

typhusartige Erkrankungen u. a.). Mit Mesudin, einem neu entwickelten Sulfonamidderivat, konnte ein bemerkenswerter Heilerfolg bei Pararäusbrandinfektion erzielt werden, der sich bei gleichzeitiger Verabreichung von Pararäusbrandserum noch eindeutiger gestaltete. Bei Fränkel-Infektion konnte weder durch Sulfonamid allein noch durch Fränkel-Serum allein, wohl aber durch Simultanverabreichung eine Heilung gefunden werden. Die Entwicklung scheint also darauf hinauszulaufen, daß die Chemo-

therapie zur Unterstützung der Serumtherapie herangezogen wird. Bei den Viruskrankheiten scheint eine Beziehung zwischen Wirkungsweise der Sulfonamide und Teilchengröße der Erreger zu bestehen. Während die Verbindungen bei Lymphogranuloma inguinale, deren Erreger nach neueren Ansichten zwischen den Bakterien und den eigentlichen Viren steht, gut wirksam sind, versagen sie bei Maul- und Klauenseuche, deren Erreger die kleinste bis jetzt bekanntgewordene Teilchengröße hat.

## Deutsche Bunsen-Gesellschaft.

### 45. Hauptversammlung, 25. und 26. Oktober 1940 in Leipzig.

#### Vortragsgruppe: Lichtabsorption und Konstitution

##### G. Scheibe, München: Einführung.

Die Bedeutung der Lichtabsorption für die Forschung, insbes. zur Aufklärung von Konstitutionsfragen, ist bekannt. Dabei sind die Zusammenhänge zwischen Lichtabsorption und Konstitution organischer Verbindungen Gegenstand von Theorien, deren Entwicklung sich bis in unsere Zeit fortsetzt. Am Anfang dieser Entwicklung steht die klassische Farbtheorie von Witt, deren grundlegende Begriffe: Chromophor, Chromogen und Auxochrom trotz verschiedener Umdenkung heute noch verwandt werden. Die weitere Entwicklung führte zu einer Trennung in zwei Richtungen. Die eine (Pfeiffer, Diltz, Wizinger) sah den Zustand einzelner Atome, die andere (Nietzki, v. Baeyer, Hantzsch) den Bindungszustand des ganzen Moleküls als wesentlich für die Farbe und allgemeiner die Lichtabsorption im langwelligen Ultraviolett und Sichtbaren an.

Einen zweiten Ausgangspunkt lieferte die Physik mit der Vorstellung des oszillierenden Elektrons (H. A. Lorentz, Drude, Stark). Diese Vorstellung wurde durch die Quantentheorie dahingehend umgewandelt, daß die Lichtabsorption durch Übergänge zwischen stationären Elektronenzuständen hervorgerufen wird. Die Existenz der hierfür notwendigen Elektronenzustände steht in engem Zusammenhang mit dem Begriff der quantenmechanischen Resonanz (E. Hückel, Pauling, Mulliken, Förster). Die Vorstellungen vereinigen sich hier mit denen der chemischen Mesomerielehre<sup>1)</sup> (Arndt, Eistert, Weitz). Da die klassisch-mechanische Betrachtungsweise in vielen Fällen zu gleichen Ergebnissen führt, wie die quantenmechanische Behandlung, ist auch ihre weitere Durchführung wertvoll (Henrici).

##### S. Rösch, Wetzlar: Beiträge zur praktischen Farbenmetrik.

Die Farbeindrücke des normalen Sehvorgangs bilden eine dreidimensionale Mannigfaltigkeit, die durch einen „Farbkörper“ dargestellt werden kann. Bei Verzicht auf die Wiedergabe der Helligkeit gelangt man zu einer Darstellung in der Ebene (Farbdreieck). Eine große Zahl von Farbkörpermodellen ist mehr oder weniger vollkommen verwirklicht worden, jedes von ihnen kann als Bezugssystem zur Festlegung von Farben dienen. Die Vielheit dieser Bezugssysteme hat bisher die Ausführung systematischer farbmetrischer Arbeiten stark behindert, so daß es sehr wertvoll ist, daß neuerdings allgemeine Grundlagen für eine einheitliche Farbmessung vereinbart worden sind (Normblatt DIN 5033).

Zur Farbmessung stehen heute u. a. folgende Hilfsmittel zur Verfügung:

- a) Der Ostwaldsche Farbenatlas. Dieser gestattet die Einordnung der zu messenden Farbe durch Vergleich mit einer dreidimensionalen Mannigfaltigkeit von Pigmenten.
- b) Das Chromoskop (Aron). Dieses benutzt definierte Interferenzfarben zum Vergleich.
- c) Der Leifo-Farbmischer (Leitz). Dieser arbeitet nach dem additiven Dreifarbmischprinzip.
- d) Das Optimalcolorimeter (Rösch). Dieses gestattet den Vergleich mit Schrödingerschen „Optimalfarben“, die durch vollständige Absorption innerhalb eines zusammenhängenden Spektralbereiches entstehen.

Sehr wichtig für praktische farbmetrische Arbeiten ist die Eichung einer genügenden Zahl leicht verfügbarer Farben, d. h. die Festlegung ihres Ortes im Farbkörper. Solche Eichmessungen sind in größerer Zahl durchgeführt worden, ihre Veröffentlichung steht in Aussicht.

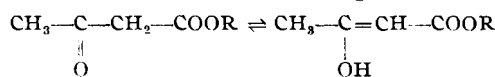
Aussprache: Pestemer, Graz, fragt nach der Möglichkeit, auf Grund der Farbenmetrik Schlüsse auf die genaue Lage der Absorptionsgebiete zu ziehen. — Vortr. betont, daß dies nicht eindeutig möglich ist. — Förster, Leipzig, weist auf die Möglichkeit hin, aus berechneten oder extrapolierten Absorptionskurven unbekannter Farbstoffe deren genaue Farbe vorauszusagen.

##### M. Pestemer, Graz: Konjugation von Chromophoren und Konstitution organischer Moleküle.

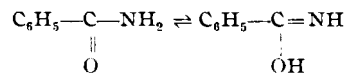
Konjugierte Systeme von Äthylen-, Carboxyl- und anderen chromophoren Gruppen ergeben charakteristische Absorptionsbanden, die von der Anwesenheit aliphatischer und alicyclischer

Bestandteile des Moleküls wenig abhängen. Das Absorptionsspektrum gestattet daher, das Vorliegen solcher Gruppierungen zu erkennen und daraus Schlüsse auf die Konstitution zu ziehen. So kann das Verschwinden von Doppelbindungen bei Polymerisationen (z. B. der des Styrols) verfolgt werden. Teilweise hydrierte aromatische Ringsysteme zeigen die Absorption der in ihnen vorliegenden konjugierten Systeme, Polypeptide die Absorption der darin enthaltenen Aminosäuren.

Die Untersuchung von Tautomerien auf diesem Wege ist möglich, wenn die auftretenden Formen genügend verschiedene Chromophorsysteme besitzen, wie es z. B. bei Acetessigester der Fall ist:



An den durch Alkylsubstitution festgelegten Formen lassen sich die einzelnen Absorptionsspektren bestimmen. Mitunter ist kein großer Unterschied der Absorption beider Formen erkennbar, so z. B. bei der Tautomerie des Benzamids:



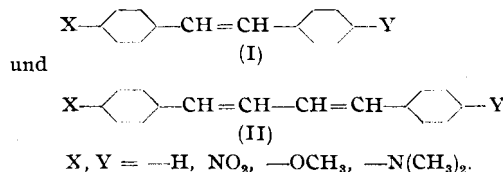
Dies ist hier durch die spektrale Ähnlichkeit der Gruppen C=O und C=NH zu erklären. Bei Isatin neigt man zu der Annahme, daß statt der eigentlichen Ketoform ein Zwitterion existiert, dessen Chromophorsystem dem der Enolform weitgehend ähnlich ist.

Kompliziertere Verhältnisse liegen bei der Harnsäure und ihren Derivaten vor, aber auch hier gestatten Absorptionsmessungen wertvolle Entscheidungen. Mit der Umwandlung benzoider in chinoide Formen verbundene Tautomerien ergeben starke spektrale Änderungen, die eine quantitative Bestimmung des desmotropen Gleichgewichts ermöglichen. Dies gilt z. B. für die Tautomerien des p-Nitrosophenols (= Chinonoxim), des Trichinolyl-2-methans und des Phenyl-azo- $\alpha$ -naphthols.

Aussprache: Eistert, Ludwigshafen, fordert, daß auf das Elektronensystem ansprechende physikalische Methoden grundsätzlich nicht zur Ermittlung der Atomordnung herangezogen werden sollen.

##### E. Hertel, Danzig-Langfuhr: Physikalisch-chemische Eigenschaften chromophorer Gruppen.

Die Frage nach der Atomigkeit der Chromophore in Molekülen läßt sich dahingehend beantworten, daß sowohl Einzelatome als auch größere Atomgruppen das Zustandekommen von Absorptionsbanden bewirken können. Letzteres geht z. B. aus dem Vergleich der Spektren nachstehend angegebener Moleküle hervor:



Beim Übergang von I zu II tritt keine neue Absorptionsbande auf, es wird vielmehr die vorhandene Bande verstärkt und etwas zu längeren Wellen verschoben. Auch bei Verschiedenheit von X und Y ist nur dieses eine Absorptionsgebiet vorhanden, das daher einem einheitlichen Chromophor zugeschrieben werden muß. In aromatischen Systemen (z. B. Benzol und Naphthalin) ist ebenfalls das Zusammenwirken der Atome in einem gemeinsamen Chromophor erkennbar. Hingegen findet die Verschmelzung von olefinischen und aromatischen Systemen i. allg. nicht statt, sondern es treten Absorptionsbanden auf, die beiden Teilen einzeln zugehören.

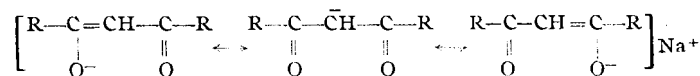
An Molekülen, welche die Vinylengruppe —CH=CH— mit verschiedenartigen Substituenten enthalten, wird die Frage eines Zusammenhangs zwischen Polarität und Lichtabsorption untersucht. Es ergibt sich, daß ein unmittelbarer Zusammenhang nicht existiert. Ferner wird untersucht, wie sich die Absorption ändert, wenn ein Atom des Moleküls in den Ionenzustand übergeht. Es zeigt sich, daß z. B. bei den Veränderungen —OH → —O<sup>−</sup>, =NH → =N<sup>−</sup> höchstens eine Rotverschiebung der längstwelligen Absorptionsbande statt-

<sup>1)</sup> Über den Mesomeriebegriff in der organischen Chemie vgl. Eistert, diese Ztschr. 52, 353 [1939].

findet. In keinem Falle aber treten die ladungstragenden Atome als selbständige Chromophore auf.

**B. Eistert**, Ludwigshafen: *Über den Einfluß acidifizierender Gruppen auf Chromophorsysteme.*

Im Gegensatz zum Methan selbst sind substituierte Methane wie  $(\text{RSO}_2)_2\text{CH}_2$  und  $(\text{RCO})_2\text{CH}_2$  saure, alkalilösliche Verbindungen. Die Alkalisalze dieser acidifizierten Methane zeigen Absorption im Ultraviolett, in einzelnen Fällen sogar im Sichtbaren. Zwischen acidifizierender Wirkung (Einfluß auf die Protonbeweglichkeit des Methans) und Lage der Absorptionsgebiete der entstehenden Anionen besteht kein einfacher Zusammenhang. Die von den stark sauren  $\beta$ -Disulfonen gebildeten Carbeniate  $(\text{RSO}_2)_2\text{CH}^-\text{Na}^+$  absorbieren erst im kurzwelligen Ultraviolett. Hingegen bilden die schwach sauren  $\beta$ -Diketone Alkalisalze, die schon im nahen Ultraviolett oder sogar im Sichtbaren absorbieren. Dies ist darauf zurückzuführen, daß es sich um mesomere Enolate handelt, die durch folgende Grenzformeln beschrieben werden:



Die Mesomerie ist die Ursache für die Stabilität und die Lichtabsorption im langwelligen Spektralgebiet.

Bei der acidifizierenden Wirkung ist zu unterscheiden zwischen induktivem und elektromerem Effekt. Ersterer beruht auf der Dipolnatur der Substituenten, letzterer auf der Mesomerie der entstehenden Anionen. Während der induktive Effekt allgemein, wenn auch in verschiedener Stärke auftritt, fehlt der elektromere Effekt bei der  $\text{SO}_2$ -Gruppe, die nur semipolare Bindungen enthält  $\left( \begin{array}{c} \text{O}^- \\ \parallel \\ \text{S}^{++} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right)$ .

Die gleiche Unterscheidung gilt auch für andere anion-halochrome Systeme. Das  $p,p'$ -Dinitro-tritan  $(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{CHC}_6\text{H}_5$  löst sich in Natronlauge unter Bildung farbiger mesomerer Anionen, das  $p,p'$ -Di-(methylsulfonyl)-tritan  $(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CHC}_6\text{H}_5$  dagegen farblos. Bei kation-halochromen Systemen, z. B. den Triphenylmethanfarbstoffen, sind die auxochrome Gruppen die induktiv und elektromer wirksamen Substituenten. Der elektromere Effekt wird durch die Beteiligung ihres einsamen Elektronenpaares an der Mesomerie ermöglicht. Acidifizierende Substituenten wie  $-\text{CN}$ ,  $=\text{CO}$ ,  $=\text{SO}_2$  hindern infolge ihrer induktiven Wirksamkeit die Beteiligung der Auxochrome an der Mesomerie.

**Aussprache:** Weitz, Gießen, weist auf seine vor längerer Zeit aufgestellte These hin, nach der unvollständige Heteropolarität und die dadurch ermöglichten Elektronenschwingungen als Ursache der Farbe anzusehen sind. — Vortr. betont die Notwendigkeit der mit dem Elektronenübergang verbundenen Ladungsverschiebung für intensive Absorption. — Förster, Leipzig, interpretiert in diesem Zusammenhang die Begriffe der Ladungsübergangs- und Ladungsresonanzspektren. — Hein, Leipzig, weist auf Hantzsch hin, der bereits die chemische Erkenntnis der heute als Mesomerie oder Resonanz bezeichneten Erscheinungen hatte.

**G. Schwarzenbach**, Zürich: *Aciditätskonstanten, Resonanzenergien und Lichtabsorption bei einfachen Farbstoffen.*

Die auxochromen Gruppen organischer Farbstoffmoleküle zeigen je nach der Wasserstoffionenkonzentration des Lösungsmittels eine gewisse Tendenz, Protonen anzulagern oder abzugeben (z. B.  $-\text{O}^- \rightarrow -\text{OH} \rightarrow \text{OH}_2^+$ ). Diese Vorgänge sind mit Farbänderungen verbunden, da sie die quantenmechanische Resonanz der Systeme beeinflussen, welche die Farbe bestimmt. Experimentell zugänglich ist der pH-Bereich von  $-10$  bis  $+17$ , dessen Grenzen durch konz. Schwefelsäure- bzw. Alkalihydroxyd-Lösungen realisierbar sind. Wegen ihrer Hydrolysebeständigkeit erscheinen zur Untersuchung besonders geeignet Triphenylmethanfarbstoffe, die in o-Stellung zum Zentralatom sulfuriert sind (Sulfonphthaleine). Derartige Farbstoffe mit zwei Auxochromen zeigen beim Durchlaufen der pH-Skala mehrere bathochrome und hypsochrome Farbumschläge, indem zuerst eine, dann auch die andere Gruppe verändert wird. Man erkennt hieran, daß für die Farbe die Ladung des Moleküls von geringer Bedeutung ist, wesentlich ist vielmehr die Symmetrie der Auxochrome. Symmetrische Systeme haben stärkere Resonanz und sind daher tieferfarbig. Auch in dem größeren Existenzbereich, den die symmetrischen Systeme auf der pH-Skala besitzen, kommt ihre stärkere Resonanz zum Ausdruck (Stabilisierung durch Resonanzenergie).

Zwei extreme Typen farbiger Verbindungen sind die Polyene und die symmetrischen Resonanzsysteme. Am Bindungszustand der ersten ist eine einzige Valenzformel bevorzugt beteiligt, an dem der anderen sind dies zwei genau gleichberechtigte. Die spektrale Lage der Absorptionsgebiete folgt in beiden Fällen verschiedenen Gesetzen ( $\lambda \sim \sqrt{n}$  und  $\lambda \sim n$ ,  $n$ : Zahl der Doppelbindungen). Die symmetrischen Systeme unterscheiden sich von den entsprechenden unsymmetrischen Systemen um so mehr durch längerwellige Absorption, je länger die Doppelbindungskette ist. Die bekannten Farbstoffe lassen sich zwischen den Extremfällen der Polyene und der symmetrischen Resonanzsysteme einordnen.

**Th. Förster**, Leipzig: *Die Lichtabsorption organischer Moleküle und Ionen nach der Quantenmechanik.*

Das Problem der Lichtabsorption im Sichtbaren und längerwelligen Ultraviolett wird durch die Quantentheorie zurückgeführt auf die Frage nach der Existenz angeregter Elektronenzustände, deren Energie verhältnismäßig wenig größer ist als die des Grundzustandes. Die Voraussetzungen hierfür sind bei konjugierten Systemen gegeben. Wenn der Grundzustand durch mesomere Überlagerung (quantenmechanische Resonanz) mehrerer Valenzformeln zu beschreiben ist, existieren Anregungszustände, die ebenfalls als derartige Überlagerungen der gleichen Valenzformeln aufzufassen sind. Wegen ihres gemeinsamen Ursprungs mit dem Grundzustand ist die Anregungsenergie für sie verhältnismäßig gering. Die Beispiele des Benzolmoleküls und verwandter Ringsysteme, die einer quantitativen Rechnung zugänglich sind, zeigen Übereinstimmung zwischen berechneten Energiedifferenzen und der Lage der Absorptionsgebiete. Das Modell eines Farbstoffions läßt sich ähnlich behandeln, wobei unter anderem die mit zunehmender Länge derartigen Systeme allgemein beobachtete bathochrome Absorptionsverschiebung ihre Erklärung findet. Dieses Modell entspricht dem Typ des symmetrischen Resonanzsystems (Schwarzenbach). Bei den Polyenen ist der Grundzustand näherungsweise durch eine einzige Valenzformel beschreibbar, während die niedrigsten Anregungszustände mesomere Überlagerungen aus einer größeren Zahl anderer Valenzformeln sind. Die mittlere Energie der Anregungszustände liegt verhältnismäßig hoch über der des Grundzustandes. Bei der großen Zahl der Anregungszustände existiert aber ein vom Grundzustand energetisch wenig verschiedener niedrigster Anregungszustand. Auch hier ergibt sich die Erniedrigung der Anregungsenergie mit zunehmender Länge des Moleküls und damit die bathochrome Farbänderung, jedoch ist das Gesetz dieser Veränderung anders als bei den Farbstoffionen.

Als spezielles Beispiel der quantentheoretischen Behandlung wird die Einführung auxochromer Gruppen in das Triphenylmethylation behandelt. Es ergibt sich eine mit der Erfahrung übereinstimmende Regel für die dabei eintretenden Änderungen des Spektrums.

**Aussprache:** Kortüm, Tübingen, wirft die Frage der theoretisch noch ungeklärten CO-Absorption auf. — Hertel, Danzig-Langfuhr, weist auf die überaus große Absorptionsintensität des Kristallviolett hin, Vortr. beschreibt deren Zustandekommen durch zwei unabhängige Elektronenübergänge. — Eistert, Ludwigshafen, berichtet über eine von ihm früher gegebene Erklärung dieses Inhalts. — Hund, Leipzig, diskutiert die Anwendungsmöglichkeit klassischer Modellvorstellungen.

**G. Kortüm**, Tübingen: *Über die Zuordnung von Absorptionsbanden in konjugierten Chromophorsystemen.*

Bei der Lichtabsorption organischer Verbindungen kann man zwischen lokalisierten Banden und Fundamentalbanden unterscheiden. Erstere, die meist von geringerer Intensität sind, treten schon bei Anwesenheit einzelner Chromophore ( $-\text{C}=\text{C}-$ ,  $-\text{N}=\text{O}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ ) auf, letztere erst bei Konjugation von mehreren. Im ersten Falle ist die Elektronenanregung lokalisiert, im zweiten auf das konjugierte System verteilt. Aber auch bei konjugierten Systemen beobachtet man häufig lokalisierte Banden. So tritt z. B. die charakteristische Nitrosobande im Sichtbaren fast unverändert auch im Nitrosobenzol, also bei Konjugation mit dem Benzolchromophor, auf. Zur Deutung wird angenommen, daß in diesem Falle am Grundzustand und dem betreffenden Anregungszustand des Moleküls vorwiegend solche elektromeren Grenzstrukturen beteiligt sind, welche den betreffenden Chromophor in seiner normalen Elektronenkonfiguration enthalten. Die zunehmende Beteiligung anderer Grenzstrukturen bringt die Eigenabsorption zum Verschwinden und läßt statt ihrer Fundamentalbanden entstehen. Zur Diskussion dieser Veränderungen wird die Einführung

weiterer Chromophore in das Nitronsäureanion  $\text{H}_2\text{C}=\text{N}^+\text{O}^-$  untersucht. Durch  $-\text{COO}^-$  und  $-\text{C}_6\text{H}_5$  wird die dem  $=\text{C}=\text{N}-$  Chromophor zugeschriebene Absorption nur bathochrom verschoben, durch  $-\text{CH}=\text{NHO}^-$  und  $-\text{NOO}^-$  entsteht dagegen eine neue Bande, welche als Fundamentalbande aufzufassen ist. Zum Schluß werden noch einige Beobachtungen mitgeteilt, welche die außergewöhnlich starke Beeinflussbarkeit der für die  $\text{NO}_2$ -Gruppe charakteristischen Absorption zeigen.

**E. Mayer-Pitsch**, Graz: *Die Ultraviolettabsorption einiger Kunstharze vom Formaldehydtyp.*

Es werden die durch Erhitzen aus  $p$ -Cyclohexylphenoldialkohol in erster Härtestufe erhaltenen Resitole untersucht. Eine Bande bei  $3500 \text{ mm}^{-1}$  ( $2860 \text{ \AA}$ ) entspricht einer Bande des Grundkörpers, von der sie in Lage und Stärke nur wenig verschieden ist. Dies steht mit der Annahme einer Kondensation durch Bildung von Ätherbrücken in Einklang. Eine weitere Bande bei  $2920 \text{ mm}^{-1}$  ( $3420 \text{ \AA}$ ) ist dem  $p$ -Cyclohexylphenoldialdehyd zuzuschreiben, der durch nachträgliche Cracking der gebildeten Ketten entsteht. Der Gehalt

hieran ist aus der Intensität der Bande angebar, er betrug im Höchstfall bei den untersuchten Resitolen erster Härstungsstufe 4,6%.

**Aussprache:** Ostwald, Leipzig, weist auf die Möglichkeit eines ultravioletten Tyndall-Kegels hin, der in kolloidalen Lösungen Absorptionsbanden vortäuschen kann. — Pestemer, Graz, hält dies bei der vorliegenden Untersuchung wegen der geringen Konzentrationen für ausgeschlossen.

**E. Weitz,** Gießen: *Farbänderung und katalytische Wirkung als Folge der bei der Adsorption an Oberflächen aktiver Stoffe entstehenden Polarisation.* (Experimentalvortrag, bearbeitet mit F. Schmidt.)

Unpolare Verbindungen, deren Moleküle zu elektrischer Polarisation befähigt sind, werden bei Adsorption an oberflächenaktiven Stoffen (z. B. Kieselgel oder aktivem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) polarisiert. Ursache hierfür sind die starken elektrischen Felder an der Oberfläche des Adsorptionsmittels. Dies gilt z. B. für Pseudosalze vom Typ  $\text{RX}$ , aus denen bei der Adsorption die Ionen  $\text{R}^+$  und  $\text{X}^-$  entstehen. Bei farbigen Verbindungen aus farblosen Ionen beobachtet man bei der Adsorption Entfärbung (z. B.  $\text{HgJ}_2$ ,  $\text{BiJ}_3$ , Chinolinjodäthylat usw.) Umgekehrt beobachtet man das Auftreten von Farbe, wenn die farblose Verbindung in farbige Ionen übergeht. Dies zeigt sich z. B. bei vielen Triphenylmethanderivaten. Triphenylchloromethan, Triphenylcarbinol sowie der Methyläther letzterer Verbindung zeigen bei der Adsorption die gelbe Farbe des Kations  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^+$ . Bei der Adsorption von Diphenylphthalid tritt keine Farbe auf, wohl aber bei Tetramethyldiamido-diphenylphthalid. Die verschiedene Neigung zur Heteropolarität wird so erkennbar. Verdrängung (Elution) des adsorbierten Stoffes durch geeignete Lösungsmittel, wie z. B. Alkohole oder Wasser, machen die Farbänderung rückgängig.

Bei nichtioniden Farbstoffen beobachtet man in vielen Fällen Änderung der Farbe bei der Adsorption. Da bei diesen Farbstoffen die Farbe mit der Möglichkeit der inneren Salz- oder Zwitterionbildung zusammenhängt, werden sie durch die bei der Adsorption erfolgende Polarisation meist tiefer farbig. Bei Chinhydronen kann es, wie ebenfalls aus der Farbänderung erkennbar ist, zur Bildung echter Disalze oder aber zur Bildung merichinoider Salze kommen.

Die Ergebnisse werden als eine Bestätigung der früher ausgesprochenen Anschauungen über unvollständige Heteropolarität als Farbarsache aufgefaßt.

**Aussprache:** Scheibe, München: Die Farbänderung durch Adsorption ist vom Standpunkt der Mesomerievorstellung als Anzeichen einer Verschiebung des Überlagerungszustandes zwischen den Grenzformen anzusehen. — Eggert, Wolfen, deutet die Verschiedenheit der Maxima von Absorption und Sensibilisation durch die vom Vortr. behandelte Erscheinung bei der Adsorption des sensibilisierenden Farbstoffes am AgBr-Kristall. — Rieche, Wolfen, erinnert an die in gleicher Weise zu erklärende Farbänderung bei der Anfärbung der Faser.

**G. Scheibe,** München: *Lichtabsorption und Energiefortleitung bei lockeren Komplexen organischer Farbstoffe.*

Gewisse Farbstoffe vom Typ des Pseudoisocyanins zeigen in hinreichend konzentrierten wäßrigen Lösungen eine bisher unbekannte Art reversibler Polymerisation. Es handelt sich hierbei um die lockere fadenförmige Verknüpfung einer großen Zahl von Molekülen. Charakteristisch für diese Polymerisation ist das Auftreten einer ungewöhnlich schmalen Absorptionsbande, welche Resonanzfluoreszenz zeigt. Dabei verhält sich die Gesamtheit der miteinander verknüpften Moleküle als Absorptionseinheit. Das Eintreten der Polymerisation ist, wie aus dem Vergleich mit substituierten Farbstoffen hervorgeht, von einer gestreckten ebenen Form des Farbstoffmoleküls abhängig. Versuche mit polarisiertem Licht an ausgerichteten polymeren Molekülen zeigen Richtungsabhängigkeit der Absorption: Innerhalb der Polymerisationsbande wird nur Licht absorbiert, dessen elektrischer Vektor in der Richtung der Fäden schwingt, während die normale Absorptionsbande des Einzelmoleküls nur auf hierzu senkrecht gerichtete Schwingungen anspricht.

Eine ausführliche Darstellung der bis dahin vorliegenden Ergebnisse ist bereits vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift gegeben worden<sup>9)</sup>.

**Aussprache:** Kortüm, Tübingen, macht auf die Möglichkeit aufmerksam, die Hochfrequenzleitfähigkeit zur Untersuchung der Komplexe heranzuziehen. — Hund, Leipzig, findet es auffallend, daß Systeme mit so vielen Freiheitsgraden wie die diskutierten Komplexe schmale Absorptionsbanden besitzen. — Vortr. begründet die Nichtanregung dieser Freiheitsgrade. — Die Frage, wie genau die ebene Atomanordnung in Farbstoffen verwirklicht sein muß, wird erörtert. — Förster, Leipzig, gibt an, daß theoretische Überlegungen Abweichungen bis zu  $20^\circ$  als durchaus möglich erscheinen lassen.

**O. Fuchs,** Darmstadt: *Hochgespannter Wasserdampf als Lösungsmittel<sup>10)</sup>.*

Hochgespannter Wasserdampf verhält sich infolge seiner großen Dichte wie eine Flüssigkeit, die anorganische Salze echt zu lösen vermag. Diese vom Vortr. schon früher vermutete Ursache der technisch bedeutungsvollen, unliebsamen Salzmitführung durch

Wasserdampf in Hochdruckkesselanlagen wird einer eingehenderen experimentellen Prüfung unterzogen. Bei allen früheren Beobachtungen, die auf eine Salzmitführung in homogener Phase hindeuteten, wie etwa der, daß über Lösungen farbiger Salze schon vor Erreichen des kritischen Punktes auch die Dampfphase gefärbt erscheint, konnte die Möglichkeit, daß feinverteilte, im Dampf suspendierte Tröpfchen die Effekte vortäuschten, nicht mit völliger Sicherheit ausgeschlossen werden. Genaueren Versuchen in dieser Richtung stehen im wesentlichen Materialschwierigkeiten im Wege. Die Frage nach einem gegen Salzlösungen bei hohen Temperaturen beständigen Material konnte durch Verwendung von V4A-Stahl für die Druckgefäße und von Silber und Sinterkorund für zusätzliche Einrichtungen gelöst werden.

Es wurden Messungen der Zusammensetzung der Dampfphase über wäßrigen Salzlösungen verschiedener Konzentration und über festen Salzen bis zu 300 at Druck und  $400^\circ$  ausgeführt. Es konnte dabei festgestellt werden, daß Stoffe wie  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaOH}$  und in geringerem Maße auch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  eine überraschend hohe echte Löslichkeit in hochgespanntem Dampf aufweisen und daher mit diesem flüchtig gehen können. Beweisend dafür, daß es sich um echte Löslichkeit handelt, sind u. a. die sehr verschiedene Größe und die verschiedene Druckabhängigkeit des Effektes für verschiedene Salze. Während bei  $\text{KCl}$  und  $\text{NaCl}$  die gelösten Mengen von der Größenordnung g/kg Dampf werden können, bleiben sie bei  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  über zwei Zehnerpotenzen kleiner. Bei  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ist auch jeweils nur die Ätznatronkomponente im Dampf nachweisbar, welche Beobachtung dafür spricht, daß auch die erstgenannten Salze unter Hydrolyse in den Dampf übergehen und in diesem weitgehend in  $\text{NaOH}$  bzw.  $\text{KOH}$  und  $\text{HCl}$  gespalten sind. Die elektrische Leitfähigkeit derartiger Salzlösungen in Wasserdampf ist mindestens drei Zehnerpotenzen kleiner als in einer gleichkonzentrierten flüssigen wäßrigen Lösung.

Es gelang auch, die Dielektrizitätskonstante von reinem Wasserdampf bis zum kritischen Punkt zu messen, wo sie den Wert  $2,9 \pm 0,1$  erreicht.

**H. A. Stuart,** Dresden: *Die molekulare Struktur von Flüssigkeiten* (Filmvortrag<sup>10)</sup>).

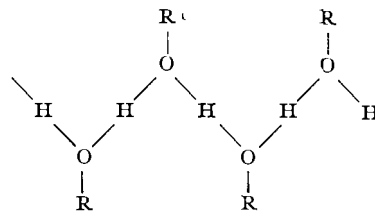
**Aussprache:** Thießen, Berlin-Dahlem: Die im Modellversuch erhaltenen auffallenden Strukturen bei Molekülen mit Quadrupolmomenten können auch röntgenographisch bei gewissen Flüssigkeiten nachgewiesen werden.

**W. Kast u. A. Prietzschk,** Halle: *Die Struktur des unterkühlten und des glasigen Äthylalkohols.*

Äthylalkohol läßt sich leicht erheblich unter seinen Schmelzpunkt von  $-115^\circ$  unterkühlen. Dieser unterkühlte Zustand ist verhältnismäßig stabil, so daß Messungen der Streuung von Röntgenstrahlen nach der Debye-Scherrer-Methode zur Strukturuntersuchung bei  $-150^\circ$  bequem durchgeführt werden können. Während der Belichtung in der Röntgenapparatur tritt spontane Kristallisation bei ganz wasserfreien Proben erst nach etwa 10 min, bei nicht ganz wasserfreien Proben dagegen überhaupt nicht ein.

Bei Flüssigkeiten gibt die experimentelle Röntgenstrahlenstreuung an, wie sich die Dichte der streuenden Elektronen in Kugelschalen um die einzelnen Streuzentren mit wachsendem Abstand ändert. Im Röntgenbild des unterkühlten Alkohols zeigt sich ein auffallender Abstand von 2,7–2,8 Å, der im Molekül nicht unterzubringen ist. Die Abstände C–C und C–O betragen etwa 1,5 Å, während der Abstand vom O zum nichtbenachbarten C-Atom etwa 2,9 Å beträgt und im Streubild ebenfalls aufzufinden ist. Bei dem obengenannten Abstand kann es sich daher nur um einen immer wiederkehrenden zwischenmolekularen Abstand handeln, der der O–H–O-Brückenbindung zugeordnet wird. Aus den Intensitätsverhältnissen der Streukurve, welche die Anzahl der streuenden Elektronen in den betreffenden Entfernungen vom Streuzentrum zu berechnen gestatten, ergibt sich, daß bei  $-150^\circ$  jedes O-Atom durch Wasserstoffbrücken mit zwei benachbarten O-Atomen verknüpft ist.

Man erhält also folgendes Strukturbild des unterkühlten Alkohols, welches gleichzeitig seine leichte Unterkühlbarkeit erklärt: Die Sauerstoffatome einer größeren Anzahl von Alkoholmolekülen sind durch Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Zickzackkette verknüpft:



die als ein Wasserfaden mit einem umgebenden Mantel von paraffinischen Kohlenwasserstoffresten aufgefaßt werden kann. Durch diese Kettenbildung wird die spontane Kristallisation stark gehemmt.

<sup>9)</sup> G. Scheibe, diese Ztschr. 52, 631 [1939].

<sup>10)</sup> Vgl. den ausführl. Aufsatz über dieses Thema von F. Spillner, Chem. Fabrik 13, 405 [1940].

<sup>11)</sup> Vgl. Kast u. Stuart, diese Ztschr. 53, 12 [1940].

Die Untersuchung des nicht unterkühlten Alkohols bei  $-75^{\circ}$  ergibt ein wesentlich anderes Bild. Bei dieser Temperatur ist jedes O-Atom durch Wasserstoffbindungen nur mit einem einzigen weiteren O-Atom verknüpft, d. h. es liegen Doppelmoleküle vor.

Die Tatsache, daß schon geringe Wasserzusätze die Zähigkeit des unterkühlten Alkohols so außerordentlich erhöhen, daß er aus dem Zustand einer Flüssigkeit in den glasigen Zustand übergeht und die Neigung zu spontaner Kristallisation völlig verliert, ist auf Grund des Bildes der Molekülketten leicht zu verstehen. Auch das Wassermolekül kann in eine solche Kette eingelagert werden; da es zwei OH-Dipole hat, gibt es dabei Anlaß zu einer Kettenverzweigung und damit zu einer flechtwerkartigen Struktur wie in den Silicatgläsern. Aus der Zähigkeit, die etwa 1 Zehnerpotenz höher ist als die von völlig wasserfreiem Alkohol, läßt sich abschätzen, daß bei dieser Kettenverflechtung etwa 1 Wassermolekül auf 30 Alkoholmoleküle kommt. Während also die Kettenbildung der Alkoholmoleküle nur die Unterkühlbarkeit begünstigt, erfolgt bei der Kettenverflechtung durch eingelagerte Wassermoleküle der Übergang in den glasigen Zustand.

**K. Seiler**, Breslau: *Eine Methode zur Erreichung von Heliumtemperaturen ohne Verwendung von explizit verflüssigtem Wasserstoff.*

Da in den meisten Laboratorien heute noch kein flüssiger Wasserstoff zur Verfügung steht, scheiterte die Ausdehnung irgendwelcher Tieftemperaturmessungen bis zu Heliumtemperaturen oft an dem Fehlen einer Methode, welche eine kontinuierliche Heliumverflüssigung ohne die Verwendung von explizit verflüssigtem Wasserstoff gestattet. Bei den bisherigen Methoden, die ohne flüssigen Wasserstoff auskommen, wie etwa die adiabatische Expansion nach *Simon*, wird nur eine einmalige Verflüssigung von Helium erzielt. Es bedeutet somit eine erfreuliche Erweiterung der Experimentiertechnik, wenn es in einer von dem Vortr. beschriebenen einfachen Kreislaufanordnung mit Hilfe von etwa 5 l flüssiger Luft, 300 l gasförmigem Bombenwasserstoff (von nicht mehr als 50 at Druck) und 10–20 l gasförmigem Helium gelingt, Heliumtemperaturen in 1 h zu erreichen und einige Stunden aufrechtzuerhalten.

Der Kälteteil der Apparatur besteht aus vier Neusilberrohren von etwa 3 mm Dmr., die zu einem Bündel zusammengelötet und zu einer Spirale aufgewickelt sind. Je zwei der Rohre dienen für Hin- und Rückströmung des Heliums und des Wasserstoffs und enthalten eine fest eingebaute Entspannungsdrossel von möglichst geringer Masse. Die Kälteleistung wird durch Drosselung erzeugt. Die Vorkühlung des Heliums unter seine Inversionstemperatur wird erreicht durch die Verlötung des Heliumgegenströmers mit dem Wasserstoffgegenströmer. Da der Hauptübergangswiderstand für die Wärmeleitung nicht im Rohrmaterial sondern, wegen der langsamen Strömung der Gase an der Rohrwand, im Gas selbst liegt, gewährleistet die äußere Verlötung der einzelnen Rohre einen genügenden Wärmeaustausch. Der Kälteteil ist in einen Blechkasten eingebaut, der mit einem Wärmeausgleichsgas gefüllt ist, das nach Abkühlung mit flüssiger Luft abgepumpt wird. Mit dem Ende der Heliumspirale, die in ihrer Länge einige Windungen über die Wasserstoffspirale hinausgeht, ist das eigentliche Gefäß für die Tieftemperaturmessungen wärmeleitend verbunden. Bei dieser Anordnung reicht die geringe Kälteleistung der bei relativ hoher Vorkühltemperatur von  $20^{\circ}$  absol. arbeitenden Heliumdrossel vollkommen aus, um die bei Versuchen üblicherweise benötigten Massen in etwa 1 h auf  $3-4^{\circ}$  absol. abzukühlen, da die Wärmekapazität der Festkörper bei den tiefen Temperaturen ja gering ist.

**Th. Rummel**, Berlin: *Schnellprüfung von flüssigen Isolierstoffen mittels elektrischer Entladungen.*

Die physikalischen und chemischen Veränderungen, die Isolierflüssigkeiten in elektrischen Hochspannungsgeräten im Laufe der Zeit erfahren, sind zum großen Teil auf die Einwirkung von Gasentladungen in diesen Geräten zurückzuführen. Man kann daher eine Eignungsprüfung für solche Füllisolektroden in der Weise vornehmen, daß man sie in einer besonders dafür entwickelten Prüfapparatur, wie sie von dem Vortr. beschrieben wird, bei vermindertem Druck erzwungenen stabilisierten Entladungen aussetzt. Die auftretenden bleibenden Veränderungen, die die Öle dabei erfahren, werden anschließend charakterisiert durch Säurezahl, Jodzahl, Frequenz- und Temperaturgang der Dielektrizitätskonstanten und des Verlustwinkels. Zur Gütebeurteilung sind die Veränderungen auf die durch die Einheit der Flüssigkeitsmenge hindurchgegangene Strommenge zu beziehen.

Die Art der chemischen Veränderungen ist je nach der Stoffgruppe, zu der das Dielektrikum gehört, verschieden. Sie können in einer Abscheidung von festen Produkten, etwa durch Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe (wie z. B. die X-Wachsabscheidung in Ölkabeln) oder in einer Veränderung der Flüssigkeit selbst beruhen. Als solche können Abspaltungen von Wasserstoff oder Methan aus paraffinischen Ölen eintreten. Die ungesättigten, die sich bei der Wasserstoffabspaltung bilden, können sich anschließend polymerisieren. Bei den vielfach verwendeten chlorierten synthetischen Ölen ist eine Chlorwasserstoffabspaltung möglich.

Bei Anwesenheit von Luft, die meist in den elektrischen Geräten nicht zu vermeiden ist, können durch Bildung von Sauerstoffsäuren stark polare Gruppen in den Molekülen gebildet werden. Die chemischen Veränderungen begleitenden Änderungen physikalischer Eigenschaften gehen meist in Richtung einer Erhöhung der Viskosität und einer Herabsetzung des Schmelzpunktes bzw. einer Aufhebung des Kristallisationspunktes beim Paraffin.

Da die chemischen Veränderungen hauptsächlich in der bei der Entladung sich bildenden Gasphase vor sich gehen, zeigen Stoffe mit möglichst niedrigem Dampfdruck, wie etwa Apiezonwachs, eine besonders hohe Beständigkeit.

Neben der Frage der chemischen Beständigkeit des Füllöles selbst ist oft die Frage zu prüfen, ob die festen Dielektrika des Hochspannungsgerätes von den Ölen unter den Betriebsbedingungen angegriffen werden. Auch hierfür zeigt sich eine Prüfung unter den kontrollierbaren Bedingungen der erzwungenen Entladungen geeignet.

**W. Holzmüller**, Berlin-Dahlem: *Anomale Dispersion und Verlustwinkel an amorphen organischen Festkörpern bei Hochfrequenz<sup>11)</sup>.*

**F. Lieneweg**, Berlin-Siemensstadt: *Selbsttätige Konzentrationsbestimmungen mittels elektrochemischer Meßverfahren.*

Zur selbsttätigen fortlaufenden Bestimmung der Ionenkonzentration irgendeines Bestandteiles in wäßrigen Lösungen stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung. Vortr. schildert die Besonderheiten der Leitfähigkeitsmessung, der Potentiometrie und der Polarographie, und bespricht an Hand von Schaltbildern die Möglichkeiten der Vermeidung von Thermostaten bei ihrer Anwendung durch geeignete Berichtigungsschaltungen (im einfachsten Falle durch Parallel- oder Vorschalten von Widerstandsthermostaten passender Temperaturabhängigkeit). Die Messung der Leitfähigkeit liefert kein unmittelbares Maß für die Ionenkonzentration eines Bestandteiles der Lösung, wenn verschiedene Salze in ihr enthalten sind. Dagegen lassen sich sowohl durch Messen der Potentialdifferenzen galvanischer Elemente als auch durch Messen der Abhängigkeit des Stromes von der Spannung an Quecksilbertropfelektroden spezifische Ionenkonzentrationen unabhängig von der sonstigen Zusammensetzung der Lösungen bestimmen, sofern man den Salzeinfluß bei derartigen Messungen vernachlässigen kann. Letzteres ist bei technischen Messungen i. allg. möglich oder man kann den Salzeinfluß durch empirische Eichkurven berücksichtigen.

Von den selbsttätigen Potentialmeßverfahren haben die pH-Messungen mit der Antinonelektrode und mit der gegen Druck- und Temperaturänderungen unempfindlichen metallisierten Glaselektrode die größte Bedeutung erlangt. Es kann so nicht nur die H-Ionenkonzentration sondern auch die Konzentration der den pH-Wert bestimmenden Elektrolyte ermittelt werden. Man kann ferner durch pH-Messungen bei zwei verschiedenen Temperaturen von zwei Komponenten einer Lösung, die beide das pH verschieden beeinflussen, eine ermitteln, z. B. den Gehalt an Soda oder Natronlauge im Kesselspeisewasser. Sogar die durch diese beiden Komponenten definierte technisch wichtige Natronzahl  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3/4,5$  in Milligramm kann z. B. durch Quotientenschaltung direkt angezeigt werden.

Für potentiometrische Konzentrationsmessungen spezifischer Kationen oder Anionen eignen sich wegen ihrer Reversibilität vor allem die Silber- und Silberchloridelektroden. Letztere können z. B. zur Ermittlung der äußerst geringen Bromionkonzentration photographischer Emulsionen dienen, für welche titrimetrische Methoden bereits zu unempfindlich sind. Eine weitere technische Anwendung ist die Verhältnismessung zweier Chlorionkonzentrationen zur Bestimmung der Eindickungszahl von Kesselswässern, d. h. des Verhältnisses Kesselswasser- zu Speisewasserkonzentration.

Konzentrationsbestimmungen von Oxydations-Reduktionsmitteln lassen sich ebenfalls durch potentiometrische Verfahren selbsttätig durchführen. Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration wird dabei durch Berichtigungsschaltungen unter Verwendung pH-empfindlicher Glaselektroden ausgeschaltet. Neben dem Verhältnis des oxydierenden Anteils zum reduzierenden kann dabei durch Ausfällen oder Zugabe eines Überschusses der einen Komponente zur Erzielung einer konstanten Ionenkonzentration die andere quantitativ bestimmt werden<sup>12)</sup>.

Auch nach dem polarographischen Verfahren mit der Tropfelektrode, das für Kationen, Anionen, gelöste Gase und verschiedene organische Stoffe geeignet ist, läßt sich eine selbsttätige Anzeige eines bestimmten Anteiles durchführen. Hierzu wird der Differenzstrom von zwei Quecksilberelektroden gemessen, der sich bei zwei verschiedenen Spannungen an den beiden Elektroden ergibt. Wenn man hierbei auch nicht dieselbe Genauigkeit erreicht wie durch Auswerten der Strom-Spannungskurven, ist sie für technische Bedürfnisse meist befriedigend, so daß nach diesem Verfahren viele chemische Reaktionen überwacht werden könnten<sup>13)</sup>.

<sup>11)</sup> Vgl. *Holzmüller*, diese Ztschr. **53**, 129, 260 [1940].

<sup>12)</sup> Vgl. a. *Lieneweg*: „Grundsätze und Verfahren der pH-Regelung“, Chem. Fabrik **13**, 425 [1940].

<sup>13)</sup> Vgl. a. *Lieneweg*: „Unmittelbare Analyse mittels polarographischer Meßverfahren“, ebenda **13**, 213 [1940].

**Fr. Müller, E. Heuer u. O. Witnes, Dresden:** *Beitrag zum Studium der Abscheidungsbedingungen bei der Herstellung von Elektrolyseisenblechen.*

Extrem reine, insbes. kohlenstoff- und siliciumfreie Eisenbleche, wie man sie durch elektrolytische Abscheidung gewinnen kann, sind duktil und besitzen hervorragende magnetische Eigenschaften. Die kathodische Abscheidung muß dabei unter Bedingungen erfolgen, die eine möglichst porenfreie, nicht spröde und von der Mutterkathode leicht ablösbare Niederschlagsform ergeben. Da der Einfluß der einzelnen Versuchsbedingungen auf die Abscheidung aber noch wenig geklärt ist, untersucht Vortr. den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit der Mutterkathode auf die Haftfestigkeit bzw. Ablösbarkeit der Bleche.

Die elektrolytische Abscheidung wird aus hochkonz. Ferrochloridbädern ohne Alkali- oder Erdalkalizusatz bei einer Konzentration an freier Salzsäure bis zu  $\frac{1}{100}$  auf Kathoden von V2A-Stahl unter Verwendung eines Diaphragmas vorgenommen. Es konnten durch Umpumpen und Filtrieren des Elektrolyten einwandfreie Abscheidungen bis zu so hohen Stromdichten wie 30 A/m<sup>2</sup> erzielt werden.

Die für die Blechherstellung wichtige Ablösbarkeit der kathodischen Niederschläge hängt in erster Linie davon ab, ob die Kathoden vor Beginn der Abscheidung von einem Oxydfilm bedeckt sind. Man erhält daher Unterschiede, wenn man die Kathode mit oder ohne angelegte Spannung in die Flüssigkeit einhängt. Wenn die Oxydschicht entfernt und ihre Ausheilung vor der Elektrolyse verhindert wird, schlägt sich das Eisen festhaftend nieder. Auch wenn der Film nur verletzt ist oder Einschlüsse aufweist, macht die Ablösung schon gewisse Schwierigkeiten, und nur von dem unverletzten Film lassen sich die Niederschläge sehr leicht ablösen. Die Verwendung geheizter rotierender Elektroden erscheint günstig, wenn auch ihrer technischen Anwendung Schwierigkeiten entgegenstehen werden.

Es werden ferner Untersuchungen über die Ursache der Härte und Sprödigkeit des Elektrolyseisens angestellt. Während bisher für diese unerwünschten Eigenschaften fast ausschließlich mitabgeschiedener, in den Niederschlag übergegangener Wasserstoff verantwortlich gemacht wurde, wird auch der Einbau von Oxiden oder basischen Bestandteilen in den Kathodenniederschlag, der nicht nur bei höheren pH-Werten, sondern auch bei höheren Säuregraden infolge der OH-Ionenanreicherung im Kathodenfilm möglich ist, als wichtige Ursache für die Veränderung der mechanischen Eigenschaften erkannt. Die Tatsache, daß beim Ausglühen die Härte verschwindet, ist nicht allein darauf zurückzuführen, daß der Wasserstoff herausgeht. Man kann den Wasserstoff schon bei einer Temperatur von 350–400° herausschleiben, bei welcher die Härte noch nicht wesentlich verändert wird. Diese verschwindet vielmehr erst bei erheblich höherer Temperatur unter gleichzeitigen, bleibenden Strukturänderungen.

Die nach den Versuchen des Vortr. Sprödigkeit bedingenden oxydischen Einschlüsse können mikroskopisch sichtbar gemacht werden. Verhindert man die primäre Entstehung des schädlichen Ferrohydroxyds im Kathodenfilm durch Zusatz kleiner Mengen von Verbindungen unedlerer Metalle, die ein schwerer lösliches Hydroxyd bilden und selbst nicht abgeschieden werden (z. B. Aluminium- oder Chromchlorid), so kann man unter gewissen Umständen wesentlich weichere Bleche abscheiden, deren mikroskopisches Bild eine viel gleichmäßigere Struktur zeigt und keine Einschlüsse mehr erkennen läßt.

**K. E. Schwarz, Köln:** *Überföhrungserscheinungen in Salzschnmelzen.*

Der Begriff der Überföhrung, der zunächst nur für Elektrolytlösungen, insbes. wäßrige Lösungen definiert ist, läßt sich sinngemäß auch auf die Schmelze einer Mischung von Salzen übertragen, in der unter dem Einfluß einer angelegten Spannung auch eine gewisse Trennung der Salze erfolgen kann.

Es werden orientierende Messungen von Überföhrungszahlen und Diffusionspotentialen in Salzschnmelzen mitgeteilt. Direkte Überföhrungsmessungen wurden an einer Schmelze von  $\text{SnCl}_2 + \text{SnI}_2$  durchgeführt, wobei die Hauptschwierigkeit in der Vermeidung von Konvektionerscheinungen lag. Geringer sind die Schwierigkeiten bei einer Messung des Diffusionspotentials, die an Lösungen der Halogensilbersalze in geschmolzenem  $\text{AgNO}_3$  zwischen Ag-Elektroden ausgeföhrt wird, wobei sämtliche Halogenionen zur Kathode wandern. Auch hier können noch keine Absolutwerte erhalten werden, indessen stimmt die Konzentrationsabhängigkeit der Überföhrungszahlen mit der theoretisch geforderten überein.

**K. F. Bonhoeffer, Leipzig:** *Versuche über die Aktivierung von passivem Eisen in Salpetersäure.*

Salpetersäure wirkt bis zu einer Dichte von etwa 1,4 passivierend auf Eisen, indem es auf diesem die Bildung einer oxydischen Schutzschicht bewirkt. Berührt man einen Eisendraht, der sich in einer Säure von eben noch passivierender Konzentration befindet, mit einem Zinkstab, so entsteht unter geeigneten Bedingungen eine aktive Zone, die durch die augenblicklich an ihr einsetzende Wasser-

stoffentwicklung kenntlich ist und sich längs des Drahtes fortpflanzt. Der Draht kehrt dann sofort in seinen passiven Zustand zurück. Da durch kurzzeitige kathodische Polarisation des Drahtes der gleiche Effekt hervorgerufen werden kann, ist die Aktivierung durch das Zink durch den Kurzschluß eines galvanischen Elementes zwischen dem Eisen und dem Zink zu erklären. Bei der anschließenden Fortpflanzung der Erscheinung wirkt dann stets die jeweilige aktive Zone des Eisens, die eine Stelle niedrigeren Potentials ist, als Anode.

Zwischen dieser Erscheinung beim Eisen und der Weiterleitung einer Erregung längs eines Nerven, die schon lange als durch einen elektrischen Strom zwischen der erregten und der noch unerregten benachbarten Stelle verursacht erkannt worden ist, besteht eine äußerst weitgehende Analogie, die sicher mehr als rein formal ist und auf einer weitgehenden Ähnlichkeit der beiden Erscheinungen zugrunde liegenden physikalisch-chemischen Vorgänge beruhen muß.

Im folgenden wird über eigene Versuche zur näheren Aufklärung der i. allg. noch recht ungeklärten Vorgänge bei der Entstehung und Fortpflanzung der aktiven Zone im Eisen berichtet. Unter Verwendung eines *Helmholtz*schen Pendels wird ein Eisendraht in Salpetersäure kurzzeitig gleichmäßig kathodisch polarisiert und für jede Stromdichte die zugehörige Zeit bestimmt, die der Strom wirken muß, um eine Aktivierung hervorzurufen. Je höher die Stromdichte ist, um so kürzer wird die Zeit bis zum Zustandekommen einer Aktivierung. In einem Bereich von über zwei Zehnerpotenzen ist dabei das Produkt aus Stromstärke und Zeit konstant, u. zw. genügt die gefundene Elektrizitätsmenge von etwa  $10^{-4}$  Coulomb gerade, um eine monomolekulare Schicht von Eisenoxyd zu reduzieren. Mit einer geringeren Stromstärke als etwa 0,001 A kann entsprechend der Reizschwelle bei der Nervenleitung überhaupt keine Aktivierung mehr ausgelöst werden.

Aus der oscillographischen Beobachtung der nach der Aktivierung längs des Drahtes sich fortpflanzenden Spannungsänderung ergibt sich, daß der Stromstoß nur auslösend wirkt. Hierin zeigt sich eine weitere Analogie zur Nervenleitung, bei der es auch keine verschieden starken Reize, sondern nur eine verschiedene Anzahl von Reizen hintereinander je nach der Stärke der Auslösung gibt. Ebenso wie beim Nerv kann auch im Draht nach Durchgang einer Welle nicht sofort die nächste ausgelöst werden; es vergeht vielmehr eine gewisse Zeit, bis der Draht wieder in den Zustand zurückkehrt, in dem eine Aktivierung möglich ist.

Die Aktivierung pflanzt sich, wie aus dem Oscillographenbild erkennbar ist, als stationärer Zustand fort. Beobachtet man den Potentialverlauf an einem bestimmten Punkt des Drahtes bei Durchgang der Aktivierung, so sinkt das Potential zunächst von dem ursprünglichen Wert von etwa +1,0 V (gemessen gegen eine Wasserstoffelektrode), der dem passiven Eisen entspricht, auf einen Wert von etwa +0,3 V ab, steigt dann auf einen höheren als den Ausgangswert an, um schließlich auf diesen zurückzukehren. In einem Augenblicksbild des Potentialverlaufs über die ganze Länge des Drahtes würde sich entsprechend die aktive Zone als eine etwa sinusförmige Welle von einer Periodenlänge aus dem horizontalen Potentialniveau des passiven Eisens herausheben. Im Gebiet des Wellenberges und des Wellentales müssen im Draht Ströme in entgegengesetzter Richtung fließen, zwischen denen es einen Punkt der Stromlosigkeit gibt. Wie diese beiden Ströme zur Fortpflanzung der Störung längs des Drahtes führen, muß noch durch weitere Versuche geklärt werden.

**J. Goubeau u. L. Thaler, Göttingen:** *Versuche zur quantitativen Raman-Spektralanalyse.*

Die große Bedeutung, welche die quantitative Emissionsspektralanalyse in der analytischen Chemie erlangt hat, rechtfertigt den Versuch, auch die Raman-Spektralanalyse mehr als bisher für analytische Zwecke heranzuziehen. Es werden in dieser Absicht zunächst eingehendere Messungen an binären Flüssigkeitsgemischen durchgeführt. Gegenüber der Auswertung von Emissionsspektren, die sich in einfacher Weise auf Schwärzungsdifferenzen aufbauen kann, ergeben sich bei den Raman-Spektren gewisse Schwierigkeiten, die in zwei Richtungen liegen. Sie beruhen einmal im störenden Einfluß des Untergrundes, der durch Fluoreszenz und Tyndall-Effekt hervorgerufen wird, sodann aber auch in der Beobachtung, daß die Intensitäten der Raman-Linien nicht streng proportional der Konzentration sind<sup>14</sup>). Der störende Einfluß des Untergrundes entfällt, wenn man nur Intensitätsverhältnisse verwendet, die leicht aus den Schwärzungskurven ermittelt werden können. Der zweite Umstand bedeutet eine Erschwerung der Methode, insofern er die Aufnahme von Eichmessungen über das ganze Konzentrationsgebiet erforderlich macht.

Praktische Versuche mit binären Gemischen ergeben, daß es nach Aufnahme einer Eichkurve möglich ist, im Bereich von 5–95% die Gemischpartner mit einer durchschnittlichen Genauigkeit von 1,2% zu ermitteln. Nur in Ausnahmefällen beträgt der maximale Fehler bis zu 4%. Obwohl man auf Grund der erwähnten Konzentrationsabhängigkeit der Linienintensitäten nicht erwarten kann, daß sich die bei binären Mischungen erhaltenen Intensitätsverhältnisse ohne weiteres auf ternäre Mischungen übertragen lassen, er-

<sup>14</sup>) Vgl. diese Ztschr. 58, 531 [1940].

geben praktische Versuche, daß es in vielen Fällen möglich ist, durch eine verhältnismäßig einfache Rechnung ternäre Gemische mit Hilfe der Daten für binäre Gemische zu analysieren, ohne daß man besondere Eichaufnahmen durchzuführen braucht.

**F. Rogowski**, Berlin-Dahlem: *Elektroneninterferometrische Vermessung freier Moleküle. Isomerie am Stickstoffatom.*

Aus der Richtungsverteilung der an Gasen mit Elektronen erhaltenen Streustrahlung lassen sich Rückschlüsse auf die geometrische Form des molekularen Atomgerüsts und auf dessen Längenabmessungen ziehen. Nach der Wierlschen Methode kreuzt ein Bündel Elektronen von homogener Geschwindigkeit einen Strahl des zu untersuchenden Dampfes. Auf einer photographischen Platte erhält man dann konzentrische diffuse Ringe, die vom Zentrum aus sehr stark an Intensität verlieren und von einer von der inkohärenten Streuung herrührenden Schwärzung des Untergrundes, die ebenfalls von innen nach außen stark an Intensität abnimmt, überlagert sind. Obwohl die Ringe bei einer photometrischen Ausmessung nur als Höcker auf dem Steilabfall der Untergrundschwärzung erscheinen, bereitet die Trennung des kohärenten von dem inkohärenten Anteil keine Schwierigkeit, da der Intensitätsabfall der Untergrundschwärzung theoretisch berechnet werden kann. Ohne Trennung beider Anteile kann die Lage der Maxima auch mit dem Auge gut festgelegt werden. Die gefundenen Ringradien werden dann mit theoretisch unter Benutzung plausibler Abstandsgrößen berechneten Streukurven für verschiedene Modelle verglichen. Durch Variation der der Rechnung zugrunde gelegten Abstandsgrößen und Winkel sucht man die bestmögliche Übereinstimmung mit der experimentellen Kurve zu erreichen, wobei sich gleichzeitig die Fehlerbreite der Methode ergibt.

Vortr. beschreibt eine Untersuchung der geometrischen Konfiguration der beiden isomeren Moleküle Nitromethan und Methylnitrit. Die Messungen am Nitromethan führen zu dem erwarteten

Modell  $\text{CH}_3-\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$  mit den Atomabständen  $\text{C}-\text{N}$   $1,47 \pm 0,02 \text{ \AA}$  und  $\text{N}-\text{O}$   $1,22 \pm 0,02 \text{ \AA}$ : Der Winkel  $\text{ONO}$  liegt zwischen  $130^\circ$  und  $140^\circ$ .

Während sich beim Nitromethan relativ starke und scharfe Interferenzringe ergeben, sind die beim Methylnitrit erhaltenen Aufnahmen ungewöhnlich stark verwaschen, so daß der Unterschied im molekularen Aufbau der beiden Moleküle schon auf den ersten Blick deutlich wird. Die Rechnung ergibt, daß man für ein kettenförmiges Molekül  $\text{CH}_3-\text{O}-\text{N}=\text{O}'$  in der Tat Streukurven erhält, die außer einem einzigen stärkeren Minimum und Maximum bei kleinen Streuwinkeln nur schwache Maxima und Minima aufweisen. Die Atomabstände ergeben sich für  $\text{C}-\text{O}$  zu  $1,44 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $\text{O}-\text{N}$   $1,37 \pm 0,02 \text{ \AA}$  und  $\text{N}-\text{O}'$   $1,22 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . Ein innerhalb des ersten Maximums auftretendes charakteristisches Zwischenmaximum ermöglicht die Festlegung der Winkel trotz der geringen Anzahl gut ausgeprägter Extremwerte. Das Molekül hat danach die cis-Form, während alle anderen Modelle wie ganz oder teilweise gestrecktes Molekül, trans-Form, beliebige Mischungen von cis- und trans-Form oder freie Drehbarkeit um die  $\text{O}-\text{N}$ -Achse mit Sicherheit ausgeschlossen werden können. Die Winkel am Brückensauerstoffatom und am N-Atom weichen in dieser cis-Form nur wenig vom Tetraederwinkel ab.

*Aussprache:* Damköhler, Braunschweig, weist auf den relativ großen Abstand des mittleren Sauerstoffatoms im Methylnitrit vom Stickstoff hin. Mit nahezu  $1,4 \text{ \AA}$  gegenüber  $1,2 \text{ \AA}$  des endständigen O-Atoms zeigt ersterer Abstand die relativ geringe Festigkeit dieser Bindung und läßt verstehen, warum die Nitrite ebenso wie die Peroxyde, in denen ein ebensolcher größerer Abstand der beiden O-Atome vorliegt, wirksame Proklopfmittel darstellen.

**E. Kordes**, Leipzig: *Ionenradien und Periodisches System.*

Die Wirkungsradien der Ionen der Elemente bis zum Cer wurden von *Pauling* auf halbtheoretische Weise berechnet, indem er in der für edelgasähnliche Ionen der Kernladung  $Z$  aus dem *Bohr*-schen Atommodell folgenden Gleichung  $r = k/(Z-S)$  die Abschirmungskonstante  $S$  wellenmechanisch berechnete und den für jede Horizontalreihe des Periodischen Systems konstanten Wert von  $k$  empirisch aus den Atomabständen bei den Alkalihalogeniden entnahm. Ähnliche Überlegungen galten auch für die Radien der edelgasunähnlichen Ionen. In beiden Fällen mit nur wenigen Ausnahmen fand *Pauling* sehr gute Übereinstimmung zwischen seinen berechneten und den empirisch ermittelten Ionenradien.

Die Wirkungsradien der Ionen, für welche nur die Bahnen der äußersten Elektronen maßgebend sind, können nun als Radien einer scheinbaren Quantenbahn mit verhältnismäßig großer Quantenzahl  $p$  angesehen werden, woraus für die Konstante  $k$  der obigen Gleichung die Beziehung  $k = r_H \cdot p^2$  folgt ( $r_H$  = Radius des H-Atoms). In der Tat lassen sich für  $p$  mit gutem Erfolg für die verschiedenen Edelgasreihen ganzzahlige Werte, u. zw. vom Helium bis zur Emanation die Zahlen 4, 7, 9, 10, 11 und 12 einsetzen. Ebenso kann man für die effektiven Kernladungszahlen  $Z-S$  ganzzahlige, in jeder Edelgasreihe konstante Werte angeben, wenn man die abschirmende

Wirkung der äußeren Elektronen gleich Null und die der inneren gleich Eins setzt. Lediglich für die äußersten Elektronen der Ne- und Ar-Reihe ist diese Annahme zu grob und muß durch einen kleinen empirischen Abschirmungsfaktor korrigiert werden. Für  $Z-S$ , das nach obiger Überlegung gleich der um die Zahl der äußeren nicht abschirmenden Elektronen vergrößerten Wertigkeit der Ionen ist, ergeben sich in den verschiedenen Horizontalen die Zahlenwerte 2, 6, 7, 8, 8, 8. Die auf dieser Grundlage für sämtliche Elemente des Periodischen Systems auch über das Cer hinaus berechneten Wirkungsradien der Ionen stimmen mit den bisherigen Erfahrungen sehr gut überein.

**G. Schmid u. U. Jetter**, Stuttgart: *Einfluß von Ultraschall auf die magnetischen Eigenschaften von Nickel.*

Vortr. berichtet über die Beeinflussung der Magnetisierung eines gezogenen Nickelrohres durch Anwendung von starkem Ultraschall vor, während und nach der Magnetisierung. Der Ultraschall bewirkt kräftige irreversible Änderungen der Magnetisierung, während reversible Wirkungen kaum in Erscheinung treten. Im einzelnen werden folgende Beobachtungen gemacht:

Auf der Neukurve ist die Magnetisierung bei gleichzeitiger Beschallung größer als ohne Beschallung. Dieser Zuwachs der Magnetisierung bleibt bei Ausschalten des Schalles völlig erhalten und äußert sich bei Abschalten des Magnetfeldes als Erhöhung der Remanenz. Mit wachsender Schallintensität nimmt der Effekt rasch zu, wobei sich sein Beginn, der zunächst an derjenigen Stelle der Magnetisierungskurve liegt, an der auch die *Barkhausen-Sprünge* einsetzen, sich nach kleineren Feldstärken hin verschiebt. Maximal läßt sich die Magnetisierung durch Beschallung auf etwa das Achtfache des Wertes ohne Beschallung steigern, wobei jedoch höchstens 40% des Wertes der idealen Magnetisierungskurve erreicht werden.

Entsprechende Änderungen beobachtet man bei Aufnahme der Hystereseschleife im Schallfeld; Remanenz und Koerzitivkraft nehmen ab. Die Kurve entspricht also derjenigen eines magnetisch weichen Materials.

Läßt man den Ultraschall erst nach Entfernen des äußeren Magnetfeldes einwirken, so wird die Remanenz des Metalles erniedrigt und kann bei sehr kleinen Magnetisierungen sogar völlig verschwinden.

Es läßt sich nachweisen, daß eine Lockerung des Kristallgefüges, wie sie von anderer Seite früher angenommen worden war, auch bei Einwirkung von kräftigem Ultraschall nicht stattfindet; denn solche Proben unterscheiden sich nach Entmagnetisierung in ihrem magnetischen Verhalten nicht nachweisbar von Proben, die nicht mit Ultraschall behandelt wurden, obwohl ein solcher Unterschied bei Lockerung des Kristallgefüges zu fordern wäre. Die Versuche lassen sich vielmehr zwanglos durch die Annahme deuten, daß die Umlagerung der einzelnen Elementarmagnete in dem Metall bzw. die Verschiebung der Wände zwischen den einzelnen magnetischen Elementarbereichen unter gleichzeitiger Einwirkung von Ultraschall schon bei kleineren magnetischen Feldstärken ausgelöst wird.

**E. Jenckel u. J. Komor**, Berlin-Dahlem: *Flüchtigkeit, Diffusion und Dampfdruck am System Acetophenon-Novolak<sup>1a)</sup>.*

**F. Wiegner**, Bonn: *Löslichkeitsmessungen von Chlorwasserstoff in Cyclohexan.*

Die Löslichkeit von  $\text{HCl}$  in Cyclohexan folgt bis zu einem  $\text{HCl}$ -Partialdruck von 1 at, bis zu welchem sich die Messungen bei  $20^\circ$  und  $40^\circ$  erstreckten, genau dem *Henry*-schen Gesetz, bei einer mittleren Lösungswärme von  $2190 \text{ cal pro Mol HCl}$ . Abweichungen von diesem Gesetz, aus denen man auf die Größe der Protonenaffinität des C-Atoms im Cyclohexanmolekül schließen könnte, liegen jedenfalls unterhalb der erreichten Meßgenauigkeit von 1%.

**H. Rögner**, Leipzig: *Messungen der Selbstdiffusion von Flüssigkeiten.*

Vortr. beschreibt eine bequeme Methode zur Messung von Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten. Zwei Flüssigkeiten werden in einer engen Küvette, in der Konvektionsströmungen nicht auftreten können, übereinander geschichtet. Durch interferometrische Messung des Brechungsindex wird die zeitliche Änderung der Diffusionsverteilung in der Nachbarschaft der Berührungszonen verfolgt. Die Unmöglichkeit einer absolut scharfen Übereindeckschichtung wirkt sich lediglich so aus, als ob die Diffusion zu einem etwas früheren Zeitpunkt begonnen hätte. Zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten genügt es, den Diffusionsvorgang  $1/2-1 \text{ h}$  zu verfolgen.

Die interferometrische Messung gestattet die Verwendung von Flüssigkeiten mit sehr geringen Unterschieden in den Brechungsindizes, d. h. mit Unterschieden, die erst in der 4. Dezimale liegen oder nur wenig über diese hinausgehen. Solche Unterschiede trifft man etwa bei den flüssigen Kohlenwasserstoffen oder anderen organischen Verbindungen an, wenn in ihnen einzelne Wasserstoffatome durch Atome des schwereren Wasserstoffs ersetzt werden. Da solche durch Isotope indizierte Moleküle sich in ihrem Diffusions-

<sup>1a)</sup> Vgl. diese Ztschr. 53, 459 [1940].

verhalten von den normalen Molekülen erst in einer höheren Näherung unterscheiden, ist die Methode zur Messung der Selbstdiffusion derartiger Flüssigkeiten geeignet. Die Leistungsfähigkeit der geschilderten Methode wurde zunächst an Hand von Messungen mit den leichten Komponenten  $H_2O$  und  $D_2O$  mit geringem  $D_2O$ -Gehalt geprüft.

**W. Groth u. P. Harteck, Hamburg:** *Die Selbstdiffusion des Kryptons und Xenons.*

Ebenso wie es im vorhergehenden Vortrag für flüssige Verbindungen dargelegt wurde, bietet auch bei Gasen die Verwendung von Ausgangsstoffen mit anomaler Isotopenverteilung die Möglichkeit, Selbstdiffusionskoeffizienten zu messen und aus solchen Messungen auf die zwischen den Molekülen herrschenden Kräfte zu schließen.

Die leichten und schweren Krypton- und Xenonisotope wurden nach dem von *Clusius* u. *Dickel* entwickelten Trennrohrverfahren angereichert. Noch wirksamer als das Trennrohr in seiner ursprünglichen Form — ein axial ausgespannter, elektrisch geheizter Draht in einem vertikalen wassergekühlten Rohr — ist die Verwendung von vertikalen, konzentrischen Glas- oder Metallrohren, von denen das eine geheizt und das andere gekühlt wird und in deren Zwischenraum sich das zu trennende Gemisch befindet<sup>16</sup>). Mit letzterer Anordnung, die infolge ihrer größeren wirksamen Oberfläche neben etwas besseren Trennfaktoren sich vor allem durch eine kürzere Einstelldauer des erreichbaren Endgleichgewichtes auszeichnet, wurden bei Xenon zwei Isotopengemische mit einer Atomgewichtsdifferenz von 2,95 und bei Krypton zwei solche mit einer Differenz von 1,74 Atomgewichtseinheiten erhalten. Mit diesen Proben wurden die Selbstdiffusionskoeffizienten dynamisch bestimmt, indem man die leichte und die schwere Isotopenfraktion in zwei gleich langen Metallrohren ineinander diffundieren ließ. Nach einer gewissen Zeit wurde dann die Isotopenzusammensetzung in verschiedenen Abschnitten der Rohre aus der Wärmeleitfähigkeit der Gasproben ermittelt, welche sich mit so hoher Genauigkeit messen ließ, daß Unterschiede von  $1/100$  Atomgewichtseinheiten noch erkennbar waren. Die Selbstdiffusionskoeffizienten ergeben sich für Krypton zu  $0,0953 \text{ cm}^2/\text{s}$  und für Xenon zu  $0,0408 \text{ cm}^2/\text{s}$  bei 760 mm Hg und  $20^\circ$ .

Da in den Selbstdiffusionskoeffizienten außer bekannten makroskopischen Daten des Gases wie der Koeffizient der inneren Reibung nur das zwischen den Molekülen wirkende Kraftgesetz einget, erlauben die gefundenen Werte eine Abschätzung dieser Kräfte. Von den verschiedenen diskutierten Modellen — starre Massenpunkte mit Abstoßung, elastische Kugeln ohne Anziehung oder Abstoßung oder solche, die sich nach irgendeinem Exponentialgesetz anziehen oder abstoßen — paßt für das Xenon nur der Fall elastischer Kugeln mit Anziehungskräften, die mit dem Abstand nur schwach abfallen (Exponent des Anziehungsgesetzes  $< 6$ ); auch beim Krypton scheint eine geringe Anziehung zu bestehen.

Die dargestellten Isotopengemische wurden schließlich noch zu Dampfdruckmessungen verwandt. Während bei den Wasserstoffisotopen erhebliche Unterschiede in den Dampfdrücken vorliegen, zeigte sich beim Xenon überhaupt kein meßbarer Dampfdruckunterschied der beiden Isotopengemische und beim Krypton nur ein solcher von etwa 0,3% des Absolutwertes; das leichtere Isotopengemisch hatte hierbei den höheren Dampfdruck, der relative Unterschied blieb im ganzen Gebiet zwischen 0 und 760 mm Hg Absolutdruck etwa gleich.

**H. Martin, Kiel, u. W. Kuhn, Basel:** *Multiplikationsverfahren zur Spaltung von Racematen.*

Durch ein ganz analoges „Multiplikationsverfahren“, wie es im *Clusius*schen Trennrohr zur Trennung von Isotopen angewandt wird<sup>17</sup>), lassen sich im Prinzip auch die Antipoden einer optisch aktiven Verbindung trennen. Unter Multiplikation ist dabei die fortlaufende Erzeugung eines Einzelspaltreffektes zu verstehen, der äußerst gering sein kann und dessen Vervielfältigung durch Weitertransport der beiden jeweils etwas verschiedenen Fraktionen in entgegengesetzten Richtungen erfolgt. Vortr. beschreibt eine solche Trennanordnung, in der es in orientierenden Versuchen gelang, bei dl-Mandelsäure in wäßriger Lösung eine Aufspaltung in zwei Fraktionen zu erhalten, die sich etwa um  $10^\circ$  in ihrem Drehwert unterscheiden.

Zur Erzielung eines Einzelspaltreffektes wurde dabei die Erzeugung eines Temperaturgefälles zwischen zwei parallelen Wänden in Verbindung mit der Adsorption des Racemates an einem optisch aktiven festen Körper herangezogen. Da man erwarten kann, daß die Festigkeiten, mit der die d- und l-Antipoden an dem optisch aktiven Körper gebunden werden, nicht völlig identisch sind, und daß sich außerdem das Verhältnis dieser Festigkeiten mit der Temperatur etwas ändert, muß das Mengenverhältnis d- zu l-Form für die an den unlöslichen Körper gebundenen Moleküle auf der warmen Seite ein wenig anders sein als auf der kalten Seite. Es ist dann nur noch nötig, das System geeignet zwischen zwei Vorratsgefäßen in Umlauf zu setzen und die Einstellung des stationären Rutmischungsgrades abzuwarten.

<sup>16</sup>) Vgl. Chem. Fabrik **13**, 304 [1940].

<sup>17</sup>) Vgl. hierüber z. B. den vorstehenden Vortrag.

Die nach dem geschilderten Prinzip gebaute Trennanordnung sah folgendermaßen aus: Ein langgestreckter horizontaler Hohlraum wird im wesentlichen aus zwei dicht übereinander angeordneten Platten gebildet, von denen die eine auf annähernd  $100^\circ$  erhitzt, die andere durch Kühlung auf Zimmertemperatur gehalten wird. Innerhalb des Hohlraumes, über zwei an seinen Enden angebrachte Walzen, läuft entlang der warmen und der kalten Wand ein dickes endloses Band aus Wolle, das den Hohlraum weitgehend ausfüllt und das optisch aktive Adsorbens darstellt. Der Hohlraum ist im übrigen mit der Lösung des Racemates angefüllt. Bei Verwendung saurer oder basischer Stoffe kann man sicher sein, daß das Gelöste in ausreichendem Maße von Wolle oder Naturseide gebunden wird. An den Enden ist der Hohlraum zu kleinen Vorratsbehältern erweitert. Die optimale Umlaufgeschwindigkeit des Bandes ergibt sich aus dem Verhältnis der Diffusionsgeschwindigkeit in der Flüssigkeit zu dem Plattenabstand. Konvektionen von der warmen zur kalten Seite sind durch die Dicke des Bandes weitgehend ausgeschaltet. Bei der erhaltenen Aufspaltung ist der Mittelwert aus den auf der linken und der rechten Seite gefundenen Drehwerten nicht gleich Null, da die beiden Antipoden verschieden stark adsorbiert werden. Der Unterschied liegt in Richtung einer stärkeren Adsorption der Rechtsverbindung.

**O. Schmitz-Dumont, Bonn:** *Über die Amide des dreiwertigen Chroms und Kobalts.*

Vortr. führt die Darstellung des Chrom(III)-amids im Experiment vor. Beim Zusammengeben von Hexamminchrom(III)-nitrat mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak fällt das Amid als hellrotes amorphes Produkt aus. Der Hexamminkomplex wird demnach beim Zusammentreffen mit  $NH_2$ -Ionen zerstört. Die Darstellung des braunen Kobalt(III)-amids kann aus dem entsprechenden Kobaltsalz auf demselben Wege erfolgen. Die beiden Amide sind sich in ihren Eigenschaften und Reaktionen sehr ähnlich, u. zw. in weit höherem Maß als die Hydroxyde der beiden Metalle.

Das Chromamid, dem die Formel  $[Cr(NH_2)_3]$  zukommt, verhält sich in chemischer Beziehung einem gealterten reaktions-trägen Chrom(III)-hydroxyd weitgehend analog. Es ist ein hochmolekulares Produkt, das in Wasser, worin es mit roter Farbe löslich ist, keine Gefrierpunktserniedrigung bewirkt, sich aber allmählich unter Abscheidung des Hydroxyds hydrolysiert, so daß dann eine Gefrierpunktserniedrigung entsprechend der Menge des abgespaltenen Ammoniaks gefunden wird.

Mit einer Lösung von Ammoniumbromid in flüssigem Ammoniak liefert das Amid kein Hexammin- oder Bromopentamminsalz, wie man es von einer monomolekularen Verbindung erwarten sollte: Es löst sich zwar in der Ammonsalzlösung mit tieferer Farbe zu einer viscosen Flüssigkeit auf, der Lösungsvorgang ähnelt aber einer Peptisation und kann durch alleiniges Verdünnen mit flüssigem Ammoniak rückgängig gemacht werden. Bei dem Lösungsvorgang wird  $NH_4Br$  chemisch gebunden, worin sich der schwach basische Charakter des Amids äußert. Dieses Verhalten spricht dafür, daß das Amid aus Hauptvalenzketten aufgebaut ist. Das Amid ist wie das Hydroxyd amphoter; seine sauren Eigenschaften äußern sich darin, daß es in flüssigem Ammoniak Kaliumamid unter Bildung einer ebenfalls hochmolekularen roten nichtkristallinen Verbindung  $[Cr(NH_2)_4]K$  anzulagern vermag.

Der thermische Abbau des Amids führt über die nachgewiesenen Zwischenstufen  $(NH_2)_2Cr-NH-Cr(NH_2)_2$  und Imid  $Cr_2(NH)_3$  zum Nitrid. Die beiden als Zwischenstufen auftretenden Verbindungen sind schwarz. Möglicherweise tritt intermediär noch eine weitere Verbindung, das Amidoimid  $NH_2CrNH$  auf.

**Fr. Weibke u. G. Schrag, Stuttgart:** *Die Bildungswärmen der niederen Phosphide einiger Schwermetalle.*

Experimentelle Zahlenwerte über die Bildungswärmen der niederen Phosphide der Metalle der Eisengruppe und des Kupfers fehlten bisher noch ganz oder fast ganz. Da Messungen des Dampfdrucks wie bei den entsprechenden höheren Phosphiden, Messungen der Verdampfungs- oder Lösungswärme bei den erstgenannten Verbindungen nicht möglich sind, bleibt bei ihnen nur der direkte Weg einer calorimetrischen Messung übrig, der unter Verwendung von rotem Phosphor und möglichst fein verteilten, frisch reduzierten Metallen beschritten wurde.

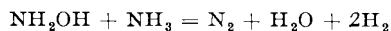
Für die Entstehung der festen Phosphide aus Metall und rotem Phosphor ergeben sich bei  $620^\circ$  — der günstigsten Reaktionstemperatur — folgende Bildungswärmen in kcal/Mol:  $Fe_2P$  37,0;  $Fe_3P$  37,6;  $Ni_3P$  99;  $Ni_3P$  50,0;  $Cu_3P$  34,8. Vergleicht man diese Werte mit denen für die höheren Phosphide, so erkennt man, daß die Wärmetönungen pro Phosphoratom bei den niederen und höheren Phosphiden desselben Metalls etwa gleich sind, daß weitere Phosphor- atome also etwa mit der gleichen Festigkeit an das Metall gebunden werden wie die ersten.

**M. Bodenstein, Berlin:** *Die Reaktionen des Hydroxylamins und die katalytische Ammoniakoxydation.*

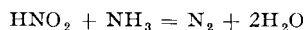
Vortr. schildert einleitend die verschiedenen Phasen in der Aufklärung des Mechanismus der katalytischen Ammoniak- oxydation<sup>18</sup>). Nachdem vor einigen Jahren ein Reaktionsschema

<sup>18</sup>) Vgl. Bodenstein, diese Ztschr. **48**, 327 [1935].

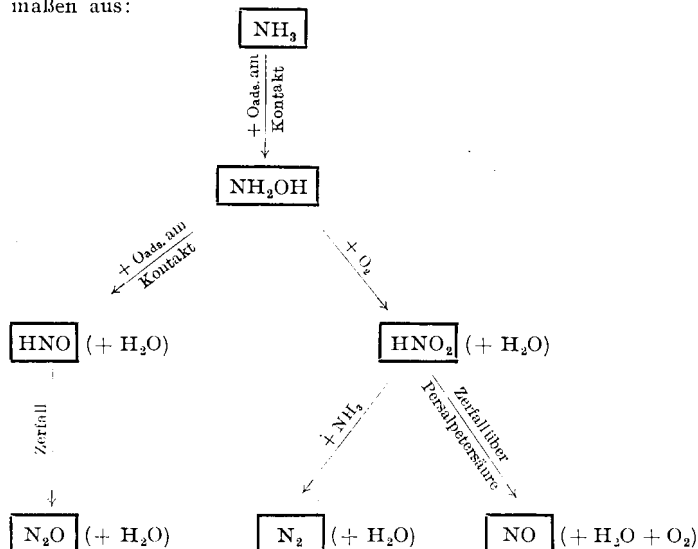
aufgestellt worden war<sup>19)</sup>, gaben inzwischen aufgetretene Zweifel an der dortigen Annahme, daß sämtliche möglichen Endprodukte aus dem zunächst gebildeten Hydroxylamin entstehen sollten, Anlaß zu einer Wiederaufnahme der Versuche. Hierbei wurde die für die Aufklärung des Vorganges glückliche Tatsache benutzt, daß der Zwischenstoff, das Hydroxylamin, darstellbar ist, so daß seine Reaktionen mit den verschiedenen möglichen Reaktionspartnern für sich untersucht werden können. Der Dampfdruck des Hydroxylamins ist ausreichend, um es bei den Versuchen als verdünntes Gas zu verwenden. Die früher angenommene Reaktion



ist danach zu streichen, und an ihre Stelle ist die schon früher für das Oxydationsschema diskutierte wohlbekannte Reaktion



zu setzen. Das nach diesen Versuchen wohl endgültig gesicherte Schema für die Ammoniakoxydation sieht nunmehr folgendermaßen aus:



Die adsorbierte salpetrige Säure bildet, wie bereits früher festgestellt wurde, mit  $\text{O}_2$  zunächst Persalpersäure, die bei ihrem Zerfall dann  $\text{NO}$  liefert.

**H. Zeise**, Berlin: *Das physikalisch-chemische Problem der motorischen Zündung. I. Elektrische Zündung.*

Zur theoretischen Behandlung der bei der elektrischen Zündung im Ottomotor auftretenden Probleme muß man sich die verschiedenen Wirkungen des elektrischen Funkens vor Augen halten, die in einer lokalen Erwärmung, d. h. Erhöhung der Translationsenergie der Moleküle des explosiblen Gemisches, in einer direkten Anregung von Gasmolekülen durch Elektronenstoß und schließlich in Dissoziationen und Ionisationen von Gasmolekülen durch Elektronenstoß bestehen können. Letzteren drei Vorgängen entsprechen Umkehrungsprozesse, die ihre möglichen Wirkungen beeinträchtigen: Desaktivierung durch Stöße zweiter Art oder Ausstrahlung; Assoziationen der Dissoziationsprodukte bzw. Einfangen von Elektronen durch die positiven Ionen. Vortr. hat es sich zur Aufgabe gestellt, an Hand der neueren Literatur sowie einiger eigener Abschätzungen ein umfangreiches Zahlenmaterial über die in Frage kommenden Anregungs-, Ionisierungs- und Dissoziationsenergien zusammenzustellen, um eine sichere Ausgangsbasis für eine quantitative Behandlung der verschiedenen Elementarvorgänge bei der elektrischen Zündung zu schaffen. Den Ionisierungsvorgang kann man i. allg. außer acht lassen, da kleinere Ionisierungsenergien als Dissoziations- und Anregungsenergien in den Gasgemischen des Motors meist nicht vorkommen.

Es ergeben sich statistische Zündbedingungen, in die neben dem Energiebedarf der einzelnen Prozesse vor allem auch ihre Anregungsfunktionen eingehen. Die Erfüllbarkeit dieser Zündbedingungen zeigt sich auch von der Existenz metastabiler Anregungszustände und ihrer anomal großen Lebensdauer bei gewissen Radikalen (etwa  $\text{OH}$  und  $\text{CN}$ ) abhängig. Auch die Persistenz von Rotations- und Schwingungszuständen kann sich beim Zündvorgang ähnlich wie die Metastabilität auswirken.

**G. V. Schulz**, Freiburg i. Br.: *Anregung von Polymerisationsreaktionen durch freie Radikale*<sup>20)</sup>.

Es ist heute wohl allgemein anerkannt, daß es sich bei Polymerisationsreaktionen stets um Kettenreaktionen handelt. Von den drei Teilvorgängen bei einer Kettenreaktion — Kettenauslösung, Kettenwachstum, Kettenabbruch — konnte allerdings bisher in den

meisten Fällen nur der letzte, der Abbruch der wachsenden Kette, aufgeklärt werden, der sich in allen genauer untersuchten Fällen als Reaktion zwischen zwei wachsenden Ketten herausstellte. Auf Grund reaktionskinetischer Daten allein lassen sich über die beiden anderen Vorgänge keine sicheren Aussagen machen, so daß die Annahme, daß die Kette durch die einmalige Entstehung eines Radikals ausgelöst werde und dann über radikalartige Zwischenstufen weiterwache, nicht ohne Widerspruch blieb. Zwar sprechen nicht nur das schnelle Wachstum der Ketten überhaupt, sondern auch ihre Länge und die Staudingerschen Beobachtungen über das verschiedene Verhalten von Doppelbindungen in der Mitte oder am Ende eines Moleküls zu ihren Gunsten. Trotzdem wurde gelegentlich die Ansicht geäußert, daß auch der Übergang in einen gewissen Polarisationszustand genüge und daß bei der Polymerisation kein Radikalzustand aufzutreten brauche. Vortr. versucht nun, zur Prüfung der Radikaltheorie einen möglichst direkten Weg einzuschlagen, indem er freie Radikale zu den ungesättigten, leicht polymerisierenden Verbindungen zusetzt und den Polymerisationsvorgang unter den so veränderten Bedingungen eingehend untersucht.

Für die Untersuchung wurden diejenigen beiden Polymerisationsreaktionen gewählt, über die bisher schon das meiste Versuchsmaterial vorlag — die Polymerisation von Styrol und die von Metacrylsäuremethylester. Die Radikale wurden unmittelbar in den monomeren flüssigen Ausgangsstoffen entwickelt. Als radikal-liefernde Substanzen wurde einmal eine solche gewählt, die, wie das Hexaphenyläthan, reversibel in freie Radikale zerfällt (Tetraphenylbernstensäuredinitril), dann eine Azoverbindung, die unter irreversibler thermischer Zersetzung die Radikale liefert (Triphenylmethylazobenzol).

Die bisherigen orientierenden Versuche hatten schon bemerkenswerte Ergebnisse. Radikale regen das Kettenwachstum jedenfalls an. Es bestehen enge Zusammenhänge zwischen der durch Radikale ausgelösten und der thermischen sowie durch Peroxyde verursachten Polymerisation, woraus zu schließen ist, daß mindestens für die hier benutzten oder ähnliche Ausgangsstoffe die erwähnte Polarisations-theorie nicht zutreffend sein kann. Für ein polymeres Molekül werden jeweils zwei Radikale verbraucht. Neben den Kettenabbruch durch Reaktion zweier wachsender Ketten tritt jetzt noch ein Abbruch durch Reaktion mit dem freien Radikal. Dieser zusätzliche Kettenabbruch tritt beim Styrol viel weniger deutlich in Erscheinung als beim Metacrylsäureester, was sich zwanglos daraus erklären läßt, daß die Styrolmoleküle sehr rasch miteinander reagieren und daher nur kurze Ketten geben, so daß den Radikalen keine Zeit bleibt, sich einzulagern. Die Frage, ob die Kettenlänge genau so groß ist, wie in Abwesenheit von Radikalen, ist einstweilen noch offen, ebenso die weiteren Fragen, wie die anzunehmende Einlagerung des Radikals an das eine Ende der Kette analytisch nachzuweisen wäre und ob diese Einlagerung in besonderen Fällen auf die Eigenschaften des Polymerisates einen merklichen Einfluß ausüben könnte.

Den Mechanismus der durch Radikale angeregten Polymerisation wird man sich so vorzustellen haben, daß sich im Primärakt ein freies Radikal einseitig an die Doppelbindung etwa des Styrolmoleküls anlagert. Eines der beiden zur Doppelbindung gehörenden p-Elektronen wird dadurch ungesättigt, so daß es ein weiteres Styrolmolekül in entsprechender Weise anlagern kann. Letzterer Vorgang kann sich so lange wiederholen, bis das jeweils am Ende der wachsenden Kette befindliche ungesättigte Elektron durch Wiederherstellung der normalen C—C-Bindung durch Reaktion, sei es mit einer zweiten wachsenden Kette, sei es mit einem zweiten Radikal, abgesättigt wird.

In Umkehrung der mitgeteilten Versuche müßte es auch möglich sein, mit Hilfe von Polymerisationsreaktionen die Existenz freier Radikale nachzuweisen.

**K. H. Geib**, Leipzig: *Spektroskopische Untersuchungen an Flammen mit atomarem Sauerstoff.*

Die in Flammen auftretenden Reaktionen sind noch weitgehend unbekannt. Eines der wichtigsten Hilfsmittel zu ihrer Untersuchung bieten die Flammenspektren. In den Fällen, in denen eine Zuordnung beobachteter Banden zu bestimmten Atomgruppen noch mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist, kann die Verwendung von Isotopen bisweilen eine Entscheidung herbeiführen. Im vorliegenden Fall handelte es sich um die Existenz eines CHO-Radikals in der Acetylen-Sauerstoff-Flamme. Diesem Radikal wurden von *Vaidya* die relativ schwachen und verwachsenen Banden zwischen 3000 und 4000 Å zugeschrieben, während von anderer Seite wasserstofffreie Radikale angenommen wurden. Die starke Verschiebung der Banden in einer  $\text{C}_2\text{D}_2$ -Flamme beweist aber die Anwesenheit von Wasserstoff in dem Radikal, welches diese Banden aussendet.

Eine ähnliche Untersuchung der Methanolf Flamme, in der nur OH-Banden emittiert werden, führt zu dem Ergebnis, daß an der OH-Emission die im Methanol schon vorliegende Hydroxylgruppe gänzlich unbeteiligt ist. Wurde nämlich in die Hydroxylgruppe des Methanols Deuterium eingeführt ( $\text{CH}_3\text{OD}$ ), so blieb das Spektrum unverändert, ohne daß auch nur eine Andeutung der bekannten OD-Banden aufgetreten wäre.

<sup>19)</sup> Diese Ztschr. 50, 604 [1937].

<sup>20)</sup> Vgl. Schulz u. Husemann, „Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen“, ebenda 50, 767 [1937].

Die Versuchsanordnung bestand in beiden Fällen darin, daß ein Strahl von atomarem Sauerstoff aus einer Gasentladung sich mit einem Strahl von Acetylgas bzw. Methanoldampf in einem Quarzrohr dicht vor dem Spalt des Spektrographen kreuzte, wobei eine relativ hohe Lichtintensität erhalten werden konnte.

**R. Suhrmann u. H. Schnackenberg**, Breslau: *Zur Kinetik des Überganges ungeordneter Metallschichten in den geordneten Zustand.*

Stellt man bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs dünne Metallschichten durch Aufdampfen im Vakuum her, so befinden sich diese Schichten in einem Zustand geringerer molekularer Ordnung als Schichten, die bei höherer Temperatur erzeugt werden. Ein bequemes Maß für den jeweiligen Ordnungszustand solcher Metallschichten hat man in ihrem elektrischen Widerstand, u. zw. ist der Widerstand um so geringer, je besser die Ordnung ist. Beim langsamen Erwärmen solcher ungeordneten Metallschichten erreicht man nach einer anfänglich nur geringen Widerstandsänderung bald ein Temperaturgebiet, in welchem der elektrische Widerstand mit weiter steigender Temperatur stark abnimmt. Diese Widerstandsänderung ist irreversibel, d. h. kühlt man von irgendeiner erreichten Temperatur aus die Metallschicht wieder ab, so findet man die normale Widerstandscharakteristik eines Metalls: lineare Abnahme mit fallender Temperatur und ebensolcher Wiederanstieg mit steigender Temperatur. Nach Überschreiten der früheren maximalen Erwärmungstemperatur setzt ein erneuter Abfall des Widerstandes ein. Der so beim Erwärmen jeweils gefundene Widerstandswert ist aber noch keine Funktion der Temperatur allein, vielmehr hängt er noch von der Geschwindigkeit ab, mit welcher die Metallschicht erwärmt wurde. Die Verhältnisse werden übersichtlich, wenn man die Erwärmung unterbricht und nunmehr die Temperatur konstant hält. Auch bei konstant gehaltener Temperatur — es werden Versuche bei 77,5° abs., 182,5° abs. und bei Zimmertemperatur durchgeführt — erhält man dann eine zeitliche Abnahme des Widerstandes. Diese läßt sich gut durch eine Hyperbel wiedergeben, also als eine Reaktion zweiter Ordnung darstellen, und führt asymptotisch zu einem konstanten Endwert des Widerstandes, der nunmehr für die betreffende Temperatur charakteristisch ist. Aus den Messungen bei verschiedenen Temperaturen läßt sich ihre Aktivierungsenergie berechnen.

Die Untersuchungen an Ni, Fe, Cu, Ag, Au, Pb und Bi führen zu folgendem Ergebnis: Ordnet man diese Metalle nach den gefundenen Aktivierungsenergien in eine Reihe, so erhält man die gleiche Folge wie bei ihrer Ordnung nach charakteristischen Temperaturen. Darüber hinaus ist die Aktivierungsenergie jedesmal nahezu gleich den aus den charakteristischen Temperaturen berechneten Schwingungsenergien der Eigenschwingungen der Metalle.

Hält man sämtliche beschriebenen Beobachtungen zusammen, so ergibt sich folgendes Bild für den Übergang der anfänglich weitgehend ungeordneten Metallschichten in einen geordneten Zustand: Jeder Temperatur entspricht ein bestimmter Ordnungsgrad in der Schicht, der aber nur von tieferen Temperaturen her eingestellt werden kann; d. h. beim Ausgehen von einem ungeordneten Zustand ordnet sich die Schicht nur bis zu dem für die betreffende Temperatur charakteristischen Ausmaß, während beim Abkühlen der einmal erreichte Ordnungszustand erhalten bleibt. Der Ordnungsvorgang läßt sich als Abnahme der Anzahl gestörter Zentren auffassen und kommt dadurch zustande, daß zwei gestörte Zentren, die die erforderliche Aktivierungsenergie besitzen, zusammenstoßen und sich darauf an einen benachbarten Kristallisationskeim anschließen. Die Aktivierungsenergie ist dabei etwa gleich der Schwingungsenergie des betreffenden Metalls, d. h. eine Aktivierung der gestörten Zentren erfolgt dann, wenn eine Art Resonanz zwischen ihrer thermischen Energie und der Schwingungsenergie der Gitterbausteine der einzelnen Kriställchen vorliegt.

Auffallend ist, daß beim Blei sich die bei konstant gehaltener Temperatur vollziehende Umordnung als Überlagerung von zwei mit verschiedenen Geschwindigkeiten verlaufenden Vorgängen ergibt.

**G. F. Hüttig u. E. Herrmann**, Prag: *Über die Erhöhung der Lösbarkeit der in den Kaolinen enthaltenen Tonerde als Folge einer Vorerhitzung in Fremdgasen<sup>1)</sup>.*

Vortr. berichtet über grundlegende Versuche zur Verbesserung der technischen Tonerdegewinnung aus Kaolin durch Herauslösen mit Säuren. Die genannte Gewinnungsart ist nur nach geeigneter Vorbehandlung des Kaolins, die in einer Entwässerung (Calcination) durch Erhitzen auf etwa 550° besteht, möglich, da die Tonerde in den unvorbehandelten Kaolinen praktisch unlöslich ist. Die Wasserabgabe beim Erhitzen des Kaolins erfolgt in drei Abschnitten. Im ersten Abschnitt bis etwa 500° wird nur das adsorptiv gebundene Wasser abgegeben. Hierbei werden die Oberflächeneigenschaften des Tons, z. B. sein Adsorptionsvermögen, weitgehend verändert, während das Kristallgitter noch erhalten bleibt. Im zweiten Abschnitt, etwa zwischen 500 und 600°, wird die Hauptmenge des Konstitutionswassers abgegeben. Im Röntgenbild beobachtet man dabei das Verschwinden des Kaolinitgitters und die Entstehung einer röntgenamorphen Substanz, des sog. Metakaolins, der nach Ansicht des Vortr. ebenfalls eine chemische Verbindung und nicht nur ein Gemisch aus Tonerde und Kieselsäure darstellt. Im dritten Ab-

schnitt oberhalb von 600° werden die letzten Wasseranteile unter gleichzeitiger allmählicher Bildung einer neuen kristallinen Phase abgegeben.

Bestimmt man die Lösbarkeit der Tonerde in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur, so erhält man im Gebiet des Zusammenbruchs des Kaolinitgitters eine starke Zunahme bis zu einem Maximum, und bei Auftreten der neuen kristallinen Phase wieder ein Zurückgehen der Lösbarkeit auf einen niedrigeren, von der Erhitzungstemperatur nur noch wenig abhängigen Wert. Selbst im Gebiet des Maximums der Löslichkeit läßt sich nur ein Bruchteil, größenordnungsmäßig die Hälfte, der im Kaolin enthaltenen Tonerde in löslicher Form gewinnen.

Vortr. untersucht am Beispiel der Zettlitzer Normalkaoline die Veränderung des löslichen Anteils, wenn die Vorerhitzung in Gegenwart verschiedener Gase vorgenommen wird, insbes. solcher Gase, die als Säureanhydride aufzufassen sind. Im einzelnen werden folgende Gase verwendet: Luft, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, 4NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O-Dampf, HCl und NH<sub>3</sub>. Es zeigt sich, daß einzelne dieser Gase die Lösbarkeit der Tonerde stark beeinflussen, indem sie nicht nur die Temperatur der maximalen Lösbarkeit herabsetzen, sondern auch die maximal gewinnbare Menge erhöhen.

Von den untersuchten Gasen zeigt die stärkste Wirkung das NH<sub>3</sub>, das aber leider auch die technisch unerwünschte Lösbarkeit der Kieselsäure erhöht. Günstiger sind in letzterer Beziehung die sauren Gase, die sich in ihrer Wirkung ungefähr nach ihrer Affinität zur Tonerde einordnen lassen. Die Wirkungen nehmen in der Reihe HCl → SO<sub>2</sub> → NO<sub>2</sub> → 4NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> → O<sub>2</sub> ab. Bei Vorerhitzung in HCl liegt die Temperatur des Maximums etwa 50° tiefer als bei Vorerhitzung in Luft bei starker Vermehrung der in Säuren löslichen Anteile. Im Gebiet des Maximums sind dabei nur etwa 0,07% HCl sorbiert, so daß die Wirkung also keine rein chemische ist und das Gas quasi die Rolle eines Katalysators für den Lösungsprozeß spielt. Im ersten Entwässerungsabschnitt bewirkt HCl eine erhebliche Verbesserung der Adsorptionsqualität des Kaolins. In N<sub>2</sub>- und in Wasserdampfatmosferae werden schlechtere Ergebnisse erhalten als in Luft.

**E. Schiebold**, Leipzig: *Über die Bedeutung kristallographischer Faktoren bei heterogenen Reaktionen.*

Bei heterogenen Reaktionen, an denen feste Stoffe beteiligt sind und in deren Verlauf neue kristalline Phasengrenzen gebildet werden, können kristallographische Faktoren einen Einfluß auf die Geschwindigkeit des Vorganges ausüben. Als Beispiel für hierher gehörende Reaktionen drängen sich insbes. die vielfältigen unerwünschten Korrosionsvorgänge auf, daneben isotherme Entwässerungs- oder Zersetzungsreaktionen, wie sie bei zahlreichen technologischen Prozessen auftreten. Theoretische Vorstellungen über die Keimzahl, Bildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit, Größe und Gestalt der neuen Kristalle und Grenzflächen können bei derartigen Vorgängen mit gewissem Erfolg zur Deutung der kinetischen Kurven herangezogen werden.

## Institut f. angewandte Photochemie T. H. Berlin.

Colloquium am Dienstag, dem 15. Oktober 1940.

Dr. Rahts: *Der gegenwärtige Stand der Agfacolor-Photographie.*

Eine Forderung, die man an einen Farbfilm stellen muß, ist, daß er ohne Verwendung von Filtern eine naturgetreue Wiedergabe des farbigen Objekts ermöglicht. Grundsätzlich sollte man beim Agfacolor-Film ohne Filter auskommen und ein solches nur in Sonderfällen anwenden; so z. B. das Agfa-Filter 29 C bei Hochgebirgsaufnahmen (Wegfilterung des UV), sowie das Filter K 33 oder das Filter O (evtl. auch 1) von Windisch bei Aufnahmen in Innenräumen. Das Neophanglasfilter sollte nicht für normale Außenaufnahmen verwendet werden, sondern nur für Reproduktionen von gewissen technischen Zeichnungen, Gemälden und dergleichen. Beim Kopieren des im Umkehrverfahren fertiggestellten Farbfilms sind nicht unerhebliche Schwierigkeiten zu überwinden. Ist schon beim normalen Umkehrprozeß ein Ausgleich nicht ideal möglich, so tritt beim Farbumkehrprozeß eine weitere Steigerung der Schwierigkeiten ein. Beim Kopieren des Farbfilms ist eine sogenannte Filtersteuerung erforderlich, die es erlaubt, gewisse Farbunterschiede, die durch Entwicklung, Kopierlicht usw. kommen, auszugleichen. So kommt es auch, daß das Duplikat teurer ist als das Original. Die vom Vortr. gezeigten Gegenüberstellungen von Original und Duplikat ließen erkennen, daß letzteres dem Original ebenbürtig, oft sogar überlegen ist.

Das Umkehrverfahren ist für Kleinbild und Schmalfilm geeignet, nicht aber für kinotechnische Zwecke. Hier ist ein Negativ-Positiv-Verfahren notwendig. Vortr. wies auf die Schwierigkeiten hin, aus dem komplementärfarbenen Negativ die Farbabstufungen zu erkennen und danach die zum Kopieren geeigneten Filter auszuwählen. Die Kopiermaschine muß eine zusätzliche Einrichtung für eine Filtersteuerung besitzen. Die Vorführung eines nach dem Negativ-Positiv-Verfahren hergestellten Films überzeugt davon, daß die genannten Schwierigkeiten gemeistert werden.

Beim Farbentontfilm wird in der Tonspur das Silber in der Schicht (im Gegensatz zum normalen Farbbild) belassen, da es unzweckmäßig ist, eine Tonspur zu haben, die nur aus Farbschichten besteht. Bei der Projektion des Farbfilms ist etwa 30—50% mehr Licht erforderlich.

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu Hüttig, diese Ztschr. 53, 35 [1940].