

Universums durch eine Art *Brownscher* Bewegung der Nullpunktsenergie der Strahlungsquanten wieder wett zu machen<sup>18)</sup>. Er schätzt, daß in 1 cm<sup>3</sup> Hohlraum eine Nullpunktsenergie vorhanden ist, die der Existenz von mehreren Tonnen Masse äquivalent ist. Findet in manchen Gegenden des Universums eine Materialisation der Nullpunktsstrahlung statt, so würde eine Erschöpfung der Weltenergie sowie eine nach dem zweiten Hauptsatz zu erwartende Entropiezunahme nicht mehr zu befürchten sein, sondern sich das Weltall in einem stationären Zustand befinden.

### G. Schluß.

Allgemeine Anerkennung haben diese Gedanken bislang noch nicht gefunden. Es ist auch noch verfrüht, auf so kühne, mit unseren gegenwärtigen Erfahrungen nur lose verknüpften Ansichten näher einzugehen. Die vorangehenden Ausführungen eröffnen schon wunderbare Ausblicke genug, und die geschil-

<sup>18)</sup> W. Nernst, Z. Physik 97, 511 [1935], 106, 633 [1937].

derten Ergebnisse gehören dabei zum gesicherten Tatbestand der physikalischen Chemie, aus deren Ideenkreis sie nicht mehr fortzudenken sind. Es ist kennzeichnend für die Fruchtbarkeit des großen Gedankens, den die *Plancksche* Schöpfung des Begriffs der Nullpunktsenergie bedeutet, daß er in dem Maße, wie die Wissenschaft fortschreitet, die theoretischen Zusammenhänge mehr und mehr durchdringt und heute schon praktische Anwendungen auslöst, an die zunächst niemand gedacht hat.

Zum Schluß möchte ich der Erwartung Ausdruck geben, daß durch eine gründliche theoretische Ausbildung unser Nachwuchs instandgesetzt wird, an den großen hier noch ausstehenden Aufgaben erfolgreich mitzuarbeiten, damit uns nicht nur die Ehre zufällt, glückliche wissenschaftliche Gedanken der Welt zu schenken, sondern damit uns auch die Früchte der dadurch angebahnten Entwicklung zuteil werden, deren Ernte schon allenthalben begonnen hat!

Eingeg. 15. Juli 1943. [A. 27.]

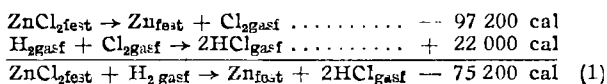
## Die Umsetzung von Methan-Gas mit Zinkchlorid

Von Prof. Dr.-Ing. C. CÂNDEA und Dr. I. G. MURGULESCU, Chemisches Institut am Polytechnikum Timişoara

Wie auch in früheren Arbeiten<sup>1)</sup>, teilen wir die vorliegende Untersuchung in zwei Teile. Im ersten Teil wird, bei festgelegten Bedingungen, die Wirkung gasförmigen Wasserstoffs auf wasserfreies Zinkchlorid studiert, wobei die Ausbeute an gebildetem Chlorwasserstoff verfolgt wird. Im zweiten Teil der Arbeit wird dann die Aktion des Methan-Gases untersucht, das hier als Wasserstoff-Quelle dient. Bei der Beschreibung der Resultate werden wir diese Reihenfolge beibehalten.

### 1. Die Wirkung des Wasserstoffs.

Das Zinkchlorid ist eine ziemlich stabile Verbindung (Bildungswärme bei 20°: 97 200 cal), deshalb ist seine direkte Reduktion mit Wasserstoff kein leicht durchführbarer Vorgang. Diese Reaktion ist ein stark endothermer Prozeß:



Die thermochemische Berechnung zeigt somit eine Wärmeabsorption von 37 600 cal je Mol gebildeten Chlorwasserstoffs.

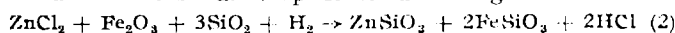
Die thermochemischen Angaben decken sich vollkommen mit den exakten Schlußfolgerungen, zu welchen die Auswertung der Änderung der freien Energie führt. Die normale Änderung der freien Energie<sup>2)</sup>  $\Delta F^0$  wurde von A. B. Bagdasaria<sup>3)</sup> bestimmt:

$$\Delta F^0 = 47\,939 + 2,07 T \log T - 0,00005 T^2 - 2,46 T$$

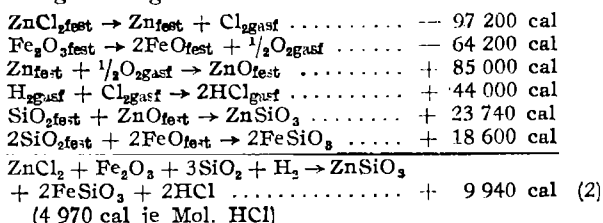
Bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstante der Reaktion aus  $\Delta F^0$ :

$$\Delta F^0 = - RT \ln K$$

ist es leicht festzustellen, daß bei niedrigen Temperaturen (unter 600°) die Reaktion sehr wenig nach rechts vor sich geht, und daß die HCl-Konzentration im Gleichgewichtsgemisch sehr gering ist. In dem Maße, wie die Arbeitstemperatur gesteigert wird, verschiebt sich die Reaktion immer mehr nach rechts. Die Steigerung der Temperatur kann jedoch nicht über den Siedepunkt des Zinkchlorids (730°) getrieben werden; es muß also die HCl-Bildung auf anderem Wege begünstigt werden. Zu diesem Zweck vermengten wir das auch in früheren Arbeiten<sup>4)</sup> mit Erfolg verwendete Gemisch aus SiO<sub>2</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit dem Zinkchlorid. Es spielt sich dabei folgende Reaktion ab:



deren exothermer Charakter aus folgender thermochemischen Berechnung hervorgeht:



Der exotherme Charakter der Reaktion läßt eine bedeutende Ausbeute an HCl auch bei niedrigeren Temperaturen erwarten. Die experimentellen Ergebnisse (Tab. 1) haben diese Erwartung bestätigt, die Reaktion (2) führt bereits bei 400° zu praktisch merklichen Ausbeuten an Chlorwasserstoff.

Tabelle 1.

t	Gemisch g	cm <sup>3</sup> NaOH	Ausbeute	
			g	%
400°	1,1638	2,857	0,01042	6,25
400°	1,2042	2,572	0,00988	5,44
450°	1,3794	13,38	0,04515	22,84
450°	1,3986	12,43	0,04532	22,62
500°	1,2874	21,14	0,07710	41,80
500°	1,2004	20,00	0,07293	42,40
550°	1,1976	21,33	0,07779	45,34
550°	1,4742	27,81	0,10141	48,01
600°	1,2310	22,67	0,08265	46,86
600°	1,1586	21,05	0,07675	46,23

Zur experimentellen Durchführung der Reaktion (2) und zum Studium der Einwirkung des Methans auf das Gemisch Z. Cl<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> bedienten wir uns der in einer früheren Arbeit<sup>4)</sup> beschriebenen Apparatur. Die gebildete Chlorwasserstoffsäure wurde mit Natronlauge titriert.

Das Gemisch von ZnCl<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> hatte annähernd die der Reaktionsgleichung entsprechende mengenmäßige Zusammensetzung. Es war nur der Gehalt an Zinkchlorid durch Titration nach *Volhard* genau bestimmt; die übrigen Komponenten des Gemisches, die ja die Ausbeute nicht direkt beeinflussen, waren nur annähernd bekannt. Die Zusammensetzung des Gemisches war folgende: ZnCl<sub>2</sub>: 26,77%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: ~34,0, SiO<sub>2</sub>: ~38,5.

Das Zinkchlorid wurde vorher entwässert, die anderen Komponenten gut getrocknet. Der Wasserstoff wurde einer Stahlflasche entnommen und durch ein auf Rotglut erhitztes Rohr mit Kupfer geleitet, um evtl. Verunreinigungen an Sauerstoff zu entfernen, nachher wurde er über Calciumchlorid völlig trocken ins Reaktionsrohr geführt. Die Durchgangsgeschwindigkeit des H<sub>2</sub> betrug etwa 1 l je Stunde.

In Tab. 1 sind die Resultate bei Arbeitstemperaturen zwischen 400 und 600° zusammengestellt. Die 1. Spalte enthält die Arbeitstemperatur, in der 2. Spalte ist die Menge des Gemisches angeführt, in der 3. Spalte ist das Volumen der zur Titration des gebildeten Chlorwasserstoffes verbrauchten  $\frac{N}{10}$  Natronlauge enthalten, in der 4. Spalte ist die mengenmäßige, in der 5. die prozentuelle Ausbeute an Chlorwasserstoff angeführt. Die Reaktionsdauer betrug bei allen Versuchen 2 h.

Die Ausbeute erreicht bei 500—550° ihren maximalen Wert und behält diesen nachher, unabhängig von der weiteren Erhöhung der Temperatur bei. Dieses Verhalten erklärt sich

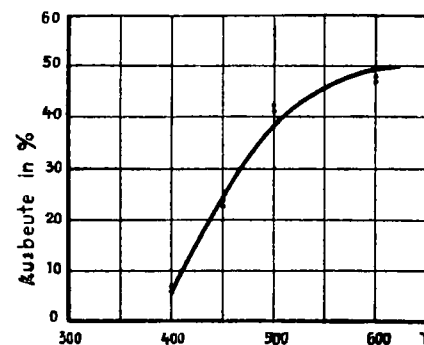


Abb. 1.  
HCl-Ausbeute.

<sup>1)</sup> C. CÂNDEA u. I. G. MURGULESCU, Chim. et Ind. 33, 800 [1936], 36, 896 [1936]; ebenda, Numéro spécial C. R. XIV—e congrès Chim. ind. 1934; Chim. et Ind. 38, 27 [1937].

<sup>2)</sup> In den vorliegenden Formeln sind die Bezeichnungen nach *Lewis-Randall*, Thermodynamik, deutsche Übersetzung von *Otto Redlich* (1937), angewandt.

<sup>3)</sup> Trans. electrochem. Soc. 51, 449 [1927].

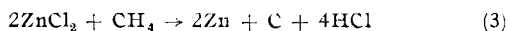
<sup>4)</sup> Die zur Berechnung nötigen thermochemischen Daten sind den Physikalisch-Chemischen Tabellen von *Landolt-Börnstein*, Hauptwerk (1923), entnommen.

<sup>5)</sup> C. CÂNDEA u. I. G. MURGULESCU, Chim. et Ind., Spezialnummer des XIV. Kongresses für Industrielle Chemie vom Oktober 1934.

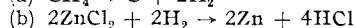
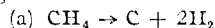
aus der Flüchtigkeit des Zinkchlorids, das sich in dem Maße, wie die Temperatur über 500° steigt, verflüchtigt und durch den Wasserstoff aus der Reaktionszone geführt wird, um sich dann an den kälteren Stellen des Reaktionsrohres niederzusetzen. So entzieht sich ein Teil des Zinkchlorids der Reaktion, und die Ausbeute kann nicht mehr jene Werte erreichen, die nach den experimentellen Bedingungen der Temperatur zu erwarten wären.

## 2. Die Einwirkung des Methans.

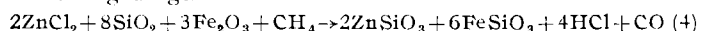
Da bei den Temperaturen, bei welchen in Anbetracht der Flüchtigkeit des Zinkchlorids ein Arbeiten noch möglich ist, das Methan nur z. T. in Kohlenstoff und Wasserstoff dissoziiert ist, muß die HCl-Ausbeute der Reaktion



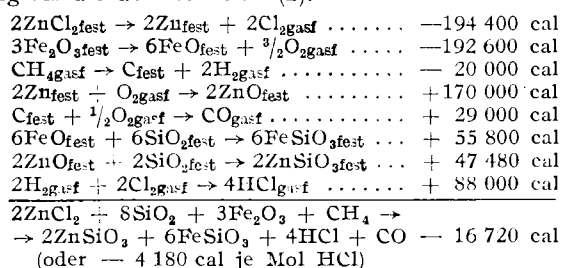
noch geringer sein als die der Reaktion (1). Gleichung (3) kann in folgende Teilreaktionen zerlegt werden:



Der Vorgang (b) geht sehr wenig nach rechts vor sich, da der  $\text{H}_2$ -Druck infolge der nur teilweisen Dissoziation des  $\text{CH}_4$  klein ist. Aus diesem Grunde sind wir direkt zum Studium der Einwirkung von Methan auf ein Gemisch von Zinkchlorid,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  übergegangen. Die Reaktion ist durch folgende Gleichung dargestellt:



Die thermische Bilanz dieser Reaktion ist noch weniger günstig als die der Reaktion (2).



Es ist deshalb zu erwarten, daß bei gleicher Temperatur die mit Methan erzielten Ausbeuten an HCl niedriger bleiben als jene mit Wasserstoff. Die in Tab. 2 wiedergegebenen experimentellen Daten bestätigen ohne weiteres die thermischen Angaben.

Das in Reaktion gesetzte Gemisch von  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  hatte eine der Reaktionsgleichung sehr naheliegende Zusammensetzung (4):  $\text{ZnCl}_2$ : 17,55% (titrimetrisch bestimmt),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : ~32,0%,  $\text{SiO}_2$ : ~50,0%. Es wurden die gleichen Chemikalien eingesetzt wie bei den Versuchen mit Wasserstoff. Das Methan-Gas, ein Naturgas von Särnäsel hatte einen Gehalt von über 99% Methan. Die Geschwindigkeit des Durchgangs durch das Reaktions-Rohr betrug etwa 1 l je Stunde. Reaktionsdauer 2 h.

Tabelle 2\*).

t	Gemisch g	cm <sup>3</sup> n/10 NaOH	Ausbeute	
			g	%
400°	1,2940	0,360	0,00131	1,08
400°	1,0780	0,538	0,00194	1,91
450°	1,2894	2,286	0,00834	7,16
450°	0,9434	2,190	0,00736	8,81
500°	1,4652	4,428	0,01615	11,73
500°	1,1422	4,190	0,01528	13,92
550°	1,0450	5,000	0,01823	18,58
550°	1,0000	4,906	0,01789	18,73
600°	1,0532	7,190	0,02622	26,52
600°	1,0870	7,524	0,02743	26,88

\* Bezeichnungen wie für Tabelle 1.

Infolge der Flüchtigkeit des Zinkchlorids haben wir auf eine Ausföhrung der Reaktion bei höheren Temperaturen, bei denen eine größere Ausbeute an Chlorwasserstoff zu erwarten wäre, verzichtet.

Beim Vergleich der zwei Tabellen ist zu ersichen, daß zwar die Ausbeute an Chlorwasserstoff beim Arbeiten mit Methan kleiner ist als beim

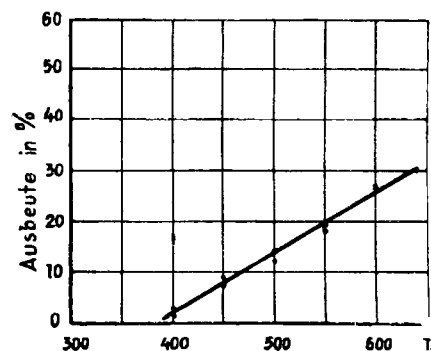


Abb. 2.  
HCl-Ausbeute.

Arbeiten mit Wasserstoff, daß aber Methan dennoch eine berechnigte Verwendung zu Hydrierungen und Reduktionen finden kann, insbes. deshalb, da das  $\text{CH}_4$  als Naturgas ein sehr billiges und leicht zugängliches Rohmaterial darstellt.

Eingeg. 26. März 1943. [A. 25.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Institut für angew. Photochemie der T. H. Berlin.

Sitzung am 25. Mai 1943

Dr. Evert Elvegård, Stockholm: *Neue Gesichtspunkte zum Verlauf der photographischen Entwicklung.*

Auf Grund ausgedehnter Untersuchungen über den Zuwachs der Schwärzung und der Gradation mit der Entwicklungszeit in verschiedenen Entwicklerlösungen war es Vortr. gelungen, eine mathematische Gesetzmäßigkeit für den Verlauf der Entwicklung abzuleiten, und zwar:

$$S = A \log E \log t + B \log E + C \log t + D$$

In dieser Formel bedeutet S die Schwärzung des Films bei der Belichtung E und nach der Entwicklungszeit t, während A bis D Konstanten darstellen, deren Werte von der Filmsorte, der Zusammensetzung des Entwicklers usw. abhängig sind. Die Formel ist für den geradlinigen Teil der Schwärzungskurve gültig und läßt sich durch ihren einfachen Aufbau mit Vorteil auf viele photographische Probleme anwenden.

Aus der Formel folgt, daß die Gradation  $\gamma$  des Films mit dem Logarithmus der Entwicklungszeit linear ansteigt:  $\gamma = A \log t + B$ . Bei Kenntnis der Werte für A und B in einem gegebenen Falle kann man hieraus die praktisch wichtige Aufgabe lösen, die erforderliche Entwicklungszeit für jede gewünschte Gradation im voraus zu berechnen.

Vortr. zeigte ausführlich, wie die Eigenschaften des Entwicklers sowie die Werte der Konstanten A bis D verändert werden, wenn man die Zusammensetzung von Metol-Hydrochinon-Entwicklern und insbesondere den Gehalt an Metol und Hydrochinon sowie des  $\text{pH}$ -Wertes des Bades verändert. Vor allem hat der letztgenannte Wert oder der Alkalitätsgrad der Entwicklerlösung eine ausschlaggebende Bedeutung für den Verlauf der Entwicklung. Es hat sich z. B. gezeigt, daß die Geschwindigkeit, mit der die Gradation des Films während der Entwicklung wächst, immer größer wird, wenn der  $\text{pH}$ -Wert bis zu 10 ansteigt. In noch stärker alkalischen Bädern nimmt die erwähnte Geschwindigkeit wieder ab,

so daß es z. B. in Metol-Entwicklern bei  $\text{pH} = 12$  kaum möglich ist, eine genügend kräftige Gradation zu erhalten. Die ersten Bildspuren kommen jedoch immer schneller hervor, je höher der  $\text{pH}$ -Wert des Bades ist.

Eine wesentliche praktische Bedeutung hat die Frage, wie die Empfindlichkeit des Films bei verschiedenen  $\text{pH}$ -Werten des Entwicklers ausgenutzt wird. Die Versuche des Vortr. zeigten, daß man im allgemeinen die Empfindlichkeit um so besser ausnützt und damit eine um so bessere Detailzeichnung in den Schatten des Negativs erhält, einen je höheren  $\text{pH}$ -Wert man dem Entwickler zuteilt. Insbesondere erhält man eine rapide Zunahme der Empfindlichkeit, wenn das  $\text{pH}$  der Entwicklerlösung den Wert 10 übersteigt, eine Tatsache, die z. B. für Pressephotographien von großer Bedeutung ist.

### Colloquium am 6. Juli 1943.

Dr.-Ing. W. Eichler: *Sensitometrische Normungsbestrebungen in Frankreich.*

Von der „Association Française de Normalisation (AFNOR)“ wurde im vergangenen Jahr in Frankreich ein Normenvorschlag von Rouleau betr. die Sensitometrie aller Arten photographischer Materialien der Öffentlichkeit unterbreitet<sup>1)</sup>. Dieser Vorschlag stellt eine Weiterentwicklung der bereits seit 1939 bestehenden Norm AIR 0690 dar, die die Prüfungsbedingungen für die in der Luftbild-Photographie benötigten Materialien festlegt. Der Vorschlag zerfällt in drei Teile:

- Definitionen
- Ausführungsmethoden
- Kennzeichnung der verkaufsfähigen Packungen.

Die für die Prüfung von Negativ-Material für bildmäßige Aufnahmen besonders interessierenden Vorschriften sind in der nachstehenden Aufstellung mit den entsprechenden Vorschriften der deutschen Norm DIN 4512 verglichen.

<sup>1)</sup> Sci. Ind. fotogr. 13, 49 [1942].