

Kalksinterästchen und sinterumkrustete Tonkugeln, deren Inneres geschrumpft ist. Bei Anwesenheit von Ammoniak kommt es leicht zur Umsetzung von Kieselsäure. Erinnert sei an die glitzernden Kieselhölzer, die sich in der Braunkohle finden. Auch der ausgeschlämte Mergelsand unserer Fundschichten glitzert in der Sonne, und wenn man die glitzernden Pünktchen auflöst, so erkennt man unter dem Mikroskop wasserklare, schön ausgebildete Quarzkristalle, die am Prisma an beiden Enden wohl ausgebildete Pyramiden tragen.

Wir haben in der ersten Grabungsperiode 33 t dieser Fundschicht und in den letzten Monaten etwa 70 Ztr. in der Werkstatt durchs Sieb getrieben und dabei die allerreichsten Funde gemacht. Darunter fallen zunächst einige hundert Gerölle auf, die von Säugetierschädeln als härteste Bestandteile übriggeblieben sind, die Felsenbeine der Gehörpartie. Andere Knochen sehen aus wie gerolltes Holzgenist am Strande, weil sie vom Wasser bewegt worden sind. Viele der Säugetierreste stammen von gefressenen Beutetieren. Sie haben alten Bruch, und alle Teile sind abgerieben, wohl auch abgebissen. Der Einblick in die alte Tierwelt ist ein sehr vollständiger. Die eigentlichen Schichten des Paläocäns sind längst zerstört, aber was aus den Krokodilfraßplätzen dieser längst vergangenen Landschaft in die Spalten geriet, was aus den Höhlen des Karstes an Beutetieren und Fraßresten in die Tiefe kam, das ist uns in den festen, harten, wie Feuerstein klingenden Knochen erhalten. Selbst die zarten Wirbel von Molchen, die interessante tiergeographische Zusammenhänge enthüllen, und die Knochen von Fröschen sind erhalten. Von Krokodilen liegen nur einige Hautknochenplatten vor, aber eine ganze Reihe von Kiefern und Wirbeln von Eidechsen verschiedensten Stammes. Sehr reich ist die eigenartige Vogelwelt, von einem straußengroßen Vertreter bis herab zu sperlingsgroßen Formen.

Das Gros der alten Lebewelt aber stellen eigentümliche Säugetiere, die wir in die heutige Lebewelt nicht ohne weiteres einreihen können, dar. Wir sprechen nicht von Raubtieren und Huftieren, sondern von Creodontiern, wie die altertümlichen Fleischfresser heißen, und von Condylarthren, die diesen alten Raubtieren ähnlich sehen, die aber schlecht als Huftiere bezeichnet werden können, weil sie wohl Krallen besaßen. Die Condylarthren von Walbeck besitzen alle keine Brechschere wie die heutigen Raubtiere. Ihre altertümlichen Zähne mit langen Wurzeln und niedrigen Kronen sind aufs schwerste abgekaut. Was die Architektur des Schädels hergab, ist geschehen, um diesem Gebiß, das sich auf harte Mischnahrung eingestellt hatte, große Kaudrucke zu geben. Harmonie zwischen Nahrung und Gebiß bestand nicht. Die Schmelzhöcker sind heruntergekaut, die Zähne oft von Karies und anderen Materialdefekten befallen, die Wurzeln zeigen krank-

hafte Veränderungen, kurz, die Tiere verraten in ihren Überresten die Ursache, warum sie, obwohl in vielen Rassen so zahlreich auftretend, kurz danach gänzlich aus der Erdgeschichte ausgelöscht erscheinen. An Einzelzähnen wurden außer vielen Kiefern, die sie bergen, über 5000, nach Ober- und Unterkiefern, nach rechts und links bestimmt, geordnet; die kleinen reduzierten Schneidezähne, die großen Eckzähne, die messerartig schneidenden Prämolaren und die sechshöckrigen derben Mahlzähne des Oberkiefers, von denen der letzte Reduktionserscheinungen aufweist, weil er keinen Platz mehr im Mundwinkel hat. Allmählich kamen alle Skeletteile zum Vorschein, die Halswirbel, die Brust- und Lendenwirbel, die Bestandteile des Beckens, die becken nahen und beckenfernen Schwanzwirbel, Oberarmknochen, Elle, Speiche, Oberschenkel-, Unterschenkel-, Hand- und Fußwurzelknochen, Mittelhand- und Mittelfußknochen und die ersten, zweiten und dritten Zehenglieder, letztere die Form des Krallenbetts wiedergebend.

Sehr viel seltener sind die Reste kleiner Insektenfresser, kleiner Fleischfresser und von Condylarthren. In den Paläocänischen Nordamerikas sind Halbaffen, die dem heutigen Koboldmaki verwandt sind, reichlich vertreten. In der von den Meereswellen grob aufbereiteten Ablagerung von Cernay sind sie noch nicht gefunden. Die Lehrsche Tabellen weisen das Fehlen dieser Gruppe im europäischen Paläocän auf. Ihre Knochen und Kieferchen sind aber zu Hunderten in unserer Walbecker Fauna vertreten. Besonders bezeichnend sind ihre Oberschenkel und noch bezeichnender die eigenartige Verwachsung von Schien- und Wadenbein ihrer sprunghaft gebauten Beine.

Für die eigentliche Zeitbestimmung des Paläocäns am wichtigsten ist aber ein Vertreter der Chiromyoiden, die im Fingertier von Madagaskar einen heute lebenden Verwandten besitzen und die sich durch nagerartig vergrößerte Vorderzähne auszeichnen, wobei die Oberkieferzähne interessanterweise dreispitzig sind. Von diesem Tier, *Plesiadapis tricuspidens*, das in Amerika und Frankreich artengleich vorkommt und im deutschen Boden niemals bisher gefunden worden ist, liegen uns zahlreiche Skelettelemente, Unter- und Oberkiefer sowie Einzelzähne vor.

Es ist von großer Bedeutung, eine solche Überlieferungslücke überwunden zu haben und in Forschung und Lehre nicht bloß auf fremde Berichte und fremdes Bildmaterial angewiesen zu sein. Darüber hinaus besitzt aber die deutsche Paläocänfauna unverkennbare Besonderheiten. Um solche Erfolge anzubahnen und weiterhin zu tätigen, wird es notwendig sein, die sorgfältigsten Überlegungen über die Möglichkeit von Schutzinseln im chemischen Sinne zu ermitteln, bei denen die Vergangenheit nicht ausgelöscht werden konnte.

Eingeg. 19. Januar 1941. [A. 4.]

Über die Aktivierung des Aluminiumchlorids durch den katalytischen Einfluß von Chloriden der Elemente der 4. Vertikalreihe des Periodischen Systems

Von Prof. Dr. ERWIN OTT. Aus dem organisch-chemischen Institut der T. H. Stuttgart

Die durch Aluminiumchlorid bewirkten Kondensations- und Umlagerungsreaktionen haben bei den sehr zahlreichen Untersuchungen immer wieder erkennen lassen, daß Verunreinigungen des Aluminiumchlorids durch zahlreiche andere Stoffe auf Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsverlauf einen sehr großen Einfluß ausüben können. Während meistens frisch dargestellte und möglichst reine Präparate vorgeschrieben oder als unerläßliche Vorbedingung für das Gelingen oder die Ausbeute betrachtet worden sind, wie z. B. bei der Umlagerung des symmetr. o.-Phthalylchlorids und anderer symmetr. Säurechloride in die asymmetr. Formen¹⁾, ist in anderen Fällen empfohlen worden, teilweise zersetzte Präparate von Aluminiumchlorid in Anwendung zu bringen²⁾. Auch über die Veränderung von Reaktionsgeschwindigkeit und selbst der Reaktionsrichtung durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel finden sich im Schrifttum zahlreiche Angaben. Daß Aluminiumchlorid in manchen Fällen mit Vorteil durch andere Chloride, wie Eisenchlorid, Zinkchlorid, Antimontrichlorid oder Zinntrichlorid, ersetzt werden

kann, ist ebenfalls seit langem bekannt³⁾. Dagegen ist über Mischkatalysatoren aus Aluminiumchlorid mit anderen Metallchloriden und deren Wirkungen bisher nur die Beobachtung eines günstigen Einflusses von Titanchlorid bei der Aldehydsynthese nach Gattermann-Koch durch die Patentliteratur bekanntgeworden⁴⁾.

Diese Aldehydsynthese beruht bekanntlich auf der Kondensation eines Gemisches von Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff mit aromatischen Kohlenwasserstoffen. Sie wird dadurch erklärt, daß sich ein Gemenge von Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff unter bestimmten Bedingungen wie das an und für sich nicht existenzfähige Ameisensäurechlorid verhalten kann. Gattermann u. Koch machten 1897 die grundlegende Beobachtung, daß ein Zusatz von Kupferchlorür in vielen Fällen zu guten Ergebnissen führen kann. Die Ausbeuten dabei waren jedoch stets sehr wechselnd; in manchen Fällen, wie z. B. bei der Darstellung von Benzaldehyd aus Benzol ließen sich wiederum gute Ausbeuten nur durch den Ersatz des Aluminiumchlorids durch Aluminiumbromid erreichen. Da Kohlenoxyd von Kupferchlorür absorbiert wird, konnte die günstige Wirkung des Kupferchlorürs durch eine Erhöhung der Kohlenoxydkonzentration erklärt werden, die sich aber auch auf andere Weise,

¹⁾ E. Ott, Liebigs Ann. Chem. 392, 256, 274 [1912].

²⁾ J. Houben: Die Methoden der organ. Chemie, 3. Aufl., 1925, II, 554.

³⁾ Ebenda, S. 555.

⁴⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., D. R. P. 529809 (Friedl. 18, 565).

z. B. durch Anwendung von höheren Drucken, erreichen läßt. Es wirkt also das Kupferchlorür durchaus nicht wie die Chloride der vierwertigen Elemente unter Bildung von Mischkatalysatoren aktivierend auf das Aluminiumchlorid ein, sondern das Kupferchlorür erweist sich tatsächlich als völlig entbehrlich, und die Synthese ist mit guten Ausbeuten auch beim Benzol selbst ohne Kupferchlorürzusatz durchführbar, wenn nach dem D. R. P. 281212⁶⁾ Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff unter Druck auf den aromatischen Kohlenwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zur Einwirkung gebracht werden. In der gleichen Richtung wirkt die Anwendung von Nitrobenzol als Lösungsmittel, wobei man die gute Löslichkeit sowohl des Katalysators Aluminiumchlorid als auch der angewandten Gase Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff in dem als Lösungsmittel zugesetzten Nitrobenzol als die Ursache dafür annehmen muß, daß man bei Verwendung von Nitrobenzol sowohl auf den Zusatz von Kupferchlorür als auch auf die Anwendung von höherem Druck verzichten kann⁶⁾. In dem oben erwähnten D. R. P. 529809 der I. G. Farbenindustrie A.-G. wird nun angegeben, daß man bei der Anwendung von Kohlenoxyd unter Druck auf Suspensionen von Aluminiumchlorid in aromatischen Kohlenwasserstoffen zweckmäßig zur Aktivierung des Aluminiumchlorids Titan-tetrachlorid zusetzt, wobei schon Mengen von 1% wirksam sind und wodurch die Ausbeuten um mehrere Prozent erhöht werden. Mit dieser Beobachtung ist in einem Sonderfall der durch Aluminiumchlorid auslösbaren Reaktionen, nämlich der Aldehydsynthese nach *Gattermann u. Koch*, zum erstenmal auf eine Verbesserung der Kontaktwirkungen des Aluminiumchlorids durch Zusatz von Titanchlorid, also durch die Anwendung eines Mischkatalysators, hingewiesen worden. Bis dahin sind nämlich mit Mischkatalysatoren aus Aluminiumchlorid mit anderen Metallchloriden offenbar nur sehr negative Erfahrungen gesammelt worden, da die Technik neben dem in vielen Fällen genügenden stark eisenchloridhaltigen billigen Aluminiumchlorid das fast doppelt so teure eisenchloridarme Präparat herstellt, das ebenfalls ausschließlich synthetischen Zwecken als Katalysator dient.

Diese Beobachtung ist aber nur ein Einzelfall einer sehr viel allgemeineren Gesetzmäßigkeit. Wie bereits in einer kurzen vorläufigen Mitteilung ausgeführt wurde⁷⁾, kann Aluminiumchlorid auch bei den eigentlichen Reaktionen nach *Friedel u. Crafts*, also nicht nur in der davon als Sonderfall zu betrachtenden Aldehydsynthese nach *Gattermann-Koch*, durch Zusatz nicht nur von TiCl_4 , sondern ganz allgemein durch Zusatz eines Chlorids der Elemente der 4. Vertikalreihe des Periodischen Systems sehr stark aktiviert werden, wobei weiterhin über die im D. R. P. 529809 gemachte Beobachtung hinaus festgestellt wurde, daß nicht nur durchweg 1% von diesen Chloriden wirksam ist, sondern daß beim Zusatz von 1% ein ausgesprochenes Maximum der Aktivierungswirkung vorliegt. Da bei den bisherigen Beobachtungen die Tetrachloride des Siliciums, Titans und Zinns sich als in gleicher Weise wirksam erwiesen haben, ergab sich die Frage, ob auch das erste Element der 4. Vertikalreihe des Periodischen Systems, der Kohlenstoff, in Form seines Tetrachlorids als Aktivator für Aluminiumchlorid zu bezeichnen ist. Nun sind ja unter den Reaktionen nach *Friedel u. Crafts* zahlreiche wichtige Umsetzungen bekannt, bei denen Tetrachlorkohlenstoff selbst unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Reaktion tritt; am bekanntesten ist die mit vorzüglicher Ausbeute durchführbare Darstellung des Triphenylchloromethans aus Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, wobei bemerkenswert erscheint, daß die Reaktion auch nicht spurenweise über das Triphenylchloromethan hinaus, also zum Tetraphenylmethan führt. Die Übertragung der Reaktion des Tetrachlorkohlenstoffs mit Kohlenwasserstoffen in die aliphatische Reihe läßt aber deutlich erkennen, daß auch CCl_4 die durch Aluminiumchlorid ausgelösten Reaktionen als Mischkatalysatorkomponente in sehr ausgesprochener Weise zu aktivieren vermag: Läßt man nämlich AlCl_3 auf das Gemenge von CCl_4 mit einem aliphatischen Kohlenwasserstoff einwirken, so tritt bereits bei 30–35° eine sehr lebhafte Reaktion ein, die stark im Gegensatz zur sonstigen Trägheit der aliphatischen Kohlenwasserstoffe beim Umsatz mit Halogenalkylen unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid steht. Unter den aliphatischen Kohlenwasserstoffen zeigten n-Pentan und Hexan ein ausgesprochenes Maximum der Reaktionsfähigkeit. Bei ihrer Anwendung nimmt die Reaktion bereits bei 35–40° einen stürmischen Verlauf. Butan und Isobutan reagieren deutlich langsamer, Propan, und in noch ausgesprochenerem Maße Äthan, reagieren träge, Methan beginnt erst bei Tem-

peraturen von 170° an, in Reaktion zu treten und führt zu anderen Reaktionsprodukten als die übrigen Grenzkohlenwasserstoffe. Auch vom Hexan aufwärts ist ein allmähliches Trägerwerden der Einwirkung von CCl_4 bei Gegenwart von AlCl_3 zu beobachten.

Im Gegensatz zum Umsatz des Tetrachlorkohlenstoffs mit aromatischen Kohlenwasserstoffen findet bei diesen Umsetzungen mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen eine Kondensation der Kohlenwasserstoffe mit dem Tetrachlorkohlenstoff nur in ganz untergeordnetem Maße statt. Zwar entweicht Chlorwasserstoff in Strömen, aber die Hauptmenge des Tetrachlorkohlenstoffs geht in glatter Reduktion in Chloroform über, das in einer Ausbeute von etwa 80% der theoretisch möglichen in reinen Zustand gewonnen werden kann. Bei der Einwirkung von Methan auf CCl_4 in Gegenwart von suspendiertem AlCl_3 unter Druck bei Temperaturen von 170° an tritt an Stelle von Chloroform als Umwandlungsprodukt des Tetrachlorkohlenstoffs Hexachloräthan auf. Weder Chloroform noch andere Polyhalogenverbindungen, wie Tetrachloräthan, reagieren in derselben Weise bei unter 100° liegenden Temperaturen mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen, woraus die Sonderstellung des Tetrachlorkohlenstoffs als 1. Glied der Reihe der Tetrahalogenide der Elemente der 4. Reihe des Periodischen Systems gegenüber anderen Polyhalogenverbindungen des Kohlenstoffs besonders deutlich hervorgeht.

Der Bildung des Chloroforms parallel läuft eine vielfältige Umwandlung der angewandten Grenzkohlenwasserstoffe: Aus den mehr als 4 C-Atome enthaltenden Kohlenwasserstoffen wird in sehr erheblichem Umfang ein Gemenge von Butan und Isobutan abgespalten, die bei der Anwendung von n-Pentan im Verhältnis von 2:1 gewonnen werden, und die mit dem Chlorwasserstoff zusammen entweichen und nach dessen Absorption durch Wasser leicht verdichtet werden können. Die reichliche Bildung von Butan und Isobutan ist auf die bekannte splitternde Wirkung des Aluminiumchlorids gegenüber Grenzkohlenwasserstoffen zurückzuführen, die durch die aktivierende Wirkung des Tetrachlorkohlenstoffs auf das Aluminiumchlorid ebenfalls in verstärktem Maße auftritt. Sehr bemerkenswert erscheint dabei, daß die Splitterung bei den beiden Butanen ihr Ende findet und keine noch kürzeren Kohlenwasserstoffstücke erhalten werden.

Daneben geht derjenige Teil der Grenzkohlenwasserstoffe, der den Tetrachlorkohlenstoff unter Entwicklung von Chlorwasserstoff zum Chloroform reduziert hat, in Olefine über, die im Entstehungszustand durch den Einfluß des aktivierten Aluminiumchlorids in der bekannten Weise zu Schmierölen polymerisiert werden. Dementsprechend läßt sich aus dem Reaktionsprodukt mit Wasserdampf zuerst das gebildete Chloroform übertreiben, dann gehen kleine Mengen wasserdampfflüchtiger chlorhaltiger Kohlenwasserstoffe mit dem Dampf über. Der als weit überwiegendes Hauptprodukt bleibende nichtflüchtige Rückstand besteht aus einem viscosen Öl mit schwachem Halogengehalt, der auf in geringem Umfang gebildete Kondensationsprodukte des Tetrachlorkohlenstoffs mit den Grenzkohlenwasserstoffen nach Art der bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen als ausschließliche Produkte gebildeten Polyarylhalogenmethane hinweist. Das rückständige nichtwasserdampfflüchtige Öl hat nach dem Abdestillieren der bis 150° bei 12 mm übergelassenen verhältnismäßig geringeren Anteile die Eigenschaften eines hochviscosen Zylinderöles.

Man kann so mit 1 Gewichtsteil AlCl_3 in glatter Weise 2 Gewichtsteile CCl_4 zu CHCl_3 reduzieren. Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Reaktionsprodukte ohne Anwendung von Wasserdampf kann aber mit derselben Menge AlCl_3 noch mehrmals die zuerst angewandte Menge CCl_4 zu CHCl_3 reduziert werden. Die Schmieröle werden aber dann noch weiter polymerisiert, und man erhält an ihrer Stelle Weichpech.

Sieht man von der splitternden Wirkung des Aluminiumchlorids ab, so besteht demnach die Reaktion in einer Abspaltung von Wasserstoff aus den Grenzkohlenwasserstoffen. Für diese dehydrierende Wirkung finden sich in der Literatur viele Hinweise; sie wird erfahrungsgemäß sehr begünstigt, wenn Acceptoren den entstehenden Wasserstoff aufnehmen, was im vorliegenden Fall vom Tetrachlorkohlenstoff besorgt wird. Es ist aber bisher kein Fall bekanntgeworden, bei dem die Reaktion schon bei 30–40° einen derartig stürmi-

⁶⁾ *Friedl.* 12, 169.

⁷⁾ D. R. P. 403 489 (*Friedl.* 14, 435).

⁷⁾ E. Ott u. W. Brugger, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 46, 105 [1940].

schen Verlauf nimmt, und man wird kaum fehlgehen, wenn man darin den aktivierenden Einfluß des Tetrachlorkohlenstoffs erblickt, den dieser seiner Stellung in der 4. Vertikalreihe des Periodischen Systems entsprechend wie die anderen Tetrachloride auf das Aluminiumchlorid ausübt, und der zur Folge hat, daß die Paraffine, ihrem Namen zum Trotz, den Charakter von hochreaktionsfähigen Substanzen annehmen.

Daß nur durch diese Aktivierung die Grenzkohlenwasserstoffe als heftig bei 30–40° reagierende Teilnehmer in den Bereich von Reaktionen eintreten können, bei denen durch die katalytische Wirkung von Aluminiumchlorid Reduktionsreaktionen in ausgesprochenster Weise ausgelöst werden, geht wohl am besten aus der Einleitung hervor, die G. Kränzlein in seiner

Darstellung über das „Aluminiumchlorid in der organischen Chemie“ dem Kapitel „Reduktionsreaktionen“ voranstellt⁸⁾. Die bisherigen Beobachtungen darüber werden von ihm mit folgenden Worten zusammengefaßt: „Reduktionsreaktionen des Aluminiumchlorids gehören, nachdem gerade im Kapitel vorher die wasserstoffabspaltende Wirkung des wasserfreien Aluminiumchlorids an zahlreichen Beispielen gezeigt wurde, mit zu den merkwürdigsten Erscheinungen. Das eine kann jetzt schon gesagt werden: Bei den bisher beobachteten wenigen Fällen treten derartige hydrierende Beeinflussungen durch Aluminiumchlorid nur in Gegenwart von Benzol, Xylol oder anderen cyclischen Kohlenwasserstoffen auf“.

Eingeg. 28. Dezember 1940. [A. 1.]

⁸⁾ 3. Aufl., S. 160 (Verlag Chemie, 1939).

Die Anwendung des Objektträger-Vibrators zur Herstellung von Emulsionen

Von MANFRED von ARDENNE, Forschungslaboratorium für Elektronenphysik, Berlin-Lichterfelde

In einer vor kurzem erschienenen Mitteilung¹⁾ beschrieb der Verfasser ein neues Hilfsgerät, das bei der Herstellung lichtmikroskopischer und elektromikroskopischer Präparate disperser Systeme die Bildung von Konglomeraten verhindert. Das Prinzip dieses als Objektträger-Vibrator bezeichneten Instrumentes besteht darin, den Objektträger während der Auftrocknung der Suspension in starke Schwingungen zu versetzen. Mit verschiedenen Vergrößerungen aufgenommene lichtmikroskopische und elektronenmikroskopische Bilder eines fein gemahlten Pulvers ließen in der zitierten Mitteilung die praktisch mit dem Gerät erhaltene, verteilende Wirkung erkennen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll nunmehr gezeigt werden, daß das gleiche Prinzip und das gleiche Gerät auch vorzüglich zur Herstellung von Emulsionen geeignet sind. Wie die Dispergierung gelingt die Emulgierung gemäß den weiter unten besprochenen Ergebnissen auch in solchen Fällen, wo normales Schütteln und Rühren nicht zum Erfolg führen.

Die Einrichtung zur Emulgierung.

Eine Ansicht des Objektträger-Vibrators mit aufgeschraubtem Gläschenhalter zur Durchführung der Emulgierung bringt Abb. 1.

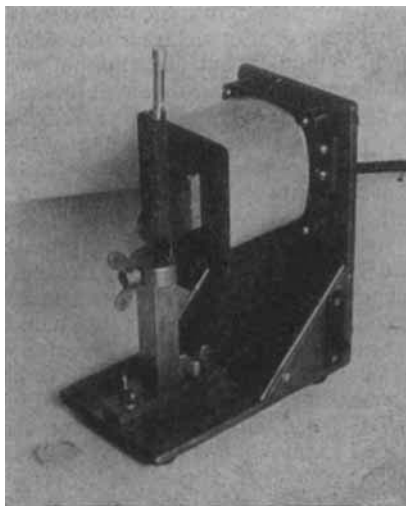


Abb. 1. Ansicht der fabrikatorischen Ausführung des Objektträger-Vibrators mit aufgeschraubtem Gläschenhalter zur Herstellung von Emulsionen.

Das Prinzip des Gerätes beruht auf der Anwendung von Resonanz zwischen der Frequenz des Lichtnetzes und einem sehr schwach gedämpften mechanischen Schwingungssystem nach Art einer Stimmgabel. Resonanz, geringe Dämpfung und Bemessung des Schwingungsfähigen Systems lassen besonders große Schwingungsamplituden entstehen. Das in einem Leichtmetall-Gläschenhalter untergebrachte dünnwandige Gefäß mit den zu emulgierenden Flüssigkeiten wird nun dort an das Schwingungssystem angeschraubt, wo die größten Schwingungsamplituden gegeben sind. Als schwingungsfähiges System dient bei dem Objektträger-Vibrator ein einseitig eingespannter Stahlstab. Die Erregung erfolgt unmittelbar aus dem 50-Perioden-Lichtnetz über einen Elektromagneten. Da infolge des unpolarisierten Betriebes dieses Magneten Frequenzverdopplung eintritt, muß das mechanische System auf 100 Perioden/s abgestimmt werden. Die Abstimmung erfolgt durch stufenweise Veränderung der freien Länge des Stahlstabes mit Hilfe der Einspannvorrichtung. Selbstverständlich darf die Abstimmung erst nach Anschraubung des mit der Füllung versehenen Gläschenhalters erfolgen, da das Nutzgewicht der Flüssigkeit und das möglichst niedrig gehaltene schädliche Gewicht der Flüssigkeitshalterung er-

heblich zur Festlegung der Resonanzfrequenz beitragen. Aus Gründen der Gewichtersparnis und um die fortschreitende Emulgierung beobachten zu können, ist der Gläschenhalter mit einem Durchblicksschlitz versehen. Um Abstimmungsänderungen durch unregelmäßige Verlagerungen der Flüssigkeiten infolge des Schüttelvorganges zu vermeiden, empfiehlt es sich, die Gläschen möglichst bis nahe an den Abschlußkorken zu füllen. — Für manche Fälle ist es wichtig, daß während der Schüttelung eine Heizung (mit Hilfe eines normalen Gasbrenners) erfolgen kann.

Der Vibrator besitzt zwei zueinander senkrecht stehende Grundplatten und ein kurzes Winkelstück an dem einen Ende der Stahlfeder. Durch Umlegen der Grundplatten und Umspannung des Stahlstabes kann wahlweise der Schüttelvorgang in horizontaler oder vertikaler Richtung durchgeführt werden. Bei maximaler Erregung bestreicht ein Massenpunkt des geschüttelten Gläschens periodisch eine Strecke von 20 mm. Bei dieser Schwingungsweite durchläuft das Gefäß 200mal in der Sekunde die Geschwindigkeitsskala zwischen 0 und 12 m/s (entsprechend einem $g_{\text{max}} = 240 g_{\text{Schwere}}$).

Ergebnisse.

Zur Beurteilung der Möglichkeiten von Methode und Gerät wurden Versuche mit Quecksilberemulsionen, die bekanntlich auch bei der Erprobung der Emulgierung durch Ultraschall²⁾ eine große Rolle gespielt haben, unternommen.

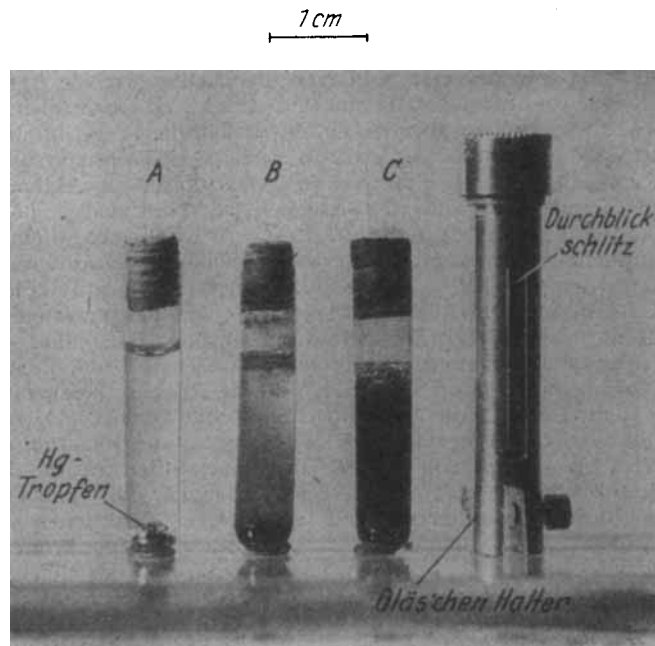


Abb. 2. Zur Herstellung einer Quecksilber-Wasser-Emulsion A. ungeschüttelt, B. 10 min geschüttelt und 30 min abgestanden, C. 10 min geschüttelt.

In Abb. 2 ist rechts ein Gläschenhalter und bei A ein ungeschütteltes Gläschen mit Wasser und Quecksilbertropfen abgebildet. Schon nach wenigen Sekunden der beschriebenen Resonanzschüttelung zeigt ein Grauwerden der Flüssigkeit den

¹⁾ M. v. Ardenne, Der Objektträger-Vibrator, ein neues Hilfsgerät der Übermikroskopie und Mikroskopie, Kolloid-Z. 93, 158 [1940].

²⁾ Vgl. hierzu z. B. den Abschnitt „Herstellung disperser Systeme“ in E. Hiedemann: Grundlagen und Ergebnisse der Ultraschallforschung. W. de Gruyter, Berlin 1939.