

Zusammenfassende Darstellungen über Anwendung der Isotope in Chemie und Biochemie und Ergebnisse

1. K. F. Bonhoeffer, Z. Elektrochem. angewandte physikal. Chemie 44, 87 [1938].
2. R. Schoenheimer u. D. Rittenberg, Science [New York] 87, 212–26 [1938].
3. G. Hevesy, J. Chem. Soc. [London] 1939, 1213–23.
4. R. Schoenheimer u. D. Rittenberg, Physiol. Rev. 20, 218–48 [1940].
5. G. Hevesy, Ann. Rev. Biochemistry 9, 641–62 [1940].
6. K. Bernhard, Schweiz. med. Wschr. 71, 317–19 [1941].
7. N. W. Timofejeff-Ressovsky, diese Ztschr. 54, 437–42 [1941].
8. W. Dirschel, Z. Elektrochem. angew. physikal. Chemie 47, 705–16 [1941].
9. R. Schoenheimer: Dynamic State of Body Constituents, Harvard Press 1942.

10. Symposium on Preparation and Measurement of Isotopic Tracers (J. W. Edwards, Ann Arbor), Michigan, 1946.
11. J. M. Buchanan u. A. B. Hastings, Physiol. Rev. 26, 120–55 [1946].
12. H. G. Wood, Physiol. Rev. 26, 198–246 [1946].
13. M. D. Kamen, Ann. Rev. Biochemistry 16, 631–54 [1947].
14. M. D. Kamen: Radioactive Tracers in Biology, Academic Press, New York, 1947, 281 S.
15. G. Schubert: Kernphysik und Medizin, Göttingen 1947, 344 S.
16. G. Hevesy, Advances in Enzymology 7, 11–214 [1947].
17. A Symposium on the Use of Isotopes in Biology and Medicine, University Press, Madison, Wis. 1948, 445 S.
18. S. Gurin, Advances in Carbohydrate Chemistry 3, 229–247 [1948].
19. G. Hevesy: Radioactive Indicators, New York, Interscience Publ. 1948 572 S.

Eingeg. am 31. Oktober 1944, überarbeitet Herbst 1948. [A 169]

Versammlungsberichte

47. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie vom 7.—10. Oktober 1948 in Stuttgart

Prof. Dr. P. Gaudher, Karlsruhe, begrüßte als Vorsitzender der DBG, die annähernd 400 Tagungsteilnehmer und teilte mit, daß Prof. A. Eucken, Göttingen, am 3. Juli 1944 und Prof. E. Grube, Stuttgart, am 6. Mai 1948 die Bunsen-Denkünze verliehen wurde. Prof. O. Hahn, Göttingen, wurde zum Ehrenmitglied der Gesellschaft ernannt. Die DBG hat sich am 28. Juni 1947 in Stuttgart neu konstituiert und beabsichtigt, möglichst bald die Zusammenarbeit mit der Electrochemical-Society in New York und mit der Faraday-Society in London wieder aufzunehmen.

Die Vortragstagung hatte als Hauptthema: „Die Struktur der Flüssigkeiten“.

Freitag Vormittag

Vorsitzender: Prof. P. Gaudher

K. SCHÄFER, Heidelberg: *Struktur der Flüssigkeiten.*

Da sich der flüssige Zustand zwischen dem Schmelzpunkt und dem kritischen Punkt erstreckt, müssen zunächst diese beiden Punkte theoretisch erörtert werden. Der Schmelzvorgang mit einem festen Schmelzpunkt war bisher recht unverständlich geblieben; geklärt wurde er erst vom Standpunkt des Überganges Ordnung \rightleftarrows Unordnung durch Arbeiten von Lennard-Jones, Devenshire, Kirkwood und Monroe. Ihre Darstellungen gehen wesentlich von dem mit zunehmender Desorientierung verbundenen Druck aus (Desorientierungsdruck). In ähnlicher Weise wie in der van der Waalschen Theorie erhält man dann einen diskontinuierlichen Übergang zwischen der festen und der flüssigen Phase, d. h. zwischen einem noch reichlich geordneten Zustand und einem extrem ungeordneten Kondensat. Bei mehratomigen Stoffen muß man außer der Orientierung oder Desorientierung der Schwerpunkte der Moleküle auch noch diejenigen der Molekellrichtungen betrachten. Desorientierung der Schwerpunkte und Richtungen kann gleichzeitig, aber auch an verschiedenen Temperaturpunkten erfolgen. Im letzteren Falle beobachtet man Umwandlungen. Auch Gläser- und Kautschukmaterialien können qualitativ so behandelt werden. Bei isotopen Molekilverbindungen kann man mit Hilfe der Desorientierungsdruckkurven quantitative Beziehungen für die Verschiebung der Umwandlungs- und -Schmelzpunkte erhalten. Dadurch wird leicht erklärt, daß bei tiefen Temperaturen die prozentuale Änderung der Umwandlungstemperaturen beim Übergang vom leichten zum schweren Isotop viel größer ist als wenn Umwandlungspunkte höher liegen. Ähnliche Vorstellungen erklären auch qualitativ, warum unsymmetrisch gebaute Moleküle oft weit tiefer Schmelzpunkte zeigen als symmetrische, obwohl die zwischenmolekularen Kräfte nahezu gleich sind (ähnliche Siedepunkte).

Die Theorie des flüssigen Zustandes läuft auf eine statistische Ermittlung der Zustandssumme hinaus, aus der man über die freie Energie alle thermodynamischen Größen erhalten kann. Für einatomige Flüssigkeiten erzielten so Rice, Eyring, Lennard-Jones u. a. wesentliche Ergebnisse. Die Betrachtungen über den kritischen Punkt gehen am besten von den Arbeiten von Rice aus, der zeigte, daß in einem bestimmten Augenblick im Dampfraum die Zahl der aus vielen Einzmolekülen zusammengesetzten Assoziate stark zunimmt, so daß diese schließlich allein übrig bleiben. – Die theoretische Behandlung ist nur für Flüssigkeiten in einfachen Fällen möglich. Von der Zustandssumme ausgehend ist die Erörterung jedoch nicht möglich, wenn Nebenumstände, wie Assoziationsbildung, beachtet werden müssen.

A. EUCKEN, Göttingen: *Assoziation in Flüssigkeiten.*

Au Beispiel des Wassers wird gezeigt, wie man auf rein rechnerischem Wege zu neuen konkreten Vorstellungen über die Konstitution des flüssigen Zustandes kommt. Als empirische Grundlagen dienen die Temperatur- und Druckabhängigkeit des Volumens zwischen -20° und $+70^\circ$ bis zu Drucken von 12000 at. und die Temperaturabhängigkeit der Molwärme C_V zwischen 0 und 200° . Die komplizierte Berechnung gelingt durch systematisches Probieren, wobei vier Annahmen gemacht werden: Wasser wird als ideale Mischung der vorhandenen Molek尔arten betrachtet, für die das Massenwirkungsgesetz und die Temperaturabhängigkeit nach van't Hoff gelten; eine Zusammenhang zwischen Druck und dem Unterschied im Volumen höherer Aggregate gegenüber $\ln\left(\frac{V_p}{V_0}\right) = \frac{\Delta V_{np}}{RT}$; der Summe der Einzelmolumina gibt die Formel $\frac{1}{V} = A + \sqrt{A^2 + Bp}$ im Bereich höherer Drücke und Temperaturen sind die Aggregate zerstört, für die nunmehr normale Flüssigkeit wird eine $\frac{1}{V} = A + \sqrt{A^2 + Bp}$ von Eucken früher aufgestellte Zustandsgleichung verwendet, wobei V das spezifische Volumen und A und B zwei temperatur-

abhängige Konstanten bedeuten; bringt man schließlich von der Molwärme den translatorischen, rotatorischen und Schwingungs-Anteil in Abzug, so bleibt ein Rest, der der Dissoziation der Mehrfachmoleküle zugeschrieben wird: $C_V - CT - CR - CS = CDiss$.

Es zeigt sich, daß die Annahme von Kettenassoziation unbrauchbar ist. Nimmt man jedoch an, daß im flüssigen Wasser neben Einfachmolekülen dimere, tetramere und oktamere Molekel-Assoziate vorhanden sind, so kommt man zu einer vernünftigen Übereinstimmung in der Rechnung. Der Anteil der einzelnen Molek尔arten am Aufbau des Wassers bei verschiedenen Temperaturen und einige thermodynamische Bestätigungen der Berechnung wurden bereits mitgeteilt¹⁾. Den Achter-Aggregaten wird eine Struktur zugeschrieben, bei der zwei Tetraeder mit ihren Basisflächen zusammenstoßen, ein Bauprinzip, das in der Tridymit-Struktur des Eises vorgebildet ist. Sie nehmen ein um etwa 10 % größeres Volumen ein, als acht Einzelmoleküle und sie sind vor allem für die Anomalien des flüssigen Wassers verantwortlich.

Bei Alkoholen ist der beschriebene Weg schwieriger durchzuführen, weil hier keine merklichen Volumenunterschiede zwischen den verschiedenen Aggregaten auftreten, so daß die thermische Zustandsgleichung keinen Beitrag zu dem Problem liefert. Der Assoziationsanteil der spezifischen Wärme ist hier geringer und zeigt ein weniger charakteristisches Verhalten. Man kann sich hier helfen, indem man den Assoziationsgrad durch Zusatz eines Lösungsmittels isotherm variiert, und zwar muß man „miliengleich“ Lösungsmittel benutzen, deren Moleküle in Bezug auf ihre van der Waalsche Molekularattraktion an die Stelle der Alkoholmolekel treten können, bei denen jedoch zusätzliche speziell für die Assoziation maßgebende Kräfte fehlen. Völlige Milieugleichheit ist schwer zu realisieren; für Propylalkohol ist Propylehlorid nahezu milieugleich und man kann so die von der Wasserstoff-Brückenbindung herrührenden Assoziationseffekte einigermaßen eliminieren. Die Auswertung exakter Partialdruckmessungen ergibt eine Ermittlung der mittleren Assoziationsfaktoren und auch die Häufigkeit der einzelnen Assoziate. Es zeigt sich, daß bei niederen aliphatischen Alkoholen die Bildung von Fünferaggregaten begünstigt ist; Assoziate aus mehr als 8 Einzelmolekülen treten praktisch nicht auf. Die Angaben werden durch Messung integraler Lösungswärmen bestätigt, auch die spezifische Wärme der reinen Alkohole und ihre Temperaturabhängigkeit stehen damit in befriedigender Übereinstimmung.

Aussprache:

R. Mecke, Freiburg/Br. weist darauf hin, daß Benzol als Flüssigkeitsmilieu im UR deutliche Wechselwirkung mit der OH-Gruppe der Alkohole und Phenole zeigt. Benzol wirkt entassozierend. Die durch thermische Bestimmung erhaltenen Grenzwerte der Zähligkeit stimmen mit denen aus UR-Messungen überein. Bildung von Zweier-Assoziaten ist stets gegenüber höheren Komplexen benachteiligt. Größere Assoziationszahlen als 8 sind experimentell schwierig nachzuweisen. – R. Suhrmann, Braunschweig: Aus UR-Messungen an Säuren und Basen läßt sich berechnen, daß an das Proton ein, an das Hydroxyl-Ion zwei Wassermoleküle angelagert sind. Zur Bildung eines hydratisierten H-Ions und eines hydratisierten OH-Ions sind also 4 H_2O -Moleküle nötig, bei elektrolytischer Dissoziation des Wassers könnte gerade eine Achter-Molekel in je zwei Ionen zerfallen. – G. Kortüm, Tübingen: fragt, ob die Anlagerung eines Protons an die Achterkomplexe in Erwägung gezogen werden kann. Vortr.: Eine solche Anlagerung müßte eine Veränderung der Lage der Wassermoleküle innerhalb des Komplexes nach sich ziehen. – R. Walter, Braunschweig: bemerkt zur Frage von Kortüm, daß für die Wasserstoff-Brücken der Achterkomplexe neun Wasserstoffatome nötig sind. Wenn die restlichen sieben H-Atome nach außen orientiert sind, bleibt ein O ohne einzelnes H-Atom; an dieser Stelle besteht die Möglichkeit einer Protonen-Anlagerung.

H. A. STUART, Hannover: *Verdampfung, Kondensation. Sättigungsdruck und kritischer Punkt im Modellversuch und für den Unterricht gefilmt. (Mit Filmvorführung).*

In Fortsetzung früherer Modellversuche über die molekulare Struktur von gewöhnlichen Flüssigkeiten und Systemen mit Pademolekülen²⁾ haben wir noch in Dresden in einer Schüttelapparatur an kleinen Magnethen als Molekellmodellen die Erscheinung der Verdampfung und Kondensation verfolgt und im Film festgehalten und zwar in Abhängigkeit vom Volumen und von der Temperatur, d. h. der Energie der ungeordneten Bewegung. Man erkennt im Film das Ansteigen der Dichte des gesättigten Dampfes mit der Temperatur sowie das bewegliche Gleichgewicht zwischen der gasförmigen und flüssigen Phase, d. h. das Einfangen von Dampfmolekülen und das Abdampfen von solchen aus der Flüssigkeit.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 60, 166 [1948].

²⁾ H. A. Stuart u. H. Rehag, Physik. Z. 38, 1027 [1937]; W. Kast u. H. A. Stuart, ebenda 40, 714 [1939]; H. A. Stuart, Naturwiss. 31, 123 [1943].

Komprimiert man isotherm das restlos verdampfte System, so erhält man auch die flüssige Phase, die bei der nachfolgenden Expansion wieder verschwindet. Geht man mit der Schüttelenergie genügend hoch, so tritt bei der Kompression auch bei noch so hoher Verdichtung keine Phasengrenze mehr auf. An Stelle zweier Phasen beobachtet man ein hochverdichtetes Gas oberhalb der kritischen Temperatur. Beim Abkühlen tritt bei einer bestimmten Temperatur die Phasengrenze wieder auf. Man erkennt aus den Versuchen, daß man in einem Gase oberhalb der kritischen Temperatur dieselbe Nahordnung wie in der Flüssigkeit erzwingen kann, wenn man nur genügend komprimiert.

W. KAST, Krefeld: Die Schwarmbildung in Flüssigkeiten. (Mit Modellversuchen).

Den äußeren Erscheinungen der kristallinen Flüssigkeiten wird die Schwarmtheorie durchaus gerecht, wenn sie annimmt, daß die Nahordnungsgebiete lineare Dimensionen von der Größenordnung der Lichtwellenlängen erreichen. Ebenso kann sie die parallele Anordnung auf die charakteristische langgestreckte Molekelform und das ihr entsprechende Minimum der potentiellen Wechselwirkungsenergie in paralleler Lage benachbarter Molekülen zurückführen. Die scharfe Umwandlungstemperatur für den kristallinen Zustand kann sie jedoch nicht erklären. Hier helfen erst die von F. C. Frank eingeführten Analogiebetrachtungen zu einer Kettenreaktion weiter, wonach der Parallelismus von zwei nicht benachbarten Molekülen durch die Existenz einer dazwischenliegenden Kette von parallelen benachbarten Molekülen bedingt sein muß. Man kommt so bei kontinuierlicher Veränderung zu einem scharfen makroskopischen Übergang mit einer Umwandlungswärme. Aufnahmen aus dem Flüssigkeitsstrukturfilm von W. Kast und H. A. Stuart zeigen Schwarmbildung bei genügender Dichte bei rein sterisch sich behindernden Stäbchenmolekülen und bei Kugelmolekülen mit Dipolen. — W. Kast und K. Kreutzer konnten auch die kleine Umwandlungswärme zwischen den beiden flüssigen Phasen (gewöhnliche und kristalline) nachweisen (Größenordnung: 1 kcal/Mol). Wegen ihrer Kleinheit ist die Umwandlungstemperatur gegen Druck, Verunreinigungen und Veränderungen des Molekelaus sehr empfindlich: so fand C. Weygand bei den Umwandlungspunkten homologer Reihen eine ebenso markante Fluktuation, wie sie von den Schmelzpunkten der Fettsäuren her bekannt ist.

E. JENCKEL und H. WILSING, Aachen: Über das Schmelzen und Krystallisieren des Polyurethans (vorgetragen von E. Jenckel).

Schmelzen und Krystallisieren des hochpolymeren Polyurethans wurde an Hand von Abkühlungs- und Erhitzungskurven, durch mikroskopische Beobachtung und durch viscosimetrische Messungen verfolgt. Im krystallisierten Material sind mikroskopisch zwischen gekreuzten Nicols Sphärolithe sichtbar, die 1) durch den Menganteil krystalliner Bereiche, bestimbar aus den Schmelzwärme/g, und 2) durch die Güte (Ordnung) der krystallinen Bereiche, bestimbar aus ihrer Schmelztemperatur, gekennzeichnet sind. Beim Abkühlen erscheinen bei 172° Sphärolithe mit schlecht geordneten krystallinen Bereichen, die jedoch leicht in besser geordnete übergehen und dann zwischen 173° und 184° schmelzen; bei 184° breitete der ganze Sphärolith zusammen. Nach hinreichend langem Temperiern bei hohen Temperaturen nimmt die Menge der krystallinen Bereiche entsprechend einer Schmelzwärme von 70 cal/g bis auf das 2^{1/2}-fache zu und ebenfalls die Güte der krystallinen Bereiche, weil die Schmelztemperatur ansteigt. Durch geeignete thermische Behandlung kann man einen maximalen Schmelzpunkt von 190° erreichen; bei der gleichen Temperatur bricht dann der Sphärolith zusammen. Das Fließvermögen der Schmelze ist oberhalb 190° nur durch die Temperatur bestimmt. Kühlte man eine solche Schmelze ab, so ändert sich die Viscosität auf der gleichen Kurve bis etwa 172°, wo sie wegen der Ausbildung von Sphärolithen scharf absinkt. Erhitzt man wieder, so steigt das Fließvermögen bei der Temperatur des Zusammenbruchs der Sphärolithe steil an, erreicht jedoch nicht die eben erwähnten Werte, weil noch einzelne hochgeordnete krystalline Bereiche existieren, die zu einer weitmaschigen Vernetzung der Schmelze führen. Erst bei 190° sind wirklich alle krystallinen Bereiche aufgeschrmolzen. Beim Abkühlen können sich aus den weitmaschig vernetzten Schmelzen nur schwierig krystalline Bereiche und Sphärolithe überhaupt nicht bilden. — Ähnliche Beobachtungen kann man andeutungsweise an niedermolekularen Stoffen machen.

Freitag Nachmittag (Saal I)

Vorsitzender: Prof. A. Eucken

W. BRENSCHEDE, Leverkusen: Krystallisation in synthetischen linearen Hochpolymeren.

Faserbildende synthetische Hochpolymere (hier z. B. Polyurethan aus Hexamethylen-diisocyanat und Butandiol) zeigen eine starke Tendenz zur Krystallisation. Sie lassen sich aus dem Schmelzfluß durch Abschrecken in einen unterkühlten glasartigen Zustand bringen, aus dem heraus durch Temperiern fortschreitende Krystallisation erfolgt.

Im Röntgendiagramm zeigt sich mit zunehmender krystalliner Ordnung zunehmende Schärfe der Reflexe, weil entweder eine Zunahme der Bereiche mit strenger Raumgitterordnung oder eine stetige Verbesserung des Gitters über mesomorphe Phasen hinweg erfolgt. Die Dichte nimmt hierbei zu und kann als Maßzahl für den Ordnungszustand benutzt werden. Durch Strecken erfolgt dagegen keine Zunahme der Dichte, auch ist die Wirkung des Temperiens auf die Dichte unabhängig vom Streckverhältnis. Im unterkühlten Zustand scheinen die Molekellketten örtlich schon weitgehend parallelisiert vorzuliegen; durch thermische Anregung gehen sie durch Rotation ihrer Segmente in strenge Raumgitterordnung über. Die Härte nimmt beim Temperiern zu, die Quellfähigkeit dagegen ab.

Beobachtung der Doppelbrechung erlaubt interessante Einblicke in die mit Zunahme krystalliner Ordnung verbundene Veränderung des Feinbaus. Bei unterkühlten Polyurethan-Fäden steigt die D. B. mit dem Streckverhältnis linear an. Nachträgliches Temperiern liefert D. B.-Kurve, die bis zum Streckverhältnis 2 dreimal stärker ansteigt als die „ungetemperte“, um dann nur noch wenig zuzunehmen. Beim Streckverhältnis 3,5 erfährt die D. B. nur noch eine geringfügige Erhöhung. Der Effekt ist von der Temperatur, aber nur schwach linear von log Zeit abhängig. Parallel durchgeführte Röntgenuntersuchungen stützen die Auffassung, daß die Zunahme krystalliner Ordnung beim Temperiern in teilweise verstreckten Fäden von einem erheblichen Riecheneffekt begleitet ist, daher die starke Zunahme der D. B. durch Temperiern. Der Aufbau eines Bezirkes mit hohem Ordnungszustand erfolgt bevorzugt durch Ausrichtung der in ihm enthaltenen Glieder in die durch die Streckung vorgegebene Richtung. Mechanische Deformation zerstört die durch Temperiern erzielte hohe Ordnung wieder, wie aus Röntgendiagrammen, Dichten und Doppelbrechung hervorgeht.

Aussprache:

E. Jenckel, Aachen: Der Vortr. hat Eigenschaftsänderungen durch Temperiern zwischen 20 und 170° erzielt. Wir haben zwischen 170 und 190° getemperiert, weil vermutlich erst bei höherer Temp. mit entsprechend höherer Beweglichkeit gewisse Effekte an Hochpolymeren zum Vorschein kommen.

R. MECKE, Freiburg i. Br.: Kräfte in Flüssigkeiten.

Zur Aufklärung der Konstitution von Flüssigkeiten haben sich in den letzten Jahren u. a. drei verschiedene Untersuchungsverfahren als besonders fruchtbar erwiesen: Die Intensitätsmessung von ultraroten Absorptionsbanden, die Berechnung des Dipolmomentes aus der Molpolarisation nach den Formeln von Onsager und die Ermittlung des Leitvermögens. — Für Substanzen mit einfachen CH-Bindungen lassen sich die Intensitätsverhältnisse I_0 der Banden und die Frequenzen v_0 der Oberschwingungen berechnen nach $I_0(v+1) \approx (v+1) \cdot x \cdot I_{00}$ und $v_0 \cdot v \cdot (1-x \cdot (v+1))$, (v Laufzahl der vorliegenden Oberschwingung und x Anharmonizität). — Bildet eine Substanz bei Lösung in einer anderen Mischassoziate, so wird die (im gasförmigen, bzw. monomeren Zustand) scharfe Bande verbreitert und in ihrer Frequenz erniedrigt. Z. B. beträgt die rel. Halbwertsbreite einer 0,05 molaren Phenol-Lösung in Cyclohexan 100 cm⁻¹, die einer gleichkonzentrierten in Benzaldehyd 540. Die zugehörigen Frequenzen sind 10340 und 9920 cm⁻¹ gegenüber 10460 cm⁻¹ von reinem Phenol-Dampf. — Bei Scherenbindung treten, da dabei eis- und trans-Verbindungen möglich sind, im Ultraroten zwei Absorptionsbanden auf, gegenüber einer einzigen bei der nicht ortho-substituierten Grundsubstanz. Die trans-Bande ist gewöhnlich nur sehr wenig verschoben und infolge des meist sehr geringen Gehalts des entsprechenden Isomeren nicht sehr intensiv. Die eis-Bande ist bei der Bildung von Fünfringen (5 Atome einschließlich H in einem Ring) scharf und um so stärker nach niedrigeren Frequenzen verlagert, je stärker polarisierbar die Gruppe ist, durch die das H-Atom gebunden wird. So sinkt die Frequenz der eis-Verbindung von o-Fluor-Phenol bis zu o-Jod-Phenol von 10200 auf 9920 cm⁻¹. Entstehen durch Chelatisierung jedoch Sechsringe, so wird der Absorptionsbereich infolge von Mesomerie sehr stark verbreitert.

Bei Untersuchungen von Lösungen aus polaren Stoffen in unpolaren oder polaren Medien mit Hilfe der Molpolarisation müssen die Onsagerschen Formeln benutzt werden, da der Debyesche Ansatz nur für Gase und unpolare Stoffe in unpolaren oder höchstens schwach polaren Substanzen in verdünnter Lösung gilt. So ist das Dipolmoment für polare Substanzen in unpolaren Lösungsmitteln nach Onsager um den Faktor

$$\sqrt{\frac{(2\epsilon + n^2) \cdot (e + 2)}{3\epsilon(n^2 + 2)}}$$

größer als der Wert, der sich nach dem älteren Verfahren einstellt. (ϵ = Dielektrizitätskonstante der Mischung; n = Brechungsexponent). Es ergibt sich, daß die so ermittelten Dipolmomente in ihrer Konzentrationsabhängigkeit mit Ausnahme eines Minimums bei kleinen Konzentrationen für Alkohole und Phenole bei allen Substanzen stetig ansteigen. Dagegen findet man bei Berechnung nach der Debyeschen Formel bei Phenolen und Alkoholen außerdem ein Maximum bei mittleren Molenbrüchen und bei Ketonen überhaupt nur einen monotonen Abfall. Nur die Säuren zeigen auch in diesem Falle lediglich einen normalen monotonen Anstieg. Das verbliebene Minimum bei Phenolen und Alkoholen läßt sich deuten, wenn man die Bildung von einigermaßen starren Ketten annimmt.

Da bei Assoziationsbildung gewisse Wasserstoff-Ionen erhöhte Beweglichkeit haben, müssen dazu befähigte Stoffe auch eine höhere Leitfähigkeit besitzen als dazu ungeeignete. In Übereinstimmung damit hat das allseitig abgeschirmte tertiäre Butanol einen pH-Wert von 6,06, während der sekundäre Isopropylalkohol mit einem pH von 4,96 eine größere H-Ionen-Konzentration aufweist. Allgemein ist bei geringer Assoziation, etwa durch innere Brückenbildung (o-Chlor-Phenol), sterische Hinderung ($(CH_3)_2COH$) oder unter dem Einfluß des Lösungsmittels eine geringere Leitfähigkeit zu beobachten. Dagegen erniedrigt sich der Widerstand solcher Lösungen, wenn man die Assoziation etwa durch Wasserzugabe erhöht oder wenn man ein starker polares Lösungsmittel (also mit höherer D. K.) benutzt, z. B. Benzol durch Chlorbenzol ersetzt.

R. SCHUPP, Freudenberg: Dielektrische Präzisionsmessungen an Lösungen assoziierender Stoffe.

Die drei meist verwendeten DK-Messmethoden: Brücken-, Resonanz- und Schwebungsmethode können alle zu genauen Messungen verwendet werden. Die Grenzempfindlichkeiten der verschiedenen Methoden weichen jedoch stark voneinander ab und nehmen in der obigen Reihenfolge ab. Die Genauigkeit der DK-Bestimmung kann an Lösungsmitteln nicht in gleichem Maße gesteigert werden wie die von Kapazitätsmessungen. Wesentlich ist vollständige Wasser-Entfernung aus den Meßsubstanzen. Zur

Trocknung der Lösungsmittel wurde eine besondere, kontinuierlich arbeitende „Umlauf-Trockenapparatur“ gebaut. Eine weitere Erhöhung der Meßrichtigkeit ist nur möglich, wenn man Destillier- und Trockenapparatur, Dosiereinrichtung und Flüssigkeitskondensator zu einem abgeschlossenen System zusammenbaut. Zur DK-Messung wurde ein „Doppelspannungsteiler-Gerät“ entwickelt, eine abgewandelte Brückenapparatur, die einfacher im Aufbau als ein gewöhnliches Brückengerät ist³⁾. Die erzielte Meßrichtigkeit von $\Delta\varepsilon/\varepsilon_{\text{max}} = 4 \cdot 10^{-5}$ reichte zur einwandfreien Extrapolation der Polarisationskurven des untersuchten Systems Phenol-Tetrachlorkohlenstoff bis zum Molenbruch $x = 0$ aus. Für monomeres Phenol zwischen 10° und 60° ist $\mu = 1,45 \pm 0,03$ D. Aus Messungen an wasserfreiem und wasserhaltigem Benzol berechnet sich ebenfalls nach *Clausius-Mosotti-Debye*, ein Moment für monomeres Wasser von $\mu = 1,83 \pm 0,04$ D. Die Polarisationskurven zeigen nach derselben Auswertung das bekannte Polarisationsmaximum der Systeme des „Alkohol-Typus“ (bei $x \sim 0,4$; $x = \text{Molenbruch}$). Bei hohen Konzentrationen ist die *Onsager*-sche Auswertung vorzuziehen, die kein Kurvenmaximum mehr ergibt. Beim Erstarren zeigte das reine Phenol einen sprunghaften Abfall von $\varepsilon = 11,3$ auf $\varepsilon = 3,2$, d. h. die permanenten Dipole werden hierbei weitgehend festgelegt.

K. WIRTZ, Göttingen: Über das anomale Molvolumen von D_2O^4 .

Freitag Nachmittag (Saal II)

Vorsitzender: Prof. K. Schäfer

H. VOLKMANN, Heidenheim/Brenz: Molekulare Lichtzerstreuung und Nahordnung.

Da die Rayleigh-Streuung beim Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand großen Änderungen unterworfen ist, bilden solche Untersuchungen ein Mittel zur Erforschung der Nahordnung. Deshalb wurden bei CO_2 im Übergangsgebiet flüssig-gasförmig bei Drucken bis 90 Atm. und 0° bis $50^\circ C$ Messungen des Depolarisationsgrades bei der molekularen Lichtzerstreuung durchgeführt. Dabei ergab sich, daß die bisherige Theorie⁵⁾ diese Erscheinung bei $40^\circ C$, d. i. 9° oberhalb der kritischen Temperatur T_k – bis etwa 85 Atm. richtig wiedergeben kann. Unterhalb der T_k , bei 20° , erhält man jedoch schon ab 25 Atm. Abweichungen, aus denen man bereits bei diesen Drucken auf eine gewisse Orientierung der Moleküle im Gaszustand schließen muß, die als „Vorstufe der Kondensation“ angesehen wird. Aus den Messungen ergibt sich, daß hierbei eine Erhöhung der Anisotropie der betr. Assoziationskomplexe im Vergleich zu den Einermolekülen auftritt. Falls nur Zweierraggregate vorhanden wären, würden diese demnach die Form



besitzen. Oberhalb der kritischen Temperatur wurde bei CO_2 eine bisher hier nicht beachtete Anomalie der Polarisationsverhältnisse gefunden. Damit konnte zwischen 36° und $42^\circ C$ bei ca. 90 Atm. Druck eine Schwarmbildung der Moleküle nachgewiesen werden, die als Vorläufer der großen Schwarmgebiete in unmittelbarer Nähe von T_k anzusehen ist. Eine derartige Anomalie, die von *Krishnan*⁶⁾ bereits früher bei Ameisenäure und Essigsäure in der Nähe des Schmelzpunktes beobachtet wurde, konnte bei Essigsäure, Benzol, Nitrobenzol, Undecylalkohol und Diphenyläther beim Schmelzpunkt und z. T. im unterkühlten Zustand nicht gefunden werden. Es wird darauf hingewiesen, daß diese Anomalie zum Nachweis des Überganges vom molekulardispersen Zustand zu größeren Molekaggregaten geeignet ist.

F. H. MÜLLER, Marburg: Zum plastisch-elastischen Verhalten der Materie. (Elastische Dispersion).

Das plastisch-elastische Verhalten der Materie wird weitgehend durch das Relaxationsspektrum bestimmt, welches die verschiedenen Anteile am Elastizitätsmodul E für die Relaxationszeitintervalle angibt. Eine übersichtliche Bestimmungsmethode ergibt sich, wenn man eine geeignet geformte Probe periodischen Verformungen von verschiedener Frequenz unterwirft und den Elastizitäts- oder Torsionsmodul in Abhängigkeit von der Frequenz bestimmt. Eine von C. Maxwell angegebene Differentialgleichung gestattet es, den Verlauf der Dispersion von E mit der Frequenz und damit das Relaxationsspektrum zu ermitteln.

Zur experimentellen Feststellung wird eine Probe mit einem Pleuelgetriebe einer periodischen Verformung unterworfen und die Rückwirkungen durch ein optisches Spiegelsystem gemessen. Die erhaltenen Maximalausfälle des Lichtzeigers bei verschiedener Frequenz sind ein relatives Maß für E. Bei genauen Probeabmessungen kann man auch auf Absolutwerte umrechnen. Die verwendeten Meßfrequenzen liegen in sehr niedrigem Bereich. Sie laufen von etwa einer Verformung in 10 h bis zu 200 Verformungen pro Minute.

Passend gewählte Proben, z. B. Bitumenproben und Akronal geben innerhalb des Meßbereiches eindeutige Dispersion des Elastizitätsmoduls. Bei Kautschuk- und Gummiproben findet man erwartungsgemäß innerhalb des betrachteten Frequenzgebietes und normaler Temperatur keinerlei Anzeichen einer Dispersion. Aber schon bei Herabsetzung der Temperatur auf etwa 0° zeigen reines Polyisobutylene und Thiokol den Beginn einer Dispersion bei den höchsten hier verwendeten Meßfrequenzen.

In Analogie zur dielektrischen Dispersion läßt sich auch hier das Dispersionsspektrum statt durch Variation der Frequenz durch eine Temperaturänderung überstreichen. Mipolam zeigt diesen Effekt besonders klar.

³⁾ R. L. Schupp u. R. Mecke, Z. Elektrochem. 52, 40 [1948] u. 52, 54 [1948].
⁴⁾ Vgl. die ausführliche Arbeit; diese Ztschr. 59, 138/42 [1947].

⁵⁾ R. Gans, Z. Physik. 17, 351 [1923].

⁶⁾ R. S. Krishnan, Proc. Ind. Acad. Sci. 3, 126 [1936].

Die beschriebene Meßmethodik dürfte insbesondere zu interessanten Einblicken in den Mechanismus der Weichmachung führen, wie bereits in dieser Richtung angestellte Versuche gezeigt haben.

H. UMSTÄTTER, Berlin: Zur Strukturmechanik der Flüssigkeiten.

Es wird gezeigt, daß Flüssigkeiten als kohärente Diskontinua aufzufassen sind. Kohärenz bedeutet dabei Stetigkeit im Zusammenhang während einer Bewegungsdauer, und unter Kontinuität lückenlose Raumfüllung durch Substanz zu verstehen ist. Für die mathematische Behandlung benutzt man sog. Extremalquotienten, die Zustandsänderungen im Raum bedeuten.

Dann kann die Gleichung der Fließkurve sämtliche Formen des dispersen Fließens mathematisch beschreiben und enthält die *Newton*sche Definitionsgleichung der Viscosität als Spezialfall. Eine Verknüpfung mit dem *Maxwellschen Stoffgesetz* (Viscosität = Scherelastizität \times Relaxationsdauer) und der da *Andradesc*en Viscositätstemperaturfunktion ergibt:

$$\tau = \frac{M\eta}{\rho \cdot RT^2 d \ln \eta / dT}$$

als Verallgemeinerung des *Debyeschen* Relaxationsgesetzes. Diese Fassung ist von Form und Starrheit der Moleküle sowie ihrer Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen unabhängig. Sie kann daher im besonderen zur Molekulargewichtsbestimmung hochpolymerer Verbindungen dienen, wobei die Relaxationsdauer aus einer viscosimetrischen Relaxationsmessung Tangerstammen muß.

Diese mechanische (zähelastische) Relaxationsdauer entspricht dem Reziprokwert des Geschwindigkeitsgefälles bei dem die steilste Stelle (Wendestange) in der Fließkurve auftritt. Die Steilheit der Fließkurve ist nichts anderes als der Quotient aus der totalen Viscosität = Tangentialdruck/Geschwindigkeitsgefälle und der differentiellen Viscosität = Tangentialdruckänderung/Geschwindigkeitsgefälleänderung.

Es zeigte sich, daß sich diese Größen: Steilheit der Fließkurve, Steilheit der Viscositätstemperaturkurve und die differentielle Viscosität (nicht die totale) aus den Lösungen auf reine Substanz extrapoliieren lassen, so daß alle Größen in der expliziten Relaxationsgleichung

$$M = \frac{\rho \cdot RT^2 d \ln \eta / dT}{\eta' \cdot \sigma \cdot G}$$

bekannt sind, worin M Molekulargewicht, R Gaskonstante, T abs. Temperatur, η' totale, η' differentielle Viscosität, ρ Dichte, G kritisches Geschwindigkeitsgefälle und σ Steilheit der Fließkurve bedeuten.

I. N. STRANSKI und G. WOLFF, Berlin: Zur erzwungenen Kondensation bei Arsenik. Ein Beitrag zur Theorie der Verdampfungsgeschwindigkeiten von Krystallen (vorgetragen von I. N. Stranski⁷⁾).

Untersuchungen über die erzwungene Kondensation bei Arsenik ergaben, daß dieser Effekt stets nur dann auftritt, wenn 1. eine Anregung (Dissoziation bzw. Teildissoziation) der Moleküle (in diesem Fall As_4O_6) durch Stöße von genügender Energieübertragung (thermische Anregung, Ionenstoß) stattfindet und 2. die angeregten bzw. dissoziierten Moleküle durch Hauptvalenzgitterbildung polymerisieren können. Bis jetzt wurde der Effekt außer an Arsenik noch an folgenden Substanzen gefunden: As_2S_2 , P_2O_5 , P, Sb_2O_3 . Die Untersuchungen der Vorgänge bei der erzwungenen Kondensation führten zu einer Revidierung der Theorie der Verdampfungsgeschwindigkeit von Krystallen. Die hierfür maßgebende Aktivierungsenergie ergibt sich in der Regel nur zu einem Bruchteil der Verdampfungswärme, da die Verdampfung vom Krystall normalerweise nicht einem direkten Übertritt einer Molekkel von der Halbkristallage in den Dampfraum entspricht, sondern dieser Vorgang in mehrere Teilvorgänge an der Krystalloberfläche im Volmerschen Sinne zerhaelt wird. Es sind aber auch Fälle vorhanden, bei denen die Aktivierungsenergie des Verdampfungsvorganges ein Vielfaches der Verdampfungswärme sein kann, wie z. B. beim Claudetit. Erscheint also ein Stoff in mehreren Modifikationen, bei denen die Verdampfung einmal nach dem ersten Schema und ein zweites Mal nach dem zweiten Schema abläuft, so kann das Verhältnis der Verdampfungsgeschwindigkeiten viele Zehnerpotenzen erreichen.

K. FISCHBECK und E. MESSMER, Heidelberg: Über das Reaktionsvermögen und die Titration von Tonmineralien.

Kaolinit und andere Tonmineralien reagieren mit Säuren und Laugen je nach deren Konzentration in zweierlei Weise. Bei hohen Konzentrationen treten irreversible Umsetzungen ein, wobei z. B. Kaolinit mit Alkali bereits bei Raumtemperatur zunächst Hydroxylsodalith bildet, der bei höherer Temperatur über verschiedene Zwischenstufen in Nephelin oder Carnegite übergeht (vgl. W. Borchert, Heidelberger Beiträge zur Mineralogie Bd. 1, 1947). Daß alkalische Tonmischungen bereits unterhalb Rotglut in wasserbeständige Massen von großer mechanischer Festigkeit übergehen, war in der ausländischen Patentliteratur schon längere Zeit bekannt. – In der Nähe des Neutralpunktes andererseits bleiben die Umsetzungen der Tonbestandteile mit Säuren und Alkalien reversibel. Die in diesem Bereich eintretenden Reaktionen beruhen auf dem Ionenaustauschvermögen dieser Mineralien. Bei den Bentoniten erfolgt der Austausch durch die ganze Masse der Substanz, bei den anderen bleibt derselbe im wesentlichen auf die Oberfläche der Krystallite beschränkt. Diese Umsetzungen verlaufen rasch genug, um direkt nach dem konduktometrischen Titrationsverfahren mit visueller Ablesung erfaßt zu werden. Saure sowie alkalische Ansätze von Tonen und insbesondere des Bentonits wurden von uns in dieser Weise titriert. Es ergaben sich Titrationskurven, aus deren Knickpunkten sich die Gehalte der Tone an Tonsäure und Tonsalz ablesen lassen. Als Tonsäure bzw. Tonsalz bezeichnet man die mit Wasserstoff-Ionen bzw. anderen Kationen besetzten Anionengräste der betr. Aluminosilikate. Man gewinnt

⁷⁾ Vgl. diese Ztschr. 59, 93 [1947].

durch dieses Verfahren eine weitere Möglichkeit, neben der Kennzeichnung durch S- und T-Wert, die Beschaffenheit und den Zustand der natürlichen und behandelten Tone zu charakterisieren. Zur Prüfung der Verarbeitbarkeit der Tone sowie zur Beurteilung der Böden dürfte das Verfahren zu empfehlen sein.

Titrimetrisch bestimmte Gehalte einiger natürlicher Tonarten an Tonsäure und Tonsalz in mVal pro 100 g

	Tonsalz	Tonsäure	S-Wert (NH ₄ -Eintausch)
Geisenheimer Bentonit	8-94	32-37	93
Zettlitzer Kaolin	10-15	6,8-10	10,4
Amberger Kaolin	3,1-3,5	4-5	3
Kemmlitzer Kaolin	3,5-5	7-10	8
Sonneberger Ton	2,5-10	10-17	17,6
Klingenberger Ton	8-15	12-17	25

Samstag Vormittag (Saal I)

Vorsitzender: Prof. R. Mecke

G. SCHIEIBE, München-Pasing: Wechselseitige Bindung und Energieübertragung in Molekülen in flüssiger Phase.

Energieübertragung, Energiewanderung oder auch Fortleitung bezeichnen Vorgänge, die zur Erklärung von Erscheinungen auf verschiedenen Gebieten der Chemie, Physik und Biologie seit etwa 10 Jahren herangezogen werden. Wenn man vom Gebiet der Elektronenleitung, wie es in anorganischen Krystallen eine Rolle spielt, absieht, können die im folgenden näher beschriebenen Arten der Energieübertragung heute als experimentell sichergestellt angesehen werden.

Wenn die beteiligten Moleküle ohne wechselseitige Bindung sind, findet Energiewanderung zwischen gleichartigen oder nahezu gleichartig absorbierenden Molekülen statt, ohne daß die Spektren der Einzelmolekülen geändert werden. Die Vernichtung aufgenommener Energie findet durch Assoziate statt. Um Wanderung über eine größere Zahl von Molekülen zu ermöglichen, muß zunächst ein geordneter Einbau der Moleküle stattfinden. Im Gegensatz hierzu ist das Spektrum, wenn die beteiligten Moleküle wechselseitige Bindungen aufweisen, durchgreifend verändert. Die Energieaufnahme und Übertragung findet dabei über gleichartige, geordnete Moleküle statt. Ein solches Beispiel konnte experimentell an dem Farbstoff 1,1'-Diäthyl-5,6,6'-trimethyl-pseudo-iso-cyanin-chlorid nachgewiesen werden. Steigt man die Konzentration von rd. $1 \cdot 10^{-5}$ mol. an, so erniedrigt sich das längstwellige Absorptionsband bei 5350 Å, während ein kurzwelliges bei 4900 Å erscheint. Mit steigender Konzentration tritt dann bei 4650 Å eine neue Bande auf, während die übrigen verschwinden. Die erste Umformung kann auf Doppelionen-Bildung, die als energetische Einheit fungieren, zurückgeführt werden, die zweite auf Entstehen einer lockeren hochpolymeren Verbindung. Alle diese Erscheinungen können daher durch Temperaturerhöhung rückgängig gemacht werden. Bei noch höheren Konzentrationen treten weitere überraschende Umformungen des Spektrums auf, die wiederum auf konstitutionelle Änderungen im Sinne höherer Polymerisation begründet werden. Teilweise geht die Änderung mit sprunghaften Erhöhungen der Viscosität Hand in Hand; es entstehen lange fadenförmige Moleküle. Setzt man aber solch einer Lösung Fremdstoffe hinzu, so tritt Löschung ihrer Fluoreszenz ein, und zwar macht sich schon 1 Lösungsmoleköl auf 10^6 Farbstoffmolekülen bemerkbar. Daraus muß geschlossen werden, daß Energieübertragung innerhalb vieler Tausend Farbstoffmoleküle erfolgen kann. Der Mechanismus der Energieübertragung ist nur möglich, wenn die Möglichkeit einer gegenseitigen Anlagerung und die einer Energieaufnahme gegeben sind. Die Struktur der Polymerisate konnte in einer Aneinanderreihung der einzelnen Farbstoffmoleküle in Form von Scheiben aufgeklärt werden. Sie können sowohl senkrecht oder auch schräg stehen, woraus sich für die den Absorptionsbändern zugeordnete Elektronenoscillatoren, die in benachbarten Molekülen gekoppelt sind, gewisse Auswahlregeln für die möglichen angeregten Zustände ergeben, so daß auch theoretisch keine Schwierigkeiten entstehen. Versuche an anderen Farbstoffen zeigten, daß die Energieübertragung gegen konstitutive Einflüsse sehr empfindlich ist. Ein anderer Fall der Energieübertragung kann schließlich bei Molekülen mit wechselseitiger Bindung eintreten, wenn die Übertragung durch eine Anordnung von Molekülen erfolgt, während die Energieaufnahme durch Einzelmoleköl oder kleinere Aggregate stattfindet. Ein solcher Mechanismus muß bei Eiweißstoffen, z. B. Kohlenoxydmyoglobin, angenommen werden. Für die Energieübertragung in Proteinen nimmt K. Wirtz fortlaufende Systeme von Wasserstoffbindungen in Polypeptiden an, durch die austretende Ladungen über größere Entfernung weitergeleitet werden können. In diesem Modell wird die Ladung durch Platzwechsel der Protonen der Wasserstoffbrücken übertragen.

J. L. v. EICHORN, Königstein/Ts.: Die Benetzungshysterese im Widerspruch zur kontinuumsmäßigen (mechanischen und physikalisch-thermodynamischen) Theorie der Kapillarität.

Zur Erklärung der Benetzungshysterese genügt weder die allgemein übliche kontinuumsmechanische Theorie der Kapillarität, die von Young-Laplace und Gauß ausgebaut wurde, noch die thermodynamische Betrachtung von Dupré. Erst bei Mitberücksichtigung der „inneren“ Koordinaten der freien Grenzflächenenergie, die sich von den „äußeren“ unterscheiden, wie die chemische Thermodynamik von der physikalischen (Schottky), ist es möglich, mit der beobachteten Größenkala mechanisch stabiler Randwinkel an klebenden Randlinien in Einklang zu kommen. Da bei flüssigen Grenzflächen tatsächlich keine mechanische Spannung (strain or stress) vorliegt, wird vorgeschlagen, an Stelle von Grenz- oder Oberflächenspannung die Ausdrücke Grenz- oder Oberflächentension (interfacial or surface-tension) zu benutzen.

J. L. v. EICHORN, Königstein/Ts.: Ältere und neuere Beobachtungen der Benetzungshysterese (und die Entdeckung ihrer Kopplung mit Haftspuren bei Wasser auf Metallen).

Die Benetzungshysterese stellt ein Kleben der Randlinie einer Flüssigkeit an einem festen Stoff dar. Es gibt nur einen begrenzten Bereich von Randwinkel zwischen den beiden Medien. Bei einem auf (oder an) einer geneigten Platte liegenden (hängenden) kreisförmigen Tropfen sind sämtliche möglichen Winkel gleichzeitig zu beobachten. Auch bei Blasen und Tropfen horizontaler Haftfläche, die mit einer Pipette leergesaugt oder aufgefüllt werden können, ist das möglich (Rehbinder 1940, v. Eichorn 1944, Bartell und Cardwell seit 1942). Für diese Benetzungshysterese dürften Adsorptions- und Desorptionsvorgänge verantwortlich sein. Durch längeres Lagern an Luft wird eine Ni-Platte besser von Wasser benetzt als vorher, dagegen geht bei frisch geglühtem Pt die gute Benetzbarkeit durch H₂O bereits nach 10 min dauernder Berührung mit Luft verloren. Läßt man Wassertropfen, die längere Zeit auf Metallplatten gelegen haben, verdunsten oder saugt sie aus und behaucht diese Platten anschließend, so werden die Haftspuren der früheren Tropfen wieder sichtbar. Bei Au, Ig, Pt, Ni und Messing konnte der Vortr. nachweisen, daß gleichzeitig ein Randlinienkleben auftritt.

Aussprache:

E. Lange, Erlangen, wendet ein, daß die klassische Theorie doch stimmen kann, daß aber ihre experimentelle Verwirklichung sehr schwer ist, weil es keine praktisch reinen Unterlagen gibt, so daß Beobachtungen leicht zu falschen Schlüssen führen. Vortr.: erwidert, daß insbesondere die Messungen von Bartell und Cardwell auf im Vakuum hergestellten Au- und Ag-Flächen auch im Fall zweier reiner Stoffe neben Luft, Beobachtungen des Vortr. mit Wassertropfen auf Hg im Wasserdampfvakuum für Sonderfälle auch bei nur zwei Stoffen in ihrem Eigendampf, schließlich Messungen von Bartell und Cardwell im Fall von zwei nichtmischiablen Flüssigkeiten auf reinster Unterlage keinen Zweifel an der Hysterese lassen und daß die Theorie in dem vom Vortr. angedeuteten Sinne zu erweitern ist.

R. HAUL, Hamburg: Modellbetrachtungen zur Wechselwirkung zwischen Flüssigkeit und Festkörper.

Obwohl Benetzungerscheinungen von erheblicher technischer Bedeutung sind, beherrscht man weder experimentell noch theoretisch dieses Gebiet. Es wurde nun versucht, Modellbetrachtungen wie sie sich zur Erörterung der Vorgänge beim Krystallwachstum (Kossel und besonders Strancki) und auch der Struktur von Flüssigkeiten (K. L. Wolf) bewährt haben, auch auf Fragen der Benetzung anzuwenden. Die Ermittlung der Gleichgewichtsgestalt eines Flüssigkeitstropfens erfolgt in der Weise, daß man von einer beliebigen einfachen Gestalt ausgeht und nacheinander alle Moleküle entfernt, die weniger fest gebunden sind, als es der Energie des sog. „Wiederholbaren Schrittes“ entspricht, wobei es nur auf die Bindungsverhältnisse der am Flüssigkeitstrand gelegenen Moleküle ankommt. Zum gleichen Ergebnis gelangt man, wenn man einzeln den Energiezustand sämtlicher Moleküle berücksichtigt, die einen Beitrag zur Grenzflächenenergie des Systems liefern. Es ist dann derjenige Benetzungswinkel stabil, der dem Minimum dieser Energiesumme entspricht. Bei der Benetzung treten charakteristische Rautewinkel auf, deren Wert von der Größe und Anordnung der Moleküle sowie den zwischen ihnen wirkenden Kräften abhängt. Für den Schmelzvorgang ergibt sich daraus in Übereinstimmung mit dem Experiment, daß dicht mit Molekülen besetzte Flächen eines Krystals durch die eigene Schmelze unvollkommen benetzbar sein können. Bereits durch geringe Mengen von Fremdmolekülen wird der Ordnungszustand der an Krystallflächen gelegenen Schichten der Schmelze aufgelockert und damit die zum Übertritt einer Molekel aus dem Festkörper in die Schmelze erforderliche Energie herabgesetzt: Erniedrigung des Schmelzpunktes. Der Einfluß der Fremdmoleküle ist nicht nur auf die ihnen unmittelbar benachbarten Teilehen des Krystals beschränkt, da der „Störbereich“ verhältnismäßig groß ist. Schließlich wird die Bildung von Flüssigkeitskeimen an Festflächen erörtert.

H. J. ANTWEILER, Bonn/Rh.: Grenzflächenströmungen an Amalgamen.

An der Berührungsfläche zweier unterschiedlicher Amalgame, die von einem Elektrolyten überschichtet sind, werden Grenzflächenströmungen beobachtet, die die Geschwindigkeit von einigen cm/s erreichen und gegen einen hydrostatischen Druck von einigen cm Wassersäule gerichtet sein können.

Überschichtet man in einem Becherglas von etwa 5 cm Ø eine 5 mm hohe Schicht verdünnten Zinkamalgams mit einer konz. CuCl₂-Lösung, so strömt der Elektrolyt an der Begrenzungslinie Elektrolyt-Amalgam-Glaswand nach unten, sammelt sich in der Mitte des Becherglases unter dem Amalgam, steigt in Abständen von etwa 10 s als Tropfen durch die Amalgamschicht hindurch nach oben und vereinigt sich wieder mit der überschichtenden CuCl₂-Lösung. Wird jedoch das Zinkamalgam mit Wasser überschichtet, so kann die Flüssigkeit in einen Innenraum und einen Außenraum getrennt werden, wenn ein Glaszyylinder konzentrisch darunter eingeführt wird, daß er einige mm in das Amalgam eintaucht. Die Flüssigkeiten des Innen- und des Außenraumes stehen dann nur durch das Amalgam unter dem Glaszyylinder in Verbindung. Gibt man in den Außenraum einige CuCl₂-Krystalle, so beobachtet man zwei Strömungen: eine, die analog dem ersten Versuch an der Glaswand des Becherglases nach unten geht, am Boden des Becherglases radial nach der Mitte gleitet, im Zentrum hochstößt und vom Innenraum aufgefangen wird; die zweite Strömung ist direkt unter dem trennenden Glaszyylinder vom Außenraum in den Innenraum gerichtet. Die Strömungen verursachen nach einiger Zeit ein völliges Austrocknen des Außenraumes, so daß sich die gesamte Flüssigkeit im Innenraum befindet. Diese Flüssigkeit ist frei von Cu²⁺-Ionen und enthält nur Zn²⁺-Ionen. Die Versuche können mit anderen Ionen und Amalgame entsprechen variiert werden.

Zur Deutung der Versuche wird angenommen, daß an der Grenzfläche Zn, Hg/CuCl₂-Lösung eine Bildung von Kupferamalgam und Zink-Ionen stattfinden. Durch die hohe Cu²⁺-Konzentration wird praktisch jedes zur Grenzfläche durchstoßende Zink sofort oxydiert. An dieser Grenzfläche hat mithin das Amalgam die Eigenschaften eines Cu-Amalgams. An der Grenzfläche Amalgam/Glaswand bleiben die Eigenschaften des Zn-Amalgams erhalten. Die geringen Mengen Cu-Amalgam, die an diese Grenzfläche gelangen, verändern ihre Eigenschaften unwe sentlich. Da an dieser Begrenzungslinie zweier unterschiedlicher Amalgame zwei Flächen gegeneinanderstoßen, die verschiedene Grenzflächenspannungen σ haben, muß eine Strömung einsetzen vom Ort mit kleinem σ zum Ort mit hohem σ , also vom Cu-Amalgam zum Zn-Amalgam. An diesen Stellen wird sie auch beobachtet. Die Begrenzungslinie verschiebt sich mit dem Einsetzen der Strömung praktisch nicht, da das mitgehende Cu-Amalgam in Zn-Amalgam hineingelangt und dessen Eigenschaften nicht verändert; der mitströmende Elektrolyt enthält nur noch eine derart geringe Menge an Cu²⁺, daß das Zn-Amalgam an der Grenzfläche Amalgam/Glaswand nicht bis zur Zinkfreiheit oxydiert werden kann. Messungen der Grenzflächenspannungen und der Potentiale unterstützen diese Deutung.

TH. FÖRSTER, Göttingen: *Versuche zum zwischenmolekularen Übergang von Elektronenanregungsenergie.*

Der Übergang von Elektronenanregungsenergie zwischen verschiedenen Molekülen findet auch in Fällen statt, in denen keine Assoziation besteht. Die dadurch bedingte Fluoreszenz-Lösung und Fluoreszenz-Sensibilisierung sind bei Atomen im Gasraum seit den Versuchen von *J. Franck* und *G. Carius* bekannt. Bei Molekülen in Lösungen lagen bisher außer orientierenden Versuchen von *J. Perrin* und *Choucouan* nur Messungen über die Konzentrationsdepolarisation der Fluoreszenz vor, aus welchen der Elementarvorgang nicht unmittelbar zu entnehmen ist. Zu dessen quantitativer Untersuchung wurden in Weiterführung früherer Versuche⁹⁾ Fluoreszenz-Messungen an Mischlösungen der Farbstoffe Trypaflavin und Rhodamin B in Methanol durchgeführt, die bis zu sehr hohen Konzentrationen keine Assoziation zeigen. Durch die Untersuchung von Lösungen verschiedener Gesamtconcentration bei gleichem Konzentrationsverhältnis gelang es, die echte Fluoreszenz-Lösung des längerwellig absorbierenden Rhodamins auf Trypaflavin von der trivialen Absorptionswirkung zu trennen. Die Halbwertskoncentration des Rhodamins für echte Lösung wurde zu $1,0-1,3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l gefunden. Der mittlere Molekulabstand in der Lösung beträgt dabei etwa 70 Å. Der dynamische Charakter der Lösung und deren weitgehende Unabhängigkeit von Temperatur und Lösungsmittelzähigkeit wurden durch unabhängige Versuche nachgewiesen. Ähnliche Messungen an den Systemen Trypaflavin-Methylenblau und Fluorescein-Erythrosin in Methanol ergaben Halbwertslöschkonzentrationen von $6 \cdot 10^{-3}$ bzw. $7 \cdot 10^{-4}$ Mol/l.

K. WIRTZ, Göttingen: *Über Thermoosmose.*

Die Thermoosmose ist eine der Thermodiffusion verwandte Erscheinung, wobei eine flüssige oder gasförmige Substanz unter dem Einfluß eines Temperaturgradienten durch eine permeable Membran hindurch wandert. Läßt man durch den Diffusionsstrom ein Druckgefälle, z. B. in einem U-Rohr, aufbauen, so verschwindet bei einer bestimmten Druckdifferenz Δp der Diffusionsstrom. Die Umkehrerscheinung ist der osmotische Thermoeffekt, bei dem bei der Druckdiffusion durch eine Membran sich zu beiden Seiten Temperaturdifferenzen einstellen. Die zugehörige Überführungswärme Q^* (pro mol) kann positiv oder negativ sein, d. h. die Überführungswärme kann entweder in der Richtung des Substanztransports ($Q^* > 0$) oder entgegengesetzt ($Q^* < 0$) wandern. Für die Thermoosmose einer Flüssigkeit gilt

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = - \frac{Q^*}{v r} \quad (1),$$

wobei v das Molvolumen der diffundierenden Substanz bedeutet. Bei $Q^* > 0$ ist $\Delta p/\Delta T < 0$, d. h. daß bei der Thermoosmose der Druck auf der kalten Seite höher ist, und daß beim osmotischen Thermoef fekt Wärme auf der Seite frei wird, auf der die Substanz aus der Membran austritt; falls $Q^* < 0$, gilt das Umgekehrte. Das Vorzeichen von Q^* hängt von der diffundierenden Substanz und der Art der Membran ab.

Der Effekt wurde mehrfach unabhängig entdeckt, jedoch begnügten sich alle Autoren mit der Angabe des Vorzeichens von Q^* . Der Verf. hat zusammen mit *K. Alexander* einige Überführungswärmen von Wasser in Membranen aus Cellulose-Derivaten (z. B. Cellophän) gemessen. Die Werte von Q^* liegen zwischen 1 und 6 cal/Mol; trotz dieser kleinen Werte werden große Druckdifferenzen beobachtet, denn bei $Q^* = 1$ cal und $\Delta T = 1^\circ$ ist $\Delta p \approx 8$ em Wassersäule (bei Zimmertemperatur). Während bei flüssigen Mischungen die Substanztrennung durch Thermo diffusion meist nur nach Vervielfachung durch ein Clusius-Rohr gemessen werden kann, ist der Elementareffekt hier leicht zugänglich.

Eine thermodynamische Theorie des Effektes wurde von *Eastman*⁸⁾ formuliert. Man kann die Beziehung (1) jedoch leicht durch kinetische Betrachtungen ableiten. Dabei sieht man, daß der Effekt nur von Vorgängen an den Membranoberflächen abhängt. Bei einer unendlich dünnen Membran, die auf beiden Seiten von P Teilchen pro cm² und sec gestoßen wird, die zum Eindringen einer Aktivierungsenergie q bedürfen, treten auf der einen Seite $P \cdot \exp - q/kT$, auf der anderen Seite, wo der Druck Δp , die Temperatur um ΔT höher sind, $P \cdot \exp - (q - v\Delta p)/(T + \Delta T)$ Teilchen in die Membran ein. Im Gleichgewicht sind beide Anzahlen gleich, d. h. die Exponenten müssen gleich sein. Identifiziert man q mit Q^* , so folgt

⁸⁾ J. Amer. Chem. Soc., 48, 1482 [1926]; 50, 283, 292 [1928].

⁹⁾ Th. Förster, diese Ztschr. 59, 181 [1947]; 60, 163 [1948].

unmittelbar (1). In diesem speziellen Fall ist q die von der einen Seite der Membran auf die andere überführte Wärme; im allgemeinen ist die Überführungswärme natürlich nicht mit einer Aktivierungsenergie identifizierbar.

K. UEBERREITER, Berlin: *Die Bewegungszustände in hochpolymeren Flüssigkeiten mit fixierter Struktur.*

Der Übergang „fest – flüssig“ geschieht bei amorph erstarrnden Stoffen im sog. Transformationsintervall oder Einfriergebiet. Dort zeigt die Kurve Eigenschaften/Temperatur einen Knick, der entgegen einigen Angaben der Literatur niemals vollständig verschwinden kann, wie man experimentell beweisen kann. In hochpolymeren Substanzen sind Kettenglieder oder monomere Einheiten zu Makromolekülen vereinigt, ihre Struktur ist auch in der flüssigen Phase „fixiert“. Selbst unendlich lange Wartezetten können diese Struktur nicht ändern und der Knick wird bestehen bleiben. Zur Beschreibung des Aggregatzustandes zieht man daher besser die Bewegungsmöglichkeiten der Moleküle heran: im festen amorphen oder kristallisierten Körper können schwingungssartige Bewegungen möglich sein, im flüssigen ist allseitig freie Rotation möglich. Im amorphen Festkörper können Kettenglieder von Makromolekülen schwingen, oberhalb des Einfriergebietes sind auch rotationsähnliche Bewegungen möglich („wriggen“). Stoffe bis zu 10 C-Atomen sind mikromolekular, darüber muß man sie als makromolekular mit fixierter Struktur bezeichnen. Fixiert man die Struktur chemisch, z. B. Polystyrol durch Mischpolymerisation mit Divinylbenzol, so kann die Maschenweite ermittelt werden, bis zu der Kettenglieder noch wriggfähig sind. Sie wurde zu 5 bis 7 C-Atomen gefunden. Völlig vernetzte Stoffe können nur im festen Zustand auftreten.

E. WEITZ und **M. GRETCHMAN**, Gießen: *Über die Rheotropie, eine Erscheinung an Systemen von zwei flüssigen Phasen in der Nähe der kritischen Mischbarkeit* (vorgetragen von E. Weitz).

Versetzt man wässrige Salz-Lösungen mit einer genügenden Menge eines mit H₂O mischbaren organischen Lösungsmittels, so tritt in einzelnen Fällen (z. B. K₂CO₃/H₂O/Athanol oder NaCl/H₂O/Aceton) Trennung in zwei flüssige Phasen ein, eine leichtere (obere), die viel org. Mittel, aber wenig Salz und eine schwerere (untere), die viel Salz, aber wenig org. Mittel enthält. Durch vorsichtiges Dosieren des letzteren läßt sich erreichen, daß das Volumen der neu entstandenen Schicht beliebig klein ist. Am System Na₂S₂O₃/H₂O/Aceton wurde zuerst festgestellt, daß die neue Schicht die obere oder die untere ist, je nachdem, ob die Konzentration der wässrigen Salzlösung oberhalb oder unterhalb einer bestimmten, der „charakt. Konz. C_k“ liegt (C_k = 29,5 g Na₂S₂O₃ · 5 H₂O/100 cm³ H₂O-Lösg.). Bei dieser Konz. entsteht, wenn man so viel Aceton zugibt, daß eben noch keine Entmischung eintritt, ein „kritisches“ Gemisch, das typische kritische Trübung zeigt. Mit einer winzigen Menge mehr Aceton bildet sich dann eine Emulsion, die sich langsam in zwei Schichten von gleichem Volumen und so gut wie identischer Zusammensetzung trennt. Die völlig undurchsichtige Emulsion zeigt die Eigentümlichkeit, daß sie beim Bewegen oder Fließen in eine homogene, durchsichtige (nur noch die kritische Trübung zeigende) Lösung übergeht, nach Aufhören der Bewegung jedoch sofort wieder in den alten Zustand zurückkehrt.

Diese, von uns als Rheotropie bezeichnete Erscheinung ist dadurch bedingt, daß die Grenzflächenspannung verschwindend klein ist; die beim Bewegen der Flüssigkeit auftretenden Scher- oder Reibungskräfte sind groß genug, um die Grenzflächen zu zerstören, d. h. die Emulsion in eine einheitliche Lösung zu verwandeln.

Die Rheotropie wird in allen Fällen gefunden, wo eine aus zwei Komponenten bestehende Lösung durch eine dritte entmischt wird, z. B. auch am System C₂H₅OH/H₂O/C₆H₆, wo sie allerdings wegen der starken kritischen Trübung schlechter erkennbar ist. Rheotropie tritt auch bei solchen Emulsionen ein, die durch Abkühlung homogen werden; sie stellt also keinen thermischen Effekt dar. Die Viscosität einer Lösung von der charakt. Konz. steigt bei Zusatz des entmischenden Mediums zunächst langsam, bei Annäherung an die kritische Zusammensetzung stark an und fällt nach Überschreitung der Mischbarkeitsgrenze steil ab. Das Maximum liegt aber nicht da, wo die Lösung noch homogen ist, d. h. bei der kritischen Zusammensetzung, sondern da, wo im Ruhezustand bereits Scheidung in zwei Schichten eingetreten, im Zustand des Fließens – wegen der Rheotropie – das Gemisch jedoch noch homogen ist. Auch solche wässrige Lösungen, deren Konzentration erheblich ober- oder unterhalb C_k liegt, zeigen bei schrittweisem Zusatz des entmischenden Mittels kurz vor dem Erscheinen der neuen flüssigen Phase einen plötzlichen Viscositätsanstieg. Wird dagegen durch das organische Medium festes Salz ausgeschieden, so zeigen sich bis zur Krystallisation keinerlei auffällige Viscositätsänderungen. Während also in einer Lösung das Erscheinen einer neuen flüssigen Phase sich allmählich vorbereitet, trifft das Ausfallen der festen Phase die Lösung ganz unvorbereitet.

Aussprache:

R. Mecke, Freiburg: Beobachtung des Effektes ausschließlich bei ternären Systemen (Salzlösungen) scheint zu zeigen, daß vorwiegend Solvation dafür verantwortlich ist.

Samstag Vormittag (Saal II)

Vorsitzender: Prof. Knorr, München

R. HOSELMANN, Treysa-Hephata: *Theorie der Röntgenstrahlentstreuung an ungeordneten linearen Gittern. Rückschlüsse auf die Feinstruktur der hochpolymeren Stoffe.*

Eine hochpolymere Substanz zeigt ein Röntgendiagramm, das teils Züge einer Flüssigkeit, teils solche eines Krystalles trägt. Außerdem treten neue Erscheinungen auf, wie etwa die sog. Kleinwinkelstreuung, die auf

Inhomogenitäten innerhalb der Substanz schließen lässt, die sich von atomaren bis mikroskopischen Dimensionen erstrecken¹⁰).

Zum eingehenderen Studium der Verhältnisse wurde in Anschluß an Gedanken von Zernicke und Prins¹¹⁾ sowie von J. J. Hermans^{12a)} der Beugungseffekt an linearen Gittern exakt berechnet, deren Gitterstrichdicken und Zwischenraumgrößen statistisch schwanken. Mit Hilfe der Laplace-Transformation kommt man für derartige Gitter mit „flüssigkeitsähnlicher Unordnung“ zu relativ einfachen, geschlossenen Formeln der gebeugten Röntgenstrahlung, die die charakteristischen Züge der Röntgendiagramme hochmolekularer Stoffe sehr befriedigend wiedergeben und aufzeigen, daß die klassischen, von Lorentz, Laue, Bragg u. a. aufgestellten Beugungsgesetze hier meist keine Gültigkeit haben. Beispielsweise führt die Krystallitgrößenbestimmung nach Laue auf falsche Ergebnisse. Die obige Rechnung gilt streng nur im Eindimensionalen, in erster Näherung kann sie auch auf dreidimensionale Gitter mit Kristalliten und Mizellen angewendet werden. Die Kleinwinkelstreuung nimmt bei den meisten Hochpolymeren monoton mit wachsendem Winkel ab, bei ihnen muß, falls überhaupt Mizellbündel auftreten, die relative Größenstreuung der gegenseitigen Abstände innerhalb der Bündel über etwa 50 % liegen. Aus der Zahl der beobachtbaren eigentlichen Reflexe im übrigen Streudiagramm schließt man etwa folgendes: Nur in wenigen synthetischen Hochpolymeren dürften die mittleren relativen Größenstreuungen der Netzebenenabstände unter 5 % liegen. Bei bestkrystallisierter Acetylcellulose, gestrecktem Kautschuk u. dgl. dürfte diese Zahl bei etwa 10 %, bei Ramie zwischen 13 % und 25 % und bei Hydratecellulose über 30 % liegen.

Aussprache:

W. Kast, Krefeld: Ich glaube, daß der Fehler wiederholt wird, der bei der ersten Auswertung von Flüssigkeitsinterferenzen gemacht wurde, nämlich das Braggsche Gesetz auf die Maxima anzuwenden und daraus Identitätsperioden abzuleiten. Die Bedeutung des Vortrages liegt in der richtigen Auswertung der Streukurven auf den Grundlagen von Hermans. Vortr.: Die vorliegende Theorie behandelt einen Idealfall und soll als Arbeitshypothese dienen.

H. MARTIN, Kiel: Zur Frage der Trennbarkeit von Isotopen in Lösung. Diskussion eines elektrochemischen Austauschverfahrens.

Die Trennung gelöster Isotope stellt ein in vieler Hinsicht interessantes Problem dar. Das mitgeteilte Trennprinzip knüpft an den Grundgedanken des Urey'schen chemischen Austauschverfahrens an; es unterscheidet sich von diesem grundlegend in zwei Punkten: 1. Der eine Substanz- oder Teilchenstrom (u. U. auch der Gegenstrom) wird durch ein elektrisches Feld hervorgerufen (Ionenwanderung). 2. Teilchenstrom und -gegenstrom erfolgen ohne räumliche Trennung im homogenen einphasigen System (Lösung). Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Methode ist, daß mindestens der eine Partner des zugrundeliegenden Austauschgleichgewichts ein Ion ist (z. B. $[OII_2D]^+ + H_2O \rightleftharpoons [OH_3]^+ + HOD$; $*Cd^{++} + [CdJ_3]^- \rightleftharpoons Cd^{++} + [*CdJ_3]^-$; $*[NII_4]^+ + NH_3 \rightleftharpoons [NII_4]^+ + NH_3$). In der Feldrichtung wird ein Flüssigkeitsstrom aufrechterhalten, der so bemessen ist, daß das zu trennende Mischelement gerade keine Überführung erleidet (totaler Rückfluß).

Die Versuchsanordnung besteht aus einem mit der Lösung gefülltem Rohr mit Vorratsbehältern an den Enden für die Aufnahme der Elektroden. Dazu kommen Vorrichtungen für Erzeugung und Kontrolle des Flüssigkeitsstroms im Rohr, Konstanthaltung der Konzentrationen, Besitzigung anfallender Elektrolyseprodukte usw. Die vollkommene Durchdringung des Ionenstroms mit dem Teilchen-Gegenstrom in homogener Phase hat zur Folge, daß die Länge L des Trennraums, die bei den bekannten Gegenstrommethoden meist nach vielen Metern zählt, bei der elektrochemischen Austauschmethode wegen des geringen (mittleren) Abstands zwischen den austauschenden Teilchen auf wenige Zentimeter zusammenschrumpft. Die (einfache) Theorie liefert für die erzielbare Vervielfachung f des Elementareffektes (K-1) einer Austauschreaktion (A. R.) zwischen Ionen und Neutralteilchen (Bruchteil der letzteren = a) den Ausdruck $f = a \cdot \Delta c N \pm A P / FD$, der beispielsweise, falls $a \approx 0,5$, die Äquivalentleitfähigkeit $\Delta c \approx 50$, die Überführungszahl $N \pm \approx 0,5$ und die Diffusionskonstante $D \approx 10^{-5}$ ist, bereits bei einer Elektrolysperspannung von $\Delta P = 100$ V Werte über 1000 annimmt. Die hierbei anwendbare Feldstärke $\Delta P/L$ und somit die untere Grenze für die Apparatrlänge L ist prinzipiell durch die Relaxationszeit τ der A. R. gegeben. Mit wachsendem ΔP durchläuft f ein Maximum bei $(\Delta P/L)_{opt.} = (4F/\Delta c N \pm)(1-a)^{3/2} \cdot (aeDR/3\eta)^{1/2} \exp(-A/2RT)$. Mit den obigen Zahlenwerten (und Zähligkeit $\eta = 0,01$, $e = 1 \text{ mol/l}$) ergibt sich hiernach, falls die A. R. keiner Aktivierung bedarf ($A = 0$, $\tau \approx 10^{-9} \text{ s}$), $(\Delta P/L)_{opt.} \approx 10^6 \text{ V/cm}$; für $A = 8 \text{ kcal}$, $\tau \approx 10^{-9} \text{ s}$, wird $(\Delta P/L)_{opt.} \approx 100 \text{ V/cm}$. Macht man L praktisch z. B. gleich 5 cm, so wird der Endzustand bei kleinem Vorratsbehälter in größerenordnungswise 10 d erreicht. — Die elektrochemische Austauschmethode verspricht kleinste Abweichungen der Gleichgewichtskonstanten K der A. R. von 1 für die Isotopentrennung nutzbar zu machen.

Der auf A. R. beruhende Elementareffekt kann durch eine vorhandene Differenz in der Wanderungsgeschwindigkeit der isotopen Ionen verstärkt werden. Bei diesem Wanderungsgeschwindigkeitseffekt, der vor langer Zeit von Lindemann¹²⁾ vorhergesagt und neuerdings von einer amerikanischen Arbeitsgruppe¹³⁾ unter Verwendung der gleichen Versuchsmethode für wäßrig gelöste K⁺- und Cl⁻-Ionen aufgefunden wurde, tritt das Feldstärkeoptimum $(\Delta P/L)_{opt.}$ nicht auf.

¹⁰⁾ R. Hosemann, Z. Physik 113, 751 [1939]; 114, 113 [1939]; Z. Elektrochem. 46, 555 [1940].

¹¹⁾ Z. Physik 47, 184 [1927].

^{12a)} Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 63, 5 [1944].

^{12b)} Proc. Roy. Soc. [London], A. 99, 102 [1921].

¹³⁾ A. K. Brewer, S. L. Madorsky, J. K. Taylor, V. H. Diebeler, P. Bradt, O. L. Parham, R. J. Britten u. J. G. Reid Jr., J. Res. Natl. Bur. Stand., Wash., 38, 137 [1947]; J. W. Westhaver, ebenda 38, 169 [1947]; S. L. Madorsky u. S. Straus, ebenda 38, 185 [1947].

H. SACHSSE, Ludwigshafen/Rh.: Über technische und wissenschaftliche Arbeiten mit Flammen¹⁴⁾.

E. BARTHOLOMÉ, Ludwigshafen/Rh.: Die Flammengeschwindigkeit in sehr heißen Flammen.

Die Flammtemperatur spielt für die Geschwindigkeit sehr heißer, mit O₂ oder O₂-reicher Verbrennungsluft brennender Flammen nur eine sehr geringfügige Rolle. Bei ihnen ist das Rauchgas stark dissoziert und eine Steigerung des Wärmeinhalts des Frischgases dient fast nur zur Erhöhung der Dissoziation. Bei diesen Flammen ist also das Rauchgas energetisch nicht so sehr durch seine Temperatur, sondern durch seine chemische Zusammensetzung charakterisiert. Um eine Beziehung zwischen Flammengeschwindigkeit und der Konzentration der Dissoziationsprodukte zu finden, wurde die Konzentration der II-Atome herausgegriffen, die wegen ihrer großen Diffusionsgeschwindigkeit einen besonders großen Einfluß auf den Energietransport zum Frischgas hin haben. Trägt man die Flammengeschwindigkeit gegen die berechnete Gleichgewichtskonzentration der II-Atome im Rauchgas auf, so ordnen sich die Meßpunkte auf zwei Kurvenzügen: auf einer liegen die Flammen von H₂ und C₂H₂, auf der anderen die der übrigen Kohlenwasserstoffe.

Daraus folgt:

1. Die Flammengeschwindigkeit hängt bei Flammen, bei denen das Rauchgas merklich dissoziert ist, entscheidend von der Gleichgewichtskonzentration der H-Atome im Rauchgas ab. Das kann nur so erklärt werden, daß die H-Atome entgegen der Gasströmung in das Frischgas diffundieren und dort die chemische Reaktion in Gang setzen bzw. beschleunigen. Der quantitative Zusammenhang zwischen H-Atomkonzentration und Flammengeschwindigkeit wird durch eine Potenz von [H] wiedergegeben, deren Exponent etwas kleiner als 1 ist.

2. Aus dem Befund, daß die Werte für alle Kohlenwasserstoff-Flammen auf der gleichen Kurve, sowie für die H₂/Cl₂-Flamme auf der Kurve für die H₂/O₂-Flammen liegen, folgt, daß die Wirkung der H-Atome allgemeiner Natur ist.

3. Daß die Werte für die Kohlenwasserstoff-Flammen rund 50 % tiefer liegen als die Werte für die H₂-Flammen ist nicht durch Unterschiede im Diffusionskoeffizienten zu erklären, zumal die Werte für die C₂H₂-Flamme auf der Kurve für die H₂-Flammen liegen. Bei den Kohlenwasserstoff-Flammen muß vielmehr eine Bremse für die H-Atome existieren. Es liegt nahe, an Reaktionen des Typus H + CH₄ = H₂ + CH₃ zu denken, durch die die schnellen H-Atome durch langsame Alkyradikale ersetzt werden.

4. Daß die Werte für die C₂H₂-Flamme auf der Kurve für die H₂-Flammen liegen, zeigt, daß beim C₂H₂ diese Bremse nicht besteht. Das Radikal C=C-II wird sich also nicht bilden oder in C₂ und H zerfallen, wodurch die Konzentration der H-Atome beim Stoß von H gegen C₂H₂ erhalten bleibt.

Die universale Natur der Wirksamkeit der H-Atome legt es nahe, diese mehr in einem physikalischen Prozeß als in einem chemischen Prozeß zu suchen. Da die H-Atome nach ihrer Diffusion ins Frischgas bei Rekombination die ganze Dissoziationswärme auf das Frischgas übertragen, findet eine sehr starke Erhöhung des Energietransportes von Rauchgas auf das Frischgas statt. Dadurch kann der Unterschied der „Radikalfammen“ gegenüber den „Wärmeflammen“ erklärt werden. Der Zusammenhang zwischen [H] und Flammengeschwindigkeit klärt zwangsläufig die lange diskutierte Frage, warum gerade bei den sehr heißen Flammen das Maximum der Flammengeschwindigkeit immer bei einem beträchtlichen Brennstoffüberschuß liegt. Mit steigendem Brennstoffüberschuß steigt die H-Atomkonzentration solange, bis durch Absinken der Flammtemperatur auch die Dissoziation wieder zurückgeht. Am Maximum der Flammengeschwindigkeit hat auch [H] ihr Maximum.

G. A. MELKONIAN, G. R. SCHULTZE und G. KÖNIG, Hamburg: Der Einfluß der flüssigen Phase auf die Kinetik einer einfachen Gasreaktion (Autokatalyse, Mediumkatalyse) – (vorgetragen von G. A. Melkonian).

Die Reaktion 2 Monocyclopentadien ⇌ Dicyclopentadien stellt in der Gasphase ein ideales Gleichgewicht dar. Mit Berücksichtigung der Gegenreaktion ergibt sich für die Bildung eine bimolekulare Reaktion und für den Zerfall eine monomolekulare Reaktion. Die berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten sind bis in die unmittelbare Nähe des Gleichgewichts von guter Konstanz, eine Beeinflussung durch Fremdgase findet nicht statt. Die Baurische Annahme, nach der die Kinetik des Dicyclopentadiens dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität widersprechen soll, erweist sich damit als hinfällig. Beim Übergang zur flüssigen Phase wird der Typus einer einfachen unkatalysierten Reaktion zweiter Ordnung nicht mehr aufrechterhalten. Tatsächlich findet man, daß die Polymerisation des flüssigen Monocyclopentadiens autokatalytisch durch das entstehende Dicyclopentadien beschleunigt wird. Berücksichtigt man diesen Effekt rechnerisch im Ansatz:

$$\frac{dx}{dt} (1 - \beta x) = (a - x)^2$$

so findet man nach der hieraus integrierten Formel:

$$k_2 = (1 - \beta a) \cdot \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)} + \frac{\beta}{t} \cdot \ln \frac{x}{a-x}$$

gute Konstanz der k₂-Werte für den gesamten Reaktionsverlauf (a = Anfangskonz., x = Umsatzvariable und β = Maß für die beschleunigende Kraft des entstehenden Dicyclopentadiens). Nimmt man an, daß die autokatalytische Beschleunigung des Reaktionsablaufs über einen Dreierstoßmechanismus verläuft, was in der flüssigen Phase durchaus möglich erscheint, so führt das aufgestellte Reaktionsschema auf die den Berechnungen zu Grunde liegende Differentialgleichung.

¹⁴⁾ Vgl. Chem. Ing. Technik 21, 1, 129 [1949].

Der Vergleich der Reaktion in der Gashypothese und in der flüssigen Phase ergibt eine Änderung des Stoßfaktors der Arrheniuschen Gleichung: $k = P Z e^{-A/RT}$. Sie trägt dem effektiven Stoßraum in Lösung. Rechnung, der durch das Eigenvolumen der Moleküle in Lösung gegenüber dem Gaszustand verkleinert ist. Für den sterischen Faktor P ist bei Abwesenheit polarer Moleküle kein Einfluß zu erwarten. Das gleiche gilt für die Aktivierungsenergie, wenn es sich ausschließlich um die Bildung oder Lösung einer echten homöoparen Bindung handelt.

$$\frac{Z_f}{Z_{\text{gas}}} = 1 \text{ bis } 4 \text{ ist.}$$

Die ältere Theorie ergibt, daß Zu gleichen Ergebnissen führt auch die Anwendung der modernen Theorie des Übergangszustandes. Das Verhältnis nimmt dann in bester Übereinstimmung mit dem Experiment den Wert 2 bis 3 an.

G. SCHMID, Stuttgart: Die Frequenzabhängigkeit des Ultraschallabbaus von Makromolekülen.

Schalldispersionen sind in Gasen im erreichbaren Schall- und Ultraschallbereich sehr oft beobachtet und durch die Arbeiten von H. O. Kneser auch einem theoretischen Verständnis zugänglich gemacht worden. In Flüssigkeiten dagegen konnte trotz genauer Messungen bisher keine Schalldispersion mit Sicherheit festgestellt werden; die Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten ist offenbar eine frequenzunabhängige Konstante, weil die Relaxationszeiten der Flüssigkeitsstruktur zu klein sind ($< 10^{-8}$ s), um mit den heute erreichbaren Ultraschallfrequenzen (10⁸ Hz) erfaßt werden zu können. Bei makromolekularen Substanzen sind größere Relaxationszeiten zu erwarten, doch treten hier Meßschwierigkeiten auf, da die konzentrierteren Lösungen hochviskos sind und den Ultraschall stark absorbieren, in den verdünnten Lösungen andererseits die Schallgeschwindigkeit im wesentlichen durch das Lösungsmittel und nicht durch die makromolekulare Substanz bestimmt ist. Als experimenteller Ausweg bietet sich der Abbau linearer Makromoleküle durch U-Schall. Der Effekt muß frequenzabhängig werden, wenn die Relaxationszeit des Zusammenhaltmechanismus des Gelgerüsts in der verdünnten Lösung mit der Schwingungsdauer des Ultraschalls vergleichbar wird.

Es wurden mit drei Ultraschallsendern von den Frequenzen 284 kHz, 175 kHz und 10 kHz Abbauversuche mit 0,3 proz. Lösungen eines Polymethacrylsäure-methylesters vom Ausgangspolymerisationsgrad 7000 in Benzol durchgeführt. Die Intensität der Beschallung wurde mit dem Radiometer im Versuchsgefäß bestimmt und durch Absorptionsmessungen mit Glycerin im gleichen Versuchsgefäß kalorimetrisch kontrolliert. In allen Fällen wurde innerhalb 10 % Fehlergrenze die gleiche Ultraschallintensität von 1 W/cm² eingestellt. Trotz sehr starken Abbaus war kein Nachlassen der Abbauwirkung bei niederen Frequenzen zu erkennen. Es machte sich also im Ultraschallgebiet bis herunter zur Hörgrenze noch kein Ansprechen einer Relaxationszeit bemerkbar. Daraus ist zu schließen, daß die Relaxationszeit des Gelgerüsts in der verdünnten Lösung $> 10^{-4}$ s sein muß.

Aussprache:

E. Jenckel, Aachen, macht darauf aufmerksam, daß die Unabhängigkeit des Abbaueffektes auch mit der Breite der Relaxation (Verschmierung) erklärt werden kann.

H. TOLLERT, Clausthal: Über den Nachweis von Molekülen höherer Ordnung in Mischungen verdünnter wäßriger Elektrolytlösungen und über einen neuen Trenneffekt.

Während sich die Viscosität zweikomponentiger Lösungs-Systeme in erster Näherung durch einfache Addition berechnen läßt, ist bei einer höheren Zahl von Komponenten folgende empirische Mischungsregel überlegen. Sind n_1, n_2, \dots, n_i die Komponenten eines Systems in Mol bezogen auf 1000 Mol H₂O, ist also die Gesamtkonzentration der Salze $M = \sum_i n_i$, so gilt für die Mischungsviscosität $\eta_M = \sum_i n_i \eta_i^{(M)}$

Dabei sind n_i die Molenbrüche und $\eta_i^{(M)}$ die Viscositäten in einer Lösung der einzelnen reinen Komponenten mit der Konzentration M . In diesem Ansatz sind nach van't Hoff die 1-1-wertigen Salze mit doppeltem Molgewicht einzusetzen. Auf diese Weise findet man bei Messung der dynamischen Viscosität beispielsweise einer Hartsalzlösung, die gewöhnlich aus 26,2 Molen Na₂Cl₂, 12,3 K₂Cl₂, 12,3 MgCl₂ und 16,5 MgSO₄ besteht, daß in diesem System eine Umlagerung stattfindet, die zu einer Lösung etwa der Zusammensetzung 9,7 Na₂Cl₂, 28,8 MgCl₂, 12,3 K₂Cl₂ und 16,5 Na₂SO₄ führt. Auch einfache Doppelsalze lagern sich um. So zeigen Dichtebestimmungen, Messungen der kinematischen und dynamischen Viscosität sowie der Refraktion einer 1 n Zink-Ammonium-Schön-Lösung, daß bei 20° zwischen (NH₄)₂SO₄ und ZnSO₄ die Verhältnisse 1:1, 1:2, 1:4 sowie 2:1 vorliegen, während man nach der Siedepunktsanalyse nur das stöchiometrische Verhältnis 1:1 erwarten sollte. – In dünnen Kapillaren tritt bei Lösungen ein Trenneffekt zwischen dem zentralen Strömungsfaden und den Randzonen auf. Bei einer 0,2 n ZnSO₄-Lösung in 0,2 n HCl konnte nach Passieren einer 1,70 m langen, 0,75 mm breiten Kapillare unter 2 atü für die getrennt aufgefangene Lösung im Inneren der Kapillare eine Dichtezunahme von $6 \cdot 10^{-6}$ g/cm³ nachgewiesen werden.

Samstag Nachmittag (Saal I)

Vorsitzender: Prof. R. Fricke, Neckarhausen/Krs. Nürtingen

W. KAST, Krefeld: Die Aussagen der Röntgendiagramme von Cellulosefasern¹⁵⁾.

Durch neuartige Aufnahmeverfahren und verfeinerte Auswertungsmethoden der Röntgendiagramme von Cellulosefasern wird u. a. eine quantitative Trennung der Orientierung der Blättchenebenen und der Achsen-

der Mizellen erreicht. Daraus ergeben sich neue Einblicke in den Streckvorgang. In hochgequollenem Zustand wird eine Faser mit einem guten Verhältnis von Achsenorientierung zu Blättchenorientierung und mit guter Dehnung erhalten, in trockenem Zustand eine spröde Faser, die bei guter Blättchenorientierung nur eine schlechte Achsenorientierung zeigt. Die dabei gewonnene Kenntnis der Achsenverteilungskurve ermöglicht die Intensitätsberechnung der Reflexe OkO und den Nachweis, daß die Cellulose-Ketten im Krystallgitter der Mizellen abwechselnd gegensinnig verlaufen, also genau so wie in der nativen Cellulose. Dadurch wird wahrscheinlich gemacht, daß in der Spinnlösung Assoziate von Cellulosemolekülen vorliegen, die diese Lage benachbarter Ketten von der nativen Cellulose her bewahren und an die wiederausgefaltete Cellulose weitergeben.

Aussprache:

W. Brenschede, Leverkusen: Der Befund, daß mit zunehmender Orientierung die Dehnbarkeit der Faser wächst, ist außergewöhnlich und findet keine Parallelen bei vollsynthetischen Fasern. Offenbar geben die amorphen Zwischenbereiche den Hauptteil der Dehnung, besonders, wenn sie noch nicht ausgerichtet sind.

W. HOPPE, München: Die Auswertung der Röntgenaufnahmen von Gasen, Flüssigkeiten und Krystallen mit einer neuen Rechenmaschine für Fourier-Reihen.

Bei der Strukturuntersuchung von Molekülen in gasförmiger, flüssiger oder fester Phase mit Röntgenstrahlen benötigt man etwa $1/4$ der erforderlichen Zeit für die Experimente und $3/4$ für deren rechnerische Auswertung.

Die Auswertung geht als Interferenz- und Beugungsproblem immer auf die Zusammensetzung von Sinusfunktionen variabler Amplitude, Phase und Wellenlänge hinaus. Zur Durchführung dieser Sinusüberlagerungen werden neue Rechenmaschinen¹⁶⁾ angegeben, die zur Summierung von ein- oder zweidimensionalen Fourier-Reihen angewendet werden können.

Sie arbeiten mechanisch nach neuartigen Konstruktionsprinzipien und geben gleichzeitig die Resultatkurve – bzw. im zweidimensionalen Gerät das Resultatgebiß – durch 24 in einer Linie nebeneinander liegende – bzw. 576 ein Rechenraster erfüllende – Maßstäbe an. Die Genauigkeit der Angabe ist $\pm 0,15$ mm, bei einem Maximalausschlag von 150 mm. Die Summierung einer zweidimensionalen Fourier-Reihe ist in wenigen Stunden durchführbar.

H. KIESSIG, Köln: Röntgenographische Strukturbestimmung an gelösten Seifen.

Aus der Beobachtung, daß Seifenlösungen bei röntgenographischer Untersuchung Interferenzen zeigen, die nicht als Flüssigkeitsinterferenzen aufzufassen sind, ist auf einen geordneten Bau der Moleküle (Mizellen) zu schließen. Eine Interferenz mit kleinem Netzebenenabstand, die unabhängig von der Kettenlänge der Seifen ist, wird dem Seitenabstand der Moleküle zugeordnet. Eine zweite Interferenz zeigt eine große Identitätsperiode, die größer ist als die Länge einer Seifen-Doppelkette. In Analogie zum Bau fester Seifen kommt man so zu einer lamellaren Struktur der Mizellen. Bimoleküle lagern sich seitlich zusammen, wobei die Kohlenwasserstoff-Enden im Innern der Lamelle gegeneinander stoßen und die hydrophilen Na-Gruppen gegen H₂O nach außen stehen. Die Lamellen lagern sich parallel und sind durch äquidistante Wasserschichten getrennt. Da strömende Na-Oleatlösung im Röntgenbild eine Aufspaltung des Interferenzringes der großen Periode senkrecht zur Strömungsrichtung zeigt, folgt eine Blättchenstruktur für die Mizelle: vermutlich stellt also eine einzelne Lamelle die Mizelle dar. Zunehmende Verdünnung der Seifenlösungen führt zu größeren Abständen der Lamellen. Bei Seifen aus zweibasischen Säuren tritt an Stelle der Bimoleküle der einfachen Seifen eine Molekül der Seife aus der Dicarbonsäure mit den beiden hydrophilen Gruppen an den Enden der Kohlenwasserstoff-Kette. Seifenlösungen lösen Kohlenwasserstoffe (z. B. Benzol) klar auf; Röntgenuntersuchungen solcher Lösungen führen zu vergrößertem Lamellenabstand. Kohlenwasserstoffe werden also zwischen die CH₃-Ebenen der Mizellen eingelagert. In Seifenlösungen aus Dicarbonsäuren (ohne CH₃-Ebenen innerhalb der Mizelle) ist Benzol unlöslich. Seifenähnliche Stoffe (z. B. Igepale) zeigen analoge Mizellinterferenzen.

Da Mischungen aus K-Oleat und K-Laurat und K-Oleat und K-Capronat Mischkrystalle ergeben, für die sich der Netzebenenabstand aus der Mischungsregel ergibt, folgt, daß COOK-Endgruppen ein starkes Bestreben zeigen, sich zu Basisflächen auszurichten. Überstehende Enden der Kohlenwasserstoff-Kette scheinen sich unter Ausnutzung der freien Drehbarkeit um die C-C-Bindung umzubiegen.

G. HUT, Stuttgart: Physikalisch-chemische Untersuchungen an binären Salzschmelzen.

Zur Untersuchung binärer Salzschmelzen wurden elektrische Leitfähigkeit, Dichte und Viscosität in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration gemessen. Die untersuchten sieben Systeme waren alle unterhalb der 1000°-Grenze bereits schmelzflüssig. Zur Diskussion der Ergebnisse werden herausgegriffen das System Kaliumnitrat-Natriumnitrit, das lückenlose Mischarbeit mit Schmelzpunktsminimum aufweist, und das System Thalliumnitrat-Kaliumnitrat, ein einfaches eutektisches System mit beschränkter gegenseitiger Löslichkeit der Komponenten. Die Auswertung wird auf Grund der resultierenden Isothermen bzw. Temperatur-Äquidistantialen der Äquivalenzfähigkeitskurve, der Dichte und der Viscosität vorgenommen. Dabei zeigt sich vor allem, daß Phasenumwandlungen im festen Zustand durch eine sprunghafte Änderung der Eigenschaftskurven auch in der Schmelze noch gekennzeichnet sind. Schmelzpunktsminimum und Eutektikum werden im Kurvenverlauf durch eine Unstetigkeit angekündigt. Unter Umständen kann dieser Effekt bei der eutektischen Zusammensetzung, wenn er überhaupt vorhanden ist, so gering

¹⁵⁾ Bezugssquelle: Fa. PAN, G. m. b. H., Abtlg. Wissensch. Apparatebau München, Bothmerstraße 14.

¹⁶⁾ Vgl. diese Ztschr. 61, 153, 267.

werden, daß er in den Bereich der Streugrenzen kommt und dadurch verschwunden wird. Derartige Beobachtungen können auch in dem einfach eutektischen System Natriumnitrat-Calciumnitrat gemacht werden. Besonders auffallend ist bei der Betrachtung der Temperatur-Äquidistantialen, daß sich die auftretenden Effekte mit zunehmendem Temperaturabstand von der Liquiduskurve, also je weiter man in den schmelzflüssigen Zustand hineinkommt, ganz allmählich verflachen.

Aussprache:

A. Smekal, Niederroden/Hessen: Der Knick der Eigenschaftskurven beim Mischungsverhältnis des Schmelzpunktminimums deutet darauf hin, daß Nahordnung des festen Zustandes in den Schmelzen erhalten bleibt.—A. Dietzel, Göttingen: Wurden bei $\text{NaNO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ gläserne Erstarrungszustände beobachtet wie wir sie bei $\text{KNO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ feststellten? — Vortr.: Ja, in engem Konzentrationsbereich, u. U. trat nach einiger Zeit Entglasung ein.

E. LANGE u. K. NAGEL, Erlangen: Überlagerung von Aktivierungs- und Konzentrationspolarisation an einer einfachen Elektrode mit überschüssigem Fremdelektrolyt (vorgetr. von E. Lange).

Zur Klärung der Polarisationserscheinungen empfiehlt es sich, als Versuchselektrode zunächst ein Zweiphasensystem mit nur einem potentialbestimmenden Ionenübergang, eine „einfache“ Elektrode zu verwenden. Als wichtiges Beispiel einer einfachen Elektrode wird das System Metall/Lösung (hier das System Silber/Silbernitrat-Lösung) näher betrachtet. Die auftretende Verschiebung der Galvani-Spannung kann verursacht werden: 1. durch einen Ohmschen Spannungsabfall, z. B. in einer dünnen Oxydschicht zwischen Metall und Lösung: Widerstandspolarisation, 2. durch Hemmungen beim Durchtritt der potentialbestimmenden Silber-Ionen durch die Phasengrenze: Aktivierungspolarisation oder 3. durch Hemmungen bei der Diffusion der Silber-Ionen zwischen Phasengrenze und Lösung innerem: Konzentrationspolarisation. Die zu den Grundpolarisationsarten zugehörigen Strom-Spannungs-Kurven lassen sich auf Grund einfacher Annahmen über die maßgebenden Hemmungen ableiten. In reiner Form treten sie experimentell auf, wenn nur eine Hemmungsart maßgebend ist. Um zu klären, ob und inwieweit bei einem Überschuß von Fremdelektrolyt und kleiner Konzentration der potentialbestimmenden Ionen mit einem merklichen Einfluß der Durchtrittshemmungen zu rechnen ist, wird eine Formel für die stationäre J-V-Kurve bei Überlagerung von Konzentrations- und Aktivierungspolarisation abgeleitet. Durch schematische Darstellung des Verlaufs der Konzentrationen und Potentiale einschließlich des Zeta-Potentials und durch stationäre Strom-Spannungs-Kurven kann sie graphisch erläutert werden. Als Kennzeichen werden dabei der kathodische „Grenzstrom“ J_{Gr} der Konzentrationspolarisation und der „Gleichgewichtstrom“ J_{G1} der Aktivierungspolarisation benutzt. J_{G1} ist ein Maß für die im stromlosen Gleichgewichtszustand der Elektrode in der Zeiteinheit durch die Phasengrenze hindurchtretende Zahl der Ionen im Sinne einer kinetischen Kennzeichnung des elektrochemischen Gleichgewichtes. Je größer J_{G1} im Vergleich zu J_{Gr} ist, umso mehr nähert sich die durch Überlagerung entstandene Strom-Spannungs-Kurve der Kurve für die „reine“ Konzentrationspolarisation. Die an einer Silberelektrode bei Gegenwart von Fremdelektrolyt und einer kleinen Ag^+ -Konzentration aufgenommenen Strom-Spannungs-Kurven lassen sich z. T. durch Überlagerung von Konzentrations- und Aktivierungspolarisation deuten.

M. v. STACKELBERG und W. STRACKE, Bonn: Das polarographische Verhalten der organischen Halogenverbindungen (vorgetr. von M. v. Stackelberg).

Fast alle organischen Halogenide sind an der Tropfkathode reduzierbar. Um genügende Löslichkeit der organischen Stoffe zu gewährleisten, werden der Lösung 75 % Dioxan oder 90 % Butanol zugegeben. Experimentell ergibt sich, daß die Leichtigkeit der Reduktion in der Reihenfolge Chlorid — Bromid — Jodid steigt. Ferner ist das Reduktionspotential um so positiver, je mehr Halogenatome die Molekül enthält. Bei aliphatischen Halogeniden erfolgt die Reduktion um so schwerer, je länger die Kette ist. Aromatisch gebundene Halogenatome unterscheiden sich dagegen in der Reduzierbarkeit nicht systematisch. Eine Doppelbindung in α -Stellung zum Halogen erschwert, in β -Stellung erleichtert die Reduktion. Dementsprechend sind bis $-2,7 \text{ V}$ nicht reduzierbar: Monochlorbenzol, die Monochloride des Äthans und der höheren Homologen, Vinylchlorid, 1,2-Dichloräthylen. Alle anderen Polychloride, ferner Methylchlorid und sämtliche Bromide und Jodide sind reduzierbar. Die Reduktionen sind irreversibel. Die Steilheit des Stufenanstiegs ist gering und die Höhe der Stufen ist (besonders bei den Chloriden) geringer als einem Diffusionsgrenzstrom entsprechen würde, sie sind jedoch konzentrationsproportional und lassen sich zu quantitativen analytischen Bestimmungen benutzen. Auffallend ist die pH-Unabhängigkeit der Reduktionspotentiale. Die Reduktion verläuft im allgemeinen nach folgendem Schema: $\text{RX} + 2\text{e}^- + \text{H}^+ = \text{RH} + \text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Halogenatom, R = organischer Rest}$). Im Gegensatz zu der „Kolbeschen Synthese“ an der Anode findet keine Vereinigung der Radikale statt, sondern eine Absättigung mit Wasserstoff. Dagegen entsteht bei benachbarten Halogenatomen in aliphatischer Kette eine Doppelbindung. Wegen der pH-Unabhängigkeit muß als erster potentialbestimmender Schritt der Vorgang $\text{RX} + \text{e}^- = \text{R} + \text{X}^-$ angesehen werden.

K. CRUSE, Aachen: Elektroden zweiter Art in nichtwässrigen Lösungsmitteln.

Um die Ursachen für die in der Literatur beschriebene Unzuverlässigkeit von Elektroden zweiter Art in nichtwässrigen Lösungsmitteln zu ermitteln, wurden EMK-Messungen an Ketten aus Elektroden zweiter Art wie z. B. $\text{Ag}/\text{AgCl}-\text{Cl}^--\text{HgCl}/\text{Hg}$ in Acetonitril und Cyclohexanol durchgeführt und dadurch frühere Messungen in flüss. Schwefelkohlenoxyd ergänzt. Da sich die EMK derartiger, von der Konzentration des Zusatzelektrolyten unabhängiger Ketten thermodynamisch berechnen läßt, ist eine kritische

Prüfung möglich. Alle untersuchten Ketten (Chlorid-, Bromid- und Jodidketten mit Ag, Hg und Pb) zeigen nach mehr oder weniger langer Zeit eine konstante EMK-Endeinstellung. Die erhaltenen Werte weichen jedoch in der Reihe Chlorid-Bromid-Jodid steigend von der berechneten EMK ab und sind von Art und Konzentration des Zusatzelektrolyten abhängig. Die Abweichungen stehen in Einklang mit einem Vorschlag von Ulich¹⁷⁾, nach dem die EMK durch das Wechselspiel von Solvatation und Komplexbildung verändert werden kann. In Übereinstimmung hierzu ergaben gravimetrische Bestimmungen eine nicht unerhebliche Veränderung der Löslichkeit der Halogenide in den untersuchten Lösungsmitteln durch Zusatz von Elektrolyten gleichen Anions. Die bisherigen Untersuchungen reichen für eine quantitative Beschreibung der Abweichungen der EMK-Werte von der Theorie noch nicht aus und werden fortgesetzt.

C. A. KNORR, München: Über die in Pd-Kathoden überschüssig enthaltenen Wasserstoff-Mengen und die Wasserstoff-Überspannung an Pd nach Arbeiten von M. Hitzler, C. A. Knorr und F. R. Mertens.

Um weitere Aufschlüsse über die Ursache der Wasserstoff-Überspannung zu erhalten, wurde der Abfall des Potentials kathodisch vorpolarisierter Pd-Elektroden nach Stromöffnung, sowie die Menge des dabei nachentwickelten Wasserstoffs bestimmt. Wie diese Messungen ergeben, müssen auch schon an aktiven Elektroden zwei wesentlich verschiedene bedingte mit -E_{A1} und -E_{AII} bezeichnete Anteile der Überspannung angenommen werden. Der Abfall von -E_I erfolgt innerhalb sehr kurzer Zeit ohne wesentliche Gasentwicklung und ist durch die Entladung des u. a. von Erdely-Gruz und Volmer angenommenen Doppelschichtkondensators verursacht. Der Wert von -E_{II} dagegen verringert sich nach Stromöffnung relativ viel langsamer, wobei die Elektrode lebhaft gast. -E_{II} entspricht dem Potential einer unter erhöhtem Wasserdruck stehenden reversiblen Wasserstoffelektrode. Die Abnahme von -E_{II} erfolgt linear mit der nachentwickelten Gasmenge.

Die beiden Potentialanteile -E_{A1} und -E_{AII} lassen sich gesondert bestimmen, wenn man das Elektrodenpotential jeweils während des Stromflusses im stationären Zustand und kurz nach Stromöffnung ermittelt. Beide Potentiale erhöhen sich mit der Vorpolarisationsstromdichte. -E_I nimmt außerdem mit abnehmender Elektrodenaktivität sehr stark zu, -E_{II} ist dagegen von der Aktivität der Elektrodenoberfläche praktisch unabhängig und ändert sich nur wenig mit der Struktur des Elektrodenmaterials.

Wie sich aus Potentialwerten ergibt, die unter Stromfluß und nach kurzzeitiger Stromunterbrechung an einer ungesättigten vergifteten Pd-Elektrode bestimmt wurden, wird durch die Vergiftung der Elektrodenoberfläche die Geschwindigkeit vermindert, mit der sich die Pd-Wasserstoffphase ausbildet. Es kann sich demnach in Bestätigung der zur Zeit bereits anerkannten, aber bisher noch nicht eindeutig experimentell bewiesenen Vorstellung bei dem für die Entstehung des Potentialanteils -E_I maßgebenden verzögerten Vorgang nur um die der Pd-Wasserstoffphasenbildung vorangehende Dehydratisierung erfolgende Adsorption der H^+ -Ionen handeln, die wohl in einem Zuge mit der Entladung dieser Ionen stattfindet. Die insbesondere für das Verhalten inaktiver Elektroden maßgebende Verzögerung läßt sich auf die partielle Abdeckung der Elektrodenoberfläche durch die Abscheidungsprodukte zurückführen. Diese primär nur monomolekulare Deckschicht wird sich an aktiven Elektroden erst bei höheren Stromdichten vervollständigen, erscheint dagegen an den inaktiven Elektroden bereits bei sehr niedrigen Stromdichten als wirksam. Die Annahme einer aus H-Atomen gebildeten Deckschicht erklärt somit die von Bonhoeffer festgestellte Parallelität zwischen Überspannung und Elektrodenaktivität, wie auch die Beobachtung, daß sich die an verschiedenen Materialien erhaltenen Stromspannungskurven einander annähern, wenn man zu sehr hohen Stromdichten übergeht.

Aus dem nach Stromöffnung beobachteten linearen Abfall des Potentialanteils -E_{II} mit der nachentwickelten Wasserstoff-Menge folgt, daß die Menge des überschüssig in der Elektrode enthaltenen Wasserstoffs im Gleichgewichtszustand entgegen der Aussage des Henryschen Satzes dem Logarithmus des Wasserstoffdruckes proportional ist.

Die auf Grund der vorliegenden experimentellen Resultate für die Verteilung des unter höherem Druck stehenden Wasserstoffs zwischen Gasphase und Metallphase gültige halblogarithmische Beziehung wird auch durch die Ergebnisse der älteren Messungen von Rozeboom bestätigt, bei denen die von Pd aufgenommenen Wasserstoff-Mengen unmittelbar in Abhängigkeit vom Druck des molekularen Wasserstoffs im Gasraum bestimmt wurden. Der gleiche halblogarithmische Verteilungssatz, sowie eine entsprechende halblogarithmische Adsorptionsisotherme gilt auch für die Systeme Pt-H₂, Fe-N₂, FeJ₂-CO und dürfte weitgehend allgemein als maßgebend in Betracht kommen, wenn es sich um die Verteilung eines unter höherem Druck stehenden Gases zwischen Gasphase und fester Phase handelt.

Samstag Nachmittag (Saal II)

Vorsitzender: Prof. I. N. Stranksi, Berlin

H. SCHÜLER, Hechingen/Hohenzollern: Über die Phosphoreszenz organischer Substanzen.

Wie in der Atomphysik die gleichzeitige Beobachtung von Emissions- und Absorptionspektralen entscheidende Deutungen ermöglichten, so bringt bei organischen Substanzen die Einführung der Emissionspektroskopie neue Gesichtspunkte für die Beurteilung der Moleküle. Bei einer Reihe von Mono- und Di-Derivaten des Benzols treten außer den arteigenen Spektren dieser Substanzen bei verschiedenen Verbindungen identische Spektren auf, die als Leuchten eines gemeinsamen Bruchstückes gedeutet werden müssen. Es handelt sich hierbei um einen Zerfall der Moleköl am angeregten

¹⁷⁾ H. Ulich u. G. Spiegel, Z. physik. Chem., 177, 112 [1936].

Zustand, bei dem das eine Bruchstück angeregt zurückbleibt und leuchtet. Diese Zerfallsspektren können mit dem Phosphoreszenzleuchten der Substanzen in Zusammenhang gebracht werden. Ebenso wie man bei der Phosphoreszenz zwei Arten von Spektren erhält (Vorspektrum blau, Hauptspektrum grün), werden auch zwei Arten von Zerfallsspektren (blau und grün) beobachtet. Bei der Phosphoreszenz lassen sich beide Spektren durch Änderung der Bestrahlungsdauer ineinander überführen. Die Umwandlung der Zerfallsspektren in Emission erfolgt durch Druckänderung im Entladungsraum. Als Träger der Zerfallsspektren bei den Mono-Derivaten ist $C_6H_5^+$ anzusehen, bei den Xylenen und p-Toluylaldehyd $CH_3C_6H_4^+$. Beim blauen Zerfallsspektrum wird das Elektron an der Abreißstelle angeregt (Außenanregung des Phenyl-Restes). Das grüne Zerfallsspektrum (Hauptspektrum der Phosphoreszenz) zeigt dagegen strukturmäßig Ähnlichkeit mit der gewöhnlichen Ringanregung, die man daher auf eine Anregung der π -Elektronen des Phenyl-Restes zurückführen kann.

Aussprache:

R. Mecke, Freiburg: Nachdem durch neuere Arbeiten engl. Autoren die Eigenfrequenzen des C_6H_5 -Ringes eindeutig festlegen, sollte es möglich sein, festzustellen, welche Kernschwingungsfrequenzen in den Emissions- und Phosphoreszenz-Spektren angeregt werden. Die bisher höchste Ringfrequenz liegt bei 1600 cm^{-1} (Raman- u. UR). Eine Frequenz von 1700 cm^{-1} deutet auf Anregung einer CO- oder olefinischen C=C-Schwingung hin.

E. Fischer, Hechingen: *Neuere Untersuchungen über dielektrische Relaxation von polaren Flüssigkeiten und Lösungen.*

Anhand einer systematischen Ordnung der Relaxationszeiten τ polarer Moleküle in verdünnter Lösung kann man bei konzentrierten Lösungen und reinen Dipolfüssigkeiten den Einfluß der Dipolwechselwirkung verfolgen (Rotationsbehinderung, verändertes inneres Feld, Assoziation). Bei nicht assoziierten Flüssigkeiten ist die reduzierte Relaxationszeit in verdünnter Lösung kleiner, bei assoziierten dagegen vergrößert entsprechend einer Abnahme bzw. Erhöhung der Molekularpolarisation im *Clausius-Mosotti-Feld*. Mit zunehmender Konzentration zeigt nicht-assoziiertes C_6H_5Cl einen glatten Abfall von τ . Ebenso verhält sich $C_6H_5NH_2$, so daß hier Assoziationskomplexe größerer Lebensdauer nicht vorhanden sein können. Bei C_6H_5OH in CCl_4 steigt τ bereits bei geringen Konzentrationen: Bildung von Mehrfachmolekülen und Aufhebung der freien Drehbarkeit der OH-Gruppe. τ erreicht hier bei Auswertung nach *Clausius-Mosotti-Debye* ein Maximum vom 20fachen des Anfangswertes bei einem Molenbruch von 0,5 und fällt dann wieder ab. Auch bei Auswertung nach *Onsager-Kirkwood* bleibt ein Maximum, d. h. Umorientierung der Dipole ist in reinem C_6H_5OH leichter möglich als in CCl_4 -Mischungen mittlerer Konzentration. Die τ -Werte von Di-n-Butylamin, Diphenylamin, Di-n-butyl-äther und Diphenyläther weisen erstmals darauf hin, daß bei Molekülen $\begin{array}{c} \text{NH} \\ | \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array}$ und $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array}$ Orientierung durch Umklappen der Bindungen erfolgen könnte.

Aussprache:

R. Mecke, Freiburg: Nach eigenen DK-Messungen stellt die erweiterte Onsager'sche Formel im Gegensatz zur Debye-Clausius-Mosottischen die Verhältnisse in unpolaren und polaren Lösungsmitteln gut dar. H. C. Bolton¹⁸⁾ hat nach der Onsagerschen Theorie komplexe DK-Werte berechnet und mit der Relaxationszeit in Verbindung gebracht.

E. RAUB, Schwäb.-Gmünd: *Die elektrolytische Abscheidung von Metallen aus komplexen Ionen enthaltenden Lösungen.*

Glausius und Schlötter nahmen an, daß sich Metalle bei der Elektrolyse von komplexen Ionen enthaltenden Lösungen sekundär abscheiden. Untersuchungen an Lösungen von Kalium- und Natriumsilbercyanid zeigen demgegenüber, daß $Ag(CN)_2^-$ nach der Gleichung $Ag(CN)_2^- \rightleftharpoons AgCN + CN^-$ dissoziert.

Dabei kann die Dissoziation soweit gelten, daß das Löslichkeitsprodukt des Silbercyanids überschritten wird. Untersuchungen an Silberbädern und galvanischen Silberniederschlägen lassen erkennen, daß die obige Dissoziation die Grundlage für die Versilberung bildet und daß die Abohierung des Silbers nicht sekundär aus einem komplexen Kation, sondern offenbar nach der alten Vorstellung unmittelbar aus dem einfachen Silberion erfolgt. Nur bei geringem Gehalt an freiem, d. h. nicht an das Silberion komplexbundenem Cyanid, kann im Kathodenfilm kolloidal gelöstes Silbercyanid auftreten, das von der Kathodenoberfläche adsorbiert und in

¹⁸⁾ J. Chem. Phys. 16, 486 [1948].

den Silberniederschlag mit eingebaut wird. Auch bei $AgNO_3$ - und $CuSO_4$ -Lösungen, welche komplexe Kationen durch Zugabe von Metaphosphorsäure, Citronensäure, Weinsäure usw. enthalten, läßt sich nachweisen, daß die Abscheidung von Fremdstoffen auf Adsorption kolloidal gelöster komplexer Verbindungen an der Kathodenoberfläche beruht und nicht auf einer vorherigen Entladung mit nachfolgendem unvollkommenem Zerfall komplexer Kationen zurückzuführen ist. Die Abscheidung der Metalle erfolgt primär durch Entladung der einfachen Ionen.

H. SCHÄFER, Stuttgart: *Die Reduktion von Eisenchloriden.*

Die Reduktion von Eisenchloriden ($FeCl_3$, $FeCl_2$, $FeOCl$) mit Wasserstoff wurde untersucht, um ein technisch brauchbares Verfahren zur Gewinnung von reinstem Eisenpulver zu entwickeln. Die Diskussion der Reaktionsgleichgewichte ergibt, daß der Wasserstoff bei der Reduktion des $FeCl_3$ zu $FeCl_2$ – im Gegensatz zu früheren Untersuchungen von Jellinek und Koop – weitgehend umgesetzt wird und daß die Reduktion von $FeCl_2$ zu Fe die ungünstigste Teilreaktion ist. Bei Temperaturen über 700° wirkt der $FeCl_2$ -Dampfdruck störend. Da auch das Arbeiten mit flüssigem $FeCl_2$ unangenehm ist, reduziert man zweckmäßig unterhalb des Schmelzpunktes des $FeCl_2$, also bei etwa $620-650^\circ$. Bei dieser Temperatur wird der Wasserstoff bei der Reduktion von $FeCl_3$ (und $FeCl_2$) bis zum metallischen Eisen jedoch bei weitem nicht vollständig ausgenutzt. HCl wird deshalb aus dem Reaktionsgas ausgewaschen und H_2 im Kreislauf erneut durch den Ofen geschickt. Die Chloride wandern dem Gasstrom entgegen. Bei der Reduktion von $FeCl_3$ erfordert dessen Flüchtigkeit eine besondere Berücksichtigung. Die H_2 -Ausnutzung läßt sich hierbei bedeutend erhöhen, wenn man etwas Wasser in das System gibt. Es bildet sich zunächst $FeCl_3 \cdot nH_2O$, das beim Einwandern in den Ofen thermisch zerstört wird und $FeOCl$ und HCl -Gas liefert. Anschließend wird $FeOCl$ bei höherer Temperatur ebenfalls thermisch gespalten und gibt $FeCl_2$ und Fe_2O_3 , die nunmehr reduziert werden. Bei der Reduktion des Oxyds wird wieder Wasser frei, das dann erneut in den Prozeß eingreift. Das Verfahren hat sich im Laboratorium mit einer Leistung von 100 g Fe pro Ansatz und in einer etwas größeren Anlage mit einer Ausbeute von 3 kg Fe pro Ansatz bewährt.

Aussprache:

R. Walter, Braunschweig: W. Kandra berichtete im Mai 1947 auf einer Sitzung der GDCh in Braunschweig über dasselbe Thema. Bei statischer Methode wird jedoch zur Reduktion der ersten Stufe aller H_2 verbraucht, weil dem Reduktionsgleichgewicht über die Zersetzung des $FeCl_3$ in $FeCl_2$ und Cl_2 , das HCl -Gleichgewicht überlagert ist, das durch Metalchloride katalysiert wird.

W. SPÄTH, Lustadt (Pfalz): *Zur Theorie der Lösungen.*

Die Eigenschaften nichtideal physikalischer Gemische in Abhängigkeit von der Konzentration lassen sich auf drei Einflüsse, den normalen additiven Effekt, den multiplikativen Effekt und den additiven Defekt zurückführen. Der multiplikative Effekt läßt sich durch den Ausdruck $M = f \cdot x \cdot (1-x)$ beschreiben. Der additive Defekt kommt durch Beeinflussung der Komponenten infolge des multiplikativen Effekts zustande. Trägt man z. B. bei dem System Chloroform-Athyläther die Abweichungen der Molwärme vom gradlinigen Verlauf auf und dividiert die jeweiligen Ordinatenwerte durch das Konzentrationsprodukt, so erhält man als neue Kurve eine horizontale Gerade, deren Abstand von der Abszissenachse ein Maß für den Faktor f liefert.

W. SPÄTH, Lustadt (Pfalz): *Chemische Systeme, projektiv gesehen.*

Durch die Transformation $\frac{x}{2} = \arcsin x$ wird die sonst übliche Unterteilung einer Meßgröße in gleich große Untereinheiten in eine solche verwandelt, bei der die Untermengen ein um so höheres „Gewicht“ haben, je näher diese an den Enden liegen. Für eine Funktion in der die Variable eine unbeschränkte Zahlenfolge durchlaufen kann, die andere jedoch einen maximalen Sättigungswert erreicht, eignet sich u. U. die angular Auftragung in Arcita-Koordinaten. (Abdrücke können vom Vortr. zur Verfügung gestellt werden). Diesem System liegt die Arcussinus-Arcustangens-Funktion zugrunde. Kurven mit S-förmigem Verlauf in rechtwinkligen Koordinaten, z. B. die der spezifischen Wärme der Festkörper oder der Methanbildung in Abhängigkeit von der Temperatur, oder Dissoziationsgrade lassen sich in diesen Koordinaten in guter Näherung in gerade Linien überführen.

[VB 73]

Gau-Physiker-Tagung Frankfurt-M. am 24. April 1948

H. MÜSER, Frankfurt/M.: *Bemerkungen zum Leitungsmechanismus elektronischer Halbleiter.*

Bei den Halbleitern ist für das Verhalten der Leitfähigkeit (Abhängigkeit von Temperatur und von Verunreinigungen, *Hall-Effekt*) die Zahl der freien Elektronen im „Leitungsband“ maßgebend; diese hängt ab von der Lage des Fermi'schen Grenzenergieniveaus relativ zu den erlaubten Elektronenbändern. Beim idealen Kristall liegt das Fermi'sche Niveau nach der Theorie in der Mitte zwischen dem obersten vollbesetzten und dem darüber liegenden unbesetzten Energieband, während die experimentellen Beobachtungen eine andere Lage fordern. Es wird versucht Gitterstörungen in die Theorie einzuführen; unter dem Einfluß solcher Störungen verschiebt sich das Niveau in Abhängigkeit von Störstellenkonzentration und Temperatur. Durch Aufstellung einer „Elektronenbilanz“ wird das Niveau berechnet. Die experimentellen Ergebnisse am Cu_2O und PbS werden auf dieser Grundlage gedoutet; die aus den lichtelektrischen Grenzen erschlossenen Bandabstände bestätigen sich.

T. GAST und E. ALPERNS, Darmstadt: *Gravimetrische Bestimmung dielektrischer Größen* (vorgetr. von Erika Alperns).

Zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten wird eine Probekugel aus dem zu untersuchenden Material in das elektrische Feld eines Kugelkondensators gebracht, eine registrierende Mikrowaage mißt die auf die Kugel wirkende Kraft. Mit einer solchen Apparatur konnten Messungen an Phenolharz Typ S und Polyvinylchlorid mit Weichmacher im Temperaturbereich von -50° bis $+150^\circ$ und bei kontinuierlicher Variation der Frequenz im Bereich 25 Hz bis 100 kHz durchgeführt werden.

Der dielektrische Verlustfaktor ergibt sich aus dem Drehmoment, das ein verlustbehaftetes Dielektrikum im elektrischen Drehfeld erfährt und durch dieselbe elektrische Mikrowaage gemessen werden kann. Das Drehfeld wird durch Superposition zweier gekreuzter phasenverschobener Wechselfelder erzeugt. Frequenz- und Temperatur-Abhängigkeit des Verlustfaktors von Polyvinylchlorid mit Weichmacher sind gemessen worden.

Beide Methoden liefern keine Präzisionsmessungen, ergeben aber rasch einen Überblick über die dielektrischen Eigenschaften von Werkstoffen in einem großen Frequenz- und Temperaturbereich.

T. GAST und A. FLOCKE, Darmstadt: *Eine neue Methode zur Messung sehr hoher Widerstände* (vorgetr. von H. A. Flocke).

Zur Messung sehr hoher Widerstände in einer Brückenschaltung wird ein spezielles, flächenhaft entartetes Saitenelektrometer – zweckmäßig als Folienelektrometer bezeichnet – verwendet, das die Handlichkeit des elektronischen Verstärkers mit dem hohen Eingangswiderstand des statischen Instruments verbindet. Als leistungsloser Indikator gestattet es ein Brückenverhältnis bis 10^4 bei einem Bezugswiderstand von 10^{12} Ohm anzuwenden. Damit liegen Messungen von Widerständen bis 10^{16} Ohm im Bereich des Möglichen.

O. SCHAEFER, Frankfurt/M.: *Ein elektrisches Gerät zur Auswertung von Produkt- und Duhamel-Integralen.*

Es wird eine bereits praktisch erprobte Anordnung beschrieben, welche zwei in Form einer Kurve auf Milimeterpapier vorgegebene Funktionen photoelektrisch abtastet. Je nach Bedarf kann die Funktion selbst oder die erste Ableitung gebildet, sowie die eine Funktion gegen die andere in der Abszissenrichtung versetzt werden. Nach geeigneter Verstärkung der beiden Photoströme, die mit 50 oder 100 Hz moduliert sind, in einfachen, betriebssicheren Verstärkern wird die Produktbildung in einem Wechselstrom-Zähler vorgenommen. Wird eine gewisse bei allen praktischen Aufgaben ausreichende Grenze für die erste und zweite Ableitung der Funktionen nicht überschritten, so wird eine Genauigkeit besser als 5 % erreicht. Das Gerät ist zur Lösung von Aufgaben aus der Schwingungstechnik, insbesondere solchen der selbstdämmigen Regelung, bestimmt und soll zur Auswertung einer bestimmten Gruppe von Integralgleichungen weiter entwickelt werden.

E. W. BECKER, Marburg/L.: *Das Trennrohr mit hohem Druck und radiales elektrischen Feld.*

Das Trennrohr von Clusius und Dickel ist bisher nur im Druckbereich bis maximal etwa 3 atm untersucht und verwendet worden. Versuche im Bereich bis 26 atm zeigen, daß die bei den hohen Gasdichten auftretende Turbulenz überraschenderweise die Trennschärfe der Anordnung gegenüber der Erwartung nach der laminaren Theorie außerordentlich vergrößert. (Bei 26 atm, um den Faktor 20). Der Wirkungsgrad der Trennung, in den außer der Trennschärfe noch der Transport des Rohres eingeht, wird durch die Turbulenz nur um etwa 20 bis 30 % vermindert. Dies gibt einen interessanten Einblick in den Turbulenzmechanismus. Wesentlich ist die Erkenntnis, daß die Turbulenz sich nur in der Nachbarschaft der früheren Grenzschicht zwischen auf- und absteigender Strömung ausbildet. Diese Vorstellung kann durch eine halbempirische Berechnung der Turbulenzbreite bestätigt werden. Aus der entwickelten Vorstellung folgt, daß sich die Turbulenzbreite durch ein radiales elektrisches Feld zwischen den verschiedenen temperierten Rohren stark beeinflussen läßt. Eingehende Versuche bestätigen das und zeigen, daß inhomogene Felder, mit einer mittleren Feldstärke von etwa 50 kV/cm, Transport und Trennlänge etwa verdoppeln, während der Wirkungsgrad der turbulenten Trennung durch das Feld bis auf den optimalen laminaren Wert gesteigert werden kann.

W. HANLE und K. L. RAU, Gießen: *Messungen von Abklingzeiten bei der Lumineszenz.*

Zur Messung kurzer Abklingzeiten sind zwei Apparaturen entwickelt worden. Bei der einen werden intensive Lichtblitze von 10^{-6} sec Dauer durch Entladung eines Kondensators von 0,1 Mikrofarad und 10^4 Volt erzeugt und damit die lumineszierende Substanz bestrahlt. Die Lichtintensität wird mit einem Photo-Multiplier gemessen: die an seinem Ausgang entstehende Spannung wird durch einen Breitbandverstärker verstärkt und den Platten des Oszillographen zugeführt. Ein Teil des Lichtes der Blitzlampe fällt auf eine Photozelle, welche über ein Thyratron sowohl die Zeitablenkung des Oszillographen betätigkt, als auch die Helligkeit aufliest. Als Beispiel für die Wirkungsweise der Apparatur wird die Lumineszenz eines Uranglases angeführt. Bei Erregung mit einem Blitz von 10^{-6} sec Dauer klingt die Fluoreszenz in etwa 10^{-5} sec an und in etwa 10^{-3} sec ab.

Zur Messung kleinerer Leuchtdauern als 10^{-6} sec dient eine Anordnung, bei welcher das Licht einer Quecksilberhochdrucklampe durch Beugung an einer stehenden Ultraschallwelle in einer Flüssigkeit intensitätsmoduliert und auf die fluoreszierende Substanz geworfen wird. Das Fluoreszenzlicht durchsetzt eine fortschreitende Ultraschallwelle der gleichen Frequenz. Die dabei entstehenden Konvergenzstreifen werden mikroskopisch beobachtet, aus der Lage der Streifen läßt sich die Abklingzeit ermitteln. So konnte z. B. festgestellt werden, daß die Abklingzeit von Farbstofflösungen (Fluorescein in Alkohol) bei Temperaturerniedrigung auf -100° sich nicht ändert und demnach kein stetiger Übergang der Fluoreszenz in die Phosphoreszenz bei tieferen Temperaturen stattfindet.

W. WOECKEN, Darmstadt: *Ionenleitung und mechanische Dehnung bei Folien und Fäden aus plastischen Stoffen.*

Die Kenntnis der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der mechanischen Dehnung eines Materials hat für die Isolierstoffe der Elektrotechnik Interesse: erstens möchte man Einblick gewinnen in die Platzwechselvorgänge während der Verformung, zweitens ist es erwünscht den Leitungsmechanismus (im allgemeinen Ionenleitung) aufzuklären, und drittens besteht ein unmittelbares technisches Interesse, falls ein Stoff während der Dehnung seinen Widerstand um Größenordnungen ändern sollte.

Zur Messung der erwartungsgemäß hohen elektrischen Widerstände dient eine Brückenschaltung mit der Elektrometer-Röhre T 113, mit welcher es gelingt, Widerstände bis zu 10^{16} Ω zu messen. Die Proben werden

in einer feuchtigkeits-geregelten Kammer mit einer Zugvorrichtung nach bestimmtem Zeitplan gedehnt und gleichzeitig der elektrische Widerstand gemessen. Ergebnisse an Polyvinylchloriden verschiedener Vorbehandlung, an Polyamiden, Acetaten und Kautschuk werden gezeigt. Die stärksten Änderungen der Leitfähigkeit zeigt Kautschuk (über 3 Größenordnungen bei Dehnungen bis 200 %), bei dem besonders deutlich die bekannten Erscheinungen der Hysterese, Relaxation, des Erinnerungsvermögens und des Temperatureinflusses im Leitfähigkeits-Dehnungs-Diagramm sichtbar werden.

G. HAASE, Frankfurt/M.: *Metalloberflächen bei höchsten Vakua zwischen 10^{-6} und 10^{-12} mm Hg.*

Mit einem Pumpenaggregat hoher Saugleistung, mit tiefgekühlter Aktivkohle und hochaktiven Getterschichten kann in einem kleinen Glasgefäß ein Vakuum erzeugt werden, das besser als 10^{-11} mm Hg ist. Zur Messung des Vakuums werden je nach Druckbereich – teilweise nebeneinander – benutzt: das Ionisationsmanometer, das Quarzfadenmanometer, das radiometrische Manometer und bei sehr tiefen Drucken ein Adsorptionsmanometer; dieses beruht auf der Messung der zeitlichen Änderung der photoelektrischen Austrittsarbeit einer reinen Metalloberfläche durch Adsorption des Restgases. Weiter wird über das Verhalten von dünnen Aufdampfschichten auf Metalloberflächen berichtet.

S. FLÜGGE, Marburg/L.: *Zur Resonanzabsorption langsamer Neutronen.*

Der Wirkungsquerschnitt Neutron-Atomkern nimmt im allgemeinen (umgekehrt proportional) mit wachsender Geschwindigkeit des Neutrons ab. Nur wenn die kinetische Energie des Neutrons einen Wert hat, der einem Energieniveau des Atomkerns (Compoundkerns) entspricht, kann der Wirkungsquerschnitt in der Umgebung dieser Stelle beträchtlich größer oder sehr große Werte annehmen (Resonanz). Diese beiden Tatsachen bilden den Inhalt der Breit-Wigner-Formel. Im vorliegenden Fall werden zwei eng benachbarte derartige Energieniveaus betrachtet und dafür die Breit-Wigner-Formel streng abgeleitet. Man findet (als Folge einer Art von Interferenzerscheinung) teils größere Wirkungsquerschnitte, teils schärfere Resonanzen, als sie bei einfacher Überlagerung aus der gewöhnlichen Breit-Wigner-Formel folgen würden. Damit kann eine bisher nicht deutbare Anomalie beim Einfang eines Neutrons durch das U²³⁸ (Resonanzenergie der Neutronen etwa 7 eV) verständlich gemacht werden.

H. DÄNZER, Frankfurt/M.: *Zur Theorie der Neutronenbremsung.*

Die Bremsung und Streuung schneller Neutronen, insbesondere die räumliche Verteilung der verschiedenen Energieränge, wird durch exakte Lösung der entsprechenden Integralgleichung theoretisch untersucht. Das Bremslängenproblem, speziell für Wasser, wird behandelt.

S. FLÜGGE, Marburg/L.: *Ein Zusammenhang zwischen einem Problem der Quantenmechanik und der Theorie der Kettenleiter.*

Die eindimensionale Bewegung eines Elektrons gegen eine Kette von N Potentialöpfen führt auf dieselben Differentialgleichungen, wie sie in der Theorie der Kettenleiter auftreten. Man kann daher die Resultate aus der Theorie der Kettenleiter benutzen, um Reflexion und Durchgang des Elektrons bei einer Kette von Potentialöpfen anzugeben.

H. HARTMANN, Frankfurt/M.: *Zur Theorie der Lichtabsorption an organischer Komplex-Ionen.*

Termaufspaltungen und Verschiebungen bei Zentralionen polarer Komplexe wurden für Ionen mit ein und zwei d-Außenelektronen berechnet. Die Farbe der Ti³⁺-Salze wird dadurch verständlich gemacht.

Wa.

[VB 96]

Universität Berlin, Chemisches Kolloquium

3. Dezember 1948

F. JUST, Berlin: *Zur Chemie und Biochemie eiweißfreiem Aminosäuren. II. Über die Wirkung von p-Aminobenzoësäure auf schnellwachsende Zellen, wie Hefen, Bakterien und experimentelle Tumoren¹⁾.*

Nachdem gemeinsam mit G. Waller die nicht-natürlichen α -Aminosäuren mit mehr als sechs Kohlenstoffatomen näher untersucht worden waren, beschäftigte sich diese Arbeit mit den Wirkungen der p-Aminobenzoësäure (H') auf die lebende Zelle. Diese ist nicht abiotogen oder unphysiologisch, im strengen Sinne vielleicht auch nicht eiweißfrei, aber sie ist atypisch als Eiweißbaustein. Die Entdeckung der chemotherapeutischen Interferenz der Sulfonamide und des Wuchsstoffes bzw. Vitamins H' war, selbst wenn die ursprünglichen Anschauungen nicht allgemeingültig bleiben sollten (W. Heubner), von fruchtbarster Auswirkung und wird durch die Befunde von Just und Mitarb. von neuem angeregt. Bis auf die Feststellung, daß H' ein Konstituent der Folinsäure (Angier) ist, weiß man nichts sicheres über seine spezielle chemische Funktion im Organismus. In Analogie zu anderen Wirkstoffen schreibt man dem H' die Rolle eines Coferments bzw. einer prosthetischen Gruppe eines Enzyms zu. Es verdient jedoch auch die Möglichkeit Beachtung, daß diese atypische Aminosäure ein Baustein eines Apofermenteiweißes ohne Funktion als unmittelbarer Reaktionspartner der katalytischen Zwischenprozesse ist. Mit H. Stroh wurde gefunden, daß H' das Wachstum von Torula-, Back- und Bier-Hefe bei Konz. > 1:10000 hemmt. Die Hemmung ist bei 3 mg H'/cm³ und achtstündiger Züchtungsdauer vollständig. Um trotzdem die

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 60, 165 [1948].

normale achtfache Vermehrung bei *Torula* im üblichen Lüftungs-Zulauf-Verfahren zu erhalten, mußte die Züchtungsdauer von 8 h bei 1 mg H'/cm³ auf 30 h, bei 2 mg H'/cm³ auf 48 h und bei 3 mg H'/cm³ auf 96 h verlängert werden. Die Zellen sterben primär nicht ab. Die Atmung der Hefezellen wird durch H' gehemmt. Das zugesetzte H' wird fast vollständig in der verheften Nährösung wiedergefunden. Die Aufnahme von H' durch die wachsenden Zellen ist relativ gering. Eine Wachstums-hemmung wurde auch bei der Lüftungszüchtung von Paraffin-zehrenden Mikroorganismen (mit *W. Schnabel*) festgestellt. Nach Versuchen mit *H. Stroh* hemmt auch Sulfanilamid das Wachstum von *Torula*. Die maximale Hemmung bleibt von 0.2 mg/cm³ ab, auch bei Steigerung auf das 50-fache (10 mg/cm³), konstant (*Nielsen*) und läßt sich durch Verlängerung der Züchtungsdauer von 8 auf 30 h nicht aufheben. Diese maximal erzielbare Hemmung entspricht der von 0.1 mg H'/cm³. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Sa. und H' [1.0 mg H' + 0.1 mg Sa./cm³ (10:1), 1.0 mg H' + 1.0 mg Sa./cm³ (1:1) und 0.1 mg H' + 1.0 mg Sa./cm³ (1:10)] bleibt die Hemmung so, wie wenn die jeweils überschüssige Komponente allein vorhanden wäre. Dies deutet darauf hin, daß es sich möglicherweise um die gleichen empfindlichen Stellen handelt, die sowohl durch Sa. als auch H' in verschiedener Weise „blockiert“ werden. — Gärversuche (gemeinsam mit *H. Stroh*) ergaben, daß die Gärgeschwindigkeit der drei Hefen durch H' (z.B. 1:1000) stark gehemmt wird (*Euler*). Die Zellen werden primär nicht abgetötet. Zusatz von Acetaldehyd hebt die Gärhemmung nicht auf (*Euler*). Die zellfreie Gärung wird durch H' ebenfalls gebremst. N-acetyl-H' ist unwirksam. Gärungshemmung von Sa. ist erst ab 1:100 merklich. Die Milchsäuregärung von *Bac. Delbrückii* wird durch H' nur schwach beeinflußt. — In Versuchen (gemeinsam mit Geheimrat *Lentz*, Dr. med. *Ballowitz*, *H. Stroh*) an mit virulenten *Strept. hämol.*-Kulturen infizierten Mäusen wurde bei der hohen Dosisierung von 30 bis 45 mg H' pro Maus (subcutan) eine Virulenz-steigernde Wirkung festgestellt. In vitro-Versuche an je zwei Stämmen *Strepto*-, *Staphylo*- und *Enterokokken* zeigten, daß deren Wachstum bei Konzz. von 0.25%, 0.5% und 1% H' nicht beeinflußt wird. Im übrigen wird durch diese Versuche angeregt, bei den in der Bakteriologie angewandten Tierpassagen zwecks Steigerung der erloschenen Virulenz pathogener Keime den Versuchstieren gleichzeitig H' zu applizieren.

In Versuchen des Vortr. (gemeinsam mit *E. Bürgel*, *I. Bürgel*, *A. Hohe-nadel*, *H. Stroh* und *I. Wendel*) wurde die Wirksamkeit von H' auf experimentelle bösartige Tumoren, nämlich an *Walker*-Tumoren der Ratte und an *Ehrlich*-Ascites-Tumoren der Maus, in Abhängigkeit von der Dosierung, dem Zeitpunkt und der Dauer der Behandlung untersucht. In Übereinstimmung mit den Gärversuchen und im Einklang mit *O. Warburg* (Gärungsstoffwechsel der Krebszelle) wird das Wachstum des *Walker*-Tumors durch H' gehemmt. Die mittleren Tumorgewichte, bei den mit H' behandelten Tieren (150–300 mg H' subcutan pro Tier über 10 bis 20 Tage, Behandlungsbeginn am Tage der Impfung) verhielten sich zu denen der unbehandelten Kontrollen jeweils derselben Impfserie wie 1:2 (mit Nekrosen gewogen) bzw. wie 1:3 (ohne Makro-Nekrosen gewogen). Derselbe Befund ergab sich, wenn das H' (am besten in 15 proz. Lösung vom pH 7) schon einige Tage vor oder nach der Beimpfung gespritzt wurde. Die auch sonst häufige spontane Nekrotisierung der Impftumoren wurde durch H' stark beschleunigt. Bei einem hohen Prozentsatz der Versuchstiere trat durch Behandlung über etwa drei Wochen im Gegensatz zu allen Kontrollen ein gänzlicher Zerfall des aktiven Krebsgewebes ein. In mindestens drei Fällen, bei denen das Angehen des Tumors (Größe etwa walnußgroß) völlig gesichert ist, wurde Heilung erzielt, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Chance der Ausheilung des tumorfreien Geschwürs bis zur Gesundung durch die relativ sehr große Wunde und die Toxikose durch den Tumorzerfall sekundär herabgesetzt ist.

Die Ergebnisse erscheinen wegen des Umfanges des experimentellen Materials und wegen der eingehaltenen Kautelen gesichert. Die tumornoxische Wirkung des Vitamin H' wird unabhängig davon durch die Befunde an der Ascites-Maus (*Ehrlich*-Tumor) bestätigt.

Die krebskranken Mäuse erhielten nach der Beimpfung 30 mg Vitamin H'. In den zu verschiedenen Zeiten vorgenommenen Punktionen ergab die Zellauszählung eine im Vergleich zu den Kontrollen deutliche Steigerung (von 20% auf 60% der Mitosen, die nach etwa 48 Stunden wieder auf bzw. unter die Norm abfiel (vermehrte Zelltrümmer). Folin-säure (4 mg/Tag und Maus) war ähnlich (*H. Lettré*), aber merklich schwächer wirksam. Im Gärversuch ist dieses Vitamin (1 mg/cm³) unwirksam. N-Acetyl-H' zeigte keinen nennenswerten Effekt. Die H'-Wirkung ähnelt derjenigen des Colchicins. Die Aufteilung der Mitosefiguren auf die verschiedenen Zellteilungsphasen ergibt, daß der Bruttoeffekt durch das relative Überwiegen der Pro- und Metaphasen bedingt ist. Das Vitamin H' wirkt demnach ähnlich wie die „Spindelgifte“. Die Einzelheiten dieser Versuche an den experimentellen Krebsgeschwüsten wurden in dem von Dr. med. *E. Bürgel* gehaltener Korreferat erörtert. — In Übereinstimmung zu Ergebnissen anderer Autoren wurde gemeinsam mit *H. Stroh* gefunden, daß bei höheren H'-Mengen etwa die Hälfte des verabreichten H' im Harn innerhalb 24 h, davon rund 90% in acetylierter Form von der Ratte wieder ausgeschieden wird. Zugeführtes Acetyl-H' wird im Körper auch wieder entacetyliert, wodurch schwächere sekundäre Wirkungen der Acetylverbindung möglich sind. Mittels direkter Extraktion fein zerriebener, ange-säuerten Organe (Muskel, Leber, Gehirn) und Tumoren von behandelten und unbehandelten Tieren und Bestimmung des so herausgelösten H' und Acyl-H', ergab sich, daß 1. die Menge sowohl des freien H' als auch die des acylierten H' im Tumor bei behandelten und unbehandelten Tieren beträchtlich größer als im Muskel und im Lebergewebe ist und 2. das freie und das acyierte H' bei den behandelten Tieren in allen Organen, vor allem im Tumor, aber auch im Muskelgewebe, in größerer Menge vorhanden ist als bei den Kontrolltieren. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Naturforschende Gesellschaft und Medizinische Gesellschaft Freiburg

Vortrag am 14. Dezember 1948

F. OEHLKERS, Freiburg: *Mutationsauslösung durch Chemikalien*.

Die Mutationsforschung befaßt sich mit Änderungen von Eigenschaften, die erblich fixiert sind. Da die Eigenschaften in den Chromosomen lokalisiert sind, kann man bei günstigen Objekten solche Änderungen mikroskopisch verfolgen. Man unterscheidet Genom-Mutationen, Chromosom-Mutationen und Monohybrid-Mutationen.

Künstliche Mutationen können durch Strahlen (besonders Röntgenstrahlen) oder durch Chemikalien erfolgen. Frühere Versuche mit Chemikalien blieben erfolglos, bis 1942 Vortr. erkannte, daß eine richtige Applikation Voraussetzung für eine Mutationsänderung ist. Fluoreszentien von Pflanzen wurden abgeschnitten und in Chemikalienlösungen gestellt, wobei die Mutagene auf dem normalen Transportweg in die Pflanzenteile gerieten. In England und den USA wurden unabhängig von den Freiburger Versuchen Mutationsänderungen durch Chemikalien, die auf dem Respirationsweg aufgenommen wurden, gefunden. Zur Zeit besteht ein Wettkampf nach Mutagenen.

Veränderungen in der Maiosis wurden als Test für Mutationen genommen. Bei Mutation findet eine Änderung der Konjugation statt, bedingt durch den vorhergehenden Angriff des Mutagens auf die Chromosome, die leichter feststellbar ist als eine Änderung in der Mitose; so entsteht z. B. bei den untersuchten Objekten ein Kreuz oder ein Ring von 4 Chromosomen an Stelle von 2 Ringen mit je 2 Chromosomen. Oder bei bereits mutierten *Oenothera*-Formen mit 4er Ringen entstehen höhere Ringe. Die wichtigsten mutationsauslösenden Stoffe sind Urethane in Verbindung mit KCl, Acetophenon, Anisol, Acetanilid, Glykole, Alkaloide wie Colchicin und andere organische und anorganische Stoffe. Die beobachteten Mutationen sind unspezifisch, unabhängig von der chemischen Natur der einwirkenden Substanz. Sie decken sich auch weitgehend mit den durch Röntgenstrahlen hervorgerufenen Änderungen. Jedoch sind auch einige Unterschiede zwischen Mutationen durch Röntgenstrahlen und Mutationen durch Chemikalien (Versuche von *Hadorn*, *Auerbach*, *Dalington*) gefunden worden. Vortr. selbst fand an einem größeren Material bei Verwendung von Urethan eine Abweichung von den statistisch erwarteten Änderungen der Chromosome, während die Ergebnisse bei Röntgenbestrahlung mit den statistisch erwarteten Werten übereinstimmen. Es wurde früher vermutet, daß spontane Mutationen vielleicht durch kosmische Strahlen ausgelöst werden. Diese Hypothese ist durch Versuche widerlegt. Wahrscheinlicher ist eine Mutationsauslösung durch chemische Stoffe. So konnte *Marquardt*¹⁾ aus alten Samen, bei denen bekanntlich die Mutationsrate steigt, mutationsauslösende Stoffe gewinnen.

G. B.

[VB 81]

GDCh Ortsverband Wuppertal-Hagen

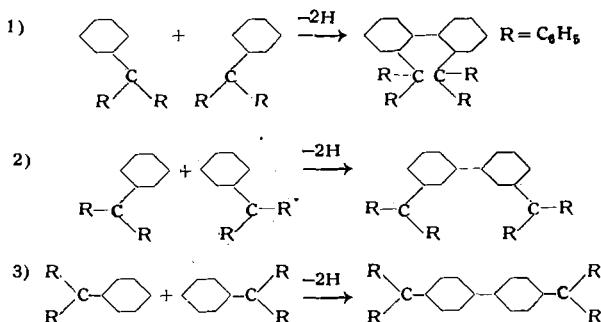
Vortragsveranstaltung am 10. 11. 1948.

EUGEN MÜLLER, Eichtersheim: *Über den Radikalzustand ungesättigter Verbindungen^{2,3}*.

Ungesättigte Verbindungen wie z. B. das Butadien oder Stoffe des p, p'-Chinodimethid-Typus reagieren vielfach unter endständiger Aufnahme der Addenden an das ungesättigte Bindungssystem. Dies führt unter Berücksichtigung des übrigen chemischen und physikalischen Verhaltens zu der Auffassung, daß Verbindungen dieser Art aus einer reaktionsfähigen Biradikalform reagieren. Nach der Hypothese der „Valenztautomerie“ soll sich in solchen Verbindungen ein Gleichgewicht „En“-Form \rightleftharpoons „Diyl“-Form ausbilden. Sind Biradikalformen u. U. nachweisbar und sind Biradikale überhaupt existenzfähig?

Da die üblichen Methoden zum Radikalnachweis hier versagen, wurde das magnetische Verhalten herangezogen. Monoradikale befinden sich in einem $^2\Sigma_{1/2}$ -Zustand und haben ein Gesamtspindrehmoment von $\mu = \sqrt{3}\mu_B$. Dann sollte man ad hoc für ein Biradikal (verdoppeltes Monoradikal) erwarten, daß jede „Radikalhälfte“ für sich im $^2\Sigma_{1/2}$ -Zustand sich befindet und wegen $xP \sim \mu^2$ sollte das Gesamtspindrehmoment um $\sqrt{2}$ größer sein, also $\mu = \sqrt{6}\mu_B$ (monomeres Biradikal).

Um zu Biradikalen zu gelangen, kann man das in den folgenden Formeln ausgedrückte Gedankenexperiment ausführen:



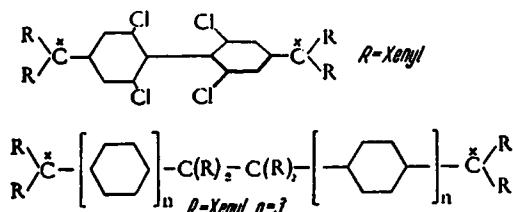
¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 60, 284 [1948].

²⁾ Referat nach Vorträgen, gehalten in Leverkusen, Uerdingen, Elberfeld, Hüls, Düsseldorf, Universität Bonn und KWI f. Kohlenforschung, Mülheim, im November 1948.

³⁾ XXIV. Mitt. *Eugen Müller u. E. Hertel*, Liebigs Ann. Chem. 555, 157 [1944]; eine zusammenfassende Darstellung erscheint demnächst a.a.O.

[VB 77]

1) scheidet infolge Isomerisierung zum 9,10-Dihydrophenanthren-Derivat aus. 2) liefert einen paramagnetischen Stoff, der in seinen sämtlichen Eigenschaften weitgehend biradikal-ähnlich ist. 3) der Tschitschibabin'sche Kohlenwasserstoff ist trotz sehr auffälliger Biradikalnatur (im chemischen Sinne) völlig diamagnetisch, kein Biradikal. Daraus kann man den Schluss ziehen, daß eine Verhinderung der Chinoidierung (Nichtexistenz des m-Chinons) die Bedingung zum Auftreten von Biradikalen wäre. In Verfolg dieses Gedankens gelang es, atrope Biradikale, z. B.



und Biradikale des völlig substituierten Äthan-Typus herzustellen. Verbindungen dieser Art liefern z. T. Magnetonenwerte $\mu = \sqrt{6} \mu_B$ in Übereinstimmung mit der Vorstellung des „verdoppelten“ Monoradikals. Verwickelte Verhältnisse liegen bei nur teilweise in der Drehbarkeit behinderten Verbindungen und bei einigen Chinodimethiden vor. Im Porphyrindin läßt sich schließlich eine sehr starke Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus feststellen (diamagnetische Tief- und paramagnetische Hoch-Temperaturform).

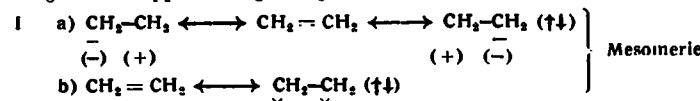
Alle Verbindungen dieser Art enthalten zwei „Einzel(odd)-Elektronen, deren Spinzmomente sich entweder $\downarrow\uparrow$ oder $\uparrow\downarrow$ zueinander einstellen können. Man spricht hier von $^1\Sigma_0$ und $^3\Sigma_1$ Zuständen. Die Grenzlagen dieser Terme zueinander kann man so darstellen:

wobei $E_{g\gamma} - E_{\gamma\gamma} = \Delta E$ und $\Delta E \gg kT$ sein soll.

A entspricht der Doppelbindung im Äthylen, B der des Sauerstoffs. Das Verhältnis der gegenseitigen Termlagen ist für das magnetische Verhalten charakteristisch: A $\mu \leqq$ O, B: $\mu = \sqrt{8} \mu_B$. Wenn $\Delta E = 0$ ist (Entartung) dann ergibt sich ein magnetisches Gesamtspinmoment von $\sqrt{6} \mu_B$. (n = Zahl der Moleküle: $\frac{n^3 \Sigma_u}{n^1 \Sigma_g} = \frac{3}{1}$). Dieser Fall, $\Delta E = 0$, charakterisiert die Biradikale. Verbindungen dieser Art besitzen ein temperatur-unabhängiges Gesamtspinmoment von $\mu = \sqrt{8} \mu_B$ (monomeres Biradikal). Damit ist der Begriff „Biradikal“ neu gefasst und präzisiert worden und die Existenzbedingungen für diese Stoffklasse aufgefunden.

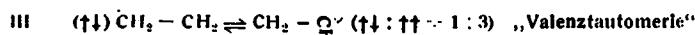
Da man die Lage des niedrigsten angeregten Triplettzustandes bei einer Reihe von Verbindungen teils aus experimentellen, teils aus theoretischen Untersuchungen kennt, lassen sich wenigstens in großen Zügen alle ungesättigten (Doppel)-Bindungssysteme in Abhängigkeit von ΔE einordnen. Die Grenzen stellen Athylen und Sauerstoff dar. Bei $\Delta E = 0$ liegt das Gebiet der Biradikale (Holatrophe Diphenyl-Derivate und Γ -substituierte Paraffine). Bei $\Delta E \sim 10$ Cal folgen die Biradikaloide mit einer von Verbindung zu Verbindung allmählichen Annäherung an die eigentlichen Biradikale mit $\Delta E = 0$.

Aus diesen Ergebnissen kann man für den Grundzustand der Verbindungen mit Doppelbindungen folgendes schließen:



Für die Anregung des Tripletzustandes (kein Biradikalzustand!) gilt
II $\left(\uparrow\downarrow\right) \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \left(\uparrow\uparrow\right)$ keine Mesomerie,

Die Anregung in den Biradikalzustand verlangt darüber hinaus die mesomere Unabhängigkeit der beiden π -Elektronenteilsysteme ($\Delta E = 0$) und erfordert noch höhere Anregungsenergie als die des Triplets. Man könnte dann formulieren:



Die besondere Reaktionsfähigkeit und Farbigkeit mancher ungesättigten Verbindung lässt sich mit der Formulierung nach J vereinbaren (z. B. Gewinn an Mesomerieenergie beim Übergang chinoid \rightarrow benzoid, vgl. F. Seel⁴). Der Triplettzustand (II) wird z. B. beim Bestrahlen von Fluorescein angeregt (*t.t.*, N. Lewis⁵) oder thermisch, wie beim Porphyrindin. Er kann bei der Aktivierung des Sauerstoffs über den Photosensibilisator eine wesentliche Rolle spielen (G. O. Schenck⁶). Diensynthese mit O_2 . Der Fall III, die eigentliche Valenztautomerie, konnte bis jetzt noch nicht aufgefunden werden.

M. |VB 69|

Tagung der Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie

Hannover, 4. November 1948

G. SPENGLER, München: Darstellung reinster Olefine sowie deren Trennung mit Hilfe von Quecksilber-Komplexverbindungen und deren Identifizierung mit Diphenylketalen.

Es wird über eigene Arbeiten auf dem Gebiet der Olefinsynthesen referiert, die im Frühjahr 1945 abgebrochen wurden. Es wurden Serien normaler und verzweigter Hexene, Nonene und Pentadecene mit verschiedener Stellung der Doppelbindung, dabei die Nonene 7-Methyl-1-osten, 7-Methyl-2-osten, 3-Methyl-1-osten, 3,6-Dimethyl-1-hepten und die Pentadecene 2-Pentadecen und 3-Methyl-1-tetradecen erstmalig synthetisiert. Nach kritischer Stellungnahme zu den Synthesen nach *Tiffenan*, *Boord*, *Fischer-Stoffers* und *Asinger-Eckold* beschreibt der Vortr. die Reinigung über Na-Anlagerung, Feinfraktionierung in einer Kolonne eigener Entwicklung und weitere Reinigung über 2 mögliche Anlagerungsverbindungen (Hg-Acetat, Diphenylketen). Die Methoden werden als Reinheitskriterien besprochen und festgestellt, daß es sich bei den dargestellten Verbindungen um die reinsten Olefine unter den bisher bekannten handelt. Ebenfalls konnte bestätigt werden, daß die Molrefraktion nach der *Lorenz-Lorentzchen* Formel keineswegs ein Kriterium für den Reinheitsgrad der Olefine ist. Nach dem Vergleich der physikalischen Daten und Aufzeigen einiger Gesetzmäßigkeiten beschreibt Vortr. die von ihm erstmalig angewandte Umsetzung aliphatischer Olefine mit Diphenylketen. Es bilden sich aus α -Olefinen in glatter Umsetzung mit hoher Ausbeute gut krystallisierende Anlagerungsverbindungen mit definiertem Schmelzpunkt, die bei etwa 170° wieder in

inertem Sennipunkt, die bei etwa 170° wieder in ihre Komponenten zerfallen und mit Laugen zu Säuren gleicher Molekellgröße aufgespalten werden. Auf Grund der allerdings nicht abgeschlossenen Versuche dürfte die Struktur mit großer Wahrscheinlichkeit wie ausgezeigt und die Säurespaltung in Richtung A verlaufen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Olefine mit Hg^{+} -Acetat wurde anhand der vereinfachten Formel einer bimolekularen Reaktion überprüft. Besonders an 4-Methyl-4-penten und 7-Methyl-7-oxaten wurde nachgewiesen, daß die Umsetzung entgegen dem bisherigen Ansicht eine Gleichgewichtsreaktion sei. 1-Olefine reagieren etwa 100 mal so schnell wie 2-Olefine, aber nur wenig schneller als 3-Olefine. Die Verzweigung erniedrigt die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber n-Olefinen, wenn die Methyl-Gruppe nicht an der Doppelbindung steht. Methyl-Gruppen an der Doppelbindung erhöhen sie wieder. Es wird auf die Anwendungsmöglichkeit für eine präparative Trennung und Isolierung der Olefine eingegangen. Die Trennungen aus technischen Gemischen werden gestrichen (Mitwirkender: R. Schäffl, H. Erdmann, W. Stein). (VR 98)

Z. Elektrochem. 52, 182 [1948]

⁵) J. Amer. chem. Soc. 67, 1232 [1945].

⁶⁾ Diese Ztschr. 60, 244 [1948].

¹⁾ Vgl. Chem. Ing. Technik 21, 110 (1949).

Rundschau

Farbloses photosensibles Glas wird von den Corning-Glass-Werken USA in den Handel gebracht. Es sind normale Silicatgläser mit über 5% Alkali-Bor-, Blei- oder phosphat-haltige Gläser sind ungeeignet. Photosensibel ist in ihnen Gold, Silber oder Kupfer. Die Gold- und Silber-Gläser werden oxydierend, die Kupfer-Gläser mittel-reduzierend erschmolzen. Besonders wird ein Gold-haltiges Glas mit 5% Bariumoxyd empfohlen. Die dreidimensionalen Bilder werden erzeugt indem bei gew. Licht das Glas durch ein Negativ (Glas oder Film) mit UV (etwa 300 bis 350 m μ), Röntgen- oder β -Strahlen (parallel) belichtet wird. Je nach Belichtungsdauer, -art und Sensibilisator (bes. Cer) ändert sich die Bildtiefe. Die belichtete „Platte“ kann selbst 1 Jahr normal aufbewahrt werden bevor sie „entwickelt“ wird; dazu wird sie je nach Temperatur (gewöhnlich etwa 600–650° C) mehrere h bzw. min erhitzt. Man kann je nach Metall, Glasart und zugesetzten Reduktionsbeschleunigern (Zinn oder Antimon) gelbe, orange, rote, blaue oder purpurne, helle oder tiefer gefärbte Bilder erhalten. Palladium-Zusatz ändert die Bildfarbe. Das „Entwickeln“ kann beliebig unterbrochen und wieder fortgesetzt werden. Zu hohe Temperaturen wirken zerstörend, wobei Thermolumineszenz beobachtet wurde. Es wird angenommen, daß das latente Bild aus Metallionen und abgespaltenen Photoelektronen besteht, die erst wieder durch die Erhitzung bei der Entwicklung vereinigt werden.

worauf — auch an bestimmten Keimen, ähnlich der Photographie — Reduktion stattfindet (teilweise autokatalysiert). — Es gelang auch Gläser zu erhalten, bei denen das Metall Anlaß zu Krystallisation gewisser Glasbestandteile gibt, so daß sich auf Grund der verschiedenen Brechungswerte opalisierende Bilder ergeben. (Ind. Engng. Chem. 41, 856 [1949]). — Be-

Wolframhexafluorid gibt tiefrote Lösungen mit Äthern, Ketonen, Di-oxan, Benzol und seinen Homologen. Die Lösungen gehören dem *Bœrschen Gesetz*, wie durch Messung der Absorption von *H. F. Priest* und *W. C. Schumb* festgestellt wurde. Dennach sind die Färbungen nicht auf Reduktion der Wolfram-Verbindung, sondern auf Komplexbildung zurückzuführen. Mit Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen und deren Chlor-Derivaten entstehen farblose Verbindungen. (*J. Amer. Chem. Soc.* 70, 2291 [1948]). — J. (528)

Gegen radioaktive Vergiftungen mit Plutonium oder Yttrium bewährte sich bei Ratten die „Metall-Verdrängungs-Therapie“, wie J. Schubert vom Argonne National Laboratory Chicago mitteilte. Beim Eintritt radioaktiver Substanzen in den Körper werden diese bevorzugt — oft innerhalb von Minuten — im Knochenmark gespeichert, und man war bisher bei mit Pu