

liefert, b) das Verfahren der abgezogenen Oxydschicht von *Mahl*, das in seiner Anwendung auf leicht ablösbare Oxydschichten (Aluminuoxyd) beschränkt ist. Ein grundsätzlich anderer Weg wurde bereits 1933 von *Ruska*<sup>2</sup>) beschritten, der die von einem Objekt rückgestreuten Elektronen zur elektronenmikroskopischen Abbildung verwendet hat. Vortr. hat nun, aufbauend auf der Erkenntnis von *Ruska*, daß mit rückgestreuten Elektronen sich grundsätzlich Oberflächenabbildungen herstellen lassen, unter Verwendung der bereits erprobten Teile eines Durchstrahlungsübermikroskops ein „Rückstrahlungs-Übermikroskop“ gebaut, u. zw. für Rückstrahlung unter einem sehr kleinen Winkel zur Strahlrichtung (streifender Einfall und Ausfall, Winkel von 8°). Es werden zunächst die Fehlerquellen bei der Abbildung von Metalloberflächen durch rückgestreute Elektronen infolge von Geschwindigkeitsverlusten und Richtungsänderungen besprochen. An Hand einiger in dieser Weise gewonnener Bilder wird gezeigt, daß das Auflösungsvermögen 25 μ erreicht hat und damit bereits weit über die Auflösung des Lichtmikroskops hinausgeht. Die Bilder wirken außerordentlich plastisch, weil wegen der Schattenwirkung bei streifendem Einfall diese Methode gegen kleine Erhöhungen und Vertiefungen in der Oberfläche des untersuchten Objekts sehr empfindlich ist. Die Brauchbarkeit der Methode wird dann an den Ergebnissen der Untersuchung verschiedener technisch interessanter Oberflächen nachgewiesen: z. B. geätzter Kohlenstoffstahl, Gußeisen, Fremdkörper auf polierten Flächen, verschiedene Grade des Polierens, wobei sich zeigt, daß lichtoptisch bereits völlig gleich ausschende Polituren in diesem Übermikroskop noch merklich verschiedene Bilder liefern.

Sitzung am 29. Januar 1941

im Physikalischen Institut der Universität Berlin.

**R. Kollath**, Berlin-Reinickendorf: Neue experimentelle Arbeiten über die Sekundärelektronenemission aus dem Forschungs-Institut der A. E. G. (Mit einigen Vorführungen.)

Vortr. hat sich vor einiger Zeit die allgemeine Aufgabe gestellt, Schichten mit hoher Sekundäremission (SE) ohne Verwendung von Alkalimetallen zu suchen, weil Alkali-SE-Schichten in Elektronenröhren mit Glühkathoden wegen ihrer Wärme- und Sauerstoffempfindlichkeit nicht verwendbar sind. Den Ausgangspunkt für die folgenden Untersuchungen bildete das Beryllium, dessen SE-Eigenschaften vom Vortr. früher ausführlich untersucht worden waren<sup>3</sup>). Es hatte sich dabei gezeigt, daß die Struktur der Schichten einen merklichen Einfluß auf ihr SE-Vermögen besitzt (Vorführung). Danach lag es nahe, Legierungen zu untersuchen und unter diesen speziell Berylliumlegierungen, die bei Erwärmung erhebliche strukturelle Veränderungen erleiden (Ausscheidungshärtung). Die verwendeten Legierungen enthielten 0,5—2,5% Be und wurden durch Glühen und Abschrecken in den weichen Zustand (Mischkristall) gebracht<sup>4</sup>). Die SE-Ausbeute, d. h. diejenige Zahl von Sekundärelektronen, die im Mittel von einem auftreffenden Primärelektron ausgelöst werden, hat zunächst den Wert des reinen Nickels (maximal etwa 1,5), steigt dann aber bei längerem Glühen immer weiter an und übersteigt sogar die Ausbeutewerte des reinen Berylliums (maximal etwa 4—5). Durch Hinzunehmen einer geeigneten Sauerstoffbehandlung können schließlich noch erheblich höhere Ausbeuten von der Größenordnung 10 Sekundärelektronen pro Primärelektron erreicht werden. Die zu diesen Untersuchungen verwendete Meßanordnung wird erläutert und der eben skizzierte Vorgang an Hand verschiedener Kurven belegt. Die Form der Ausbeutekurve unterscheidet sich nicht wesentlich von der bei Alkaliphotoschichten<sup>5</sup>). Nach der Auffindung einer Schicht von genügend großer SE-Ausbeute müssen nun ihre Eigenschaften im Betrieb genauer untersucht werden. In dieser Richtung sind verschiedene Untersuchungen noch im Gang; schon jetzt läßt sich aber sagen, daß Luftzutritt und die Anwesenheit von Oxydkathoden im gleichen Rohr nicht ohne weiteres die guten SE-Eigenschaften der Schicht zerstören. Die Schichten sind nicht photoempfindlich, ihre Austrittsarbeit ist von der Größenordnung 3—4 V. In einem Vorführungsvorstand wird anschließend die Abhängigkeit der Ausbeute dieser Schichten vom Ort auf der Platte gezeigt, wobei die Platte mit einem hindurchschwingenden Primärstrahl abgetastet und die Änderung der Ausbeute an den verschiedenen Stellen, die der Strahl trifft, mit dem Oszillographen sichtbar gemacht wird. Die Untersuchung verschiedener anderer Legierungen, also ohne Be, darunter auch Legierungen mit Ausscheidungshärtung (z. B. Ag-Cu) ergab bisher keine ähnlichen Erscheinungen<sup>6</sup>).

Der zweite Teil des Vortrages beginnt mit einer kurzen Übersicht darüber, was von der Sekundäremission zurzeit bekannt ist. Dabei zeigt sich, daß die Energieverteilung der Sekundärelektronen in ihrer Abhängigkeit vom Material bisher nur ungenügend untersucht wurde. Vortr. hat zwecks Ausfüllung dieser Lücke selbst eine größere Untersuchung über die Energieverteilung nach einer neuen Methode

<sup>2</sup>) Z. Physik **33**, 492 [1933].

<sup>3</sup>) Vgl. diese Ztschr. **51**, 285 [1938].

<sup>4</sup>) Die grundlegenden Untersuchungen über die Be-Legierungen wurden von Herrn Dr. *Gille* durchgeführt. Später setzte Fr. Dr. *Matthes* die Arbeit fort.

<sup>5</sup>) Vgl. z. B. *G. Weiß*, Z. techn. Physik **17**, 623 [1936].

<sup>6</sup>) Inzwischen ist aus einer italienischen Patentschrift (Nr. 372631) bekanntgeworden, daß auch Mg-Ag-Legierungen hohe SE-Ausbeuten besitzen.

durchgeführt<sup>7</sup>). Nach Beschreibung der Methode wird zunächst eine Zusammenstellung von Sekundärelektronen-Energieverteilungskurven gezeigt, die an verschiedenen Metallen nach Ausheizung der Apparatur im Ofen, aber ohne irgendeine sonstige Behandlung, erhalten wurden: Alle Metalle zeigen dabei fast identische Energieverteilungskurven. Erst nach längerem, kräftigem Glühen treten die besonderen Verschiedenheiten der Metalle in ihren SE-Energieverteilungskurven hervor; diese äußern sich besonders im Auftreten mehrerer Maxima in den Energieverteilungskurven, deren Lage von Metall zu Metall verschieden ist. Qualitativ verlangt auch die Theorie der SE<sup>8</sup>) das Auftreten mehrerer Maxima, die mit den „Energiebändern“ in Metall im Zusammenhang stehen. Ein Zusammenhang der Form der Energieverteilungskurve mit der Größe der Ausbeute konnte nicht gefunden werden, ebenso nicht mit der Größe der Austrittsarbeit. Die Energieverteilung der Sekundärelektronen aus einer Caesium-Antimon-Photoschicht (nach eigenen Messungen des Vortr.) ist weitgehend identisch mit derjenigen der Caesium-Photoschicht auf Silber vom Typus Ag-Ag<sub>2</sub>O-Cs<sub>2</sub>O-Cs (nach früheren Messungen von *Pjatnitzki*<sup>9</sup>); beide unterscheiden sich von den sonstigen Energieverteilungskurven durch die geringe Breite der Kurve bei gleicher Lage des Energieverteilungsmaximums (etwa 1,5 V). Zum Schluß wird ein Ausblick auf Untersuchungen gegeben, deren Durchführung zur restlosen Aufklärung des Mechanismus dieser Emissionsart notwendig sein wird.

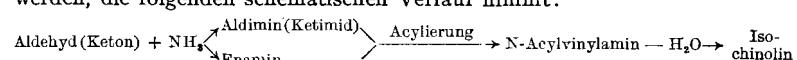
## Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Colloquium am 28. Januar 1941.

**W. Krabbe**, T. H. Berlin: Über Vinylamine und ihren Zusammenhang mit Derivaten des Isochinolins.

Vortr. gab einen Überblick über den derzeitigen Stand des von ihm und seinen Mitarbeitern untersuchten Gebietes der Vinylamine im Zusammenhang mit dem aus ihnen darstellbaren Isochinolinderivaten sowie mit der Frage der Ketimid-Enamin-Tautomerie. Die Konstitution des früher schon beschriebenen  $\beta,\beta$ -Diphenyl-vinylamins konnte neuerdings durch die Messung des *Raman*-Spektrums weiterhin als die eines Enamins eindeutig sichergestellt werden. Eine von *Claisen* aus Hydratropaldehyd und Ammoniak bereits dargestellte Verbindung, deren Konstitution auch durch refraktometrische Messungen von *v. Auwers* zunächst nicht sichergestellt werden konnte, wurde nunmehr durch die Messung des *Raman*-Spektrums, durch die Ergebnisse der Ozonisierung sowie durch neuerdings durchgeführte refraktometrische Messungen an reinen Präparaten einwandfrei als ein wirkliches Aldimin erkannt. In Analogie zur Darstellung dieses Aldimins wurde versucht, auch den Diphenylacet-aldehyd mit Ammoniak in der gleichen Weise einzusetzen. Der dabei zunächst entstehende Körper schmilzt bei 110°. Der Lösungsvorgang genügt, um ihn in eine Substanz mit einem um etwa 30° höher gelegenen Schmelzpunkt umzuwandeln. Dieses Umwandlungsprodukt konnte eindeutig als das obengenannte Diphenylvinylamin erkannt werden. Eine physikalisch begründete Isomerie ist unwahrscheinlich, da die Halochromie der beiden Verbindungen in konz. Schwefelsäure verschieden ist und die Halochromie der niedriger schmelzenden Verbindung im Laufe einiger Zeit in die der höher schmelzenden übergeht. Es wird vermutet, daß es sich hier um ein Beispiel von Desmoptropie innerhalb der Ketimid-Enamin-Tautomerie handelt, indem das zunächst möglicherweise gebildete Diphenylacetaldimin sich zum Diphenylvinylamin tautomerisiert. Ein exakter Nachweis hierfür soll auf ramanspektrographischer Grundlage an der primär gebildeten festen Substanz versucht werden. Die Bedeutung dieser Untersuchung für die Frage, ob es sich bei der Ketimid-Enamin-Tautomerie um eine echte Tautomerie oder vielleicht nur um eine Mesomerie handelt, wird erörtert.

Diphenylvinylamin sowie Hydratropaldehyd ergaben bei der Acylierung N-Acetylvinylamine, wie durch Messung der *Raman*-Spektren sowie durch die Ozonisierung und andere chemische Befunde bewiesen werden konnte. Es findet also bei der Acylierung des Hydratropaldehyds ein Übergang von der Aldimin- zur Enamin-Struktur statt. Die Bedeutung der N-Acetylvinylamine für die Synthese von Isochinolinderivaten ist in früheren Arbeiten des Vortr. bereits dargelegt worden. Es konnte durch die neu gewonnenen Erkenntnisse über Aldimine bzw. Ketimide und Enamine eine grundätzliche neue Synthese für Derivate des Isochinolins aufgebaut werden, die folgenden schematischen Verlauf nimmt:



In einer Reihe von verschiedenartigen Beispielen ist die neue Synthese bereits erprobt worden. Die Tatsache, daß geeignete Aldehyde mit Ammoniak bereits unter einfachsten Bedingungen in Aldimine bzw. Enamine übergehen, läßt es dem Vortr. nicht ausgeschlossen erscheinen, daß bei der Biogenese von Isochinolin-

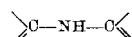
<sup>7</sup>) Zur Methode vgl. diese Ztschr. **53**, 512 [1940].

<sup>8</sup>) Vgl. z. B. *H. Fröhlich*: Elektronentheorie der Metalle, Springer, Berlin 1936, S. 94.

<sup>9</sup>) J. techn. Physics [russ.] **8**, 1014 [1938].

alkaloiden Aldimine bzw. Enamine eine Rolle spielen. Entsprechende Untersuchungen sind geplant.

Verbindungen mit hypnotischer Wirksamkeit enthalten sehr oft die charakteristische Atomgruppierung:



## Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure

Arbeitstagung in München, 4.—7. Dezember 1940.

Vorsitzender: Dir. Dr. H. Müller-Clemm.

Prof. Dr. K. Heß, Berlin: *Über neue Beobachtungen an wachsenden Baumwollhaaren.*

In der Wand des jungen Baumwollhaares findet sich außer Wachs und gittermäßig ungeordneter Cellulose ein Pektinkomplex, dessen Menge im 10 Tage alten Haar etwa 35% der Haarwand beträgt, sich mit zunehmendem Alter dann aber verringert, um vom 20. Tage ab praktisch konstant zu bleiben<sup>10</sup>). Die Bildung anderer Oligosaccharide als Vorstufe der Cellulose ließ sich bisher nicht nachweisen. Eine Extrapolation der in den späteren Stadien gefundenen Wachs- und Pektinkurven auf die Periode der ersten 10 Tage ist nicht stathalt; anscheinend ist jedoch das erste Wandmaterial nicht Pektin, sondern Wachs.

In der *Aussprache* wird darauf hingewiesen, daß es uralter botanischer Erkenntnis entspricht, daß Pektin am Anfang einer Entwicklung erscheint; nach den bisherigen Erkenntnissen ist es schwer verständlich, daß hochmolekulare Wachse als erste Substanz entstehen sollen, während sie sonst als Abbauprodukte auftreten. Bei der Frage nach der zuerst gebildeten Substanz müßte man bis zum Zellkern gehen. Besteht vielleicht bei der Primärsubstanz, die hier als Wachs bezeichnet wird, eine Beziehung zum Pektin? — Vortr.: Man nimmt sonst an, daß aus Pektin Lignin entsteht, bei Baumwolle fällt aber diese Erklärung fort.

Prof. Dr. P. Sander, Berlin: *Die Fragen der Zellstoffabwasserreinigung und Ablaugenbeseitigung im Jahre 1940.*

Die deutschen Verhältnisse in bezug auf die Versorgung der Zellstofffabriken mit nach Menge und Beschaffenheit ausreichendem Wasser und die Gefahr der weiteren Verschmutzung der Flüsse durch die Abwässer haben seit 1933 zu dem Bestreben geführt, bei neu geplanten Fabriken die Ablaugen nicht in den Vorfluter zu leiten, sondern in Diffuseuren mit wenig Wasser möglichst vollständig aus dem Zellstoff auszuwaschen, einzudampfen und in Spezialkesseln zu verbrennen. Das Problem ist technisch gelöst. Vortr. führt als Beispiel die Erfahrungen einer Zellstofffabrik im Ruhrgebiet an, die Zellstoff aus Buchenholz mit einer Tagesproduktion von 34 t herstellt. Bei diesem Werk ergaben sich auch wirtschaftlich keine Schwierigkeiten. Ungünstiger liegen dagegen die Verhältnisse bei Fabriken, die Fichtenholz nach dem Sulfitverfahren aufzuschließen, besonders wenn noch eine Gewinnung vom Sulfitspiritus stattfindet, weil dann der Gehalt der Ablaugen bzw. Abwässer an brennbaren Stoffen wesentlich geringer ist. Bei Fabriken, die von vornherein die für die Aufbereitung der Ablaugen notwendigen Anlagen erhalten haben, beträgt die durch die Aufarbeitung der Abwässer entstehende Belastung für 100 kg Zellstoff etwa 3 RM. Angestrebt werden muß die Einengung der Laugen nicht mit Frischdampf, sondern mit Abfallwärme, z. B. aus dem Fuchs, worauf nach dem Vernehmen nordische Fabriken bereits hinarbeiten. Um Zeit und Kosten zu sparen, empfiehlt sich eine Zusammenarbeit der gesamten Sulfitzellstoffindustrie in dieser Frage.

Prof. Dr.-Ing. W. Brecht, Darmstadt: *Untersuchungen auf dem Gebiete der Holzschrifferzeugung.*

Im Institut für Zellstoff- und Papiertechnik an der Technischen Hochschule Darmstadt ist es gelungen, mit einem kleinen Versuchschleifer Schlitte herzustellen, deren Eigenschaften mit denjenigen technischer Schlitte übereinstimmen. Nachdem die gesamte Spanne der in der Praxis vorkommenden Schleifqualitäten mit dem kleinen Versuchsgesetz beherrschbar geworden war, bemühte man sich um die versuchsmäßige Herstellung von Schlitte, deren Beschaffenheit in besonderer Weise die Zweckansprüche schliffhaltiger Papiere berücksichtigt; als Beispiel wird ein Spezialschliff für Zeitungspapiere erläutert. — In 8 Schleifereien ist jene Teilaufgabe der Sortierung geprüft worden, die sich auf die Abtrennung eines feinstoffhaltigen Raffineurstoffes bezieht. Der Wirkungsvergleich von Rundsichter und schnell schwingendem Plansichter liefert Anhaltspunkte für verbesserte Arbeitsweisen. — Die Zusammenhänge, die die betriebswirtschaftlichen und technologischen Ergebnisse des Raffineurbetriebes gestalten, sind trotz Vorhandenseins moderner Raffineurbauarten noch unklar und umstritten. Die gründliche Untersuchung von 6 Raffineuren lieferte Kennlinien, die die Beziehungen zwischen Mengenleistung, Veredelungswirkung und Energiebedarf der Raffineure eindeutig festlegen.

Diese konnte bisher jedoch fast nur in cyclischen Verbindungen benutzt werden. In den N-Acetylvinylaminen liegen nun in größerer Zahl Verbindungen des gleichen Typs in aliphatischer Form vor. Es konnte folglich auch hier hypnotische Wirksamkeit vermutet werden. Der Tierversuch bestätigte die Richtigkeit der gemachten Annahme. Weitere Arbeiten auf diesem Gebiet sind im Gange.

Prof. Dr.-Ing. G. Jayme, Darmstadt: *Stroh als Rohstoff zur Herstellung von Papier- und Kunstfaserzellstoffen.*

Die in der Literatur angegebenen Werte für den Cellulosegehalt des Strohs schwanken beträchtlich. In eigenen Versuchen wurde in Anlehnung an die Methode von Cross und Bevan gefunden für Roggen 52%, für Weizen 48%. Da es sich dabei aber um Rohcellulose handelt, können diese Ausbeutezahlen nur als Basis für Papierzellstoffe, nicht für Kunstseidezellstoffe dienen. Die Ausbeute sinkt in der Reihenfolge: Roggen, Weizen, Gerste, Hafer. Die Rohcellulose aus Roggen- und Weizenstroh enthielt 75 bzw. 78% Alpha-Cellulose, hatte einen Furfurolwert von 19% entsprechend etwa 30% Pentosan, und einen Methoxylgehalt von 0,28%; auch diese Alpha-Cellulose war jedoch noch nicht rein, sondern zeigte — außer dem Aschegehalt — noch einen Furfurolwert von 6—8%, so daß sich eine Ausbeute an resistenter Reincellulose von nur 33—34% ergibt, gegenüber 41% bei Fichte und 36—37% bei Buche. Stroh ist also rohstoffmäßig ein geringeres Ausgangsmaterial. — Untersuchungen zur Anatomie des Strohs führten zur Auffindung bisher nicht beschriebener Fadenzellen, die die Bestimmung des Gehaltes an Strohzellstoff in einem Zellstoffmaterial wesentlich erleichtern. Bei Mais sind die Zellen im allgemeinen größer als bei Stroh; es kommen jedoch Überschneidungen vor. Wesentlich deutlicher ist der Unterschied zwischen Stroh einerseits und Sonnenblumen und Kartoffelkraut andererseits, so daß sich ein Gemisch von Stroh- und Kartoffelkrautzellstoff leicht erkennen läßt. Vortr. empfiehlt zur Charakterisierung von Zellstoffen die Einführung von Faserlängenprozenten. — Bei der Herstellung von festen Papierzellstoffen aus Stroh wird die höchste Ausbeute und Festigkeit nach dem Monosulfitverfahren erzielt. Vortr. hat die Möglichkeiten untersucht, nach den jetzigen Verfahren der Industrie zu festen Papierzellstoffen zu gelangen. Durch Anwendung von Sulfatlaugen wesentlich niedrigerer Konzentration als in der Technik üblich und eines größeren Laugenverhältnisses wurden ungebleichte Papierzellstoffe mit wesentlich höherer Festigkeit (bei 50° SR Reißlängen über 10000 und Falzzahlen über 2000) gewonnen, die in dieser Hinsicht Nadelholzzellstoffe ersetzen können; zugleich stieg die Ausbeute um 15—20%. Der bei der technischen Bleiche der Zellstoffe beobachtete sehr beträchtliche Festigkeitsverlust kann durch die Einführung einer Zweistufenbleiche mit elementarem Chlor in der ersten Stufe nahezu gänzlich vermieden werden. Den so erhaltenen festen gebleichten Stroh-Sulfatzellstoffen sollten neue Gebiete innerhalb der Papierherstellung offenstehen. — In der sauren Veredlung von Strohzellstoffen wurde mit der kurzen Einwirkung von starker Schwefelsäure (60 Gew.-%) ein ganz neuer Weg beschritten und eine Erhöhung des Alpha-Cellulose-Gehaltes von 74 auf 93% erzielt. Verlängerung der Einwirkungsdauer ergibt zwar eine noch weiter gehende Entfernung des Pentosans, aber auch eine Abnahme der Alpha-Cellulose. Die so veredelten Zellstoffe sind feucht sehr reaktionsfähig und liefern klare Viscosen. — Bei Versuchen über die Herstellung eines guten Strohzellstoffes auf alkalischem Wege wurden in Kochungen mit einer Lauge, die 3% Na (95% NaOH und 5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) enthielt, Ausbeuten von 35—40% erzielt; der Furfurolwert (12—8,5%) lag jedoch oberhalb der für Kunstseidezellstoffe günstigen Grenze von etwa 5%. Versuche mit stärkeren Laugen (5%) ergaben zwar einen pentosan- und ligninarmen, also leicht bleichfähigen Zellstoff, aber auch eine erheblich niedrigere Ausbeute (31—26%). Vergleich zwischen einem Intensiv-aufschluß und einem milden Aufschluß mit nachfolgender Kaltveredlung (2 n Lauge) ergibt, daß sich auf letzterem Wege wesentlich bessere Ausbeute und wesentlich höherer Alpha-Cellulose-Gehalt erzielen lassen; Voraussetzung dafür, durch die Kaltveredlung mit dem Furfurolwert unter 5% zu kommen, ist jedoch, daß bereits durch den milden Aufschluß ein Furfurolwert von etwa 10% erreicht wird. — Besonderen Erfolg verspricht ein auch auf Buchenholz und andere pentosanreiche Pflanzenstoffe anwendbares Verfahren, die Kombination von saurer Vorbehandlung mit alkalischem Aufschluß, das zugleich gestattet, einen großen Teil der Pentosane in ein wertvolles Nebenprodukt, Furfurol, überzuführen. Aus Stroh entsteht hierbei in guter Ausbeute (26—30%) ein Edelzellstoff mit hohem Gehalt an Alpha-Cellulose (94%) und niedrigem Furfurolwert (bis herab zu 2,5), ferner 10—13% Furfurol als Nebenprodukt.

Prof. Dr.-Ing. W. Brecht, Darmstadt: *Über die Beurteilung des Verhaltens der Papiere gegen Tinte.*

Untersuchung der Abhängigkeit der Schwimmtdauer bei der Tintenschwimmprobe von der Leimzugabe und dem Flächenge wicht des Papiers ergibt, daß bei dickeren Papieren ein Optimum

<sup>10</sup> Vgl. Heß u. Engel, Naturwiss. 28, 143 [1940].