

träger in Frage kommenden (meist N-) Atomie durch eine sehr lange Kette konjugierter Doppelbindungen getrennt sind. Die wichtigsten Ultrarotsensibilisatoren sind Beispiele hierfür.

Die Intensität der längstwelligen Lichtabsorption ist in den Farbstoffionen größtenteils stärker als etwa bei den neutralen farbigen Kohlenwasserstoffmolekülen. Dies beruht darauf, daß sich in den betreffenden Ionen die Valenzformeln, aus denen Grund- und Anregungszustand hervorgehen, durch den Sitz der elektrischen Ladung unterscheiden. Hierdurch ist im Gegensatz zu den Molekülen der bei der Absorption stattfindende Übergang mit einem großen elektrischen Moment verknüpft und daher auch besonders intensiv.

Den Zusammenhang zwischen Mesomerie und Farbstoffnatur haben *Weitz, Bury, Eistert* und *Schwarzenbach* — im wesentlichen wohl unabhängig voneinander — erkannt. Der engere Anschluß an die quantenmechanische Theorie, aus dem sich die Bedeutung der Zahl verschiebbarer Doppelbindungen für die Art der Farbe und die der verschiebbaren Ladung für deren Intensität ergibt, ist ein bisher unveröffentlichtes Ergebnis des Vortragenden.

I. Küchler, Göttingen: „Thermische Zerfallsreaktionen einiger cyclischer Kohlenwasserstoffe.“

Es wird über Untersuchungen des homogenen thermischen Zerfalls von Cyclohexan, Cyclohexen und Methylcyclopentan berichtet. Der Zerfall dieser Verbindungen geht offenbar nicht über Radikalketten, da weder NO noch Propylen die Zerfallsgeschwindigkeit beeinflussen. Die Aromatisierung des Sechsringes spielt beim homogenen Zerfall neben der Aufspaltung des Ringes auch bei dem bereits eine Doppelbindung enthaltenden Cyclohexen keine Rolle. Analysen bei verschiedener Reaktionstiefe zeigen, daß sich an die primäre Spaltung zahlreiche Sekundärreaktionen anschließen; wird die Zerfallsgeschwindigkeit durch Beobachtung des Druckanstiegs gemessen, so erscheint aus diesem Grunde die Anfangsgeschwindigkeit im Verhältnis zum weiteren Reaktionsverlauf zu klein. Besonders ausgeprägt ist dieser S-förmige Verlauf des Druckanstiegs („Induktionsperiode“) beim Cyclohexan, hier dürfte er zum Teil auf eine dem Zerfall vorgelagerte Isomerisation zu Methylcyclopentan, das analytisch nachgewiesen wurde, zurückzuführen sein.

Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische und Elektrochemie zu Berlin-Dahlem. Colloquium vom 7. Februar 1939.

G. Molière: „Ordnung und Unordnung in Mischkristallen.“

Einleitend wurde der Begriff der sogenannten kooperativen Erscheinungen erläutert: Bei den idealen thermodynamischen Zuständen (z. B. dem idealen Gas oder dem idealen festen Körper) hat man es, sofern man sich auf eine einzelne Phase beschränkt, mit nicht-kooperativen Erscheinungen zu tun; in diesem Falle läßt sich nämlich das betrachtete System in einzelne Teilsysteme zerlegen derart, daß die Energie des Gesamtsystems sich additiv aus den Energien der Teilsysteme (der Moleküle beim Gas, der harmonischen Oscillatoren beim festen Körper) zusammensetzt. Dies hat zur Folge, daß die Zustandssumme des Gesamtsystems in ein Produkt von Zustandssummen der Teilsysteme zerfällt; die nicht-kooperativen Erscheinungen sind daher nach der statistischen Mechanik leicht zu behandeln und weitgehend erforscht. Dies gilt nicht von den sogenannten kooperativen Erscheinungen, bei denen es gerade auf das Zusammenwirken der einzelnen Teilsysteme (Atome usw.) ankommt, und bei denen daher eine Zerlegung des Systems in energetisch unabhängige Teilsysteme nicht möglich ist. Zu den kooperativen Erscheinungen gehören insbesondere alle diskontinuierlichen Phasenänderungen.

Die neuere Entwicklung der Theorie der Ordnungs-Unordnungs-Erscheinungen bei metallischen Mischkristallen ist deswegen von besonderem Interesse, weil hier zum ersten Male exakte statistische Methoden zur Behandlung wesentlich kooperativer Erscheinungen entwickelt wurden. Eingeleitet wurde diese Entwicklung durch die Theorie von *Bragg* und

Williams sowie äquivalente Theorien anderer Autoren und weitergeführt durch die Theorien von *Bethe*, *Peierls* und vor allem *Kirkwood*⁸⁾. — Betrachten wir eine binäre Mischphase aus Atomen A und B. Den verschiedenen Theorien gemeinsam ist die Einteilung der verfügbaren Gitterplätze in zwei Klassen: a-Plätze und b-Plätze (z. B. die Würfecken und Würfelmitten in einem kubisch-raumzentrierten Gitter). Es wird ein „Parameter der Fernordnung“ *s* definiert, welcher angibt, wie sich die beiden Atomsorten auf die beiden Sorten von Gitterplätzen verteilen. Daneben wird ein „Parameter der Nachbarsordnung“ eingeführt, als welcher z. B. die Anzahl *n* von Paaren ungleicher nächster Nachbarn benutzt werden kann. Von *s* hängt im wesentlichen der Ordnungsanteil der Entropie, von *n* der Ordnungsanteil der Energie ab. Bei gegebenem *s* ergibt sich eine Verteilung über *n*, welche ein sehr scharfes Maximum besitzt. Wird diese Verteilung in erster Näherung bestimmt (d. h. *n* einfach durch seinen wahrscheinlichsten Wert bei dem jeweiligen Wert von *s* ersetzt), so ergibt sich die Theorie von *Bragg* und *Williams*; bei Fortschreiten zur zweiten und höheren Näherungen kommt man zur Theorie von *Kirkwood*. Die Ergebnisse der verschiedenen Theorien wurden vom Vortr. nach einem halb-graphischen Verfahren diskutiert, und zwar folgendermaßen⁹⁾: Durch Anwendung der thermodynamischen Gleichgewichtskriterien lassen sich die beiden Ordnungsparameter *s* und *n* eliminieren, und man gewinnt so eine Funktion *U* (*S*) (d. h. den Ordnungsanteil der Energie als Funktion des Ordnungsanteils der Entropie), aus deren graphischer Darstellung sich die thermodynamischen Eigenschaften des betrachteten Systems ablesen lassen; insbesondere sind durch die Neigung und Krümmung der Kurve *U* (*S*) die jedem Ordnungszustand zugehörige absolute Temperatur sowie der Ordnungsanteil der spezifischen Wärme gegeben. Die verschiedenen Theorien haben das gemeinsame Ergebnis, daß bereits bei einer endlichen Temperatur *T₀* die Fernordnung vollständig aufgehoben wird. Bei dieser Temperatur ergibt sich damit eine diskontinuierliche Phasenänderung, und es läßt sich aus dem Verlauf der Kurve *U* (*S*) in den verschiedenen Fällen ablesen, ob es sich dabei um eine Phasenänderung erster oder zweiter Ordnung handelt. (Beides kommt praktisch vor.)

⁸⁾ Vgl. *W. Schottky*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45, 33 [1939], dort auch Literaturangaben. Referat diese Ztschr. 51, 924 [1938].

⁹⁾ Über die ausführliche Durchführung der hier benutzten Darstellungsweise vgl. *G. Molière*, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 17, 650 [1938].

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

XIII. Internationaler Acetylen-Kongreß München 1939.

Es wurde beschlossen, den Kongreß, der vom 25. Juni bis 1. Juli 1939 stattfinden sollte, auf 2.—6. Oktober zu verschieben.

Schirmherrschaft: Ministerpräsident Generalfeldmarschall Göring. Präsidium des Kongresses: Geh. Kommerzienrat Dr. Schmitz, Vorsitzender des Vorstandes der I. G. Farbenindustrie A.-G. Deutsche Vizepräsidenten: Dr. W. Rimarski, Präsident der Chemisch-Technischen Reichsanstalt, Berlin. Prof. Dr. A. Keßner, Technische Hochschule Karlsruhe, Kommerzialsrat Krükl, Wien. Generalsekretariat: Dr. Holler, Leiter des Werkes Autogen der I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., und Gewerberat a. D. Dipl.-Ing. E. Sauerbrei, Direktor des Deutschen Azetylenvereins e. V. und des Verbandes für autogene Metallbearbeitung e. V.

Sektionen des Kongresses:

1. Carbidherstellung
2. Kalkstickstoff
3. Acetylen als Ausgang für organische Verbindungen
4. Acetylenbeleuchtung (Leuchtfeuer, Seitenbelichtung, Blinkfeuer usw.)
5. Gase
6. Geräte, Apparate und Maschinen
7. Metallurgie der Schweiß-, Schneid- und Härtetechnik
8. Technik und Anwendung des autogenen Schweißens und Schneidens
9. Technik und Anwendung des autogenen Härtens
10. a) Mechanische Prüfung
b) Zerstörungsfreie Prüfung
11. Schweiß- und Schneidvorschriften
12. Ausbildung
13. Arbeiter- und Unfallschutz
14. Filme
15. Ausstellung

Berichte bis spätestens 15. Mai an das Kongreßbüro: Berlin-Friedenau, Bennigsenstraße 25, erbeten. Alle näheren Auskünfte dortselbst.