

zurückgezogen. Das entsprechende Franz. Pat. 702829 ist insofern erwähnenswert, als mit Kupferkathoden und rotierender Graphitanode gearbeitet wird und recht gute Ausbeuten angegeben sind. *F. Fichter u. P. Schönnmann*<sup>55)</sup> haben nach diesem Patent Rhodanierungen durchgeführt und z. B. bei der Herstellung von p-Rhodan-dimethylanilin eine Ausbeute von 63% erhalten. Steigerte man die angegebene Menge des Ammoniumrhodanids auf das Dreifache, so ließ sich eine 85%ige Ausbeute bei 82,8% Stroausbeute erreichen.

Eine Elektrolyse mit 21,5 g Dimethylanilin und 18,5 g Ammoniumrhodanid ergab mit 800 A/min 20 g (statt ber. 31,63 g) Rohprodukt, entsprechend 63,2% Stroausbeute. Eine Verbesserung wird erzielt durch Erhöhung der Rhodanidkonzentration; bei Anwendung von 37 g Ammoniumrhodanid (doppelte Menge) entstanden 24 g Rohprodukt entsprechend 75,9% Stroausbeute, bei Anwendung von 55,5 g Ammoniumrhodanid (dreifache Menge) 29 g, entsprechend 91,7% Stroausbeute; unverändertes Dimethylanilin ließ sich nicht mehr nachweisen. Das erhaltene Rohprodukt ist schon recht rein, es gibt nach dem Lösen in Salzsäure, Fällen mit Ammoniak und Kristallisieren aus Alkohol 90% richtig schmelzendes N,N-Dimethyl-4-rhodan-anilin. Die Stroausbeute beläuft sich bei diesen Versuchen auf nur 65%, weil ein Stromüberschuss angewandt wurde; wenn man die Rhodanidkonzentration gegenüber dem Patent verdreifacht, aber nicht viel mehr als die berechnete Strommenge durchsendet, so erhält man 85% Stroausbeute und 82,8% Stroausbeute.

Auch bei Diäthylanilin und Dimethyl-p-toluidin waren die Ausbeuten wesentlich besser, wenn man die Konzentration der Rhodanionen bis auf das 4fache der berechneten Menge erhöhte. Die in dem französischen Patent beschriebene elektrochemische Rhodanierung von Phenolen führten *F. Fichter u. P. Schönnmann* am Beispiel des Guajacols durch. Interessant ist, daß sie erfolglos versucht wurde mit Toluol, Anisol, Salicylsäure, Salicylsäuremethylester und Anethol.

Die vorstehende Zusammenstellung organischer Rhodanierungsmethoden lehrt, daß es heute auf die verschiedenste

<sup>55)</sup> *Helv. chim. Acta* **19**, 1411 [1936].

Weise möglich ist, organische Rhodanide mit guter Ausbeute zu gewinnen. Ihre technische Verwendung dürfte in dem Maße an Bedeutung gewinnen, in dem es gelingt, den Preis der benötigten anorganischen Rhodanide zu senken. Der von *W. Gluud u. W. Klempf*<sup>56)</sup> als möglich bezeichnete Preis von 10 Pf. pro kg Ammoniumrhodanid (in 30%iger Lösung) hat sich leider bisher noch nicht verwirklicht. Neuerdings bestehen aber Aussichten, anorganische Rhodanide als Nebenprodukte eines großtechnischen Verfahrens wohlfel zu gewinnen. Damit wäre für die Zukunft eine stärkere Heranziehung organischer Rhodanide für technische Zwecke zu erwarten. *Eingeg. 9. Dezember 1940. [A. G.]*

<sup>56)</sup> Diese Ztschr. **40**, 659 [1927].

## ZUSCHRIFTEN

### Methode zum mikroskopischen Nachweis von Bakterien im Wein.

Der Nachweis von Krankheiten erzeugenden Mikroorganismen im Wein ist häufig dadurch erschwert, daß sie nur in geringer Konzentration vorliegen und sich auch beim Zentrifugieren nicht niederschlagen. Durch ein einfaches Mittel lassen sich die Bakterien mechanisch anreichern: Schüttelt man einen Teil Wein mit zwei Teilen Aceton, so bildet sich nach wenigen Sekunden bis Minuten ein dem Aluminiumhydroxyd ähnlicher Niederschlag, der sich beim Zentrifugieren absetzt. Die Flüssigkeit wird abgegossen, der weißgelbliche Niederschlag zwei- bis dreimal vorsichtig mit destilliertem Wasser abgespült, dann in wenig destilliertem Wasser suspendiert; ein Tropfen der Suspension wird auf dem Deckglas getrocknet und wie üblich gefärbt. Bei Anwendung der Ölimmersion sind die Bakterien mikroskopisch leicht erkennbar. Diese Methode, Bakterien mechanisch anzureichern, läßt sich vielleicht auch auf andere Gebiete (Medizin) ausdehnen.

*G. Tscherwenoff, Widin, Bulgarien.*

**Berichtigung.** In der Arbeit von Dr. *E. F. Möller* auf S. 205 des vorigen Jahrgangs, 14. Zeile von unten, muß es in Übereinstimmung mit Fußnote 13 heißen: *R. Kuhn, P. György u. Th. Wagner-Jauregg.*

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Kaiser Wilhelm-Gesellschaft.

11. Februar 1941, Harnack-Haus, Berlin-Dahlem.

Prof. Dr. *Zenneck*, Leiter der ersten deutschen Ionosphärenstation am Herzogstand bei Kochel und Leiter der Zentralstelle für Ionosphärenforschung der deutschen Akademie für Luftfahrtforschung, München: *Neuere Ergebnisse der Ionosphärenforschung*.

Der Umstand, daß es in der Atmosphäre zwischen 50 und 500 km Schichten besonders starker Ionisierung gibt, ermöglicht die Ausmessung in der Höhe. Hierzu werden elektromagnetische Wellen senkrecht nach oben ausgesandt, die beim Auftreffen auf eine Schicht reflektiert und von einem in der Nähe des Senders gelegenen Empfänger registriert werden (Echomethode). In Abständen von rd. 100 km wurden so eine E-, eine F<sub>1</sub>- und eine F<sub>2</sub>-Schicht festgestellt. Die F<sub>2</sub>-Schicht ist besonders stark ionisiert, wie sich aus der Abhängigkeit der Reflexion von der Frequenz der Wellen ermitteln läßt. In den Wintermonaten vereinigen sich F<sub>1</sub> und F<sub>2</sub> zu einer einheitlichen F-Schicht, die am Tage auf etwa 250 km heruntersteht. Verursacht wird die Ionisation durch die Sonnenstrahlung, und zwar die UV-Lichtstrahlung, denn aus den Kurven der E-Schicht ergibt sich der tageszeitliche Verlauf der Ionisation als Funktion der Zenitdistanz der Sonne. Entsprechendes gilt für die Änderungen der Ionisation der E-Schicht bei Sonnenfinsternis und den Gang der Ionisation mit der 11jährigen Fleckenperiode. Die F-Schichten zeigen gewisse Abweichungen, die einerseits mit der viel geringeren Dichte bei den großen Höhen und andererseits mit sekundären Einflüssen wie Erwärmung und Expansion dieser höchsten Schichten zusammenhängen. Vorhanden sind im übrigen nur Sauerstoff und Stickstoff; Wasserstoff und Helium fehlen. Außer der UV-Strahlung ist noch eine Korpuskularstrahlung wirksam, deren Geschwindigkeit 1400—3000 km/s beträgt, sie benötigt also i. D. 26 h von der Sonne zur Erde. Die durch sie verursachte Ionisierung steht in engem Zusammenhang mit den Nordlichtern und erdmagnetischen Störungen. Ebenfalls auf Korpuskular-Strahlung beruht die sog. „abnormale“ E-Schicht, die in einer ganz unregelmäßig auftretenden Verstärkung der Ionisation der E-Schicht besteht. Sie tritt bevorzugt in höheren Breiten auf. Beziehungen zur Sonnenkorpuskularstrahlung sind bisher noch nicht festgestellt, vielleicht stammt diese Korpuskularstrahlung wie die Höhenstrahlung aus dem Weltraum. Zum Schluß wurde auf die Bedeutung dieser Erscheinungen für Funkentelegraphie und Flugnavigation hingewiesen.

### Preußische Akademie der Wissenschaften.

Sitzung am 27. Februar 1941.

Prof. Dr. *J. Bartels*: *Schwankungen der Sonnenstrahlung, erdmagnetisch erschlossen.*

Die Stärke der Sonnenstrahlung, wie wir sie als Licht und Wärme am Grunde der Lufthülle messen, schwankt mit dem täglichen und jährlichen Wechsel des Sonnenstandes, weil die Strahlung um so mehr geschwächt wird, je länger ihr Weg durch die Atmosphäre ist. Wenn man diese Strahlung aber in genügender Höhe messen könnte, wo nur noch wenig Luft sich über dem Beobachter befindet — also in 300 km Höhe — so würde man finden, daß Licht und Wärme der Sonne recht beständig sind. Sicherlich wird die Stärke der Strahlung Anfang Januar um  $1/4$  größer sein als Anfang Juli, weil nämlich die Erdbahn elliptisch ist und die Entfernung der Erde von der Sonne zu diesen Zeiten am kleinsten oder größten ist. Aber in der Wärme- und Lichtstrahlung der Sonne selbst, auf gleichmäßige Entfernung umgerechnet, haben die besten Messungen und Rechnungen bisher nur unsichere Anzeichen für Schwankungen gefunden, die mit steigender Meßgenauigkeit auf wenige Prozent geschrumpft sind.

Außer Licht und Wärme gibt es nun zwei Anteile der Sonnenstrahlung, die schon in großen Höhen von der Luft vollständig aufgefangen werden. Ihre Energie wird hauptsächlich dazu verbraucht, die Luftmoleküle in elektrisch geladene Teilchen, „Ionen“, aufzuspalten, weshalb man die höchsten Schichten der Atmosphäre auch als „Ionosphäre“ bezeichnet — heute so bedeutsam für die drahtlose Nachrichtenübermittlung. Es handelt sich um eine ultraviolette Wellenstrahlung W, die auf der Tagseite einfällt, und eine aus Teilchen (Partikeln) bestehende Strahlung P, die durch das Magnetfeld der Erde abgelenkt wird und auch die Nachtseite der Erde erreichen kann, wo sie in Polnähe Nord- und Südlicher hervorruft. Die Wirkung beider Strahlenarten läßt sich am Erdboden in erdmagnetischen Schwankungen verfolgen, W in den sonnen- und mondentäglichen Variationen, P in den Störungen.

Im Gegensatz zur Licht- und Wärmestrahlung schwanken W und P sehr stark im Laufe der Zeit und zeigen enge Beziehungen zur Sonnentätigkeit. Aus den laufenden Aufzeichnungen der erdmagnetischen Observatorien lassen sich zuverlässige Maßzahlen für diese beiden Strahlenarten ableiten. Für die Jahre 1922—1939 werden Monatsmittel für W und P mitgeteilt. Für P war schon früher eine lange Reihe veröffentlicht, die bis 1834 zurückgeht, und die die engste statistische Beziehung zu den Sonnenfleckenzahlen zeigt, die bis dahin für irgendeine Erscheinung auf der Erde gefunden worden war. Es zeigte sich nun, daß die Reihe für die Wellen-

strahlung W, nach Ausschaltung eines Mondeinflusses vom Charakter der Ebbe und Flut, noch engere Beziehungen zu den gleichzeitigen Sonnenflecken hat als P. Im einzelnen schwanken W und P deutlich verschieden. Neue Maßnahmen für P, die auf der „Potsdamer erdmagnetischen Kennziffer“ für Dreistundenabschnitte beruhen, bestätigen die Erkenntnis, daß die Sonne uns auch dann wohlbegrenzte Ströme von Teilchen zusendet, wenn sie im Sonnenfleckeminimum wochen- und monatelang fleckenfrei bleibt, und daß andererseits auf der Höhe des Fleckenmaximums erdmagnetisch ruhige Zeiten auftreten können.

Man hört oft Vermutungen, daß die Sonnenflecken auf indirektem Wege Vorgänge auf der Erde beeinflussen. In den Reihen W und P ist eine zuverlässige Grundlage gegeben, um die Schwankungen der veränderlichen Teile der Sonnenstrahlung am Ort der Erde zu beurteilen und solche Hypothesen zu prüfen.

## Physikalische Institute der Universität und der Technischen Hochschule Graz.

Colloquium am 19. März 1941.

**R. Mecke**, Freiburg i. Br.: *Spektroskopische Untersuchungen von Assoziationsvorgängen*.

Die Weiterentwicklung der photoelektrischen Meßanordnung für das nahe Ultrarot<sup>1)</sup> mit konstant brennender Niedervoltlampe, Monochromator und Cäsiumzelle in Kompensationsschaltung ermöglicht es dank einer praktisch erreichbaren Kontrastschwelle der Cäsiumzelle von nur 0,1%<sup>2)</sup> (phot. Platte etwa 5—10%, menschl. Auge 2%), äußerst schwache Absorptionen noch sehr genau zu messen. Dadurch werden sehr geringe Konzentrationen der Messung zugänglich, z. B. bei Ausmessung der OH-Bande bei 20 cm Schichtdicke noch 0,02-molare Lösungen. In Fortführung der Messungen von *H. Kempfer* und *R. Mecke*<sup>3)</sup> an Phenol wurden zusammen mit *J. Kreuzer* n-Alkylalkohole (Methanol bis Hexanol) in verschiedenen Lösungsmitteln auf die Änderung der scharfen OH-Bande bei  $\lambda$  9860, die den nicht assoziierten Molekülen zuzuordnen ist, mit steigender Verdünnung untersucht. Beim Phenol ließ sich die Änderung der Bandenintensität durch die Annahme erklären, daß die Einfachmoleküle sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit sowohl zu Zweierkomplexen aneinander als auch an bereits gebildete n-fache Komplexe zu  $(n+1)$  Komplexen unter Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes anlagern. Der Dissoziationsgrad der gesamten Molekülezahl in Einermoleküle  $\alpha$ , der sich aus dem molaren, dekadischen Absorptionskoeffizienten  $\epsilon_0$  bei der Konzentration  $c$  und dem Grenzwert  $\epsilon_\infty$  bei unendlicher Verdünnung ergibt ( $\alpha = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}$ ), steht dann zur Gleichgewichtskonstante  $K_0$  der einzelnen Assoziationsvorgänge  $\text{Ph}_n + \text{Ph} \rightleftharpoons \text{Ph}_{(n+1)}$  in der Beziehung:  $K_0 = \frac{\alpha \cdot c}{1 - \sqrt{\alpha}}$ . Daraus

folgt für den Extinktionsmodul (für 1 cm Schichtdicke)  $m = \epsilon_0 \cdot \lambda = K_0 \epsilon_\infty - K_0 \sqrt{\epsilon_\infty} \sqrt{\epsilon_0}$  d. h. daß  $\epsilon_0 \cdot c$  proportional  $\sqrt{\epsilon_0}$  ist. Beim Phenol wird diese Proportionalität durch die Meßpunkte im gesamten Konzentrationsbereich (6n—0,03n) bestätigt, bei den n-Alkylalkoholen aber nur in mittleren Konzentrationsbereichen. Bei niedriger Konzentration zeigen diese Lösungen nämlich Abweichungen vom linearen  $(\epsilon_0 \cdot c) - \sqrt{\epsilon_0}$ -Gesetz, die auf eine Benachteiligung der niederen Assoziationsgrade bzw. gänzliches Fehlen von Zweierkomplexen hindeuten. Man kann daher annehmen, daß beim Phenol eine reine Kettenassoziation vorliegt, die Alkohole jedoch mit Verzweigungen sich assoziieren. Außerdem besteht ein starker Lösungsmitteleinfluß, der u. a. an der Änderung der Gleichgewichtskonstanten beim Übergang von Benzol zu Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel und an der Änderung der Bandenbreite erkennbar ist.

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

Colloquium vom 5. März 1941.

**H.-W. Koch**: *Teilchengröße und Teilchenform der Au-Partikel in Goldsolen nach Zsigmondy*.

Eine Reihe nach der Keimmethode<sup>4)</sup> hergestellter Goldhydrosole wurde auf ihre Teilchengröße, Größenverteilung und Teilchenform mit dem Elektronenmikroskop<sup>5)</sup> untersucht. An denselben Hydrosolen wurde zum Vergleich mittels des Ultramikroskops die Teilchengröße ermittelt. Es ergab sich gute Übereinstimmung der nach beiden Methoden bestimmten Teilchengrößen. Das als Keimlösung benutzte Phosphorgold hatte eine Teilchengröße von 3—5  $\mu$ . Die geforderte große Gleitteiligkeit der Au-Partikel in den einzelnen Solen wurde durch Aufstellung von Teilchengrößenverteilungskurven (nach Meßwerten aus übermikroskopischen Aufnahmen) voll bestätigt. Die in den Goldsolen am

häufigsten anzutreffende Teilchenform ist das Sechseck<sup>6)</sup>; dies entspricht der Vorstellung, daß die Au-Kristallite Oktaeder sind. Es ist als sicher anzunehmen, daß auch die Au-Teilchen in den feinteiligsten Solen, die im Bilde rund erscheinen, dieselbe Gestalt und Raumerfüllung haben wie die der größeren Sole. Vortr. wies darauf hin, daß mit Hilfe des Übermikroskops die große Genauigkeit einiger klassischer Methoden aus der Kolloidchemie gezeigt werden konnte. Darüber hinaus sind durch die übermikroskopische Untersuchung Teilchenverteilung und Teilchenform objektiv vermeßbar geworden.

**Th. Schoon mit H.-W. Koch**: *Untersuchungen über Kautschuktüllstoffe<sup>7)</sup>*.

Teilchengröße und Trachtausbildung von Rußen und deren Einfluß auf die Eigenschaften der Kautschukmischung nach Aufnahmen mit dem Übermikroskop.

**Th. Schoon u. E. Beger**: *Einfluß von Trägerstruktur und Herstellungsverfahren auf Pt-Katalysatoren*.

Die für die katalytische Aktivität eines Katalysators vermutlich wesentliche Feinstruktur wurde mit Hilfe des Elektronenmikroskops geprüft. Zur Untersuchung gelangten Pt-Katalysatoren, welche nach bekannten Verfahren auf Asbest, Aluminiumoxyd, Kieselgel und Kohle hergestellt waren. Die Aktivitätsbestimmung erfolgte durch Äthylenhydrierung oder am Wasserstoffsuperoxydzerfall.

Für den vorliegenden Fall wurden als Zusammenhänge grundlegender Art zwischen Aktivität und Feinstruktur von Katalysatoren erkannt: Gute katalytische Aktivität scheint gebunden zu sein an kristalline Elemente mit Trachtausbildung. Feine Kristalle begünstigen Hydrierungsvorgänge, während Konglomeratbildungen Dehydrierungsprozesse beschleunigen. Der Struktur des Trägers scheint bestimmender Einfluß zuzukommen auf die Größe der sich bildenden Kristalle. Günstig wirken sich die bei den genannten Trägersubstanzen mit Ausnahme von Asbest vorkommenden mittelfeinen Netzstrukturen aus.

## Anorganisch-Chemisches Institut der T. H. Berlin.

Colloquium vom 4. März 1941.

**H. Möller**, Berlin: *Kohlenoxyd und Kupferkomplexverbindungen*.

Vortr. behandelte die Kohlenoxydabsorption in Kupfer(I)- und Kupfer(II)-salz-Lösungen.

a) Es wurde ein Überblick über die verschiedenen Strukturschauungen gegeben, die bisher für Kupfer(I)-Kohlenoxyd-Komplexverbindungen aufgestellt worden sind, u. insbes. auf den Unterschied zwischen diesen Verbindungen und den CO-Verbindungen bzw. Carbonylen anderer Metalle hingewiesen. Mit *K. Leschevski* wurden Lösungen verschiedener anionischer Komplexverbindungen, u. zw. Kupfer(I)-halogenide bzw. -pseudohalogenide mit verschiedenem Halogenidrest in Form verschiedener Komplexe (Kupfer(I)-halogenid-Halogenwasserstoffsäure bzw. -Metallhalogenid) sowie in wässriger Suspension geprüft. Es ergab sich, daß für die Fähigkeit, CO aufzunehmen, die Art des Halogens bestimend ist. So nehmen Kupfer(I)-chlorid-Komplexe besser CO auf als Kupfer(I)-jodid-Komplexe. Zur Deutung dieser Befunde wurden die sterischen Verhältnisse herangezogen, die aber für die Komplexe nicht hinreichend geklärt sind. Es zeigte sich jedoch, daß ein Zusammenhang zwischen den Bildungswärmen der Kupfer(I)-halogenide und ihrer CO-Aufnahmefähigkeit besteht. Je größer die Bildungswärme eines Kupfer(I)-halogenids ist, desto mehr neigt es dazu, CO anzulagern. (Je stärker sich die Hauptvalenzen betätigt haben, desto größer ist das Bestreben zur Nebenvalenzbetätigung.) Die Reaktionsfähigkeit anionischer Kupfer(I)-Komplexverbindungen gegenüber  $O_2$  ist geringer als gegenüber CO. Sie hängt im gleichen Sinne wie diese von der Art des Halogens ab und ist durch die beim Übergang der Kupfer(I)-halogenide in die entsprechenden Kupfer(II)-Verbindungen auftretenden Wärmetönungen bedingt.

Bei den Kupfer(I)-Komplexverbindungen mit kationischem Kupfer, insbes. Amminsatzlösungen, sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Kupfer(I)-halogeniden bezüglich CO-Aufnahmefähigkeit weitgehend ausgeglichen. Kupfer(I)-amminsatz-Lösungen sind gegen Sauerstoff sehr empfindlich, jedoch verläuft die  $O_2$ -Aufnahme (Oxydation unter Spaltung des Komplexes) langsamer als die CO-Aufnahme (Anlagerung).

b) Die Reaktion von CO mit Kupfer(II)-Verbindungen verläuft im wesentlichen unter Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd und Reduktion der Kupferverbindungen. Säure und neutrale Kupfer(II)-salz-Lösungen, desgl. Kupfer(II)-hydroxyd, reagieren unter gewöhnlichen Bedingungen nicht mit CO. Alkalische Kupfer(II)-salz-Lösungen, wie *Fehlingsche Lösung*, alkalische Glykokoll-Kupfer-Lösung und eine Suspension von Kupfer(II)-hydroxyd in Lauge (die Cuprit enthält) reagieren langsam unter Bildung von Carbonat, Kupfer(I)-oxyd und Kupfermetall. — Ammoniakalische Lösungen (Kupfer(II)-amminsatz-Lösungen) reagieren in zweifacher Weise: CO wird zunächst zu  $CO_2$  oxydiert, das als Carbonat in Lösung bleibt; dabei wird Kupfer(I)-salz gebildet: (1)  $2CuO + CO = Cu_2O + CO_2$ . Die neu gebildete Kupfer(I)-

<sup>1)</sup> *H. Kempfer*, Z. Physik 116, 1 [1940].

<sup>2)</sup> Bedingt im wesentlichen durch nicht kompensierbare Lampenschwankungen.

<sup>3)</sup> Z. physik. Chem., Abt. B 46, 229 [1940].

<sup>4)</sup> *R. Zsigmondy* u. P. A. Thiesen: *Das kolloide Gold*. Akad. Verl. Ges. Leipzig 1925.

<sup>5)</sup> Die Aufnahmen wurden an einem Übermikroskop der Firma Siemens & Halske A.-G. gemacht.

<sup>6)</sup> S. a. B. v. Borries u. G. A. Kausche, Kolloid-Z. 80, 132 [1940].

<sup>7)</sup> Kautschuk 17, 1 [1941].