

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 geordneteren 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 ungeordneteren 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, 85 [1940].