

Nach unveröffentlichten Rechnungen des Verfassers²⁹⁾ bleibt auch in diesem Fall die Gl. (19) bestehen, und nur die Konstanten [Gl. (20a) bis (20c)] sind abzuändern. Die Rechnungen sind freilich nur streng durchzuführen für den Fall, daß 1. der Drahtradius r klein gegen den Rohrradius R ist und 2. das Temperaturintervall so klein ist, daß wieder von der Veränderlichkeit von λ usw. abgesehen werden kann.

An Stelle von (20c) führt man wieder zweckmäßig einen „charakteristischen Rohrradius“ R_0 ein³⁰⁾:

$$R_0 = 5,57 \cdot \sqrt[3]{\frac{R}{\log \frac{R}{r} - 1,88} \cdot \frac{\log \frac{R}{r} - 1}{\log \frac{R}{r} - 1,88} \cdot \frac{\eta D}{g \rho} \cdot \frac{T}{\Delta T}} \quad (20c')$$

Dann ergibt sich mit dieser Abkürzung für die Trennlänge l an Stelle von (20b) die Beziehung:

$$= \log \frac{R}{r} \frac{\log \frac{R}{r} - 1,88}{\log \frac{R}{r} - 2} \cdot \frac{0,373}{\alpha} \cdot \frac{R_0}{\Delta T} \cdot \left\{ \left(\frac{R}{R_0} \right)^4 + 2 \left(\frac{R_0}{R} \right)^3 \right\} \quad (20b')$$

Für den Transportfaktor τ_0 aus (20a) ergibt sich jetzt der Wert:

$$\tau_0 = 2\pi R \cdot \frac{0,67}{\log \frac{R}{r}} \cdot \frac{\log \frac{R}{r} - 2}{\log \frac{R}{r} - 1,88} \cdot \rho D \cdot \alpha \cdot \frac{\Delta T}{T} \cdot \left(\frac{R}{R_0} \right)^3 \quad (20a')$$

Die Ausdrücke (20a')–(20c') sind eine brauchbare Näherung für $R/r \geq 20$. Wie man sieht, ist, abgesehen von Zahl Faktoren, die vom Radienverhältnis abhängen, die Abhängigkeit von Viscosität,

²⁹⁾ Auch Herr Waldmann ist in ebenfalls unveröffentlichten Rechnungen unabhängig und nach einer anderen Methode zu denselben Ergebnissen gekommen.

³⁰⁾ Im folgenden ist unter \log immer der natürliche Logarithmus zu verstehen.

Dichte usw. die gleiche. Wählt man den „günstigsten Rohrradius“ $R = R_0$, entsprechend zu $\Delta x = \Delta x_0$ im ebenen Fall, so ist es von Interesse, die „optimalen Trennlängen“ zu vergleichen. Aus (20b) und (20b') folgt nachstehende Tabelle:

R/r	1	20	50	100
l_0^{cyl} / l_0^{eben}	1	1,93	2,42	2,89

Die für eine bestimmte Trennung erforderlichen Längen sind also erheblich größer. — Für Radienverhältnisse < 20 , die außerhalb des Gültigkeitsbereiches der Gl. (20a') bis (20c') liegen, kann man einfach graphisch bis zu $R/r = 1$ (ebener Fall) interpolieren. — Aus (20c) und (20c') folgt in gleicher Weise, daß der Transportfaktor τ_0 gegenüber dem ebenen Fall herabgesetzt ist, um so mehr, je größer R/r ist. — Das drahtgeheizte Rohr ist also sowohl in der Trennschärfe als auch im Transport (Einstelldauer) der Anordnung mit zwei konzentrischen Rohren unterlegen. Es hat jedoch den großen Vorzug einfacherer Konstruktion, außerdem lassen sich damit leichter große Temperaturunterschiede erreichen²⁸⁾.

Wie gesagt, gelten die Gl. (20a') bis (20c') nur für den Fall kleiner Temperaturdifferenzen; die Veränderlichkeit von D , η , ρ läßt sich nicht so einfach einbeziehen wie im ebenen Fall, sondern würde mühsame numerische Rechnungen erfordern. Man überlegt sich aber leicht, daß wegen des im wesentlichen logarithmischen Abfalls der Temperatur zwischen Draht und äußerem Rohr in (20c') die temperaturabhängigen Größen bei einer etwas niedrigeren als der mittleren Temperatur zu nehmen sind. Aus dem Vergleich mit den *Clusius-Dickelschen* Werten über die Druckabhängigkeit des Trennfaktors beim Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch folgt z. B. beim Radienverhältnis 40 und den Temperaturen $T_2 \sim 1000^\circ$ abs., $T_1 \sim 400^\circ$ abs., daß die Werte D , η usw. bei einer um etwa 30 % kleineren als der mittleren Temperatur zu nehmen sind.

Eingeg. 4. März 1941. [A. 20.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Bunsen-Gesellschaft im NSBDT.

Die Tagung war von über 600 Teilnehmern besucht und wurde eröffnet mit einer Sitzung im Bürgersaal des Römers. Nach einleitenden Worten des Vorsitzenden, Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. phil. Dr. med. h. c. Schenck, Marburg, sprachen begrüßende Worte für den Gauleiter und Reichsstatthalter zugleich im Namen von Reichsminister Dr. Tiedt und damit des NSBDT und der ihm angeschlossenen Verbände, Gauamtsleiter Direktor Dr. Kränzlein, Wehrkreisbeauftragter beim Reichsminister für Bewaffnung und Munition, und Staatsrat Dr. Krebs, Oberbürgermeister der Stadt Frankfurt.

Es folgte, unterbrochen durch musikalische Darbietungen, ein Vortrag von Prof. Dr. W. Platzhoff, Frankfurt a. M.: *Die Krisis des britischen Weltreiches*.

Im Anschluß daran verkündete der Vorsitzende der Bunsen-Gesellschaft die Verleihung der Ehrenmitgliedschaft an Prof. Dr. Dr.-Ing. Dr. sc. h. c. Max Bodenstein, Berlin-Wannsee, dem zugleich die *Otto-von-Guericke-Gedenkmünze* seiner Geburtsstadt Magdeburg überreicht wurde. Außerdem konnte er ein Festheft der Zeitschrift für physikalische Chemie entgegennehmen.

Die Hauptvorträge der Hauptversammlung standen im Zeichen des Forschungsgebietes, welches Max Bodenstein's Namen besonders bekannt gemacht hat, der chemischen Reaktionskinetik.

Bodenstein, der bekanntlich am 15. Juli seinen 70. Geburtstag feierte¹⁾, begann dann nach Dankesworten für die Ehrungen seinen Vortrag „50 Jahre chemische Reaktionskinetik“¹⁾. Mit der Führerehrung und den Liedern der Nation schloß die Eröffnungssitzung.

Hauptthema: Kinetik chemischer Reaktionen.

Hauptvorträge.

H.-J. Schumacher, Frankfurt a. M.: *Die Kinetik chemischer Gasreaktionen*.

Die Theorie der Gasreaktionen ist heute bereits zu einem gewissen Abschluß gelangt. Die Systematik dieser Reaktionen ist verhältnismäßig einfach; man kann ihre Gesamtheit zunächst in einfache und zusammengesetzte Reaktionen einteilen, die einfachen Reaktionen wiederum nach der Anzahl der Moleküle, die an ihnen beteiligt sind, in mono- oder uni-, bi- und trimolekulare. Reaktionen höherer Molekularität sind nicht bekannt.

Die Anzahl der bis heute festgestellten unimolekularen Reaktionen beträgt etwa 100. Es sind Zerfallsreaktionen instabiler anorganischer Moleküle wie N_2O_5 , N_2O_3 , N_2O , NO_2Cl und F_2O

¹⁾ Vgl. den Begrüßungsaufsatz auf S. 329 dieser Zeitschr.

46. Hauptversammlung, Frankfurt a. M., vom 10.—12. Juli 1941

sowie Zerfalls- oder Umlagerungsreaktionen organischer Moleküle, z. B. cis-trans-Umlagerungen. Charakteristisch für die unimolekularen Reaktionen ist der Abfall ihrer Geschwindigkeitskonstante bei niedrigen Drucken, der den Ausgangspunkt aller theoretischen Behandlungen der unimolekularen Reaktionen darstellt.

Unter bimolekularen Reaktionen gibt es solche, die wieder zu mehreren Molekülen führen, neben Austauschreaktionen und Assoziationen.

Trimolekulare Reaktionen im eigentlichen Sinne, d. h. Reaktionen, bei denen drei Moleküle in einem Akt miteinander reagieren, sind nicht mit Sicherheit bekannt. Man kennt nur die sogenannten Dreierstoßreaktionen, bei denen es sich meist um Atomrekombinationen handelt und bei denen das dritte Atom oder Molekül gar nicht chemisch reagiert, sondern nur anwesend sein muß, um die überschüssige Energie aufzunehmen oder die erforderliche Energie aufzubringen.

Die einfachen Reaktionen sind heute über eine quantitative Beschreibung ihres Verlaufes hinaus weitgehend ergründet, so daß es in einfachen Fällen möglich ist, aus gewissen physikalischen Daten der Moleküle bzw. aus dem Atommodell Reaktionsgeschwindigkeiten absolut zu berechnen. Ihrer theoretischen Behandlung bieten sie nur noch wenige Schwierigkeiten, wie etwa noch bei der quantitativen Berechnung von Aktivierungsenergien.

Die zusammengesetzten Reaktionen, die sich ihrerseits wieder aus einfachen Reaktionen aufbauen, kann man in Reaktionen mit offenen und mit geschlossenen Reaktionsfolgen einteilen; letztere sind unter der Bezeichnung Kettenreaktionen geläufig. Um zu entscheiden, ob eine Reaktion einfacher oder zusammengesetzter Natur ist, verfügt man über eine Reihe von Kriterien, von denen das eine oder andere in einem fraglichen Fall immer anwendbar sein wird. So deuten Beeinflussbarkeit einer Reaktion durch geeignet gewählte Zusatzreaktionen, gebrochene Reaktionsordnung, Einflüsse von Gefäßwandung oder -dimension oder eine praktisch vollständige Unterdrückung der Reaktion durch geringe Zusätze irgendeiner Substanz stets auf zusammengesetzte Reaktionen, in den beiden letzten Fällen speziell auf Kettenreaktionen hin. Bei den zusammengesetzten Reaktionen genügt es nicht, irgendeine plausible Reaktionsfolge anzunehmen und durchzurechnen, da sich meist mehrere Mechanismen angeben lassen, die alle mit den experimentellen Bruttoergebnissen nicht im Widerspruch stehen. Es ist vielmehr erforderlich, jeden einzelnen Schritt des angenommenen Reaktionsschemas näher zu begründen und, wenn möglich, experimentell zu verifizieren, ehe man ein Schema als bewiesen ansehen kann.

W. Jost, Leipzig: *Gaseexplosionen*²⁾.

Unter einer Explosion versteht man eine exotherme Reaktion, die nicht nur ständig beschleunigt verläuft, sondern bei der, sei es als Folge, sei es als Ursache der Selbstbeschleunigung, das Wärmeableitungsgleichgewicht gestört wird. Die Störung des Gleichgewichtes ist somit ein notwendiges Kriterium für das Vorliegen einer Explosion. Auch autokatalytische Reaktionen verlaufen unter Selbstbeschleunigung; bei ihnen fehlt aber die Störung des Wärmeleichgewichtes.

Bei der rechnerischen Behandlung von Explosionsreaktionen wurde früher die Störung des Wärmeleichgewichtes meist nicht berücksichtigt. Will man dieselbe rechnerisch berücksichtigen, so ergeben sich zunächst einige Schwierigkeiten für die mathematische Formulierung, da man sowohl den allmählichen Verbrauch der Ausgangsstoffe als auch den Einfluß der Endprodukte zum mindesten auf die Wärmeableitung mit in Betracht ziehen muß und daher keine allgemein gültige Gleichung aufstellen kann, sondern jeden Spezialfall einzeln durchrechnen muß. Als bequeme mathematische Formulierung kann man aber das Unendlichwerden der Reaktionsgeschwindigkeit als Explosionsbedingung fordern, wobei man unter bewußter Vernachlässigung vor allem des Verbrauches der Ausgangssubstanzen im allgemeinen schon zu brauchbaren Resultaten kommt.

Je nachdem, ob die Reaktionsbeschleunigung Ursache oder Folge der Störung des Wärmeleichgewichtes ist, unterscheidet man als wichtigste ideale Grenzfälle Explosionen durch Kettenverzweigung und Wärmeexplosionen. Nur bei der Wärmeexplosion ist das Wärmeleichgewicht von Anfang an gestört, die Temperatur steigt zunächst ein wenig an, dadurch steigen Reaktionsgeschwindigkeit und Wärmeproduktion, und so fort. Die Reaktion kann dabei sehr wohl eine Kettenreaktion sein. Im anderen Extremfall sind die Besonderheiten des Reaktionsmechanismus für die nunmehr zunächst isotherm erfolgende Beschleunigung der Reaktion verantwortlich. Erst wenn die Reaktionsgeschwindigkeit eine gewisse von den Versuchsbedingungen, besonders auch von dem Reaktionsgefäß abhängende kritische Grenze überschreitet, wird das Wärmeleichgewicht gestört. Kettenverzweigung ist dabei die wichtigste, aber nicht die einzig mögliche Ursache einer Reaktionsbeschleunigung. Eine Explosion ohne Kettenverzweigung kann z. B. eintreten, wenn eine Reaktion über ein Zwischenprodukt führt, welches sich mit vernachlässigbarer Wärmetönung bildet, aber unter Wärmeentwicklung in einem langsamen, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in die Endprodukte zerfällt. In dem Fall einer solchen Zwischenverbindung erhält man einen zeitlichen Anlauf der Reaktion bis zu einem Maximum der Konzentration der Zwischenverbindung, wobei es zu einer Störung des Wärmeleichgewichtes und damit zu einer Explosion kommen kann.

Für die untere Explosions- oder Zündgrenze, d. h. den Druck in Abhängigkeit von der Temperatur, oberhalb von welchem der Reaktionsverlauf zur Explosion führt, ergibt sich durch Betrachtung von Aktivierungsenergie und Wärmeableitung die gleiche Beziehung $\ln p_{\text{krit}} = A/T + B$ bei Wärmeexplosion und Explosion durch Kettenverzweigung, wonach durch Betrachtung dieser Explosionsgrenze allein keine Unterscheidung der beiden Explosionstypen möglich ist. Das ist auch der Grund dafür, warum bis jetzt nur wenige eindeutige Fälle von Wärmeexplosionen bekannt sind, während man zum Nachweis von Kettenverzweigungen noch über andere Kriterien verfügt. Ein solches, allerdings nicht notwendiges Kriterium ist z. B. das Vorliegen einer oberen Explosionsgrenze, oberhalb welcher der Reaktionsablauf nicht mehr zu einer Explosion führt. Diese Erscheinung kann, wie *Semenoff* gezeigt hat, aus der Konkurrenz der Kettenverzweigungs- und Kettenabbruchsreaktion leicht gedeutet werden.

Die Abgrenzung des Gebietes, in welchem Selbstzündung eintritt, von dem Gebiet normaler, langsamer Reaktion kann noch komplizierter sein. So kann bei Druckerhöhung unter konstant gehaltener Temperatur noch eine 3. Zündgrenze erreicht werden, nach deren Überschreiten erneut Explosion einsetzt; oder es existieren umgekehrt bei festgehaltenem (meist etwas höherem) Druck ein unteres und ein oberes Zündgebiet, d. h. zwei getrennte Temperaturgebiete, in denen Explosion erfolgt und die durch ein 50–100° breites Gebiet normaler Reaktion voneinander getrennt sind. Auch diese komplizierteren Fälle lassen sich durch wenige Zusatzannahmen aus dem Bild der Kettenverzweigung erklären.

Der Vorgang des Klopfens bei der motorischen Verbrennung von Gasgemischen ist gegenwärtig vom Standpunkt der Kinetik aus noch nicht endgültig aufgeklärt. Es ist als sicher zu betrachten, daß er durch eine Kettenreaktion eingeleitet wird — hierfür sprechen u. a. die Beobachtungen beim Zusatz von Antiklopfmitteln —, aber wir wissen noch nicht, ob es sich um eine Wärmeexplosion oder eine solche durch Kettenverzweigung handelt. Für die Praxis ist diese Frage allerdings ohne Bedeutung. Auch hinsichtlich der Wirkung

der Antiklopfmittel selbst stehen noch einige Fragen offen. Vom reaktionskinetischen Standpunkt aus ist es leicht verständlich, daß Antiklopfmittel im allgemeinen um so wirksamer sind, d. h. eine um so stärkere Erhöhung des Kompressionsverhältnisses ermöglichen, je klopfester der Kraftstoff selbst ist, wenn man annimmt, daß das Antiklopfmittel stets eine gleiche Verkürzung der Kettenlänge bewirkt. Bisher ließ sich aber nicht entscheiden, ob das Blei bei Zusatz von Bleitetraäthyl molekulardispers oder in fein verteilter kondensierter Form kettenabbrechend wirkt. Beides scheint möglich, je nachdem, ob man annimmt, daß ein Kettenabbruch bei jedem Zusammenstoß aktiver Teilchen mit dem Blei oder nur bei einem gewissen Bruchteil dieser Zusammenstöße stattfindet.

Fr. Patat, Frankfurt a. M.: *Polymerisationsreaktionen*.

Obwohl die von Tag zu Tag zunehmende Produktion an Kondensationsprodukten heute bereits nach Tausenden von Monatstonnen rechnet und obwohl einzelne dieser Produkte aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken sind, geht unsere Kenntnis von der Kinetik der Polymerisationsvorgänge, mit deren Hilfe diese Produkte gewonnen werden, doch in der Hauptsache erst auf die letzten fünf Jahre zurück. Die Erforschung dieser Vorgänge ist eng verknüpft mit den Namen *Staudinger*, *Schulz*, *Mark*, *Breitenbach*, *Melville*, *Kistiakowsky* und *Flory*. Polymerisationsreaktionen sind zusammengesetzte Reaktionen, für die sich ganz allgemein folgendes Schema aufstellen läßt: Startreaktion, kettenfortführende Reaktion, Kettenabbruch. Die Startreaktion ist der am wenigsten geklärte Reaktionsabschnitt; in ihr wird ein aktives Teilchen, ein „Keim“, geschaffen, von dem der Polymerisationsvorgang seinen Ausgang nimmt. Die Bildung dieses aktivierten Kettenträgers kann mono-, bi- und trimolekular verlaufen, d. h. durch Energieanhäufung im Molekül, durch Stoß zweier angeregter Moleküle oder in einem Dreierstoß. Die Anregung kann dabei thermisch, photochemisch oder durch Radikale und radikalliefernde Substanzen erfolgen. Der Keim besitzt selbst Radikalcharakter; er entsteht aus einem Molekül des Monomeren oder durch Anlagerung eines Radikals an ein solches. Das Wachstum der Kette kommt durch Anlagerung von Monomeren an einen Keim in einem wiederholbaren Schritt $M_n^* + M \rightarrow M_{n+1}^*$ (M = Monomeres) zustande, wobei das um ein Molekül M vergrößerte Teilchen wieder Keim- (Radikal-) Charakter besitzt und daher die Kette fortsetzen kann. Nur das erste Glied der Kette bietet dabei der kinetischen Betrachtung eine gewisse Schwierigkeit. Der Abbruch erfolgt in den meisten Fällen durch Rekombination zweier wachsender Ketten. Das Verhältnis von Wachstums- zu Abbruchgeschwindigkeit bestimmt die mittlere Kettenlänge und den mittleren Polymerisationsgrad des Polymeren, d. h. sein mittleres Molekulargewicht. Der Polymerisationsgrad kann experimentell nach der *Staudingerschen* Regel bestimmt werden, nach der für Moleküle, die sich nur durch ihren Polymerisationsgrad unterscheiden, die Viskosität proportional dem Molekulargewicht ansteigt.

Durch das obige Schema lassen sich die Einflüsse von Polymerisationsbeschleunigern und -verzögerern sowie die Anregung durch Licht oder durch Radikale verstehen. Die Bedeutung der Polymerisationsbeschleuniger, wie anorganische und organische Peroxyde, Bortrifluorid, Tetrafluoride usw., geht aus der großen Zahl von Patenten hervor — es sind dies etwa 1500 —, welche in ihrem Zusammenhange genommen worden sind. Die Reaktionsbeschleuniger werden meist am Ende der Kette in irgendeiner Form eingebaut, so daß die Bezeichnung Katalysatoren für sie falsch wäre. Es ist sogar möglich, den Peroxydzerfall durch dritte Stoffe zu aktivieren und dadurch die Polymerisation in Gang zu bringen. Verzögerer trifft man vorzugsweise unter Redoxsystemen, wie Aminen, Phenolen, aromatischen Alkoholen. Der Verzögerer ist ein Stoff, welcher den dritten Schritt, den Kettenabbruch, beschleunigt. Grundsätzlich kann jeder Schritt der Reaktion beeinflusst werden; es gibt Stoffe, die zwei Schritte gleichzeitig beeinflussen. So greifen Alkalimetalle bei der Polymerisation von Butadien, der Synthese von künstlichem Kautschuk, sowohl in den 1. als auch in den 2. Schritt ein; die Metallatome bleiben dabei am Ende der wachsenden Kette hängen. Ähnlich verhält sich Quecksilber bei der Photopolymerisation von Chloropren, während Sauerstoff bei der gleichen Reaktion in benzolischer Lösung den 1. und letzten Schritt beeinflusst.

Polymerisationsreaktionen können stattfinden in der reinen flüssigen Phase eines Stoffes, in seiner Lösung oder in der Gasphase. Alle diese Möglichkeiten werden bereits technisch ausgenutzt, woneben noch die Polymerisation in Emulsion oder Suspension mehr und mehr an Bedeutung gewinnt. Die Hauptmerkmale der verschiedenen Verfahren, nach denen sich von Fall zu Fall ihre Auswahl richtet, sind die, daß in flüssiger Phase meist sehr hohe Polymerisationsgrade bis zu einer Verzehntausendfachung des Molekulargewichtes und darüber, in der Gasphase dagegen meist nur Dimere oder ganz niedrige Polymerisationsgrade bis zu einer Verzehnfachung erhalten werden, daß ferner mit wachsender Verdünnung durch ein Lösungsmittel die Polymerisationsgeschwindigkeit abnimmt und damit in vielen Fällen leichter zu beherrschen wird. Polymeri-

²⁾ Vgl. dazu *Jost*, „Verbrennungsvorgänge in Gasen“, diese Ztschr. **51**, 687 [1938].

sationen in flüssiger Phase finden meist bei tieferer Temperatur statt als solche in der Gasphase. Die Vorteile der Emulsionspolymerisation liegen umgekehrt wie bei der Lösungspolymerisation in einer durch die Besonderheit der Vorgänge in Phasengrenzflächen bewirkten, oft 100–10000fachen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, so daß man zu erheblich tieferen Temperaturen übergehen kann. Gleichzeitig sind die erhaltenen Produkte von höherem Polymerisationsgrad und trotzdem oft leichter zu verarbeiten als die aus reiner Lösung erhaltenen, die von vornherein in zu kompakter Form anfallen. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt unter Herabsetzung der Aktivierungsenergie meist stetig mit dem Emulgatorzusatz. Als Emulgatoren stehen eine große Reihe von Stoffen zur Verfügung, unter denen Oleate und hochmolekulare organische Säuren besonders wichtig sind. Ein weiteres Mittel zur Herabsetzung der Temperatur ist die Anwendung einer photochemischen Anregung, bei welcher die Aktivierungsenergien gegenüber thermischer Anregung stark erniedrigt sind. So läßt sich Chloropren normalerweise in flüssiger Phase bei 70° polymerisieren, bei photochemischer Anregung aber schon bei Zimmertemperatur. In beiden Fällen werden dabei ungefähr die gleichen Produkte erhalten. In der Gasphase findet eine genügend schnelle Reaktion dagegen erst bei 200° statt und liefert dabei einen ganz geringen Polymerisationsgrad; setzt man aber 100 at Stickstoff zu, so erhält man auch in der Gasphase ein Polymerisat von großer Kettenlänge. Aus dieser Beobachtung ergibt sich, daß die Hemmung der Gasphasereaktion in diesem Falle im Primärschritt liegt, der in einem Dreierstoß erfolgen muß. Gleichzeitig erkennt man, wie schwer es ist, aus der Kinetik in der Gasphase auf die Kinetik in reiner oder verdünnter Flüssigkeit zu schließen.

C. Wagner, Darmstadt: *Reaktionen mit festen Stoffen.*

Die Reaktionskinetik fester Stoffe ist notwendig verbunden mit der Frage nach den Elementarvorgängen, in die eine komplexe Gesamtreaktion zerlegt werden muß, wenn man sie verstehen will. Es werden einige charakteristische Beispiele von Reaktionen mit festen Stoffen besprochen, deren Mechanismus heute gut bekannt ist. — So wird bei der Umsetzung zwischen dem in γ -Eisen gelösten Kohlenstoff und CO_2 die Geschwindigkeit bestimmt durch den Oberflächenprozeß $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}(\text{ads.})$, während die Folgereaktion $\text{O}(\text{ads.}) + \text{C}(\text{gelöst}) \rightarrow \text{CO}$ bei dünnen Blechen rasch verläuft. Bei dickeren Proben kann jedoch die C-Diffusion aus dem Eisen heraus die zeitbestimmende Rolle spielen. Die hierbei notwendige Wanderung von C in Fe verläuft über Gitterlücken des Fe-Gitters. — Die technisch wichtige Chromierung von Eisen durch Erhitzen in Chrompulver oder Umsetzung mit Chromchloriden ist zu zerlegen in die Reaktionen an der Grenzfläche, wo Cr gebildet wird und mit Fe in Kontakt tritt, und den Vorgang der Diffusion von Cr in das kompakte Eisen hinein. Für das letztgenannte Problem der metallischen Diffusion bestehen ganz allgemein verschiedene Möglichkeiten: Der Elementarakt ist die Vertauschung von benachbarten Atomen, oder die Wanderung geht über Zwischengitterplätze oder Gitterfehlstellen vor sich. — Als Beispiel für die Oxydation von Metallen wird die Bildung von CuO auf Cu in Sauerstoffatmosphäre besprochen. Es gilt hier das durch einen Diffusionsvorgang bestimmte, bekannte Zeitgesetz von Tammann (parabolisches Gesetz). Der Wanderungsmechanismus ist vollständig aufgeklärt; es wandern Cu^+ -Ionen und Elektronen aus dem Metall heraus durch die Oxydschicht hindurch über Gitterleerstellen nach der Reaktionszone. — Ähnlich verläuft die Reaktion zwischen den festen Stoffen AgJ und HgJ₂, die dadurch fortschreitet, daß durch die gebildete Zwischenschicht des Reaktionsproduktes Ag_2HgJ_4 hindurch sowohl Ag^+ -Ionen zum HgJ₂ hin als auch Hg^{++} -Ionen zum AgJ wandern. — Bei der Umsetzung $\text{AgCl} + \text{Cu} = \text{CuCl} + \text{Ag}$ bilden sich Silberabscheidungen in Form von Fäden, die das gebildete CuCl durchsetzen und die räumlich getrennten Ausgangsstoffe verbinden. Bei weiterem Reaktionsablauf finden nun durch alle vier Reaktionsteilnehmer hindurch Wanderungsprozesse statt, an denen Cu^+ , Ag^+ -Ionen und Elektronen beteiligt sind. — Wanderungsvorgänge sind weiterhin verantwortlich für die Umsetzungen fester Oxyde, die sog. keramischen Reaktionen, wie $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{BaSiO}_3 + \text{CO}_2$ oder die Spinellbildung. Hier bereitet die Vorstellung Schwierigkeiten, daß u. U. größere Teilchen, z. B. Säurereste, diffundieren müßten. Man wird in solchen Fällen an Oberflächendiffusion statt Diffusion durch das Substanzinnere zu denken haben. — Schließlich wird ein hypothetischer Reaktionsmechanismus mitgeteilt, der die Hydratation von wasserfreiem NaBr zu $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Wasserdampf betrifft. Nach der Topologie des Vorganges, bei dem am festen NaBr-Kristall die Abbaustelle des Anhydrids von der Aufbaustelle des Hydrates weit entfernt sein kann, muß eine Oberflächenwanderung von NaBr-Teilchen (in Form von hydratisierten Ionen) von der Abbau- zur Aufbaustelle angenommen werden. Die Diffusion im Inneren würde hier zu langsam verlaufen.

W. Dirscherl, Bonn: *Die Bedeutung von Isotopenreaktionen für die physiologische Chemie*³⁾.

³⁾ Vgl. a. C. Enders, „Isotope in der biochemischen Forschung“, diese Ztschr. 53, 28 [1940]. Siehe ebenda 51, 622 [1938].

Einzelvorträge zum Hauptthema.

E. Cremer, C. A. Knorr, H. Plieninger, Innsbruck: *Kinetik der Acetylenhydrierung an Palladium.* (Vorgetragen von E. Cremer.)

Die Umsetzung von Acetylen-Wasserstoff-Gemischen, die an Palladiumdraht als Katalysator bei Zimmertemperatur untersucht wurde, zeigt einen komplizierten Verlauf, da unter diesen Bedingungen verschiedene Reaktionen gleichzeitig erfolgen können. Neben der völligen Hydrierung kann auch eine Halbhhydrierung zu Äthylen und eine Polymerisation $n \text{ C}_2\text{H}_2 + m \text{ H}_2 = \text{C}_{2n}\text{H}_{2(n+m)}$ in verschiedener Richtung stattfinden. Der Wasserstoff kann schließlich sowohl aus dem Innern des Pd-Drahtes, in dem er gelöst ist, als auch aus der Gasphase auf die Drahtoberfläche gelangen, auf der sich die Reaktion abspielt. Zur Ermittlung der Reaktion genügt daher nicht eine Messung der Druckänderung im Gasraum allein, wie bei einfachen Gasreaktionen. Als weitere Bestimmungsstücke wurden deshalb die Acetylenkonzentration durch Analyse von Gasproben und der elektrische Widerstand des Pd-Drahtes zur Ermittlung der jeweils im Pd befindlichen Wasserstoffmenge gemessen.

Die drei Untersuchungsmethoden zeigen zum Teil unabhängig voneinander, zum Teil durch Kombination, daß zunächst überwiegend Hydrierung zum Äthylen unter Abreagieren des Wasserstoffs aus dem Gasraum erfolgt. Die Störung durch den Wasserstoff im Innern des Drahtes macht sich nur zu Beginn der Reaktion bemerkbar und kann durch geeignete Versuchsführung ganz vermieden werden. Bei großem H_2 -Überschuß zeigt die Reaktion eine Selbstbeschleunigung. Die Geschwindigkeit steigt mit fortschreitendem Umsatz bis zum fast völligen Verbrauch des Acetylens an und fällt dann wieder ab. Ein scharfer Knickpunkt im Geschwindigkeitsdiagramm zeigt dabei den Verbrauch des Acetylens an. Dieser Kurvenverlauf sowie ein Vergleich der Geschwindigkeiten bei Gemischen von verschiedener Ausgangszusammensetzung beweisen das Vorliegen einer starken Hemmung durch Acetylen, das an der Oberfläche des Drahtes stark adsorbiert wird. Im Gebiet der abfallenden Geschwindigkeit verläuft dann die Hydrierung des weniger stark adsorbierten Äthylens weiter zum Äthan.

Aus der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck bei konstanter Zusammensetzung des Gemisches läßt sich die Stärke der Adsorption des Acetylens an dem für die Reaktion maßgeblichen Teil der Palladiumoberfläche bestimmen. Es zeigt sich, daß die Adsorption nach der Langmuirschen Adsorptionsformel verläuft und daß der Reaktionsablauf exakt beschrieben werden kann, wenn man die Geschwindigkeit proportional der Anzahl der auf die vom Acetylen freigelassene Oberfläche auftretenden H_2 -Moleküle setzt. Die Reaktionshemmung durch C_2H_2 ist damit befriedigend gedeutet: die Reaktion stellt sich als eine in der Oberfläche verlaufende Adsorptionskatalyse dar.

G. V. Schulz u. F. Blaschke, Freiburg i. Br.: *Polymerisationsreaktionen mit explosivem Verlauf.* (Vorgetragen von G. V. Schulz.)

Es ist eine schon alte Beobachtung, daß Polymerisationsreaktionen in Flüssigkeiten gelegentlich zur Explosion neigen können. Trotzdem ist über das eigentliche Wesen dieser vor allem in der Technik unerwünschten Erscheinung noch wenig bekannt. Der äußere Verlauf dieser Explosion, ein praktisch momentanes Durchreagieren des ganzen flüssigen Ansatzes unter großer Wärmeentwicklung, ist insofern ein anderer als der von Gasexplosionen, als bei der Polymerisation kein Gas entsteht, die Flüssigkeit sich vielmehr durch die Polymerisation stark kontrahiert und somit nicht unbedingt ein Grund für ein Zerspringen des Reaktionsgefäßes durch Volumenzunahme gegeben ist. Das augenfälligste äußere Merkmal einer Explosion kann daher fehlen. Wenn es trotzdem bisweilen zu einem Zerspringen des Gefäßes mit recht heftigen Wirkungen kommen kann, so ist daran die starke Steigerung des Dampfdruckes des Monomeren während der explosionsartigen Reaktion verantwortlich zu machen. Wesentlicher als die äußeren Merkmale ist die Kenntnis der Kinetik des Vorganges, aus der sich die Möglichkeit einer Vermeidung der unliebsamen Erscheinung gewinnen läßt, ist vor allem die Frage, handelt es sich um eine Wärmeexplosion oder eine Explosion durch Kettenverzweigung.

Die Polymerisation mit explosivem Verlauf wurde am Metacrylsäuremethylester genauer untersucht, bei dem sie unter dem Einfluß von Benzoylperoxyd oder auch von Sauerstoff zu beobachten ist. Der zeitliche Verlauf der Reaktion zerfällt dabei deutlich in zwei Perioden: Zunächst eine stationäre Vorperiode, die bis zu einem Umsatz von 15–30% geht; darauf beschleunigt sich die Reaktion und führt unter starker Erwärmung, die im kleinen Versuchsgefäß schon 90° betragen kann, innerhalb weniger Minuten zu einem völligen Umsatz. Bei geringen Peroxydzusätzen tritt der Übergang in den nichtstationären Zustand in streng reproduzierbarer Weise erst nach vielen Stunden ein. Zur Aufklärung des Mechanismus der nichtstationären Reaktion wurden neben Umsatz und Polymerisationsgrad des entstehenden Produktes die Temperatur im Innern des Reaktionsraumes und die Viskosität der polymerisierenden Substanz im Reaktionsverlauf nach der Kugelfallmethode ermittelt. Die Annahme, daß die Explosion dadurch

zustande kommt, daß die Viscosität mit wachsendem Umsatz sehr stark ansteigt und dadurch die Wärmeableitung durch Konvektion verhindert wird, erwies sich als unzutreffend; denn die Viscosität im Zeitpunkt des Überganges von der stationären in die nichtstationäre Reaktionsform variierte je nach den Versuchsbedingungen um etwa 5 Zehnerpotenzen. Unter Heranziehung weiterer Beobachtungen ergibt sich eindeutig, daß es sich nicht um eine Wärmeexplosion, sondern um eine solche durch Kettenverzweigung handelt.

Die Aufklärung der Kinetik der stationären Reaktion, die nach den gleichen Methoden, wie bei anderen Polymerisationsreaktionen durchführbar ist, ergab große Ähnlichkeit mit dem Mechanismus der Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Peroxyd. Es bildet sich zuerst in einem vorgelagerten Gleichgewicht eine wahrscheinlich hauptvalenzmäßige Verbindung aus Ester und Peroxyd. In einer zweiten, langsamen Reaktion lagert sich die Zwischenverbindung in das aktive Primärprodukt um, von dem dann die Ketten ausgehen. Der Kettenabbruch erfolgt durch Reaktion zweier wachsender Ketten untereinander. Zum Unterschied von der Reaktion beim Styrol tritt aber außer dem normalen Kettenabbruch noch eine neue „Übertragungsreaktion“ auf, bei der gleichzeitig eine Kette abgebrochen und eine neue angeregt wird. Die Kettenlänge ist daher nicht mehr der Wurzel aus der Peroxydkonzentration umgekehrt proportional wie beim Styrol; die reaktionskinetische Kettenlänge ist größer als die molekulare Kettenlänge, und zwar in dem untersuchten Bereich um 10–100%. Über die Natur der Übertragungsreaktion lassen sich zunächst nur Vermutungen aufstellen. Wahrscheinlich handelt es sich um eine sekundäre Aktivierung durch Übertragung der beim Kettenabbruch freiwerdenden Energie, die fast von der Größenordnung der Bindungsenergie einer C—C-Bindung ist. Ein Freiwerden von Radikalen aus dem Reaktionsprodukt oder dem Peroxyd ist ebenfalls möglich, aber weniger wahrscheinlich als die Energieübertragung.

Der explosive Verlauf der Reaktion bei Anwesenheit von O_2 ist darauf zurückzuführen, daß sich in einer Induktionsperiode unter dem Einfluß des Sauerstoffs zunächst etwas Peroxyd bildet. In ihrem weiteren Verlauf ist die Reaktion daher der durch Peroxyd angeregten sehr ähnlich.

In der *Aussprache* werden von Bodenstein, Clusius, Eucken, Jost und Schumacher die Unterschiede zwischen dem hier beobachteten explosiven Verlauf einer Polymerisationsreaktion und einer wahren Gasexplosion herausgestellt. Die bei Gasreaktion und Polymerisation in Parallele gesetzten Begriffe Kettenreaktion und Kettenverzweigung sind in beiden Fällen in einem verschiedenen Sinne gebraucht. Während man bei einer Gasreaktion unter einer Kette einen Zyklus von zwei einander abwechselnden Schritten versteht, in denen immer ein normales und ein aktives Teilchen gleichzeitig entstehen, besteht bei der Polymerisation die Kette aus der Wiederholung nur eines Schrittes, in dem immer nur ein aktives Teilchen gebildet wird. Während bei der Gasreaktion die Kettenverzweigung zwei aktive Teilchen liefert, entstehen bei der hier beschriebenen „Kettenverzweigung“ (Übertragungsreaktion der wachsenden Ketten) ein aktives und ein inaktives Teilchen. Auch die Reaktionsgeschwindigkeiten sind in beiden Fällen größenordnungsmäßig verschieden.

H. Suess, Hamburg: *Durch Kernprozesse ausgelöste chemische Primärreaktionen.*

Die Anwendung der Ergebnisse der Kernphysik bei reaktionskinetischen Arbeiten verspricht, in Zukunft noch einige Bedeutung für die Reaktionskinetik zu erlangen. Zur Charakterisierung der Beziehungen, die zwischen der Kernphysik und der Reaktionskinetik bestehen, wird von Vortr. die Frage erörtert: Wie verhält sich ein Molekül bei einem Kernprozeß eines seiner Atome?

Es bestehen folgende drei Möglichkeiten: 1. Das Molekül kann durch Compton-Rückstoß zerreißen, wenn die Anregungsenergie die Dissoziationsenergie übersteigt; 2. das Molekül bleibt erhalten, wenn die Dissoziationsenergie nicht erreicht wird; 3. im Fall von innerer Umwandlung der emittierten γ -Quanten kann das Molekül photochemisch zerfallen. Diese Möglichkeiten sollen im folgenden erläutert und durch Beispiele belegt werden.

Die bei einem Kernprozeß auftretende Energie übersteigt zwar stets die Energie einer chemischen Bindung. Trotzdem ist es möglich, daß das Molekül erhalten bleibt, vorausgesetzt natürlich, daß die Kernladung nicht verändert wird und somit das Element das gleiche bleibt. Letzteres ist z. B. beim Einfangen thermischer Neutronen oder beim Übergang eines angeregten Kernes in den Grundzustand der Fall.

Beim Einfangen eines Neutrons wird Energie in Form von γ -Quanten von einigen 10^6 eV abgegeben, deren Compton-Rückstoß dem Kern eine Energie von mehreren 1000 kcal/Mol erteilt, welche in einem bestimmten Verhältnis in Form von kinetischer Energie des Molekülschwerpunktes und in Form von Anregungsenergie des Moleküls erscheint. Diese Anregungsenergie wird in der Regel die Dissoziationsenergie des Moleküls bei weitem überschreiten und damit zu einem Zerreißen der Molekülbindung führen. Dies braucht aber durchaus nicht immer der Fall zu sein. Falls der Kern

an einen sehr leichten Rest, etwa an ein H-Atom wie bei HBr und HJ gebunden ist, kann das Molekül erhalten bleiben, weil dann der Hauptbetrag der Energie als kinetische Energie auftritt.

In Fällen von Kernisomerie, d. h. wenn der Kern einen langlebigen angeregten Zustand besitzt, tritt beim Übergang in den Grundzustand eine verhältnismäßig weiche γ -Strahlung auf, deren Rückstoß meistens nicht zum Zerreißen einer Molekülbindung ausreichen kann. So bleibt das Molekül des Zinkdiäthyls erhalten, wenn in ihm der Zinkkern aus einem angeregten Zustand in den Grundzustand zurückkehrt.

Auch beim HBr reicht die Rückstoßenergie der Strahlung, die bei Desaktivierung des angeregten Bromkerns ausgesandt wird, bei weitem nicht zum Zerreißen der Molekülbindung aus. Wenn trotzdem hier ein Zerfall des Moleküls eintritt, haben wir es offenbar mit einem anderen Zerfallsmechanismus zu tun. Es tritt hier eine „innere Umwandlung“ der γ -Quanten auf, d. h. an Stelle des γ -Quants wird ein Elektron aus der K- oder L-Schale emittiert, und zurück bleibt ein in der inneren Schale ionisiertes, hochangeregtes Teilchen, das beim Übergang in den Grundzustand zerfällt. Diese Reaktion ist also zu bezeichnen als eine durch harte Röntgenstrahlen ausgelöste photochemische Reaktion, die die Quantenausbeute 1 besitzt.

Weiter erhebt sich die Frage, wie sich die bei einem durch Kernprozesse ausgelösten Molekülzerfall entstandenen Atome oder Ionen chemisch verhalten. Beim Zerfall des HBr konnte gezeigt werden, daß die primär geladenen Bronteilchen sehr schnell ihre Ladung an Moleküle abgeben, die eine viel niedrigere Ionisierungsspannung haben, ehe sie chemisch reagieren.

W. Jost u. L. v. Müffling: *Untersuchungen über den thermischen Zerfall höherer Kohlenwasserstoffe.*

Der homogene thermische Zerfall von n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, 2,5-Dimethylhexan, 2,2,4-Trimethylpentan (Isooctan), Cyclohexan, Toluol, Äthylbenzol, n- und iso-Propylbenzol wurde zwischen 500 und 600° bei Drucken von 50–400 mm Hg in einer statischen Versuchsanordnung untersucht. In der Reihe der n-Paraffine bewirkt eine Verlängerung der C-Atom-Kette um ein Glied etwa eine Verdopplung der Zerfallsneigung. Der Zerfall führt, wie sich aus dem Druckanstieg ergibt, zu mehr als zwei Bruchstücken. Eine Analyse der gasförmigen Zerfallsprodukte in einer *Podbielniak*-Kolonne zeigt, daß eine ganze Reihe gesättigter und ungesättigter Verbindungen vorliegt. Schlußfolgerungen über die Reaktionsordnung und die Aktivierungsenergie auf Grund der Druck-Zeitkurven bei verschiedenen Anfangsdrucken und Temperaturen stoßen nicht nur deshalb auf Schwierigkeiten, sondern auch, weil je nach der Temperatur eine Erhöhung des Anfangsdruckes eine Erhöhung oder Verringerung des relativen Druckanstiegs bewirkt. Für diese Erscheinung müssen sekundäre Polymerisationsreaktionen verantwortlich gemacht werden. Zusatz von Dimethylquecksilber bewirkt offenbar durch die bei seinem Zerfall auftretenden Radikale eine Beschleunigung des Druckanstiegs, und zwar läßt sich abschätzen, daß durch ein CH_3 -Radikal etwa 1,5–2 Paraffinmoleküle zersetzt werden.

Beim Übergang von normalen zu verzweigten Paraffinen treten die Sekundärreaktionen noch stärker in Erscheinung; gleichzeitig ändert sich die Zusammensetzung der Zerfallsprodukte in dem Sinne, daß mit zunehmender Verzweigung wachsende Mengen H_2 auftreten und die C_2 -Fraktion fast gänzlich zugunsten von Methan und höheren Fraktionen verschwindet.

Bei Cyclohexan tritt der bekannte S-förmige Verlauf des Druckanstiegs auf. Es existiert eine gewisse Induktionsperiode, deren Wesen noch nicht näher aufgeklärt ist. Durch Zusatz von Dimethylquecksilber wird diese Induktionsperiode des Druckanstiegs aufgehoben. Erhöhung des Anfangsdruckes bewirkt eine Erhöhung des relativen Druckanstiegs.

Bei den Benzolderivaten verursacht eine Verlängerung der Seitenkette um ein Glied ebenfalls wie bei den n-Paraffinen etwa Verdopplung der Zerfallsneigung. Beim Äthylbenzol hat Erhöhung des Anfangsdruckes eine starke Verminderung des relativen Druckanstiegs zur Folge; offenbar verlaufen hier die vermuteten sekundären Polymerisationsreaktionen besonders schnell. Die Analyse der gasförmigen Produkte deutet darauf hin, daß in den Benzolabkömmlingen bestimmte Bindungen bevorzugt gespalten werden.

Gg. R. Schultze u. G. Wassermann, Braunschweig: *Der homogene thermische Zerfall von Methylcyclohexan und Cyclohexan.*

Der homogene thermische Zerfall von Cyclohexan und Methylcyclohexan führt zu anderen Zerfallsprodukten als der Zerfall an Katalysatoren. Während im letzteren Fall meist unter Erhaltung des Ringskeletts nur eine Dehydrierung zu dem entsprechenden aromatischen Körper oder in gewissen Fällen auch eine Isomerisierung zu Cyclopentanderivaten stattfindet, erfolgt in Abwesenheit von Katalysatoren neben Wasserstoffabspaltung auch eine Aufspaltung des Sechsrings. So wurde in statischen Versuchen bei Cyclohexan bei 550° die Entstehung von Butadien und Äthylen, bei Methylcyclohexan die von Butadien, Äthylen und Methan be-

obachtet. Die thermische Beständigkeit des Methylcyclohexans ist geringer als die des Cyclohexans; entsprechend ist auch die Temperaturabhängigkeit des Zerfalls bei Methylcyclohexan geringer als bei Cyclohexan. Eine Isomerisierung des Cyclohexans zu Methylcyclopentan wie an gewissen Katalysatoren ist bei der homogenen thermischen Reaktion nicht zu beobachten. Hieraus ergibt sich mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, daß freie Radikale während der Spaltung nicht auftreten und daß die Reaktion nicht nach einem Kettenmechanismus verläuft. Der Bruttoverlauf der Reaktionen, die an Hand des Druckanstiegs verfolgt werden, ist komplizierterer Natur. Im Gebiet maximalen Druckanstiegs verläuft die Reaktion anscheinend nach 1. Ordnung.

H. Zeise, Berlin-Adlershof: *Das physikalisch-chemische Problem der motorischen Zündung von Gasgemischen. II. Selbstzündung und Klopfen*⁴⁾.

Zur Erklärung der zum Klopfen führenden Selbstzündung von Gasgemischen im Motor wird meist nur die Mitwirkung von Peroxyden und Aldehyden in Betracht gezogen, ebenso wie für die Beiseitigung des Klopfens durch Antiklopfmittel meist nur der Kettenabbruch an Metallteilchen der zersetzten Antiklopfmittel erörtert wird. Es scheint aber sicher zu sein, daß neben diesen genannten Vorgängen noch andere für die Selbstzündung und damit für das Klopfen von Bedeutung sein können. So ist auf Grund von neueren Beobachtungen über den Einfluß von zugesetzten Verbrennungsprodukten und insbesondere von CO₂ auf die Verbrennung im Bereich der „kalten“ Flammen ein Einfluß des Restgases, worunter bei der motorischen Verbrennung die Verbrennungsprodukte verstanden werden, anzunehmen. Durch einen solchen Restgaseinfluß würden sich z. B. die Unterschiede deuten lassen, die sich bei der Bestimmung motorischer Klopfgrenzkurven einmal ohne und einmal mit Spülgas ergeben, da CO₂ in geringer Konzentration einen klopfhemmenden, in höherer Konzentration dagegen einen klopfördernden Einfluß hat. Die Spülgasanwendung kann also durch Herabsetzung der CO₂-Konzentration klopfhemmend wirken, welche Wirkung im gleichen Sinne liegt wie die direkte einer Abkühlung des Motors.

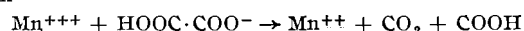
Bezüglich der Druckabhängigkeit des Zündverzuges können sowohl theoretische Überlegungen als auch experimentelle Beobachtungen über die Selbstzündung in Röhren angeführt werden, wonach ein Druckeinfluß auf den Zündverzug nur in einem begrenzten tiefen Temperaturgebiet hinter dem Temperatureinfluß zurücktritt und wonach darüber hinaus keine allgemeine Beziehung zwischen Zündverzug, Temperatur, Druck und Aktivierungsenergie für den ganzen Temperatur- und Druckbereich angebar ist. Vielmehr dürfte sich die anzuwendende Beziehung und damit auch die Aktivierungsenergie der Selbstzündungsreaktion mit dem Reaktionsmechanismus beim Übergang von einem zum andern Temperaturgebiet ändern. Durch solche Überlegungen läßt sich der steile Anstieg der experimentellen Zündverzugs-Temperaturkurven in motorischen oder Autoklavenversuchen unterhalb von 400° verständlich machen.

Neben dem Restgas- und dem Druckeinfluß auf die Selbstzündung muß auch die Möglichkeit einer klopfenden Selbstzündung hinter der Flammenfront in Betracht gezogen werden, wo sich noch CO und O₂ befinden. Über Wandeneinflüsse läßt sich einstweilen noch nicht allzuviel aussagen.

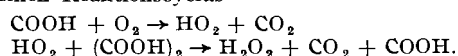
K. v. Baczko u. E. Schröer, Westdivenow: *Die in Gegenwart von Mangan verlaufende Oxydation von Oxalsäurelösungen durch elementaren Sauerstoff*. (Vorgetragen von E. Schröer.)

Die Oxydation von Oxalsäure durch elementaren Sauerstoff zu H₂O₂, die in wäßriger Lösung bei etwa 100° in Gegenwart von MnSO₄ erfolgt, ist eine Kettenreaktion. Ihre wesentlichen Merkmale, die bei Aufstellung eines Reaktionsschemas beachtet werden müssen, sind: Existenz einer kurzen Induktionsperiode, dann praktische Unabhängigkeit vom O₂-Druck; Bildungsgeschwindigkeit des H₂O₂ gleich Zersetzungsgeschwindigkeit der Oxalsäure, letztere der MnSO₄- und Bioxalationenkonzentration direkt proportional; Salzzusätze äußern sich nur, wenn sie einen Einfluß auf die Bioxalationenkonzentration haben. Folgendes Schema trägt allen Beobachtungen Rechnung:

Das Mangansalz ist lediglich erforderlich, um die Reaktionskette einzuleiten, und zwar vermutlich über Mn⁺⁺⁺-Ionen, die in sehr geringer Konzentration entweder durch Disproportionierung des zweiwertigen Mn oder durch Oxydation desselben durch den gasförmigen Sauerstoff entstehen können. Als Startreaktion kann die Reaktion



angenommen werden. Die Kette wird dann wahrscheinlich über die beiden Radikale COOH und HO₂ weitergeführt, und zwar möglicherweise durch einen Reaktionscyclus



⁴⁾ Vgl. diese Ztschr. 54, 69 [1941].

Jedenfalls kommt dem HO₂-Radikal eine entscheidende Rolle in dem Reaktionsmechanismus zu. Der Kettenabbruch ist durch Zusammenstoß zweier HO₂-Radikale unter Bildung von H₂O₂ + O₂ möglich. Einzelheiten des Schemas bleiben noch aufzuklären, so etwa die Hemmbarkeit der Reaktion durch Gifte wie HgCl₂, die einer Reaktion zwischen HgCl und dem Carboxylradikal zuzuschreiben sein müßte.

Vorträge aus verschiedenen Gebieten der physikalischen Chemie.

G. Rienäcker, Göttingen: *Die katalytische Wirksamkeit der Legierungen des Kupfers mit Nickel, Palladium und Platin*.

Unsere Kenntnis über die Wirkungsweise von Mischkatalysatoren ist immer noch sehr unvollkommen, so daß es erforderlich ist, zu ihrer Erweiterung systematische Modellversuche, d. h. Versuche mit möglichst einfachen Reaktionen an möglichst einfachen Systemen anzustellen, um Zusammenhänge zwischen dem Aufbau der Katalysatoren und den katalytischen Eigenschaften festzustellen. Unter diesem Gesichtspunkt wurden Hydrierungs- und Dehydrierungsversuche an drei lückenlosen Mischkristallreihen eines wenig aktiven Metalls mit hochaktiven Metallen durchgeführt, und zwar an Kupfer-Nickel-, Kupfer-Palladium- und Kupfer-Platin-Legierungen. Als möglichst einfache Reaktionen wurden die Hydrierung von Äthylen und die Dehydrierung von Aneisensäure gewählt. Durch die Wahl von zwei Testreaktionen, die verschiedene Reaktionstypen repräsentieren, läßt sich überprüfen, wie weit die an den Mischkristallen erhaltenen Ergebnisse allgemeinerer Art sind und wie weit sie von dem speziellen Substrat abhängen.

Als Hauptergebnis ist festzustellen, daß in keiner der Mischkristallreihen Additivität der Wirkung der Komponenten oder eine Beziehung zwischen katalytischer Wirksamkeit und Gitterkonstante besteht. In jeder Reihe ergeben sich vielmehr zwei Gruppen von Katalysatoren, in denen jeweils eine der beiden Komponenten dominiert. Diese Gruppen bilden jeweils einen Bereich praktisch konstanter katalytischer Wirksamkeit, zwischen denen ein ziemlich scharfer Wirksamkeitssprung liegt, der z. B. im Falle der Äthylenhydrierung bei Cu-Pd 6 Zehnerpotenzen beträgt. Bei Cu-Pt haben sämtliche Legierungen bis herab zu 16% Pt praktisch die gleiche Wirksamkeit wie reines Platin. Die Erscheinung der Wirksamkeitssprünge ist eine allgemeine, d. h. substratunabhängige Eigenschaft der Mischkristalle, während die kritische Zusammensetzung, bei der der Sprung eintritt, substrat- bzw. reaktionsgebunden ist. Bei der Dehydrierung ergab sich der Wirksamkeitsbereich der aktiveren Komponente kleiner als bei der Hydrierung.

Die Substratabhängigkeit der Lage der Wirksamkeitssprünge bietet eine Erklärungsmöglichkeit für die Tatsache, daß Mischkatalysatoren einer ganz bestimmten Zusammensetzung oft ganz spezifisch wirken können, während sie das bei einer anderen Zusammensetzung nicht mehr tun. Man könnte annehmen, daß bei der günstigen Zusammensetzung sich der Katalysator einer Reaktion gegenüber noch im Bereich hoher Wirksamkeit, einer anderen gegenüber dagegen schon im Bereich geringer Wirksamkeit befindet.

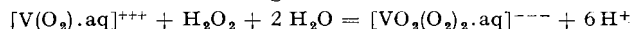
Die Existenz von größeren Konzentrationsbereichen praktisch konstanter Wirksamkeit kann so gedeutet werden, daß für die katalytische Aktivität die Elektronenkonfiguration von ausschlaggebender Bedeutung ist. Hierfür spricht die Beobachtung, daß bei der Cu-Ni-Reihe, in welcher die Lage des Sprunges am wenigsten reaktionsspezifisch ist, dieser Sprung ziemlich genau mit der Farbänderung der Cu-Ni-Legierungen zusammenfällt, welche bei einem Nickelgehalt von etwa 20% ziemlich scharf erfolgt.

Neben der Elektronenkonfiguration ist aber auch der Bindungszustand von Einfluß auf die Aktivität, wie sich bei einer Änderung des Bindungszustandes z. B. beim Übergang eines ungeordneten Mischkristalls in einen geordneten ergibt. So können die Cu-Mischkristalle der Zusammensetzung 3 Cu:1 X (wobei X = Pt, Pd, Au usw. ist), aus einer ungeordneten Phase in eine geordnete, d. h. in die Verbindung Cu₃X, übergehen ohne Änderung des Gittertyps. Der Übergang ist von einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie begleitet, und entsprechend ist der geordnete Zustand der katalytisch aktivere.

Da Kupfer, verglichen mit Nickel, nur wenig aktiv ist, müßte seine Wirkung beim Zusatz zu Nickel auch mit der Wirkung eines Kontakträgers zu vergleichen sein, die auf einer Vermehrung der Anzahl von aktiven Zentren beruht. Eine Betrachtung der Aktivierungsenergie, die für reines Ni sehr klein ist und mit steigendem Cu-Gehalt schnell ansteigt, zeigt, daß tatsächlich wie etwa bei Kieselgurzusatz die Anzahl der aktiven Zentren erhöht wird, daß aber zum Unterschied von Kieselgur die Aktivität der einzelnen Zentren gleichzeitig geringer wird, wobei sich beide Effekte die Waage halten und die schon erwähnte konstante Wirksamkeit der Mischkatalysatoren resultiert. Infolgedessen fällt, wie sich experimentell bestätigt, beim Zusatz von Cu zum Ni in den Ni-Kieselgurkatalysatoren im Gegensatz zu den Cu-freien Ni-Kieselgurkatalysatoren die Aktivität schnell ab.

K. F. Jahr, Berlin: *Peroxyverbindungen des fünfwertigen Vanadiums und ihre Wirkung als aktive Zwischenstoffe bei der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffperoxyds.*

Das Swertige Vanadium kann mit Wasserstoffperoxyd zwei Peroxyverbindungen bilden: Vanadiumpentaoxyd-hydrat löst sich in H_2O_2 unter Bildung der unbeständigen freien, gelbgefärbten Diperoxy-ortho-vanadinsäure $[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2 \cdot \text{aq}] \text{H}_3$, einer mittelstarken Säure; ihr Anion existiert in schwach alkalischen bis schwach sauren wasserstoffperoxydhaltigen Vanadatlösungen. In mineralischen Lösungen bildet sich dagegen das rotbraune Peroxyvanadyl-kation $[\text{V}(\text{O}_2) \cdot \text{aq}]^{+++}$. Die beiden Peroxyverbindungen stehen in Lösung miteinander in einem Gleichgewicht



Beim Zerfall der Diperoxy-ortho-vanadinsäure, die wie der Zerfall aller Peroxyverbindungen des Vanadiums unter Sauerstoffentwicklung erfolgt, wird primär die Ortho-Vanadinsäure frei. Diese kondensiert sich unter dem Einfluß von Wasserstoffionen zur orangefarbenen, freien Pentavanadinsäure als dem Endprodukt des Zerfalls. Intermediär entsteht dabei die unbeständige, braunrote Octovanadinsäure, die einen besonders aktiven Katalysator der Wasserstoffperoxydzersetzung darstellt.

Adelheid Kofler, Innsbruck: *Kontaktmethode zur thermischen Analyse im heizbaren Mikroskop⁵⁾.*

Die Kontaktzone zweier kristallin erstarrter Schmelzen wird während des Erhitzens bei gekreuzten Nicols unter dem Mikroskop zwischen Deckglas und Objektträger beobachtet. Bei Fehlen jedweder Reaktion der beiden Stoffe sieht man einen Streifen innerhalb der Berührungszonen bei der zugehörigen eutektischen Temperatur. Molekülverbindungen sind meist sofort an der von den Komponenten abweichenden kristallinen Struktur zu erkennen. Während des Erhitzens lassen sich nicht nur die beiden Eutektika, sondern auch der Schmelzpunkt der Molekülverbindung neben bzw. hintereinander feststellen. Auch Molekülverbindungen, die nur unterhalb der eutektischen Temperatur beständig sind, daher bei der üblichen thermischen Analyse nicht zum Ausdruck kommen, werden im Kontaktpräparat erkannt. Ebenso lassen sich Mischungslücken der flüssigen Phasen mittels der Kontaktmethode eindeutig feststellen. Besonders wertvoll ist die Methode für das Studium von Isomorphie und Isopolymorphie. Die Zugehörigkeit der Mischkristalle zu den fünf Typen von *Roozeboom* kann in vielen Fällen sofort bestimmt werden. Die Schmelz- und Kristallisationsvorgänge an Kontaktpräparaten werden im Film (z. T. Farbfilm) gezeigt.

R. Klement, Frankfurt a. M.: *Kristallchemische Beziehungen zwischen Silicaten, Phosphaten und Sulfaten⁶⁾.*

F. Fehér u. M. Baudler, Dresden: *Über die Konstitution der Wasserstoffdisulfide.* (Vorgetragen von F. Fehér.)

Es gibt zwei einander gegenüberstehende Theorien über die Konstitution der Polysulfide, deren jede durch die Deutung gewisser Experimente gestützt wird. 1. Formulierung mit koordinativer Bindung: $\text{Na}_2\text{S}_{1+n} = [\text{Na}']_2[\text{S}'' \dots \text{S}_n]$. 2. Formulierung mit Hauptvalenzketten: $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-$. Zur Konstitutionsbestimmung des Wasserstoffdisulfids H_2S_2 wird über das Raman-Spektrum berichtet. Das Sulfid wird aus einem Gemisch von Polysulfiden durch fraktionierte Destillation erhalten. Das sehr klare Raman-Spektrum von H_2S_2 verhält sich nun zu dem von H_2S genau so wie die Spektren von H_2O_2 und H_2O zueinander, insbesondere tritt die Linie deutlich auf, die der $\text{S}-\text{S}$ -Valenzschwingung zugehört. Die Konstitution ist also $\text{H}-\text{S}-\text{S}-\text{H}$. Die Untersuchungen am Trisulfid H_2S_3 sind noch nicht abgeschlossen, deuten aber ebenfalls einen Bau mit Valenzketten an.

In der *Aussprache* wird von Klemm darauf aufmerksam gemacht, daß K_2S_4 nicht paramagnetisch ist, und daß also in dieser Verbindung kein dem O_2^- -Ion der Alkalidioxyside analoges S_2^- -Ion enthalten sein kann. P. Royen weist auf die von *Zintl* in absolut ammoniakalischer Lösung erhaltenen sog. polyanionigen Salze hin, die sicherlich koordinativ zusammengehaltene Anionenkomplexe besitzen und unter denen sich besonders auch Polysulfide befinden.

P. W. Schenk, Königsberg: *Über den Zerfall des Schwefelmonoxyds und die Polyschwefeloxyde⁷⁾.*

O. Schmitz-Dumont, Bonn: *Über eine neuartige Kristallgitter-Isomerie.*

Von einer Referierung dieses Vortrages, der stattgefunden hat, wird auf Bitte des Autors abgesehen, da sich bei der weiteren experimentellen Bearbeitung neue Momente ergeben hätten, welche doch eine andere Erklärungsmöglichkeit als die gegebene wahrscheinlich machten.

⁵⁾ Vgl. dazu L. Kofler, diese Ztschr. **54**, 322 [1941].

⁶⁾ Vgl. Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

⁷⁾ Vgl. diese Ztschr. **54**, 361 [1941].

W. A. Roth, Freiburg i. Br.: *Bildungswärmen von Natriumaluminat und von Kryolith.*

In Hinsicht auf die Bedeutung bei den Prozessen der industriellen Aluminiumgewinnung werden thermochemische Messungen an den beiden Vorgängen: Auflösung von Aluminiumhydroxyd in Natronlauge und Bildung von Kryolith aus NaF und AlF_3 , vorgenommen. — In Anlehnung an die technischen Bedingungen wird die Lösungswärme von Aluminiumhydroxyd in starker Lauge besonders bei erhöhter Temperatur bestimmt, was methodische Schwierigkeiten bietet. Es ergibt sich für die Auflösung von 1 Mol Hydrargillit in 30%iger Natronlauge bei 80° eine Wärmeaufnahme von 5,3 kcal, bei 20° von etwa 4 kcal. Der sich in diesen Zahlen ausdrückende, unerwartet negative Temperaturkoeffizient der Lösungswärme wird auf den Einfluß der mit der Temperatur anwachsenden Hydrolyse des gebildeten Aluminates zurückgeführt. — Die Bildung von festem Kryolith aus den Einzelfluoriden wird in besonderen kleinen Gefäßen durch elektrische Heizung bewirkt. Die Bildungswärme kann noch nicht sicher angegeben werden; sie scheint aber negativ zu sein. Verschiedene Daten der beteiligten Stoffe müssen neu bestimmt werden, da viele Literaturangaben, besonders über AlF_3 , offenbar falsch sind.

In der *Aussprache* wird der Wunsch geäußert, daß auch die Lösungswärmen von definierten festen Aluminaten direkt ermittelt werden möchten, da heute solche definierten Verbindungen präparativ zugänglich sind (*Scholder*).

E. Hertel, Danzig-Langfuhr: *Physikalisch-chemische Eigenschaften des chromophoren Naphthalinkerns.*

Die Einführung mehrerer, sei es gleicher oder verschiedener Substituenten in das Naphthalinmolekül bewirkt charakteristische Änderungen im Absorptionsspektrum, in der elektrischen Ladungsverteilung und in der Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen, wobei sich je nach der Stellung der Substituenten verschiedene typische Fälle unterscheiden lassen. Zum näheren Studium derselben wurden hauptsächlich die antagonistischen Substituenten NH_2 und NO_2 herangezogen. Es wurden das Spektrum der Derivate im Sichtbaren und nahen Ultraviolett, daneben das Dipolmoment und die Reaktionsfähigkeit der Aminogruppe bei der Jodmethylierung gemessen.

Mehrere (gleiche oder verschiedene) Substituenten im gleichen Kern des Naphthalinmoleküls führen zu ähnlichen Veränderungen, wie sie das Benzolmolekül bei analoger Substitution erleidet. Bisubstitution in 1,2- oder in 1,4-Stellung ergibt z. B. Werte für das Dipolmoment, die jeweils für das Benzol- und das Naphthalinderivat gleich sind. Die Spektren der einander entsprechenden Benzol- und Naphthalinderivate stimmen in allen Einzelheiten weitgehend überein; nur sind beim Naphthalin die Spektren auf einen etwas engeren Spektralbereich zusammengedrückt und gleichzeitig etwas nach längeren Wellen verschoben. Bei mehreren Substituenten im gleichen Ring ist also eine benzolähnliche Deformation nur eines Ringes zu beobachten, für die in erster Linie die Ringelektronen des substituierten Kernes verantwortlich sind.

Zwei gleiche Substituenten in verschiedenen Ringen bewirken eine nahezu additive Änderung im Spektrum, d. h. für jede Wellenlänge praktisch nur eine Verdoppelung des Absorptionskoeffizienten. Die beiden Ringe absorbieren also in diesem Falle weitgehend unabhängig voneinander.

Zwei verschiedene Substituenten in verschiedenen Ringen ergeben ein völlig verändertes Absorptionsspektrum, dessen Zustandekommen auf eine Deformation des gesamten Elektronensystems des Naphthalinmoleküls zurückzuführen ist. Bei Einführung einer positivierenden Gruppe in den einen Kern und einer negativierenden in den anderen Kern werden die Absorptionsbanden sehr breit und flach. Bemerkenswert ist dabei, daß das Spektrum dieser Verbindungen gegen die Stellung der Substituenten in den beiden Ringen in weitem Maße unempfindlich ist.

Schließlich wurde noch die Beeinflussung der chromophoren Eigenschaften einer Azogruppe durch Substituenten im gleichen und im andern Kern untersucht, mit dem Ergebnis, daß die Wirkung in beiden Fällen im gleichen Sinne liegt, vom andern Kern her aber schwächer ist als vom gleichen Kern.

K. Clusius, München: *Scheidung von Molekülen gleicher Masse im Trennrohr.*

Die theoretische Behandlung des Thermoeffektes⁸⁾ ergab, daß für die Größe des Trenneffektes nicht nur der Massenunterschied, sondern auch die Verschiedenheit der molekularen Kraftfelder und der Stoßquerschnitte der beiden Gase mitbestimmend sind. Der experimentelle Beweis hierfür ist durch die Versuche des Vortr., die gemeinsam mit H. Kowalski ausgeführt wurden, erbracht worden. Es wurden die massengleichen Gaspaare Propan- CO_2 , sowie He- D_2 untersucht und gefunden, daß auch hier eine Trennung im Trennrohr stattfindet, bei der jeweils das Gas mit dem größeren Stoßquerschnitt, d. h. Propan bzw. D_2 , am unteren, „schweren“

⁸⁾ Vgl. dazu bes. den Aufsatz von Jensen, Seite 405 dieses Heftes.

Ende angereichert wird. Die Trennfaktoren sind besonders beim He-D_2 -Gemisch erstaunlich groß. Der Trenneffekt durchläuft mit steigender Heizdrahttemperatur ein Maximum, dessen Lage bei 3 Trennröhren von 25, 17 und 13 mm Dmr. bestimmt wurde. Verschiedene Erklärungsmöglichkeiten für das Zustandekommen dieses Maximums scheiden aus, wie etwa das Auftreten turbulenter Strömung bei großen Temperaturdifferenzen im Trennröhr oder eine starke Temperaturabhängigkeit des Kraftgesetzes der Moleküle. Zur Erklärung muß angenommen werden, daß die durch Diffusion und Umlaufströmung in der Längsrichtung des Rohres bewirkte Durchmischung beim Übergang zu hohen Temperaturen mehr ins Gewicht fällt als die erhöhte Thermodiffusion, so daß insgesamt ein Absinken des Trennfaktors bei hohen Temperaturen beobachtet wird. Bei der Trennung größerer Substanzmengen in technischem Maßstab ist die energetisch optimale Heiztemperatur von Bedeutung. Sie liegt, da die Strahlungsverluste mit steigender Temperatur stark anwachsen, überraschend tief, etwa bei 200–400°. Im zweiten Teil des Vortrags wird über Versuche mit H_2 -HD-Mischungen sowie mit CO_2 zur Anreicherung von ^{18}O und ^{13}C und schließlich über die erfolgte Reindarstellung von ^{86}Kr berichtet. Diese Versuche wurden gemeinsam mit G. Dickel durchgeführt. Bei den H_2 -HD-Gemischen stellt sich das Gleichgewicht $\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}$ ständig am Draht neu ein, so daß an der schweren Seite reines Deuterium abgeschieden wird. Mit einem Rohr von insgesamt 84 m Länge wurde im Laufe von 3 Monaten CO_2 gewonnen, das 2% ^{18}O und 6% ^{13}C enthielt. Überraschenderweise zeigte es sich, daß bei diesen Versuchen Spuren von Wasserdampf stören und sich wider Erwarten am schweren Ende anreichern. Diese Erscheinung kann nur erklärt werden, wenn man die Bildung von H_2CO_3 -Molekülen annimmt, deren Existenz schon von Eucken zur Erklärung der durch H_2O stark katalysierten Übertragung von Translations- in innere Schwingungsenergie bei CO_2 vermutet wurde. Der Nachweis einer Zwischenverbindung mittels des Trennröhres ist hier erstmalig gelungen.

Die Ergebnisse der Versuche mit Krypton⁹⁾ wurden besonders eindrucksvoll veranschaulicht durch 4 massenspektroskopische Aufnahmen, die von R. Herzog und A. Bönsch ausgeführt worden waren. Die erste Aufnahme zeigte die 6 Linien des natürlichen Kr. Die zweite Aufnahme wurde mit einem Gas gemacht, das dem unteren Ende eines 27 m langen Trennröhres entnommen wurde. Sie zeigte nur mehr die Linien der Isotope mit der Masse 84 und 86 in einem Intensitätsverhältnis, das einem Gehalt an 22% ^{84}Kr und 78% ^{86}Kr entsprach. Dieses Gas wurde einer nochmaligen Trennung unterworfen. Das dritte Massenspektrogramm der jetzt am unteren Ende des Rohres erhaltenen Probe zeigte nur mehr die Linie des ^{86}Kr . Von dieser Probe, die aus reinem ^{86}Kr bestand, wurde $1/2$ l gewonnen. Die Aufnahme des Gases der leichten Seite zeigte neben der Linie 84 die Linie des ^{86}Kr nur mehr schwach angedeutet, so daß auch hier das fast reine Isotop erhalten wurde.

Aussprache: Weitz fragt nach der Möglichkeit des Nachweises einer Zwischenverbindung N_2O_2 in NO, Roth, Freiburg, nach der von H_2Cl_2 im Gemisch von HCl und Cl_2 . — Vortr. bejaht diese Möglichkeiten. — Klemenc, Wien, fragt, ob die Schwierigkeiten, die sich beim Trocknen von CO_2 ergeben, durch die Existenz der Zwischenverbindung mitbedingt sind. — Vortr.: Die Verbindung ist außerordentlich locker, und das Gleichgewicht stellt sich wohl so rasch ein, daß die Zwischenverbindung keinen wesentlichen Einfluß auf den Vorgang beim Trocknen besitzen kann.

K. Clusius, W. Köllisch und L. Waldmann, München: *Isotopentrennung und Verbrennungsmechanismus in aufsteigenden H_2 - D_2 -Flammen.* (Vorgetragen von L. Waldmann.)

Füllt man ein senkrecht stehendes abgeschlossenes Rohr mit einem Sauerstoff-Wasserstoff-Gemisch, dann kann man beim Zünden durch Funken am unteren Ende bereits bei einem Wasserstoffgehalt von 4% das Aufsteigen einer Flamme beobachten. Beim Zünden am oberen Ende breitet sich eine Flamme erst bei etwa 9% Wasserstoffgehalt aus. Diese Erscheinung, die bereits 1914 von Coward und Brinslay beobachtet wurde, ist aus folgenden Grunde sehr merkwürdig: Bei 4,3% Wasserstoffgehalt beispielsweise verbrennt in der aufsteigenden Flamme keineswegs der ganze Wasserstoff, sondern nur etwa der zehnte Teil. Die Temperaturerhöhung, die bei dieser Verbrennung auftritt, beträgt nur 50°, wie sich aus den bekannten calorischen Daten berechnen läßt. Bei einer so niederen Temperatur kann jedoch sicher noch keine normale Verbrennung stattfinden. Von Hartek ist nun folgende Erklärung für diese Erscheinung gegeben worden: Man muß sich vorstellen, daß die Flamme das Rohr nicht homogen durchstreicht, sondern nur gewisse Teilgebiete, sog. Flammenfäden durchläuft. Die hohe Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes bewirkt, daß dieser beim Verbrennen von allen Seiten in die Flammenfäden strömt, so daß lokal eine genügend hohe Temperatur erreicht wird. Daß beim Zünden von oben die Verbrennung erst bei höherem Wasserstoffgehalt einsetzt, erklärt sich zwanglos durch den Portfall der Konvektion, die das Fortschreiten der Flammenfäden begünstigt.

⁹⁾ Vgl. dazu „Trennmöglichkeit von Mehrstoffsyste men äußerst ähnlicher Komponenten“, diese Ztschr. 54, 42 [1941].

Die Prüfung und Bestätigung dieser Hypothese gelang Clusius und Gutschmidt schon vor einigen Jahren durch den Vergleich der Zündgrenzen von leichtem und schwerem Wasserstoff. Für das langsamere diffundierende Deuterium ergab sich, wie zu erwarten, eine höhere Zündgrenze. Die Konzentrationen an der Zündgrenze waren in sehr guter Näherung verkehrt proportional den Diffusionskonstanten der beiden Wasserstoffarten, wie das nach der Hartek-schen Hypothese zu erwarten war.

Vortr. berichtet nun eingehender über die Versuche mit H_2 - D_2 -Gemischen, die in den letzten Jahren im Münchner Institut ausgeführt worden waren. Es wurde dabei, wie erwartet wurde, festgestellt, daß in den Gemischen das schneller diffundierende H_2 bevorzugt verbrennt und im Restgas das langsamere D_2 angereichert wird. Zur Bestimmung des Umsatzes wurde der Rohrinhalt mit flüssigem Stickstoff gekühlt und das niedergeschlagene Verbrennungswasser gewogen. Zur Bestimmung der Entmischung wurden der Sauerstoff und das Verbrennungswasser mit flüssigem Wasserstoff ausgefroren und die Zusammensetzung des restlichen Wasserstoffs mit der Gaswaage bestimmt. Die Zusammensetzung des Verbrennungswassers konnte im Mikropyknometer ermittelt werden. Die experimentellen Befunde zeigen, daß die Trennfaktoren von der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches abhängen. An der Zündgrenze, wo nur ein sehr geringer Teil des Wasserstoffs verbrennt, ist im Restgas die Entmischung nicht nachweisbar, das wenige gebildete Wasser ist jedoch bedeutend ärmer an D_2 . Bei zunehmender Ausgangskonzentration an Wasserstoff tritt in steigendem Maße eine Anreicherung des D_2 im Restgas auf. Bei 9% Wasserstoffgehalt des Ausgangsgases ist die Verbrennung fast vollkommen. In dem wenigen Restgas ist dann der D-Gehalt um den Faktor 2,2 angestiegen. Aus diesen experimentell gefundenen Trennwerten sowie aus Diffusions- und Wärmeleitfähigkeitseigenschaften der beteiligten Gase läßt sich nun das tatsächliche Flammenvolumen und weiter der direkt als ursprüngliches Gasgemisch verbrannte Anteil des Wasserstoffs berechnen sowie der indirekt verbrannte Anteil, der durch Diffusion in die Flammenzone gelangt war. In einer Abbildung wird gezeigt, wie der bei gegebenen Ausgangskonzentrationen verbrannte Bruchteil des vorhandenen Wasserstoffs sich auf diese beiden Anteile verteilt.

Eine allgemeine Verwendung aufsteigender Flammen zur Isotopentrennung erscheint wegen des schlechten Wirkungsgrades aussichtslos. Die genannten Untersuchungen haben jedoch zu einem quantitativen Verständnis des Mechanismus der aufsteigenden Flammen geführt und waren auch mittelbar der Anlaß für die erfolgreichen Versuche zur Isotopentrennung mittels Thermodiffusion.

J. Stauff, Frankfurt a. M.: *Übergänge zwischen homogenen und heterogenen Systemen.*

Kolloidale Systeme, wie etwa das Gleichgewicht zwischen molekular- und kolloidzerteilter Substanz in einer wäßrigen Seifenlösung, können thermodynamisch weder als homogene noch als heterogene Systeme behandelt werden. Man kann solche Systeme näherungsweise als Zweiphasensysteme mit sehr großer Grenzfläche auffassen, oder den umgekehrten Weg einschlagen und die Bildung einer zweiten Phase als eine Aggregationsreaktion zwischen einer sehr großen Anzahl von Molekülen betrachten, was besonders bei im ungelösten Gleichgewicht befindlichen Kolloiden zweckmäßiger ist. Man kann dann das MWG anwenden. Die Bildung des Zweiphasensystems stellt dann einen Grenzfall dar, bei dem die Aggregationszahl unendlich ist. Man kann nach dem MWG die Abhängigkeit des Anteils der aggregierten Substanz von der Gesamtkonzentration für das homogene und das heterogene System berechnen, und erhält jeweils charakteristische Kurven. Der Vergleich dieser berechneten Kurven mit den experimentellen Befunden ermöglicht eine Entscheidung darüber, welcher Fall vorliegt.

Vortr. hat nun erstmalig die Messung von Gleichgewichten zwischen kolloidalen Aggregaten und ihren Einzelmolekülen in Lösungen von Paraffinkettensalzen (Seifen) ausgeführt. Es wurde eine Farbindicatormethode angewandt, die darauf beruhte, daß gewisse Farbstoffe, Säure-Basen-Indikatoren, von den kolloidalen Aggregaten in einem bestimmten Verhältnis und unter charakteristischer Änderung ihrer Farbe absorbiert werden. Es konnte so durch Messung der Extinktion im Spektralphotometer die Aggregatkonzentration ermittelt werden. Der Aggregationsgrad konnte dann nach einer Näherungsmethode errechnet werden.

Der aus den Messungen errechnete Aggregationsgrad zeigte bei Salzen mit einer Paraffinkette von 8, 10 und 12 C-Atomen eine Abhängigkeit von der Konzentration, die einem homogenen Gleichgewicht entsprach. Bei einem Salz mit 16 C-Atomen ist jedoch ein Unterschied vom heterogenen Fall nicht mehr festzustellen. Je mehr Einzelteilchen ein Aggregat enthält, um so weitgehender ist die Annäherung an den heterogenen Grenzfall. Die Frage, wie solche kolloidalen Systeme zu behandeln sind, ist eine Frage der Meßgenauigkeit. Bei großer Meßgenauigkeit können nur solche Systeme als heterogen behandelt werden, deren Aggregate aus einer großen Anzahl von Einzelteilchen, etwa mehr als 10^3 , bestehen.

Aussprache: Fischbeck, Heidelberg, äußert Zweifel an der Richtigkeit des Grenzüberganges bei der Ableitung des MWG für den heterogenen Fall als Grenzfall des homogenen. — Vortr.: Der

Grenzübergang führt nur dann zu bestimmten Ausdrücken, wenn man die Aggregationsreaktion sich aus Teilschritten zusammengesetzt denkt und das homogene MWG für einen einzelnen Teilschritt ansetzt, denn das gebräuchliche heterogene MWG beschreibt nicht die Zusammenlagerung einer großen Anzahl von Molekülen, sondern nur den Übergang eines Moleküls in die zweite Phase.

N. G. Schmahl, Marburg a. d. L.:

1. Die Beziehungen zwischen Sauerstoffdruck, Temperatur und Zusammensetzung im System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—Fe}_3\text{O}_4$.

Die Gleichgewichtsverhältnisse im System der Eisenoxyde zwischen Fe_2O_3 und Fe_3O_4 sind der gewöhnlichen thermischen Analyse nicht zugänglich. Man kann aber statt der für diese Methode charakteristischen „Vertikalschnitte“ auch „Horizontalschnitte“ durch das Zustandsdiagramm erhalten, wenn man nach der Methode des isothermen Abbaues arbeitet. Es wird über umfangreiches Versuchsmaterial dieser Art berichtet, das hauptsächlich im Temperaturgebiet 1300—1400° gesammelt wurde, wo der Sauerstoffdruck über den Eisenoxyden bereits direkt meßbare Werte besitzt. Der typische Kurvenzug des Sauerstoffabbaues (Sauerstoffdruck gegen Zusammensetzung aufgetragen) besteht aus 3 aneinander anschließenden Teilen, den abfallenden Anfangs- und Endteilen und dem horizontalen Mittelstück. Erstere schließen sich an die reinen Oxyde Fe_2O_3 und Fe_3O_4 an und entsprechen deren Mischkristallgebieten. Der horizontale Teil mit konstantem Sauerstoffdruck gehört zum Zweiphasengebiet $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Die Meßwerte gestatten eine recht genaue Festlegung des Zustandsbildes im untersuchten Temperaturbereich und durch Extrapolation weiterhin auch für höhere Temperaturen. So ergibt sich z. B. die Lage der eutektischen Geraden zwischen den gesättigten Mischkristallen Fe_2O_3 und Fe_3O_4 zu 1510°.

2. Das Verhalten von Eisenoxyd gegen einige beigemischte Fremdoxyde bei Temperaturen um 1300°.

Wenn man dem Oxyd Fe_2O_3 andere Oxyde beimischt, so wird im allgemeinen die im vorigen Vortrag beschriebene Kurve des isothermen Sauerstoffabbaues modifiziert. Aus der Veränderung des Kurvenverlaufes lassen sich Aussagen über die Art und Größe der Wechselwirkung zwischen Fe_2O_3 und Fremdoxyd (Adsorption, Mischkristallbildung, Verbindungsbildung) entnehmen. — Der Einfluß von BeO , Al_2O_3 , SiO_2 erweist sich als gering; bei BeO ist er am kleinsten, bei Al_2O_3 bilden sich teilweise Mischkristalle und bei SiO_2 vermutlich lockere Adsorptionsverbindungen. Ferrisilicate existieren bei diesen Temperaturen nicht. — Bei Zusatz von Cr_2O_3 können je nach der Zusammensetzung sowohl Druckerniedrigungen (Bildung von Mischkristallen) als auch Druckerhöhungen (Bildung der Verbindung $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) auftreten. Eben solche Effekte werden mit TiO_2 beobachtet, wo die Bildung von Ferrititanaten anzunehmen ist. — Mn_2O_3 ist weniger stabil als Fe_2O_3 ; es stellt daher in Gemischen der beiden Oxyde die druckbestimmende Grundsubstanz, Fe_2O_3 aber das Fremdoxyd dar.

In der *Aussprache* wird bei der Frage nach der praktischen Verwendung der Ergebnisse solcher Messungen die Ansicht geäußert, daß ihre Bedeutung neben der Anwendung auf Hochofenreaktionen und Probleme der Zement- und keramischen Industrien besonders auf dem Gebiet der Katalysatorfragen liegt.

H. Hartmann, Frankfurt a. M.: Zur Thermodynamik polar-unpolarer Lösungen.

In einer Lösung eines polaren Stoffes in einem unpolaren Lösungsmittel sind zwei Arten von Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekülen möglich: erstens eine Bildung von stöchiometrisch definierten Assoziaten, und zweitens eine allgemeine Wechselwirkung sämtlicher Moleküle untereinander, die nicht bis zur Ausbildung von Assoziaten geht und zur Bildung eines Dipolschwarmes, einer Dipolwolke, führt. Wie experimentelle Daten zeigen, zerfallen diese Lösungen tatsächlich in zwei Gruppen, die diesen Wechselwirkungstypen zugeordnet werden können.

Während die Theorie der Assoziatbildung unter Zugrundelegung des Massenwirkungsgesetzes verhältnismäßig einfach entwickelt werden konnte, fehlt bisher eine quantitative Fassung der Dipolschwarmbildungsvorstellung. Vortr. hat es unternommen, ähnlich wie *Debye* und *Hückel* bei starken Elektrolyten, die Verhältnisse bei Dipolschwarmbildung quantitativ zu berechnen. Die Berechnungen wurden unter Benützung statistisch-mechanischer Gesetzmäßigkeiten durchgeführt und insbesondere die mittlere potentielle Energie eines Dipolmoleküls gegenüber den anderen Dipolmolekülen der gleichen Lösung berechnet und schließlich ein Ausdruck für die Aktivitätskoeffizienten der untersuchten Lösungen gewonnen. Ein Vergleich mit den experimentellen Daten über Gefrierpunktniedrigung zeigt, daß die von der Theorie geforderte Abhängigkeit der Gefrierpunktniedrigung von der Konzentration tatsächlich vorliegt. Auch der in diese Beziehung eingehende Proportionalitätsfaktor wird von der Theorie größenordnungsmäßig richtig wiedergegeben. Es ist damit gezeigt worden, daß die Dipolschwarmbildungsvorstellung nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ das Verhalten gewisser polar-unpolarer Lösungen wenigstens hinsichtlich ihrer thermodynamischen Eigenschaften richtig zu beschreiben gestattet.

Aussprache: Lange, Erlangen, weist darauf hin, daß besonders bei Nichtelektrolyten von den homöopolaren Kräften nicht abgesehen werden darf. Es müßten Solvatationswärme, Lückenbildungsenergie, Anhaftwärme und ähnliche Größen mit in Rechnung gesetzt werden. Ebert, Wien, erwähnt Beziehungen zur *Debye*-Theorie.

P. Wulff u. H. Hartmann, Frankfurt a. M.: Wasserstoffbrücke und elektrolitische Leitung. (Vorgetr. von P. Wulff.)

Zur Deutung der hohen Beweglichkeit der Wasserstoff- und Hydroxylionen nimmt man im allgemeinen an, daß die nicht-hydratisierten Protonen von Wassermolekül zu Wassermolekül übergehen. Diese Annahme geht im wesentlichen auf die Vorstellung von *Grotthuss* zurück, weicht jedoch von ihr insofern ab, als man sich heute nicht vorstellt, daß die Ablösung des Protons vom Hydroxoniumion unmittelbar vom elektrischen Feld bewirkt wird, sondern, daß von einer großen Zahl spontan stattfindender Übergänge ein von der Feldstärke abhängender Bruchteil beim Stromdurchgang zur Verschiebung der Wasserstoffionen in der Stromrichtung in Anspruch genommen wird. *E. Hückel* hat nun im Jahre 1928 dieses Problem quantitativ behandelt. Für seine Berechnungen war eine exakte Vorstellung darüber notwendig, wie die nach allen Richtungen des Raumes stattfindenden Protonenübergänge durch das Anlegen des Feldes zu einem makroskopischen, gerichteten Protonenstrom führen können. Nach *Hückel* geschieht das in der Weise, daß beim Anlegen des Feldes die Hydroxoniumionen als polare Gebilde eine Ausrichtung erfahren, die zur Folge hat, daß die vom äußeren Felde unabhängigen Protonenübergänge in einer Richtung bevorzugt verlaufen und so einen makroskopischen Protonenstrom liefern. Diese *Hückelschen* Vorstellungen und die sich aus ihnen ergebenden Formeln ließen sich bisher experimentell nicht prüfen. Ein Grund, diese Vorstellungen zu verlassen, war nicht gegeben, solange man sich die Moleküle des Wassers im wesentlichen frei drehbar denken konnte. Wir wissen jedoch heute, daß die molekulare Struktur des Wassers wohl mehr einem Netzwerk von Molekülen gleicht, die durch Wasserstoffbindungen verkettet sind.

Die *Hückelsche* Theorie sollte vorerst durch Leitfähigkeitsmessungen in Wasser-Dioxan-Gemischen mit HCl als Elektrolyten geprüft werden. In den Gemischen ist eine Variation von Dielektrizitätskonstante und Viskosität, also von Größen, die in den *Hückelschen* Gleichungen enthalten sind, möglich. Durch Annahmen, die den veränderten Bedingungen im Mischsystem gerecht werden, wurde der *Hückelsche* Ausdruck ein wenig modifiziert. Gemessen wurden Dichte, Viskosität und Leitfähigkeiten bei Dioxangehalten von 0—50 Gew.-% und Temperaturen von 20—60°. Die Äquivalent leitfähigkeiten in den einzelnen Dioxan-Wasser-Gemischen ließen sich beim Auftragen gegen \sqrt{c} linear auf λ_0 extrapolieren. Die linear durchführbare Extrapolation zeigte, daß sich HCl in allen Dioxanmischungen praktisch wie ein idealstarker Elektrolyt verhält. Der Vergleich der Meßergebnisse mit den theoretisch berechneten Beweglichkeiten des Wasserstoffions in den Mischsystemen zeigt, daß auf diesem Wege eine endgültige Entscheidung über die Richtigkeit der *Hückelschen* Vorstellungen auf keinen Fall, auch nicht durch anschließende Überführungsmessungen, erreicht werden kann.

Ein zweiter Weg zur Prüfung der *Hückelschen* Theorie geht von der Überlegung aus, daß, wenn die *Hückelsche* Theorie gelten soll, Wasserstoffionen bei der Diffusion sich wesentlich anders verhalten müßten als andere Ionen. Vortr. zeigt, daß die Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions im Konzentrationsfeld nach dem *Hückelschen* Mechanismus zu Werten führt, die mit der experimentellen Erfahrung nicht übereinstimmen.

Ein weiterer neuer Gesichtspunkt für den Protonenleitfähigkeitsmechanismus ergab sich aus den Untersuchungen der Leitfähigkeitsverhältnisse in Gemischen von unpolaren Lösungsmitteln mit hydroxylhaltigen Verbindungen. Untersuchungen wurden ausgeführt an den Systemen: Isoamylalkohol in Paraffinöl und in Toluol, Äthylalkohol in Benzin und Benzol, Propylalkohol in Toluol und Benzol und schließlich Phenol in Benzol. Der Wassergehalt der Systeme wurde berücksichtigt. Es ergab sich u. a., daß dort, wo Assoziation der Alkoholmoleküle zu längeren Assoziationsketten vorlag, negative Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit auftraten. Diese und andere beobachtete Erscheinungen erweisen eine grundlegende Bedeutung der durch Wasserstoffbrückenbindung hervorgerufenen Assoziation für die elektrolitische Leitung.

Nach dem Gesagten müssen die Reibungswiderstände bei Diffusion und Stromleitung dieselben sein, es darf kein Ausrichtungsmechanismus für die Richtungs Auswahl der Übergänge verantwortlich gemacht werden. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn man sich folgendes Bild vom Zustandekommen der Stromleitung macht: Durch Vermittlung der großen Assoziate findet Protonenaustausch über größere Entfernungen statt, zwischen den Assoziaten aber *Stokesche* Wanderung. Die großen Assoziate stehen mit kleineren und mit Hydroxoniumionen im Gleichgewicht. Sobald die kleinen geladenen Teilchen durch ein Diffusionsgefälle oder im elektrischen Feld nach dem *Stokeschen* Mechanismus zu wandern beginnen, wird dieses Gleichgewicht gestört. Infolgedessen findet eine bevorzugte Abgabe von Protonen seitens der Assoziate immer dort statt, wo eine Protonenverarmung vorliegt. Dasselbe gilt für die

Protonenaufnahme. Dieses Bild vermag folgende experimentellen Tatsachen zu deuten: 1. Die große Wanderungsgeschwindigkeit der Wasserstoffionen überhaupt. 2. Die große Wanderungsgeschwindigkeit der Hydroxylionen als eine Art Defektleitung, die letzten Endes durch Wasserstoffionen bewirkt wird. 3. Den Unterschied der Wanderungsgeschwindigkeit von Wasserstoffionen und Hydroxylionen. 4. Den kleinen Temperaturkoeffizienten der elektrolytischen Leitung von Säuren und Basen. 5. Die anormale Druckabhängigkeit dieser Leitung.

Abschließend weist Vortr. auf die Fülle von Aufgaben hin, die sich bei der genaueren und quantitativen Erforschung der durch dieses Bild vorgezeichneten Verhältnisse ergeben und erwähnt die neuen Möglichkeiten der Betrachtung der Stromleitung unter physiologisch-chemischen Bedingungen.

E. Lange, Erlangen: *Meteorologisch interessierende Volta-potentiale an H_2O -Phasen.*

Aus Anlaß verschiedener meteorologischer Interessen, insbesondere im Zusammenhang mit der Frage nach dem Ursprung der elektrischen Ladungstrennung bei der Gewitterelektrizität, entstand die auch elektrochemisch sowie kristallographisch interessante Frage nach den an verschiedenen Oberflächen von H_2O -Phasen auftretenden Voltapotentiale.

(Die Ergebnisse erstrecken sich auf die Systeme: Eis—Eis, Eis—Reif und Eis—Wasser.

G. Untermann, Frankfurt a. M.: *Elektrodialyse in einer zweiräumigen Zelle.*

Eine mit verdünnter Säure (oder Lauge) gefüllte elektrolytische Zelle wird durch ein Diaphragma in Kathoden- und Anodenraum geteilt. Bei Gleichstromfluß stellt sich ein stationärer Zustand ein mit verminderter Säurekonzentration im Kathodenraum. Für diesen stationären Zustand läßt sich der Potentialverlauf und der Konzentrationsabfall im Diaphragma berechnen. Dieser Abfall der Konzentration ist linear. Die Stromdichte i/q ist direkt proportional der Konzentrationsdifferenz zwischen Anoden- und Kathodenraum $c_A - c_K$ und umgekehrt proportional der Schichtdicke d des Diaphragmas. — Da die Stromleitung in der freien Flüssigkeit der Elektrodenräume einfach dem Ohmschen Gesetz folgt, läßt sich nun die gesamte Klemmspannung der Zelle aus den einzelnen Spannungsabfällen zusammensetzen, und man gewinnt eine Formel, die die Güte der Dialysenwirkung beschreibt und angibt, wie die Konzentration im Kathodenraum von Temperatur, Spannung und Diaphragmadaten abhängt. Diese Konzentration wird beim Dialysevorgang um so kleiner, je größer die angelegte Spannung und die Diaphragmendicke (umgekehrte Proportionalität) und je kleiner der Elektrodenabstand ist (direkte Proportionalität). — Messungen an Dialyseversuchen mit verd. Schwefelsäure und Kalilauge und Papierdiaphragma bestätigen die Rechenergebnisse. Als praktische Folgerungen ergeben sich: 1. Elektrodialyse soll möglichst mit hoher Klemmspannung und bei niedriger Temperatur durchgeführt werden. Sie ist aber nur bei Lösungen mit relativ geringer Anfangskonzentration wirtschaftlich, da hohe Konzentrationen mit hoher Stromdichte und unerwünschter Wärmeentwicklung verbunden sind. 2. Die Konzentrationsverschiebung (Reinigung) kann bei vorgegebener Zellenspannung um so weiter getrieben werden, je dicker das Diaphragma im Verhältnis zum Elektrodenabstand gewählt wird und je kleiner der freie Querschnittsanteil des Diaphragmas ist.

Hellm. Fischer u. J. Goesch, Berlin-Siemensstadt: *Zusammenhänge zwischen Metallüberspannung und Wirksamkeit organischer Zusätze bei der elektrolytischen Metallabscheidung.* (Vorgetragen von H. Fischer.)

Volmer und Erdely-Gruiz haben die Vorstellung entwickelt, daß organische Moleküle an aktiven Zentren der Kathodenoberfläche bevorzugt adsorbiert werden und diese infolgedessen blockieren, wodurch Metallkationen gezwungen werden, sich vorwiegend an Kristallflächen abzuscheiden und es gleichzeitig zur spontanen Bildung zahlreicher neuer Kristallkeime kommt. Zugleich tritt eine starke Polarisation im Abscheidungspotential auf. Es wurde untersucht, wie dieser Vorgang mit der Molekülgröße zusammenhängt, wobei sich für die Kupferabscheidung aus Sulfat ergab, daß Aminosulfate mit Zunahme der Molekülgröße auf das Abscheidungspotential entsprechend erhöhend wirken. Besonders groß ist der Unterschied zwischen dreifach und vielfach substituiertem Ammonium. Weiterhin wird das Verhalten des Potentials in der Potentialzeitkurve untersucht, wobei sich je nach dem verwendeten Amin ein verschiedenartiges Verhalten ergibt.

Metallographische Untersuchungen zeigten, daß der Zusatz des Amins die Zahl der Kristallite je Oberflächeneinheit deutlich beeinflusst, und zwar im Sinne der Entstehung neuer Kristallkeime. Es besteht eine Parallelität zwischen den Werten der Potentialzeitkurve und dem Gefügebild.

A. Knappwost, Karlsruhe: *Die Bestimmung kleinster Mengen ferromagnetischer Metalle, Oxyde usw. durch magnetische Messungen¹⁰⁾.*

¹⁰⁾ Vgl. Z. physik. Chem. **188**, 246 [1941].

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

Franz Hernler-Innsbruck †

Gaufachgruppenwarter Chemie Gau Tirol

Prof. Dr. Franz Hernler wurde am 10. Februar 1897 in Gmunden geboren, besuchte dort die Volksschule und das Realgymnasium. Seit Oktober 1915 machte er den Weltkrieg am russischen, italienischen und französischen Kriegsschauplatz mit, erhielt eine Reihe von Kriegsauszeichnungen und wurde im August 1917 zum Leutnant d. R. ernannt. Im Frühjahr 1918 begann er auf Studienurlaub seine Chemiestudien an der Universität Innsbruck, promovierte 1923 und wurde nach einjähriger Tätigkeit als Demonstrator Assistent am chemischen Institut. 1929 habilitierte er sich für organische Chemie und wurde 1939 während seiner Felddienstleistung zum außerplanmäßigen Professor ernannt. Nach dem Umbruch stellte er mehr noch als zuvor seine Arbeitskraft der NSDAP zur Verfügung und arbeitete im NS-Dozentenbund Innsbruck, besonders aber als Gaufachgruppenwarter im NSBDT, Gau Tirol-Vorarlberg, tatkräftig mit. Seine theoretischen Kenntnisse, ganz besonders aber seine großen praktischen Erfahrungen machten ihn bei seinen Schülern überaus beliebt. Als Mikroanalytiker hatte er sich schon einen guten Namen gemacht. Von seiner Tätigkeit als Forscher und Wissenschaftler zeugen etwa 25 Arbeiten.

Im jetzigen Freiheitskampf tat er wiederum vom 1. Tag an seine Pflicht als Soldat, machte den Polenfeldzug mit, stand dann am Westwall, kam aber vor dem Einsatz zur Ausbildung und anschließend daran als Ausbilder nach Kufstein und Graz. Hier setzte er alles daran, wieder an die Front zu kommen. Nach kurzer Tätigkeit als Oberleutnant gelang es ihm, als Hauptmann und Komp.-Führer an den Kanal zu kommen. Im März 1941 ging seine Truppe nach dem Osten und drang nach schweren Kämpfen bis an den Peipusse vor. Hier ist er am 27. Juli an der Spitze seiner Kompanie gefallen. Wie im Weltkrieg, so hat er sich auch jetzt ausgezeichnet. Er hatte die Spange zum E. K. II erhalten und war nach Aussage seines Batl.-Kommandeurs, Major *Delle-Karth*, für eine zwei Tage vor seinem Heldentod durchgeführte Unternehmung zum E. K. I eingegeben worden.

Gaufachgruppe Chemie Gau Tirol.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

Kriegsauszeichnungen: Leutnant Dr. H. Streeck, Chemiker bei der I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M.-Höchst, erhielt am 20. Januar das E. K. II.

Gefallen: G. Lindecke, Mitinhaber und Juniorehef der Firma Chemische Fabrik Finkenheerd in Finkenheerd bei Frankfurt (Oder), als Leutnant der Reserve im Osten.

Geburtstage: Direktor E. Sartorius, Betriebsführer der Sartorius-Werke A.-G., Göttingen, der sich besondere Verdienste um den Analysenwaagenbau erworben hat, feierte am 29. August seinen 65. Geburtstag. — Geheimrat Prof. Dr. Täuber, früherer Leiter des maltechnischen Instituts der Kunstakademie in Berlin, feierte seinen 80. Geburtstag.

Ernannt: Prof. Dr. W. Heubner, Dir. des Pharmakolog. Instituts der Universität Berlin, zum Ehrenmitglied der Stefan-Tisza-Gesellschaft der Wissenschaften in Debrecen. — Dr. G. Michael zum Dozenten für Pflanzenernährungslehre und Bodenbiologie an der Universität Berlin. — Dr. rer. nat. Th. Ploetz zum Dozenten für Organische Chemie an der Universität Heidelberg. — Prof. Dr. med. W. Trendelenburg, Direktor des Physiologischen Instituts der Universität Berlin, zum Ehrenmitglied der Stefan-Tisza-Gesellschaft in Debrecen. — Oberreg.-Rat Dr. Ziegelmayer¹⁾, Berlin, erhielt einen Lehrauftrag für Wehrmachts- und Gemeinschaftsverpflegung an der Universität Frankfurt a. M.

Verliehen: Dr. Carl Kröger, a.-pl. Prof. und Dekan der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Reichsuniversität Posen, das Kriegsverdienstkreuz zweiter Klasse. — Hauptmann Dr. E. Thilo, a.o. Prof. an der Universität Berlin, das Kriegsverdienstkreuz zweiter Klasse mit Schwertern.

Gestorben: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. M. Busch, früherer langjähriger Direktor des Instituts für angewandte Chemie der Universität Erlangen, Mitglied des VDCh seit 1899, Vorstandsmitglied des VDCh von 1917—1926, Mitglied des Vorstandes des Bezirksvereins Nordbayern seit 1912, am 26. August im Alter von 76 Jahren. Sein Leben und Wirken wurde in dieser Zeitschrift mehrfach gewürdigt²⁾. — Reg.-Rat Prof. Dr. A. Goldberg³⁾, langjähriger Lehrer für organische Chemie an der Staatl. Akademie für Technik in Chemnitz, Mitglied des VDCh seit 1891, am 28. August im Alter von 86 Jahren. — Dr.-Ing. e. h. H. Koppers, Essen, Gründer und Chef der H. Koppers G. m. b. H., Ehrensensator der T. H. Berlin, Inhaber des Kriegsverdienstkreuzes II. Kl., am 5. September im 69. Lebensjahre. — Dr. rer. nat. A. Merz, o. Prof. für Metallkunde an der Bergakademie Clausthal, am 24. August im Alter von 50 Jahren.

¹⁾ Vgl. die Buchbesprechungen diese Ztschr. **48**, 333 [1933], **54**, 290 [1941].

²⁾ Ebenda **38**, 710 [1925], **48**, 556 [1935].

³⁾ Ebenda **53**, 196 [1940].