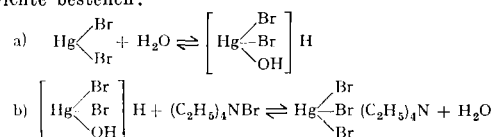


K. CRUSE, Aachen: Eine neue Gruppe von Komplexverbindungen als Ursache des Versagens von Elektroden 2. Art.

Die EMK von Ketten aus Elektroden 2. Art zeigen in nichtwässrigen Lösungsmitteln Meßwerte, die erst nach mehreren Tagen konstant werden, die aber nicht mit den Werten übereinstimmen, welche sich thermodynamisch berechnen lassen. Die Abweichungen lassen sich aus Solvatations- und Komplexbildungsvorgängen qualitativ erklären. Letztere werden an der Kette Ag/AgBr-HgBr/Br mit $(C_2H_5)_4NBr$ als Zusatzelektrolyt in Acetonitril näher untersucht. Der steile Abfall der EMK dieser Kette geht mit der Auflösung des HgBr parallel. Aus der Lösung fällt bei Verdünnen mit H_2O die Verbindung $HgBr_2 \cdot (C_2H_5)_4NBr$ aus. Qualitative und quantitative analytische Untersuchungen führen zu dem Ergebnis, daß folgende Gleichgewichte bestehen:



und in nichtwässrigen Lösungen die Komplexbildung vor allem auch dadurch begünstigt wird, daß die Disproportionierung $2 HgBr \rightarrow HgBr_2 + Hg$ eine ausreichende $Hg(II)$ -bromid-Konzentration zur Verfügung stellt und die Komplexbildung somit im Verlauf einer gewissen Zeit vollständig ablaufen kann.

Die Komplexverbindungen sind alkaliunbeständig, ihr Aufbau hängt von dem pH der Lösung ab, wie „Abbaukurven“ zeigen, die leicht durch Bestimmung des Halogenion-Gehalts von mit Basen verschiedener Stärken zersetztem $[HgHal_2]$ zu erhalten sind. Bei Säurezugabe gelingt es auch, ein bis drei Halogene des Komplexes durch andere Säurereste zu ersetzen.

Mit Hilfe eines $[HgCl_2OH]^-$ gelingt es im Einklang mit den Reaktionen und Eigenschaften eine einfache Formulierung der Bildung der Quecksilberpräzipitate, der Eigenschaften der Salze der Millonschen Base und dieser selbst, sowie z. B. der Bildung des chlorquecksilber-sulfonsauren Ammoniums wiederzugeben. Es darf angenommen werden, daß das Versagen anderer Elektroden 2. Art — wie z. B. Pb-, Cu-, Zn- und Cd-Elektroden — auf die Bildung völlig analoger Verbindungen zurückgeführt werden muß.

Röntgendiagramme haben den analogen Aufbau der Verbindungen $[HgBr_2] (C_2H_5)_4N$ und $[HgJ_2] (C_2H_5)_4N$ und $[HgJ_2OH] (C_2H_5)_4N$ ergeben. Aussprache:

Saure, Bonn: Kann bei den Salzen der Millonschen Base ein kationischer Ammonium-Komplex vorliegen? Ist ein $[HgX_3]^+ K^+$ -Komplex mit großem Kation, z. B. $[NR_4]^+$ wasserdampflich? Die Bildung eines kationischen Ammoniumkomplexes ist nach unseren Versuchen unwahrscheinlich. Die Wasserdampflichkeit der NR_4^+ -Verbindungen haben wir nicht untersucht. Krebs, Bonn: Die Ähnlichkeit der Röntgendiagramme von $[HgJ_2]^-$ und $[HgJ_2OH]^-$ -Verbindungen dürfte dadurch zu deuten sein, daß im Gitter die Lage der OH-Gruppe des sicherlich planar Komplexes statistisch über die drei möglichen Positionen verteilt ist.

M. v. STACKELBERG und H. STRÖHLOW, Bonn: Zur Theorie der polarographischen Stromstärke.

Von Ilkovič ist 1934 eine Gleichung (1) für die Diffusionsstromstärke abgeleitet worden: $i = 607 \cdot nC \cdot D^{1/2} \cdot K$ mit K („Kapillarenkonst.“) $= m^2/3$. $t^{1/2} = g^{2/3} \cdot t^{-1/2}$ (t = Tropfzeit, g = Gewicht eines Tropfens, etwa proportional Kapillardurchmesser). Jedoch wird insbesondere bei sehr kleinen und großen Tropfzeiten die beobachtete Stromstärke erheblich größer als die nach (1) berechnete. Dies beruht auf den Idealisierungen, die der Ableitung der Gl. (1) zu Grunde liegen.

Die Dicke der Diffusionsschicht wird als sehr klein gegenüber dem Tropfenradius angesehen. Dies trifft um so weniger zu, je größer t ist. Es läuft

darauf hinaus, daß die Krümmung der Tropfenoberfläche zu berücksichtigen ist und ergibt, daß Gl. (1) mit dem Faktor $(1 + 17 \cdot D^{1/2} Y)$ mit $Y = m^{-1/3}$. $t^{1/2} = g^{-1/3} \cdot t^{1/2}$ zu multiplizieren ist, wodurch sich auch bei üblichen polarographischen Bedingungen eine gegenüber (1) um etwa 5% erhöhte Stromstärke ergibt. Erst die erweiterte Gleichung ergibt die Möglichkeit polarographisch richtige Diffusionskoeffizienten (D) zu bestimmen. — Beschießt man die Tropfelektrode mit Amalgam, so lautet der Korrekturfaktor für die anodische Stromstärke $(1 - 28 \cdot D^{1/2} Y)$.

Bei schnell tropfenden Kapillaren verursacht das aus der Kapillare austretende Quecksilber eine Strömung der Tropfengrenzfläche vom Scheitel zum Halse, wobei diese Strömung auch die Elektrolytlösung erfaßt und erhöht. Dieser „Spüleffekt“ beginnt ziemlich plötzlich bei einer „kritischen Tropfzeit“ merklich zu werden. Durch oberflächenaktive Stoffe (Gelatine) wird der Spüleffekt geschwächt, weil der adsorbierte Stoff zum Tropfenhals transportiert wird. Umgekehrt begünstigt hohe Leitsalzkonzentration den Spüleffekt, wodurch sich eine Erklärung für die von Kolthoff als „Wasserwelle“ bezeichnete Erscheinung ergibt.

Die theoretischen Ableitungen werden durch experimentelle Bestimmungen von i mit Kapillaren verschiedener Weite und Tropfgeschwindigkeit mit Tl^{+} , Cd^{2+} und mit Cd-Amalgam bestätigt.

Auch das Halbstufenpotential erweist sich als abhängig von den Kapillareigenschaften g und t , und zwar im üblichen Bereich um einige Millivolt.

R. RIEMSCHEIDER, Berlin: Der o,m' -DDT-Wirkstoff^{27,28}.

Zur Zeit sind vier isomere β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[α -chlor-phenyl]-äthane bekannt (p,p' -, m,p' -, o,p' - und o,o' -DDT). Ein fünftes Isomeres, das β,β,β -Trichlor- α -[2-chlor-phenyl]- α -[3-chlor-phenyl]-äthan (o,m' -DDT), läßt sich aus dem Produkt der Umsetzung von β,β,β -Trichlor- α -[3-chlor-phenyl]-äthanol und Chlorbenzol in konz. Schwefelsäure gewinnen, da es bei dieser Kondensation neben m,p' -DDT praktisch als einziges Isomeres anfällt. Die Trennung der kleinen Menge o,m' -DDT vom m,p' -Isomeren erfolgt mit Hilfe der chromatographischen Adsorption an Aluminiumoxyd, nachdem zur Anreicherung von o,m' -DDT das Isomerenmischgemisch im Vakuum zerlegt und die bei 0,1 mm zwischen 175 und 189° (Badtemperatur) übergegangene Fraktion einer zweimaligen Behandlung mit 0,2n-alkoholischer Natronlauge (12 min) und sofort anschließender Chromsäure-Eisessig-Oxydation unterworfen worden war²⁹). Die Konstitution des o,m' -DDT wurde durch Abbau zu o,m' -Dichlorbenzophenon sowie o,m' -Dichlor-diphenyl-essigsäure sichergestellt³⁰). — Die insektizide Wirksamkeit des neuen DDT-Isomeren ist gering. Die unter Verwendung von *Musca domestica* als Versuchstier im Glockentest³¹) für die fünf Isomeren ermittelten relativen Giftwerte lauten: p,p' -DDT: 16–20; m,p' -DDT: 16–24; o,p' -DDT: 800–1200; o,m' -DDT: >1200; o,o' -DDT: >1600. Für *Melophagus ovinus* gilt: p,p' -DDT > m,p' -DDT > o,p' -DDT > o,m' -DDT > o,o' -DDT ($II_1 > II_2 > II_6 > II_9 > I_7$)³²). [VB 106]

²⁷) Der Vortrag konnte nicht gehalten werden, doch sei der Vollständigkeit halber das Referat hier beigelegt.

²⁸) Vgl. auch R. Riemschneider, M. Reich, Gazz. chim. Ital. 73, 821 [1948].

²⁹) Ein Verfahren, wie wir²⁸) es kürzlich für die Abtrennung von o,o' -DDT aus dem Produkt der Kondensation von β,β,β -Trichlor- α -[2-chlor-phenyl]-äthanol und Chlorbenzol beschrieben haben.

³⁰) Die Beschreibung der Versuche erfolgt an anderer Stelle.

³¹) R. Riemschneider, Mitt. Physiolog. chem. Inst. R 12, S. 4 und S. 7, Tab. 3, Dez. 1947.

³²) 2. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie“ 1947, S. 138, 160.

2. Clausthaler Chemietag vom 4.–5. März 1949

Freitag Vormittag:

Prof. Pietsch eröffnete als Vertrauensmann des Ortsverbandes Harz der GDCh den zweiten Clausthaler Chemietag, der von 145 Teilnehmern besucht wurde.

Er wies dabei mit allem Nachdruck auf die Notwendigkeit hin, daß für die Lehre und Forschung, insbesondere auch für die chemische Forschung, die notwendigen Mittel von der Öffentlichen Hand bereitgestellt werden müssen. Die Grundlagenforschung von heute ist die notwendige Voraussetzung für die gesicherte Volkswirtschaft von morgen. Es wurde nicht nur an die wohl durchdachte und planvoll geleistete Hilfestellung erinnert, die nach dem ersten Weltkriege in richtiger Erkenntnis der Notwendigkeit die „Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft“ gegeben hat, sondern zugleich auf das Steelman-Programm der USA-Forschung hingewiesen, das vorsieht, die Gesamt-Aufwendungen für die Wissenschaft seitens der Regierung und privater Organisationen in Höhe von 1,16 Milliarden \$ für 1947 auf 2,24 Milliarden \$ für das Jahr 1957 zu steigern (ohne die Ausgaben für die Atomforschung). Die Summe für 1947 stellt den 10-fachen Betrag der entsprechenden Ausgaben des Jahres 1930 und den doppelten Betrag der durchschnittlichen Ausgaben der Kriegsjahre dar. In diesem 10-Jahres-Programm werden die Aufwendungen für die Grundlagenforschung von 110 Millionen Dollar auf 440 Millionen Dollar gesteigert. Das gleiche Programm sieht die Erhöhung der Zahl des wissenschaftlichen Personals von 137000 auf 280000 vor. Diese Zahlen allein, die in uns selbstverständlich unzugänglichen Bereichen liegen, sollten doch zumindest zu der Erkenntnis in sämtlichen Kreisen der Bevölkerung und auch aller verantwortlichen Stellen einschließlich der Landtage führen, daß auch Deutschland ohne eine hinreichend subventionierte Lehre und Forschung nicht bestehen kann.

Es ist in Aussicht genommen, den nächsten Chemietag des Ortsverbandes Harz in Bad Harzburg abzuhalten, wohin eine Einladung vorliegt.

E. KUSS, Clausthal: Chemische Reaktionen bei hohen Drucken.

Es werden die Druckerzeugung nach dem Prinzip des Druckübersetzers und die automatische Dichtung von Bridgman beschrieben und einige technische Ausführungsformen in Lichtbildern gezeigt.

Danach werden die Versuche in der anglo-amerikanischen Literatur besprochen, das für ideale Gase abgeleitete Massenwirkungsgesetz auch für reale Gase anwendbar zu machen. Die von Lewis eingeführte Flüchtigkeit f

führt im Beispiel der NH_3 -Synthese zu der endgültigen Beziehung:

$$-\frac{\Delta F}{RT} = \frac{p^2}{e} \frac{z^2 NH_3}{z^2 N^2 H_4} \frac{z^2 NH_3}{z^2 H_2} \frac{\Delta n}{p} \quad \begin{aligned} \Delta F &= \text{Änderung der freien En.} \\ z_i &= \frac{f_i}{p_i} \quad (\text{für die einzelnen Gase aus ob. Bez. zu entnehmen.}) \\ z_i &= \frac{p_i}{p} \quad \text{Molenbruch, Maß für Ausbeute.} \end{aligned}$$

Es ist ersichtlich, daß die Ausbeute nicht nur dann druckabhängig ist, wenn sich die Molekelzahl bei der Reaktion ändert ($\Delta n \neq 0$; Le Chatelier'sches Prinzip), sondern auch dann, wenn die Abweichungen vom idealen Gasgesetz (1: Bruch) sich mit p ändern.

An Hand der Arbeiten von Gillespie-Beattie und Ewell wird gezeigt, daß die NH_3 -Synthese nach dieser Beziehung — im Gegensatz zum idealen Gesetz — sehr genau berechnet werden kann und daß auch die Reaktion $N_2 + C_2H_2 = 2 HCN$ theoretisch eine stärkere Druckabhängigkeit aufweist.

Abschließend wurden in Tabellen Hochdruckreaktionen gezeigt:

NH_3 -Synthese, direkte Herstellung von Kaliumnitrat aus Kalilauge nach Basset, Umwandlung von Jodid in Jodat, Überführung von Kaliumcarbonat in Formiat, Methanol- und Äthanol-Synthese, Herstellung einer

Molekel Äther aus zwei Molekeln Alkohol, die Reduktion von Benzol zu Cyclohexan, die Überführung von Naphthalin in Benzol oder in Tetralin und Dekalin, die Umwandlung von drei Molekeln Aceton in Mesitylen, Umsatz nichtaromatischer Kohlenwasserstoffe zu aromatischen, Übergang von Cyclohexan in Cyclopentan, die Aufspaltung von Naphthalin u. a.

Aussprache:

G. R. Schultze, Hannover: Man sollte erwarten, daß die Abweichungen bei großen Molekeln größer wären, was im Gegensatz zu den Befunden steht. Vortr.: Man muß außer dem Endprodukt alle Reaktionspartner berücksichtigen und durchrechnen. G. R. Schultze: Sind die Messungen interpoliert? Vortr.: Nein. Klemm, Kiel: Kann man das bei hohen Drucken erhaltene NH_3 gewinnen oder zerfällt es bei Druckabnahme wieder? Vortr.: Das NH_3 kann so erhalten werden. Oelsen, Clausthal: Es ist zu beachten, daß die Aktivitätskoeffizienten nur für den Gaszustand, nicht aber für Flüssigkeiten gelten.

H. HARTMANN, Braunschweig: Chemie bei hohen Temperaturen.

Vortr. umreißt zunächst den Begriff „hohe Temperaturen“ und gibt einen kurzen Überblick über den derzeitigen Stand der Erzeugung und Messung hoher Temperaturen. In dem Zusammenhang wird insbesondere auf den Hochstromlichtbogen hingewiesen, der von Finkelnburg¹⁾ einer genaueren Untersuchung unterzogen worden ist. Er gibt die Möglichkeit zu mannigfaltigen Umsetzungen bei den höchsten z. Zt. erreichbaren Temperaturen bis zu 10000° K. Allerdings liegen außer einigen allgemeinen Beobachtungen, die sich bei dem physikalischen Studium des Bogens ergeben haben, noch keine weiteren Ergebnisse der Anwendung für chemische Umsetzungen vor. Unter den neueren Ergebnissen wird das Problem des Schmelzens von Kohlenstoff erörtert. Aus dem Gebiet der eigenen Arbeiten berichtet der Vortr. über eine Untersuchung im Zweistoffsystem Aluminiumcarbid-Calciumcarbid sowie über die Fortführung seiner Untersuchungen über die Umwandlung der Cyanamide der Seltenen Erden in Carbide.

Aussprache:

Klemm, Kiel: Die Materialfrage ist für das in Entwicklung begriffene Gebiet von größter Bedeutung. Bei den Carbiden und Nitriden ist häufig bisher der Oxyd-Gehalt übersehen worden. Suhrmann, Braunschweig: Wolfram reduziert bei hohen Temperaturen Alkalihalogenide und -carbonate.

W. KLEMM, Kiel: Einige Probleme aus der Chemie der Übergangselemente.

Als Schlüssel zum Verständnis mancher Eigenschaften von Verbindungen der Übergangselemente Ti-Cu erweist sich die Annahme, daß zwischen den Kationen mit nicht voll besetztem 3 d-Niveau Atombindungen (Ferro- oder Antiferromagnetismus) vorhanden sind, die sich u. a. magnetisch nachweisen lassen. Bei den Halogeniden führen diese zu einer z. T. erheblichen Verkleinerung der Mol.-Volumina. Der Effekt ist am kleinsten bei den Mn(II)-Verbindungen wegen der Halbbesetzung der 3d-Schale beim Mn^{2+} . Vorsicht ist gelegentlich geboten bezüglich der Beurteilung der Ladung der Ionen. So sind statt Mn^{3+} -Ionen oft Mn^{2+} - und Mn^{4+} -Ionen nebeneinander vorhanden. TiCl_3 enthält bei höheren Temperaturen Ti^{2+} - und Ti^{4+} -, nicht aber Ti^{3+} -Ionen. Bei den Chalkogeniden kommt als weitere Auswirkung dieser Atombindungen eine lückenhafte Besetzung der Gitterpunkte hinzu: Die Kationen kommen infolge der Atombindungen so nahe an einander, daß der Platz für die Anionen nicht ausreicht; dem wird ausgewichen durch Leerstellen im Gitter. Ferner sind für die Chalkogenide vielfach breite Homogenitätsgebiete charakteristisch (z. B. $\text{TiO}_{0.6}$ bis $\text{TiO}_{1.3}$ oder TiSe bis TiSe_2), ähnlich wie man es bei den intermetallischen Phasen findet. — Wichtig ist bei den Chalkogeniden das NiAs-Gitter. Sein Auftreten ist auf Grund der erwähnten Atombindungen zwischen den Kationen leicht zu verstehen. Diese Atombindungen erstrecken sich bei den Ni- und Co-Verbindungen vorzugsweise in der c-Richtung, bei den Ti- und V-Chalkogeniden aber auch in der a-Richtung der hexagonalen Zelle. Die Besonderheiten der Mischkristallbildung zwischen NiAs- und CdJ_2 -Gitter werden kurz behandelt. — In den Systemen Ti/O, Ti/N, Ti/C, Ti/B, Ti/Be läßt sich ein allmähliches Fortschreiten von salzartigen zu intermetallischen Phasen nachweisen. — Zum Studium der maximalen Wertigkeiten, in denen die Übergangselemente auftreten können, werden z. Zt. die Fluoro- und Oxokomplexe untersucht. Bei den ersten konnten CuIII, NiIV und CoIV nachgewiesen werden, bei Eisen jedoch nur FeIII. Dies hängt mit der Halbbesetzung des 3d-Niveaus beim Fe^{3+} und Co^{4+} zusammen.

Aussprache:

Schwarz, Aachen: Ist Mangantrifluorid eine Mischung aus zwei- und vierwertigem Fluorid? Vortr.: Es ist eine einheitliche Phase mit Mn^{2+} - und Mn^{4+} -Ionen. R. Wendlandt, Langelsheim/Harz: Können die Vorstellungen auf Platin-Metalle, insbesondere Platin selbst übertragen werden? Die Verhältnisse des Systems Platin-Sauerstoff erscheinen noch nicht befriedigend geklärt. Präparate der Zusammensetzung PtO und PtO_2 sind beschrieben, die andererseits bei der Röntgenuntersuchung nur als feste Lösungen erkannt wurden. Dagegen ist in sauerstoffhaltiger bzw. oxydierender Atmosphäre eine Verflüchtigung von Platin in Oxydform anzunehmen, insbesondere bei katalytischen Reaktionen, und an Pt-Katalysatoren durchgeführte Oxydationen, z. B. die Ammoniak-oxydation ist von durchgreifender Auflockerung und Zerfall des Metallgefüges begleitet, die über Rekristallisations-Erscheinungen weit hinausgeht. Für die Erklärung gewisser katalytischer Erscheinungen wäre eine Übertragbarkeit der vorgetragenen Beobachtungen über sauerstoffhaltige Phasen, Fehlstellen usw. von wesentlichem Interesse. Vortr.: Untersuchungen am System Pt-Sauerstoff nach dieser Richtung sind von uns bisher nicht angestellt. R. Haul, Hamburg: Das Auftreten von Leerstellen in Oxydgitern, das u. a. von Hägg für $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nachgewiesen wurde, ist nach den Untersuchungen des Vortr. bei den Oxyden der Übergangselemente ganz allgemein verbreitet. Daß gerade hier Leerstellengitter vorliegen, hängt wohl damit zusammen, daß diese Metallionen besonders leicht

in mehreren Wertigkeiten auftreten. Es wäre interessant, den Zusammenhang zwischen dem Auftreten von Leerstellen und dem im Gitter vorliegenden Bindungstyp zu diskutieren. Wassermann, Clausthal: Treten die von Laves bei Nickel-Arsenid festgestellten Flächengitter auch bei den von Ihnen untersuchten Stoffen mit NiAs-Struktur in Erscheinung? Vortr.: Untersuchungen hierzu haben wir noch nicht durchgeführt.

Freitag Nachmittag:

J. GOUBEAU, Göttingen: Neuere Entwicklungen in der Raman-Spektralanalyse.

Die apparative Entwicklung des Verfahrens erstreckte sich in erster Linie auf die Verkürzung der Belichtungszeiten. Wesentliche Erfolge bei Expositionszeiten unter einer Minute konnten von F. Fehér (vgl. nachfolgendes Referat) und in Amerika (z. B. Lane-Wells Comp.) erzielt werden. Außerdem wurde von H. Rank und Mitarbeitern ein selbstregistrierender Gitterspektrograph für analytische Zwecke entwickelt, der ein für qualitative und quantitative Untersuchungen geeignetes Spektrum in 30 min liefert. Das Verfahren war ursprünglich für Untersuchungen auf dem Kohlenwasserstoffgebiet entwickelt worden und ermöglicht heute die Gesamtauanalyse von Treibstoffen, Reinheitsprüfungen von Kohlenwasserstoffen u. a. Darüber hinaus wurden in den vergangenen Jahren weitere analytische Probleme der organischen und anorganischen Chemie mit Erfolg bearbeitet wie Mineralöle, natürliche wie synthetische, chlorierte Kohlenwasserstoffe u. a. Hexachlorcyclohexane, Methylchlorsilane. Auch die Untersuchung von Naturprodukten, wie Ölen, Fetten, Eiweißhydrolysaten wurde ermöglicht.

Als störend bei der quantitativen Analyse erwies sich der durch zahlreiche Untersuchungen an binären und ternären Systemen erhärtete Befund (gemeinsam mit L. Thaler, E. Lindenberg und W. Otting), daß keine strenge Proportionalität zwischen Konzentration und Linien-Intensität besteht. Jedes Gemisch zeigte individuelles Verhalten. Um die Änderungen der Streufähigkeiten für jeden Gemischpartner gesondert ermitteln zu können, wurden Versuche in „Doppelröhren“ durchgeführt (gem. mit W. Otting und H. Wiekert), welche die gleichzeitige und gleichmäßige Belichtung zweier Proben ermöglichen. Damit konnte nachgewiesen werden, daß die Änderungen der Streufähigkeiten sehr verschieden sind; so bleibt z. B. die Streufähigkeit von Cyclohexan und Methylcyclohexan in Gemischen mit Benzol praktisch unverändert, während diejenige von Benzol zwischen den Gehalten von 2–30% Cyclohexan bzw. 0–30% Methylcyclohexan einen sehr starken Abfall aufweist.

Aussprache:

Werner Fischer, Hannover: Weshalb ändern die ersten 1 bis 2% Cyclohexan nicht die Struktur? Vortr.: Das konnte bisher nicht restlos geklärt werden, da ganz verschiedene Effekte von Einfluß sein können. Gg. R. Schultze, Hannover: Die bisher nicht deutbaren Verschiebungen der charakteristischen Frequenzen bei Stoffgemischen scheinen mir dadurch erklärbar zu sein, daß man das destillative Verhalten derselben Zweikomponenten- und Mehrstoffgemische zum Vergleich heranzieht. Denn es kommen in dem Verlauf der Gleichgewichtskurve des Phasendiagramms dieselben Wechselwirkungskräfte zwischen den verschiedenen Komponenten zum Ausdruck wie in den Besonderheiten der Raman-Spektren. Die Phasendiagramme der mitgeteilten Systeme sind bekannt²⁾. Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz sind viel häufiger als man im allgemeinen annimmt. Sie werden nach amerikanischem Vorschlag am besten durch die Berücksichtigung der Lewis'schen Aktivitätskoeffizienten rechnerisch erfaßt³⁾. Es unterliegt kaum einem Zweifel, daß man auch bei der Deutung der Raman-Spektren von Stoffgemischen durch Einführung der Aktivitäten weiter kommen wird.

F. FEHÉR, Göttingen: Raman-spektroskopische Untersuchungen an Polyschwefelwasserstoffen*).

Aus rohem Wasserstoffsulfid⁴⁾ konnten in den letzten Jahren neben den bekannten Schwefelwasserstoffen H_2S_2 und H_2S_3 , auch H_2S_4 , H_2S_5 und H_2S_6 durch besonders milde Hochvakuumdestillationsverfahren isoliert werden. Die präparativen Arbeiten wurden durch raman-spektroskopische Analyse aller anfallenden Fraktionen überwacht und geleitet, und die reinen Produkte neben chemischen Schwefelbestimmungen ebenfalls durch ihre charakteristischen Raman-Spektren identifiziert.

Da alle Schwefelwasserstoffe (H_2S_2 bis H_2S_6) gelb gefärbte, ziemlich zersetzliche Substanzen sind, war es erforderlich, eine Raman-Apparatur zu entwickeln, welche die Aufnahme der Spektren in wenigen Sekunden gestattet. Dies wurde erreicht durch Verwendung der Quecksilberlampe Hg Q 500, die neben günstigen Abmessungen (kleine Elektroden, geringer Durchmesser) eine besonders hohe Leuchtdichte besitzt. Mit zwei bis sechs dieser Lampen war es möglich, die Konstruktion der Belichtungskammer sehr raumsparend so durchzuführen, daß im Substanzrohr eine besonders hohe Intensität des Erregerlichtes erzielt wurde. Das etwa 4 cm³ Flüssigkeit fassende Substanzrohr ist von einem doppelwandigen Kühlmantel umgeben, welcher zur Aufnahme von Filterlösungen und zur Kühlung der Küvette mit fließendem Wasser dient. Neben Flüssigkeitsfiltern wurden mit großem Vorteil oft zusätzlich gefärbte Kollodiumhüte verwendet, die durch Eintauchen des Substanzrohres in die gefärbte Kollodium-Lösung und anschließende gleichmäßige Trocknung hergestellt wurden. Zusätzlich wurde die Intensität des Raman-Lichtes durch geeignete Abbildung des zum Leuchten angeregten Flüssigkeitsvolumens in den Spektrographen erhöht. Dabei wurde erstmalig eine Zylinderlinse verwendet, entweder

¹⁾ Vgl. W. Finkelnburg, „Der Hochstromkohlebogen als neuartiges Forschungsmittel für die Chemie hoher Temperaturen“, Chem. Technik 15, 141 [1942], sowie „Hochstromkohlebogen“, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1948, diese Ztschr. 61, 159 [1949].

²⁾ Zusammenfassendes Referat von T. J. Walsh, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 40, 13–16 [1948] mit zahlreichen Lit.-Hinweisen. Ältere Angaben E. Kirschbaum, Destillier- und Rektifizierteknik, Springer [1940]; H. Stage u. Gg. R. Schultze, Öl u. Kohle 40, 90–95 [1944]; Scatchard, Wood u. Mochel, J. phys. Chemistry 43, 119 [1939]; Quiggle u. Fenske, J. Amer. Chem. Soc. 59, 1829 [1937]; Richards u. Hargreaves, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36, 805 [1944]; Corson u. Brady, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14, 531 [1942]; Ward, J. chem. Physics 2, 153 [1934].

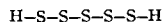
³⁾ Vgl. H. C. Carlson u. A. P. Colburn, Ind. Engng. Chem. 31, 581–589 [1942].

⁴⁾ Vgl. diese Ztschr. 59, 237 [1947].

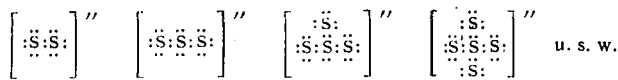
^{*}) Vgl. auch diese Ztschr. 61, 330 [1949].

allein oder in Verbindung mit einem einfachen Kondensor oder mit dem von Nielsen⁵⁾ vorgeschlagenen Abbildungssystem. So wurden bei der all gemein für Raman-Aufnahmen verwendeten Dispersion des Spektrographen Spektren der Schwefelwasserstoff-Verbindungen in wenigen Sekunden erhalten. Zur Ermittlung der genauen Frequenzwerte der reinen Substanzen konnten bei einer Dispersion des Spektrographen von rund 10 Å/mm zwischen 5461 und 5770 Å (Brennweite des Kameraobjektivs $f = 1600$ mm) die gleichen Spektren in etwa $\frac{1}{2}$ h aufgenommen werden.

Sorgfältige Diskussion der Raman-Spektren ergibt, daß für alle bisher bekannten Schwefelwasserstoff-Verbindungen nur hauptvalenzmäßige, kettenförmige Molekülstrukturen in Frage kommen, z. B. für H_2S_5 :



Die Ketten sind entsprechend dem Valenzwinkel des Schwefels und der Drehbarkeit um die S-S-Bindung gewinkelt und bei längeren Molekülen vermutlich geknäult. Die Spektren zeigen weder Frequenzen, die Schwefel-Schwefel-Doppelbindungen, noch solche, die schwachen koordinativen Valenzen der „Poly“schwefelatome entsprechen. Formulierungen wie z. B. für H_2S_2 scheiden demnach aus. Auch die in einigen Lehrbüchern angegebenen speziellen Strukturen:



in Analogie zu den Schwefel-Sauerstoffsäuren können durch die Befunde der Spektren nicht bestätigt werden, da zwischen den Raman-Spektren der korrespondierenden Sauerstoff- und Thio-Verbindungen keinerlei Ähnlichkeit besteht.

Für eine hauptvalenzmäßige Kettenstruktur der Schwefelwasserstoff-Verbindungen sprechen außerdem die Messungen der Dichten, der Brechungsindizes und calorimetrische Daten. Die gefundenen Molvolumina und Molrefraktionen sind mit den theoretisch aus den einzelnen Inkrementen (der SH-Gruppe und des zweiwertigen Schwefels) berechneten in sehr guter Übereinstimmung. Ferner sprechen die chemischen Befunde für das Vorliegen einer normalen homologen Reihe. Es zeigt nämlich keine der Verbindungen eine bevorzugte Stabilität gegenüber den anderen, wie dies z. B. bei einer den Schwefel-Sauerstoffsäuren analogen Struktur zu erwarten wäre. Vielmehr wurde in allen Fällen eine stetige Änderung sämtlicher Eigenschaften mit steigendem Schwefel-Gehalt der Verbindungen festgestellt. Es wurde darauf hingewiesen, daß die Fähigkeit des Schwefels, lange kettenförmige Moleküle zu bilden, bekannt ist, z. B. aus der Röntgenstrukturuntersuchung des sogen. „Reihenschwefels“⁶⁾ und aus den Viskositätsanomalien beim Erhitzen von geschmolzenem Schwefel.

Aussprache:

Klemm, Kiel: Ihr Befund, daß Ketten vorliegen, deckt sich mit den Ergebnissen von M. Goehring, die dasselbe für Polythionsäuren fand. Haben Sie schon Versuche mit Polyselenwasserstoffen gemacht? Vortr.: Polyselenwasserstoff herzustellen wurde von uns versucht, jedoch bisher ohne Erfolg. Auch ist das Arbeiten mit diesen Verbindungen wegen des üblen Geruches sehr unangenehm, wogegen unsere Polyschwefelwasserstoffe einen durchaus erträglichen campher-artigen Geruch besitzen.

H. LEICHTER, Clausthal: Zur Phänomenologie der Kryolyse.

Versucht man sich einen historischen Überblick über die Entwicklung dieser Forschungsrichtung zu verschaffen, indem man sich den Inhalt der in den letzten 125 Jahren diesem Thema gewidmeten 135 Arbeiten vergegenwärtigt, so kann man vier Gruppen von Untersuchungen unterscheiden, welche die Erforschung der Kälteeinwirkung auf kolloide Lösungen zum Gegenstand hatten:

1. Die ältesten Arbeiten dienten im wesentlichen der Klarstellung ökologischer Probleme im Tier- und Pflanzenreich unter dem Einfluß tiefer Temperatur. Zu ihrer Zeit existierten die Begriffe der Kolloidchemie noch nicht.

2. Nach dem Aufkommen der Kolloidchemie wird die Kälte auf derartige Lösungen angewendet, um Aufschlüsse über die physikalische und chemische Natur zu gewinnen. Neu belebt wurden diese Bestrebungen, als man versuchte, die später aufkommende kryoskopische Methode der Molekulargewichtsbestimmung auch zur Ermittlung der Molekulargewichte kolloider Lösungen heranzuziehen.

In beiden Arbeitsgruppen wurden wertvolle Erkenntnisse gewonnen, denen vielfach erst durch die Forschungsergebnisse der letzten Zeit der richtige Sinn vermittelt werden konnte.

3. Während des ersten Weltkrieges wurde der Kälteeinfluß auf Nahrungs- und Genußmittel untersucht, um die Tiefkühltechnik als Konservierungsverfahren einzuführen.

4. Der vierte Untersuchungskomplex nahm seinen Ausgang von der 1927 durch F. F. Nord gemachten Beobachtung der unter dem Einfluß einer Tieftemperatur erzielten Aktivitätssteigerung einer Zymase-Lösung. Dieses Phänomen wurde bis zum Ausbruch des zweiten Weltkrieges immer wieder von vielen Forschern an anderen Wirkstofflösungen bestätigt. Daneben liefen Untersuchungen, ausschließlich von der Nord'schen Schule, um die für die Größe der an kolloiden Lösungen unter dem Einfluß der Kälte beobachteten Desaggregation-Aggregations-Effekte verantwortlichen Faktoren zu ermitteln. Diese Fragestellung bedingte nicht nur ein Arbeiten am Zellmaterial, sondern auch an geeigneten Modellkörpern wie Polyvinylalkohol, Silbersolen und Polyacrylsäure sowie deren Estern. Die Bedeutung von Faktoren wie Gefrierdauer und Tiefkühlgeschwindigkeit wurde bestätigt, der Einfluß weiterer wie etwa der der elektrischen Natur

des Dispersionsmittels und der Konzentration der dispersen Phase qualitativ sichergestellt. Durch die Wahl dieser Größen wird das spätere Verhalten des Kolloids nach dem Auftauen bereits weitestgehend bedingt. Theoretischer Art waren quantitative Ansätze zur Beschreibung der Beobachtungen. Sie bestanden in der Abschätzung von Teilchengrößen und Attraktionsradien vor und nach der Zustandsänderung. Weiter wurde versucht, Ansätze zwischen Tiefkühl- und Krystallisationsgeschwindigkeit einerseits und Krystallisationsgeschwindigkeit und Aggregations- bzw. Desaggregations-Effekt andererseits zu entwickeln.

R. BOCK, Hannover: Über die Verteilung von Metallrhodaniden zwischen Wasser und Äther.

Bei einer größeren Anzahl von Rhodaniden wurde der Verteilungskoeffizient in Abhängigkeit von HCl- und NH_4SCN -Konzentration der Wasserschicht bestimmt, wobei Diäthyläther als organisches Lösungsmittel verwendet wurde. Außerdem wurde bei einem Teil dieser Rhodanide die Verbindungsform im Äther ermittelt.

Be, Se, Ti^{3+} , Ti^{4+} , U^{6+} , Fe^{3+} , Co, Zn, Hg^{2+} , Al, Ga, In und Sn^{4+} lassen sich gut ausschütteln, ebenso $HSCN$; V^{4+} geht nur wenig über. Von diesen Rhodaniden wurde die Verteilung in Abhängigkeit von der NH_4SCN -Konzentration der wäßrigen Ausgangslösung bei gleichbleibender Säurekonzentration von 0,5 m HCl bestimmt, wobei sich charakteristische Unterschiede ergaben: Während bei $HSCN$, Be, Se, Co, Al, Ga und Sn die Verteilungskoeffizienten mit steigender NH_4SCN -Konzentration der wäßrigen Schicht immer mehr zunehmen, fällt er beim Fe mit steigender NH_4SCN -Konzentration und geht beim V^{4+} , U^{6+} , Ti^{3+} , Zn und In durch ein Maximum; dies muß ebenso wie das Verhalten des Fe auf Komplexbildung in der Wasserschicht zurückgeführt werden. Ti^{4+} läßt sich nur bei höherer Säurekonzentration (2–3 m HCl) und hoher NH_4SCN -Konzentration, Hg^{2+} nur bei hoher Säurekonzentration und kleiner NH_4SCN -Konzentration ausschütteln.

Fe, Co, Ga, In, Se und Sn gehen als Rhodanato-Komplexe in den Äther, wenn die NH_4SCN -Konzentration der Wasserschicht hoch ist, Al und Be dagegen liegen im Äther immer als normale Rhodanide vor.

Unter den bisher angewandten Bedingungen gingen u. a. NH_4 , Li, Ni, Ag, Cu, Cd, Pb, As, Sb, Bi, Tl und Ge nur spurenweise in den Äther, so daß sich eine ganze Reihe von Trennungsmöglichkeiten ergeben; insbesondere dürften sich – abgesehen von den bekannten Reaktionen des Fe, Co, Mo, W, Re, U und Se – für die analytische und präparative Chemie des Zn, Sn und In neue Möglichkeiten ergeben. – Die Arbeiten werden fortgesetzt.

Aussprache:

Klemm, Kiel: Es fällt auf, daß Salze von Äther gelöst werden. Spielt dabei vielleicht das NH_4 des Rhodanids eine besondere Rolle? Werner Fischer, Hannover: Es fehlt noch an Material, um entscheiden zu können, ob NH_4 gegenüber den anderen Alkalimetallen eine besondere Rolle spielt. Klemm, Kiel: Wie verhält sich Kupfer? Vortr.: Es ist noch kein $Cu(II)$ -Rhodanid dargestellt worden; bei entsprechenden Notizen handelt es sich stets um Reduktionsprodukte. Brockmann, Göttingen: schlägt zur Trennung die Verteilungschromatographie vor. Vortr.: Die Verteilungschromatographie ist für größere Mengen wenig geeignet; ausschütteln kann man beliebige Mengen. Linhard, Clausthal: Ist die Farbe des Eisen-Rhodanids von der Rhodan-Konzentration abhängig? Vortr.: Ja, bei hoher Rhodanid-Konzentration ist die Färbung heller und weniger rot als bei geringeren Konzentrationen.

E. PIETSCH, Clausthal: Zur Frage der zukünftigen Entwicklung des chemischen Handbuches – über die Möglichkeit einer Überführung wissenschaftlicher Sacharchive in die Form von Punched-Card-Archiven.

Der Weltkongreß für Dokumentation (1937 in Paris) zeigte deutlich, daß das Informationswesen der Wissenschaft sich in der Krise befindet. Die zentrale Frage des Kongresses ist die nach den Mitteln, die zur Beherrschung des ständig anwachsenden Wissens gegeben sind, bzw. die zur methodischen Beherrschung des exakten Wissens zu entwickeln sind.

Für die anorganische Chemie ist diese Frage außerordentlich ernst. Leopold Gmelin hatte für seine ersten Auflagen nicht mehr als etwa 20 Zeitschriften auszuwerten. Die 8. Auflage des Gmelin-Handbuches hat bis 1944 etwa 1900, ab 1949 aber etwa 3380 Zeitschriften bei ihrer Textgestaltung zu berücksichtigen. Das Chemische Zentralblatt hat 1937 über 71000 Arbeiten referiert. Die Chemical Abstracts referierten 1939 über 63000 Arbeiten. Dr. Crane, Herausgeber der Chemical Abstracts, teilt mit, daß er für das Sach- und Autorenregister für das 4. Jahrzehnt 1,6 Millionen Karteikarten und dementsprechend untereinandergereiht 5 englische Meilen Stichwörter zu berücksichtigen hat.

Die Bände Bor, Fluor und Zink des Gmelin-Handbuches sind vor etwas mehr als 20 Jahren in der 8. Auflage erschienen. Es ist interessant an Hand des in unserem Sacharchiv vorliegenden Materials festzustellen, wieviel Veröffentlichungen für diese Elemente und ihre Verbindungen – soweit sie bei den System-Nrn. abgehandelt werden – in diesen zwei Jahrzehnten im Vergleich zu den 200 Jahren zuvor für eine Neubearbeitung zu berücksichtigen sind. Es entsprechen: 200 Jahre Bor-Chemie mit 3037 Arbeiten 21 Jahren neuer Bor-Chemie mit 4212 Arbeiten, 200 Jahre Fluor-Chemie mit 2123 Arbeiten 21 Jahren neuer Fluor-Chemie mit 3543 Arbeiten und endlich 7281 Arbeiten von 200 Jahren Zink-Chemie 19431 Arbeiten, die seit dem Erscheinen des Zink-Bandes 1924 inzwischen veröffentlicht worden sind. 1928 wurde der Natrium-Band mit 1000 komprimierten gedruckten Gmelin-Seiten für etwa 200 Jahre Natrium-Chemie veröffentlicht; das seitdem in den Gmelin-Sacharchiven gesammelte Material ist dreimal so umfangreich.

Wir sehen also, daß die Divergenz zwischen der gewaltigen Menge des je Zeiteinheit anfallenden Schrifttums und der Mächtigkeit seiner handbuchmäßigen, archivarisches erschöpfenden und zugleich kritischen Bearbeitung in einer Zeitspanne, die mit den Anforderungen des Weiterforschenden verträglich ist, mit der überkommenen Methode nicht mehr beseitigt, ja kaum verringert werden kann.

⁵⁾ J. R. Nielsen, J. opt. Soc. America 20, 701 [1930].

⁶⁾ K. H. Meyer, Helv. chim. Acta 17, 108 [1934].

Wir sind zu der Überzeugung gekommen, daß ein neuer Weg für die Bereitstellung des Wissensstandes für den Arbeitsbereich des *Gmelin*-Handbuches gefunden werden muß. Dabei sei ausdrücklich betont, daß die 8. Auflage des *Gmelin*-Handbuches gemäß der 1947 in London übernommenen Verpflichtung, ab 1949 im Rahmen eines 10-Jahresplanes zum Abschluß gebracht werden wird. Dessen ungeachtet sind Planungen in Angriff genommen worden, um die der Bearbeitung des Handbuches zu Grunde liegenden Sacharchive mit ihren mehr als 800000 Archivkarten in diejenige Form überzuführen, die es später gewährleistet, den Wissensstand jederzeit für sachlich noch so untergliederte Fragestellungen gegenwärtig zu halten, d. h. gleichsam ein mechanisches Gehirn zu schaffen, das auf Fragen die notwendigen Antworten rasch und erschöpfend gibt.

Dieser Weg wird von uns in der *Hollerith*-Karte erblickt, die mit ihren Aussagemöglichkeiten ausgestattet, auch wissenschaftliche Sachverhalte in geeigneter Form auf ihr anzuordnen und für die Befragung bereitzustellen. Das Ziel wird also darin liegen, künftig den Fragenden nicht mehr auf eine Vielzahl von Informationsorganen, wie Handbücher, Registerbände und Referatenorgane hinzuweisen, sondern an eine Informationszentrale heranzuführen, der er seine Fragen unterbreitet. Das mechanische *Hollerith*-Gehirn gibt infolge der in der Sortiermaschine vorgegebenen Verknüpfungs- und Aussagemöglichkeiten die primäre Antwort in Form der die Frage beantwortenden *Hollerith*-Karten. Durch den Stab der wissenschaftlichen Mitarbeiter des *Gmelin*-Informationszentrums werden hierauf die Fakten der *Hollerith*-Karte in einen archivarisches erschöpfenden und kritischen Sachbericht übergeführt.

Das Buch soll jedoch durch dieses in der Beantwortung stets an die unmittelbare Gegenwart heranführende Informationszentrum nicht ausgeschaltet werden. Der *Gmelin*-Arbeitskreis wird gemäß dieser Neuplanung nach Abschluß der 8. Auflage — abgesehen von der Tätigkeit als Informationsstelle — die hauptsächlichsten Ergebnisse seines Arbeitsbereiches, soweit sie im Schrifttum vorliegen, in Form von Monographienserien herausgeben, die vom Range eines höheren Lehrbuches bzw. knappen Handbuches werden sein müssen. Aber es wird nicht mehr möglich sein und bei dieser Zweiteilung des Informationsdienstes auch nicht mehr notwendig sein, das Gesamtmaterial chemischer Publizistik in extenso in der derzeitigen klassischen Handbuchform vorzulegen. Im übrigen wird es möglich sein, etwa Dubletten der *Hollerith*-Karten größeren Kreisen, wie z. B. Hochschulen usw., zur Verfügung zu stellen, die dann nur noch über eine Sortiermaschine verfügen müssen, um sich selbst die Fragen jeweils zu beantworten.

Die Schwierigkeit bei dem neuen *Gmelin*-Plan lag in der Tatsache, daß wohl gewisse, insbesondere US- und englische Vorarbeiten, aber praktisch kein Verfahren vorliegt, um die chemische Formel für unsern Arbeitsbereich schlüssig in die Sprache der *Hollerith*-Karte zu übertragen. Diese Aufgabe konnte von dem *Gmelin*-Arbeitskreis so gelöst werden, daß eindeutig jede Verbindung des *Gmelin*-Arbeitsbereiches auf der *Hollerith*-Karte verschlüsselt werden kann (Leitelement, Folgeelemente bzw. Elementgruppen; jedes Element durch Ordnungszahl, Suffix, Isotop und Ionenzustand charakterisiert).

Die *Hollerith*-Karte weist darüber hinaus noch genügend Vertikalreihen auf, um eingehend untergliederte Sachschlüssel aufzunehmen. Um möglichst beweglich in der Festlegung der Sachschlüssel zu sein, ist das gesamte Arbeitsgebiet, wie es im *Gmelin*-Sacharchiv seinen Ausdruck findet, in eine Reihe von *Hollerith*- oder Punched-Card-Archiven untergliedert worden, und zwar in: Vorkommen und Wirtschaft / Chemie I (Eigenschaften) / Chemie II (Reaktionen) / Chemie III (Salzsysteme) / Metalllegierungen / Ergänzungsliteratur betr. Theorien, zusammenfassende Arbeiten usw. / Kernechemie / Geschichte der Chemie / Autorenarchiv. Durch diese Aufgliederung wird der Sortierprozeß zeitlich wesentlich entlastet. Jede *Hollerith*-Karte ist zur unmittelbaren Auswertbarkeit durch die wissenschaftlichen Mitarbeiter des Instituts mit einem Klartext zu versehen, der eine knappe Zusammenfassung des Erkenntnisinhaltes bringt, der auf der betreffenden Karte charakterisiert werden soll. Möglicherweise wird ein Mikrofilm mit der *Hollerith*-Karte verknüpft werden.

Hinsichtlich sachlicher und organisatorischer Einzelheiten des gesamten Planes steht das *Gmelin*-Institut Interessenten zur Auskunft zur Verfügung.

Sonnabend Vormittag:

H. BROCKMANN, Göttingen: *Lichtkrankheiten, die durch photodynamische Naturfarbstoffe hervorgerufen werden*.*).

Es sind bisher drei Lichtkrankheiten von Haustieren bekannt geworden, die sicher durch photodynamisch wirksame Pflanzenfarbstoffe hervorgerufen werden. Am längsten bekannt ist die nach Verfütterung von frischen Buchweizenpflanzen auftretende Buchweizenkrankheit, der *Fagopyrismus*†). Ist im Futter von Weidetieren *Hypericum perforatum*, das „durchlöcherter“ Johanniskraut vorhanden, so erkranken die Tiere bei starker Belichtung unter Auftreten ähnlicher Symptome wie beim *Fagopyrismus*. Man hat diese auch nach Verfütterung anderer *Hypericum*-arten beobachtete Lichtschädigung als Hartheukrankheit oder Hypericismus bezeichnet. Durch Hypericismus sind im letzten Jahrzehnt in Australien und auch in einigen Gegenden der USA starke Schädigungen der Schaafbestände aufgetreten. In Südafrika ist nach Verfütterung von *Tribulus*-arten und einiger anderer Pflanzen in größerem Maße eine mit Ikterus verbundene, als „Geeldikkop“ bezeichnete Lichterkrankung aufgetreten, deren Pathogenese durch die Arbeiten von *Quin* und *Rimington* geklärt werden konnte. Geeldikkop wird durch drei isomere Substanzen erzeugt, die Ikterogenine genannt worden sind und die bewirken, daß die Gallenfarb-

stoffe nicht in die Galle, sondern aus der Leber direkt in den großen Kreislauf übergehen und dadurch Ikterus erzeugen. Das im Verdauungstrakt aus dem Chlorophyll der Pflanzennahrung entstandene photodynamisch wirksame Phylloerythrin wird im Verdauungstrakt zwar resorbiert, gelangt aber normalerweise nicht in den großen Kreislauf, sondern wird mit der Galle wieder in den Darm ausgeschieden. Durch die Ikterogenine wird dieser Prozeß unterbunden, das Phylloerythrin verteilt sich zusammen mit dem Gallenfarbstoff im ganzen Körper, gelangt in die Haut und entfaltet hier seine photodynamische Wirkung.

Der Hypericismus wird durch das aus Johanniskraut in reiner Form isolierte Hypericin hervorgerufen, das in Lösung rot fluoresziert. Die in einer früheren Arbeit vom Vortr. aufgestellte Konstitutionsformel, nach der Hypericin ein Hexaoxy-derivat des 2,2'-Dimethylnaphthodianthrons ist, konnte durch neuere Untersuchungen bestätigt werden. Aus Buchweizenblüten wurde das photodynamische Fagopyrin isoliert, das für das Auftreten des Fagopyrismus verantwortlich ist. Seine Untersuchung ergab, daß es dem Hypericin sehr ähnlich aber nicht mit ihm identisch ist. Es ist ebenfalls ein Derivat des 2,2'-Dimethylnaphthodianthrons, das wie Hypericin vier α -ständige OH-Gruppen enthält, in dem aber die β -ständigen Hydroxyle durch Gruppen noch unbekannter Konstitution besetzt sind.

Aussprache:

Awe, Braunschweig: Sind irgendwelche Erscheinungen bei Buchweizen-essenden Menschen gefunden worden (Schleswig-Holstein)? Vortr.: Nein. Die Körner enthalten auch kein Fagopyrin. Kautsky, Marburg: Wie ist das Hypericin in den Pflanzen enthalten? Vortr.: In Lösung als kleine schwarze Pünktchen an Blättern und Blüten. — Die die Krankheit auslösende Menge ist sehr gering und beträgt etwa 1 mg pro Ratte. Kröger, Göttingen: Die Bildung z. B. des Naphthodianthrons aus seinem Grundkohlenwasserstoff verläuft leicht. Gilt dies auch für die umgekehrte Reaktion, z. B. Reduktion durch Wasserstoff? Dies wäre im Hinblick auf die Verwendung solcher Stoffe als Oxydationskatalysatoren interessant. Vortr.: Nein. Es tritt Hydrochinon-Bildung ein.

H. KAUTSKY, Marburg: *Die Fluoreszenzanalyse des Lichtenergiewechsels in grünen Pflanzen*§).

WERNER FISCHER, Hannover: *Über das System NaCl-KCl-AlCl₃* (nach Untersuchungen von *Annahise Simon*, O. Jüßermann und E. *Walschewski*).

Das Schmelzpunktsdiagramm des Systems NaCl-KCl-AlCl₃ wird aufgenommen. Es treten darin nur die Verbindungen NaAlCl₄ und KAlCl₄ auf. Das Teildiagramm mit < 50 Mol % AlCl₃ läßt sich als reziprokes Salzpaar: KCl + NaAlCl₄ = NaCl + KAlCl₄ auffassen; im festen Zustand stellt die rechte Seite der Gleichung die stabile Kombination dar.

Es wurden ferner Dampfdrucke gemessen. Ausführlich wurde das binäre System NaCl-AlCl₃ bei Temperaturen bis etwa 800° nach der Mitführungsmethode untersucht. Da die Verbindung NaAlCl₄ nach *Baud* eine Bildungswärme von nur 6 kcal/Mol besitzt und da sie sich im Schmelzpunktsdiagramm nicht durch ein Maximum der Primärerstarungskurve ausprägt, wurde erwartet, daß sie im Dampf praktisch völlig dissoziiert sei. Demgegenüber ergaben die Versuche in Bestätigung qualitativer Beobachtungen von Prof. H. Grothe, Clausthal, daß NaAlCl₄ im Dampf sehr stabil ist; z. B. ist bei 740° die Gleichgewichtskonstante $K(\text{Torr}) = P_{\text{NaAlCl}_4} / P_{\text{NaCl}} \cdot P_{\text{AlCl}_3} = 100$. Die Verbindung, die ein gut leitender Elektrolyt ist, ist außerdem bemerkenswert leicht flüchtig; ihr Dampfdruck liegt im untersuchten Temperaturbereich etwa 3 Zehnerpotenzen über dem des NaCl.

Aus den Messungen läßt sich die Wärmetönung für die Reaktion $\text{NaCl}_{\text{fest}} + \text{AlCl}_3 \text{ fl.} = \text{NaAlCl}_4 \text{ fl.}$ zu etwa + 2 kcal., für $\text{NaCl}_{\text{fest}} + \text{AlCl}_3 \text{ gasf.} = \text{NaAlCl}_4 \text{ gasf.}$ zu etwa - 5 kcal. ableiten. Kombiniert man letztere mit der Sublimationswärme des NaCl, so ergibt sich für die reine Gasreaktion $\text{NaCl} + \text{AlCl}_3 = \text{NaAlCl}_4$ eine Wärmetönung von + 47 kcal., die die große Beständigkeit der Verbindung im Gaszustand erklärt.

W. OELSEN, Clausthal: *Versuche zur elektrolytisch-potentiometrischen Analyse*.

Nach grundsätzlicher Erörterung der Verfahren der klassischen und der potentiometrischen Maßanalyse wird die Möglichkeit gezeigt, die potentiometrische Maßanalyse in der Weise zu einem einheitlichen elektrischen Verfahren zu entwickeln, daß nicht nur die Indikation des Umschlagspunktes der Maßreaktionen, sondern auch ihr Ablauf elektrisch, nämlich durch Elektrolysieren, bewirkt wird. Die Vorteile bestehen vor allem darin, daß Maßlösungen nicht benötigt werden, sondern über das *Faradaysche* Gesetz der Elektrolyse sofort die Mengen der betreffenden Stoffe in der Lösung anzugeben sind, deren Volumen und Zusammensetzung im wesentlichen unverändert bleiben.

Es werden die Grundsätze für den Aufbau einer solchen Einrichtung erörtert. An der gemeinsamen Bestimmung von Mangan, Vanadin und Eisen in einer Lösung durch elektrolytische Reduktion wird die Anwendbarkeit für Reduktions- und Oxydationsreaktionen nachgewiesen und gezeigt, daß sich auch für die Indikation durch Messung der Spannung zwischen der die Reduktion bewirkenden Kathode und der Indikatorelektrode in der Lösung erhebliche Vereinfachungen ergeben.

Als Beispiel für Neutralisationsvorgänge wird die Schwefel-Bestimmung im Stahl nach dem Verbrennungsverfahren in der Weise ausgestaltet, daß die Neutralisation der im Auffanggefäß gebildeten Schwefelsäure elektrolytisch erfolgt. Ohne Verwendung von Normalstählen zur „empirischen“ Titerherstellung ergeben sich über das *Faradaysche* Gesetz unmittelbar die zutreffenden Schwefel-Gehalte. Die Einwaagen an Stahlspänen können erheblich herabgesetzt werden bei Stählen mit nur 0.010 % S von mindestens 2 g auf 0.1 g. Der Aufbau und die Handhabung der Einrichtungen zur Schwefel-Bestimmung können trotz der Verfeinerung des Verfahrens erheblich vereinfacht werden.

* Vgl. auch diese Ztschr. 61, 328 [1949].

† Vgl. diese Ztschr. 60, 77 [1948].

§ Vgl. Naturwiss. 35, 43, 74 [1948].

Als weiteres Beispiel wird die Kohlenstoff-Bestimmung im Stahl nach dem Verbrennungsverfahren behandelt. Die gebildete Kohlensäure wird in einer schwach alkalischen Lösung aus Kaliumchlorid und Bariumchlorid aufgefangen und ihre Menge in der Weise bestimmt, daß durch Elektrolyse der Anfangswert der Alkalität der Auffanglösung unter potentiometrischer Indikation wieder hergestellt wird. Das Verfahren liefert besonders gute Ergebnisse bei sehr kleinen Kohlenstoff-Gehalten der Stähle und bei schwer verbrennbaren Stoffen mit geringen Kohlenstoff-Gehalten, also in solchen Fällen, in denen die übliche volumetrische Kohlenstoff-Bestimmung versagt. Trotz Steigerung der Genauigkeit und Empfindlichkeit des Verfahrens können die Einwaagen von etwa 1 g Stahl und mehr bei den üblichen Verfahren auf 0,1 g herabgesetzt werden; dies ist von besonderer Bedeutung für Untersuchungen über die Diffusion des Kohlenstoffs im Stahl, die Analyse von isolierten Carbiden und die Seigerung des Kohlenstoffs in Blöcken weichen Stahls.

Das elektrolytisch-potentiometrische Verfahren erweist sich als besonders geeignet für mikroanalytische Bestimmungen. Die dargelegten Gedanken und die in ihrer Folge gewonnenen ersten Ergebnisse sollen vor allem als Anregung zum weiteren Ausbau und zur Anwendung der vorgeschlagenen Arbeitsweise dienen.

Sonnabend Nachmittag:

W. SCHWARTZ, Mahlum über Bockenem: *Erdölbakteriologie*⁹⁾.

W. v. ENGELHARDT, Hoheneggelsen: *Die Arbeiten von P. Rehbinders-Moskau über die Zusammenhänge zwischen Festigkeit und Grenzflächenenergie*.

In verschiedenen seit 1932 erschienenen Arbeiten¹⁰⁾ berichten Rehbinders und Mitarbeiter über die Abhängigkeit verschiedener als „Härte“ bezeichneter Materialeigenschaften fester Stoffe vom umgebenden Medium. Diese Festigkeitseigenschaften wurden gemessen durch Abfeilen, Bohren (Eindringtiefe eines Bohrers bei konstanter Belastung), Schleifen (Abschliff in mg pro sec und um Schleifweg bei gleicher Kraft) und vor allem durch die Dämpfung des Pendelskometers nach Kusnezov (das Pendel ruht mit einer Schneide aus Hartmetall auf dem zu prüfenden Stoff, je „weicher“ dieser Stoff ist, desto schneller nimmt die Amplitude der Pendelschwingungen ab). In allen Fällen ist die so gemessene „Härte“ in starkem Maße von der Flüssigkeit abhängig, in der die Dispergierung des Festkörpers erfolgt. „Hydrophile“ Stoffe wie Quarz, Silicate, Kalk, Dolomit werden in Wasser leichter dispergiert als in unpolaren Kohlenwasserstoffen, „hydrophobe“ oder „oleophile“ Stoffe wie Graphit, Kohle, Sulfide, Metalle in unpolaren Flüssigkeiten leichter als in Wasser. In beiden Fällen ergeben geringe Zusätze gewisser polarer Stoffe wie z. B. organische Säuren, Seifen, Amine, Alkohole eine starke Herabsetzung der „Härte“ gegenüber reinem Wasser oder reinem Kohlenwasserstoff. Die Konzentrationsabhängigkeit der nach einem der genannten Verfahren gemessenen „Härte“ ähnelt einer Adsorptionsisotherme. In homologen Reihen steigt die Wirksamkeit analog der Traubensche Regel mit zunehmendem Molgewicht. Der Effekt wird von Rehbinders als eine durch die Adsorption der polaren Moleküle in der Grenzfläche bedingte Herabsetzung der spezifischen freien Grenzflächenenergie Fest/Flüssig gedeutet.

Einen Einblick in den Mechanismus der Wirkung der „Härteerniedriger“ ergeben Versuche von Derjagin¹¹⁾, der zeigte, daß sich zwischen

⁹⁾ Vgl. diese Ztschr. 61, 158 [1949].

¹⁰⁾ P. Rehbinders, Z. T. mit Mitarbb., Z. Physik 72, 191 [1932]; Physik. Z. Sowjetunion 4, 365 [1933]; Bull. Acad. Sci. URSS. Ser. chim. 1936, 639; Neftianaja Promyschennost SSSR 1939, Nr. 5; Vestnik Akademii Nauk SSSR 1940, 5; C. R. Acad. Sci. URSS 28, 802 [1940]; Trans. Faraday Soc. 36, 295 [1940]; C. R. Acad. Sci. URSS 30, 491 [1941]. Zur Bestätigung der Rehbinderschen Befunde vgl. auch W. v. Engelhardt, Naturwiss. 33, 195 [1946].

¹¹⁾ B. Derjagin, M. Kussakow, Bull. Acad. Sci. URSS 1936, 741.

aufeinanderliegenden Glimmerspaltflächen in einer Flüssigkeit ein Film ausbildet, der bei Drucken von einigen g/cm² in Wasser ca. 1 µ dick ist und sich mit zunehmendem Druck nach einer charakteristischen Funktion verringert. In Lösungen von grenzflächenaktiven Stoffen wird bei konstantem Druck die Dicke dieses Filmes mit zunehmender Konzentration im allgemeinen größer. In der Grenzfläche adsorbierbare Moleküle haben also eine gleichsam spaltende Wirkung, die in einer Modifikation des bekannten Obreimoffschen Versuches an Glimmer direkt sichtbar gemacht werden konnte. Nach der Theorie von Rehbinders wirken die „Härteerniedriger“ derart, daß sie in die von der Oberfläche eines Festkörpers ausgehenden feinsten Risse eindringen, dort adsorbiert werden und dann entsprechend der Derjaginschen „Spaltwirkung“ die Risse erweitern und vertiefen. Dadurch wird die „Härte“ des festen Stoffes verringert. Da auch der Elastizitätsmodul von Glimmer in Lösungen von Alkohol und NaOH gegenüber reinem Wasser verringert ist, spielen diese Mikrorisse auch schon bei rein elastischen Formänderungen eine Rolle.

Auf Grund der gewonnenen Erkenntnisse wurden Schneid- und Schleifflüssigkeiten für die technische Bearbeitung von Glas und Metallen zusammengestellt. Ausgedehnte Versuche in Tiefbohrungen in harten Gesteinen im Erzbergbau und bei der Erschließung von Erdöllagerstätten scheinen zu zeigen, daß durch „härtemindernde“ Zusätze zur Spülung die Bohrgeschwindigkeit wirksam erhöht werden kann.

G. MASING, Göttingen: *Die Arbeiten von P. Rehbinders-Moskau über die Beeinflussung der plastischen Deformation durch oberflächenaktive Stoffe*.

Unter der Führung von Rehbinders ist in USSR in einer Reihe von Arbeiten gezeigt worden, daß das plastische Fließen von Metallen (vorwiegend einkristalliner) durch Eintauchen in Lösungen von oberflächenaktiven Stoffen in Vaseline stark erleichtert wird. Zur Erklärung wird eine Adsorption in molekularen Hohlräumen an Gleitflächen angenommen. Beim Dehnen nimmt der elektrische Widerstand nach Dehnungen von ca. 200% bis auf das 6fache zu. Nach der Entlastung sinkt der Widerstand wieder und strebt dem normalen Wert zu.

Aussprache:

Suhrmann, Braunschweig: Sind die Erscheinungen mit der bekannten Plastizität von Steinsalz in Wasser vergleichbar? v. Engelhardt, Hoheneggelsen: Es handelt sich hier wohl um einen anderen Effekt. Nur die oben zerrissene Schicht wird abgelöst. Haul, Hamburg: Besonders wichtig wären in diesem Zusammenhang natürlich Untersuchungen von Adsorptionsisothermen und Adsorptionswärmen. Vielleicht könnte man die in den Mikrorissen durch die oberflächenaktiven Stoffe bewirkten Oberflächenänderungen unmittelbar im Elektronen-Mikroskop nachweisen. v. Engelhardt: Es fehlt vor allem an entsprechender Literatur über Adsorptionsisothermen. Kröger, Göttingen: Kann es sich beim Glimmer um interkristalline Quellung handeln? Vortr.: Eigentlich nicht, da der Effekt auch bei organischen Lösungsmitteln eintritt.

LANGE von STOCMEIER, Scharzfeld: *Über neuere Erkenntnisse auf dem Dolomit-Gebiet*.

Beim allgemeinen Mangel an Magnesiten findet Dolomit fortschreitend als Austauschmaterial größere Beachtung. Er wurde während des Krieges in großen Mengen für die Versorgung der sich stürmisch entwickelnden Magnesium-Metallproduktion herangezogen. Untersuchungen mit dem Elektronen-Mikroskop und Röntgen-Strukturaufnahmen von Scharzfelder Dolomit zeigen, daß nach Austreiben der CO₂, die im Dolomit an MgO gebunden ist, das Dolomitgitter zerfallen ist. Es entstehen hierbei MgO-Kristalle mit einer Kantenlänge von 300–500 Å. Derartiger halbgebrannter Dolomit eignet sich infolge seines Gehaltes an äußerst fein verteiltem MgO gut zur Herstellung von Steinholzmassen und zur Bindung der aggressiven Kohlen-säure in Wasser.

Bo. [VB 92]

Tagung der Physikalischen Gesellschaft am 29. und 30. Januar 1949 in Heidelberg

O. HAXEL, Göttingen: *Die Entstehung der Mesonen* (Zusammenfassen der Bericht¹⁾).

Es wurden Anordnungen beschrieben, in welchen mittels verzögerter Koinzidenzen die Zerfallskonstanten der immer instabilen Mesonenarten gemessen wurden. Danach gibt es Mesonen mit etwa dem 300-fachen der Elektronenmasse beiderlei Ladungsvorzeichens von welchen die negativen starke Wechselwirkung mit Atomkernen zeigen, so daß sie als die von der Yukawaschen Theorie der Kernkräfte geforderten Teilchen in Frage kommen. Beide Arten zerfallen mit einer Halbwertszeit von etwa 10⁻⁸ bis 10⁻⁹ sec, wobei Mesonen mit etwa 200-facher Elektronenmasse entstehen, wozu aus Impulserhaltungsgründen noch nicht beobachtete neutrale Teilchen, vielleicht Lichtquanten, kommen müssen. Diese leichten Mesonen zerfallen ihrerseits mit einer Halbwertszeit von 2,1 · 10⁻¹⁶ sec in ein Elektron und wahrscheinlich ein Neutrino. Dabei zeigt das positive leichte Meson wiederum keine merkliche Wechselwirkung mit Atomkernen, während das negative mit einer bei Anwesenheit von dichter Materie mit der Zerfallswahrscheinlichkeit vergleichbaren Wahrscheinlichkeit von einem Kern eingefangen wird. Dabei ereignet sich nichts weiter, insbesondere ist unklar, was mit der Energie des Mesons geschieht. Daneben gibt es schwerere Mesonen mit um 1000 Elektronenmassen, welche bei Anwesenheit von Materie die leichteren Mesonenarten erzeugen können.

Die erzeugenden Teilchen der Mesonenschauer der kosmischen Strahlung sind noch nicht bekannt. Es scheint, als ob die Häufigkeit der Erzeugung dieser Schauer abhängt von der Oberfläche der Kerne der auslösenden Materie.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 61, 151 [1949].

A. PAPKOW, Heidelberg: *Über Varitronen*. (Kurzer Vortrag über russische Arbeiten zur Ultrastrahlung).

Nach den Messungen von Alichanow, Alichanjan und später Nikitin mit einem Proportionalzähler, besteht die weiche Komponente der Ultrastrahlung zu 12–15% aus Teilchen, die 1,3, 1,8 und 2,7 mal stärker als Mesonen ionisieren und eine Reichweite von 2,5–5 cm in Blei haben. Nach den Schätzungen von Nikitin ist die Masse dieser Teilchen M₁ = 300–500, M₂ = 700–1100, M₃ = 2000–3500 Elektronenmassen. Alichanow, Alichanjan u. a. bauten im Kaukasus (3250 m Höhe) ein „kleines“ und ein „großes“ Massenspektrometer zur Ablenkung der Teilchen aus den kosmischen Strahlen im Magnetfeld. Mit dieser Apparatur haben sie Teilchen-Massen von 110, 140, 200, 250, 300, 450, 550, 680, 1000, 1840 (Proton), 2500, 3000, 8000 und 25000 in den kosmischen Strahlen gefunden. Es gibt also Teilchen, die viel schwerer als Protonen sind. Sie haben sowohl positive als auch negative Ladung und können schon deswegen nicht als Atomkerne betrachtet werden. Diese neuen Teilchen werden Varitronen genannt.

E. SCHOPPER, Weissenau: *Zur auslösenden Komponente der Kernzertrümmerungen in der kosmischen Strahlung*.

In der kosmischen Strahlung beobachtet man Zertrümmerungen von Atomkernen (Sterne) unter der Einwirkung einer Strahlungskomponente, die noch nicht genügend geklärt ist. Beobachtet sind in photographischen Platten Sterne, die von negativen schweren Mesonen herrühren. Weiter muß man erwarten, daß sehr energiereiche Protonen der primären kosmischen Strahlung Sterne auslösen. Aus Wilson-Aufnahmen ist bekannt, daß der überwiegende Teil der Sterne von einer neutralen Strahlung herrühren muß, deren Natur noch ungeklärt ist. In Frage kommen energiereiche Neutronen oder neutrale Mesonen. Vortr. hat die Häufigkeit der