

Diskussions- und Sondertagung der Deutschen Bunsengesellschaft

Berlin 10.–13. Januar 1952

Die Tagung stand unter dem Thema: „Vorgänge an Kristalloberflächen“. Die Vorbereitung hatten Prof. M. v. Laue und Prof. I. N. Stranski, Berlin, übernommen. Nach Begrüßungsworten des Senators für Volksbildung, Prof. Tiburtius und des Rektors der Technischen Universität, Prof. Stranski, leitete Prof. v. Laue die Tagung ein. Als Abschluß fand am 13. Januar eine Gedenkfeier in Berlin-Dahlem anlässlich des 100. Geburtstages von Van't Hoff statt, bei der Prof. I. N. Stranski die Gedächtnisrede hielt.

Oberflächenstruktur

A. KOCHENDÖRFER, Düsseldorf: Quantitative Beschreibung des Kristallgefüges mit Hilfe von Versetzungen.

Für die Erklärung der Mosaikstruktur vieler Kristalle ist die Annahme von ebenen und räumlichen eingeschobenen „Versetzungsschichten“ ein gutes Hilfsmittel. Dies gilt besonders für geringe Richtungsunterschiede zwischen den Mosaikblöcken. Auf die Verbindung zur Schottky-Wagnerschen Fehlordnungstheorie wird hingewiesen.

F. C. FRANK, Bristol: Kristallwachstum und Versetzungen.

Es wird eine Gegenüberstellung der molekular-kinetischen Theorien des Kristallwachstums für ideale Kristalle, wie sie in der Hauptsache von Volmer, Kossel und Stranski entwickelt wurden, und der Wachstumstheorie der Realkristalle von Burton, Frank und Cabrera gegeben. Für genauere Information über die Rolle der „spiral dislocations“ als Urheber von Wachstumsformen, für die keine von der „idealen“ Theorie geforderte Arbeit zur Flächenkeimbildung notwendig ist, muß auf Originalarbeiten verwiesen werden.

Aussprache:

L. Graf, Stuttgart: Neben dem bei allen erwähnten Theorien berücksichtigten „tangentialen“ Wachstum dürfte bei den größeren Wachstumsgeschwindigkeiten ein „normales“ Wachstum für die Ausbildung der makroskopisch beobachteten Spiralen maßgebend sein.

E. CREMER, Innsbruck: Untersuchung von Oberflächenstrukturen mit Hilfe von Adsorption und Katalyse.

Während die Langmuir'sche Theorie mit einem konstanten Wert für die Adsorptionsenergie arbeitet, ist an der realen Oberfläche mit einer Verteilung von aktiven Zentren verschiedener Stärke zu rechnen. Daraus ergibt sich in weiten Bereichen die Freundlich'sche Adsorptionsisotherme. $a = K e^n$. Bei kleinem c ist $n = 1$, bei sehr hohem $n = 0$. Im Zwischengebiet ist $n \sim T$ und die Geraden für verschiedene T im $\log a / \log c$ -Diagramm schneiden sich in einem Punkte. Adsorptionsmessungen für Edelgase ergeben $\lambda \sim T_k$, während die Eucken'sche Regel $\lambda \sim \sqrt{T_k}$ verlangt. Die Benutzung von katalytischen Untersuchungen für Aussagen über die Oberflächenstruktur sind bisher noch zu ungenau, um definitive Antworten zu geben, besonders da durch den sog. Kompressionseffekt (entgegengesetztes Verhalten der Aktivität und der Aktivierungswärme in der Arrheniusschen Gleichung) viele Eigenchaften im Experiment nicht erkennbar sind.

G. M. SCHWAB, München: Über Störzentren in Oberflächen.

Unter Berücksichtigung nur einfacher elektrostatischer Potentialverteilungen werden die Energien berechnet, die Störstellen in einem Kationen-gestörten kubisch-flächenzentrierten Gitter besitzen. Es wird für verschiedene Kristallflächen und -kanten die Störstellendichte und -verteilung an der Oberfläche bestimmt. Aus dem verschiedenen Verhalten von Leerstellen und Zwischen-Gitterionen wird die Aufladung an sich neutraler Kristallflächen angenommen.

H. E. BUCKLEY, Manchester: a) Oberflächeneigenschaften von SiO₂-Kristallen.

b) Eine Bemerkung zu den Schwierigkeiten der modernen Kristallwachstumstheorien.

N. CABRERA, Sèvres: Oberflächenstruktur und Adsorption.

Oberflächenenergie

A. VAN HOOK, Worcester, Mass.: Die Oberflächenenergie von Rohrzucker.

Van Hook und Kilmartin bestimmten mit verschiedenen Methoden die freie Oberflächenenergie von Rohrzucker sowohl für die Schmelze als auch für den Kristall. Eine der interessantesten Methoden dürfte die von Antonoff (J. Phys. Chem. 52, 969 [1948])

sein, die die Oberflächenspannung von Kristallen aus dem Anfangspunkt vollständiger Benetzung mit geeichten Versuchspasten feststellt. Der erhaltene Mittelwert für festen Rohrzucker ist 224 erg/cm², während er an der Grenzfläche Kristall/gesättigte Lösung 84 erg/cm² ist. Die Differenz von 140 erg/cm² ist zwar etwas hoch, verglichen mit der Oberflächenspannung gesättigter Lösung (80 erg/cm²), jedoch durchaus erklärbar, da alle benutzten Methoden recht roh sind und auch die Werte für die gleiche gemessene Größe bis zu 150 erg/cm² schwanken. Interessant ist es, daß bei T = 0° K eine theoretische Berechnung für die (100)-Fläche den Mittelwert 710 erg/cm², also einen erheblich höheren, ergibt.

F. O. KOENIG, Stanford: Zur Definition der Oberflächenspannung und der freien Oberflächenenergie.

Oft vermisst man eine klare Unterscheidung der Begriffe Oberflächenspannung und Oberflächenenergie. Als gebräuchlichste Definitionen der freien Oberflächenenergie seien genannt: Die Gibbs'sche, die Bakker-Verschaffelt'sche und die sog. freie Aufteilungsenergie. Sie stehen zur Oberflächenspannung in folgender Beziehung:

$$f^\omega = \sigma + \sum_i^K \Gamma_i \mu_i$$

$$f^{\omega'} = \sigma - \tau P + \sum_i^K \Gamma'_i \mu_i$$

$$f^{\omega''} \approx \sigma'$$

Dabei ist Γ_i die Gibbs'sche Oberflächenkonzentration und μ_i das chemische Potential der i-ten Komponente des Systems. Γ'_i ist der entsprechende Ausdruck für die Grenzschicht in der Definition von Bakker-Verschaffelt, τ die Dicke dieser Schicht und P ein Mittelwert des Drucks. Die Größe σ'' bezeichnet die Oberflächenspannung im aufgeteilten Zustand. Die Oberflächenspannung selbst ist wie üblich durch den Ausdruck

$$\sigma = \left(\frac{\delta E}{\delta \Omega} \right)_S, v^a, v^b, c, n_i \quad \Omega = \text{Fläche der Phasengrenze}$$

definiert.

K. F. HERZFELD und S. G. REED jr., Washington: Der Begriff der freien Oberflächenenergie bei kleinster Teilchen.

Die freie Oberflächenenergie kleinster Teilchen ist keine thermodynamische Zustandsgröße, da durch den Konfigurations- und Konzentrationsanteil der Entropie eine eindeutige Bestimmung ohne Kenntnis der Umgebung des Teilchens prinzipiell unmöglich wurde. Vortr. sieht diese Formulierung als schärfer an als die gewöhnlich benutzte, daß bei sehr kleinen Teilchen, die nur aus wenigen Molekülen bestehen, die zu einem gewissen Grade willkürliche Lage der Gibbs'schen Spannungsfäche eine genaue Definition unmöglich macht.

F. ERDMANN-JESNITZER und F. GÜNTHER, Freiberg: Zum Joffée-Effekt bei Druck für Steinsalz.

O. EMERSLE BEN, Berlin: Eine Darstellung des Einflusses der Kristallbegrenzung auf die Gitterenergie endlicher Ionenkristalle.

F. P. BUFF, Rochester: Statistische Theorie kugelförmiger Tropfen.

E. BAUER, Paris: Über die Energieverhältnisse bei der Adhäsion flüssigfest.

Keimbildung

M. POLLERMANN, Karlsruhe: Die Tröpfchenbildung an negativen und an positiven Ionen in übersättigtem Wasserdampf.

In einer Nebelkammer (Luft + 2% H₂O-Dampf) werden durch einen scharf begrenzten α -Strahl Ionen erzeugt. Durch ein senkrecht zur Strahlrichtung der α -Teilchen angelegtes elektrisches Feld, das bei Erreichen einer bestimmten Expansion eingeschaltet wird, wird dieser Ionenstrahl auseinandergezogen und die TröpfchenSpuren in verschiedenen Zeiten der Expansion photographiert. Aus den so erhaltenen Bildern läßt sich die Wanderungsgeschwindigkeit der positiven und negativen Ionen bestimmen. Es treten zwei scharf getrennte negative Ionengruppen auf. Bei den positiven werden zwei stärkere Spuren beobachtet, die durch

einen kontinuierlichen Übergang miteinander verbunden sind. Als Hauptanteil an den positiven Kondensationskeimen werden teils primär, teils durch Umladung erzeugte H_2O^+ -Ionen angenommen. Die innere Spur läßt sich den schon beim Einschalten des Feldes vorhandenen Wasser-Ionen zuschreiben, während der kontinuierliche Schleier zu Ionen gehört, die bei eingeschaltetem Feld gebildet wurden. Die äußere Spur hingegen röhrt von H_2O^+ -Ionen her, die erst nach Abschalten des Feldes durch Umladung entstanden und daher nicht auseinandergezogen wurden.

L. V. COULTER, Boston: Über die Adsorption von Wasserdampf an Silberjodid.

Die Wirksamkeit von AgJ als Kondensationskeim für unterkühlten Wasserdampf wurde bis vor kurzem auf die Ähnlichkeit der Gitterstruktur zurückgeführt. Da aber auch andere Stoffe ohne diese Eigenschaft sich ähnlich günstig erweisen, wurden die Adsorptionsverhältnisse an AgJ untersucht und zwischen 16–34° C Adsorptionsisothermen aufgenommen. Die Messungen zeigen kein außergewöhnliches Adsorptionsvermögen. Bei einem von der Temperatur abhängigen Druckwert tritt jedoch ein sprunghaftes Anwachsen der Adsorptionsmenge um einen bestimmten, temperaturabhängigen Betrag ein, an den sich normale Zunahme mit dem Druck wieder anschließt. Bei Elimination dieses Sprungbetrages folgt die Isotherme gut der Freundlichischen Formel. Die Versuche erlauben leider keinen Schluß auf das Verhalten bei tiefen Temperaturen und auf abgedampftes AgJ. Es soll untersucht werden, ob die sprunghafte Zunahme auf Hydratbildung an Verunreinigungen zurückzuführen ist.

A. NEUHAUSS, Darmstadt: Über Keimbildung und orientierten Stoffabsatz auf artfremden kristallinen Oberflächen¹⁾.

G. M. POUND und *V. K. LA MER*, Pittsburgh und New York: Kinetik der kristallinen Keimbildung in unterkühlten Flüssigkeiten.

Mit einer Oxydschicht überzogene Tröpfchen geschmolzenen Zinns (5μ Durchmesser) wurden um 120° unter dem Schmelzpunkt (232° C) unterkühlt. Mit einer Dilatometeranordnung wurde der zeitliche Ablauf des Erstarrens dieser Tröpfchen verfolgt. Auf Grund des Kurvenverlaufs wird geschlossen, daß heterogene Keimbildung an Verunreinigungen innerhalb der Tröpfchen den Anteil homogener Keimbildung überwiegt. Die Werte stimmen recht gut mit dem von *G. E. Kimball* für diesen Fall theoretisch berechneten überein. Es wird die minimale freie Energie an der Grenzschicht fest/flüssig zu $58,5 \pm 1 \text{ erg/cm}^2$ bei 115° C bestimmt. Um einen Einfluß der Oxydschicht zu eliminieren, wurde die Dicke dieser Schicht variiert, ohne eine Änderung feststellen zu können.

F. C. COLLINS, Brooklyn: Spontane Keimbildung als Nicht-Gleichgewichtsproblem.

Die *Becker-Döring*-Theorie der Keimbildung nimmt nicht Rücksicht auf die sog. „Anlaufperiode“ bis zur Einstellung des statistischen Gleichgewichts unter den Molekellaggregaten innerhalb der Dampfphase. Es wird hier eine Ableitung der Halbwertszeit dieser Anlaufperiode gegeben. Es ergibt sich die Formel:

$$t_{1/2} = 0.46 \frac{(v-1)^2}{r+s} .$$

Dabei ist v die Anzahl der Moleküle des kritischen Keims und r und s sind die Wahrscheinlichkeit der Anlagerung bzw. Abgabe einer Molekel. Während in den meisten Fällen diese Zeit vernachlässigbar klein ist, wird z. B. für Alkohole, bei denen die Übergangswahrscheinlichkeiten für einzelne Moleküle wegen des Aufbrechens von H-Bindungen recht klein sind, die Anlaufzeit entsprechend verlängert. Dieses Ergebnis wird als mögliche Deutung des beobachteten hohen Unterkühlungsgrades vieler Alkohole angesehen.

H. REISS, Summit, N. J.: Statistische Mechanik der irreversiblen Kondensation.

Es wird eine Theorie der irreversiblen Kondensation entwickelt und ihre Ergebnisse mit der *Becker-Döring-Frenkel*-Theorie, der wichtigsten Vertreterin der reversiblen Kondensationstheorien verglichen. Durch die Benutzung von Gruppen von Keimen im Konfigurationsraum an Stelle von Einzelkeimen werden die Schwierigkeiten der Definition und Einführung thermodynamischer Oberflächengrößen umgangen.

¹⁾ Vgl. den ausführlichen Aufsatz des Vortr., diese Ztschr. 64, 158 [1952].

J. A. CHRISTIANSEN und *A. E. NIELSEN*, Kopenhagen: Über das Zusammenspiel zwischen Keimbildung und Kristallwachstum.

Für die Fällungszeit aus einer Lösung fanden die Vortr. eine einfache Abhängigkeit von der Konzentration $\lambda t_f = C^{-(p-1)}$, die auch von *A. Tovborg-Jensen* (1937) und *V. K. La Mer* (1950/51) bestätigt wurde. Dieser empirischen Formel wird die Gleichung für die Keimbildung einer Reaktion pter Ordnung gegenübergestellt:

$$\frac{dc}{dt} = \lambda C^p,$$

wobei p die Anzahl der Einzelpartikel im kritischen Keim darstellt. Die relative Keimbildungsgeschwindigkeit $\frac{1}{C} \frac{dc}{dt} = \frac{dc}{dt}$ liefert $\frac{dc}{dt} = \lambda C^{-p+1}$. Trotz des nur formalen Übereinstimmens dieses Ausdrucks mit dem für die Fällungszeit wird die letzte Gleichung unter Annahme flächenproportionalen Wachstums der Keime und einer kubischen Abhängigkeit der Wachstums geschwindigkeit von der Konzentration integriert. Man gelangt zu guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen mit dem Ansatz $p = 9$ und erhält $t_f \lambda C^{p-1} = 0.6$ für Calciumfluorid.

Aussprache:

La Mer, New York: Wir fanden unter Berücksichtigung von Christiansens Daten und unseren eigenen für $BaSO_4$ $p \approx 7$.

Kristallwachstum

W. G. BURGERS, Delft: Keimbildung und Wachstum bei Kristallen in festen Metallen.

Es werden die „Keimbildungstheorie“, bei der Neubildung von Rekristallisationskeimen angenommen wird, und die „Block-Hypothese“ gegenübergestellt. Ausführlicher wird die letztere behandelt. Bestimmte Gitterbereiche, die auch bei starker Verformung nicht amorph werden, sind in der Lage, auf Kosten ihrer Umgebung zu wachsen, wenn a) sie größer sind als die umgebenden Bereiche, b) ein genügend großer Orientierungsunterschied zur Umgebung besteht. Bei fast gleicher Orientierung findet man oft in rekristallisierten Einkristallen Einschlüsse, die vom wachsenden Bereich nicht erfaßt wurden. Der Einfluß verschiedener Versetzungstypen wird diskutiert.

W. KOSSEL, Tübingen: Zur Systematik der Oberflächenvorgänge bei Wachstum und Abbau von Kristallen.

In einem systematischen Überblick über die Entwicklung der molekular-kinetischen Wachstumstheorie von Kristallen wird besonders auf die Wichtigkeit und Anschaulichkeit von Kugelwachstumsversuchen hingewiesen (vgl. diese Ztschr. 63, 563 [1951]).

H. L. FRISCH, Brooklyn, N. Y.: Diffusionsbestimmtes Phasenwachstum.

Für die Berechnung der Wanderung einer Phasengrenze wird die Nernstsche Annahme konstanter Konzentration an der Phasengrenze fallen gelassen und durch die allgemeinere Diffusionsgleichung $\nabla c - \lambda e = g(t)$ ersetzt. Es werden Lösungen für dieses Problem mit Hilfe der Störungsrechnung angegeben. An Hand des Stefan-Problems wird die Berechtigung der benutzten Approximation nachgewiesen. Für die Zeitabhängigkeit des Radius eines wachsenden Teilchens wird am Anfang ein lineares Verhalten gefunden, das dann in die bekannte Abhängigkeit $R^2(t) - R^2(0) = 2 k_D t$ übergeht.

W. JAENICKE, Göttingen: Über den Zusammenhang zwischen Potential und Auflösungsgeschwindigkeit von Salzen.

Ausgehend von der Proportionalität zwischen Auflösungsgeschwindigkeit und Potentialänderung werden die Gleichgewichtsbedingungen in der üblichen Weise definiert. Das entsprechende System für $n \neq 1$ läßt sich natürlich nicht allgemein festlegen, kann aber in Näherung z. B. durch Konstanthaltung der Konzentration einer Komponente in der Lösung bestimmt werden. Eine so gewonnene Näherungsformel wird am Beispiel der Auflösung von $AgCl$ geprüft und einigermaßen befriedigende Übereinstimmung zwischen Formel und Experiment gefunden.

O. KNACKE, *I. N. STRANSKI* und *G. WOLFF*, Berlin: Probleme der Verdampfung.

Die Hertz-Knudsenche Formel für den Kondensationskoeffizienten liefert nur für homopolare Kristalle und Metalle einen Wert $r_f \alpha \approx 1$. Bei Valenzgittern dagegen ist er erheblich niedriger. So z. B. für den Claudeit²⁾, die monokline Modifikation des Arseniks $\alpha = 10^{-6}$. Für den Fall der hexagonalen dichtesten Kugel-

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 127, 243 [1951].

packung werden die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten aus der Halbkristallage auf die Stufe, die Fläche und die Dampfphase unter Berücksichtigung der Sattelenergie nach der Näherungsformel von Polanyi und Wigner berechnet. Eine explizite Formel für den Kondensationskoeffizienten wird unter Benutzung der Übergangswahrscheinlichkeiten angegeben. Für normale Kristalle liegt die Aktivierungsenergie der Verdampfungsgeschwindigkeit in der Größenordnung der Verdampfungswärme, ist aber beim Claudetit doppelt so groß. Dies wird auf die Trennung von Hauptvalenzen zurückgeführt. Die Frage des Einflusses von Ver- spannungen auf die Verdampfungsgeschwindigkeit beim Real- kristall wird an Hand von Messungen von Stranski und Winkler diskutiert.

A. POLITYCKI und H. FISCHER, Karlsruhe: Zur Deutung der Ätzfiguren beim Ätzen und chemischen Polieren von Aluminium³.

A. NEUHAUS und G. NITSCHMANN, Darmstadt-Wetzlar: Zur Ausdeutung der Wachstumsergebnisse nach dem Nacken-Kyropoulos-Verfahren⁴.

H. SEIFERT, Münster: Kristalltrachtbeeinflussung wachsender Kristalle durch Lösungsgenossen als Adsorptionsproblem.

Nach einem allgemeinen Überblick über Trachtbeeinflussung wird der Fall der Einwirkung von Glykokoll auf das Wachstum von NaCl diskutiert. Die rein geometrische Übereinstimmung des (110)-Gitters von NaCl mit (100) bei Glykokoll wird nicht als ausreichend angesehen. Es wird Kantenanlagerung des Glykokolls und mögliche Kettenbildung angenommen, die zu einer Stufenbildung auf der Würfelfläche führen und ein Zusammenschrumpfen der freien Würfelfläche hervorrufen und so besonders (110) günstigen.

B. HONIGMANN und I. N. STRANSKI, Berlin: Trachtänderungen von Hexamethylen-tetramin-Kristallen bei konstanter Temperatur und unter dem Einfluß von Temperaturschwankungen.

Bei konstanter Temperatur werden Trachtänderungen der Wachstumsform mit dem erhöhten Dampfdruck über den submikroskopisch vorgebildeten Flächen, die außerdem noch zur Gleichgewichtsform gehören, erklärt. Es findet so lange Abdampfen statt, bis die Druckunterschiede über den Flächen sich ausgeglichen haben. Zur Abschätzung des Einflusses von Temperaturschwankungen werden die relativen Dampfdruckänderungen über kleinen Kristallflächen (gegenüber dem Druck p_∞) und die Wirkung von ΔT miteinander verglichen. (Einem $\Delta T = 0,01^\circ$ entspricht z. B. eine Flächenbreitenänderung von 10^{-3} cm). Das Auftreten eines Temperaturgradienten wirkt sich stärker aus als ein Schwanken der Temperatur des Gesamtsystems um den gleichen Betrag. Die Beeinflussung der Trachtänderung durch Fremdmoleküle wird erwähnt, während die Zersetzung des Hexamethylen-tetramins bei den benutzten Temperaturen vernachlässigbar ist. Der eine der Vortr. (H.) berichtete außerdem über entsprechende Versuche an NaCl.

J. WILLEMS, Krefeld: Die orientierte Verwachsung von Kristallen organischer Verbindungen als Problem der Chemie der Molekilverbindungen.

Es hat sich gezeigt, daß orientierte Verwachsung organischer Verbindungen häufig bei Stoffen auftritt, die Molekilverbindungen miteinander bilden, während die bisher für entscheidend gehaltene Übereinstimmung der Kristallstruktur der verwachsenden Partner nur eine geringere Rolle als Kriterium für die Möglichkeit von Verwachsungen spielt. Als Beispiel werden u. a. eine Anzahl von Molekerverbindungen der Chinhedron-Reihe angeführt, deren Partner zur orientierten Verwachsung gebracht werden konnten. Als wesentlich für das Auftreten der orientierten Verwachsung wird das Vorhandensein von zwischenmolekularen Kräften, wie Dipolorientierungseffekt, Ionen-Dipol-Orientierungseffekt, Dispersionseffekt und die Wasserstoff-Brücke angesehen, die auch bei der Bildung von Molekilverbindungen eine ausschlaggebende Rolle spielen.

Aussprache:

A. Neuhaus, Darmstadt: Die Vorstellung des Vortr., daß für die Bildung von orientierten Verwachsungen dieselben Faktoren maßgebend sind wie für Molekilverbindungen, wird durch orientierte Verwachsungen widerlegt, wie z. B.:

Anthracen orientiert auf (100) von p-Aminophenol
Chloranil orientiert auf (001)-Anthracen,

bei denen eindeutig festliegt, daß die Verwachsung nicht wie bei Molekerverbindungen parallel zu den Benzol-Ebenen stattfindet. Es ist zu vermuten, daß die meisten organischen orientierten Verwachsungen durch Ausbildung einer Zwischenschicht einer Molekельverbindung selbst entstehen.

³) Vgl. diese Ztschr. 63, 139 [1952].

⁴) Vgl. diese Ztschr. 63, 567 [1951].

A. SMEKAL, Graz: Keimbildung und Wachstum bei der Rekristallisation von Natriumchlorid.

A. GUINIER, Paris: Bildung und Wachstum von Zonen und Ausfällungen in übersättigten festen Lösungen.

Adsorption

G. F. HÜTTIG und O. THEIMER, Graz: Gasadsorption und Oberflächenstruktur.

Die Langmuirsche Adsorptionsisotherme gilt für den Fall homogener Adsorption an der gesamten Oberfläche. Besonders bei schwacher Adsorption lassen sich aber Meßwerte und Langmuirsche Isotherme häufig nicht in Einklang bringen. Dagegen gibt die Freundlichsche Formel den Kurvenverlauf oft erstaunlich gut über einen weiten Druckbereich wieder. Es wird eine Ableitung der Freundlichschen Isotherme aus einer Boltzmann-Verteilung von aktiven Zentren angegeben. Für diese inhomogene Adsorption spricht auch z. B. die oft beobachtete Abnahme der differentiellen Adsorptionswärme mit zunehmendem Bedeckungsgrad. Weiter läßt sich aus dem Verlauf der Kurven für die Desorptionsgeschwindigkeit⁵) klar das Auftreten von aktiven Zentren verschiedener Aktivierungsenergie erkennen.

R. SUHRMANN, Braunschweig: Über den Adsorptionszustand von Fremdmolekülen an leitenden Oberflächen.

Der Adsorptionszustand von Wasserstoff an Pt-Folie wird durch Messung der photoelektrischen Empfindlichkeit bei gleichzeitigem Elektronenbombardement verfolgt. Eine bei $1000^\circ C$ für einige sec geglühte Folie zeigt dabei eine anfängliche Empfindlichkeitszunahme für $\lambda = 265 \text{ \AA}$, die dann rasch fast auf Null abfällt. Es werden sowohl adsorbiertes H_2 als auch H-Atome für die Anfangsadsorption angenommen. H-Atome erhöhen die Empfindlichkeit, da sie mit ihrem Elektron an den Elektronen des Trägermetalls „anteilig“ werden, während H_2 mit van der Waalscher Adsorption keinen Einfluß ausübt. Unter Elektronenbombardement werden die vorhandenen H_2 aufgespalten und bewirken so das anfängliche Maximum. Im weiteren Verlauf werden mehr und mehr H-Atome abgeschlossen, so daß die Empfindlichkeit absinkt. Die geringen notwendigen Energien (10^{-4} A bei 200–300 Volt) bei der Bombardierung gewährleisten Konstanz der eigentlichen Metalloberfläche, was z. B. bei Glühemissionsmessungen oft nicht gegeben ist. Bei der Adsorption von atomarem Sauerstoff auf Pt wird ein starkes Absinken der Empfindlichkeit beobachtet, was sich durch Bindung von Metallelektronen an die adsorbierten O-Atome erklärt. Für das Eindringen von atomarem Sauerstoff und Wasserstoff in dünne Ni-Schichten wurden Leitfähigkeitsmessungen vorgenommen, die entsprechend den beschriebenen Vorstellungen bei H eine Zunahme und bei O eine Abnahme der Leitfähigkeit zeigten. Bei der Adsorption von N_2O an Platin wurde auch ein Absinken der lichtelektrischen Empfindlichkeit beobachtet, was auf den gleichen Mechanismus wie den des atomaren Sauerstoffs zurückgeführt wird, da das O-Atom im N_2O relativ schwach gebunden ist und so an einer geeigneten Katalysatoroberfläche unter Elektronenaufnahme anteilig werden kann.

P. AIGRAIN und C. DUGAS, Paris: Adsorption an Halbleitern (vorgetr. von A. Kastler, Paris).

Es wird die Frage nach den elektrostatischen Energieverhältnissen bei Elektronenabgabe aus dem Innern des Halbleiters an die Atome des adsorbierten Stoffes behandelt. Dabei verhalten sich nur die sog. „Überschußhalbleiter“ verschieden von Metallen, da bei ihnen die Elektronenabgabe nicht aus dem eigentlichen Kristallgitter heraus eintritt, sondern von den lokalisierten Störstellen aus. Für diesen Fall ist die Adsorptionsenergie $E_0 = (\eta' - \phi)e$, wobei η' das „elektrostatische“ Adsorptionspotential, ϕ das Austrittspotential aus dem Leitfähigkeitsband darstellt. Mit steigender innerer Aktivierungsenergie nimmt der Betrag von $\eta' - \phi$ und damit E_0 zu. Daher sind Halbleiter mit hoher innerer Adsorptionsenergie häufig gute Katalysatoren. Mit zunehmendem Bedeckungsgrad der Oberfläche nimmt allerdings die Adsorptionsenergie ab, da durch den Aufbau einer Schottkyschen Randschicht das Abwandern von Elektronen gehemmt wird. Die beschriebenen Verhältnisse gelten für die Adsorption elektronegativer Stoffe, für elektropositive gelten die entsprechenden Bedingungen bei Defekthalbleitern.

F. C. TOMPKINS, London: Adsorption von Gasen an Metallschichten.

K. HAUFFE und H. J. ENGELL, Greifswald: Zum Mechanismus der Adsorption an Oxyden vom Standpunkt der Fehlordnungstheorie.

⁵) A. Eucken u. W. Hunsman, Z. physik. Chem. (B) 44, 163 [1939].

Diffusion

H. GERISCHER und W. VIELSTICH, Göttingen: Untersuchungen mit radioaktiven Indikatoren über Austausch- und Diffusionsvorgänge an Silber-Elektroden.

Die Austauschvorgänge an Silber-Oberflächen in Silber-Lösungen und die Eindiffusion von Silber-Atomen in das feste Silber werden aus Aktivierungsmessungen bestimmt, die an ursprünglich inaktiven Silber-Blechen nach verschiedenen langen Eintauchzeiten in eine elektrolytische Silber-Lösung, deren Silber-Anteil zu $5 \cdot 10^{-7}$ aus dem Isotop ^{110}Ag bestand, ausgeführt wurden. Als schematisches Modell Metall/Lösung wird angenommen, daß auf das normale Metall eine „Austauschschicht“ folgt, die sowohl durch Festkörperdiffusion mit dem Metallinneren in Austausch steht, als auch durch die Oberflächenanlagerung aus der Lösung beeinflußt wird. Daraus schließt sich eine elektrische Doppelschicht und schließlich die eigentliche Lösung. Für den Einbau der Ag-Atome in die Austauschschicht wird in Näherung eine Exponentialabhängigkeit von der Zeit abgeleitet, die auch durch die Aktivitätsbestimmungen gut wiedergegeben wird. Die Zeit für das Einstellen des Gleichgewichts zwischen Austauschschicht und Lösung ergibt sich zu etwa 200 sec in $1,14 \cdot 10^{-3}\text{n}$ AgNO_3 . Für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird festgestellt, daß unter den Versuchsbedingungen die Zudiffusion aus der Lösung und die Einordnungsgeschwindigkeit in das Gitter der Austauschschicht etwa von gleicher Größenordnung sind. Die anschließende schwache Aktivitätszunahme wird mit der Diffusion von Ag-Atomen in das Innere des Silbers erklärt. Es ergibt sich bei Zimmertemperatur ein Diffusionskoeffizient $D = 0,5-2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, während extrapolierte Werte von Johnson⁶⁾ den viel kleineren Wert $10^{-33} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ hatten.

A. SMEKAL, Graz: Erzwungene Stoffwanderung an Kristalloberflächen.

F. ERDMANN-JESNITZER und F. GÜNTHER, Freiberg: Oberflächenaktivität von Kupfer im Temperaturbereich von 700 bis 800°C .

W. SEITH und G. LÖPMANN, Münster: Über die Diffusion von Metallen in gesinterten Aluminium-Proben.

Es wurden Versuche über die Eindringtiefe von Fremdmetallen in Reinaluminium und in Sinteraluminium (SAP) vorgenommen. Es zeigte sich, daß Ag, Zn und Mg bei gleicher Dauer und Temperatur erheblich weiter in SAP eindringt als in Rein-Al. Es wird eine bevorzugte tangentiale Diffusion in der Al-Oxyd-Schicht der Sinterkörper angenommen. Da die Tiefe der Zone, aus der das Fremdmetall aus der Legierung abwandert, beim Diffundieren in SAP größer ist als bei Rein-Al, wird nicht nur eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit geschlossen, sondern auch eine größere abgewanderte Menge Fremdmetall angenommen. Es wird abschließend bemerkt, daß das Verhalten von Cu als Legierungspartner eine größere Eindringtiefe bei Rein-Al zeigte.

Aussprache:

Schwab, München: Die erhöhte Diffusion in Oxydschichten legt nahe, daß es sich hierbei um einen Halbleiter (Al_2O_3 mit Al-Überschuß) handelt.

Oberflächenreaktionen

K. HAUFFE und H. PFEIFFER, Greifswald: Über die Mitwirkung von Phasengrenzreaktionen bei der Oxydation von Metallen und Legierungen bei hohen Temperaturen.

Bei der Messung der Oxydationsgeschwindigkeit von Armeo-Eisen wurde gefunden, daß das parabolische Tammansche Wachstumsgesetz nur bis etwa 900°C gültig ist. Von ca. 950°C ab tritt an Stelle dessen eine mit der Zeit lineare Massenzunahme auf. Bei den niedrigeren Temperaturen wird die Diffusion durch die Oxydschicht geschwindigkeitsbestimmend sein, darüber jedoch der Einbaumechanismus der Sauerstoff-Moleküle in die oberste Oxydschicht. Für diesen wird wie üblich Aufspaltung des adsorbierten O_2 und nachträglicher Einbau in das Oxydgitter unter Ionisierung angenommen. Für den letzten Schritt ist der Fehlordnungscharakter der Oxydschicht von Bedeutung.

Die Beeinflussung der Oxydationsgeschwindigkeit von Metallen durch die Anwesenheit von Metalloxyd-Dämpfen wird, wenn die Annahme einer eutektischen Schmelze als geschwindigkeits erhöhender Faktor nicht möglich ist, mit der Veränderung der Metallionen-Leerstellenkonzentration im Oxydgitter durch den Einbau der Fremdmetalloxyde erklärt. Als Beispiel wird die Erhöhung der Oxydationsgeschwindigkeit von Ni durch die An-

⁶⁾ Amer. Inst. Min. Engng. 134, 107 [1941].

⁷⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 139 [1952].

wesenheit von MoO_3 angeführt, während das einwertige Li_2O entsprechend eine Erniedrigung der Ni^{2+} -Leerstellenkonzentration und der Oxydationsgeschwindigkeit verursacht.

H. HOHN, Wien: Reaktionen von Gasen an kaliflüssigen Metalloberflächen.

Die Begünstigung der Oxydation an Amalgamooberflächen im Verhältnis zu reinen Quecksilber-Oberflächen wird an Hand der qualitativen Vorstellung einer Erhöhung des „Elektronendruckes“ im Innern der flüssigen Phase durch die Hinzufügung von elektropositiveren Metallen zum Hg diskutiert.

K. SCHÄFER, Heidelberg: Energieübertragungsmechanismus und Reaktionsgeschwindigkeit an metallischen Oberflächen.

Für Reaktionen an Oberflächen ist es wichtig, die Art der Energieaufspaltung auf die verschiedenen Freiheitsgrade der adsorbierten Molekel zu kennen. Hierfür wird der Akkomodationskoeffizient α , der ein Maß für die integrale Energieübertragung darstellt, in Einzelfaktoren pro Freiheitsgrad aufgespalten:

$$\alpha_{\text{gesamt}} (\text{C}_v + \text{R}/2) = \alpha_{\text{trans}} 2 \text{ R} + \alpha_{\text{rot}} \sum_i \frac{3/2}{\text{Si}} \text{ R} + \sum_i \text{K}_i \text{ C}_{\text{Si}}$$

Für Reaktionen in verdünnten Gasen ist natürlich der Anteil der Schwingungsfreiheitsgrade besonders wichtig. Es wird daher z. B. für die Zersetzung des Äthans an Pt-Cu-Legierungen der Akkomodationskoeffizient zwischen $0-100^\circ\text{C}$ berechnet und in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Meßergebnissen gefunden. Katalytisch besonders wirksam ist bei dieser Reaktion die Normalschwingung, die dadurch, daß sie zwei H-Atome nahe aneinander bringt, die Abspaltung einer H_2 -Molekel begünstigt. Die Übergangswahrscheinlichkeit für diese Schwingung ist gerade beim Platin besonders groß. Für den Akkomodationskoeffizienten gilt $\alpha_i = \frac{\tau}{\tau + \beta_i}$, wobei τ die Verweilzeit der adsorbierten Molekel und β_i die reziproke Energieaustauschwahrscheinlichkeit für den Freiheitsgrad i ist.

H. DÖRING und K. MOLIERE, Berlin: Über die Dissoziation von Zirkonjodid an heißen Metalloberflächen.

In ein Vakuumgefäß, das einen 40μ starken Wolfram-Draht und Zirkon-Pulver als Bodenkörper enthält, wird ZrJ_4 einsublimiert. Die Dissoziation des ZrJ_4 an dem aufgeheizten W-Draht wird aus der Dickenzunahme dieses Drahtes, an dem sich das Zr absetzt, gemessen. Als Versuchsparameter dienen die Bodenkörpertemperatur des Zr-Pulvers und die des Drahtes. Die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Drahttemperatur folgt sehr gut dem üblichen Exponentialgesetz. Die hieraus bestimmte formale Aktivierungsenergie ist für $T < 200^\circ\text{C}$ und $> 500^\circ\text{C}$ etwa 21 kcal/Mol und erreicht in dem Gebiet dazwischen etwa 75 kcal/Mol. Für die Abhängigkeit von der Bodenkörpertemperatur wird ein ziemlich breites Minimum von ca. $320^\circ-500^\circ\text{C}$ der Wachstumsgeschwindigkeit am W-Draht festgestellt, das von zwei steilen Maxima flankiert ist. Das ausgeprägte Minimum bei mittleren Temperaturen wird durch Bedeckung zumindest der aktiven Zentren der Zr-Pulveroberfläche durch ZrJ_3 erklärt, das relativ reaktionsträge ist und die Rekombination des am Glühdraht frei gewordenen Jods zu ZrJ_4 am Bodenkörper verhindert. Dadurch steigt der Jod-Partialdruck im Versuchsgefäß und das häufigere Auftreffen von Jod-Molekülen auf den Glühdraht bringt dort das durch Dissoziation hervorgerufene Wachstum zum Stehen. Oberhalb 500°C wird ZrJ_3 als feste Phase unstabil und durch die Disproportionierungsreaktionen des im Gasraum vorhandenen ZrJ_3 und ZrJ_2 steigt der ZrJ_4 -Partialdruck wieder an, womit praktisch der gleiche Zustand wie bei tiefen Temperaturen wiederhergestellt ist.

H. PAPROTH, W. RATHJE und I. N. STRANSKI, Berlin: Elektronenemission einer Silber-Oberfläche unter Einwirkung von Jod-Dampf.

Der unter dem Namen Chemoemission für flüssige Metalle schon lange bekannte Vorgang der Elektronenemission unter Einwirkung eines aktivierten Gases auf die Metalloberfläche wird hier an festen Silber-Oberflächen untersucht. Sämtliche Versuche geschehen bei $0,2$ Torr Jod-Dampfdruck. Es zeigt sich, daß bei der Bedämpfung der vorher durch Ausglühen gereinigten Oberfläche ein Emissionsimpuls und kein kontinuierlicher Strom auftritt. Aus diesem Verhalten und der frei werdenden Ladungsmenge wird geschlossen, daß die Reaktion des Jods mit den Silberatomen der Oberfläche zum Stillstand kommt, sobald ein bestimmter Wert der Oberflächenbedeckung erreicht ist. Als Reaktionsmechanismus wird die primäre Bildung von unpolarem $\text{Ag}-\text{J}$ angenommen, das nur nach einer gewissen Zeit τ durch Elektronenumordnung in den polaren Zustand Ag^+J^- übergeht. Eine überschlägige

Rechnung ergab, daß die Meßergebnisse etwa 0,07% der theoretisch zu erwartenden Emissionsmenge darstellen, einen Wert, der auch von *Denisoff* und *Richardson* für flüssige Metalle erhalten wurde. Magnetische Ablenkversuche zeigten, daß es sich bei den emittierten Ladungsträgern in der Hauptsache um Elektronen handelte. Auch Strom-Spannungsmessungen wiesen auf Elektronenemission hin, da die Kurven der *Langmuirschen* Beziehung für den Abbau einer Elektronenraumladungswolke recht gut entsprachen.

E. WICKE, Göttingen: *Primärprozesse beim Abbrand graphitischer Kohlenstoff/s⁶*.

Es wurden Abbrandversuche an Kohlenstoff mit einer Durchströmungsmethode durch enge Kohlekanächen durchgeführt. Im Gegensatz zu der statischen Glühfadenmethode von *L. Meyer* wird mit Luft von Atmosphärendruck gearbeitet. Zwischen 900–1100° C liegt die relative CO-Ausbeute ($p_{CO}/(p_{CO} + p_{CO_2})$) für kurze Verweilzeiten ($\tau \approx 10^{-4}$ sec) bei etwa 80%, um bei längeren Zeiten wegen Nachverbrennung des CO stark abzusinken. Bei ca. $\tau = 0,03$ sec tritt nochmals ein Maximum der CO-Ausbeute ein, da hier kein überschüssiger Sauerstoff mehr in die Nachverbrennungszone gelangt. Nach einem abermaligen Abfall steigt der CO-Gehalt bei sehr langen Verweilzeiten auf praktisch 100%, da dann die *Boudouard*-Reaktion den Anteil des CO_2 stark herabdrückt. Aus den Versuchen wird auf primäre CO-Bildung geschlossen, was auch mit den Messungen mit Hilfe von Inhibitormethoden gut übereinstimmt, bei denen durch Verhindern der Nachverbrennung des CO die Primärverteilung erhalten bleibt.

* Vgl. diese Ztschr. 63, 288 [1951].

Für den Reaktionsmechanismus wird angenommen: 500° bis 900° C gleichzeitige Bildung von CO und CO_2 , 1000° und höher: ausschließlich CO-Bildung. Der Angriff des Sauerstoffs tritt nur an den Randatomen ein, nicht aber senkrecht zu den Basisflächen. Der atomare Sauerstoff wird jeweils abwechselnd an C-Atome mit einfacher und doppelter Bindung angelagert, entsprechend der Struktur des Graphitgitters. Der Reaktionsverlauf ist so lange 1. Ordnung, als die gebildeten CO-Gruppen schneller fortgedampfen, als die Sauerstoff-Moleküle unter Dissoziation adsorbiert werden, bei Sättigung der Randzone mit CO dagegen kleiner als eins.

G. WOLFF, G. GROSS und I. N. STRANSKI, Berlin: *Neuere Untersuchungen über die Tribolumineszenz*.

Es ist eine große Anzahl Stoffe auf ihre Fähigkeit zur Tribolumineszenz hin untersucht worden. Es wird eine Liste von 106 anorganischen und organischen tribolumineszenten Stoffen gegeben. Bei den Versuchen lassen sich zwei Gruppen mit verschiedenen langer Leuchtzeit feststellen ($\ll 10^{-4}$ bzw. $\gg 2 \cdot 10^{-3}$ sec). Während für Stoffe mit kurzen Leuchtzeiten die Tribolumineszenz nur auf Umordnung in der Rißfläche zurückgeführt wird, scheinen bei den längeren Zeiten Entladungsvorgänge und Sekundärphosphoreszenz eine entscheidende Rolle zu spielen. Diese Annahme wird durch die Tatsache unterstützt, daß man beim Zerbrechen unter entladungshemmenden Flüssigkeiten ein Zurückgehen der Leuchtzeiten bis auf die Werte der ersten Gruppe beobachten konnte. Bei Glimmer konnte gezeigt werden, daß beim Trennen entlang der Spaltebenen kein Leuchten auftritt, bei einem Riß quer zur Schicht dagegen stets.

G. [VB 353]

Pflanzenschuttagung 1951 in Würzburg

Vom 23.–25. Oktober 1951 fand in Würzburg eine Pflanzenschutz-Tagung statt, zu der der Präsident der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Braunschweig, Prof. Dr. *Richter*, die Vertreter des amtlichen Pflanzenschutzdienstes und die Pflanzenschutznittel- u.-geräteherstellende Industrie eingeladen hatte. Unter den Vortragenden waren auch diesmal mehrere Vertreter aus dem benachbarten Ausland (Holland und Schweden) zugegen. Mit besonderer Freude wurde die starke Beteiligung der Kollegen aus der Ostzone vermerkt. Im Verlauf der Tagung fand eine Mitgliederversammlung der *Vereinigung deutscher Pflanzenärzte e.V.* statt.

I. Allgemeiner Pflanzenschutz

H. DREES, Bonn: *Pflanzenschutz und Staat*.

Die Organisation in den einzelnen Ländern sei sehr verschiedenartig und allgemein völlig unzureichend. So auch die finanzielle Leistung der Länder (Leistungen des Bundes für die Forschung pro Kopf der Bevölkerung DM 0,70; in USA DM 20.–). Der praktische Pflanzenschutz sei in Deutschland noch schlechter gestellt als der wissenschaftliche. Jedes Pflanzenschutzamt habe ein Gebiet von 1–2 Millionen ha zu betreuen. Auf eine Bezirksstelle kämen etwa 300–500000 ha. Der Bund ist im letzten Jahr Mitglied der europäischen Pflanzenschutzkonvention geworden und wird in Kürze auch Mitglied der Internationalen Pflanzenschutzkonvention sein. Damit ist eine große Verpflichtung eingegangen, und es wird gefragt, ob der Deutsche Pflanzenschutzdienst mit seinem derzeitigen heterogenen und schwachen amtlichen Pflanzenschutzdienst überhaupt dieser Aufgabe gewachsen ist.

I. R. P. HUS, Wageningen: *Die Organisation der Warnmeldungen in den Niederlanden*.

Man unterscheidet in Holland allgem. und regionale Warnmeldungen. Zu den ersten gehört die Schorfwarnung. Man hat festgestellt, daß die Perithezienentwicklung und -reifung von *Fusikladium dendr.* im ganzen Land gleichmäßig vorstatten geht. Bei tierischen Schädlingen ist eine zentrale Warnung nicht möglich. Hier werden die Gartenbauberater eingeschaltet, die jeder einen Beobachterkreis von 30–40 Mann haben. Diese geschulten Beobachter geben ihre Beobachtungen per Postkarte dem Gartenbauberater ihres Bezirks bekannt. Dieser wiederum unterrichtet die einzelnen interessierten Betriebe.

Der Referent hat den Eindruck gewonnen, daß es sich bei dem Wanddienst in Holland noch um einen großen, kostspieligen Verlust handelt.

W. KOTTE, Freiburg: *Pflanzenschutz und biologisches Gleichgewicht*.

Von Gegnern chemischer Pflanzenschutzmittel wird argumentiert, daß durch Kontaktinsektizide das biologische Gleichgewicht der Natur gestört und damit mehr Schaden als Nutzen angerichtet

würde. Vortr. behandelte die verschiedenen Einwände und zeigte, daß sie größtenteils unzutreffend sind.

Pflanzenschutzmaßnahmen sollen die Schädlinge bekämpfen, schädigen aber andererseits auch die Nützlinge mit. Ein Beispiel hierfür ist die in den letzten Jahren beobachtete starke Vermehrung der Roten Spinne. Neben den klimatischen Faktoren, wie Trockenheit und Wärme, dürfte vor allen Dingen die Winterspritzung den Befall begünstigen. Auch die Sommerspritzungen mit DDT sowie Pomarsol fördern den Rote-Spinnen-Befall. Deshalb steht aber der Pflanzenschutz keineswegs vor einer Krise.

MÜLLER, Hohenheim: *Über die Wirkung des Cyanamids im Kalkstickstoff auf die verschiedenen Mikroorganismengruppen, insbes. auf Schadpilze im Boden*.

Umsetzung des Kalkstickstoffes im Boden bildet Cyanamid, welches die Mikroflora des Bodens, bes. die Schimmelpilze, stark fördert. Von einer bestimmten Gabe ab werden aber die Pilze in Mitleidenschaft gezogen. Bei 1,5–3 kg und bis 6 kg Kalkstickstoff pro m² Erde werden die Pilze bzw. Bakterien in ihrem Wachstum mit steigender Kalkstickstoff-Gabe gehemmt. Vortr. ist der Ansicht, daß diese Versuche im Freiland auch zu Erfolgen führen könnten, wenn es sich um Erkrankungen an Kulturpflanzen handelt, die durch Bodenpilze bzw. Bakterien verursacht werden. Getestet wurde mit: *Aspergillus niger*, *Penicillium*, *Mucor spec.*, *Fusarium spec.* (Erreger der Gurkenwelke), *Rhizoctonia solani*, *Pythium debaryanum*, *Ophiobolus graminis* u. a.

M. CZECH, Höchst: *Neuere Untersuchungen über Rauchschäden an landwirtschaftlichen Kulturpflanzen durch Chlor-, Nitrose- und Schwefeldioxydase*.

Die Farbwerke Hoechst haben die durch den Krieg unterbrochenen Arbeiten über Rauchschäden wieder aufgenommen. Untersucht werden die Dosis toxicus und Dosis letalis von Chlor, Nitrose, und Schwefeldioxyd bei landwirtschaftlichen und gärtnerischen Nutzpflanzen. Unter Laborbedingungen wurden Dosierungen von 10^{-5} bis 10^{-3} mit einständiger Einwirkungsdauer angesetzt, also z. T. Gasdichten, wie sie im Freiland nicht zu beobachten und auch für Mensch und Tier unerträglich sind.

Bei Petkuser Winterroggen verursacht die Begasung trockener Pflanzen 1 Tag vor dem Aufblühen überraschend starke Reaktionen: $SO_2 - 10^{-4}$ verursachte einen grauen Schimmer auf Blättern und Halmen, sowie 18,3% Schmachtkorn. $NO_2 - 2 \times 10^{-5}$ und $Cl - 3 \times 10^{-5}$ riefen ein weißgraues Strichelmosaik auf den Blättern und Flecke auf den Halmen, aber noch keine Schädigungen der Ähren und der Kornausbildung hervor. Erst bei Erhöhung auf 10^{-4} wurde die Kornausbildung geschädigt, z. B. Cl-26,2% Schmachtkorn. Die Reaktion war bei SO_2 am stärksten, weniger bei Cl, am schwächsten bei NO_2 . Bei Zuckerrüben: 7 Tage vor dem Vereinzeln führte $SO_2 - 10^{-5}$ spontan zur Bleichung der Internostalfelder, welche am folgenden Tage jedoch wieder schwand;