Haut hergestellten Leders gleichzusetzen oder überlegen sind, so besteht doch die Aussicht, für gewisse Verwendungszwecke an Stelle von Leder lederähnliche Werkstoffe mit ganz bestimmt entwickelten Eigenschaften treten zu lassen. Austauschwerkstoffe für Leder sind künstlich erzeugte flächenartige Gebilde, die lederähnliches Aussehen oder lederähnliche Eigenschaften besitzen. Bezüglich des Aufbaues solcher Werkstoffe können grundsätzlich 3 verschiedene Gruppen unterschieden werden, solche auf Basis Textilgewebe mit wasserbeständigem Überzug, solche aus vorwiegend tierischen, pflanzlichen oder sonstigen Fasern oder naturgewachsenem Fasergeflecht mit wasserunlöslichen Bindemitteln und schließlich solche aus vorwiegend wasserunlöslichen Substanzen, wie Kautschuk, Buna, Kunstharzen usw., mit weniger als 50% Fasersubstanz.

Es besteht selbstverständlich nur Interesse für wirklich hochqualifizierte Werkstoffe, und entsprechend kommt der Prüfung und Beurteilung dieser neuen Werkstoffe besondere Bedeutung zu. Im Vordergrund des Interesses stehen dabei die spezifischen physikalischen Eigenschaften der Werkstoffe, wie Reißfestigkeit, Stichtausreißfestigkeit, Widerstand gegen Weiterreißen, Haftfestigkeit, Wasserbeständigkeit, Wasserdichtigkeit, Wasseraufnahme, Luftdurchlässigkeit, Biegsamkeit und Knickfestigkeit auch nach Alterung, Wärme- und Kältebeständigkeit und Scheuer- bzw. Abnutzungswiderstand. Daneben muß selbstverständlich auch Abwesenheit von schädigenden und gesundheitsschädlichen Stoffen unbedingt gefordert werden. Durch Festlegung von Mindestforderungen für alle Eigenschaften soll erreicht werden, in Erkenntnis der gegebenen Grenzen für bestimmte Verwendungszwecke Lederaustauschwerkstoffe mit wohldefinierten und für den betreffenden Verwendungszweck in jeder Beziehung befriedigenden Eigenschaften zu entwickeln.

Internationaler Kongreß für Entomologie.

Berlin 15. bis 20. August 1938.

Vorträge aus dem Gebiete der chemischen Bekämpfung tierischer Schädlinge.

W. Ebeling, University of California: „Einige physikalische und chemische Faktoren, die das Eindringen der Spritzflüssigkeiten in Pflanzengewebe beeinflussen.“

Da Schildläuse Öle von der Pflanzenoberfläche an ihren Körper ziehen können, wird durch Zusatz von Mitteln, die das Eindringen des Öles in Pflanzengewebe verringern, ohne die Ausbreitung zu den Insekten und das Eindringen in ihren Körper zu beeinträchtigen, die insektizide Wirkung pro Einheit des auf die Pflanzenoberfläche gespritzten Öles gesteigert. Die Faktoren, die das Eindringen von Flüssigkeiten in die Pflanzengewebe bedingen, lassen sich in solche einteilen, die das Eindringen von Flüssigkeiten in festes Wachs, z.B. die wachsartige Cuticula, und solche, die das Eindringen von Flüssigkeiten in poröse Körper, z. B. die Rinde, bewirken. In letzterem Fall beruhen sie auf den bekannten Capillarkräften. Der Zusatz von gewissen Lösungen zum Spritzöl verringert das Eindringungsvermögen des Öles in die Cuticula; bei Citrusblättern z. B. besitzen die Lösungen mit den meisten Hydroxylradikalen die größte Hemmungswirkung. Durch Verringerung der Oberflächenspannung des Spritzöls läßt sich ungünstigerweise eine wesentliche Änderung im Eindringungsgrad nicht bewirken.

H. Martin, Bristol, England: „Die physikalisch-chemischen Faktoren, die den Spritzbelag und die Haftfähigkeit des Spritzmittels beeinflussen.“

Wichtig zur Bestimmung des praktischen Leistungsgrades von fungiziden und insektiziden Spritzmitteln ist der Betrag der auf der bespritzten Oberfläche zurückbleibenden Flüssigkeit. Die zusammenwirkenden qualitativen Faktoren sind einmal der Grad, zu dem die bespritzte Oberfläche mit dem Spritzmittel bedeckt ist (Bedeckungsgrad) — von gewisser Wichtigkeit bei solchen Spritzmitteln, die durch direkte Berührung töten, da sie nichtflüchtige, aktive Bestandteile enthalten — und ferner die Fähigkeit des Spritzmittelniederschlags, dem Wetter zu widerstehen (Wetterfestigkeit) — wichtig nur bei Spritzflüssigkeiten, die durch Bildung eines Rückstandes zum Schutze der Pflanzen vor einem Angriff oder zur Abtötung von Schädlingen für einen gewissen Zeitraum nach der Anwendung wirksam sind.

Untersuchungen über diese beiden Faktoren an der Long Ashton Research Station ergaben folgendes:

1. Bei einphasigen Spritzflüssigkeiten (z. B. Lösungen) wird die Menge, die auf einer gegebenen senkrechten Fläche zurückbleibt, hauptsächlich durch die Benetzungs- und Ausbreitungsfähigkeit der Spritzbrühoberfläche bestimmt, vorausgesetzt, daß das Spritzmittel in ausreichender Menge verwendet worden ist.

a) Die Benetzungseigenschaften werden bestimmt durch die Fähigkeit der Flüssigkeit, eine dauerhafte flüssig-feste Grenzfläche zu bilden, nachdem der Überschuß an Flüssigkeit

von der Oberfläche abgelaufen ist, und durch den sich verkleinernden Randwinkel. Vollständige Benetzung ergibt sich, wenn dieser Winkel 0 ist ($\cos \omega_r = 1$).

b) Die Ausbreitungseigenschaften werden durch die Fähigkeit der Flüssigkeit bestimmt, eine flüssig-feste Grenzfläche allein durch die Oberflächenaktivität über die eben feste Oberfläche zu bilden, und sind eine Funktion des Randwinkels.

2. Das Maximum an Haftfähigkeit (M. I. R.), welches bis zu dem Betrag unmittelbar, bevor der Überschuß der Spritzbrühe von der Oberfläche heruntertropft, erreicht ist, kann als Funktion der Kontaktwinkel durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$M. I. R. = K_1 \sqrt{V_{LV} (1 - \cos \omega_r)} \quad (1)$$

$$M. I. R. = K_2 \sqrt{V_{LV} (1 - \cos \omega_B)} \quad (2)$$

$$\text{wenn } 2 \cos \omega_B = \cos \omega_a + \cos \omega_r \quad (3)$$

$$M. I. R. = K_3 [(2 + \cos \omega_r)(1 - \cos \omega_r)]^{1/2} (1 \cos \omega_r) \quad (4)$$

$$M. I. R. = K_4 [(2 + \cos \omega_B)(1 - \cos \omega_B)]^{1/2} (1 \cos \omega_B) \quad (5)$$

(Der Grad der erhaltenen Beziehungen zwischen der maximalen anfänglichen Haftfähigkeit und der einen oder anderen der obigen Funktionen der Kontaktwinkel ändert sich je nach den experimentellen Bedingungen.)

3. Wenn die Spritzbrühe die Oberfläche vollständig benetzt (dabei ist $\cos \omega_r = 1$), fällt die anfängliche Haftfähigkeit auf ein Minimum; die wirksame zurückgehaltene Menge wird in der Praxis durch Verdampfungsgeschwindigkeit und Viskosität bestimmt.

4. Bei mehrphasigen Spritzbrühen, z. B. Suspensionen, Emulsionen und Suspension-Emulsion-Mischsystemen, ist die anfängliche Haftfähigkeit durch die Benetzungs- und Ausbreitungseigenschaften der wäßrigen Phase bestimmt. Die disperse Phase kann die Benetzungs- und Ausbreitungsfähigkeit der Dispersionsphase modifizieren, so daß die anfängliche Haftfähigkeit des Emulgators auf einer gegebenen Oberfläche verschieden sein mag von der einer Emulsion, die die gleiche Konzentration des Emulgators enthält.

5. Wenn ein mehrphasiges Spritzmittel im Überschuß auf eine gegebene Fläche verwendet wird, kann die disperse Phase zu einem höheren Grad zurückgehalten werden als die Dispersionsphase. Eine besondere Haftfähigkeit ist im Falle von Öl- und ölig-festen Emulsionen (Suspensionen) bei bestimmten Emulsionen und Emulsion-Suspension-Spritzmitteln.

6. Der Grad der besonderen Haftfähigkeit des Öls bei Emulsionen ist durch die Stabilität der Emulsion (ausgedrückt in den Werten Größe, Menge, Verteilung) und die Natur des Emulgators bestimmt.

7. Eine besondere Haftfähigkeit der festen Anteile von Emulsion-Suspension-Mischsystemen wurde nur in Fällen beobachtet, wo eine ausgesprochene Adsorption des Öles durch die feste Phase vorliegt.

8. Der Bedeckungsgrad von Oberflächen, welche direkt von dem Spritzmittel getroffen werden, ist durch die Benetzungseigenschaften des Spritzmittels bestimmt und ist nur dann vollständig, wenn der $\cos \omega_r = 0,99$ oder 1 ist. Keine befriedigende Laboratoriumsmethode konnte gefunden werden zur Bestimmung der Eigenschaften, welche ein Spritzmittel befähigen, Oberflächen zu erreichen, die dem Spritzmittel nicht direkt ausgesetzt sind, aber solche Eindringungseigenschaften scheinen mit niedrigem Kontaktwinkel und niedriger Oberflächenspannung verbunden zu sein.

9. Der Bedeckungsgrad von Spritzbrüheresten ist durch die Benetzungseigenschaften des Spritzmittels und im Falle von Suspensionen durch die mittlere Teilchengröße und den Grad der Ausflockung der festen Phase bestimmt.

10. Allgemein kann man sagen, daß die Beständigkeit eines nichtflüchtigen Spritzbrühelages durch seine verhältnismäßig leichte Benetzbarkeit und durch den Umfang des Belages bestimmt wird. Nach dieser Hypothese ist

a) die Beständigkeit verhältnismäßig höher auf solchen Flächen, welche schwer zu benetzen sind,

b) zeigen Zusätze, die in kaltem Wasser unlösliche Niederschläge ergeben, eine günstige Wirkung, weil Zusätze mit hoher Oberflächenaktivität eine nachteilige Wirkung auf die Beständigkeit ausüben.

c) erhöhen Öle die Beständigkeit; die Beständigkeit der Niederschläge von Emulsion-Suspension-Spritzsystemen aber

ist durch den Charakter des Emulgators beeinflusst. Wenn z. B. Sulfatlauge als Emulgator in verhältnismäßig hoher Konzentration verwendet wird, überwiegt die ungünstige Wirkung des Emulgators gegenüber dem günstigen Effekt des Öles, der bei Baumwollsamölen größer ist als bei hochraffinierten Erdölen.

H. Martin, Bristol, England: „Die oviziden Eigenschaften von Teer- und Mineralölen.“

In Großbritannien gelangen zur Bekämpfung von Schädlingen Mineral- und Teeröle in großem Maße zur Verwendung. Eine Auslese von Ölen hinsichtlich ihrer oviziden Eigenschaften ist nur im Winter möglich. Als wichtigste Untersuchungsobjekte gelten die im Elstadium überwinterten Arten folgender Familien: Aphididae, Psyllidae, Capsidae, Geometridae und verschiedene phytophage Acarina.

Eingehende Prüfungen der giftigsten Öle an einer großen Zahl von Eiern der genannten Schädlinge haben folgendes ergeben:

1. Die ovizide Wirksamkeit steigt mit dem Molekulargewicht, da sie durch die physikalischen Eigenschaften wie Siedefähigkeit und Viskosität bedingt ist. 2. Der chemische Charakter des Öles bestimmt seine Giftigkeit. Gegen Eier von Aphididae und Psyllidae erhöht sich diese mit dem Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen. 3. Aromatische Kohlenwasserstoffe sind unwirksam gegen Eier der roten Spinne und von geringerer Giftigkeit als gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe gegen Eier der Geometridae und Capsidae. 4. Sind Phenole vorhanden, so verringert sich die Giftigkeit gegen Eier von Geometridae und Capsidae. 5. Es konnte nicht bewiesen werden, daß durch den Charakter des Emulgators, den man zur Herstellung der Spritzbrühe benötigt, die Giftigkeit beeinflusst wird.

G. Peters, Frankfurt a. M.: „Chemisch-biologische Grundlagen der Unterdruck-Schädlingsbekämpfung“¹⁾.

Die Empfindlichkeit der Insekten gegenüber bestimmten giftigen Gasen ist sehr vom Druck bzw. vom Unterdruck abhängig. Durch hohes „Vakuum“ kann sie so gesteigert werden, daß 100%ige Abtötung schon mit Konzentrationen und mit Einwirkungszeiten möglich ist, die bei Atmosphärendruck noch völlig unwirksam sind (Cotton-Effekt). Eine Wirkungssteigerung bei Unterdruck ist nur bei solchen Gasen möglich, welche die Respiration nicht oder kaum beeinflussen (z. B. Äthylenoxyd oder Äthylenchlorid), da Sauerstoffmangel und verminderter Druck die Atmungstätigkeit und daher die Giftaufnahme anregen. Respirationshemmende Gase, wie Blausäure oder Methylformiat, sind dagegen für die Vakuumbegasung ungeeignet. Sehr zu beachten ist die Unabhängigkeit der Insekten in ihrer Giftempfindlichkeit vom Druck bzw. Unterdruck. Man muß daher zur Vakuumbegasung möglichst Gase nehmen, die bei Atmosphärendruck die Eier schon in Konzentrationen vernichten, die auf die Imagines noch unwirksam sind. Durch den Unterdruck kann dann die Wirkung gegen die Imaginalstadien so gesteigert werden, daß der Vorsprung, den die Eier infolge ihrer hohen Empfindlichkeit normalerweise haben, eingeholt wird. Seit Jahren laufen Untersuchungen, die Wirksamkeit der Unterdruckbegasung noch zu steigern. Der Chemie fällt dabei die Aufgabe zu, Stoffe mit möglichst geringer Adsorptionsneigung zu finden, die ohne allzu starke Konzentrationseinbußen durch Adsorptionsverlust in das Innere von Ballen, Säcken und Kisten eindringen. Die Stoffe müssen die Eier von Insekten leichter abtöten als die Imagines und Larven, außerdem eine hohe Insektizität besitzen. Die Technik der Vakuumbegasung strebt eine Steigerung der Tiefenwirkung und ein volles Erhaltenbleiben des Unterdruckes an. Bisher wurde mit Hilfe von Luft das Giftgas in die evakuierten Poren und Zwischenräume hineingedrückt und so die erforderliche Tiefenwirkung auf Kosten des Unterdruckes erreicht. Um diese Schwierigkeiten auszuschalten, wurden Versuche nach 2 Richtungen ausgeführt. Durch Einführung eines regulären Kreislaufes des Gas-Luft-Gemisches bei Verwendung besonderer Gasentwicklungsgeräte konnte eine gleichmäßige Gaskonzentration in allen Teilen der Kammer und um das zu behandelnde Gut

¹⁾ Vgl. hierzu Peters u. Ganter, „Die Explosionsgrenzen von Äthylenoxyd, Blausäure und Schwefelkohlenstoff bei Unterdruck“, diese Ztschr. 51, 29 [1938].

gesichert werden. Durch Kräfte der normalen Gasdiffusion ließ sich die erforderliche Tiefenwirkung leicht erzielen. Um eine ausgesprochene Tiefenwirkung auch bei hohem Unterdruck, also ohne Zuhilfenahme der Außenluft, zu sichern, wurde der Unterdruck in der Vakuumkammer kleineren oder größeren, rasch aufeinanderfolgenden Schwankungen, Pulsationen, ohne Veränderung der Gaskonzentration oder Erhöhung der noch vorhandenen Luftreste ausgesetzt, was sich mittels eines kleinen Druckgefäßes außerhalb der Kammer zum Herausziehen und gleich darauffolgenden Wiederabgeben von Gasmen gen technisch leicht ermöglichen ließ.

G. Peters, Frankfurt a. M.: „Die biologisch-chemische Eignungsprüfung gasförmig wirkender Insektizide.“

Eine der Hauptaufgaben in der Schädlingsbekämpfung ist die Herabsetzung der Gefährlichkeit von Giftstoffen bei gleichzeitiger Steigerung der Erfolgsicherheit. Die Suche muß planmäßig erfolgen. Grundbedingung ist eine zuverlässige Methodik. Es müssen Untersuchungen über die wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften, wie Siedepunkt, Verdunstungszahl, spezifische und Verdampfungswärme, Sättigungsgrenze, ausgeführt werden. Von Bedeutung ist weiterhin die Gasdichte und Molekulargröße, Oberflächenadsorption und chemische Konstitution. Feststellungen dieser Art geben Anhaltspunkte für die Technik der Vergasung. Die chemisch-biologischen Untersuchungen dienen dagegen der Bewertung der insektiziden Eigenschaften eines Gases. Von allergrößter Wichtigkeit für die Wirkung eines Giftgases sind Gaskonzentration und Einwirkungszeit ($c \cdot t$). Nur in wenigen Fällen ist das Produkt von $c \cdot t$ konstant; so wirkt sich z. B. die Erhöhung der Gaskonzentration sehr oft nicht proportional aus (Schwefelkohlenstoff auf die Ameisenart *Formica rufa*, Methallylchlorid usw.). Braucht man sich im Hinblick auf die praktische Schädlingskunde nur für einen Gaskonzentrationsbereich zu interessieren, so haben diese Abweichungen vom Idealfall wenig zu bedeuten. Zur Vermeidung von Zufälligkeitsfehlern müssen die Versuche mit 50–100 Insekten gleicher Art, gleichen Alters und gleicher Vorentwicklung gleichzeitig durchgeführt werden. Im allg. ermöglicht der 50%-Wert einen zuverlässigen Vergleich, da der Grenzwert 100% ige Abtötung nicht immer genau zu erfassen ist. Werden die Beobachtungen über die Wirkung mit guter Genauigkeit über das ganze Gebiet von 0–100% Abtötung ausgedehnt, ergeben sich die bekannten durch ihre Form bereits als Wahrscheinlichkeitsfunktion gekennzeichneten S-Kurven. Für die Sigmoidform sind die nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung ganz bestimmten Anteile überdurchschnittlich empfindlicher und resistenter Exemplare verantwortlich; bei gleicher Empfindlichkeit müßte eine senkrechte Linie entstehen. Je komplizierter der Bau, desto geschwungener ist die S-Kurve. Gase ähnlicher Wirkungsart werden gleichartige, Gase verschiedener Einwirkungsart ungleichartige Kurven ergeben. Untersuchungen über die Wirkung verschiedener Gase auf verschiedene Insekten ergaben durchaus keine Parallelität; jeweils ein Giftgas ist offenbar besser für die Bekämpfung eines bestimmten Schädlings geeignet als ein anderes, und es gibt daher für jede Schädlingsgruppe spezifisch wirksame Giftgase. Ein besonders ausschlaggebender Faktor für die Wirkung gasförmig angewandter Insektizide ist die Temperatur. Je nach dem Gift kann die Wirkung durch Wärme gefördert, durch Kälte gehemmt werden oder umgekehrt.

Physikalische Gesellschaft zu Berlin und Deutsche Gesellschaft für technische Physik.

Sitzung am 11. Januar 1939
in der Technischen Hochschule, Berlin-Charlottenburg.

R. Tomaschek, Dresden: „Über die Erforschung der Struktur fester und flüssiger Körper mit Hilfe der Phosphoreszenzspektren“²⁾.

Im allg. sendet ein Atom, das ins Innere eines festen oder flüssigen Körpers eingebaut wird, nicht mehr, wie im freien Zustand, ein scharfes Linienspektrum aus, nur die Ionen der seltenen Erden behalten in diesem Falle besonders bei tiefen

Temperaturen weitgehend ihre scharfen Spektren. Das hängt damit zusammen, daß die Leuchtelektronen bei den seltenen Erden der inneren, erst im Auffüllen begriffenen Elektronenschale zugehören, die durch die bereits voll aufgefüllte äußerste Elektronenschale gegen den Außenraum abgeschirmt ist. In der Deutung dieser Fluoreszenzspektren ist man in den letzten Jahren erheblich vorwärts gekommen. Sie bestehen aus Liniengruppen, wobei je eine Gruppe dem Übergang zwischen zwei Termen entspricht, während die Aufspaltung der Gruppe durch die elektrischen Felder hervorgerufen wird, in denen sich die Atome befinden. Die Aufspaltung hängt also von der Symmetrie und der Stärke dieses elektrischen Feldes ab. Genauere Aussagen lassen sich aber nur machen, wenn das Termschema des betr. Ions der seltenen Erden im einzelnen bekannt ist. Trotz der großen Mannigfaltigkeit der möglichen Terme ist heute die Aufstellung eines solchen Termschemas für viele Fälle bereits gelungen. Bemerkenswert ist, daß hier im festen Körper viele sog. „verbotene“ Übergänge im Gegensatz zum gasförmigen Zustand möglich sind. So gelang es Gobrecht³⁾, das Vorhandensein von Übergängen in der Feinstruktur selbst an den im Ultrarot aus dem Termschema berechneten Stellen nachzuweisen. Es liegt hier der wichtige Fall vor, daß der ausgesandten Linie nicht eine Änderung des Bahnimpulses, sondern nur eine Umkehrung der Spinrichtung zugrunde liegt. Es lassen sich nun mit Hilfe eines Fluoreszenzspektrums drei wichtige Aussagen über das eingelagerte Atom (z. B. das Eu-Atom) machen:

1. Die (nicht aufspaltbare) Linie, die zum Übergang zwischen zwei Grundtermen gehört („Nulllinie“) kann in starken, in atomaren Dimensionen inhomogenen Feldern ihre Lage ändern; dies liefert eine Aussage über den Bindungszustand des Eu in dem betr. Stoff.
2. Die Aufspaltungszahl einer Linie liefert eine Aussage über die Symmetrie des wirksamen Feldes.
3. Die Größe der Aufspaltung läßt eine Aussage über die Stärke der Felder zu, zum mindesten eine relative Aussage durch Vergleich von zwei Fällen.

Die Fluoreszenzspektren der seltenen Erden stellen also ein Mittel dar, um in festen Körpern etwas über die elektrischen Kräfte in der Nähe des Punktes zu erfahren, an dem das „Sondenatom“ eingebaut ist. Im folgenden wird die Anwendung dieses Untersuchungsverfahrens auf Gläser und einige andere Fälle besprochen.

Zunächst soll ein Glas als ein Gemenge sehr vieler und sehr kleiner Kristalle aufgefaßt und festgestellt werden, wie weit sich diese Auffassung mit dem Charakter der Fluoreszenzspektren verträgt. Wenn solche Mikrokristalle vorhanden wären, müßten sie sich nach der vorliegenden Methode, die ja über kleine Bereiche Auskunft gibt, nachweisen lassen. Wie in verschiedenen Bildern gezeigt wird, enthalten die Fluoreszenzspektren der Gläser weder scharfe Linien, noch sind sie als Verwaschung entsprechender Kristall-Linienspektren zu deuten; vielmehr liegen ganz neue, für den Glaszustand charakteristische Spektren vor, die außerdem, von verschiedenen Gläsern herrührend, einander außerordentlich ähnlich sind. Die Verwaschenheit der Spektren deutet darauf hin, daß das Eu im Glas unregelmäßig angeordnet ist. Der gesamte experimentelle Befund steht in guter Übereinstimmung mit einer Deutung des Glaszustandes nach Zachariasen⁴⁾: netzartige Struktur, wobei das Eu in die in ihrer Größe statistisch verteilten Hohlräume dieses Netzes eingelagert ist.

Man kann andererseits die Struktur des Glases mit der von Flüssigkeiten vergleichen. Die zu diesem Zweck untersuchten Spektren wäßriger Lösungen zeigen aber ebenso wie die oben besprochenen Kristallspektren charakteristische Unterschiede gegen das Glasspektrum: sie sind erstens wesentlich weniger aufgespalten, das bedeutet eine größere Symmetrie der Felder in der Umgebung des Eu in der Lösung (Hydratation symmetrisch um das Molekül); zweitens ist die Nulllinie im Glasspektrum nach kürzeren Wellen verschoben, während schon in verdünnten Lösungen eine Verschiebung nach längeren

³⁾ Z. ges. Naturwiss. **3**, 351 [1937].

⁴⁾ Glastechn. Ber. **11**, 120 [1933], s. a. Eitel, Neuere Anschauungen über die Konstitution des Glases, diese Ztschr. **52**, 183 [1939].

²⁾ Vgl. dazu auch R. Tomaschek u. O. Deutschbein, Glastechn. Ber. **16**, 155 [1938].