

Weissäcker hat zu diesen Gedankengängen eine quantitative Rechnung durchgeführt, in der er annimmt, daß die Kerne rotationsellipsoidische Gestalt haben. Er erhält als Ergebnis, daß für Kernladungszahlen kleiner als etwa 100 die Kugelgestalt die stabile Form, für Kernladungszahlen größer als etwa 100 ein sehr gestrecktes Rotationsellipsoid (Exzentrizität ungefähr 0,9) die stabile Form ist. Es liegt also die Grenze der Stabilität der Kugelgestalt am Ende des Periodischen Systems, wie wir es, wenn die eingangs angeführten Vorstellungen richtig sind, erwarten müssen. In einem kleinen Bereich um $Z = 100$ herum sind beide Formen, Kugel und gestrecktes Rotationsellipsoid, stabil. Diese Tatsache gibt vielleicht einen Anhaltspunkt zum Verstehen des Auftretens von Isomeren (Kernen gleicher Ladung und gleicher Masse mit verschiedenen Eigenschaften) im radioaktiven Gebiet.

Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Colloquium am 18. April 1939.

E. Jenckel, Berlin: „Zur Änderung der Viscosität der Schmelzen mit der Temperatur“¹⁾.

Es ist naheliegend, diese Änderung nach der Gleichung $\eta = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$ darzustellen, worin η die Viscosität und A eine Konstante bedeuten. Der Ausdruck $e^{-\frac{Q}{RT}}$ gibt bekanntlich den Bruchteil derjenigen Moleküle an, die mindestens die Energie Q tragen. Diese einfache Gleichung entspricht jedoch nicht der Erfahrung. Aus dem vorhandenen Beobachtungsmaterial an Silicatgläsern, organischen und anorganischen Stoffen und Polystyrol läßt sich die allgemeine Form der Viscositäts-temperaturkurve (in den Koordinaten $\log \eta$ gegen $1/T$) wie folgt ableiten: Bei kleinen Viscositäten eine verhältnismäßig geringe geradlinige Änderung, bei hohen Viscositäten eine sehr starke Änderung. Zur Deutung wird angenommen, daß nur bei niederen Viscositäten (geradliniger Teil), wenn der Abstand von einem aktivierte Molekül zum anderen klein ist, jedes aktivierte Molekül zum Fließen beiträgt. Bei hohen Viscositäten, großen Abständen, ist jedoch das einzelne aktivierte Molekül von einer sehr großen Zahl inaktiver Moleküle umgeben, die es wie ein Käfig mit dicken Mauern einschließen und hindern, zum Fließen beizutragen, obwohl es die von der Waalsschen Kräfte zu seinen nächsten Nachbarn zu überwinden vermag. Erst wenn mehrere aktive Moleküle in einer Gruppe nebeneinander vereinigt sind, ein viel selteneres Ereignis, sind sie imstande, die Mauern des Käfigs zu sprengen und am Fließen teilzunehmen. Hierfür wird der folgende quantitative Ansatz vorgeschlagen:

$$\eta = A \cdot e^{-\frac{n \cdot Q}{RT}}; n = 1 + m; m = x \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$$

x ist also ein Maß für die Festigkeit der Käfigmauern (der Gesamtheit der umgebenden inaktiven Moleküle) und bewirkt hauptsächlich die großen stofflichen Unterschiede in der Viscosität. Die vorgeschlagene Formel gibt die Messungen insbes. an Äthylalkohol, bei dem der geradlinige Teil der Kurve und damit Q und A bekannt sind, hinreichend wieder. Beim Äthylalkohol sind bei der Einfriertemperatur ($n = 10^{18}$) 2–3 aktive Moleküle in einer Gruppe nötig. Schließlich wird darauf hingewiesen, daß die Geschwindigkeit der Erholung der Metalle ebenfalls sehr stark mit der Temperatur zunimmt und vermutlich entsprechend zu verstehen ist.

Colloquium am 25. April 1939.

H. Schüler, H. Gollnow u. H. Haber: „Die Hohlkathodenentladung als Hilfsmittel zur Beobachtung von Molekülbildungsprozessen an Metallocberflächen und Stoßvorgängen im Gasraum.“ (Vortragende: 1. H. Schüler, 2. H. Gollnow, 3. H. Haber.)

Die Tatsache, daß Molekülspektren in Entladungen mit gekühlten und ungekühlten Hohlkathoden beobachtet werden, ergibt, weil hier wegen des geringen Druckes Molekülbildung im Gasraum durch Dreierstoß ausgeschlossen ist, die Möglichkeit, Molekülbildungsprozesse an der Kathodenoberfläche zu beobachten, und beim Übergang von der hohen „Zerstäubungs-Verdampfungs-Temperatur“ zur niedrigen „Gastemperatur“ elementare Stoßprozesse zu studieren.

¹⁾ Vgl. hierzu auch die Referate in dieser Ztschr. 50, 372, 614 [1937] sowie 51, 177 [1938].

Es wurden bisher folgende Effekte beobachtet:

1. Das CuH-Molekül entsteht an der Kathodenoberfläche im wesentlichen im rotationslosen Zustand.

2. Im Gegensatz zum CuH zeigt die Intensitätsverteilung der Rotationslinien in der (O—O)-Bande $\lambda 4241$ des AlH eine Boltzmann-Verteilung von 1800° abs., die der Zerstäubungs-Verdampfungs-Temperatur entspricht.

3. Die Umstellung der Rotationsverteilung zwischen verschiedenen Temperaturen erfolgt nicht momentan. Ganz allgemein stellen sich die niederen Rotationszustände schneller ein als die höheren.

4. Von einem bestimmten Betrag des Druckes an ändert weitere Erhöhung des Druckes die aus der Boltzmann-Verteilung bestimmte Temperatur der Moleküle nicht mehr; die Moleküllrotationen sind dann im Temperaturgleichgewicht mit der Gasraumtemperatur.

5. Die Rotation mit Schwingung ergibt eine wesentlich größere Stoßausbeute als die Rotation ohne Schwingung (Beobachtungen beim BiH).

6. Es zeigt sich, daß sich das Verhältnis der Oscillationszustände in dem möglichen Druckbereich der Hohlkathodenentladung beim AlH und BiH noch nicht ändert.

7. Stöße von AlH mit Argon zeigen, daß im gleichen Gasraum die Rotationsverteilung mit Schwingung sich auf andere Boltzmann-Temperaturen einstellt als die Rotationsverteilung ohne Schwingung.

8. Sowohl beim CuH als auch beim BiH läßt sich eine charakteristische „Schwundtemperatur“ der Kathodenoberfläche feststellen, oberhalb dieser Temperatur wird keine Molekülbildung mehr beobachtet.

Institut für angewandte Photochemie an der T. H. Berlin.

Colloquium am 18. April 1939.

F. Leiber, Berlin: „Über Steigerung der Farbenwahrnehmung.“

Vortr., Erfinder des Geaphotbrillenfilters, führte die Wirkung dieser Filter praktisch vor und zeigte die Absorptionsdiagramme dieser Filter und des Neophanglases, das in Weiterentwicklung des dem Geaphotfilter zugrunde liegenden Erfindungsgedankens entstanden ist. Das Geaphotfilter hebt den Kontrast zwischen Grün und Rot, jedoch auf Kosten des Blau-Gelb-Kontrastes. Das Neophanglas steigert die Sättigung hauptsächlich der roten und grünen Töne, ohne den Farbton der anderen Farben wesentlich zu beeinflussen.

Eine rein physikalische Betrachtung dieser Erscheinungen genügt nicht zur Erklärung aller Phänomene, die mit diesen Filtern beobachtet werden. Zur richtigen Erkenntnis bedarf es der Heranziehung der Physiologie des Farbensehens. Vortr. legte hierzu die von Guild verbesserte Young-Helmholtzsche Theorie zugrunde. Auf Grund der spektralen Verteilung der drei Reizkurven sieht das menschliche Auge auch Spektralfarben in verschiedener Reinheit. Dieser Reinheitsgrad der Spektralfarben errechnet sich aus dem Verhältnis der überwiegenden Reinempfindung (überwiegende Erregung einer Grundempfindung) zur Mischempfindung (gleichstarke Erregung von mehr als einer Grundempfindung); je höher die hierauf für eine bestimmte Lichtwellenlänge errechnete Zahl ist, um so reiner wird die Farbe vom Auge wahrgenommen. Die graphische Darstellung dieser Werte ergibt eine Kurve mit drei Maxima (450, 522 u. 650 m μ) und zwei Minima (498 und 578 m μ).

Für weißes, spektral aber nicht kontinuierliches Beleuchtungslicht ist zu folgern, daß es bunte Objekte im verschiedenen Reinheitsgrad ihrer Färbung erscheinen läßt, je nachdem, ob seine Bestandteile mehr im Gebiet der erwähnten Maxima oder Minima liegen. Vortr. erwähnte zuerst Versuche mit einem Licht, das verminderte Farbwirkung erzeugt, dem als Beweis für die Richtigkeit der Theorie wissenschaftliche, aber keine praktische Bedeutung zukommt. Er zeigte dann das Gegenstück dazu, das Emissionsdiagramm eines Lichtes, das gesteigerte Farbwirkung hervorruft und das er „Maximumlicht“ nennt. Durch Beleuchtung einer Farbtafel und eines bunten Bildes zeigte er die Wirkung des Lichtes selbst. Bei Vergleich mit einem durch Tageslichtlampen angestrahlten identischen Bild war das Ergebnis dieses Versuches von über-

zeugender Wirkung. Es ergab sich auch hierbei, daß die Bilder nicht nur farbensatter, sondern auch plastischer wirkten. Vortr. erklärte dies mit der erhöhten Deutlichkeit des Sehens, da das menschliche Auge für Färbungsunterschiede empfindlicher ist als für reine Helligkeitsunterschiede, und daß letztere durch das Maximumlicht zugunsten der Farbenwirkung zurückgedrängt werden.

Zum Schluß betonte Vortr. die Anwendungsmöglichkeiten des Maximumlichtes bei der Farbenphotographie und den damit zusammenhängenden Gebieten und zeigte an Hand seiner Messungen, daß sich die Verwendung dieses Lichtes als Aufnahmelight beim Agfacolorfilm durch eine korrektere Selektion der drei Teilbilder auswirken muß. Als Kopierlicht verwendet, werden die Einzelfarben in den drei Teilbildern in der Richtung verändert, daß sie dem theoretischen Ideal beträchtlich nähern kommen.

Vortr. schloß mit dem Hinweis, daß es sich bei seinen Arbeiten um völliges Neuland handele; er erhebe deshalb keinen Anspruch darauf, bereits heute das Höchsterreichbare gezeigt zu haben.

Deutsche Chemische Gesellschaft.

Sitzung am 17. April 1939 im Hofmannhaus.

W. Krauß, Berlin: „Über das Verhalten von Platin und einigen Legierungen von Platin mit Rhodium bei der katalytischen Oxydation von Ammoniak unter kleinen Drucken.“

Die früheren Untersuchungen von Bodenstein¹⁾, Bodenstein u. Böttner²⁾ sowie W. Krauß³⁾ über die Oxydation von

¹⁾ M. Bodenstein, Helv. chim. Acta 18, 758 [1935]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 466 [1935]; Trans. Amer. electrochem. Soc. 71, 353 [1937].

²⁾ M. Bodenstein u. G. Böttner, Trab. IX. Congr. int. Quim. pura appl. 8, 475 [1934].

³⁾ W. Krauß, Z. physik. Chem., Abt. B, 89, 83 [1938].

Ammoniak an Platin bei kleinen Drucken ergab als Primärprodukt Hydroxylamin. In Fortsetzung der Untersuchungen stellten Krauß u. Schuleit⁴⁾ an Legierungen von Platin mit Rhodium und Ruthenium bei 1250° fest, daß die analytisch erfaßten Mengen von Hydroxylamin und salpetriger Säure in bestimmter Weise mit der Zusammensetzung der Legierung variieren, u. zw. tritt bei einer Steigerung der Hydroxylaminausbeute eine Verkleinerung der Ausbeute an salpetriger Säure ein. Der gegensinnige Verlauf läßt sich nur durch eine Bildung der salpetrigen Säure am Kontakt erklären. Im übrigen zeigen die untersuchten binären Legierungen Platin mit Rhodium von Anfang an einen konstanten Reaktionsverlauf.

Bei Platin rein und Platin + 2% Ru + 1% Rh hingegen tritt die „Induktionsperiode“ auf, während der sich zwar der Ammoniakumsatz nicht ändert, hingegen die gefundenen Ausbeuten an NH_3O und HNO_3 Änderungen erfahren, die für beide gegensinnig liegen. Hieraus folgt wieder die Bildung von HNO_3 , unter unseren Bedingungen am Kontakt selbst. Diese „Induktionsperiode“ dürfte nichts mit den bei tiefen Temperaturen im technischen Verfahren auftretenden Änderungen der Stickoxydausbeute am Anfang zu tun haben. Als Deutung für unsere „Induktionsperiode“ könnte eine Veränderung der Verweilzeit des Hydroxylamins am Kontakt, hervorgerufen durch eine strukturelle Änderung des Kontakts, herangezogen werden. Dies erscheint wenig wahrscheinlich, da der Effekt beim Liegen an der Luft rückgängig gemacht werden kann. Es scheint sich eher um eine Einlagerung von Sauerstoff an den Kristallgrenzen zu handeln, wodurch die Konzentration des Sauerstoffs am Kontakt variabel sein kann. Dadurch wird aber der Verbrauch des NH_3O zu HNO_3 verschieden groß sein. Näheres ist aus der bald erscheinenden Arbeit zu entnehmen. Es sind weitere Versuche in Aussicht genommen, um diese Frage zu klären.

⁴⁾ W. Krauß u. H. Schuleit. Erscheint demnächst. Vgl. auch H. Schuleit. Diss. Univ. Berlin 3. Mai 1939.

Tagung der Südwestdeutschen Chemiedozenten.

Frankfurt a. M., vom 28.—30. April 1939.

Vorsitzender: W. A. Roth.

F. Weibke, Stuttgart: „Erfahrungen bei der Darstellung des Lanthans durch Schmelzflußelektrolyse seines Chlorids.“ (Nach Versuchen von J. Sieber.)

Von den drei bekannten Verfahren zur Gewinnung des Lanthans (Reduktion des Chlorids mit Alkalimetallen, thermische Zersetzung des Amalgams, Schmelzflußelektrolyse des Chlorids) eignet sich besonders das letztere zur Darstellung größerer Mengen dieses Metalls, wie sie zur Untersuchung seiner Legierbarkeit mit anderen Komponenten benötigt werden. Das als Ausgangsmaterial zur Verfügung stehende reine Lanthanoxyd (Auergesellschaft) wurde nach Mühmann durch Lösen in Salzsäure und Eindunsten der Lösung in Gegenwart von Ammoniumchlorid in das Chlorid überführt. Das Gerät zur Vornahme der Elektrolyse war dem von Trombe angegebenen ähnlich. Das mit KCl und CaF_2 als Flußmittel vermischt wasserfreie Lanthanchlorid befand sich in einem als Anode dienenden Graphittiegel, Kathode war ein während der Elektrolyse rotierender Molybdänstab. Ein in dem Graphittiegel stehender zweiter Tiegel aus Sinterterneerde sammelt das von der Kathode abgeschleuderte Metall und schützt es vor der Reaktion mit dem Graphit und dem anodisch entwickelten Chlor.

Systematische Versuche unter Veränderung von Stromdichte, Temperatur und Versuchsdauer ergaben als günstigste Abscheidungstemperatur 1000°. Eine Steigerung der Stromdichte (4 A/cm^2 auf 7 A/cm^2) wirkt erhöhend auf Strom- und Materialausbeute; die Elektrolysendauer soll nicht zu kurz bemessen sein (etwa 25 Amperestunden), da sonst das zunächst tropfenförmig in der Schmelze verteilte Metall nicht zu einem Regulus zusammenschmilzt.

Eine Mitteilung der Einzelheiten und der Versuchsergebnisse in der Zeitschrift für Elektrochemie befindet sich im Druck.

Aussprache: Jander, Frankfurt a. M., fragt, ob kein Al aus dem Tiegelmaterial von dem Lanthan aufgenommen wurde. — Vortr.: Al war in dem von uns dargestellten Lanthan nicht vorhanden; auch war kein Angriff des Sinterterneerde-Tiegels feststellbar. Wahrscheinlich erschwert die glatte Oberfläche des Tiegels eine Korrosion, obwohl die Bildungswärme des La_2O_3 höher ist als die des Al_2O_3 .

W. Fischer u. F. Stachel, Freiburg: „Über das Ausdihnen des Eisens nach Rothe.“

I. Die Verteilung von Ferrichlorid zwischen wässriger Salzsäure und Äther wird in ihrer Abhängigkeit von folgenden Faktoren experimentell untersucht: 1. Salzsäurekonzentration, 2. Eisenkonzentration, 3. Temperatur. Ersetzt man 4. den Äther durch andere organische Lösungsmittel, so wird die Trennung des Eisens von anderen Metallen um so schlechter, je „wasserähnlicher“ das organische Lösungsmittel ist. — II. Einige Verbindungen, wie z. B. Phosphorsäure, die sich aus salzaurer Lösung bei Abwesenheit von Eisen nicht ausäthern lassen, werden durch Ferrichlorid in mehr oder weniger starkem Ausmaß in den Äther „mitgeschleppt“, während gleichzeitig der Übergang des Eisens in den Äther schlechter wird. — III. Schließlich wird die Verbindungsform, in der das Eisen in den Äther übergeht, untersucht. Aus salzaurer Lösung ist dies die Verbindung HFeCl_4 ; ersetzt man die Salzsäure durch Lithiumchlorid, so geht LiFeCl_4 in den Äther. Austausch der Salzsäure gegen Berylliumchlorid führt jedoch wieder zum Übergang von HFeCl_4 in den Äther, während aus einer aluminiumchloridhaltigen, von überschüssiger Säure freien Lösung nur FeCl_3 an den Äther abgegeben wird.

Aussprache: Helferich, Leipzig: Die unerwartete Löslichkeit von anorganischen Salzen in Äther und organischen Lösungsmitteln wird in Zukunft auch bei präparativen Arbeiten zu berücksichtigen sein.