

ist, entsprechend der unterschiedlichen Verweilzeit der Ionen verschiedener Masse im Käfig.

Im gegenwärtigen Stadium der Arbeit wird auf die Möglichkeiten, diesen zunächst energetisch aufgespaltenen Strahl auch räumlich zu zerlegen, nicht eingegangen und lediglich die Theorie der Energieaufspaltung selbst entwickelt. Dabei besteht die Hauptaufgabe darin, einen zeitlichen Verlauf der Käfigspannung zu finden, bei welchem die Energie des Ions nach Durchlaufen der Anordnung lediglich von der Masse abhängt, unabhängig vom Zeitpunkt des Eintritts des Ions in den Käfig. Auf diese Weise wird die Steilheit der Potentialänderung bestimmt durch die Geschwindigkeit, die das Ion auf Grund seines Eintrittszeitpunktes im Käfig hat, und ist daher ebenfalls zeitabhängig.

Das Problem des erforderlichen Potentialverlaufs wird zunächst, durch Taylor-Ansatz, näherungsweise gelöst, darauf das erhaltene Polynom in t durch Exponentialfunktionen approximiert und das Ergebnis als Abschaltvorgang eines einfachen, aus Widerständen und Kondensatoren aufzubauenden Netzwerks realisiert. Auf Grund dieser einfachen Realisierungsmöglichkeit, welche aber ein Flacherwerden des Potentialverlaufs mit der Zeit verlangt, wird die Theorie von vornherein auf den Fall beschränkt, daß die Laufzeit im Käfig mit wachsender Zeit zunimmt. In der praktischen Ausführung soll der gefundene Potentialverlauf mit Hilfe einer Hochspannungs-Thyatronschaltung periodisch wiederholt werden. Während der Zeit, die für das Zurückkippen erforderlich ist, soll der Strahl von der Quelle her unterdrückt werden.

Es werden weiterhin die Einflüsse der hauptsächlichen Fehlerquellen auf das Auflösungsvermögen behandelt, und zwar werden berücksichtigt:

1) Die Nichtparallelität des eintretenden Strahles und der damit verbundene Fehler in den Laufwegen. 2) Eine energetische Inhomogenität in der Energie der von der Quelle emittierten Ionen. 3) Unkonstanz der benötigten Gleichspannungen. 4) Im Gegensatz zum theoretischen Idealfall erfolgen die Beschleunigungsvorgänge nicht in Doppelschichten, sondern in Feldern endlicher Ausdehnung, was weitere Fehler mit sich bringt. 5) Endlich wird noch der Raumladungseinfluß untersucht.

Aus allem ergibt sich, daß die vorgeschlagene Anordnung sowohl zur Isotopentrennung als auch als Massenspektrograph hoher Auflösung durchaus verwendbar sein sollte. Ihr Hauptvorteil gegenüber Spektrographen, welche mit Magnetfeldern arbeiten, besteht darin, daß bei diesen größeren Dimensionen des Strahlquerschnittes nur unter sehr hohen Kosten zu verwirklichen sind, während bei der hier behandelten Anordnung die Querdimensionen hauptsächlich durch Raumladungswirkungen bestimmt werden, wobei aber die Grenze durch elektrostatische Unterteilung des Strahles in einzelne Kanäle mit Hilfe einfacher Drahtgitter stark nach oben hinausgeschoben werden kann.

E. FISCHER, Hechingen/Tübingen: *Dielektrische Relaxationsuntersuchungen als neue Methode zur Bestimmung des Assoziationsgrades von Flüssigkeiten.*

Es war bisher sehr schwierig, die dielektrischen Relaxationszeiten von Dipolflüssigkeiten quantitativ molekulartheoretisch zu deuten. Die dielektrische Relaxationszeit bestimmt bekanntlich das Frequenzgebiet, in welchem der Übergang von der statischen Dielektrizitätskonstanten zu dem niederen Wert des Quadrates des Brechungsexponenten stattfindet und das im dm- oder cm-Wellenbereich liegt.

Arbeiten aus dem KWI für Physik zeigten, daß die Relaxationszeit für den einfachen Fall einer verdünnten Lösung polarer Moleküle in einem unpolaren Lösungsmittel proportional der Molekelform, der Viscosität und einem berechenbaren Form- und Strukturfaktor und umgekehrt proportional der Temperatur ist. Es ist aber die Frage, welches innere Feld für die Dipolorientierung wirksam ist, wenn man von der verdünnten Lösung zur reinen Dipolflüssigkeit übergeht. Es hat sich die Theorie von Onsager eingebürgert, die das durch Dipolwechselwirkung verursachte innere Feld zu berechnen erlaubt. Mit Hilfe der Onsagerschen Theorie ausgewertete Relaxationsmessungen werden im folgenden diskutiert.

Die dielektrische Relaxationszeit von Chlorbenzol in Benzol ist von der Konzentration im wesentlichen unabhängig, wenn man nach Onsager die Dipol-Wechselwirkungen eliminiert. Dieses Ergebnis ist plausibel, da Chlorbenzol erfahrungsgemäß nicht assoziiert. Durch die Assoziation ist beim Äthylalkohol in Tetrachlorkohlenstoff das Volumen der vom Feld zu orientierenden Partikel vergrößert und es ist zu erwarten, daß die dielektrische Relaxationszeit stark ansteigt, was das Experiment bestätigt. Zunehmende Konzentration verschiebt das Dispersionsgebiet von 0,5 cm zu 10 cm. Diese Verschiebung wird z. T. auch durch die Behinderung der Drehbarkeit der OH-Gruppen bewirkt. Bei Übergang zu höchsten Konzentrationen erfolgt wieder Abnahme. Bei Ersatz der letzten Lösungsmittel-Moleküle durch Alkohol-Moleküle geht also eine durchgreifende Änderung der rotatorischen Beweglichkeit der OH-Momente vor sich.

Nur geringe Assoziation zeigt in Benzol gelöstes Guajakol, das eine OH- und eine OCH_3 -Gruppe in ortho-Stellung am Benzolring und daher bereits eine innere Wasserstoff-Brücke besitzt. Die dielektrische Relaxationszeit steigt daher nur schwach an.

Phenol hat Vortr. bei verschiedenen Temperaturen gemessen, und zwar jeweils in CCl_4 bei verschiedenen Konzentrationen. Aus den Relaxationsisothermen erhält er übereinstimmend mit den ultrarot-spektroskopisch von Mecke u. Mitarb. bestimmten Werten Anlagerungsenergien von 4 bis 5 kcal/Mol. Vortr. findet darüber hinaus, daß diese Assoziationsenergie mit zunehmender Konzentration, also mit zunehmender mittlerer Zähligkeit der Assoziate, abnimmt. Auch die mittlere Zähligkeit selbst kann über den spektroskopisch zugänglichen Konz.-Bereich hinaus bestimmt werden und steht im übrigen mit den spektro-

skopischen Werten in Übereinstimmung. Die Relaxationszeit zeigt wie beim Äthylalkohol ein ausgesprochenes Maximum. Vortr. erklärt es dadurch, daß er nicht mehr von definierten Assoziaten, sondern bei höchsten Konzentrationen von einer allgemeinen Verkettung durch rasch wechselnde H-Brücken spricht. Eine Sonderstellung nimmt Imidazol ein. Es ist eine heterocyclische Verbindung aus fünf Gliedern, die nur bis zum Molenbruch 0,003 im verwendeten Lösungsmittel Benzol löslich ist. Es assoziiert mit der erstaunlich großen Anlagerungsenergie von 16 kcal, was sogar die Energie von 12 kcal der Doppelmolekelpbildung von Essigsäure übertrifft.

G. GLASER, Stuttgart: *Über die elektrische Leitfähigkeit und Durchschlagsfestigkeit dünner Glasfolien.*

Die elektrische Leitfähigkeit in Gläsern ist im wesentlichen elektrolytischer Natur und wird durch Alkali-Ionen besorgt. Sie wurde bisher nur wenig untersucht. Vortr. will besonders untersuchen, ob nicht unterhalb einer gewissen Stärke der Folie die Durchschlagsfestigkeit wieder ansteigt.

Vortr. führt seine Messungen an leicht bikonkaven Folien aus, um Randeffekte zu vermeiden. Die Folien werden derart hergestellt, daß ein verjüngtes Glasrohr mit einer großen Glaskugel verschmolzen wird und man dann die Trennwand zur Folie aufbläst. Dann wird von beiden Seiten Zink aufgedampft und die Stärke der Folie interferometrisch gemessen. Die erhaltenen Folien haben weniger als 1 μ Stärke.

Die Messungen werden bei $0,3 \dots 3 \cdot 10^6$ V/cm im Vakuum ausgeführt. Da mit Gleichspannungen unkontrollierbare Polarisationseffekte auftreten können, muß jeweils die Meßdauer angegeben werden. Sie betrug bis zu 10^4 sec. Im Temperaturintervall $+19 \dots -79^\circ\text{C}$ werden Stromstärken von $10^{-6} \dots 10^{-11}$ Amp. gemessen. Die daraus berechnete spez. Leitfähigkeit weist im Gebiet von $200 \dots 250^\circ\text{K}$ immer einen Knick auf. Die gemessenen Durchschlagsfestigkeiten waren immer größer als die aus der Leitfähigkeit berechneten. Diese wurden auf 20% genau gemessen. Man kann an einer einzigen Folie Hunderte von Durchschlägen nacheinander messend verfolgen, da in der Umgebung der durch die Durchschläge entstandenen Löcher das Zink verdampft. Die durch Inhomogenitäten und Spannungszustände in der Folie vorhandenen schwachen Stellen werden zuerst durchschlagen und können vom übrigen Meßmaterial getrennt behandelt werden.

Die Leitfähigkeit beruht auf Leckionenleitung, wie der exponentielle Anstieg der Leitfähigkeit mit abnehmender Dicke zeigt. Die maximal zulässige Feldstärke ist aber unabhängig von der Dicke der Folie. Als Durchschlagsmechanismus kommt daher weder ein Wärmemechanismus mit negativem Temperaturkoeffizienten noch ein Smekalscher Ioneneleitungsmechanismus in Betracht, der eine Abhängigkeit der Durchschlagsfestigkeit von der Folienstärke verlangt. Nach Ansicht des Vortr. wird der Durchschlag durch Stoßionisation hervorgerufen, indem einzelne Elektronen längs feiner Spalte beschleunigt werden. Die mittlere freie Weglänge solcher Elektronen nimmt mit steigender Temperatur ab. Wegen der Ablöse-Energie nimmt die Durchschlagsfestigkeit mit abnehmender Temperatur zu. Diese Folgerungen aus dem zugrunde gelegten Durchschlagsmechanismus durch Stoßionisation werden durch das Experiment bestätigt.

M-L.

[VB 165]

Zentralausschuß für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie

am 18. Oktober 1949 in Wiesbaden.

Diese erste Tagung des neu konstituierten „Zentralausschusses für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie“ diente der Bestandsaufnahme in wissenschaftlicher und technischer Hinsicht und unterrichtete über den Stand und die Anwendungsmöglichkeiten der verschiedenen spektroskopischen Arbeitsweisen auf chemische Probleme. Prof. W. Seith, Münster, eröffnete die Tagung mit der Begrüßung der Teilnehmer (158) aus dem In- und Auslande.

R. MECKE, Freiburg: *Über die Bedeutung der Ultrarot- und Raman-Spektroskopie für die Aufklärung chemischer Probleme¹.*

Ein Überblick über die Entwicklung der Ultrarotspektrographen in USA – auch für die Ansprüche der Industrie – zeigt, wie weit wir gerade auf diesem Gebiet noch im Rückstand sind. Das Ultrarotspektrum ist in USA schon weitgehend als Test für die Reinheit chemischer Präparate eingeführt. Es werden verschiedenartige Anwendungsbereiche der Ultrarot- und Raman-Spektroskopie gezeigt, z. B. die Konzentrationsbestimmung und Identifizierung organischer Verbindungen sowie Betriebskontrollen und Rauchgasanalysen; ferner Reinheitsprüfungen organischer Verbindungen (Penicillin), oder Spuren nachweis (Wasserspuren in Gefrierungsmitteln). Durchweg werden absorptionsfreie Lösungsmittel verwendet, z. B. Tetrachlorkohlenstoff; nachteilig sind die langen Belichtungszeiten. Die Ultrarotspektroskopie ermöglicht die Unterscheidung chemisch ähnlicher Substanzen, die chemisch-analytisch nicht trennbar sind (Isomere, Polymere usw.), sowie – in Verbindung mit der Raman-Spektroskopie – die Strukturanalyse und Konstitutionsaufklärung organischer Verbindungen und den spektroskopischen Nachweis bestimmter Gruppen und Bindungen sowie Assoziationsvorgänge. Ebenso zeigt die Ultrarot- und Raman-Spektroskopie einen Weg zur wesentlich genaueren Bestimmung und Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit, spez. Wärme, Molekulargewicht und freier Energie. Es ist dringend anzustreben, dieses Forschungsgebiet in Wissenschaft und Industrie zu fördern.

¹ Vgl. auch diese Ztschr. 60, 283 [1948]; 61, 63, 334 [1949].

H. SCHÜLER, Hachingen: Die Emissionsspektroskopie organischer Substanzen mit Hilfe der Elektronenstoßanregung in der Glimmentladung.

Zunächst wird die Entladungsrohre beschrieben. Durch Benutzung der positiven Säule bei geringen Stromstärken und Einführung von Kühlfallen und der damit verbundenen Beobachtung bei strömendem Dampf, sowie durch Benutzung eines Trägergases wird es möglich, die reinen Emissionsspektren organischer Substanzen zu beobachten. Es werden so alle die Spektren untersucht, welche bei gewöhnlichen Glimmentladungen infolge der Zerstörung der organischen Moleküle immer intensiv auftreten.

Eine Reihe neuer Effekte wird beschrieben: z. B. wird bei Benzol-Derivaten, welche in Absorption alle eine Anregung des Benzol-Ringes aufweisen, in der Emission unterschiedliches Verhalten festgestellt, indem eine Gruppe dieser Substanzen die erwartete Ringanregung zeigt, während sie bei einer anderen fehlt (Ringblockierung). Eine Deutung glaubt Vortr. in der Verteilung der Atommassen in der Molekel gefunden zu haben. Ferner wird bei anderen Benzol-Verbindungen das Auftreten identischer Spektren gezeigt, welche dadurch entstehen, daß Moleküle im angeregten Zustand von sich aus in zwei neutrale Bruchstücke zerfallen, von welchen eines angeregt zurückbleibt und leuchtet. Diese Spektren werden als Radikalsspektren gedeutet: Phenyl-Benzoylradikal usw. Andere Benzol-Derivate zeigen noch ein zweites Zerfallsspektrum, welches u. U. von einem Ion herrühren kann. Je nach dem Substanzdruck in der Entladungsrohre tritt das eine oder das andere Spektrum auf. Beim Chinon wird ein Emissionsspektrum im Sichtbaren beobachtet, welches der C=O-Anregung zugeordnet wird. Bei Mischung des Chinons mit bestimmten anderen Substanzen wird das scharfe Spektrum sehr diffus. Diese Erscheinung wird auf die Bildung einer Wasserstoffbrücke zurückgeführt, welche anscheinend auch in der Gasphase bestehen bleibt.

H. OMMERT, Marl: Quantitative Absorptionsspektralanalyse von Gasen.

Gasförmige Verbindungen zeigen im Gegensatz zu wässrigen Lösungen schmale, scharfe Banden. Diese lassen sich zur quantitativen Analyse von Gemischen heranziehen, indem die Breite oder die Schwärzung der Banden ein Maß für die Konzentration ergibt. Das Verfahren wurde zur Bestimmung nicht trennbarer Gase, z. B. Acetylen und Diaethylen, ausgearbeitet und wird laufend zur Betriebskontrolle verwendet. Früher diente als Lichtquelle häufig der kondensierte Funke, welcher zwischen Wolfram- oder Eisenelektroden betrieben wird, und welcher den gesamten Spektralbereich mit Spektrallinien eng bedeckt; jedoch ist infolge der Diskontinuität des Funkenspektrums seine Anwendung bei den feinstruktureren UV-Absorptionsspektren oft nicht möglich, da nur bei exakter Koinzidenz der Linien des Linienspektrums mit denen des Bandenspektrums Absorption erfolgt. Am besten eignet sich für die Aufnahme von Gas-Absorptionsspektren im UV das Wasserstoff-Entladungsrohr, welches ein kontinuierliches Spektrum von ungefähr 3300 \AA ab bis in das Gebiet der Quarzabsorption völlig strukturlos und bis etwa 2400 \AA auch von konstanter Intensität gibt. Die üblichen Wasserstoff-Rohre sind wassergekühlt und werden bei 2 bis 5 mm Hg Wasserstoffdruck mit 3000 bis 4000 Volt betrieben. Im Handel werden sowohl Rohre für strömenden Wasserstoff als auch solche mit abgeschlossener Wasserstofffüllung hergestellt. Bei der Konstruktion muß für ausreichende Rekombinationsmöglichkeit der bei der Entladung entstehenden Wasserstoffatome gesorgt werden, da das kontinuierliche UV-Spektrum von der Wasserstoffmolekül ausgesandt wird. Die Rekombination erfolgt vor allem an kalten Metallflächen und deshalb ist sämtlichen Rohrtypen die Verlegung der Entladungssäule in gekühlte Metallrohre gemeinsam. Der Lichtstrahl wird durch ein Absorptionsrohr geleitet, auf dessen Stirnseiten planparallele Quarzplatten aufgekittet sind. Die zu untersuchenden Gase werden in einer Bürette über Hg aufbewahrt und in das Absorptionsrohr gebracht, indem dieses evakuiert und mehrmals mit dem Gas ausgespült wird. Am besten bewährt haben sich Gasküvetten mit Pipette. Die Testmischungen erhält man, indem man das Trägergas mit Benzol-Dampf bei einer bestimmten Temperatur sättigt und den Sättigungsdruck einer Tabelle entnimmt. Dieses Gasgemisch wird dann weiter entsprechend verdünnt. Die Auswertung erfolgt nach Art der halbquantitativen Analyse oder durch Ausphotometrieren mit einem selbstregistrierenden Photometer. Es werden eine Reihe Spektren gezeigt, welche die vielseitigen und allgemein noch viel zu wenig ausgenutzten Möglichkeiten der neuen Methode erläutern.

A. FAESSLER, Freiburg: Die neuen Probleme der Röntgenspektralanalyse.

Seit etwa 1930 werden die weichen und ultraweichen Röntgenspektren intensiv bearbeitet. Im Gebiet der weichen Röntgenstrahlen ungefähr zwischen 3 und 10 \AA beobachtet man noch ziemlich scharfe Spektrallinien, deren Wellenlänge jedoch, im Gegensatz zu den üblicherweise verwendeten harten Strahlen, vom physikalischen und chemischen Zustand des Erregers abhängt. Damit eine Veränderung der Substanzen mit Sicherheit vermieden wird, muß mit Fluoreszenzstrahlung gearbeitet werden. Durch genaue Messung der Wellenlängen können wertvolle Aussagen über Fragen der Gitterbindungskräfte und der chemischen Konstitution gemacht werden. Auch die Absorptionsspektren werden zur Untersuchung von Fragen der chemischen Bindung herangezogen, doch stört dabei oft die mehr oder weniger ausgeprägte Kantenfeinstruktur, welche jedoch im Zusammenhang mit den *Brioullin-Zonen* in den Krystallen von großem Interesse ist und weitgehendst in experimentellen Untersuchungen bearbeitet wurde.

Im Bereich der ultraweichen Röntgenspektren, die sich bis etwa 500 \AA erstrecken, beobachtet man keine scharfen Spektrallinien mehr, sondern mehr oder weniger breite Emissionsbänder, in denen sich

die Struktur der Energiebänder der Valenzelektronen ausdrückt. Die Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlen ist für die Physik des festen Körpers von großer Bedeutung.

Neue experimentelle Methoden brachten eine wesentliche Förderung dieser Untersuchungen, denn es ist gelungen, das Rowlandsche Konkavgitterprinzip auf die Röntgenspektroskopie zu übertragen, und durch Verwendung geeignet gebogener Krystalle, welche gegenüber dem rotierenden Krystall eine wesentliche Verbesserung bringen, fokussierende Spektrographen zu bauen. Die Lichtstärke dieser Spektrographen übertrifft diejenige von Spektrographen mit ebenen Krystallen und gleicher Dispersion um etwa 2 Zehnerpotenzen. Diese neuen lichtstarken Spektrographen mit gebogenen Krystallen werden für die qualitative und quantitative Spektralanalyse mit Röntgenstrahlen von Bedeutung werden, welche bisher der optischen Spektralanalyse in Bezug auf Empfindlichkeit – praktisch 1:1000–10000 – und Schnelligkeit im allgem. nachstand, da die Belichtungszeiten zu lang sind. Die neuen spektroskopischen Hilfsmittel in Verbindung mit Zahleranlagen werden zweifellos auf diesem Gebiet erhebliche Verbesserungen bringen.

W. SEITH, Münster: Bericht und Vorschläge zur Organisation eines Zentralausschusses für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie.

Vortr. umriß den Stand der Spektrochemie: Sehr viele Apparate sind durch Fliegerangriffe und Demontagen verloren gegangen. Ein erheblicher Wandel in den Hauptanwendungsgebieten der Metallanalyse ist zu verzeichnen, während vor dem Kriege die Analyse von Leichtmetallen und Zink im Vordergrund stand, ist nun die Messing-Analyse bedeutsam geworden. Die optische Industrie ist noch nicht wieder leistungsfähig und die Mittel sind sowohl in den Industrielaboratorien wie Forschungsstätten sehr beschränkt.

Die Gesellschaft für Metallkunde hat Vortr. nach dem Kriege beauftragt, den Ausschuß für Spektralanalyse der Metalle wieder ins Leben zu rufen. Bei dem ersten Zusammentreffen von früheren zehn Mitarbeitern in Stuttgart wurde, da der Anwendungsbereich der Spektrochemie weit über die Metallanalyse hinausreicht, der Zusammenschluß aller Fachgenossen, welche an Spektroskopie interessiert sind, zu einem „Zentralausschuß für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie“ beschlossen, welcher in enger Zusammenarbeit mit anderen wissenschaftlich-technischen Gesellschaften stehen soll, organisatorisch jedoch zunächst bei der „Gesellschaft für Metallkunde“ belassen wird.

Prof. Seith wurde einstimmig zum Obmann dieses neugegründeten Zentralausschusses gewählt. Dr. Kaiser, Dortmund, wird ihn bei den organisatorischen Arbeiten unterstützen.

Dieser Ausschuß macht sich die gemeinsame Bearbeitung methodischer Probleme, Zusammenarbeit mit der optischen und photographischen Industrie, Herstellung von Testlegierungen, Fortbildung und Ausbildung von Personal, Ausarbeitung neuer Arbeitsverfahren usw. zur Aufgabe. Diese Aufgaben sollen in Arbeitskreisen gelöst werden, welche ungefähr wie folgt vorgeschlagen werden: Eisen, Leichtmetalle, Buntmetalle, Edelmetalle, Minerale und Erze, Apparatebau, Auswerteverfahren, Photographisches Material, Gas- und Absorptionsanalyse, Ultrarot- und Raman-Spektroskopie, Röntgenspektroskopie. Es soll jährlich eine größere Vortragstagung im Anschluß an die Jahrestagung einer der größeren Gesellschaften abgehalten werden, welche Bericht gibt über die Tätigkeit der einzelnen Arbeitskreise. Ferner nimmt der Zentralausschuß die Verbindung mit Fachgenossen und Fachverbänden im Ausland auf und führt eine Literaturnachweistelle.

Es schloß sich eine lebhafte Diskussion über organisatorische Fragen an.

W. ROLLWAGEN, München: Stand und Entwicklung spektrochemischer Instrumente im In- und Ausland.

Das Thema wurde hauptsächlich auf Amerika, England, Frankreich und Deutschland eingeschränkt. In Bildern wurden typische Vertreter ausländischer Geräte gezeigt, z. B. Beckmannphotometer, Flammenphotometer, Prismenspektrographen und Stative, Gitterspektrographen, der 2 m-Spektrograph der Applied Research Company – mit 1000 Strichen auf 1 mm des Gitters –, Analysenautomaten, wie sie in USA schon häufig verwendet werden; Ramanautomaten: Industrial Raman Equipment, Auswertegeräte: Photometerprojektor, Filmcomparator, Densitometer, Anregungsgeräte von Gatterer, Hochfrequenzanregung u. a.

Es wird ein Vergleich der Geräte bezüglich Genauigkeit der Analyse, bequeme Durchführung und Sicherheit des Arbeitens, auch mit ungeschultem Personal, gegeben, technische und physikalische Einzelheiten und Probleme aber nicht besprochen. Eingehende Gegenüberstellung von Prismen- und Gitterspektrographen ergibt für letztere einige Vorteile. Größe des Spektralbereiches von UV bis nach UR, ein überlegenes Auflösungsvermögen, fehlende Linienkrümmung und kein Streulicht. Dagegen ist bei Prismenspektrographen die Helligkeit besser und sie sind frei von Astigmatismus und Geisterlinien. Der Preis eines Gitterspektrographen mittleren Auflösungsvermögens beträgt z. Zt. 1300 \$.

Aus Deutschland sei der neue Glasspektrograph von Steinheil mit Beobachtungskassette und als Auswertegeräte ein Lichtpult, Projektor und Photometer erwähnt.

H. KAISER, Dortmund: Ausblick auf die Entwicklungsmöglichkeiten der spektrochemischen Methodik (Analyse von Metallen, Mineralien, Lösungen usw.).

Die zukünftige Entwicklung wird vor allem auf den Gebieten der Vorbereitung der Proben, Lichtquellen sowie Eichung und Auswertung liegen. Bei der Eichung und Auswertung geht die Entwicklung dahin, daß die wahren Intensitäten und nicht mehr die Schwärzungsunterschiede gemessen werden. Damit fällt das Problem der Eichelektroden weg und es werden Eichungskonstanten des Spektrographen verwendet, welche entweder photographisch oder lichtelektrisch durch Elektronenvervielfacher gemessen werden. So ergibt sich eine 10 mal größere Meßgenauigkeit, womit hohe Gehalte z. B. hochlegierte Stähle leicht zu analysieren sind.

Dabei wird aber die Untergrundkorrektur im Spektrum wichtig. Eine Korrektur des Untergrundes ist notwendig, auch wenn er nicht sichtbar ist. Zur möglichst mechanischen und unkomplizierten Untergrundkorrektur wurde vom Vortr. ein spektrochemisches Auswertegerät entwickelt, welches von der Fa. Dennert & Pape in Hamburg hergestellt wird.

Für die Vorbehandlung der Proben zeigte Vortr. eine Methode von Hassler (USA), welcher Stahlektroden in einem Kupfernapf von 2-3 cm Durchmesser gießt und mit einer Schnellsäge in der Mitte durchschneidet. Häufig werden in USA Feilspäne untersucht, indem Elektrodenplättchen mit natürlichem Plättchengraphit gepreßt werden, was allerdings kostspielig ist.

Efinger [VB 153]

Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie

Düsseldorf, 20. bis 22. Oktober 1949.

K. W. SCHNEIDER, Hannover: Über die Metamorphose der Rohöle unter Lagerstättbedingungen.

Maßgeblich sind vermutlich bei den z. Zt. in Deutschland geförderten Rohölen nicht die geringen adsorptiven Kräfte der meist feuchten Gesteine, sondern die bei oberflächennaher Lagerung der Erdöle erfolgende Entlösung der leichtsiedenden Ölinhaltsstoffe sowie der Einfluß von Sauerstoff und Bakterien. Unabhängig von dem Öltyp und der Schicht, in der sich das Rohöl befindet, nimmt der Naphthen-Gehalt der Öle mit geringer werdender Tiefe zu. Als erklärende Arbeitshypothese wird angenommen, daß die in geringer Konzentration im Öl vorhandenen aus den Paraffinen entstandenen Oxydationsprodukte unter Wasseraustritt cyclisiert werden können.

Es muß angenommen werden, daß verschiedene Mutteröle in Deutschland vorliegen, die zum Teil über größere Strecken gewandert sind. Auf die prinzipiellen Unterschiede der emsländischen und der anderen nordwestdeutschen Rohöle wurde hingewiesen.

W. OVERSOHL, Beitrag zur Kennnis der Steinkohlen.

Glanzkohle wird beim Erhitzen in Wasser zwischen 300-350° zähflüssig, bläht unter dem entstehenden Wasserdampfdruck mehr oder weniger stark auf oder schmilzt bei Drucken oberhalb 500 atü pechartig zusammen. Die Schmelzfähigkeit der Glanzkohle ist stark abhängig vom Inkohlungsgrad; sie erreicht ein Maximum bei den oberen Fettkohlen und verliert sich sprunghaft bei den unteren Fettkohlen.

In der geschmolzenen Glanzkohle können Öle gelöst werden und dadurch die Kohle in eine pechartig schmelzbare Masse überführt werden. Durch Druckwasserbehandlung tritt keine thermische Zersetzung der Kohlesubstanz ein.

Beim Erhitzen von Steinkohlen in organischen Flüssigkeiten, z. B. Benzol, kann bei den Erweichungstemperaturen der Glanzkohle eine große Tiefenwirkung erreicht werden, die bei der Untersuchung der Steinkohlen herangezogen werden kann, da die auftretenden Veränderungen mit dem Feinaufbau der Kohle in Zusammenhang zu bringen sind.

Beim Erhitzen in einem stärker angreifenden Lösungsmittel (Tetralin-Kresol-Gemisch) zeigt sich, daß das Lösungsmittel vornehmlich die Glanzkohle angreift und die anderen Gefügebestandteile bei Temperaturen bis 350° unverändert bleiben.

Die künstliche Inkohlung durch Druckwasserbehandlung wurde in ihrer Wirkung auf Torf und Braunkohle untersucht. Es zeigt sich bei diesen Substanzen ein verhältnismäßig großer Inkohlungseffekt, der beim Torf zu faserkohleähnlichen und bei der Braunkohle zu glanzkohleähnlichen Erscheinungsformen führt.

G. SPENGLER, Oberhausen-Holten: Beiträge zum physikalisch-chemischen Verhalten der Fischer-Tropsch-Katalysatoren.

Abgesehen von rein chemisch bedingten Eigenschaften, sind auch physikalische bzw. physikalisch-chemische Daten für das Verhalten eines Katalysators von Bedeutung. Besonders wichtig ist die geometrische Struktur des Kontaktkorns für die im Innern stattfindenden Transportvorgänge, die innere Oberfläche als Sitz der katalytischen Vorgänge und das Adsorptionsverhalten gegenüber den Reaktionsgasen.

Messungen der geometrischen Struktur geben Zahlenwerte für die Porosität des Kontaktkorns und die Abmessungen des Porensystems.

Versuche über die Durchströmung des Kontaktkorns mit verschiedenen Gasen zeigen, daß größere Mengen Wasserstoff und Kohlenoxyd durch das Korn transportiert werden, als es nach dem experimentell festgestellten Porenradius der Fall sein dürfte. Diese zusätzliche Transporterscheinung wird als Oberflächendiffusion gedeutet. Sie erklärt die sonst nur schwer deutbare Tatsache, daß das Kontaktkorn bei der Reaktion auch im Inneren voll ausgenutzt wird, obwohl die Poren mit Reaktionsprodukten gefüllt sind.

Die innere Oberfläche eines Kobalt-Kontaktes liegt in der Größenordnung von 100 m²/g.

Im Rahmen der Adsorptionsmessungen zur Bestimmung der inneren Oberfläche wurde auch die Adsorption von Kohlenoxyd und Wasserstoff gemessen. Aus den Messungen ergibt sich, daß die Kohlenoxydmolekel stärker gebunden wird als die Wasserstoffmolekel, und daß das bei der Fischer-Tropsch-Synthese angewandte Temperaturgebiet im Übergangsbereich von physikalischer und chemischer Adsorption liegt.

F. ROTTIG, Oberhausen-Holten: Neuere Erfahrungen mit Eisenkontakten für die Normaldruck-Synthese*.

Mit trägerlosen Eisenkontakten ist es möglich, im geraden Durchgang um 200° einen CO + H₂-Umsatz von 65-70% entsprechend einem Kohlenoxyd-Umsatz von 85-95% einstufig zu erreichen. Die Gasbelastung beträgt hierbei pro Raumteil Kontakt 100 l Gas/h. Als Reaktions-

* S. a. diese Ztschr. 61, 211 [1948].

gas wird vorwiegend Wassergas benutzt, jedoch sind auch wasserstoffreiche Gase brauchbar. Besonders günstig sind kohlenoxyd-reiche Gase. Die Kontakte müssen anfänglich in Abständen von etwa 4-6 Tagen bei der jeweiligen Reaktionstemperatur extrahiert werden. Die Betriebszeit derartiger Eisenkontakte ist sehr hoch. Bei fast konstanter Reaktionstemperatur wird eine Lebensdauer von 10-11000 h erreicht, die durch eine Temperatursteigerung noch erheblich verlängert werden kann. Die Methan-Bildung ist wesentlich geringer als die bei Verwendung von Kobalt-Kontakten. Das Aufarbeitungsverhältnis ist stark zur Kohlensäure-Bildung hin verschoben. Der Anteil an Kohlenwasserstoffen mit einem Siedepunkt oberhalb 320° liegt, bezogen auf Gesamtflüssigkeitsausbeute, etwa zwischen 25 und 30 Gew.-% als Durchschnitt einer längeren Betriebsperiode.

Aussprache:

H. Koelbel, Homberg: Vortr. hat ausgeführt, daß es bis heute an Vorschlägen für die Durchführung der Normaldrucksynthese an Eisenkontakten gefehlt habe. Diese Angabe bedarf der Richtigstellung. - Rheinpreußen hat bereits am 26. 4. 1944 dem damaligen Reichsamt für Wirtschaftsausbau von den Möglichkeiten des Einsatzes von Fe-Kontakten für Normaldruck Mitteilung gemacht. Am 5. 9. 1944 wurde beschlossen, das Verfahren im KWI Mülheim vorzuführen. Außerdem wird die Angabe des Vortr. aus dem Schriftum¹⁾ widerlegt, wo es wörtlich heißt: „Rheinpreußen scheint die einzige Firma zu sein, die beachtliche Erfolge in der Entwicklung von Eisenkatalysatoren erzielt hat, die für Betrieb bei Atmosphärendruck geeignet sind. So gab z. B. ein Katalysator eine Ausbeute von 135 g C, und höheren Kohlenwasserstoffen pro m³ H₂ + CO bei Atmosphärendruck und 200-220° C unter Verwendung von Synthesegas (H₂:CO = 2:1)“.

Die Ergebnisse von Rheinpreußen zum Thema des Vortr. sind: a) Wassergas in einer Stufe: Ausbeute maximal 140-150 g CH₄ je Ncbm CO + H₂, Durchschnitt über 3 Monate 135 g Kohlenwasserstoffe mit mehr als 2 C-Atomen je Ncbm CO + H₂. 25-30% der Produkte sieden über 320° C. b) Synthesegas 1 CO : 2 H₂: Kreislauf 1 Teil Frischgas auf 3 Teile Restgas. Ausbeute 140-148 g Kohlenwasserstoffe je Ncbm CO + H₂ (darin 7-8 g Methan). Paraffin-Gehalt der Produkte: 40%.

O. ROELEN, Oberhausen-Holten und P. ROYEN, Frankfurt a. M.: Mechanismus der Kohlensäurebildung an Kontaktten der Fischer-Tropsch-Synthese. (Vorgetr. von P. Royen^{2a}).

Gemäß Vorstellungen von Wieland haben Fischer und Schrader angenommen, daß zunächst Kohlenoxyd und Wasser sich zu Ameisensäure aneinander lagern, welche dann vom Katalysator in Kohlendioxyd und Wasserstoff gespalten wird. Es ist bekannt, daß Zusätze von Alkaliverbindungen, etwa Hydroxyde und Carbonate zu den Eisen- und Kobalt-Kontakten der Fischer-Synthese die Konvertierung verstärken. O. Roelen und später unabhängig P. Royen vermuteten, daß sich hier ein Mechanismus einschaltet, der in einer Zwischenbildung von Kaliumformiat aus Kaliumhydroxyd und Kohlenoxyd besteht, ein Vorgang, welcher technisch zur Ameisensäure-Herstellung dient. Das zunächst gebildete Kaliumformiat wird am Kontakt durch adsorbierten Wasserdampf hydrolytisch in Kaliumhydroxyd und freie Ameisensäure gespalten. Roelen zeigte, daß Natriumformiat bei 200-230° in Gegenwart von aktivem Eisen oder Kobalt durch Wasserdampf unter Bildung von Kohlensäure und Wasserstoff zerlegt wird. Er fand, daß Ameisensäure von Eisenkontakten ebenso mit großer Geschwindigkeit in Wasserstoff und Kohlendioxyd umgewandelt wird. Gemeinsam wurde gezeigt, daß diese Reaktionen auch an alkalierten Kupferkontakten bereits bei 120° einsetzen. Weiter ergab sich, daß Kontakt aus Aktivkohle mit wenigen Prozenten Alkalihydroxyd bereits bei 140° deutlich konvertieren. Bei der Konvertierung geht das auf dem Kontakt vorhandene Kaliumhydroxyd zu einem großen Teil in Kaliumformiat über. Kontakt, die mit Kaliumhydroxyd-Kaliumformiat-Gemischen in dem bei der Konvertierung gebildeten Verhältnis getränkt waren, zeigten bei der Behandlung mit Wasserdampf von gleichem Partialdruck wie bei dem Konvertierungsversuch Kohlensäure- und Wasserstoff-Konzentrationen im Restgas von derselben Größenordnung wie bei der Konvertierung. Es zeigt sich also, daß der Formiat-Mechanismus bei alkalierten Kontaktten der Fischer-Synthese einen wesentlichen Beitrag zur Konvertierungsreaktion liefern kann. Diese Feststellung läßt sich auch durch einige physikalisch-chemische Betrachtungen stützen.

H. KOCH, Mülheim-Ruhr: Über den hydrierenden Abbau von Syntheseparaffinen.

Über den Kobalt-Katalysator der Fischer-Tropsch-Synthese wurden synthetische Paraffine im Wasserstoffstrom bei etwa 200° der selektiven Demethylierung unterworfen. In den Benzinfaktionen der dabei erhaltenen Abbauprodukte wurden die Verzweigungsgrade ermittelt und daraus Rückschlüsse auf den Gehalt an Isokohlenwasserstoffen in den Syntheseparaffinen selbst gezogen.

Aussprache:

A. Scheuermann, Ludwigshafen: Im Ammoniak-Laboratorium Oppau der B. A. S. F. wurde ein durch Mitteldruck-Synthese an einem Eisenfallungskontakt gewonnenes Primärprodukt näher untersucht. D. Böhm erhielt bei der quantitativen Auswertung mittels Schmelzpunkt und Brechungsindex verschiedener der bei der Feinfraktionierung (Kolonne mit ca. 50 theoretischen Böden) angefallenen Einzelfraktionen bis hinauf zu einem Bereich von C₁₀ Verzweigungsgrade, die alle deutlich unter 10% lagen. H. Koelbel: Vortr. hat gezeigt, daß über Kobaltkontakte in Gegenwart von Wasserstoff ein Aufbau der Kohlenwasserstoffkette erfolgt. In diesem Zusammenhang ist es interessant, darauf hinzuweisen, daß während der Fischer-Tropsch-Synthese, also in Gegenwart von CO und H₂, ebenfalls eine Kettenverlängerung primär gebildeter Kohlenwasserstoffe eintritt. So konnten wir 1937 nachweisen, daß Propylene und Butylene während der Synthese zu über 50% in Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden, die um ein C-Atom größer sind. Über die Umwandlung von flüssigen Kohlenwasserstoffen (280-320°) in feste Paraffine mit einer Ausbeute von über 70%, haben wir bereits berichtet^{2b}.

¹⁾ Report on the Petroleum and Synthetic Oil Industry of Germany. London 1947, S. 99.

^{2a)} Vgl. a. diese Ztschr. 61, 448 [1949] sowie Chem.-Ing.-Technik 22, 97 [1950].

^{2b)} S. diese Ztschr. 61, 38 [1949].