

## Deutsche Bunsengesellschaft für physikalische Chemie

48. Hauptversammlung vom 13. bis 16. Oktober 1949 in Wiesbaden

**W. GROTH, Hamburg:** Überblick über den gegenwärtigen Stand der Methoden zur Isotopentrennung<sup>1)</sup>.

**M. v. STACKELBERG, Bonn:** Überblick über den gegenwärtigen Stand der Theorie und Praxis der polarographischen Methoden<sup>2)</sup>.

Es wird die Bedeutung der Polarographie für die Technik und die Forschung besprochen. Sodann werden die Umstände behandelt, die die Höhe der polarographischen Stufen beeinflussen. Eine Verbesserung der Gleichung von *Ilkovič* für diese Höhe wird von *H. Strehlow* in seinem Vortrage vorgebracht. Verfälscht werden kann diese Stufenhöhe 1) durch den Wanderungsstrom bei Leitsalz-mangel, wofür eine quantitative Theorie noch fehlt; 2) durch Maxima 1. und 2. Art, die jetzt als theoretisch geklärt angesehen werden können; 3) durch Adsorptionseffekte, die ebenfalls im wesentlichen gedeutet werden können; 4) durch kinetische Effekte bei Nachbildung des reduzierbaren Stoffes aus einer nicht reduzierbaren Form, wofür *Brdička* und *Wiesner* eine befriedigende Theorie geliefert haben.

**G. V. SCHULZ, Mainz:** Probleme der Größe und Gestalt von Makromolekeln<sup>3)</sup>.

**W. WALCHER, Marburg/Lahn:** Elektromagnetische Trennmethoden<sup>4)</sup>.

Alle Methoden, die zur Bestimmung der spezifischen Ladung von Elektrizitätsträgern geeignet und angewandt worden sind, eignen sich mehr oder weniger zur elektromagnetischen Isotopentrennung. In erster Linie wurde der Massenspektrograph nach verschiedenen Richtungen weiterentwickelt. Vortr. hat für seinen Trennspektrographen eine Ionenquelle (Atomstrahl, der durch Elektronenstrahl von ca. 0,5 Amp. ionisiert wird) für alle verdampfbaren Elemente gebaut und damit u. a. die Thallium-Isotope getrennt und hinsichtlich der Hyperfeinstruktur ihrer Spektren untersucht. *Koch* hat über einen ganz ähnlichen Apparat berichtet, der technisch gut durchkonstruiert und für alle gasförmigen Elemente geeignet ist (Ionenquelle: Niedervoltbogen). Hier gelang es, ein übliches 60%-Spektrometer auf eine solche Stromstärke zu bringen, daß er auf dem Auffänger 70  $\mu$ A Zink mißt. Das Raumladungsproblem wird insbesondere vom Vortr. diskutiert, es ist bei allen elektromagnetischen Trennmethoden das Kardinalproblem. In USA versucht man daher durch langsame Elektronen, die man in den Ionenschlauch eindiffundieren läßt, die Raumladungen zu kompensieren. Über das bei der Uran-Trennung so erfolgreich verwendete Calutron ist nichts Genaueres bekannt geworden; es handelt sich offenbar um einen „Dempster-Typ“, der hinsichtlich Öffnungsfehler durch Feldgestaltung korrigiert und raumladungskompensiert ist. *Hayden* u. a. haben mit dem Massenspektrometer die Masse von Uran-Spaltprodukten bestimmt. Sie fangen die Isotope auf einer Photoplate auf, nachdem sie aus einer Glühanode zusammen mit Eichelementen emittiert worden sind, und messen die Platte vor der Entwicklung mit einer Art Photometer (Bleispalt, dahinter Zählrohr, Platte wird wie im Photometer am Spalt vorbeigezogen) aus oder machen eine Kontakt-radiographie auf einer zweiten Photoplate. Nach der Entwicklung können die Aktivitäten an Hand der Eichelemente zu den Massezahlen zugeordnet werden.

Eine Variante des Magnetrans für Zwecke der Isotopentrennung hat *Ewald* angegeben („magnetischer Isotopentrenner“); in Amerika haben sich *Smith* u. a. und *Hepian* („Isotopenzentrifuge“) mit demselben Problem auch experimentell befaßt und bei maximalen Strömen von 8 mA die Li-Isotope getrennt. Dabei steht in der Achse eines Zylinders eine Ionenquelle (Atom + Elektronenstrahl, beide achsial), aus der radial Ionen beschleunigt werden. Ein achsiales Magnetfeld stabilisiert die Ionenquelle und führt die Ionen auf Cycloidenbahnen. Während das schwere Isotop (größerer Bahnkrümmungsradius) die Anode erreicht, gelangt das leichte nicht dorthin; es wird auf einer Innenelektrode aufgefangen.

Auch Laufzeitmethoden sind – bes. in USA – vorgeschlagen und angewandt worden. Ein Ionenbündel wird durch eine Gleichspannung beschleunigt und durchläuft zunächst einen Beschleunigungsraum, an dem z. B. eine Rechteckspannung liegt. Dadurch werden in den dahinterliegenden feldfreien Laufräumen abwechselnd langsamere und schnellere „Ionenpakete“ gesandt, so daß eine sogenannte „Phasenfokussierung“ auftritt, d. h. an einer Raumstelle hat das schnellere das langsamere Paket eingeholt, so daß nur stoßweise „Doppelpakete“ ankommen. An diese Stelle wird ein zweites Beschleunigungsfeld (zwei Drahtnetze) gebracht, an dem ebenfalls eine Rechteckspannung liegt. Sind die Länge des Laufraumes und die Frequenz richtig gewählt, so wird das „Doppelpaket“ der leichten Teilchen z. B. gerade beschleunigt, während das Doppelpaket der schweren, das dann gerade um die halbe Schwingungsdauer hinterherkommt, ohne Beschleunigung hindurchgeht.

Bringt man die Auffangelektrode auf eine geeignete Bremsspannung, so wird das „leichte Paket“ gegen diese anlaufen können, das „schwere“ aber nicht. Eine ähnliche Anordnung wurde von *Smith* angegeben und Isotron genannt.

Eine nichtelektromagnetische Laufzeitmethode wurde von *Bagge* erprobt. Ähnlich wie beim *Fizeauschen* Versuch zur Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit werden hier mit Hilfe zweier „Zahnräder“ (Kranz mit Blenden) aus einem Silber-Atomstrahl Pakete herausgeschnitten. Wie bei der vorherigen Methode kommen diese je nach der Geschwindigkeit der Atome gar nicht, teilweise, oder ganz durch die Anordnung durch. Aus der *Maxwell*-Verteilung wird also der „schnelle Schwanz“ durchgelassen, und da dieser vom leichten Isotop eines Gemisches mehr Teilchen enthält als vom schweren, ist das durchgehende Gas am leichten Isotop angereichert.

**E. W. BECKER, Marburg/L.: Trennrohrmethode und chemisches Austauschverfahren zur Isotopentrennung.** (Bericht).

Trennrohr und chem. Austauschverfahren sind als statistische Methoden hauptsächlich für die Isotopentrennung bei leichten Elementen geeignet.

1) Das auf der Thermodiffusion beruhende Trennrohr<sup>5)</sup> ermöglicht mit relativ geringem apparativen Aufwand bei großem Energieverbrauch sehr hohe Anreicherungsgrade. Von *Clusius* und *Dickel* konnte u. a. das sehr seltene Sauerstoffisotop  $^{18}\text{O}$  (nat. Gehalt = 0,2%) in einer 80 m langen Anlage bis auf 99,5% angereichert werden. In einjährigem Betrieb wurden bei einer Leistungsaufnahme von 6 kW 250 n cm<sup>3</sup>  $^{18}\text{O}_2$  größter Reinheit erhalten. Ähnlich hohe Anreicherungsgrade erzielte kürzlich *A. Nier* beim  $^3\text{He}$ . In einem nur 10 m langen Rohr ergab sich bei 8–10 atm Gasdruck und 16,6 kW Leistungsaufnahme eine Anreicherung um den Faktor  $10^5$ . Das Arbeiten mit hohem Druck gestattet eine erhebliche Verkürzung aller Baulängen bei gleicher Leistung und gleichem Energieverbrauch. Während des Krieges wurde in USA mit flüssigen Uran-Verbindungen in großem Maßstab eine Voranreicherung des  $^{235}\text{U}$  im Flüssigkeitstrennrohr durchgeführt. Das gewonnene Produkt diente als Ausgangsmaterial für die große Diffusionsanlage.

2) In bestimmten Fällen ist das auf Quanteneffekten beruhende chemische Austauschverfahren dem Trennrohr überlegen, da es mit wesentlich geringerem Energieverbrauch einen größeren Materialumsatz ermöglicht. Insbes. beim  $^{15}\text{N}$  und  $^{13}\text{C}$  ist die Entwicklung in Amerika so weit gediehen, daß von einer industriemäßigen Herstellung der Isotopenkonzentrate gesprochen werden kann. Gegenüber dem Trennrohr besitzt das chemische Austauschverfahren den Nachteil großer betriebstechnischer Schwierigkeiten. Bei der Anreicherung des  $^{13}\text{C}$ , die bisher fast ausschließlich auf Grund des Blausäure-Cyanid-Gleichgewichtes durchgeführt wurde, ergeben sich zusätzliche Schwierigkeiten durch die Polymerisation des HCN. *A. F. Reid* versucht daher neuerdings das  $^{13}\text{C}$  über das Bicarbonat- $\text{CO}_2$ -Gleichgewicht bei hohem Druck unter Verwendung geeigneter Katalysatoren anzureichern. In Marburg wird seit einiger Zeit  $^{13}\text{C}$ -Konzentrat in kleinerem Maßstab auf Grund des HCN-NaCN-Gleichgewichtes hergestellt, nachdem mit dem Austauschverfahren schon früher beim  $^{15}\text{N}$  Erfahrungen gesammelt werden konnten<sup>6)</sup>.

**P. HARTECK, Hamburg:** Isotopentrennung durch Destillation bzw. Desorption. (Vorgetr. von *W. Groth*).

**H. MARTIN, Kiel:** Elektrochemische Methoden zur Isotopentrennung.

Es wird berichtet über elektrochemische Anreicherungen, erzielt 1) durch Elektrodenprozesse, 2) durch Ionenwanderung an wandernden Grenzflächen (Stauverfahren), 3) durch Ionenwanderung im Lösungsgegenstrom (Gegenstrom-Ionenwanderung), 4) durch Austauschreaktionen in Verbindung mit Ionenwanderung (elektrochemisches Austauschverfahren).

Mit der nach dem Vorbild der bekannten D-,  $^7\text{Li}$ - und  $^{18}\text{O}$ -Anreicherungen durch Wegelektrolysen des Mischelements bis auf einen Rest in der Lösung arbeitenden Methode 1 sind neuerdings von *Johnston* und *Hutchinson* auch  $^{37}\text{Cl}$  und  $^{41}\text{K}$  angereichert worden. Die Einzel-trennfaktoren  $q$  werden als weitgehend unabhängig von den Versuchsbedingungen für Li, O Cl und K wie folgt gefunden:

$1.055 \pm 0.005$ ;  $1.008 \pm 0.003$ ;  $1.0060 \pm 0.0005$ ;  $1.0054 \pm 0.0005$ .

Die neueren Methoden 2–4 beruhen auf Trenneffekten in der Lösung selbst. Bei 2 und 3 sind es Ionen-geschwindigkeitseffekte, wobei  $q = \frac{1}{2} \frac{w}{w'}$  definiert ist und nach der einfachen kinetischen Theorie der Ionenwanderung das Geschwindigkeits- und Massenverhältnis durch  $\frac{1}{2} \frac{w}{w'} = \sqrt{\frac{m}{m'}}$  verknüpft sein sollte. Bei Methode 4 sind es Ionenkonzentrationseffekte, wobei im einfachsten Falle  $q = K$ ,  $K$  die Konstante eines Austauschgleichgewichtes ist, in welchem mindestens der eine Partner ein Ion ist. Die (außer bei H, D) kleinen Einzeleffekte  $q-1$  lassen sich nach einer der drei Methoden nach dem Gegenstromprinzip vervielfachen, wobei hohe Vervielfachungsfaktoren (Stufenzahlen)  $f$  und Trennfaktoren  $Q = q^f = \exp(q-1)f$  erzielbar sind. Die Aufgliederung in die drei Methoden ist mehr entwicklungsgeschichtlich bedingt und nicht streng, da häufig beide Grundeffekte nebeneinander wirksam sind.

<sup>1)</sup> Vgl. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 54, 5 [1950], sowie diese Ztschr. 62, 77 [1950].

<sup>2)</sup> Demnächst ausführlich in dieser Ztschr.

<sup>3)</sup> S. Z. Elektrochem. 54, 13 [1950].

<sup>4)</sup> Vgl. auch den in Kürze erscheinenden Aufsatz: „Die Ionenoptik des Massenspektrometers“.

<sup>5)</sup> Wegen der Theorie des Trennrohres vgl. *H. Jensen*, diese Ztschr. 54, 405 [1941].

<sup>6)</sup> Vgl. *E. W. Becker* und *H. Baumgärtel*, diese Ztschr. 59, 88 [1947].

<sup>7)</sup> J. Chem. Physics 10, 469 [1942].

<sup>8)</sup> *D. A. Hutchinson*, ebenda 14, 401 [1946].

Nach Methode 2, die sich an die erfolglosen *Kendallschen* Wandlungsversuche<sup>9)</sup> an gelatinisierten wäßrigen Salzlösungen anschließt, haben erstmals *Klemm* und Mitarbb. an festen und geschmolzenen Salzen, also an nichthydratisierten Ionen, größere Isotopverschiebungen erzielt: An einer den weg wandernden Ag-Ionen in  $\alpha$ -AgJ nachlaufenden Kohleanode wurde  $^{109}\text{Ag}$ , an einer als Anode wirkenden Grenzfläche einer LiCl-gegen eine PbCl<sub>2</sub>-Schmelze wurde  $^7\text{Li}$  und  $^{41}\text{K}$  angereichert. Ähnlich wie  $^7\text{Li}$  wurden die Cd- und Tl-Isotope angereichert<sup>12)</sup>. Mengen jeweils einige 10 mg.  $^{109/107}\text{Ag}$ : 20 h, 2 A/cm<sup>2</sup>,  $Q = 1.12$ ;  $^7\text{Li}$ : 48 h, 5 A/cm<sup>2</sup>,  $Q = 3.6$ ;  $^{41/39}\text{K}$ : 48 h, 5 A/cm<sup>2</sup>,  $Q = 1.24$ ;  $^{106/110}\text{Cd}$ : 50 h, 5.5 A/cm<sup>2</sup>,  $Q = 1.5$ ;  $^{205/203}\text{Tl}$ : 7.9 d, 6 A/cm<sup>2</sup>,  $Q = 1.15$ ;  $^{205}\text{W}/^{203}\text{W} = 1.0004$ ,  $f = 370$ .

Methode 3 wurde im Kriege von einer amerikanischen Arbeitsgruppe erfolgreich zur Trennung der K- und Cl-Isotope in wäßrigen KCl-, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- und NaCl-Lösungen angewendet<sup>13, 14)</sup>. Die Isotopen Ionen wandern gegen einen Gegenstrom der Lösung an, dessen Geschwindigkeit so bemessen ist, daß die Ionen im elektrischen Feld relativ zum Apparat im Mittel gerade stillstehen; die schnelleren leichten Isotope werden dann langsam zur einen, die langsameren schweren Isotope zur anderen Elektrode hin verschoben. Im Falle  $^{39}\text{K}$ ,  $^{41}\text{K}$  wurden in 500 h bei 0.5 A  $Q$ -Werte  $> 1.5$  bei Mengen von größenordnungsweise 1 g erzielt. Dabei wurde bestenfalls  $q = 1.00385$  gemessen; für 7fach hydratisierte K-Ionen ist  $\sqrt{41\text{m}/39\text{m}} = 1.006$ .

Bei der vom Vortr.<sup>15)</sup> vorgeschlagenen Methode 4 wandern die Isotopen Ionen in der einen, mit ihnen im Austauschgleichgewicht stehende neutrale oder anders geladene Teilchen in der entgegengesetzten Richtung, wobei durch eine passende gewählte überlagerte Strömungsgeschwindigkeit der Lösung (im allg. + 0) dafür gesorgt ist, daß das Mischelement insgesamt keine Überführung erleidet. Vortr. berichtete über einen gemeinsamen mit *E. Ruzh* durchgeführten Versuch zur Trennung der H-Isotope durch Gegenstromelektrolyse von 10proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>O mit 5% D<sub>2</sub>O. Der kathodisch entwickelte Wasserstoff wurde an Pt verbrannt und quantitativ in die Kathoden-Lösung zurückgeführt. Bei 0.58 Amp. war nach 19 h der D<sub>2</sub>O-Gehalt der Anodenlösung (ca. 50 cm<sup>3</sup>) um ca. 10% gestiegen, der der Kathoden-Lösung (ebenfalls ca. 50 cm<sup>3</sup>) um ca. 10% gesunken. Der Einzeleffekt dürfte in der Hauptsache auf das Austauschgleichgewicht  $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{DHO} \rightleftharpoons \text{DH}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$  (Konzentrationseffekt), daneben u. a. auf den Geschwindigkeitseffekt  $w_{\text{H}^+} - w_{\text{D}^+}$  zurückzuführen sein.

*G. DICKEL*, München: Über die Möglichkeit der Isotopentrennung durch Austausch an Kunstharzen.

Es ist bekannt, daß Permutite und insbes. auch Kunstharzaustauscher ein selektives Trennvermögen für Isotope besitzen. *Taylor* und *Urey*<sup>16)</sup> haben so erfolgreiche Anreicherungsversuche an verschiedenen Isotopen der Alkalien durchgeführt. Besonders vorteilhaft ist, daß es sich im wesentlichen um thermodynamisch reversible Effekte handelt. Gegenüber Trennverfahren die auf irreversiblen Effekten (z. B. Diffusion oder der thermischen Diffusion) beruhen, haben sie einen wesentlich günstigeren Wirkungsgrad und erfordern somit keinen großen Energieaufwand. Nachteilig ist bisher noch, daß kein kontinuierlicher Trennungsgang möglich ist.

Es wird nun ein neues Verfahren entwickelt, das es gestattet, den festen Austauscher und die flüssige Phase im Gegenstrom aneinander vorbeiströmen zu lassen. Dadurch wird der Elementareffekt in der bekannten Weise vervielfältigt und ein kontinuierliches Arbeiten ermöglicht. Dieses Verfahren läßt sich in zwei Varianten anwenden. Arbeitet man ohne Phasenumkehr an den beiden Enden, dann hat man ein Restverfahren, ähnlich dem chromatographischen Adsorptionsverfahren, das jedoch kontinuierliches Arbeiten gestattet. Führt man z. B. an dem einen Ende einer Gegenstromaustauschssäule, die mit einem Austauscher gefüllt ist, welcher wiederum mit Wasserstoff-Ionen beladen ist, ein Kationengemisch zu, das die beiden Kationen K<sub>1</sub> und K<sub>2</sub> besitzt, so werden im Verlaufe des Gegeneinander-Vorbeiströmens von Lösung und Austauscher fast alle Kationen vom Austauscher aufgenommen, bzw. gegen Wasserstoff-Ionen ausgetauscht und fortgeführt. Die am andern Ende abfließende Lösung, die im wesentlichen die aus dem Austauscher befreiten Wasserstoff-Ionen enthält, besitzt nur noch geringe Mengen von K<sub>1</sub> und K<sub>2</sub>, deren Mischungsverhältnis jedoch gegenüber dem des Ausgangsgemisches infolge des selektiven Austausches verschoben ist.

Nach der anderen Art arbeitet man im echten Gegenstrom, indem man an den beiden Enden eine Phasenumkehr anbringt. Die am unteren Ende befindliche Umkehrstelle hat dann die Aufgabe, die mit dem Austauscher nach unten transportierten Kationen dort vollständig aus demselben herauszuholen und in die nach oben steigende flüssige Phase zu überführen. Die umgekehrte Aufgabe, nämlich die Überführung der mit der Flüssigkeit nach oben steigenden Kationen in die feste Phase, fällt der oberen Umkehrstelle zu. Beide Prozesse lassen sich reversibel durch einen Gegenstromaustausch unter Benutzung von Wasserstoff-Ionen als Hilfskationen durchführen.

<sup>9)</sup> J. Kendall, Nature [London] 150, 136 [1942].

<sup>10)</sup> A. Klemm, Z. Naturforsch. 2a, 9 [1947].

<sup>11)</sup> A. Klemm, H. Hintenberger u. Ph. Hoernes, ebenda 2a, 245 [1947]; vgl. auch diese Ztschr. 61, 108 [1949].

<sup>12)</sup> A. Klemm, H. Hintenberger u. W. Seelmann-Eggebert, ebenda 3a, 172, 622 [1948].

<sup>13)</sup> A. K. Brewer, S. L. Madorsky, J. K. Taylor, V. H. Dibel, P. Bradt, O. L. Parham, R. J. Britten u. J. G. Reid Jr., J. Research Nat. Bur. Stand. 38, 137 [1947]; J. W. Westhaver, ebenda 169.

<sup>14)</sup> S. L. Madorsky u. S. Straus, ebenda 185.

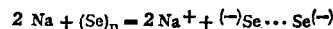
<sup>15)</sup> Z. f. Naturf. 4a, 28 [1949].

<sup>16)</sup> T. J. Taylor u. H. C. Urey, J. chem. Physics 6, 429 [1938].

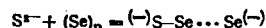
*H. KREBS*, Bonn: Die katalytische Umwandlung des amorphen Selen in das hexagonal kristallisierte.

Die Krystallisation des hochviscosen geschmolzenen Selen zur hexagonalen Phase ist gehemmt, da in der Schmelze vorhandene lange Ketten oder hochgliedrige Ringe einen Ordnungszustand erschweren. Die Krystallisation kann durch katalytische Crackprozesse erleichtert werden.

1) Schmelzen mit wenig Alkali oder Thallium sind dünnflüssiger und kristallisieren schon beim schnellen Abkühlen. Es bilden sich unter Ketten oder Ringsprengung hochreaktionsfähige Polyselenid-Ionen nach:

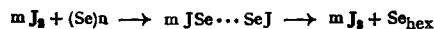


2) Amorph erstarrtes Selen kristallisiert in Berührung mit Lösungen, die Sulfid-Ionen enthalten, bei Zimmertemperatur gemäß:



3) Amorphes Selen kristallisiert in Berührung mit organischen Lösungsmitteln unter intermediärer Bildung betainartig gebauter Aminpolyselenide:  $\text{R}_3\text{N} + (\text{Se})_n = \text{R}_3\text{N}^{(+)}\text{Se} \dots \text{Se}^{(-)}$ . Die Beschleunigung der Vulkanisation des Kautschuks bei Gegenwart organischer Basen wird in analoger Weise mit der intermediären Entstehung von Aminpolysulfiden gedeutet.

4) Selen-Schmelzen mit wenigen Prozenten Halogen kristallisieren bei Zimmertemperatur im Laufe einiger Stunden bis Tage nach:



Die Viscosität der Schmelze sinkt mit wachsendem Jod-Gehalt. Der Polymerisationsgrad  $Z$  läßt sich mit Hilfe der *Floryschen* Gleichung  $\log \eta = a \cdot \sqrt{Z}$  zu  $10^2$ – $10^3$  bestimmen. Es kann reaktionskinetisch nachgewiesen werden, daß Selen-Schmelzen und das glasig erstarrte Selen im wesentlichen aus hoch- und niedergliedrigen Ringen bestehen und nur wenige Ketten enthalten.

*G. STAMPE*, Lübeck: Einige Anwendungen der elektrodenlosen Leitfähigkeitsmessung durch das Defimeter (Demonstration)<sup>17)</sup>.

*H. J. ANTWEILER*, Bonn: Apparative Fortschritte und polarometrische Titration<sup>18)</sup>.

Es wird die Entwicklung der Polarographen während der letzten 20 Jahre geschildert. Zunächst wird der Polarograph von *Heyrovský* (hergestellt von J. Nejedlý, Prag) beschrieben. Ein *Heyrovský*-Polarograph (vollkommen geschlossene Bauart), der unmittelbar an das Netz angeschlossen werden kann und keine zusätzliche Gleichstromquelle benötigt, wird von *Sargent* und Co., Chicago, hergestellt. In Deutschland werden Polarographen zur photographischen Registrierung von der Firma *Leybold*, Köln, geliefert, während von der Fa. *Siemens* (Stuttgart) ein „Tintensreiber“ hergestellt wird, der eine unmittelbare Aufzeichnung gestattet. In der letzten Zeit wird von *Sargent* u. Co. (USA) ein Gerät geliefert, das ebenfalls eine direkte Aufnahme des Polarogramms (Tintensreiber) ermöglicht. — Die Elektrolysengefäße haben während der letzten Zeit keine wesentlichen Änderungen erfahren. — Anschließend wird die polarometrische (= amperometrische) Titration beschrieben und ihre Anwendung in der quantitativen Analyse besprochen.

*G. HAUPT*, Harzburg: Anorganische Polarographie, insbes. im Hüttenlaboratorium<sup>19)</sup>.

*K. CRUSE*, Aachen: Organische Polarographie.

Während der letzten 10 Jahre hat nicht allein die quantitative polarographische Bestimmung organischer Substanzen an Bedeutung erheblich zugenommen, es ist vielmehr auch gelungen, die Reaktionsmechanismen vieler Reduktionsvorgänge an der tropfenden Quecksilber-Kathode aufzuklären. Die Polarographie ist dadurch ein wertvolles Hilfsmittel für die Untersuchung reaktionskinetischer Probleme in der organischen Chemie geworden. Die fortschreitende Aufklärung der Abhängigkeit der Reduktionspotentiale vom  $p_{\text{H}}$ -Wert und vom konfigurativen Bau organischer Verbindungen erhöht darüber hinaus zunehmend die Bedeutung polarographischer Untersuchungen als verhältnismäßig einfaches Verfahren zur Ermittlung der Struktur organischer Verbindungen.

*W. HANS*, Bonn: Zur Theorie der Maxima<sup>20)</sup>.

*H. STREHLOW*, Bonn: Theorie der polarographischen Kurve<sup>21)</sup>.

*R. HOLLECK*, Wallhausen: Seltene Erden-Polarographie und praktische Abscheidungsbeispiele.

Die Abscheidung der Seltenen Erden-Elemente als Metall (bzw. Legierung) gelingt mit sehr wechselndem Erfolg, und zwar erweist sich auch die Reihenfolge der Abscheidbarkeit in hohem Maße abhängig von den Reduktionsbedingungen. Besonders augenfällig wird dies bei den über (II)-Verbindungen reduzierbaren Erden Eu, Yb und Sm, je nachdem, ob man bei höheren Temperaturen (800° C) die schmelzflüssigen Chloride in Au-Gefäßen durch Wasserstoff, oder in wäßriger Lösung durch Alkali-amalgam bzw. durch Elektrolyse an der Hg-Kathode reduziert. Im ersteren Falle werden gerade die vorgenannten S. E.-Metalle gegenüber

<sup>17)</sup> Vgl. diese Ztschr. 61, 448 [1949] demnächst ausführlich in Chem.-Ing.-Technik.

<sup>18)</sup> Vgl. Chem.-Ing.-Technik 21, 100, 394 [1949] sowie die demnächst erscheinende ausführliche Arbeit.

<sup>19)</sup> S. Z. Elektrochem. 54, 67 [1950].

<sup>20)</sup> S. Z. Elektrochem. 54, 62, 65 [1950].

<sup>21)</sup> Vgl. diese Ztschr. 61, 333 [1949] sowie Z. Elektrochem. 54, 51 [1950].

den anderen Nachbarerden in vermindertem Maße zur Au-Legierung abgeschieden (diese liegen in der Salzsäure als (II)-Chloride vor), im zweiten bevorzugt als Amalgam erhalten.

Aus den polarographischen Kurven und ihrer Temperaturabhängigkeit werden unter Hinzuziehung von Literaturwerten für die Bildungs- und Lösungsenthalpien die Amalgamierungs-Enthalpien berechnet. Während sich hierbei für das La ein Wert von 32 Kcal errechnet, folgen für Eu 58 Kcal. Als maßgebliche Größe für die bevorzugte Abscheidung ist die Freie Enthalpie der Legierungsbildung anzusehen, bei Vernachlässigbarkeit unterschiedlicher Temperaturkoeffizienten auch deren Bildungsenthalpie. Da sich danach die drei Erden auch im metallischen Zustand erdalkaliartig verhalten, erklärt sich einerseits die bevorzugte Abscheidung an Hg und die benachteiligte an Au.

Wie sich an Seltene Erden-Polarogrammen zeigen läßt, wird die relative Abscheidbarkeit der Cer- und Yttererden durch Komplexbildnerzusätze beeinflusst.

**F. TÖDT und H. FREIER, Berlin:** Die Stromlieferung galvanischer Elemente als Maß für die Sauerstoff-Zufuhr zu Metalloberflächen. (Vorgetr. v. F. Tödt).

Es wurde eine Reihe von galvanischen Elementen derart zusammengestellt, daß die Stromlieferung verschiedener als Kathode benutzter Metalle ausschließlich von der an der Metalloberfläche verfügbaren Sauerstoff- bzw. Oxydmenge abhängig ist. Die Sauerstoff-Beladung wurde dadurch vorgenommen, daß die Metalloberfläche bestimmte Zeiten vor dem Stromeinschalten mit Lösungen von verschiedenem Sauerstoff-Gehalt in Berührung stand. Während dieser Zeit diffundiert der Sauerstoff an das Metall. Nach dem Wiedereinschalten sind die Ströme zunächst sehr hoch und sinken allmählich auf einen konstanten, der Sauerstoff-Diffusion proportionalen Endwert ab. Der bis zu diesem Zeitpunkt entstehende Mehrbetrag an Coulombs (Mehrbetrag gegenüber dem konstanten Diffusionsreststrom) wurde durch photographische Registrierung der Stromstärke eines Lichtzeiger-galvanometers ermittelt und stieg linear sowohl mit dem Sauerstoff-Gehalt als auch mit der Berührungszeit an. Es ließen sich auf diese Weise auf Platin Sauerstoff- bzw. Oxydbedeckungen von einem geringen Bruchteil einer Atomschicht feststellen. Bei einer Chromstahl-Oberfläche wurden dieselben Ergebnisse erhalten.

Man kann auf diese Weise nicht nur die Sauerstoff-Mengen auf der Metalloberfläche, sondern auch den Sauerstoff-Gehalt des Elektrolyten mit einer die chemische Sauerstoff-Bestimmung um Zehnerpotenzen übertreffenden Empfindlichkeit messen.

**J. MONHEIM, Frankfurt-Schwanheim:** Gleichgewichtskurven nach einem verbesserten Verfahren.

Eine der wichtigsten Voraussetzungen für richtige Messungen mit der von Othmer entwickelten Apparatur zum Studium des Verdampfungs-gleichgewichtes von Mehrstoffgemischen ist die Ausschaltung des Wärmeaustausches zwischen Siedegefäß und Umgebung. An Stelle hochwertiger Wärmeisolierung und auch Kompensationsheizung führte das lebhaft umströmte des Siedegefäßes mit isothermer Luft zu grundsätzlicher Behebung des störenden Temperaturgefälles zur Umgebung. Eine zweckmäßige Ausführungsform ist das Anordnen des Siedegefäßes in einem temperaturgeregelten Windkanal. Weitere Vorteile des neuen Verfahrens sind schnelle Einstellung der isothermen Meßbedingungen und dadurch auch des Verdampfungs-gleichgewichtes, vereinfachte Ausführung des Siedegefäßes, freie Sicht auf die ganze Gleichgewichtsapparatur, Fortfall der Fadenkorrektur des Thermometers. Die gelungene Ausschaltung eines störenden Wärmeaustausches belegt das im Fall des reinen Wassers beim Sieden zu beobachtende, abwechselnde Betauen und Wiederverdampfen kleinster Wassertropfen an der Innenwand des Siedegefäßes im Rhythmus der kleinen Temperaturschwankungen des Windkanals. An dem nahezu idealen System  $\text{CCl}_4\text{-CHCl}_3$  fanden wir bei 760 Torr als mittleren Trennfaktor (relative Flüchtigkeit) 1,64 gegenüber 1,79 nach dem alten Verfahren. Aus den Dampfdrucken der Einzelkomponenten läßt sich der Vergleichswert 1,64 berechnen. Dies spricht zugunsten der Gleichgewichtseinstellung in isothermer Umgebung. Nach diesem Verfahren lassen sich auch bequem Siedeisobaren von wäßrigen Salzlösungen aufstellen und darauf wirtschaftliche Eindampfungen gründen.

**E. WICKE, Göttingen:** Dissoziationsenergie organischer Molekeln vom theoretischen und experimentellen Standpunkt<sup>21)</sup>.

**F. SAUTER, Göttingen:** Gerichtete Valenz und Doppelbindungen<sup>22)</sup>.

**F. SEEL, München:** Freie Kohlenstoffradikale und Biradikale.

Nach der Elektronentheorie sind freie Radikale Verbindungen, deren Molekeln eine ungerade Anzahl von Elektronen besitzen, was gleichbedeutend ist mit dem Vorhandensein einer „freien Valenz“, d. h. der Möglichkeit zur Bindung eines anderen Radikals oder einwertigen Atoms. Die Elektronentheorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen ermöglicht eine befriedigende Deutung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Radikale von der Art des Triphenylmethyls, wenn man außer dem für solche Verbindungen typischen Mesomerie-Effekt den Raumbedarf der Atome bzw. Atomgruppen in der Molekel berücksichtigt.

Die naheliegende Definition eines Biradikals als Verbindung (mit gerader Elektronenzahl), welche zwei Atome mit freien Valenzen enthält,

bedarf nach einer valenztheoretischen Untersuchung mittels der Methoden der Elektronentheorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen noch einer Präzisierung. Als Biradikale sollen allein Verbindungen bezeichnet werden, welche nicht nur die Atomanordnung (und das chemische Verhalten) eines Monoradikals, sondern auch die Elektronenkonfiguration eines solchen in größter Näherung zweimal in der Molekel enthalten. Ein besonderes Kennzeichen eines Biradikals ist, daß der tiefste Singulett- und der tiefste Triplettzustand miteinander entartet sind. (Angeregte Triplettzustände sollen nicht als Biradikalzustände bezeichnet werden). Als experimentelle Kriterien ergeben sich:

- a) sämtliche Reaktionsweisen der entsprechenden Monoradikale,
- b) ein effektives paramagnetisches Moment von  $\sqrt{6}$  Bohrschen Magnetonen für die Molekel des Monomeren,
- c) (weitgehende) optische Unabhängigkeit der anzunehmenden „Radikalzentren“.

Von den bisher bekannt gewordenen Stoffen sind nach dieser Definition nur die im Diphenyl-System vierfach chlorierten Derivate des „Tschischibabinschen“ Kohlenwasserstoffes und seiner Xenyl-Homologen sowie die ringoffenen Polymeren von Chinon-tetraphenyldimethiden Biradikale.

Andere Verbindungen mit gerader Elektronenzahl, welche in ihren chemischen Eigenschaften den Biradikalen mehr oder minder ähnlich sind, sollen als „Biradikaloid“ bezeichnet werden. Hierher gehört insbesondere die Gruppe der Chinon-tetra-aryldimethide.

Ihr biradikalähnliches Verhalten läßt sich durch den geringen Energieaufwand, welcher zur Änderung ihres ungesättigten Systems bei der Bindung weiterer Atome oder zur Polymerisation notwendig ist, zwanglos erklären.

**H. HARTMANN, Frankfurt:** Aussagen der Valenztheorie über die Reaktivität aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Es sind drei Wege eingeschlagen worden, um mit der modernen Valenztheorie Erklärungen für das reaktive Verhalten aromatischer Kohlenwasserstoffe zu erhalten. Es wurden typische Beispiele behandelt.

1) Bei Additionsreaktionen, z. B. Hydrierungen, kann die Frage, welches Isomere von einer Hydrierungsstufe tatsächlich gebildet wird, unter der Voraussetzung behandelt werden, daß die Umwandlungsmöglichkeiten der möglichen Isomeren unter den Reaktionsbedingungen groß sind. Die nach der Theorie stabilen Isomeren werden, wie der Vergleich mit der Erfahrung zeigt, tatsächlich gebildet.

2) Unter der Annahme, daß Substitutionsreaktionen über radikalartige Zwischenprodukte laufen, kann man, wie Seel gezeigt hat, durch Berechnung der Bildungsenergie dieser Zwischenkörper mit Hilfe der Theorie die Stellen bevorzugter Substitution richtig erkennen.

3) Wie angelsächsische Autoren gezeigt haben, kann man für die intakten Molekeln die Begriffe Bindungsordnung und freie Valenzzahl sinnvoll definieren und dann Korrelationen zwischen diesen Größen und dem reaktiven Verhalten der Molekeln aufsuchen. Auf diesem Wege ist eine halb empirische Theorie der Reaktivität entwickelt worden. Es wurde darauf hingewiesen, daß die von Svartholm und französischen Autoren entwickelte Methode der Molekeldiagramme physikalisch sinnlos ist.

**L. LONG, Exeter:** Die Bedeutung des Valenzzustandes gebundener Kohlenstoffatome für die Dissoziationsenergie organischer Molekeln<sup>24)</sup>.

**W. KAST, Krefeld:** Röntgenographische Untersuchungen über den Streckvorgang und den Feinbau künstlicher Cellulosefasern<sup>25)</sup>.

**O. KRATKY, Graz:** Röntgenographische Untersuchung gelöster Fadenmolekeln.

Es wurde versucht, röntgenographisch Aufschlüsse über den Verkäuelungsgrad von fadenförmigen gelösten Molekeln zu erhalten. Dabei sind drei Wege beschritten worden.

1) Eine Lösung von fadenförmigen Makromolekeln liefert nach Debye eine Streukurve, in welcher sich an einen etwa Gaußschen Verlauf bei kleinsten Winkeln eine nach  $1/\theta^2$  verlaufende Kurve anschließt. Diese Rechnung benützt für die Abstandstatistik innerhalb der Molekel die bekannte Irrflugstatistik und nimmt nicht darauf Rücksicht, daß die nächste Umgebung eines herausgegriffenen Kettengliedes in erster Näherung eine gestreckte Anordnung zeigt. Zur exakten Behandlung mußte erst die Irrflugstatistik zu einer auch die Persistenz in kleinen Bereichen richtig erfassenden Statistik erweitert werden<sup>26)</sup>. Die Berechnung der Streufunktion ergab dann, daß sich an den Verlauf gemäß  $1/\theta^2$  ein  $1/\theta$  Bereich anschließen muß. Die Lage des Übergangsgebietes ermöglicht die Berechnung der „Persistenzlänge“, d. i. jener Länge, längs der die durch den mittleren Richtungs-cosinus mit der Ausgangsrichtung gemessene Richtungsnachwirkung auf den Bruchteil e abfällt. Experimente an Polyvinylbromid ergaben eine Persistenzlänge von 11 Å. Da, wie sich zeigen läßt, diese Größe genau die Hälfte der W. Kuhn'schen Vorzugslänge  $A_m$  darstellt, ist letztere also 22 Å (W. Kuhn findet bei Polyvinylchlorid den gleichen Wert).

Nitrocellulose-Lösungen zeigen bis zu den kleinsten vermessenen Winkeln einen Verlauf gemäß  $1/\theta$ . Daraus folgt eine sehr gestreckte Molekelgestalt mit einer Vorzugslänge von mindestens 200 Å.

2) Führt man in die beiden Endgruppen von Paraffinen je ein Jodatom ein, so kann man an den gelösten Molekeln röntgenographisch den

<sup>21)</sup> S. Z. Elektrochem. 54, 27 [1950].

<sup>22)</sup> Z. Elektrochem. 54, 33 [1950].

<sup>24)</sup> S. Z. Elektrochem. 54, 76 [1950].

<sup>25)</sup> Vgl. diese Ztschr. 61, 153, 267, 303 [1949].

<sup>26)</sup> G. Porod, Mh. Chemie 80, 251 [1949]; O. Kratky u. G. Porod, Rec. Trav. Pays-Bas, im Druck.

mittleren Abstand der Jod-Atome messen und aus dem Vergleich mit dem bei völliger Streckung zu erwartenden Abstand Aussagen über die Verknäuelung machen. Entsprechende Versuche wurden gemeinsam mit W. Worthmann begonnen<sup>27)</sup> und gemeinsam mit A. Sekora und G. Porod fortgesetzt<sup>28)</sup>. An Dijod-dekan, gelöst in Dodekan wurde ein Abstand von 13,50 gegenüber dem bei völliger Streckung zu erwartenden Wert von 15,5 Å gemessen. Bei dieser mäßigen Verknäuelung entspricht die Molekellänge ziemlich genau der Persistenzlänge.

3) Bei Fadenmolekeln mit regelmäßigem Bau (perlenschnurartig) ist zu erwarten, daß bei dem dem Mittelpunktsabstand zweier benachbarter Kettenglieder mittels der Bragg'schen Gleichung zugeordneten Ablenkungswinkel ein schwaches Maximum auftritt, das mit zunehmender Verknäuelung verwaschener wird. Bei Polyvinylbromid wurde ein ziemlich scharfer Effekt gefunden, der der Längenerstreckung des Polyvinylbromid-Grundbausteines entspricht. Die quantitative Theorie der Verbreiterung des Effektes steht noch aus.

J. HENGSTENBERG, Ludwigshafen: *Lichtstreuungsmessungen an Lösungen hochmolekularer Stoffe*<sup>29)</sup>.

Die Streulichtmessungen erlauben außer absoluten Molekulargewichtsbestimmungen auch unmittelbare Angaben über die absoluten Molekeldimensionen. Die Entwicklung setzte eine brauchbare Theorie der Lichtstreuung von Fadenmolekeln in verdünnter Lösung voraus, die erst in den letzten Jahren entstand. Es ist nunmehr möglich, sowohl für Teilchen, die klein gegen die Wellenlänge sind ( $\leq \frac{\lambda}{20}$ ), als auch für größere streuende Gebilde die Beziehung zwischen der Intensität der unter verschiedenen Winkeln gestreuten Strahlung und zwischen den optischen Eigenschaften der Lösung, insbesondere aber dem Molekulargewicht der gelösten Teilchen, anzugeben. Den neueren Arbeiten liegt dabei das Modell einer starren oder auch einer statistisch geknäuelten Fadenmolekel zugrunde.

Mit relativ einfachen experimentellen Mitteln können relative Molekulargewichtsbestimmungen hochmolekularer Substanzen ausgeführt werden. An einigen Beispielen wird die Brauchbarkeit der Methode nachgewiesen. Bei absoluten Bestimmungen von  $M$  ist die erreichbare Genauigkeit z. Zt. noch durch experimentelle Schwierigkeiten, wie das Fehlen zuverlässiger Eichsubstanzen, begrenzt. Mit sehr sorgfältig von staubförmigen Verunreinigungen gereinigten Lösungen gelingt es, auch gewisse charakteristische Dimensionen der gelösten Fadenmolekel anzugeben. Hierzu sind entweder die Untersuchung der Winkelabhängigkeit oder der Wellenlängenabhängigkeit des Streuvermögens notwendig. Durch Streulichtmessungen mit drei verschiedenen Wellenlängen unter einem Winkel von 90° wurde für ein Polystyrol in Toluol ( $M = 10^6$ ) der Wert von  $L = 1380$  Å für den statistischen Abstand der Molekelenden gefunden. Diese Zahl steht in guter Übereinstimmung mit neueren Messungen von B. H. Zimm<sup>30)</sup>, der durch Messungen der Winkelabhängigkeit des Streuvermögens ebenfalls für Polystyrol in Toluol bei einem Molekulargewicht  $M = 733000$  für  $L = 1285$  Å, bei einem Molekulargewicht von  $M = 3580000$   $L = 2680$  Å fand. Alle diese Werte von  $L$  liegen erheblich unter den Dimensionen, die für eine vollkommen gestreckte Molekel zu erwarten wären ( $L = 25000$  Å für  $M = 10^6$ ) und sind als Beweis für das Vorhandensein statistisch geknäuelter Molekeln in Lösung anzusehen. Die Sicherheit dieser Feststellung ist dabei trotz gewisser experimenteller Unsicherheiten wesentlich größer als bei indirekten Ableitungen dieser Größe etwa aus der Viskosität oder dem osmotischen Druck der Lösungen. Grundsätzlich erlaubt die Lichtstreuungsmethode zweifellos die zuverlässigste direkte Bestimmung charakteristischer Längen von Fadenmolekeln, so z. B. des statistischen Fadenelements. Genaue Resultate sind jedoch nur mit einem erheblichen Arbeitsaufwand vor allem bei der Herstellung absolut sauberer Lösungen, zu erhalten.

E. HUSEMANN, Freiburg: *Molekulargewichtsverteilung in hydrolytisch, oxydativ und fermentativ abgebauten Cellulosen*<sup>31)</sup>.

Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung durch quantitative Fraktionierungen bzw. der Uneinheitlichkeit  $U$  durch vergleichende osmotische und viscosimetrische Messungen in polymerhomologen Reihen von abgebauten Cellulosen ergab neuartige Aufschlüsse über die Konstitution der Cellulose.

Durch Vergleich der gefundenen Verteilungs- bzw. Uneinheitlichkeitskurven mit den für statistische Spaltung berechneten wurde gezeigt, daß bei saurem und oxydativem Abbau eine erhebliche Vereinheitlichung stattfindet. Dieser Effekt wird durch andersartige Bindungen hervorgerufen, die periodisch im Abstand von ca. 500 Glucose-Resten angeordnet sind und 1000–5000 mal schneller gespalten werden als die  $\beta$ -glucosidischen Bindungen. Bei fermentativem Abbau stimmen dagegen berechnete und gefundene Uneinheitlichkeitskurve überein, d. h. der Abbau erfolgt statistisch ohne Berücksichtigung der Lockerstellen.

K. WOLF, Ludwigshafen: *Beziehungen zwischen Konstitution und physikalischem Verhalten von Polyestern*<sup>32)</sup>.

<sup>27)</sup> O. Kratky u. W. Worthmann, Mh. Chemie 76, 263 [1946].

<sup>28)</sup> O. Kratky, G. Porod u. A. Sekora, ebenda 78, 295 [1948].

<sup>29)</sup> Vgl. den demnächst erscheinenden Aufsatz von H. A. Stuart: „Bedeutung d. Lichtstreuung f. d. makromolekulare Chemie.“

<sup>30)</sup> J. chem. Physics 16, 1093 [1948].

<sup>31)</sup> E. Husemann u. G. V. Schulz, Z. physikal. Chem. (B) 52, 1 [1942]; G. V. Schulz u. E. Husemann, ebenda 23; Z. Naturforsch. 1, 268 [1946]; E. Husemann, Makromol. Chem. 1, 140 [1947]; E. Husemann u. M. Goecke, ebenda 2, 298 [1948]; 4, im Druck; E. Husemann u. R. Lötterle, ebenda, im Druck.

<sup>32)</sup> Vgl. diese Ztschr. 61, 457 [1949].

A. MÜNSTER, Wiesbaden-Kostheim: *Über die Löslichkeit hochpolymerer Fadenmolekeln.*

Für die Entmischung einer binären Lösung ergibt sich, daß der kritische Punkt, im Gegensatz zu niedrigmolekularen Lösungen, bei sehr niedrigen Konzentrationen der Fadenmolekeln liegt. Diese Aussage ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen von Brønsted und Jenckel. Die Ableitung zeigt, daß diese Erscheinung, ebenso wie der anomale osmotische Druck, durch die zusätzlichen Entropieeffekte der hochmolekularen Lösungen bedingt ist. Die kritische Temperatur steigt nur schwach mit dem Polymerisationsgrad an. Unter der Voraussetzung, daß die Solphase praktisch frei von Fadenmolekeln ist, wird die Entmischungskurve berechnet und eine Formel für die Abhängigkeit des Quellungsgrades von der Temperatur angegeben. Aus der Theorie folgt, daß Stoffe aus hochpolymeren Fadenmolekeln entweder unbegrenzt löslich oder praktisch unlöslich sind. Andererseits wirkt aber jedes Nichtlösungsmittel mehr oder weniger stark quellend. Eine derartige begrenzte Quellung ist nicht durch Vernetzung bedingt. Für hochpolymere Stoffe sind Entmischungskurve und Quellungsgrad praktisch unabhängig vom Polymerisationsgrad, bzw. bei polydispersen Substanzen von der Verteilung der Polymerisationsgrade.

Die Entmischung ternärer Systeme wird zunächst unter der Voraussetzung behandelt, daß die Solphase keine Fadenmolekeln enthält. Für einen einfachen Spezialfall läßt sich dann das vollständige Entmischungsdiagramm berechnen. Es zeigt die wesentlichen Züge der experimentellen Diagramme, insbes. die Tatsache, daß das Fällungsmittel in der Solphase angereichert ist.

Geht man von der Gleichgewichtsbedingung für die gelösten Fadenmolekeln aus, so läßt sich eine Formel für die Massenverteilungsfunktion einer Fällung ableiten. Diese enthält einen Parameter  $\delta$ , der sowohl positiv wie negativ sein kann. Für  $\delta < 0$  beschreibt die Formel die übliche Fraktionierung. Für  $\delta > 0$  tritt die von Morey und Tamlyn entdeckte „reverse order precipitation“ auf, bei welcher die niedrigmolekularen Anteile zuerst ausfallen. Die Eigenschaften derselben lassen sich aus der Theorie in Übereinstimmung mit dem Experiment entwickeln. Die Theorie zeigt, daß auch die reverse order precipitation ein Entropieeffekt ist. Es wird über ein neues Beispiel für den Effekt berichtet.

F. WÜRSTLIN, Ludwigshafen: *Dielektrische Messungen an linearen Hochpolymeren.*

Eine Meßmethode in weichgemachtem Polyvinylchlorid wird kurz beschrieben, die eine Unterscheidung erlaubt zwischen solvatisiertem und freiem Weichmacher. An einer Reihe mit zunehmendem Weichmachergehalt wird der dielektrische Verlustfaktor DV in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstanter Frequenz ( $10^7$  Hz) gemessen. Mit Hilfe dieser Kurven läßt sich der Anteil an solvatisiertem und freiem Weichmacher bestimmen und damit das molare Verhältnis Polyvinylchlorid/solvatisierter Weichmacher im maximal solvatisierten Polyvinylchlorid bestimmen.

K. WIRTZ, Göttingen: *Leitungseffekte in H-Brückensystemen*<sup>33)</sup>.

R. HOSEMAN, Treysa: *Die Kristallitgrößenbestimmung in hochmolekularen Stoffen*<sup>34)</sup>.

W. NOWACKI, Bern/Schweiz: *Zur Kristallstruktur des Erythralin-Alkaloids: Erythralin-Hydrobromid.*

Erythralin-Hydrobromid,  $C_{18}H_{19}O_3 \cdot N \cdot HBr$  [vgl. V. Prelog et al., Helv. Chim. Acta 32, 463 (1949)] kristallisiert orthorhombisch in den Formen  $\{101\}$  und  $\{011\}$ , deren Ätzfiguren auf die Kristallklasse  $D_2-222$  schließen lassen. Die optischen Daten sind: negativ,  $n_a = b$ ,  $n_g = c$ ,  $n_y = a$ , starke Doppelbrechung. Die Spaltbarkeit ist // (010) vollkommen. Dreh- und Schiebold-Sauter-Aufnahmen lieferten die Gitterkonstanten  $a = 13,3$ ,  $b = 10,4$ ,  $c = 11,6$  kX und die Raumgruppe  $D_2^4-P2_12_1$ . Mit der experimentell bestimmten Dichte von 1,54 g/cm<sup>3</sup> ergeben sich  $Z = 4$  Molekeln pro Elementarzelle. Mit CuK $\alpha$ -Strahlung konnten etwa 650 Reflexe beobachtet werden.

K. BRATZLER, Frankfurt/M.: *Über den Zusammenhang über Depolarisationsvermögen und Katalasewirkung aktiver Kohlen*<sup>35)</sup>.

R. HAUL, Hamburg: *Messung der Oberflächendiffusion in porösen Stoffen.*  
(Vgl. dazu diese Ztschr. 62, 10 [1950].)

G. F. HÜTTIG, Graz: *Zur Kinetik der Sinterung*<sup>36)</sup>.

S. PETER, Hannover: *Zur Theorie der Strukturviskosität kolloider Suspensionen.*

Beobachtungen von Mc Dowell und F. L. Usher an strukturviscosen Suspensionen von Stärkekörnern sowie des Verhalten thixotroper Suspensionen beim Fließen machen es wahrscheinlich, daß die Erscheinung der Strukturviskosität auf die Wirkung von Anziehungskräften zwischen den suspendierten Partikeln zurückzuführen ist. Unter Vernachlässigung der aus dem hydrodynamischen Verhalten der suspendierten Teilchen herührenden Effekte wird unter Benutzung einfacher reaktionskinetischer Vorstellungen eine Gleichung für das Fließverhalten strukturviscöser Suspensionen abgeleitet, die mit der von R. V. Wilkenson empirisch gefundenen Gleichung übereinstimmt.

<sup>33)</sup> S. Z. Elektrochem. 54, 47 [1950].

<sup>34)</sup> S. Z. Elektrochem. 54, 23 [1950].

<sup>35)</sup> S. Z. Elektrochem. 54, 80 [1950].

<sup>36)</sup> S. Z. Elektrochem. 54, 88 [1950].

In Übereinstimmung mit eigenen viscosimetrischen Untersuchungen an Graphitsuspensionen in Wasser sowie mit experimentellen Ergebnissen von Arnold und Goodeve wird dabei für die Bingham-Fließgrenze eine quadratische Abhängigkeit von der Konzentration der suspendierten Teilchen erhalten. Durch Vergleich der Anlaßwerte und der Bingham-Fließgrenzen von Graphit-Suspensionen in verschiedenen Suspensionsmitteln konnte gezeigt werden, daß die Strukturviskosität fast ausschließlich durch Wechselwirkungskräfte der suspendierten Partikel bedingt sein kann. Die aus den Teilen der Fließkurve, für die die Bingham-Gleichung Gültigkeit beanspruchen kann, ermittelte Viskosität wächst linear mit der Volumkonzentration der suspendierten Teilchen.

E. JENCKEL und E. KLEIN, Aachen: Über das Krystallisieren eines hochmolekularen Stoffes am Beispiel des Polyurethans II.

Polyurethan krystallisiert, — und das scheint für alle Hochmolekularen zu gelten — in Sphärolithen (Sph.), Schmelztemperatur und Schmelzwärme lassen sich durch geeignetes Tempern wesentlich erhöhen<sup>37</sup>).

Die Sph. bilden sich über eine Zwischenstufe, kugelige Gebilde ohne Sph.-Struktur, die sich nur durch Abschrecken fixieren lassen. Sie bestehen vermutlich aus verhältnismäßig groben Krystallbereichen (neben glasigem Material), während die Umgebung der „Kugeln“ besonders kleine Krystallbereiche enthalten mag. Bei etwa 40° liegt ein Maximum der inneren Dämpfung. Der rein glasige Zustand wird erst durch Abschrecken auf –200° erhalten.

In gefärbten Sph. läßt sich eine radiale Struktur mikroskopisch erkennen. Wie sich durch einen Vergleich der Doppelbrechung mit gerecktem Material zeigen läßt, liegen die Hauptketten der Molekeln tangential im Sph.

Die Länge von etwa  $\frac{1}{100}$  mm hat eine besondere Bedeutung. Sie tritt auf als Durchmesser des Kerns des Sph., sichtbar in gefärbten und im „Relief“ von ungefärbten Präparaten, als Dicke der radialen Strahlen, als Durchmesser der „Kugeln“ und vielleicht in der Mindestdicke der Folien, in denen sich noch Sph. bilden. Diese Beobachtungen könnten auf grobe Krystallnadeln von fast  $\frac{1}{100}$  mm Länge hinweisen.

Beim Strecken dehnen sich die Sph. in der gleichen Weise wie das umgebende nicht-sphärolithische Material.

H. FISCHER und H. HEILING, Heidenheim: Wasserstoffüberspannung und Wasserstoffdiffusion durch Eisenkathoden.

Bei der kathodischen Abscheidung von Wasserstoff aus Säuren an der Außenseite einer Becherkathode aus reinstem ungeglühten Eisen wird an der Innenseite des Eisenbeckers ein Uedlerwerden des Potentials beobachtet, das in gesetzmäßiger Weise von der außen angewandten Stromdichte abhängt.

Die  $\eta$ -log- $i$ -Kurve für den Potentialverlauf an der Innenseite gehorcht ebenso wie die entsprechende Kurve für die Außenseite der Tafelschen Beziehung, jedoch gelten für die Innenpotentiale kleinere Konstanten.

Bei der Wasserstoff-Abscheidung in Gegenwart von wirksamen organischen Inhibitoren ergaben sich unedlere Werte sowohl für die Außen- als auch für die Innenpotentiale. Das Ausmaß der Potential-Verunreinigung hängt von der Natur des Inhibitors ab.

Auch in Gegenwart der Inhibitoren gehorchen die  $\eta$ -log- $i$ -Kurven sowohl außen als auch innen in einem größeren Stromdichtebereich der Tafelschen Beziehung. Die Werte für die Konstanten fallen jedoch größer

<sup>37</sup>) E. Jenckel u. H. Wiking, Z. Elektrochem. 53, 4 [1949].

aus, wobei die für außen geltenden Werte größer sind als die Werte für das Innenpotential.

Bei hohen Stromdichten gehorcht die  $\eta$ -log- $i$ -Kurve, erhalten mit wirksamen Inhibitoren, der Tafelschen Beziehung nicht mehr, sondern es ergeben sich stärker mit der Stromdichte anwachsende Werte. Die Abweichungen von der Tafelschen Beziehung liegen sowohl für die Außen- als auch für die Innen-Potentiale im gleichen Stromdichtebereich.

Die stromdichteabhängigen Potentialänderungen an der Innenseite des Eisenbeckers und die Parallelität in der Stromdichte- und Inhibitorabhängigkeit mit dem Gang der Werte für die Wasserstoffüberspannung an der Außenseite können nur mit Druckänderungen des atomaren Wasserstoffs an der Außenseite und, nach der Diffusion, an der Innenseite erklärt werden.

E. LANGE und H.-G. MARKGRAF, Erlangen: Über die Verdünnungswärmen einiger Nielelektrolyte in wäßriger Lösung bis in das Gebiet großer Verdünnung. (Vorgetr. von E. Lange<sup>38</sup>).

R. MECKE, Freiburg: Dielektrizitätskonstante und Assoziation<sup>39</sup>).

TH. FÖRSTER, Göttingen: Elektrolytische Dissoziation angeregter Molekeln<sup>40</sup>).

M. KORTÜM-SEILER und G. KORTÜM, Tübingen: Auswählende Solvation in ternären Systemen<sup>41</sup>).

W. KAUFMANN, Kiel: Über das Spektrum der zweiatomigen Selen-Molekel.

Unter Benutzung aller bisher ausgemessenen Bandkanten dieser Molekel werden zwei neue Termschemata aufgestellt. Dabei lassen sich einige in Fluoreszenz gemessene diffuse Banden zwanglos einordnen. Das Absorptionssystem ist auf Grund der schon bekannten Rotationsanalyse ein  $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_u^+$  Übergang mit  $^1\Sigma_g^+$  als Grundzustand. Die Fluoreszenzbanden werden als Übergang aus einem stabilen Zustand in einen fast instabilen, mit sehr flachem Potentialminimum gedeutet. Dabei ist letzterer, fast instabiler Zustand gleichzeitig derjenige, welcher die Prädissoziation im  $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_u^+$  Übergang bei 3,56 eV. verursacht. Das Emissionssystem wird gedeutet als Übergang  $^1\Sigma_g^+$  bzw.  $^1\Pi_g \rightarrow ^1\Sigma_u^+$ , wobei der obere Term  $^1\Sigma_u^+$  identisch ist mit dem oberen Zustand des Absorptionssystems und andererseits der untere Zustand  $^1\Sigma_g^+$  bzw.  $^1\Pi_g$  durch Kombination mit dem  $^1\Sigma_u^+$  bzw.  $^1\Pi_u$  Zustand, der ein flaches Potentialminimum hat und die Prädissoziation bei 3,56 eV. verursacht, die diffusen Banden erzeugt. Mit dieser mehrfach gesicherten Deutung ließ sich die Dissoziationsenergie der  $\text{Se}_2$ -Molekel bestimmen zu 82100 cal/mol.

Es wird hingewiesen auf eine Störung im 6. Schwingungsniveau des Absorptionssystems, die unter Umständen Hinweise auf den in Analogie zum  $\text{O}_2$ -Spektrum zu erwartenden  $^3\Sigma_u^+$  Term geben könnte. Die im  $\text{O}_2$  bei niedrigen Energiewerten nachgewiesenen Zustände  $^1\Sigma_g^+$  und  $^1\Delta_g$  sind auch im  $\text{Se}_2$  metastabil. Fluoreszenzuntersuchungen führten bislang nicht zu ihrer Auffindung. Die Zustandssummen der  $\text{Se}_2$ -Molekel wurden aus den so ermittelten spektroskopischen Daten berechnet und das Gleichgewicht  $\text{Se}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Se}$ , sowie die anderen thermodynamischen Funktionen festgelegt.

[VB 152]

<sup>38</sup>) S. Z. Elektrochem. 54, 73 [1950]. <sup>39</sup>) S. Z. Elektrochem. 54, 38 [1950].  
<sup>40</sup>) S. Z. Elektrochem. 54, 42 [1950]; s. a. diese Ztschr. 61, 301, 325 [1949].  
<sup>41</sup>) S. Z. Elektrochem. 54, 70 [1950].

## Deutsche Mineralogische Gesellschaft, Freiburg/Br.

### 27. Jahresversammlung 29. 8.–6. 9. 1949

In der Mitgliederversammlung wurde Prof. Dr. H. O'Daniel zum Vorsitzenden der Gesellschaft wiedergewählt. Die Tagung, an der rd. 150 Mitglieder und Gäste teilnahmen, umfaßte zwei Sitzungstage und 5 Exkursionstage mit Lehrausflügen in den mittleren und südlichen Schwarzwald, den Kaiserstuhl und das Gebiet Schauinsland-Belchen-Münstertal. In 25 Vorträgen wurden mineralogische, kristallographische, geochemische, lagerstättenkundliche und petrologische Themen behandelt. Ausführliche Referate werden in den Fortschritten der Mineralogie veröffentlicht. Die den Chemikern interessierenden Vorträge sind im folgenden kurz referiert.

E. HELLNER, Marburg-L.: Die Struktur des  $\text{CaSiI}$ .

Das  $\text{CaSiI}$  kristallisiert in der Raumgruppe  $D_{2h}^{25}$ . Die Elementarzelle enthält 4 Molekeln. Für Ca und Si sind Achterpunktlagen anzunehmen, die statistisch nur zur Hälfte besetzt sind. Die Si-Atome liegen in Ketten mit dem Abstand 2,5 Å parallel der a-Achse. Dies weist auf eine homöopolare Bindung zwischen den Ketten hin. Die Ca-Atome umgeben in Viererkoordination die Si-Atome (rhomboisches Bisphenoid). In etwas entferntem Abstand liegt ein fünftes Ca-Atom über der Si-Kette.

H. JAGODZINSKI, Marburg: Zur Frage der kristallchemischen Bedeutung der verschiedenen Karborundstrukturen.

Die verschiedenen bei SiC-Einkristallen durch röntgenographische Untersuchungen festgestellten Modifikationen (3 Schichten, 4 Schichten, 6 Schichten, 15 Schichten, 21 Schichten, 33 Schichten, 51 Schichten, 87 Schichten) werden strukturtheoretisch diskutiert. Wollte man die homöopolare Bindung dieser Modifikationen nach der Bornschen Theorie der Kristallgitterenergie in die Anteile der nächsten, übernächsten usw. Nachbarn aufspalten, so müßten die Beiträge sehr weit entfernter Nachbarn entscheidend sein, wogegen die der näherliegenden durch die verschiedenen Typen kaum geändert würden. Das widerspricht den Vorstellungen über die Natur der homöopolaren Bindung. SiC-Aufnahmen

des Vortr. ließen noch zahlreiche völlig andere Strukturen mit symmetrischer Anordnung auffinden. Die Vielzahl der Typen wird mehr auf Zufall denn auf ein kristalchemisches Bauprinzip zurückgeführt. In der Energie der Raumgitterschwingungen wird die Ursache der Modifikationsbildung gesehen.

J. LEONHARDT, Kiel: Zur laugenfreien Synthese von Salzminalien.

Unter laugenfreier Synthese werden unmittelbare Umsetzungen zwischen Kristallgittern in feinkörnigen Gemengen verstanden. Der Reaktionsmechanismus wird zu klären versucht. Die Schönit-Synthese ( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) gelingt durch einfaches Zusammenmörsern von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  bei Zimmertemperatur. Die Abspaltung des siebenten  $\text{H}_2\text{O}$  geht unterhalb der normalen Dehydratationstemperatur Heptahydrat-Hexahydrat (48,2°) vonstatten. Die Tatsache, daß für Kainit ( $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ) 72°–75° als (inkongruenter) Fp andererseits eine Beständigkeit bis 155°–160° beobachtet sind, wird durch die Annahme erklärt, daß bei Verunreinigung mit aktiven Komponenten ein Pseudoschmelzpunkt von 72°–75° vorgetäuscht wird. Auf enge Verwandtschaft zwischen laugenfreier Reaktion und Rekristallisation weisen Beobachtungen am Carnallit ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) (Synthese aus KCl und Bischofit bei Zimmertemperatur) hin. Gemörserter Carnallit rekristallisiert schon nach einigen Tagen ohne Abspaltung von Sylvit, wie sie bei Laugenbildung auftreten müßte. Die Boracit-Synthese ( $\text{Mg}_2\text{Cl}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ ) gelingt mit verschiedenen Ausgangssubstanzen weit unterhalb des Umschlagpunktes 265° (dimorph) sowohl hydrothermal in der Bombe als auch laugenfrei-thermal im offenen Gefäß.

HERMANN MÜLLER, Marburg-L.: Umwandlungsanomalien beim Zinksulfid.

Bei der Umwandlung Zinkblende-Wurtzit treten in Laue-Aufnahmen geschwächte Zonenkreise auf, die von Jagodzinski und Laves als eindimensionale Fehlordnung gedeutet wurden. Die von Jagodzinski theoretisch in Abhängigkeit vom Fehlordnungsgrad angenommene Verschiebung der Reflexe des kubischen ZnS in Richtung der nächsten Wurtzit-Reflexe