

51. Hauptversammlung Deutsche Bunsengesellschaft für physikalische Chemie

22.—25. Mai 1952 in Lindau

Prof. Dr. K. Bonhoeffer, Göttingen, eröffnete in seiner Eigenschaft als Vorsitzender der Gesellschaft die Tagung und begrüßte die zahlreichen Teilnehmer — es waren etwa 650, mehr als je — aus dem In- und Ausland, insbes. die Kollegen aus der Ostzone. Er gab ferner die Stiftung eines „Max-Bodenstein-Preises“ bekannt, der alle drei Jahre an einen jüngeren Forscher gegeben werden soll, der einen Beitrag zur Erforschung des chemischen Reaktionsmechanismus geleistet hat. Geheimrat Dr. Zenneck übermittelte die Grüße der Bayerischen Akademie der Wissenschaften und der Münchner Gelehrten-Gesellschaft. Frau Prof. Dr. Cremer sprach im Auftrage der Hochschulen Zürich, Basel und Innsbruck und lud zur nächsten Hauptversammlung nach Innsbruck ein.

Freitag, 23. Mai 1952

R. G. W. NORRISH, Cambridge: *Photochemische Reaktionen mit Licht sehr hoher Intensität.*

Der Absorptionsspektroskopie kurzlebiger Radikale standen bisher entgegen: 1) Die Radikale konnten nicht in genügend hoher Konzentration erzeugt werden; 2) ihr Spektrum war nicht in einer im Vergleich zu ihrer mittleren Lebenszeit kurzen Exposition aufnehmbar. Beide Schwierigkeiten überwindet eine neue Methodik:

Elektrische Entladungen sehr hoher Energie — bis zu 10000 Watt — in mit inerten Gasen gefüllten Röhren erzeugen Lichtintensitäten, deren photochemische Ausbeute etwa 10^{21} Quanten pro Millisekunde entspricht. In einem dem Entladungsrohr parallelen Reaktionsgefäß befindliche Substanzen werden hierdurch weitgehend zersetzt. Es entstehen freie Atome und Radikale in Konzentrationen, die Drucke von mehreren cm Hg erreichen können, z. B. Cl, Br, J, ClO, HS, CH₂, CH₃CO, NH₂ und OH.

Eine zweite elektrische Entladung, deren Licht seitlich durch das Reaktionsgefäß in einen Spektrographen fällt, erlaubt es, das Absorptionsspektrum des Reaktionsgemischs 0,1 Millisekunden später in einer 30 Mikrosekunden währenden Exposition aufzunehmen.

Die Kombination beider Vorgänge, Setzen eines Ausgangszustandes durch Blitzlichtphotolyse und Kontrolle des anschließenden Reaktionsablaufes durch Blitzlichtspektroskopie, ist weitgehender Anwendung fähig. Radikale wurden erzeugt, ihr Spektrum aufgenommen und ausgewertet, z. B. zur Ermittlung der Dissoziationsenergie von ClO (vgl. Vortrag von Porter). Homogene Explosionen (H₂-O₂, CH₄-O₂ usw.) wurden ausgelöst und ihre Kinetik studiert. Atome wurden erzeugt und ihre Rekombination verfolgt. Es ergab sich eine Abhängigkeit photochemischer Reaktionen von der Lichtintensität, insofern als bei hohen Radikalkonzentrationen die Reaktion der Radikale miteinander vorherrscht und hierdurch bedingt der Reaktionsablauf ganz anders als bei niedrigen Intensitäten ist. Die Methode läßt sich auch zur Beobachtung adiabatischer Vorgänge mit Temperatursteigerungen von mehreren 1000° C anwenden.

J. EGGERT, Zürich: *Stand und Probleme der Farbenphotographie¹⁾.*

Die additive Synthese (durch Mischen der Farben Rot, Grün, Blau) — wegen der Lichtschwäche für Aufsichtsbilder ungeeignet — ist seit einem Jahr zu Bedeutung gelangt durch Übernahme des Columbia-Broadcasting-System-Verfahrens beim Farbfernsehen. Hierbei wird das Original hinter 3 Filtern Rot, Grün, Blau mit 405 Zeilen in einem bestimmten Filterturnus zur Erzielung maximaler Flimmerfreiheit abgetastet, die gesendeten Bilder auf der Empfangsröhre durch synchron wechselnde Filter betrachtet und im Auge in der Sekunde 144 Bilder vereinigt. Die Schärfeprobleme sind die gleichen wie beim normalen Fernsehen. Das Problem des Lichtbedarfs bei Großraumprojektoren wird gegenwärtig mit dem Eidophorverfahren erfolgreich bearbeitet.

Als subtraktiv arbeitende Verfahren wurden besprochen: Das Technicolor-Verfahren, die Kodak-Dye-Transfer-Methode und der Duxochromprozeß zur Herstellung farbiger Papierbilder. Hierzu gehört auch die Farbentwicklung nach R. Fischer. Bei dieser entsteht neben dem Silber- ein Farbbild aus dem Oxydationsprodukt des Entwicklers und einem gleichzeitig anwesenden Farbkuppler. Die auf der Farbentwicklung beruhenden Verfahren bedienen sich des 3-Schichten-Films, der zuunterst eine rot-, darüber eine grünempfindliche, dann eventuell ein Gelbfilter und zuoberst eine unsensibilisierte blauempfindliche Schicht besitzt.

¹⁾ S. a. diese Ztschr. 64, 259 [1952].

Die Unterbringung des Farbkupplers ist möglich:

- a) Im Entwickler (Kodachrom-, Ilfordcolor-, Fujicolor-Verfahren)
- b) In der Schicht
 - 1) als „diffusionsechte“ Verbindungen (Agfacolor, Ansecolor, Ferraniacolor, Gevacolor, Telcocalor);
 - 2) in feinverteilter, wasserunlöslichen Material gelöst (Eastmancolor, Ektachrom, Ektacolor, Kodacolor);
 - 3) unter Ersetzen der Gelatine an Polyvinylacetat gebunden (Dupontcolor).

Der Farbenphotographie anhaftenden Mängel sind:

- 1) Auftreten von Farbfehlern infolge ungleichen Verlaufs der Dichtekurven der Teilschichten (Farbstichigkeit). Zur Kontrolle Entwicklung einer besonderen Sensitometrie.
- 2) Fehlen von Papiersorten verschiedener Härtegrade mit Ausnahme des in 2 Gradationen hergestellten Agfacolorpapiers.
- 3) Mangelnde Austauschbarkeit der verschiedenen Negativ- und Positivfabrikate.
- 4) Mangelnde Lichtechtheit (ein vor der Lösung stehendes Problem).
- 5) Mangelnde Bildschärfe (Folge der Überlagerung der 3 Bildschichten).

Nach Untersuchungen des Vortr. ist das Auflösungsvermögen der Schichttiefe umgekehrt proportional.

Unerwünschte Absorptionen werden beseitigt durch Einbetten in Stoffe, deren Absorption der Fehlabsorption entspricht: Maskenverfahren (Farbmasken, Silbermasken).

Das Bedürfnis der Kinoindustrie nach einer Vielzahl von Theaterkopien bewirkt die Entwicklung von Verfahren, für getrennte Auszüge aus Schwarz-Weiß-Schicht ohne Fehler in den Farbstoffextinktionskurven.

Dupont S-T Tripac als Aufnahmematerial mit einem „Stripping“-Frontfilm, d. h. 2 übereinanderliegenden Schwarz-Weiß-Schichten, die während der Entwicklung in Einzelschichten aufgespalten und mit dem Rückfilm für die Herstellung der Kopie auf dem Dreischichten-Kopierfilm verwendet werden.

Kodak-Multilayer-Film, bei dem alle 3 Schwarz-Weiß-Schichten getrennt werden.

Die Farbkorrektur sowie die bisher durch Handretouche vorgenommenen Korrekturen werden neuerdings in USA durch Abtastmaschinen „Electronic Scanners“ vorgenommen, wobei die durch die Neugebauersehen Gleichungen gegebenen Korrekturen je Rasterpunkt durch elektronische Rechenmaschinen in 1 Millisekunde geliefert werden.

A. A. BENSON, Berkeley: *Mechanism of Biochemical Photosynthesis.*

Die biologische Photosynthese führt von CO₂ über eine Reihe von Zwischenverbindungen zu Kohlehydraten (CH₂O)_n. Der Weg des Kohlenstoffs wurde studiert, indem Suspensionen von Grünalgen (*Chlorella*, *Scenedesmus* u. a.) in Wasser bei Gegenwart von Luft und CO₂, das mit radioaktivem ¹⁴C markiert war, bestrahlt und die bei anschließender Extraktion in Lösung gehenden Stoffe analysiert wurden. Die Aktivität der durch Reduktion von ¹⁴CO₂ entstandenen Substanzen erlaubte, diese im 2-dimensionalen Papyrogramm mittels photographischer Platte und Geigerzähler von den zahlreichen anderen Pflanzenprodukten zu unterscheiden sowie qualitativ und quantitativ zu bestimmen.

Ein sehr frühes Produkt der Photosynthese ist Phosphoglycerinsäure. Die Aktivitäten von C₃ und C₄ der daneben gebildeten Hexose entsprachen der Aktivität des Carboxylkohlenstoffatoms der Glycerinsäure, die Aktivitäten von C₂ und C₅ der Hexose der Aktivität des α-C-Atoms der Glycerinsäure und die Aktivitäten von C₁ und C₆ der Hexose der Aktivität des β-C-Atoms der Säure. Hierin wird ein Beweis gesehen, daß die Hexose aus 2 Glycerinsäure-Molekeln durch Verbinden der Carboxyl-C-Atome entsteht.

Als Frühprodukte der Photosynthese wurden ferner in Sedum-Arten ein Zucker mit 5 C-Atomen, Ribulose, und ein Zucker mit 7 C-Atomen, Sedoheptulose, nachgewiesen. Da die vorherrschenden Carboxylierungsprozesse bei der Photosynthese Verbindungen mit 3 und 4 C-Atomen liefern, wird vermutet, daß die Sedoheptulose durch Kondensation einer Triose und einer Tetrose entsteht. Ribulose und Sedoheptulose sind miteinander, nicht aber mit der Glucose, stereochemisch verwandt. Vermutlich beteiligen sie sich nicht unmittelbar an der Synthese der Hexosen, sondern dienen als Quelle für die Bildung von Bruchstücken aus 2 C-Atomen indem der C₂-Zucker ein Fragment aus 2 C-Atomen verliert, wobei der C₅-Zucker entsteht, der möglicherweise unter abermaliger Abgabe von C₂ eine Triose bildet. Die Funktion der C₃-Verbindungen mag darin bestehen, durch Addition von CO₂ Phosphoglycerinsäure zu bilden, über die der Aufbau der Hexosen verläuft.

G. O. SCHENCK, Göttingen: *Reaktionen phototrop-isomerer Diradikale in Natur und Technik*^{1a)}.

Die Frage nach der Ausnutzung der vom Chlorophyll absorbierten Energie durch die Pflanze ergibt ein Prinzip, das auch im Laboratorium zu verwirklichen ist. Dabei wird das verdünnte Reaktionsgut in Anwesenheit von Chlorophyll (bzw. anderen fluoreszierenden Stoffen) und Sauerstoff bestrahlt. Es sind zu unterscheiden:

Der photochemische Primärakt: Er besteht in dem Übergang 1) des Sensibilisators Sens._{norm.} in ein phototrop-isomeres Diradikal Sens.^{Rad.}.

2) Der anschließende Dunkelvorgang: Er beginnt mit der Aufnahme von O₂ unter Bildung von Sens.^{Rad.} O₂.

Als Beispiele präparativ-organischer Synthesen wurden angeführt: Askaridol aus α -Terpinen entspr. dem von der Natur im *Chenopodium anthelminticum* angewendeten Prinzip, Peroxyde vom Ozonid-Typus aus Furan (hierbei wird O₂ an C₁ der Doppelbindung angelagert, worauf ein H-Atom von C₃ wandert bei gleichzeitiger Verlagerung der Doppelbindung zwischen C₂ und C₃), Endoperoxyde cyclischer Kohlenwasserstoffe (z. B. der Pyronene) sowie von Carbonsäure-Derivaten, Peroxyde offenkettiger Kohlenwasserstoffe, Cyclosulfate durch Addition von SO₂ an α -Chinone u. a. Das Zurückbleiben der Quantenausbeute hinter dem theoretisch möglichen Wert erklärt sich durch desaktivierende Prozesse: Inaktivierende Stöße von O₂, Strahlung und Löschvorgänge.

Bei der Photosynthese entsteht durch Reaktion von Sens.^{Rad.} O₂ mit den Hydroxyl-Ionen des Wassers Hydroxylradikal (hierdurch wird die *Hillsche* Reaktion verständlich) und durch Reaktion mit den H-Ionen des Wassers unter dem Einfluß von Cytochromen atomarer Wasserstoff, der für die Hydrierungsprozesse – wie sie in dem *Benson*schen Vortrag beschrieben wurden – benötigt wird. Vortr. wies darauf hin, daß durch diesen Mechanismus der Schlüssel zur Photolyse des Wassers bei der biologischen Photosynthese gegeben sein dürfte.

TH. FÖRSTER, Stuttgart: *Photochemische Primärprozesse bei mehratomigen Molekeln*.

Der Primärprozeß einer photochemischen Reaktion folgt aus einem Elektronenanregungszustand der Molekel und ist von Folgereaktionen eventuell wenig stabiler aber unangeregter Partikel abzutrennen. Eine durch Lichtabsorption angeregte Molekel A* hat als Möglichkeiten zur Verwendung der aufgenommenen Energie: 1) Die Fluoreszenz, 2) die strahlungslose Desaktivierung 3) den Übergang in einen metastabilen Zustand A** und 4) die photochemische Reaktion; A** wiederum: a) Die Phosphoreszenz, b) die strahlungslose Desaktivierung und c) die photochemische Reaktion. Der photochemische Primärakt kann demnach sowohl von A* als auch von A** aus ablaufen. Von den konkurrierenden Vorgängen 1–4 tritt derjenige ein, der am schnellsten verläuft. Vorgänge aus dem primären Anregungszustand löschen die Fluoreszenz, aus dem metastabilen Zustand hervorgegangene Prozesse eine bestehende Phosphoreszenz.

Der photochemische Primärakt kann in einer mono- oder bimolekularen Reaktion bestehen. Viele anorganische und organische Verbindungen zerfallen monomolekular während einer oder mehrerer Kernschwingungen ($\sim 10^{-14}$ sec) in freie Radikale, denn einfache C–O-Bindungen bedürfen zur Spaltung nur etwa 70–75 kcal/Mol, ~ 3400 Å. Aromatische Kerne bzw. konjugierte Systeme besitzen außer locker gebundenen π -Elektronen ein Gerüst starker σ -Bindungen und vereinigen daher leichte Anregbarkeit und hohe Stabilität. Das Ausbleiben des Radikalzerfalls erleichtert den Übergang der angeregten Molekel in einen metastabilen Zustand. Während der primäre Anregungszustand ein Singulett-Zustand ist, ist dieser als Triplett-Zustand mit einem Paar unabhängiger Elektronen aufzufassen und bedingt Biradikalcharakter. Die Langlebigkeit metastabiler Zustände begünstigt bimolekulare Reaktionen, die etwa 10^{-8} sec zur Reaktion der Partner bedürfen.

Beispiele für monomolekulare Reaktionen sind der Zerfall von Acetaldehyd in Methyl- und Formyl-Radikal sowie die nicht über einen Radikalzerfall ablaufenden cis-trans-Umlagerungen einiger ungesättigter und aromatischer Verbindungen.

Typisch bimolekulare Vorgänge sind die Dimerisierung von Anthracen, bei der wahrscheinlich eine angeregte mit einer nicht-angeregten Molekel zu dem instabilen Zwischenprodukt A*A reagiert, sowie die Anthracen-Oxydation, bei der sich ebenfalls zunächst A*A bildet, das dann mit O₂ zu AO₂ reagiert.

Eine Reaktion aus dem metastabilen Zustand heraus wurde bei der Dehydrierung des Tetraphenylchlorins mit 1,2-Naphthochinon gefolgt.

^{1a)} Vgl. auch diese Ztschr. 64, 12 [1952].

Bei den Photooxydationen bzw. -reduktionen wurden wegen der Besetzung der Bahnneigenfunktionen in verschiedenen Elektronenzuständen einer Molekel, die bei angeregtem Singulett- und Triplettzustand in dem höheren Anregungsniveau jeweils nur ein energiereiches Elektron enthalten und daher noch Platz für ein energiearmes Elektron haben, univalente Vorgänge angenommen.

Bei der sensibilisierten Photooxydation bzw. -reduktion besteht die Möglichkeit der Reaktion mit dem primären Anregungszustand des Sensibilisators S* oder mit dem metastabilen Zustand S** (Sens.^{rad.}; *Schenck*) oder mit energiereichen tautomeren Formen. Vortr. vermutet auch hier univalente Redoxprozesse der einen oder anderen Art.

G. SCHEIBE, München: *Photochemische Sensibilisierung*.

Nach einem Überblick über die Entwicklung der photographischen Sensibilisierung und die Mechanismen der photochemischen Sensibilisation gasförmiger Systeme wurden zwei Möglichkeiten der Sensibilisation unterschieden:

- 1) Die Abgabe der Energie eines angeregten Atoms bzw. einer Molekel an den Acceptor über eine gewisse räumliche Entfernung hinweg: „Sensibilisation 1. Art“. Sie ist ein Resonanzvorgang.
- 2) Die Energieübertragung zwischen Molekeln, die räumlich derart nahe sind, daß ihre Elektronenwolken sich überlappen: „Sensibilisation 2. Art“.

Sensibilisation 1. Art wird beobachtet, wenn Sensibilisator und Acceptor sehr nahe beieinanderliegende Energiezustände haben, aber eine Lichtabsorption vom Grundzustand des Acceptors aus nicht möglich ist. Der Energieabgabe an den Acceptor geht gewöhnlich ein Übergang des Sensibilisators in einen metastabilen Zustand voraus.

Bei der Sensibilisation 2. Art bilden Sensibilisator und Acceptor entweder bereits im Grundzustand eine Absorptions-Fluoreszenz-Einheit oder der angeregte Sensibilisator bildet mit dem Acceptor einen Komplex, der weiter reagieren kann. Die aufgenommene Energie wird bei Fluoreszenz abgestrahlt und bei Fluoreszenzlöschung anderweitig, gegebenenfalls zur photochemischen Reaktion, verwandt. Für den Mechanismus der Energieübertragung folgt aus Fluoreszenzlösch- und Phosphoreszenzversuchen auch hier, daß Zustände annähernd gleicher Energie bei Sensibilisator und Acceptor existieren müssen. Diese Zustände können bei beiden Partnern metastabil sein. Jedenfalls sind sie beim Acceptor nicht durch Lichtabsorption vom Grundzustand zu erreichen. Quantenmechanisch ist die Energieübertragung sowohl durch Resonanz als auch durch Elektronenaustausch möglich.

Die Wirksamkeit zweier verschiedener metastabiler Zustände des Sensibilisators ist nachgewiesen für die durch Hg* (³P₁ und ³P₀) sensibilisierte Fluoreszenz von Na (Überführung von ³P₁ in ³P₀ durch N₂-Zusatz). Bei Farbstofflösungen gelang neuerdings V. Zanker der Nachweis durch das Auffinden einer dem metastabilen Zustand entsprechenden schwachen Bandengruppe im langwelligen Gebiet während des Bestrahlsens bei gleichzeitiger Erniedrigung der Bande des Grundzustands.

Von den Befunden bei der Absorption, Fluoreszenz, Phosphoreszenz und Fluoreszenzlöschung in Farbstofflösungen ausgehend wurde die Sensibilisierung der photographischen Platte als Mechanismus 2. Art angesprochen. Silberbromid und adsorbierter Sensibilisator bilden bereits im Grundzustand eine Einheit. Das lichtabsorbierende Element wird nicht immer von der einzelnen Farbstoffmolekel, sondern in bestimmten Fällen von einem „reversiblen Polymerisat“ dieser Molekeln gebildet. Die Wirkung des Sensibilisators bei der Übertragung der Lichtenergie auf AgBr beruht vielleicht auf einer Erhöhung der in den langwelligen Gebieten sehr geringen Übergangswahrscheinlichkeit in den Störstellen. Der Vorgang ist nicht als direkte Elektronen-, sondern als Resonanzübertragung anzusehen. Der in monomolekularer Schicht adsorbierte Farbstoff ist der Energiefortleitung fähig. Bei der Hypersensibilisation durch Einbau von Substanzen mit Löschwirkung in den Farbstoff-Film wird die diesen Stellen zugeflossenen Energie auf AgBr abgeleitet, vermutlich durch eine weitere Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit.

Primärvorgang

K. HAUFFE, I. PFEIFFER und W. JAENICKE, Greifswald: *Fehlordnungerscheinungen und Platzwechselvorgänge in Silberbromid* (vorgetr. von I. Pfeiffer).

Es wurden die Platzwechselvorgänge in auf verschiedene Weise erzeugten AgBr-Schichten miteinander verglichen: Auf Ag elektrochemisch aufgetragene AgBr-Schichten sind stark poröserhaltig und vorwiegend Silberionenleiter. Thermisch aufgetragene Deckschichten haben einen kompakteren Bau, wie aus Bromierungsversuchen in wäßriger Brom-Lösung an bei 200° C vorbromierten

Ag-Flächen sowie Potential-, Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen bei 20° C hervorgeht, sind jedoch ebenfalls porenhaltig und fast ausschließliche Ag⁺-Ionenleiter. Unterschiedlich von den Deckschichten der zuvor genannten Herkunft verhalten sich AgBr-Einkristalle. Potentialmessungen lassen schließen, daß diese bei Zimmertemperatur praktisch reine Elektronenleiter sind. Zwischen den bei 20° C gewonnenen Leitfähigkeitswerten und jenen, die aus den Messungen von *Lehfeldt* durch Extrapolation erhalten werden, besteht Übereinstimmung. Die Diffusionskoeffizienten der Ag⁺-Ionen bei 20° C wurden sowohl für thermisch erzeugte AgBr-Schichten als auch für AgBr-Einkristalle berechnet.

H. AMSLER, Zürich: Über Photozellen mit Silberhalogeniden.

Um den beim Studium des photographischen Primärvorgangs schwer zu übersehenden Einfluß der Gelatine auszuschließen, wurden nach dem Vorbild der Sperrschichtzellen Photoelemente hergestellt, indem ein Silberblech einseitig elektrolytisch bromiert und dann mit einer durchsichtigen Ag-Haut bedampft wurde. Bei Bestrahlung der letzteren setzt der Photostrom ohne Anlegen einer äußeren Spannung ein. Die Ag-Haut bildet den positiven, das Ag-Blech den negativen Pol. Die Stromstärke erreicht – gegebenenfalls nach Umkehr der anfänglichen Stromrichtung – binnen einiger Sekunden den stationären Wert und ist innerhalb des untersuchten Bereichs von zwei Zehnerpotenzen der einfallenden Lichtmenge proportional. Lichtempfindlichkeit und Quantenausbeute hängen von den Herstellungsbedingungen ab. Höhere Stromdichte bei der Bromierung vergrößert sie. Der für bindemittelhaltige AgBr-Emulsionen charakteristische Knick der Empfindlichkeitskurve bei 490 mμ wurde beobachtet. Auf die Absorption der beim Aufdampfen erzeugten Silberkeime zurückgeführt, ließ er sich bei entsprechend abgewandelter Herstellung der Zellen vermeiden. Sensibilisieren durch Baden der Zelle in Farbstofflösungen ließ die von der photographischen Sensibilisation her bekannte Verschiebung der Empfindlichkeit gegenüber der Absorption der Farbstofflösung erkennen.

H. MARTIN, Kiel: Anregung chemischer Elementarprozesse durch Molekularstrahlen.

Es wurde eine Versuchsmethode beschrieben, die eine Reaktion unmittelbar nach dem Primärprozeß abbrechen gestattet, so daß dieser von Folgereaktionen losgelöst untersucht werden kann. Bei der Anordnung wird ein energiereicher Strahl aus einem heißen Molekularstrahlrohr in ein kaltes reaktionsfähiges Gas gesandt, wo die Reaktion bei geringem Druck praktisch nach dem ersten Schritt beendet ist. Die erzielten Umsätze liegen nur in der Größenordnung von einigen γ und erfordern daher von dem zu untersuchenden Vorgang, daß er einer geringen Aktivierungsenergie bedarf und außerdem analytisch leicht verfolgt werden kann.

Als kaltes Gas diente ClO₂ bei einem Druck von 0,5 · 10⁻³ mm, als Stoßgas Jod. Die in der Reaktion zu JCl nicht verbrauchte Menge wurde nach Ausfrieren analytisch erfaßt.

Die Untersuchungen zeigten mit wachsender Temperatur zunächst ein Ansteigen, aber bei noch höheren Temperaturen schließlich einen Abfall der Stoßausbeute. Das hieraus für diesen Bereich gefolgerte Versagen der *Arrhenius*schen Gleichung wurde als Resonanzphänomen, bei dem eine Reaktion nur in bestimmten Anregungszuständen möglich ist, bzw. als Folge heteroelektronischer Zustände gedeutet.

Ähnliche Versuche wurden mit COCl₂ ausgeführt.

Die Methode wird als entwicklungsfähig und zur Untersuchung von Einzelheiten mono- und bimolekularer Vorgänge geeignet angesehen.

W. LUCK, Tübingen: Optische Wirkungsdurchmesser und zwischenmolekulare Kräfte.

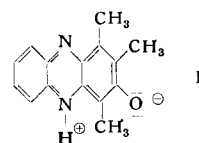
Die Beobachtung der Druckverbreiterung von Spektrallinien ist eines der Hilfsmittel zur Untersuchung der zwischenmolekularen Kräfte. Nach einem vom Vortr. entwickelten Verfahren können aus der Messung der Gesamtabsorption optische Wirkungsdurchmesser angegeben werden. Es wurde über Messungen in Mischungen von Jod-Dampf mit organischen Dämpfen und mit einigen ein- und zweiatomigen Gasen berichtet. Die verschiedene Wirksamkeit von Fremdgasen auf die Absorption des Jod-Dampfes kann verstanden werden durch die Diskussion der zwischenmolekularen Kräfte. Als Maß der *van der Waals*schen Kräfte wurde die Größe der *Sutherland*-Konstante der Gastheorie bei der kritischen Temperatur benutzt. Die organischen Lösungsmittel, die Jod violett lösen, wirken ähnlich wie die entsprechenden einfachen Gase. Die braunen Lösungsmittel zeigen schon in der Dampfphase Besonderheiten.

O. NEUNHOEFFER, Berlin: Die Fluoreszenz organischer Verbindungen bei der Anregung mit Röntgenstrahlen.

Es wurde eine Versuchsanordnung zur quantitativen Untersuchung der Fluoreszenz organischer Verbindungen bei Anregung mit Röntgenstrahlen beschrieben. Die bestrahlten Stoffe lagen als feste Reinstsubstanzen vor. Geprüft wurden u. a. 1,3,5-Triphenylpyrazolin sowie seine Monosubstitutionsderivate, die durch Einführung von Cl, Br bzw. J in die p-Stellung der Phenylringe entstehen. Die Untersuchungen ergaben eine Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Wellenlänge der auslösenden Röntgenstrahlung sowie von der Konstitution der untersuchten Verbindung. Die Ergebnisse bei Anregung mit Röntgenstrahlen wurden mit denen bei Anregung durch UV verglichen.

R. SUHRMANN und H. H. PERKAMPUS, Braunschweig: Untersuchungen zur Solvatochromie.

Bestimmte Farbstoffe, z. B. 1,2,4-Trimethyl-3-oxypheazin zeigen Solvatochromie, d. h. sie verändern ihre Farbe je nach dem verwendeten Lösungsmittel. Da die Blockierung des O-Atoms in



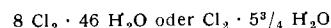
(I) durch Methylierung und die Blockierung der OH-Gruppe des Lösungsmittels (z. B. Essigsäure, Essigester) eine bei 19000 cm⁻¹ gelegene Absorptionsbande des gelösten Farbstoffs verschwinden läßt, wird angenommen, daß diese für die Solvatochromie von (I) charakteristische Bande durch Wasserstoff-Brückenbildung zwischen dem O-Atom von (I) und dem Lösungsmittel zustande kommt. Ebenso wie die Lichtabsorption ist die Fluoreszenz des Farbstoffs von der Art des Lösungsmittels abhängig. Um die obige Annahme, die Wasserstoff-Brückenbildung mit dem Lösungsmittel betreffend, zu prüfen, wurden Lichtabsorption und relative Fluoreszenz-Quantenausbeute sehr verdünnter Farbstofflösungen (10⁻⁴ molar) in Methanol untersucht, wenn der Assoziationszustand des Lösungsmittels durch Zugabe von CCl₄ (Entassoziierung) oder H₂O (Vernetzung der Methanol-Ketten durch H₂O-Molekeln) verändert wird. Entassoziierung des Methanols läßt die Extinktion der oben genannten Bande sowie die Fluoreszenzausbeute zunächst ansteigen und darauf stark abfallen. Für jede der beiden Erscheinungen ist eine optimale Zähligkeit der Methanol-Ketten erforderlich. Vernetzung der Methanol-Ketten läßt die Extinktion ansteigen, löscht jedoch die Fluoreszenz, da hierdurch die Lichtabsorption und die Umwandlung der absorbierten Lichtenergie in thermische Energie begünstigt wird.

Aufbau der Materie

M. v. STACKELBERG und H. R. MÜLLER, Bonn: Die Struktur der Gashydrate.

Die Gashydrate gehören zu den „Käfig-Verbindungen“: Im Kristallgitter sind Hohlräume vorhanden, in die Gas- oder Flüssigkeitsmolekeln ohne kristallographische Orientierung eingelagert werden. Wir fanden zwei Gittertypen:

Der erste, der bei den Hydraten kleinerer Molekeln (z. B. Cl₂, CH₃Cl, X, CO₂, N₂O usw.) vorkommt, enthält im kubischen Elementarbereich (mit einer Gitterkonstante von etwa 12 Å) 46 Wassermolekeln. Diese umschließen: 1) Zwei Hohlräume, die die Form eines Pentagondodekaeders haben, mit der Koordinationszahl 20 und einem freien Hohlraumdurchmesser von 5,2 Å. 2) Sechs Hohlräume in Form eines 14-Flächners aus 12 Fünfecken und 2 Sechsecken. Die Koordinationszahl ist 24 und der Durchmesser 5,9 Å. Die Idealzusammensetzung ist also, wenn alle Hohlräume besetzt sind:



Den zweiten Typ bilden Hydrate größerer Molekeln (z. B. C₂H₅Cl, CHCl₃, usw.). Der Elementarbereich ist kubisch mit einer Gitterkonstante von etwa 17,2 Å und enthält: 136 Wassermolekeln, 16 Hohlräume, in Form eines Pentagondodekaeders, der freie Durchmesser ist hier 4,8 Å, 8 Hohlräume, begrenzt von 12 Fünfecken und 4 Sechsecken mit der Koordinationszahl 28 und einem Durchmesser von 6,8 Å.

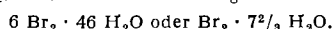
Die ideale Zusammensetzung ist also:

Bei einfachen Hydraten (nur die großen Hohlräume sind besetzt): 8 CHCl₃ · 136 H₂O oder CHCl₃ · 17 H₂O.

Bei „Doppelhydraten“ (die kleinen Hohlräume sind zusätzlich mit H₂S oder H₃Se besetzt): 8 CHCl₃ · 16 H₂S · 136 H₂O oder CHCl₃ · 2 H₂S · 17 H₂O.

Welcher Typ auftritt, hängt von der Größe der Hydratbildnermolekeln ab. Sind diese zu groß, um noch in die Hohlräume des ersten Gittertyps zu passen, bildet sich der zweite mit den größeren Hohlräumdurchmessern.

Molekeln, die zwar noch in die Hohlräume der Koordinationszahl 24 des ersten Typs hineinpassen, aber nicht mehr in die Hohlräume der Koordinationszahl 20 (z. B. Br_2 , CH_3Br , CH_3SH) bilden Hydrate mit der Idealzusammensetzung



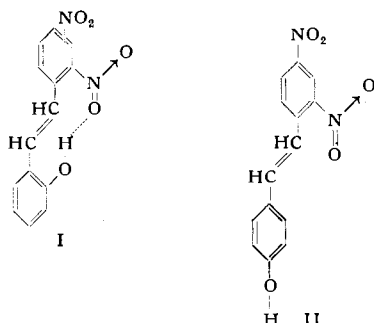
E. KORDES, Jena: *Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Feinbau von binären Phosphatgläsern.*

Von binären Gläsern aus P_2O_5 und verschiedenen basischen Oxyden wurden Dichte und Lichtbrechung bestimmt und hieraus ihr Molvolumen und ihre Molrefraktion berechnet. Von einigen Systemen wurde außerdem die Dispersion der Gläser gemessen. Alle diese physikalischen Eigenschaften liefern in Abhängigkeit voneinander oder vom molaren Gehalt an MeO charakteristische Kurven. Diese gestatten gewisse Aussagen über den Feinbau der Phosphatgläser.

Die experimentellen Untersuchungen wurden z.T. von H. Becker, Ruth Feterowsky und W. Vogel ausgeführt.

H. HOYER, Leverkusen: *Über die Existenz zehngliedriger innermolekularer Wasserstoffbrückenringe.*

Die bekannten starken innermolekularen Wasserstoffbrücken sind sechsgliedrig (Beispiel: o-Nitrophenol). Überlegungen über notwendige sterische Bedingungen und Bindungsverhältnisse ergaben, daß auch zehngliedrige Ringe mit konjugiertem Bindungssystem existieren könnten, wie z. B. im trans-o-Oxy-o'-nitrostilben. Nach der Pfeifferschen Stilben-Synthese wurde aus Salizylaldehyd und Trinitrotoluol unter Verlust einer Nitro-Gruppe die Verbindung I dargestellt und ihre chemischen, chromatographischen und ultrarotspektroskopischen Eigenschaften studiert. Sie



überwandert in Benzol an Silicagel leicht das 4-Oxy-2',4'-dinitrostilben (II). Ihr Hydroxyl ist schwer acetylierbar. In ihrem UR-Spektrum (CCl_4 -Lösung) fehlte die OH-Bande bei $\sim 2,7 \mu$, die offensichtlich wie beim o-Nitrophenol in das benachbarte CH-Gebiet verlagert ist.

Die Analogie zum chemischen, ultrarotspektroskopischen und Adsorptionsverhalten der bekannten Wasserstoffbrückensechsringe ist vollkommen und damit die Existenz einer neuartigen Wasserstoff-Brücke im 2-Oxy-2',4'-dinitrostilben erwiesen. Im UR-Spektrum des o-Oxystilbens wurde die scharfe unverschobene Bande der Hydroxyl-Valenzschwingung gefunden. Auch die Wechselwirkung der OH-Gruppe des p-Kresols mit der Doppelbindung des Styrols ist schwach. Es wird darum geschlossen, daß in I ein zehngliedriger Wasserstoff-Brückenring zwischen Hydroxyl- und Nitro-Gruppe existiert, wodurch sich die Aussicht eröffnet, in der Lage der OH-Banden ebener und unebener Isomere (cis- und trans-Formen) ein Kriterium für die Beteiligung der Resonanz beim Zustandekommen der inneren Wasserstoffbrückenbindung zu gewinnen.

F. CRAMER, Heidelberg: *Blaue Jod-Kettenmolekeln²⁾.*

Jod bildet in den Kanälen von Einschußverbindungen Kettenmolekeln aus, die eine starke Absorption bei etwa 6200 Å zeigen. Die Jod-Stärke gehört zu diesem Verbindungstyp. Der Abstand der Jodatome in der Kette beträgt 3,06 Å. Die ganze Kette bildet eine Resonanzeinheit mit relativ leicht beweglichen Elektronen. Dieses System von leicht beweglichen Elektronen kann als „Elektronengas“ im Sinne von H. Kuhn aufgefaßt werden. Unter dieser Annahme läßt sich die Lage des Absorptionsmaximums der Jod-Stärke in guter Übereinstimmung mit dem Experiment berechnen, wie eine zusammen mit W. Herbst ausgeführte Rechnung zeigt. Die Jod-Ketten bestehen aus 10–20 Jod-Atomen.

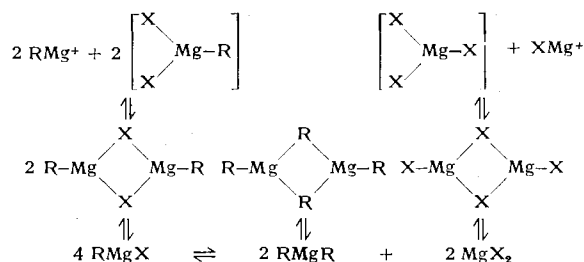
²⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 136 [1952].

Aussprache:

Clusius, Zürich: Die Einfachheit des vorgeschlagenen Modells scheint mit gewissen Vernachlässigungen verbunden zu sein. Welche Rolle spielen die Jodionen? Kann man das bei Jod sicher erhebliche periodische Potential vernachlässigen? Cramer: Die blaue Jodfarbe entsteht auch unter Bedingungen, unter denen Jodionen ausgeschlossen werden können. Herbst, Heidelberg: Das Modell ist nicht völlig identisch mit dem für Kohlenstoffketten vorgeschlagenen. Es ist zu erwarten, daß ein gleichgroßes Störungsglied sich hier weniger auswirkt. Lüttke, Freiburg: Bei der Dicke der Elektronenhüllen des Jods könnte man erwarten, daß die periodische Störung kleiner ausfällt als bei einer Kohlenstoffkette. Herbst, Heidelberg: Eine weitere Analogie zu den Carbocyaninen ist der ausgeprägte Dichroismus.

W. ZEIL, Karlsruhe: *Physikalische Eigenschaften und Konstitution der Grignardschen Verbindungen.*

Zur Deutung der in der Literatur beschriebenen anomalen physikalischen Eigenschaften der Grignardschen Verbindungen, wie Zunahme des Molekulargewichtes mit steigender Konzentration, Gang der molaren Leitfähigkeit mit der Konzentration und Temperatur, wird folgendes Gleichgewichtssystem für die Grignard-Verbindungen als Arbeitshypothese aufgestellt:



Dieses Gleichgewichtssystem gestattet, alle bekannten physikalischen Eigenschaften der Magnesium-organischen Verbindungen sowie auch der Magnesiumhalogenide in ätherischer Lösung zu deuten. Eigene Chemilumineszenzuntersuchungen an Phenylmagnesiumbromid können ebenfalls zwanglos durch dieses Gleichgewichtssystem erklärt werden.

Ultrarotabsorptionsmessungen an Phenylmagnesiumbromid und Äthylmagnesiumbromid in verschiedenen Lösungsmitteln (Äther, Tetrahydrofuran, Benzol, Cyclohexan) lieferten zwei Banden bei 780 und 910 cm^{-1} , die auch schon von Plum beobachtet wurden. Sie werden den Ringschwingungen des Magnesiumbromids zugeordnet. Berechnungen der Normalschwingungen des angenommenen Molekelmodells nach dem Valenzkraftsystem lieferten keinen Widerspruch zu dieser Annahme.

Die Bindungsverhältnisse der dimeren Molekel werden in Analogie zu den quantenmechanischen Untersuchungen von Syrkín und Dyatkina am Diboran diskutiert.

Aussprache:

Goubeau, Stuttgart: Die beobachteten Banden liegen für Magnesium-Brom-Schwingungen bei ziemlich hohen Wellenzahlen. Das Valenzkraftsystem liefert bei hochfrequenten Schwingungen Abweichungen bis zu 25 v. H. Der Einfluß des Solvatäthers muß berücksichtigt werden. Vortr.: Der Solvateinfluß wird durch weitere Messungen an anderen Äthern sowie vor allem an tertiären Aminen als Lösungsmittel untersucht werden. Ramanspektroskopische Untersuchungen sind geplant.

Samstag, 24. Mai 1952

F. POWENZ, Leverkusen: *Über den Einfluß des Lichts bei der Einwirkung von SO_2 und Cl_2 auf paraffinische Kohlenwasserstoffe.*

Die Bildung aliphatischer Sulfochloride aus Kohlenwasserstoffen, SO_2 und Cl_2 unter der Einwirkung von Licht dient zur Herstellung kapillaraktiver Sulfonate, wie sie als Textilhilfsmittel und in der Flotations- und Emulsionstechnik angewendet werden. Ausgangsmaterial der industriellen Synthese ist das Kogasin II des Fischer-Tropsch-Verfahrens, ein Kohlenwasserstoff mit etwa 15 C-Atomen. Die Reaktion wird durch die üblichen Chlorierungskatalysatoren nicht beeinflusst. Höhere Temperatur beschleunigt die Reaktion unwesentlich, hat sogar gewisse Nachteile.

Der Vorgang wird durch Licht von 3000 bis 5000 Å ausgelöst, entsprechend der zur Spaltung von Cl_2 in die Atome benötigten Energie. Die Quantenausbeute ist etwa 2000, das sichtbare Zeichen einer Kettenreaktion. Der zweite Reaktionsschritt führt nach Geib zu Alkylradikalen. Diese lagern SO_2 und dann Cl_2 an, um Cl- abspaltend schließlich RSO_2Cl zu liefern. Rechnerisch wird eine mit den tatsächlichen Verhältnissen übereinstimmende Quantenausbeute erhalten. Der aufgestellte Reaktionsmechanismus gilt jedoch nicht als absolut gesichert.

In Gasphase findet praktisch nur eine Chlorierung statt.

Cyclische Verbindungen, z. B. Cyclohexan, liefern nur zögernd und unter Eintritt von Chlor Sulfochloride. Langkettige Verbindungen ähneln den Paraffinen.

Die SO_2Cl -Gruppe ist in den Sulfochloriden statistisch über die ganze Kette verteilt.

O. STASIOW, Berlin-Adlershof: *Transport und photochemischer Reaktionsmechanismus in Silberhalogenid-Kristallen mit Zusätzen.*

Der photochemische Reaktionsmechanismus in Silberhalogenid-Kristallen mit Silbersulfid-Zusatz wird, als für die Vorgänge in den Körnern der photographischen Schicht bei der Entstehung des latenten Bildes beispielhaft, auf Grund optischer Messungen diskutiert.

Danach sind in den Mischkristallen an Fehlstellen auf Zwischengitterplätze gegangene Silberionen Ag_\square° , auf Anionenplätzen eingebaute Sulfidionen S_\square^{2-} , Halogenionenleerstellen Hal_\square° und Silberionenleerstellen Ag_\square° vorhanden. Aus diesen entstehen durch Zusammentreten der Fehlstellen entgegengesetzten Ladungsvorzeichens die Assoziate $\text{Ag}_\square^\circ\text{S}_\square^{2-}$ und $\text{S}_\square^{2-}\text{Hal}_\square^\circ$, von welchen letzterem wegen eines zusätzlichen homöopolaren Bindungsanteils die kurzwelligere Bande zukommt. Bei der Lichtabsorption geht $\text{Ag}_\square^\circ\text{S}_\square^{2-}$ unter Abgabe eines Elektrons in $\text{Ag}_\square^\circ\text{S}_\square^\cdot$ über; das Elektron reagiert mit $\text{S}_\square^{2-}\text{Hal}_\square^\circ$ zu $\text{S}_\square^\cdot\text{Hal}_\square^\circ$ (1); diese Verbindung lagert aus der Dissoziation von $\text{Ag}_\square^\circ\text{S}_\square^{2-}$ stammende Zwischengittersilberionen zu $\text{Ag}_\square^\circ[\text{S}_\square^\cdot\text{Hal}_\square^\circ]$ (2) an; hieraus bilden sich bei Hinzukommen von Elektronen und Silberionen eventuell höhere Komplexe, z. B. $[\text{Ag}_\square^\circ]_2[\text{S}_\square^\cdot\text{Hal}_\square^\circ]$ (3). Für die Existenz der Verbindungen 1, 2 und 3 sprechen in tieftemperierten Kristallen nach Bestrahlung vermessene Banden bei 660, 540 bzw. 720 m μ . Das Verhalten dieser Banden beim Erwärmen der Kristalle spricht dafür, daß es sich um Vorstadien der Keime des latenten Bildes handelt. Lagerung der tiefgekühlten Kristalle im Dunkeln führt zum Verschwinden der langwelligen Bande; dafür bildet sich bzw. verstärkt sich die kurzwellige Bande bei 540 m μ , den Übergang der höheren Komplexe in die stabilere Verbindung $\text{Ag}_\square^\circ[\text{S}_\square^\cdot\text{Hal}_\square^\circ]$ anzeigend.

In von hoher rasch auf Zimmertemperatur abgeschreckten Kristallen entsteht noch eine Bande bei 480 m μ , die den isolierten Farbzentren Hal_\square° zugeschrieben wird. In bei 70° C getemperten Kristallen wird diese Bande wegen der Assoziation der Störstellen bei dieser Temperatur kaum beobachtet.

Intermittierende Belichtung bei tiefer Temperatur führt wegen der Unterbindung der Ionenvorgänge bei erhaltenen Elektronenprozessen zur Anreicherung von $\text{S}_\square^\cdot\text{Hal}_\square^\circ$ und Hal_\square° .

Besondere Verhältnisse liegen bei mechanisch verformten Kristallen vor. Auch hier bestehen nach Bestrahlung tieftemperierter Kristalle zwei getrennte Banden bei 520 und 640 m μ ; wird der Kristall durch Einstrahlung der Wellenlänge 520 m μ erneut belichtet, so wachsen beide Banden – im Gegensatz zu den getemperten Kristallen – weiter an; bei Lagerung erfolgt kein Abbau der langwelligen Bande. Dieses Verhalten wird damit erklärt, daß in mechanisch verformten Kristallen die Elektronen sich an inneren Oberflächen anlagern, hier Silberionen anziehen und so kolloidales Silber erzeugen. Bei getemperten Kristallen wird ein Zusammentreten der im Bereich tiefer Temperaturen erzeugten Komplexe bzw. isolierten F-Zentren zu kolloidalem Silber erst nach Erwärmen auf höhere Temperaturen möglich.

H. PICK, Göttingen: *Der photochemische Elementarprozeß in Ionenkristallen.*

Für das Zustandekommen einer photochemischen Reaktion in Kristallen ist außer einer Absorption das Eingehen einer neuen Bindung durch die vom Licht erzeugten Elektronen und Defektelektronen mit Störstellen, insbes. Gitterfehlern, erforderlich. Es bestehen charakteristische Einflüsse der Gitterstruktur auf den photochemischen Prozeß: Heteropolare Kristalle (Typ: Alkalihalogenide) absorbieren im kurzwelligen Gebiet und haben am langwelligen Ende des Absorptionsbereichs eine steile Absorptionskante, entspr. einer Halbwertsbreite von etwa 0,2 eV. Kristalle mit einem homöopolaren Bindungsanteil (ZnS, ZnO, AgCl und AgBr) absorbieren im langwelligen Bereich und haben einen ungleich langsameren Absorptionsabfall nach langen Wellen, einer Halbwertsbreite von 2,5 bis 3 eV entsprechend. Das erklärt sich daraus, daß die einen homöopolaren Bindungsanteil besitzenden Kristalle infolge der geringeren Reichweite der Coulomb-Kräfte mehr zu Gitterstörungen neigen als ausgesprochene heteropolare Kristalle. Für die Rekombination ist bestimmend, daß die Beweglichkeit von Elektronen und Defektelektronen bei den Silberhalogeniden sehr viel größer als bei den rein heteropolaren Kristallen ist.

Im einzelnen wurden die photochemischen Vorgänge bei MgO, NH_4Cl und insbes. bei KBr unter Berücksichtigung ihrer Temperaturabhängigkeit betrachtet. Bei NH_4Cl wird eine Hauptbande dem NH_4 -Komplex und eine kurzwellige Nebenbande Cl-Atomen zugeordnet. KBr zeigt bei Bestrahlen die F-Bande – F-Zentren entsprechend – sowie unter geeigneten Umständen V-Banden, die V-Zentren zukommen. Die F-Zentren werden als auf Anionenleerstellen eingefangene Elektronen und die V-Zentren als Halogenatome bzw. Defektelektronen gedeutet. Die Photochemie von KBr ist in charakteristischer Weise temperaturabhängig. Bei sehr tiefen Temperaturen entsteht die erst seit kurzem bekannte α -Bande, die als definierte Absorptionsbande einer definierten Gitterstörung, nämlich als verschobene, erste ultraviolette Eigenabsorption in der unmittelbaren Nachbarschaft einer Anionenlücke, gedeutet wird.

Als Beispiel einer sensibilisierten photochemischen Reaktion wurde das Verhalten von KBr-Kristallen mit Zusatz von KH betrachtet. Einstrahlen in die KH-Bande führt zum Abbau dieser und dem Aufbau der F-Bande. Der zu Grunde liegende Mechanismus zeigt die Bedeutung des Sensibilisators als Lieferant von Elektronen bzw. Defektelektronen.

Photographie

J. RZYMKOWSKI, Beuel/Bonn: *Über das Potential-Diagramm photographisch wichtiger Systeme.*

Die Potentialkurven photographisch wichtiger Systeme wurden in einem Diagramm zusammengestellt und die entspr. photographischen Prozesse betrachtet. Es erwies sich als möglich, aus der Lage der Potentialkurven die Vorgänge beim Entwickeln, Desensibilisieren, Abschwächen und Tönen photographischer Schichten weitgehend zu erklären. Das konnte auch dort noch geschehen, wo eine Erklärung des photographischen Effekts von vornherein nicht gegeben war, z. B. bei der Abschwächung von Silber-Bildern durch Farbstoffe in sauren Lösungen. Mittels der Potentialdiagramme wurden auch neue Entwickler gefunden, beispielsweise die Anthrahydrochinone, die Phenanthrenhydrochinone sowie das Titan(III)-oxalat. Jedoch ist die Größe des Potentials zur Beurteilung der Verwendungsfähigkeit eines Stoffs als Entwickler allein nicht ausreichend. Wie am Eisen(II)-pyrophosphat dargelegt wurde, muß eine Verbindung, um als Entwickler zu wirken, auf irgendeine Weise an den Keimen des latenten Bildes adsorbiert sein.

H. CHATEAU und J. POURADIER, Vincennes: *Die Fällung von Silberhalogenid-Gemischen.*

Die potentiometrische Bestimmung zweier Alkalihalogenide A und B, von denen A mit AgNO_3 das schwerer lösliche Silbersalz liefert, sollte unterhalb der Konzentration, welche den Bereich der alleinigen Fällung von A bezeichnet, für die Abhängigkeit der gemessenen EMK von der verbrauchten Menge AgNO_3 bei A + B die gleiche Kurve liefern wie bei A allein. Die Kurve für A + B bleibt jedoch hinter der für A zurück.

Chemische Methoden zeigten, daß mit A auch B gefällt wird und eine der gefällten Menge B äquivalente Menge A in Lösung bleibt. Die Abweichungen nehmen zu, wenn das Verhältnis B/A vergrößert wird, und bleiben selbst dann erhalten, wenn der abfiltrierte Niederschlag mit einer Lösung, die nur A enthält, zusammengebracht wird.

Das Röntgendiagramm der Fällung von A + B läßt eine Verschiebung der Beugungsstreifen von A erkennen. Die Verschiebung wird mit einer Änderung der Netzebenenstände gedeutet. Das veranlaßt frühere Vorstellungen, nach denen das leichter lösliche Silbersalz an dem schwerer löslichen Salz adsorbiert ist, aufzugeben und eine Mischkristallbildung in dem gemeinsamen Niederschlag anzunehmen. Untersucht wurden die Systeme $\text{J}^- + \text{Br}^-$, $\text{Br}^- + \text{Cl}^-$ und $\text{J}^- + \text{Cl}^-$.

J. POURADIER und A. M. VENET, Vincennes: *Untersuchungen über die Aldehyde in photographischen Gelatinen.*

Nach Steigmann sind in der Gelatine Aldehyde oder stark reduzierende Derivate von diesen vorhanden. Ihr Nachweis geschieht durch 2-Thiobarbitursäure, welche mit Aldehyden eine mehr oder minder intensive Braun-Gelb-Färbung ergibt.

Die Steigmannsche Methode wurde von Vortr. zur Untersuchung von Gelatinen der verschiedensten Herkunft (Knochen- oder Hautgelatine; vom Kalb, Schwein, Kaninchen oder Ziege) benutzt. Aufnahme der Absorptionsspektren des jeweils gebildeten Farbstoffes lieferte stets zwei Absorptionsbanden von in ihrem Verhältnis zueinander wechselnder Intensität, aber stets gleichbleibender Lage bei 450 und 530 m μ . Daraus wird geschlossen, daß es sich stets um dieselben Aldehyde handelt.

Ein Vergleich der Absorptionsbanden mit den Banden bekannter Aldehyde führte zu keiner Identifizierung der Gelatinealdehyde. Aber auch in der Gelatine enthaltene Stoffe nicht aldehydischer Natur lieferten nicht die gefundene Absorptionsbande.

Nach *Steigmann* entstehen die Aldehyde der Gelatine durch Umwandlung der im Kollagen enthaltenen Zucker. In geeigneter Weise vorbehandelte Zucker – insbes. Glucose und Invertzucker – lieferten die bei der Gelatine gefundenen Aldehyd-Banden, was für die *Steigmannschen* Vorstellungen spricht, jedoch für die Gleichartigkeit der den verschiedenen Banden zugrunde liegenden Stoffe nicht beweisend ist.

E. BRAUER und H. STAUDE, Leipzig: Adsorption von Entwicklersubstanzen in Silberbromid (vorgetr. von H. Staude).

Um den Einfluß der Adsorption auf die Entwicklung zu studieren, wurde die Adsorption von Chinon und Hydrochinon sowohl an belichtetem als auch an unbelichtetem AgBr gemessen. Hierzu diente eine Versuchsanordnung, die es gestattete, unter völligem Luftabschluß in Stickstoff-Atmosphäre zu arbeiten. Das AgBr wurde in der Apparatur bei Siedehitze gefällt. Untersucht wurde bei stets gleicher Menge AgBr in Abhängigkeit von der Konzentration der Chinon- bzw. der Hydrochinon-Lösungen, vom pH und von der Belichtungsdauer.

Die Messungen ergaben bei unbelichtetem AgBr für beide Substanzen in saurem Gebiet adsorbierte Mengen, deren Größe innerhalb der Fehlergrenzen der angewandten analytischen Methode lag. Bei stark belichtetem AgBr wurde für Chinon im Gegensatz zu Hydrochinon bereits im sauren Gebiet eine merkliche Adsorption gefunden. Im alkalischen Gebiet zeigte jedoch die Adsorption von Hydrochinon durch stark belichtetes AgBr einen merklichen Anstieg.

Dieser Befund wird damit gedeutet, daß in stark belichtetem AgBr freie Bromatome in verhältnismäßig großer Menge vorliegen und Hydrochinon zu Chinon oxydieren, das seinerseits als Adsorptionsvermittler wirkt.

GERHARD SCHMID und A. JETTER, Stuttgart: Herstellung von Keimflüssigkeiten mit Ultraschall (vorgetr. von G. Schmid).

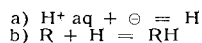
An der Fällung von Bariumsulfat in Lösungen, bei denen die normale Keimbildung durch Salzsäure-Zusatz weitgehend zurückgedrängt war, wurde der Einfluß von Ultraschall auf die Keimbildung untersucht. Dabei ergab sich, daß viele Substanzen, von Ultraschall im Wasser sehr fein dispergiert, Keimflüssigkeiten von großer Stabilität und Wirkung liefern. Bei der Beschallung vor Ausführung der Fällung in einem Glasgefäß entstehen aus der Gefäßwand Glaskeime. Aber auch Kupfer- und andere Keime wurden gefunden. Graphit liefert keine Keime. Durch Quecksilber findet eine Keimvergiftung statt. Die Keimflüssigkeiten erwiesen sich als tagelang unverändert haltbar, wurden durch Kochen nicht zerstört und waren je nach der Art des keimbildenden Stoffes verschieden wirksam.

Die Keimflüssigkeiten erlaubten, bei ihrem Zusatz zu den Fällungsreagenzien die Größe der zu fällenden Teilchen weitgehend zu beeinflussen. Diese nimmt innerhalb gewisser Grenzen mit der Konzentration der Keimflüssigkeit in kontrollierbarer Weise zu. Es wurde eine große Gleichmäßigkeit der unter Zusatz von Keimflüssigkeit vorgenommenen Fällungen beobachtet.

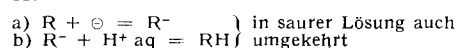
Elektrochemie

M. v. STACKELBERG, Bonn: Erfolgt die kathodische Reduktion organischer Stoffe in wäßriger Lösung durch atomaren Wasserstoff oder durch Elektronen.

Für die Reduktion an einer Palladium-Kathode läßt sich der Nachweis führen, daß die Reduktion organischer Stoffe (R) nicht über primär abgeschiedenen atomaren Wasserstoff, also nicht nach Schema I:



verläuft, sondern das R primär Elektronen anlagert, also nach Schema II:



Selbst bei der „katalytischen Hydrierung“ mit Palladiumwasserstoff in wäßriger Lösung reagiert R nicht mit H-Atomen, sondern entzieht dem Palladiumwasserstoff zunächst Elektronen:

Eine elektrolytisch mit Wasserstoff beladene Pd-Folie, die (z. B. in 0,1 n-H₂SO₄) eine Gasentwicklung zeigt und ein Potential von etwa -0,1 Volt (gegen n-Wasserstoff-Elektrode) besitzt, positiviert ihr Potential bis + 0,5 V, wenn z. B. Chinon in die Lösung gebracht und durch gutes Rühren an die Folienoberfläche herangebracht wird. Wäre die Positivierung um 0,6 V durch Entzug

von H-Atomen aus der Pd-Oberfläche bedingt, so müßte die H-Atom-Aktivität in der Pd-Oberfläche um 10 Zehnerpotenzen gesenkt worden sein. Man beobachtet jedoch, daß die H₂-Entwicklung der Pd-Folie nicht aufhört. Daher kann die Positivierung des Potentials nur durch Elektronenentzug bedingt sein. Den austretenden Elektronen folgen Protonen. Deren Austritt ist gehemmt und bestimmt die Geschwindigkeit der Reduktion des reduzierbaren Stoffes.

Durch eine Versuchsanordnung, bei der eine Palladiummembran-Kathode ein Glasgefäß in zwei Hälften trennt, wobei in der einen Gefäßhälfte („Elektrolytenseite“) eine Anode untergebracht ist, kann gezeigt werden, daß eine Reduktion von R auf der Elektrolytenseite eintritt. Auf der anderen Seite der Membran („Diffusionsseite“) verläuft die Reduktion durch hindurchdiffundierenden atomaren Wasserstoff nur in dem weit geringeren Maße der „katalytischen Hydrierung“. Auch die kathodische Reduktion (an Pd) geschieht nach Schema II.

Für andere Kathodenmetalle ist diese Beweisführung nicht möglich. Doch sprechen andere Umstände dafür, daß auch die Reduktion schwer reduzierbarer Stoffe an „Überspannungskathoden“ (z. B. Hg) auf primärer Elektronenanlagerung beruht. Ist die Reduktion mehrwertig (meist zweiwertig), so wechseln sich Elektronen- und Protonenanlagerung ab. Als Zwischenprodukt entsteht also ein „Semichinon“.

K. CRUSE und W. RAEHS, Aachen: Zur Theorie der Glaselektrode in nichtwässrigen Medien (vorgetr. von K. Cruse).

Säure- und Basen-Titrationen an der metallisierten Jenaer Glaselektrode in extrem wasserfreiem Methanol und Aceton ergaben, daß auch bei Abwesenheit von Wasser die Wasserstoffelektrodenfunktion der Glaselektrode erhalten bleibt. Vergleichsmessungen mit der Platin-Wasserstoffelektrode weisen darauf hin, daß die Glaselektrode auch reversibel arbeitet, sofern die langdauernde Einstellung eines Gleichgewichtspotentials abgewartet wird.

Werden Säuren und Basen titriert, die unter Wasserbildung sich neutralisieren, oder wird in mehr oder weniger wasserhaltigem Medium titriert, so steigen mit dem Wassergehalt die Einstellungsgeschwindigkeit des Potentials und die freie Energie der Reaktion an, letztere in der Art, daß Titrationskurven in Methanol mit 6 % Wasser (in Aceton mit 1,5 %) mit den in reinem Wasser beobachteten Titrationskurven identisch sind.

Aus dem experimentellen Befund ergibt sich, daß bei Messungen in wasserfreien Medien eine Wässerung von Glaselektroden zu falschen Potentialen führt, daß vielmehr stets eine Formierung der Glaselektrode in dem anzuwendenden Lösungsmittel erfolgen muß. Die Dauer dieser Formierung, d. h. der Quellung der Kieselsäure-Schicht, beträgt in Methanol etwa 14 Tage, dann erst spricht die Elektrode reproduzierbar an. Die Formierungsdauer ist der Benetzungswärme der Medien an Silicagel umgekehrt proportional.

Unterstellt man, daß auch in organischen Medien die Wasserstoff-Funktion einer Glaselektrode durch einen permutit-artigen Austausch von Natrium- gegen Wasserstoff-Ionen eingeleitet wird, der dann eine Quellung der freigelegten Kieselsäure durch das Lösungsmittel folgt, und daß diese wachsende „Gel“-schicht den Ionenaustausch begrenzt, so kann die Glaselektrode auch als Wasserstoffelektrode 1. Art aufgefaßt werden, indem im Sinne von *Nernst* die Lösungstension der Wasserstoff-Ionen der Gelschicht sich mit der Wasserstoffionen-Konzentration der Lösung ins Gleichgewicht setzt. Das Altern der Glaselektroden ist auf eine Inaktivierung durch Bildung von Polykieselsäuren zurückzuführen.

U. F. FRANCK und K. WEIL, Göttingen: Die Korrosion des passiven Eisens in Schwefelsäure.

Die Korrosion des passiven Eisens in verdünnter Schwefelsäure wurde in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential gemessen. Sie ist zwischen Passivierungspotential und Beginn der Sauerstoff-Abscheidung (580 und 1660 mV) potentialunabhängig. In diesem Gebiet wird die Korrosion durch eine gleichmäßige Auflösung des Passivoxides in der Säure bewirkt. Der stationäre Zustand ist dadurch festgelegt, daß die Nachbildungsgeschwindigkeit der Korrosion entsprechen muß. Es wird gezeigt, daß die Schichtdicke des Passivoxides vom Potential abhängt; diese Abhängigkeit wird durch Experimente bewiesen. Da die Schichtdicke sich wegen der geringen Korrosion nur langsam ändern kann, kann durch ihre Potentialabhängigkeit die Stabilität des stationären Zustandes erklärt werden. Das Ansteigen der Korrosion oberhalb 1660 mV wird auf die Wirkung des abgeschiedenen Sauerstoffs zurückgeführt.

H. STREHLOW, Göttingen: *Über den Vergleich der Spannungsreihen in verschiedenen Solventien.*

Bei Spannungsreihen in nicht wäßrigen Medien tritt die Frage auf, ob für jedes Lösungsmittel ein eigener, willkürlicher Nullpunkt notwendig ist, oder ob der Nullpunkt für ein Solvens (Wasser) diejenigen für andere Lösungsmittel angibt.

Da das Rubidium-Ion wegen seiner Größe und geringen Polarisierbarkeit eine vom Solvens nur wenig abhängige freie Solvationsenergie haben dürfte, hat Pleskow³⁾ vorgeschlagen, die Normalpotentiale dieses Elements in allen Solventien gleichzusetzen. Die hiermit gegebene Zuordnung der Spannungsreihen kann natürlich nur eine erste Näherung sein. Um einen genaueren Vergleich zu erhalten, wird nach Latimer⁴⁾ u. a. die freie Solvationsenergie der Alkali- und Halogenionen in Wasser und in drei nichtwäßrigen Lösungsmitteln berechnet. (CH_3OH , CH_3CN und HCOOH). Die hierzu benötigten freien Solvationsenergien der Alkalihalogenide in diesen drei Lösungsmitteln wurden aus den entsprechenden für Wasser und den gemessenen Löslichkeiten der Alkalihalogenide in den angegebenen Solventien errechnet. Aus der Differenz der freien Solvationsenergien des Rubidium-Ions in den verschiedenen Medien ergibt sich dann die zweite Näherung für den Vergleich der Spannungsreihen.

Da die Rechnung, die aus Meßdaten nicht prüfbare Zerlegung von thermodynamischen Größen für Salze in die Ioneneinzelwerte enthält, wurde mit Hilfe von Indikatoren in den angegebenen Solventien die Acidität starker Säuren verglichen. (Hammelsche Säurefunktion). Hierdurch konnten die Verschiebungen der Wasserstoffnormalpotentiale errechnet werden. Damit war der Vergleich der Spannungsreihen mit einer unabhängigen Methode ausgeführt. Beide Methoden ergeben eine vernünftige Übereinstimmung und stützen sich so gegenseitig.

H. FALKENHAGEN, Rostock: *Zur Theorie der Leitfähigkeit konzentrierter starker Elektrolyte.*

Im Anschluß an eine Veröffentlichung von Eigen und Wicke über die Aktivitätskoeffizienten starker Elektrolyte⁵⁾ gelingt es auch, die Leitfähigkeit im Gebiete konzentrierter Lösungen quantitativ zu deuten, wenn man die von Eigen und Wicke eingeführte neue Verteilungsfunktion der Ionen benutzt. Dabei ist der Radiusseffekt mitberücksichtigt. Auch die Dispersion der Leitfähigkeit ergibt sich ohne weiteres. Es wird versucht, den Einfluß auf die Viskosität näher zu untersuchen.

M. EIGEN, Göttingen: *Zur Theorie der Wärmeleitfähigkeit wäßriger Elektrolytlösungen.*

Die Wärmeleitfähigkeit wäßriger Elektrolytlösungen zeigt durchweg einen linearen Abfall mit steigender Konzentration (im Gegensatz zur Schallgeschwindigkeit). Dieser zunächst überraschende Befund wird verständlich, wenn man die Verhältnisse der Wärmeleitung in reinem Wasser (insbes. hinsichtlich des Einflusses der Assoziation) sinngemäß auf die Elektrolytlösungen überträgt.

Im reinen Wasser wird neben der normalen Wärmeleitung (Austausch der Translations- und Rotationsenergie der H_2O -Molekeln, Parallele zur Schallfortpflanzung) ein zusätzlicher Transport von Dissoziationsenergie der Molekelaggregate angenommen, der sich in Analogie zu den Nernstschen Vorstellungen über die Wärmeleitfähigkeit dissozierender Gase bestimmt. Für die Geschwindigkeit dieser zusätzlichen Energieübertragung gilt ein besonderer „Diffusionsmechanismus“, der aus einem einfachen molekular-kinetischen Ansatz folgt. („Diffusion“ von H-Brücken, Analogie zur anomalen H^+ -Ionenbeweglichkeit.) Es gelingt auf diese Weise, den hohen Absolutwert sowie die abnorme Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit des Wassers (Maximum zwischen 100 – 200°C) quantitativ wiederzugeben.

Bei Elektrolytlösungen wird der genannte „Assoziationsanteil“ durch die Ausbildung der Hydrathüllen wesentlich vermindert. Die genauen Berechnungen, die sich an die Euckenschen Vorstellungen über die Ionenhydratation anschließen, liefern in allen bisher untersuchten Fällen (sämtliche Alkali- und Erdalkali-Halogenide) eine quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die angestellten Betrachtungen lassen Rückschlüsse zu über die Bildungsgeschwindigkeit und Relaxation der Assoziate und Hydrate, die im Zusammenhang mit der Ultraschallabsorption des Wassers und wäßriger Elektrolyte diskutiert werden.

Biophotochemie und Sekundärvorgänge

A. SIPPEL, Freiburg i.Br.: *Die Theorie der Photolyse von Textilfasern.*

Unterhalb einer gewissen Wellenlänge reicht die Energie des Lichts zur Faserschädigung allein aus. Oberhalb dieser Grenze bedarf es zusätzlich des Einflusses von Luftfeuchtigkeit, Sauerstoff und Wärme. Die Grenze liegt nach Eggerton bei 3400 Å .

³⁾ Fortschr. chem. Forsch. (russ.) 16, 254 [1947].

⁴⁾ J. chem. Physics 7, 108 [1939]. ⁵⁾ Naturwiss. 39, 108 [1952].

Die Zersetzung beschleunigen katalytisch Fe-, Cl-, Au-Salze sowie TiO_2 . Hemmend wirken H_3PO_4 und Mn-Salze.

Man nimmt an, daß Lichtquanten genügender Energie die Makromolekeln an den Stellen, wo diese nur geringe Berührung mit den Nachbarmolekeln haben und am schwächsten gebunden sind (Kristallitbrücken), spalten. Auf andere, Molekelbezirke treffende Quanten werden durch Energieleitung zu diesen Stellen hingeleitet.

Unter der Annahme, daß die Kristallitbrücken eine besonders niedrige Zerreißeenergie haben und allein lichtempfindlich sind, und daß mit der Photolyse eine Abnahme des Polymerisationsgrades einhergeht, läßt sich eine Beziehung zwischen der Abnahme der Reißfestigkeit und der des Polymerisationsgrades bei der Photolyse ableiten. Sie erlaubt, dem Prozentsatz lichtempfindlicher Bindungen für die verschiedenen Kunststoffe experimentell zu ermitteln. Dieser steigt in der Reihenfolge Polyvinylchlorid-, Perlon- und Acetatfaser.

Neuerliche Quantenausbeutebestimmungen, welche bei 2537 Å den Wert 1 und bei 3660 Å einen Wert von $\sim 10^{-4}$ ergaben, liefern den Vorstellungen über den Faserabbau durch Licht eine weitere Stütze.

F. RUNGE, Halle: *Die Reaktion von Oxalylehlorid mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen im ultravioletten Licht.*

Gesättigte Kohlenwasserstoffe reagieren mit Oxalylehlorid unter der Einwirkung von ultraviolettem Licht zu Monocarbonsäurechloriden. Die Reaktion wird durch eine Spaltung der C-C-Bindung mit Zerfall des Oxalylehlorids in zwei Radikale COCl eingeleitet; COCl liefert CO und Cl; Cl reagiert mit dem Kohlenwasserstoff RH zu R- und HCl; R- bildet mit Oxalylehlorid RCOCl und das Radikal COCl , das aufs neue in die Reaktion eingeht.

Die Reaktion kommt durch die Absorption gleichzeitig gebildeter dunkler Zersetzungsprodukte vorzeitig zum Stillstand, kann aber durch Abdestillieren bis zu einer Ausbeute von 90 % gesteigert werden. Bei Aromaten geht die Reaktion nicht. Geeignete Maßnahmen ermöglichen, die Monocarbonsäurechloride in einer Dunkelreaktion zu Dicarbonsäurechloriden umzusetzen. Die auf diese Weise mögliche Herstellung von Cyclohexan-carbonsäurechlorid erscheint von besonderem Interesse.

E. CREMER und H. MARGREITER, Innsbruck: *Quantenbestimmung mit Hilfe der Chlorknallgas-Reaktion* (vorgelegt von E. Cremer).

Die Chlorknallgas-Reaktion ist unter gewöhnlichen Verhältnissen für aktinometrische Zwecke nicht geeignet. Die Länge der Reaktionsketten ist zwar sehr groß und die Quantenausbeute erreicht Werte bis zu 10^6 . Ein mit dieser Reaktion arbeitendes Aktinometer besäße also eine hohe Empfindlichkeit, aber die Kettenlänge ist von zufälligen Verunreinigungen, die zum Kettenabbruch führen, sehr abhängig und daher wenig definiert. Zwischen Stoffumsatz und absorbiertor Strahlung besteht daher keine eindeutige Beziehung.

In Anwesenheit von Sauerstoff tritt neben dem Kettenabbruch durch Wandreaktion und zufällige Verunreinigungen der Abbruch durch Reaktion der in erster Phase gebildeten H-Atome mit O_2 , der über HO_2 zu H_2O führt, ein. Mit zunehmender Sauerstoff-Menge wird die Kettenlänge mehr und mehr verkürzt. Für ein Verhältnis $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 1$ beträgt die Kettenlänge – bei zu vernachlässigendem Einfluß der zufälligen Verunreinigungen – 15 bis 18 Glieder, einer Quantenausbeute von 30 bis 36 entsprechend. Innerhalb dieser Grenzen hängt der genaue Wert von der Sauberkeit des Arbeitens ab. Gegenüber der reinen Chlorknallgas-Kette ist jetzt die Empfindlichkeit erheblich geringer, aber die Quantenausbeute wohl definiert. Unter diesen Umständen wird das auf der Chlorknallgas-Reaktion basierende Draper-Bunsensche Aktinometer zu einem Gerät, das für quantitative Messungen geeignet ist.

G. PORTER und F. J. WRIGHT, Cambridge: *Die photochemische Reaktion zwischen Chlor und Sauerstoff, eine Untersuchung mittels Blitzlicht-Spektroskopie* (vorgelegt von G. Porter).

Belichtung von Chlor und Sauerstoff führt durch Reaktion der vom Licht erzeugten Chlor-Atome mit O_2 bei Raumtemperatur zur Bildung des Radikals ClO . Diesem kommt eine Lebensdauer von nur wenigen Millisekunden zu. Diese Auffassungen bestätigen mittels der Blitzlichtspektroskopie (vgl. Vortrag Norrish) aufgenommene Absorptionsspektren:

Das Spektrum ist durch eine Bandenfolge mit ziemlich scharfen Bandenköpfen und Rotabschattierung gekennzeichnet. Die einfache Struktur des Schwingungsspektrums läßt nur die Annahme einer zweiatomigen Molekel zu. Unter den gegebenen Umständen ist die einzig mögliche Erklärung die Anwesenheit der ClO -Molekel, deren Bildung bei chemischen Reaktionen häufig gefordert wurde.

Bei der Bildung von ClO tritt als Zwischenprodukt Cl-O-O auf. Chlor-Atome reagieren mit Sauerstoff annähernd 50 mal schneller als mit Stickstoff. Die Bandenanalyse liefert den Wert der Dissoziationsenergie von ClO.

Der Reaktionsablauf wurde durch Blitzlichtaufnahmen in Zeitabständen von 1 Millisekunde verfolgt. Der Zerstörung des ClO liegt eine bimolekulare Reaktion zugrunde. Sie ist unabhängig von Sauerstoff-, Chlor- und Gesamtgasdruck. Die Geschwindigkeitskonstante läßt sich durch die Extinktionskoeffizienten von ClO ausdrücken.

G. O. SCHENCK und K. KINCKEL, Göttingen: *Untersuchungen mit der Photo-Warburg-Apparatur* (vorgetr. von K. Kinckel).

Es wurde eine Warburg-Apparatur beschrieben, mit der exakt vergleichende wie rasch orientierende Untersuchungen leicht möglich sind. Auswechselbarkeit der Leuchtrohren erlaubt es, die Lichtquelle den jeweiligen Bedürfnissen anzupassen, insbes. mit Strahlern zu arbeiten, die in bestimmten Spektralbereichen emittieren oder definierte Linien aussenden. Mit dieser Apparatur wurden Farbstoffe auf ihre photosensibilisierenden Eigenschaften untersucht.

Bei der Diskussion des Wirkungsmechanismus der Photosensibilisatoren wurden zwei Möglichkeiten betrachtet:

- 1) Der durch das Licht aus dem normalen Zustand $Sens_{norm.}$ in den angeregten Zustand $Sens_{Rad.}$ übergegangene Sensibilisator besitzt eine Affinität gegen O_2 und bildet mit diesem $Sens_{Rad.}O_2$, das den Sauerstoff auf den Acceptor A überträgt, wobei Produkte AO_2 entstehen.
- 2) Der angeregte Sensibilisator löst eine Dehydrierung aus, wobei er selbst zur Leukoverbindung hydriert wird, die aber später wiederum dehydriert wird.

Die bei 1) auftretende Zwischenverbindung $Sens_{Rad.}O_2$ besitzt keine Radikaleigenschaften mehr und kann nach den Beobachtungen in keinem Fall hydrieren. Die am Ende der Reaktion beobachtbare oxydative Ausbleichung des Farbstoffs ist nicht durch den molekularen Sauerstoff verursacht, sondern durch die peroxydischen Produkte AO_2 , analog den Vorstellungen, welche über die faserschädigende Wirkung von Farbstoffen im Licht entwickelt wurden.

Durch Auffinden $Sens_{Rad.}$ spezifisch inaktivierender Substanzen sind weitere Aufklärungen über den Charakter von $Sens_{Rad.}$ zu erwarten.

Allgemeine physikalische Chemie und Hochpolymere

R. SCHOLDER, Karlsruhe: *Über Verbindungen mit 4-wertigem Eisen.*

Bei Versuchen zur Darstellung von reinem Bariumferrat (VI) wurde beobachtet, daß sich das kirschrote, trockene Salz im Laufe der Zeit tiefschwarz verfärbt: Unter O_2 -Abgabe geht $BaFeO_4$ in $BaFeO_3$ mit 4-wertigem Fe über. Dieser Übergang vollzieht sich in 50proz. Kalilauge bei 90 bis 100° schon in etwa 15 min. Für weitere Versuche wurde zunächst das bisher nicht beschriebene Ba- bzw. Sr-Hydroxoferrat(III) dargestellt. Erhitzt man ein Gemisch aus $Sr_3[Fe(OH)_4]_2$ und $Sr(OH)_2$ (Fe: Sr = 1: 2,25 bis 3,0) bei 500 bis 800° im O_2 -Strom, so erhält man nach Entfernung des überschüssigen SrO reines tiefschwarzes Strontium-ortho-ferrat (IV) Sr_2FeO_4 ; auch Ba_2FeO_4 konnte dargestellt werden. Die Durchsicht der Literatur ergab, daß L. Möser und H. Bork (1909) die Verbindungen $SrFeO_3$ und $BaFeO_3$ beschrieben haben, die allerdings nicht rein, sondern nur im Gemisch mit Fe_2O_3 erhalten wurden.

Versuche über die Existenz von Chromaten(V) führten zur Darstellung des dem Bariummanganat(V) analogen Bariumchromat(V) $Ba_2(CrO_4)_2$, das aus $BaCrO_4 + 1/2 BaCO_3$ bei etwa 1200° im N_2 -Strom erhalten werden kann. Schließlich konnte auch ein dem Ba_2FeO_4 entsprechendes Barium-ortho-chromat(IV) Ba_2CrO_4 durch Oxydation eines Gemisches von $Ba_3[Cr(OH)_6]_2$ und $Ba(OH)_2$ mit H_2O -Dampf bei 700–900° dargestellt werden. Magnetochemische Untersuchung von W. Klemm von $Ba_3(CrO_4)_2$ und Ba_2CrO_4 bestätigten die Wertigkeitsstufen 5 und 4. Bei der röntgenographischen Untersuchung lieferten die Verbindungen Ba_2TiO_4 , $-CrO_4$, $-FeO_4$, $-CoO_4$ ein gleiches Debyeogramm. Ein zweites, vom ersten verschiedenes Röntgenogramm ergaben Ba_2MnO_4 , Sr_2MnO_4 , Sr_2FeO_4 . Für die Realisierung sog. anomaler Wertigkeitsstufen ist in erster Linie der bei dieser Wertigkeitsstufe besonders geeignete Partner notwendig. Wird hier die Wahl richtig getroffen, so kann man auch von diesen anomalen Wertigkeitsstufen Verbindungen bemerkenswerter Stabilität erhalten.

A. KNAPPWOST, Tübingen: *Magnetische Messungen der Zwischengitterplatzdiffusion im System Kupfer-Eisen.*

An übersättigten Substitutionsmischkristallen von Kupfer mit etwa 1 % Eisen beobachtet man nach Methoden, die auf die Fassung des ferromagnetischen Gefügebestandteiles hinzielen (mikrographische und ferromagnetische Analyse) keine Ausscheidung des ferromagnetischen Gefügebestandteiles unterhalb 600° C. Mit der Differenzenmethode läßt sich beim Tempern bei etwa 300° C aber eine Zunahme des Paramagnetismus feststellen, der nach längerer Temperaturzeit einem Sättigungszustand entgegenstrebt. Ferromagnetismus tritt mit Sicherheit nicht auf, wie sich aus der konstant bleibenden Steigung der Geraden im $\chi^{-1}/H_{max} + H_2$ -Diagramm ergibt. Da der Paramagnetismus von Kupfer-Eisen-Mischkristallen mit dem Eisengehalt stärker als linear zunimmt, läßt sich der Effekt deuten als ein Diffusionsvorgang über feste Fehlstellen im Gitter. Eisenatome rücken einander näher nach Maßgabe vorhandener Fehlstellen. Oberhalb 630° C geht durch Kaltwalzen der Mischkristalle heterogen ausgeschiedenes Eisen wieder in Lösung. Aus der Temperaturabhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit ergibt sich eine Ablöseenergie von 41 500 cal/Grammatom. Dieser hohe Betrag macht es wahrscheinlich, daß es sich um eine Zwischengitterplatzdiffusion handelt, da die Ablöseenergie für das Springen in Löcher fast eine Zehnerpotenz kleiner ist. Die springenden Eisenatome müssen eine Mindestenergie haben, die sie befähigt, sich von ihrem Gitterplatz loszulösen und sich in einen Zwischengitterplatz einzuklemmen. Durch die magnetische Methode wurden also zwei verschiedene Mechanismen der Diffusion von Eisen in Kupfer erkannt.

K. SCHÄFER und O. FREY, Heidelberg: *Über die Umwandlungen im Campher* (vorgetr. von K. Schäfer).

Es wurden Präzisionsmessungen der Wärmekapazität C_p , der thermischen Ausdehnung und der Kompressibilität an d-Campher und dem Racemat von d- und l-Campher ausgeführt. Weit unterhalb des Schmelzpunktes besitzt der Campher eine Rotationsumwandlung, die beim optisch aktiven Campher bei -29° C liegt und nur eine Breite von 2–3° besitzt, während sie beim Racemat eine Breite von ca. 20° aufweist und bei -62° C liegt. Die Umwandlungswärme ist beim d-Campher ca. 8 mal so groß wie beim Racemat. Die Ausdehnung ist im Umwandlungsgebiet ebenfalls beim d-Campher wesentlich größer als beim Racemat.

Aus der Verschiedenheit der Umwandlungspunkte bei d-Campher und Racemat kann geschlossen werden, daß nur die Rotation der Molekeln im festen Zustand die Ausbildung eines einheitlichen Kristalls (oberhalb des Umwandlungspunktes) erlaubt, während unterhalb des Umwandlungspunktes beim Fehlen der Rotation das Racemat sich ähnlich einem Eutektikum verhält.

Die Umrechnung von C_p auf C_v , die jetzt wegen der gleichzeitigen Messung von Ausdehnung, Kompressibilität und C_p am gleichen Material besonders zuverlässig sein dürfte, zeigt, daß die extremen Umwandlungsmaxima bei C_v im Gegensatz zu C_p nicht mehr auftreten.

W. F. SCHOTTKY, Heidelberg: *Zur Messung der Wärmeleitung von Gasen bei höheren Temperaturen.*

Nach einem Vorschlag von K. Schäfer wurde eine Meßzelle konstruiert, die eine Weiterentwicklung der Schleiermacher⁶⁾-Eucken⁷⁾-schen Anordnung darstellt. Ein Platindraht (Durchmesser 28 μ , Länge 12 cm) wird zentrisch von 2 mit Heizwicklungen versehenen Rohren umgeben. Durch dieses System konnten mit einem Ofen hoher Wärmekapazität und einem Spannungsstabilisator Temperaturschwankungen wirksam reduziert werden. Drahtendableitung und Abstrahlung wurde entspr. Angaben von Weber⁸⁾ berücksichtigt. Der gleichzeitig als Widerstandsthermometer dienende Platindraht wird mit einer Wolfram-Spiralfeder gespannt und erhält Übertemperaturen von 3 und 6°. Der Gasdruck in der Zelle betrug 250 Torr. Die Tabelle zeigt zwischen den Temperaturen ausgeglichene Meßwerte der Wärmeleitfähigkeit (λ) von Argon, Stickstoff und Methan, die absolut mit der beschriebenen Apparatur auf 1 % genau bestimmt wurden. Die Werte von Argon entsprechen den mit Hilfe empirischer Zähigkeiten (η), Molekulargewicht (M) und spezifischer Wärme (C_v) aus $\lambda \cdot M/C_v \cdot \eta = 2,5$ zu berechnenden Wärmeleitzahlen. Relativmessungen gegen berechnete Wärmeleitwerte von Argon, wie sie Franck⁹⁾ ausgeführt hat, sind also möglich. Für Stickstoff besteht (innerhalb der Meß-

⁶⁾ Widemanns Ann. 34, 623 [1888].

⁷⁾ Physik.-Z. 14, 324 [1913]; 12, 1101 [1911].

⁸⁾ S. Weber, Ann. Physik 54, 165, 325 [1917].

genauigkeit) Übereinstimmung mit den Werten von Franck⁹⁾, nicht dagegen mit den Wärmeleitzahlen von Wilner und Borelius¹⁰⁾ sowie denen von Stops¹¹⁾.

Ausgeglichene Meßwerte der Wärmeleitfähigkeit

t° C	λ in 10^{-7} cal/cm sec grad		
	Ar	N ₂	CH ₄
100	510	725	1035
150	551	803	1230
200	607	868	1425
250	651	930	1615
300	700	990	1820
350	742	1043	2015
400	779	1080	2210
450	812	1135	2415
500	841	1190	2625

W. NODDACK und E. WICHT, Bamberg: *Eine neue Methode zur Trennung der Seltenen Erden* (vorgetr. von W. Noddack).

Versuche zur Trennung der seltenen Erdsalze in wäßriger Lösung im inhomogenen Magnetfeld ergaben bei den Yttererden Trennungsfaktoren, die denen einer wirksamen fraktionierten Kristallisation gleichkommen. Die Methode eignet sich vor allem zur Trennung von Y vom Dy, Ho und Er.

K. UEBERREITER und G. KANIG, Berlin-Dahlem: *Selbstweichmachung von Polymeren* (vorgetr. von G. Kanig).

Polymere Stoffe enthalten stets geringe Mengen niedrigmolekularer Bestandteile, wie Mono-, Di-, Tri-, Tetramere usw. Diese wirken als Weichmacher. Man kann daher von einer Selbstweichmachung der Polymeren sprechen.

Es wurden 18 Polystyrol-Fractionen zwischen den Polymerisationsgraden 2 und 900 und 12 Mischungen aus diesen Fractionen dilatometrisch untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Ausdehnungskoeffizienten oberhalb der Einfriertemperatur $\left(\frac{dv}{dT}\right)_f$ und unterhalb der Einfriertemperatur $\left(\frac{dv}{dT}\right)_{\text{fest}}$ sich additiv zusammensetzen ließen aus dem jeweiligen Anteil des Ausdehnungskoeffizienten des Kettenendgliedes und dem des Mittelgliedes.

$$\frac{dv}{dT} = N_E \frac{dv_E}{dT} + N_M \frac{dv_M}{dT} \quad (N = \text{Molenbrüche})$$

Durch Integration konnte daraus unter Berücksichtigung des empirischen Befundes, daß zwischen der Einfriertemperatur T_G und dem spezifischen Volumen an der Einfriertemperatur v_G ein linearer Zusammenhang besteht, die Beziehung gefunden werden:

$$\frac{1}{T_G} = 0,002768 + 0,002477 N_E$$

Die Gleichung zeigt, daß mit zunehmender Konzentration der Kettenendglieder die Einfriertemperatur T_G absinkt. Es sind also die Endglieder, die als Weichmacher wirken und deren vermehrte Auftreten die Selbstweichmachung eines Polymeren verursacht.

Die erste Gleichung konnte auch auf Grund des empirischen Ergebnisses abgeleitet werden, daß die Differenz aus dem spezifischen Volumen an der Einfriertemperatur v_G und dem extrapolierten spezifischen Volumen des Festkörpers am absoluten Nullpunkt v_{fest} bei allen Stoffen einen konstanten Wert hatte, daß also an der Einfriertemperatur ein gleiches „Oscillationsvolumen“ vorliegt.

A. MÜNSTER, Frankfurt/M.: *Zur Deutung der thermodynamischen Eigenschaften hochmolekularer Lösungen*.

Die Diskrepanzen zwischen den älteren Theorien der hochmolekularen Lösungen und den experimentellen Ergebnissen werden kurz besprochen. Dieselben sind zu einem wesentlichen Teil auf Vernachlässigung der statistischen Verknüpfung der Fadenmolekeln und der individuellen Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel zurückzuführen. An einigen Beispielen wird gezeigt, daß die Berücksichtigung dieser Effekte nahezu quantitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ergibt.

⁹⁾ E. U. Franck, Z. Elektrochem. allgem. physikal. Chem. 55, 636 [1951].

¹⁰⁾ T. Wilner u. E. Borelius, Ann. Physik 5, 316 [1930].

¹¹⁾ D. W. Stops, Nature [London] 164, 966 [1949].

E. JENCKEL und G. COSSMANN, Aachen: *Quellung und Entquellung vernetzter hochmolekularer Stoffe* (vorgetr. von E. Jenckel).

Styrol und Methacrylester, die mit verschiedenen großen Anteilen von Vernetzern zur Mischpolymerisation gebracht waren, wurden auf ihr Verhalten gegenüber einigen schlechten Lösungsmitteln und dem guten Lösungsmittel Chloroform zwischen 20 bis 150° C untersucht. Polymerisate mit durchgehendem Netzwerk quellen in Chloroform bei Zimmertemperatur stark und entquellen stark bei erhöhter Temperatur (Quellungskurve). In schlechten Lösungsmitteln beobachtet man außerdem eine Löslichkeitskurve, die die Quellungskurve schneidet. Nur eine Löslichkeitskurve mit kritischem Punkt wird in den Polymerisaten ohne durchgehendes Netzwerk beobachtet. Eine phasentheoretische Überlegung läßt das Verhältnis von Quellungskurve zur Löslichkeitskurve erkennen. Die Quellungskurve läßt sich beim Polymethacrylester vorzüglich mit der Theorie von Flory und Rehner wiedergeben, beim Polystyrol aber nicht.

O. KOLB und S. MAGUN, Stuttgart: *Densitometer mit Photovervielfacher* (vorgetr. von O. Kolb).

Ein einfaches Wechsellichtphotometer mit Polarisatoren zur Lichtschwächung und mit Sekundärelektronen-Vervielfacher als Lichtempfänger wird beschrieben, mit dem Schwächungen von $S = 0,01$ bis etwa 6 gemessen werden können; die Ablesegenauigkeit im gewöhnlichen photographischen Bereich beträgt $S = 0,01$. Kleine Varianten des Aufbaus lassen das Gerät auch für andere photometrische und colorimetrische Aufgaben verwendbar machen, wo vor allem sein großer Bereich nützlich ist.

TH. HEUMANN, Münster i.W.: *Über das elektrochemische Verhalten von Fe-Cr-Legierungen in KNO₃ und verdünnter HNO₃*.

Die Polarisationskurven der Fe-Cr-Legierungen mit 0 bis 30 % Cr zeigen im anodischen, passiven Bereich einen bemerkenswerten Verlauf. In KNO₃ (1 n) verhalten sich die Legierungen bis 17 % Cr wie reines Fe, d. h. oberhalb des Durchbruchpotentials tritt O₂-Entwicklung auf; Metall geht praktisch nicht in Lösung. Legierungen mit höherem Cr-Gehalt werden wie reines Cr am Durchbruchpotential wieder gelöst. O₂-Entwicklung wird nicht beobachtet.

In verdünnter HNO₃ neigen die Legierungen dazu, eine Art Zwitterstellung einzunehmen derart, daß man bei geringen Stromdichten ein Verhalten beobachtet, welches für reines Cr kennzeichnend ist, bei höheren Stromdichten hingegen ein solches, welches für reines, passives Eisen charakteristisch ist.

E. WEITZ und W. BAYER, Gießen: *Die anomal hohe Ionisation der merichinoiden Salze und der Farbsalze in alkoholischer Lösung* (vorgetr. von E. Weitz).

Wie früher gezeigt worden ist, sind verdünnte Lösungen von merichinoiden Salzen in siedendem Methanol so gut wie vollständig ionisiert. Die gleiche weitgehende Ionisation ist jetzt bei den alkoholischen Lösungen der Triphenylmethan- u. a. -Farbsalze festgestellt worden. Dies merkwürdige Verhalten wird damit in Zusammenhang gebracht, daß bei diesen farbigen Salzen die (pos.) Ladung nicht lokalisiert, sondern über die verschiedenen basischen Gruppen des Kations im Zeitdurchschnitt verteilt ist und infolgedessen die aus den Anionen gebildete Ionenwolke weniger dicht ist. Gerade auf die Entstehung dieser Ionenwolke ist es zurückzuführen, daß die in Wirklichkeit fast 100proz. Ionisation der starken Elektrolyte verringert erscheint.

W. BRÖTZ, W. ROTTIG und H. SPENGLER, Oberhausen-Holten: *Zum Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese*.

Bei der Aufklärung der Reaktionskinetik der Fischer-Tropsch-Synthese auf Grund technischer und halotechnischer Syntheserisultate muß man berücksichtigen, daß die Konzentration des CO-H₂-Gemisches in Strömungsrichtung abnimmt und daß in den Syntheseröhren ein beträchtliches radiales und axiales Temperaturgefälle besteht, um die Reaktionswärme zur Rohrwand hin abzuführen. Aus der Konzentrationsänderung des Gasgemisches, die sich aus in verschiedenen Rohrabschnitten vorgenommenen Gasanalysen ergibt, läßt sich die über dem Querschnitt gemittelte Reaktionsgeschwindigkeit \bar{n}_i nach der Gleichung

$$\bar{n}_i = \frac{d}{dx} (v \cdot c_i)$$

berechnen. Hierbei ist v die Strömungsgeschwindigkeit an der Meßstelle, c_i die Konzentration derjenigen Gaskomponenten, auf die die Reaktionsgeschwindigkeit bezogen wird, und x der laufende Parameter der Rohrlänge.

Um aus der über dem Rohrquerschnitt gemittelten Reaktionsgeschwindigkeit an der Stelle x die Reaktionsgeschwindigkeit \dot{n}_{iW} bei der in der Fischer-Tropsch-Synthese als Synthesetemperatur definierten Wandtemperatur T_W zu ermitteln, ist zu beachten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit exponentiell mit der Temperatur entsprechend der Formel

$$\dot{n}_i = \dot{n}_{iW} e^{-\frac{A_E}{R^+ \cdot T \cdot T_W}} (T_W - T)$$

steigt, wobei R^+ die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit berechnet werden soll, T_W die absolute Wandtemperatur und A_E die Aktivierungsenergie bedeuten. Setzt man näherungsweise

$$\frac{A_E}{R^+ \cdot T \cdot T_W} \approx \frac{A_E}{R^+ \cdot T_W^2} = B$$

so läßt sich zeigen, daß das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten \dot{n}_{iW}/\dot{n}_i eine Funktion von zwei dimensionslosen Kenngrößen ist. Die erste ist die Nusseltsche Zahl

$$Nu = \frac{\alpha \cdot R}{\lambda}$$

(α = Wärmeübergangszahl, λ = Wärmeleitzahl und R = Rohrradius), während die zweite Kenngröße die Form

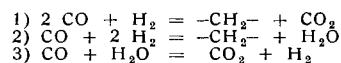
$$R \sqrt{\frac{B \cdot \dot{n}_i \cdot Q_i}{\lambda}}$$

hat. (Q_i = Wärmeentwicklung pro umgesetzter Einheit der Komponenten i). Damit kann aus den Gasanalysen die Reaktionsgeschwindigkeit bei der bekannten Wandtemperatur und der bekannten Gaszusammensetzung an der Stelle x berechnet werden, und man erhält

$$\dot{n}_{iW} = \frac{\dot{n}_i}{f\left(\frac{\alpha R}{\lambda}; R \sqrt{\frac{B \cdot \dot{n}_i \cdot Q_i}{\lambda}}\right)}$$

Die Werte für α und λ sind bekannt¹²⁾. Die Aktivierungsenergie der Reaktion beträgt etwa 25000 cal.

Auf Grund derartiger Untersuchungen wurde gefunden, daß die Fischer-Tropsch-Synthese nach drei Parallelreaktionen verläuft:



Die Geschwindigkeitsgleichungen für diese drei Reaktionen werden angegeben. Aus ihrer Form wird geschlossen, daß die Desoxydation des CO bei den Reaktionen 1) und 2) durch eine reversible Sauerstoff-Aufnahme der Kontakttoberfläche geschieht. Die gleichzeitig verlaufende Reduktion der Oberfläche erfolgt dann sowohl mit CO als auch mit H_2 . Im ersten Fall erhält man die Bruttoumsatzgleichung (1) und im zweiten Fall den Bruttoumsatz (2). Dieser Reaktionsmechanismus wird auch durch Adsorptionsmessungen erhärtet.

Auf Grund dieser Untersuchungen ist es möglich, den Umsatz bei Änderung der Reaktionsbedingungen, insbes. bei Änderung der Synthesetemperatur, der Gasbeaufschlagung und der Gaszusammensetzung quantitativ vorzuberechnen.

R. HIRSCHBERG und **E. LANGE**, Erlangen: *Elektronenaustrittsspannungen einiger Metalle auf Grund von Voltaspannungen* (vorgetr. von R. Hirschberg).

Manche in der Literatur angegebene Elektronenaustrittsspannungen schwanken, offenbar wegen ungenügender Reinheit der gemessenen Metalloberfläche, beträchtlich. Um reine Metalloberflächen zu erhalten, kann man die Metalle im Hochvakuum z. B. durch Abschaben von solchen „Verunreinigungen“ befreien. Auf diese Weise wurden reproduzierbare Voltaspannungen von Cu, Cd, Pb, Sn, Zn, gegen Ag gemessen und aus ihnen mit der Elektronenaustrittsspannung des Silbers $A_e = 4,74$ Volt die A_e -Werte der anderen Metalle bestimmt.

Ferner wurden die Voltaspannungen einiger auf solchen sauberen Metalloberflächen unter verschiedenen Versuchsbedingun-

gen erzeugten Anlaufschichten ermittelt. Die dabei beobachteten Abweichungen von den Werten der reinen Metalle sind so groß und je nach den Herstellungsbedingungen so verschieden, daß damit auch große Schwankungen der Literaturwerte verständlich werden.

G. V. SCHULZ und **G. MEYERHOFF**, Mainz: *Experimentelle Bestimmung der Knäueldimensionen von Fadenmolekeln in Lösung*¹³⁾.

W. HERR, Mainz: *Die Verteilung von (n, γ) -Rückstoßatomen in verschiedenen Rheniumsalzen*¹⁴⁾.

J. TELTOW, Berlin: *Zur Beweglichkeit von Ionen und Störstellen in Silberbromid*.

Um die feineren Einzelheiten im Mechanismus der Entstehung des latenten Bildes zu verstehen, werden die Beweglichkeiten der in den Körnern der photographischen Emulsion vorhandenen Ionen und Fehlstellen betrachtet. Messungen an größeren Kristallen ergeben, daß die Selbstdiffusionskoeffizienten der Bestandteile des Anionenteilgitters — Cl^- , Br^- und J^- — um mehrere Zehnerpotenzen kleiner sind als der entsprechende Koeffizient von Ag^+ . Es paßt zu den Vorstellungen über die Rolle der Sulfidionen bei der Entstehung des latenten Bildes, daß S^{2-} eine um etwa 1 Zehnerpotenz kleinere Beweglichkeit zu haben scheint als die Halogenionen.

Werden die Selbstdiffusionskoeffizienten von Ag^+ , Cl^- , Br^- und J^- , denen die Vorstellung einer mittleren Beweglichkeit aller Ionen der betreffenden Art zugrunde liegt, auf die Beweglichkeit der Fehlstellen umgerechnet, über welche die Wanderung tatsächlich erfolgt, so sind die gefundenen Werte um das Verhältnis der Fehlstellenkonzentration zu erhöhen. Hierbei ergeben sich für Ag^+ und Ag^- etwa 1000 mal größere Werte; die Fehlordnung des Anionenteilgitters ist noch nicht genau bekannt.

Zweiwertige Fremdkationen (Cd^{++} , Pb^{++}) erreichen fast die Beweglichkeit von Ag^+ . Die obendrein bestehende Konzentrationsabhängigkeit wird damit erklärt, daß diese Ionen selbst Fehlstellen schaffen. Die bekannten Diffusionskoeffizienten einwertiger Fremdkationen (Na^+) sind kleiner als der Koeffizient von Ag^+ , mit Ausnahme von Cu^+ , das vermutlich auf Zwischengitterplätze eingebaut wird.

Vortr. schloß mit dem Hinweis darauf, daß die Beobachtung der wenn auch kleinen Anionenbeweglichkeit als weiterer Beweis für die Existenz einer Schottkyschen neben einer Frenkelschen Fehlordnung in den Silberhalogeniden anzusehen ist.

L. HOLLECK und **H. J. EXNER**, Freiburg i. Br.: *Zusammenhänge zwischen Konstitution und elektrochemischem Verhalten aromatischer Nitroverbindungen* (vorgetr. von H. J. Exner).

Messungen der polarographischen Halbstufenpotentiale von verschieden substituierten aromatischen Nitro-Verbindungen in einem weiten pH-Bereich ließen Zusammenhänge zwischen Konstitution und kathodischer Reduzierbarkeit der Nitro-Gruppe erkennen. Die Reduktion wird in der folgenden Reihenfolge erleichtert: Nitromethan, Nitrocyclohexan, Phenylnitromethan und in verstärktem Maße dann, wenn die π -Elektronen eines Benzolkernes in Konjugation mit dem Elektronensystem der Nitro-Gruppe stehen, entsprechend der Reihenfolge: Nitrobenzol, α - und β -Nitronaphthalin, Phenylnitroäthylen, 9-Nitrophenanthren.

Der aktivierende Einfluß von Substituenten bei Nitrobenzolderivaten wurde für 18 Substituenten, jeweils in o-, m- und p-Stellung, ermittelt. Der Gang bei den Ortho-, Meta- und Para-Verbindungen ist mit dem mesomeren Effekt zu deuten. In jenen Fällen, wo eine innere Wasserstoff-Brücke zur Nitro-Gruppe besteht, fällt das Reduktionspotential aus dem gefundenen Zusammenhang heraus; werden sonst Wasserstoffbindungen spektroskopisch aus der Valenzschwingung z. B. der OH-Gruppe erkannt, so geschieht das hier an der elektrochemischen Auswirkung auf die Nitro-Gruppe.

Die sym. Valenzschwingungsfrequenz der Nitro-Gruppe bei 1340 cm^{-1} läßt sich mit den polarographischen Halbstufenpotentialen in Beziehung setzen, und auch mit den statischen elektrischen Eigenschaften, dem Dipolmoment der Nitro-Verbindungen, wird ein Zusammenhang aufgezeigt. [VB 393]

¹³⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 366 [1952].

¹⁴⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 368 [1952].

¹²⁾ W. Brätz, Chem.-Ing.-Technik 23, 408—416 [1951].