

Die Wirkung des Katalysators beruht also nicht auf einer vollständigen Dissoziation der Molekeln in Atome; es handelt sich vielmehr um eine nicht zu weitgehende, jedoch genügende Deformation, z. B. des O_2 -Gebildes. Ob diese Aktivierung mit Veränderung der Elektronenkonfiguration, mit der räumlichen Dehnung oder mit beiden zusammen verbunden, ist eine andere Frage.

Eingeg. am 26. Februar 1952 [Z 96]

Berichtigung

In der Ztschrift „Synthese des Tetramethyl- und des Tetranitrothiourins“, diese Ztschr. 65, 599 [1953], muß es auf Seite 600, linke Spalte, 1. Abschnitt, Zeile 27–28, anstatt „bei 90 °C zum 2,6-Dinitro-4-mercapto-phenol VIII reduzierend gespalten“ heißen: „bei 90 °C zum Arsen(III)-mercaptid des 2,6-Dinitro-4-mercapto-phenols VIII reduzierend gespalten“.

H. J. Bielig

Versammlungsberichte

XIII. Internationaler Kongreß für Reine und Angewandte Chemie

Stockholm 29. Juli–4. August 1953 — Uppsala 5. August–7. August 1953

An dem Kongreß nahmen etwa 1100 Personen aktiv und 400 Personen passiv teil, darunter 120 (+ 30) aus Deutschland. Die Eröffnungsfeier fand in dem großen Konzerthaus statt, alle anderen Sitzungen wurden in der Technischen Hochschule in Stockholm bzw. in der Universität in Uppsala abgehalten.

Der Schwerpunkt der Tagung lag auf dem Gebiet der Physikalischen Chemie.

Dem waren angeschlossen ein Symposium über Holzchemie und ein Symposium über Makromoleküle. Dieses fand als Sonderveranstaltung in Uppsala statt.

Gehalten wurden eine Reihe von Plenarvorträgen. Die Vortragenden waren aufgefordert worden, aus ihrem Arbeitsgebiet zu berichten.

Es trugen vor:

L. Pauling, Pasadena (USA): Die stochastische Methode und die Struktur der Proteine.

K. Clusius, Zürich: Trennung von Isotopen durch Thermodiffusion¹⁾.

C. N. Hinshelwood, Oxford: Die thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen.

H. Eyring, Utah (USA): Einige aktuelle Probleme der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten.

M. Letort, Nancy: Die Verbrennungsgeschwindigkeit von Kohlenstoff.

S. R. de Groot, Utrecht: Die Thermodynamik irreversibler Prozesse in der physikalischen Chemie.

H. C. Urey, Chicago (USA): Einige chemische Probleme, bezüglich der Entstehung der Erde.

Ferner im Rahmen der Symposien:

K. Freudenberg, Heidelberg: Über die Konstitution des Lignins.

L. Ruzicka, Zürich: Von der Abietinsäure zum Lanosterol.

H. F. Lewis, Appleton (USA): Einige Probleme über die Allgemeine Verwendung von Holz als technischem Rohstoff.

J. W. Williams, Madison (USA): Sedimentationsanalyse und einige damit zusammenhängende Probleme.

In der Sektion Physikalische Chemie wurden etwa 280 Diskussionsvorträge gehalten. Zur gleichen Zeit fand das Symposium über Holzchemie mit etwa 100 Vorträgen statt. Dieses Programm konnte nur bewältigt werden, indem in bis zu 6 + 3 Parallelsitzungen gleichzeitig getagt wurde.

Aus den Vorträgen:

Thermodynamik

J. D. COX, Teddington: Die Verbrennungswärme von Pyridin und einigen seiner Derivate.

Die Verbrennungswärmen von hochgereinigtem Pyridin und einigen seiner Derivate wurden mit Hilfe eines Bombenkalorimeters bestimmt und aus den Meßdaten Enthalpie und freie Enthalpie für die Standardreaktion berechnet. Die letzteren wurden mit den latenten Verdampfungswärmern (aus genauen Dampfdruckmessungen) kombiniert, um die Bildungswärmen der Substanzen im Gaszustand zu erhalten. Durch Vergleich dieser Werte mit den Bildungswärmern, die aus Standard-Tabellen von Bindungsenergien und Dissoziationsenergien der Elemente in die Atome errechnet worden waren, wurden die Resonanzenergien der Pyridin-Derivate abgeleitet. Im Gegensatz zu den Ergebnissen *Paulings*, der seine Rechnungen auf alte Daten der Verbrennungswärme gründete, wurden die so berechneten Resonanzenergien beträchtlich kleiner gefunden als diejenigen der entspr. Benzol-Derivate. Doch scheint es von anderem Gesichts-

¹⁾ Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

punkt aus wahrscheinlich, daß die Resonanzenergien von Pyridin und Benzol in Wirklichkeit fast gleich sind. Wenn das zutrifft, dann benötigt entweder der gewöhnlich angenommene Wert für den Term der Bindungsenergie der C=N-Gruppe, der in der erwähnten Rechnung verwendet wurde, eine erhebliche Korrektur, oder die C=N-Bindungsenergie in einer gestreckten Kettenmoleköl unterscheidet sich merklich von der in einem sechszähligen Ring.

P. GROSS, *C. HAYMAN* und *D. L. LEVI*, Stoke Poges (England): Die Bildungswärme einiger Metallhalogenide.

Wegen der Unsicherheit der Werte für die Standard-Bildungswärme des Aluminiumfluorids wurde diese Größe calorimetrisch neu bestimmt. Es wurde dazu die Reaktionswärme zwischen Bleifluorid und Aluminium gemäß: $3 PbF_{3(f)} + 2 Al(f) \rightarrow 2 AlF_{3(f)} + 3 Pb$ gemessen und daraus die Bildungswärme des Aluminiumfluorids abgeleitet. Bleifluorid wurde gewählt, weil seine Bildungswärme sehr gut bekannt und Blei und Aluminium ineinander unlöslich sind.

Die Reaktion wurde in einem Bombenkalorimeter ausgeführt, das mit gereinigtem Argon gefüllt war. Für die Bildungswärme von Aluminiumfluorid wurde so ein Wert von $355,9 \pm 0,1$ kcal gefunden. Dieser Wert unterscheidet sich erheblich von den früher angegebenen Werten zwischen 329 und 311 kcal. Zur Kontrolle der Messungen wurde die Wärmetönung der entspr. Reaktion zwischen Bleifluorid und Magnesium untersucht. Auf diese Weise wurde ein Wert für die Bildungswärme von Magnesiumfluorid erhalten, der befriedigend mit früher veröffentlichten thermochemischen Daten übereinstimmt.

F. G. WAELBROECK, Brüssel: Atomisierungswärme des Kohlenstoffs.

Der Dampfdruck des Kohlenstoffs wurde nach der Knudsen'schen Auströmmungsmethode bestimmt, wobei das Verhältnis Öffnung/Oberfläche (w) zwischen $1/100$ und $1/22400$ variiert wurde. Bei konstanter Temperatur variiert der gemessene Druck P_w mit w und strebt im Fall des Kohlenstoffs dem Gleichgewichtsdruck zu, wenn $w \ll 1/1000$ wird. Aus den Versuchsdaten wurde die Sublimationswärme des Kohlenstoffs zu $141,7 \pm 6$ kcal bestimmt. Mit Hilfe eines thermochemischen Kreisprozesses wurde aus den Meßergebnissen die Dissoziationswärme des CO zu 227,5 kcal berechnet, während die spektroskopischen Angaben sowohl mit 227,05 wie mit 221,53 kcal im Einklang sein würden. Von den anderen möglichen, früher vorgeschlagenen Werten können 256,18 kcal (*Gaydon, Brewer*) und 210,82 kcal (*Herzberg, Goldfinger, Noviski*) ausgeschlossen werden.

O. KUBASZEWSKI, Teddington: Bestimmung der Dissoziationsdrücke bei festen Lösungen von Sauerstoff in Titan, Zirkonium und Vanadin.

Metalle der Gruppe IVa und Va bilden mit Sauerstoff feste Lösungen; deren Dissoziationsdrücke liegen so niedrig, daß sie mit den üblichen Methoden (z. B. H_2/H_2O -Gleichgewicht) nicht bestimmt werden können. Dies gelingt aber, wenn die Metall-Sauerstoff-Legierungen mit Ca, Mg oder Ba in zugeschweißten Titan- oder Stahlbomben bei $900\text{--}1200$ °C ins Gleichgewicht gebracht werden. Nach dem Auslaugen wird der Sauerstoff-Gehalt in dem Übergangselement nach der Vakuum-Schmelzmethode (*Sloman*) analytisch bestimmt. Aus diesen Daten und den Literaturangaben über die freie Bildungsenergie der Oxyde der Erdalkalimetalle und der Übergangselemente werden die freien Enthalpie-Konzentrations-Kurven bei 1000 °C für die Systeme Ti/O , Zr/O und V/O berechnet.

P. F. ANDERSEN, Kopenhagen: *Das System $MnCl_3$ - $LiCl$* .

Das System $MnCl_3$ - $LiCl$ wurde durch differentielle thermische Analyse geprüft. Die beiden Komponenten wurden vollkommen mischbar bei hohen Temperaturen gefunden, während bei niedrigen Temperaturen die Mischbarkeit begrenzt ist. Dies wurde durch Debye-Scherrer-Aufnahmen, bei denen eine Hochtemperatur-Röntgenpulverkamera verwendet wurde, bestätigt. Ferner wurde gefunden, daß der feste Zustand durch eine Phase der Zusammensetzung Li_2MnCl_4 beherrscht wird. Während bei tiefen Temperaturen diese Verbindung eine $MnCl_3$ -ähnliche Struktur mit $c/a = 4,90$ besitzt, wird sie bei höheren Temperaturen in eine kubische Struktur umgewandelt.

P. A. GIGUERE und **E. A. SECCO**, Quebec: *Gefrierpunktsdiagramm des Systems Deuteriumoxyd-Deuteriumperoxyd*.

Das System Deuteriumoxyd-Deuteriumperoxyd wurde über den gesamten Konzentrationsbereich untersucht, wobei ein Präzisionsgefrierpunktsapparat benutzt wurde. Die Liquiduskurve verläuft nahezu parallel zu denjenigen für die entspr. Wasserstoffverbindungen. Das einzige Hydrat $D_2O \cdot 2D_2O$ schmilzt bei $51,5^{\circ}C$; die beiden Eutektika liegen bei $46,5\%$ D_2O_2 und $-51,4^{\circ}C$ und bei $60,5\%$ D_2O_2 und $-60,5^{\circ}C$. Durch Extrapolation wird der Gefrierpunkt des reinen D_2O_2 zu $1,60^{\circ}C$ gefunden, während derselbe für Wasserstoffperoxyd bei $-0,46^{\circ}C$ liegt.

E. A. GUGGENHEIM, Reading: *Die Interpretation von Mayers Formel für den osmotischen Druck*.

Die exakte Gleichung für den osmotischen Druck kann in einer Form ausgedrückt werden, die mit denjenigen für den Gasdruck mathematisch identisch ist, wie Mayer zeigte. Die korrekte Anwendung dieser Formel ist jedoch nicht frei von Fehlernmöglichkeiten und sie wurde in der Tat falsch interpretiert. Wenn sie korrekt interpretiert wird, führt sie zu Ergebnissen, die identisch sind mit denjenigen, die durch die alternative und gebräuchlichere Näherung erhalten werden.

W. STROHMEIER, Würzburg: *Experimentelle Untersuchungen zur Kettenassoziation von Fluorwasserstoff im Gaszustand*.

Da die bisherigen Untersuchungen der starken Assoziation von HF im Gaszustand keine genügend genaue Berechnung der möglichen Assoziationsgleichgewichte zuließen, wurden mit einer neuen Versuchsanordnung die Zähligkeiten f des Fluorwasserstoffs bei fünf verschiedenen Temperaturen als Funktion des Druckes mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1\%$ neu bestimmt. Dazu wurde eine Hochvakuumapparatur aus Silber mit hochvakuumdichten Silber-Platin-Ventilen entwickelt. Die experimentellen Ergebnisse lassen sich nur mit Annahme einer Kettenassoziation vereinbaren, bei der Kettenassoziate verschiedener Zähligkeiten miteinander im Gleichgewicht stehen. Der Vorgang $(HF)_n + HF \rightarrow (HF)_{n+1}$ ist ein wiederholbares Schritt. Die Gleichgewichtskonstanten $K_{n(n+1)}$ können aus den experimentellen Daten genauer bestimmt werden. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten wurden die thermodynamischen Daten $\Delta H_{n(n+1)}$ und $\Delta S_{n(n+1)}$ als Funktion der Kettenlänge bestimmt.

J. BIGELEISEN, Upton (USA): *Die Wirkung von isotoper Substitution auf die Entropie, Enthalpie und Wärmekapazität von idealen Gasen. I. Systeme in thermodynamischem Gleichgewicht. II. Chemisch reagierende Systeme*.

Die Arbeit von Bigeleisen und Mayer²⁾ über den Unterschied in der freien Enthalpie isotoper Moleküle wurde auf die Berechnung des Einflusses der isotopischen Substitution auf die Entropie, Enthalpie und Wärmekapazität ausgedehnt. Funktionentafeln für diese Berechnungen, ähnlich den G(u)-Tafeln für die freie Enthalpie, wurden berechnet. Einfache Formeln für die Entropiedifferenz für folgende Fälle können abgeleitet werden: 1.) hohe Temperatur oder klassische Moleküle, 2.) Temperaturen, bei welchen Molekelschwingungen nicht angeregt sind, 3.) Substitution in homonuklearen und heteronuklearen zweiatomigen Molekülen.

J. KOEFOED, Kopenhagen: *Schmelzen und Phasenstruktur. (insbes. von Eis und Wasser)*.

Obwohl die Theorie des Schmelzens keineswegs geklärt ist, kann man, wie Eucken und Ubbelohde zeigten, dem Einfluß der Struktur auf die Schmelzentropie ziemlich befriedigend Rechnung tragen. Man muß jedoch dabei den Gedanken von beinahe freier Rotation im flüssigen Zustand aufgeben. Fröhlich³⁾ hat gezeigt, daß ein Rotationsübergang im allgem. nur einen Wechsel

²⁾ J. chem. Physics 15, 261 [1947].

³⁾ Comptes Rendus de la 21ème Réunion de Chimie Physique, Paris 1952.

zu einem Zustand mit einer höheren Zahl von möglichen Orientierungen der Molekellachsen in sich schließt. Aus den Ionenentropien des Schmelzens für solche Substanzen ist geschlossen worden (1–1,5 R wie für einatomige Kristalle), daß die Rotationslage in Flüssigkeiten der im festen Zustand oberhalb eines Rotationsübergangs gleicht. Daraus ergibt sich, daß Rotationsfreiheitsgrade in Flüssigkeiten i. allgm. auf kleine Räume beschränkt sind gerade wie die der Translation (im Einvernehmen mit Lennard-Jones und Devonshire) und daß man mit guter Näherung sie als harmonische Schwingungen mit charakteristischer Einstein-Temperatur behandeln kann.

Die Schmelzentropien werden von fünf Beiträgen gebildet. 1.) zunehmende translatorische Umordnung (0,5–1 R), 2.) Herabsetzung der charakteristischen Debye-Temperatur der translationalen Schwingungen (wenn $T \approx \Theta_D$, gibt eine 20 % Änderung in Θ_D ein $\Delta \Theta_D$ von 0,5 R), 3.) erhöhte Zahl von verschiedenen Achsenorientierungen innerhalb des Käfigs, 4.) Änderung in der charakteristischen Einstein-Temperatur der Rotationsschwingungen, 5.) erhöhte Beweglichkeit in inneren Deformationen (insbes. für Paraffin-ähnliche Ketten usw.).

Assoziierte Substanzen haben wegen der wirksamen Polymerisation etwas kleinere Schmelzentropie als andere. Für Wasser ist der Wert (2,63 R) zu hoch, um mit mehr als einer Dimerisation verträglich zu sein. Ein Überleben von dreidimensionalen Klumpen des Eisgitters wie von Bernal und Fowler angenommen, ist unmöglich. Polymerisation zu einem Zustand von kreuzweise verbundenen Kettenpolymeren scheint mit den thermodynamischen Daten verträglich.

Elektrochemie

W. HANS, Bonn: *Polarographische Untersuchungen über Diffusion und Reaktionskinetik*.

Exakte Berechnungen der polarographischen Diffusionsströme sind in letzter Zeit von T. Kambara, I. Tachi und J. Koutecký mitgeteilt worden. Hiernach ergibt sich für die über die Tropfzeit gemittelte Stromstärke:

$$i_d = 607n D^{1/2} C m^{1/2} t^{1/4} (1 + A D^{1/2} m^{-1/2} t^{1/2})$$

($A = 29$ bzw. 34). Die polarometrischen Messungen ergeben $A = 17$. Ebenso zeigen die Stromstärke-Zeit-Kurven erhebliche Abweichungen von der berechneten Gleichung. Eingehende Untersuchungen haben gezeigt, daß die Randbedingung $t = 0, x = 0: C_0 = C_e$ (C_0 = Depolarisatorkonzentration an der Elektrodoberfläche, C_e = Konzentration in der Lösung) für die Berechnung der Gleichung bei den normalen polarographischen Aufnahmen nicht erfüllt ist, es sei denn, die Spannung wird zu Beginn der Lebensdauer eines Tropfens angelegt. Findet bereits am vorhergehenden Tropfen eine Abscheidung statt, so tritt eine Verarmung des Depolarisators ein und bei dem nächsten Tropfen ist $C_0 < C_e$ (bei $t = 0, x = 0$). Die Stromstärke-Zeit-Kurve wird dann bei kleinen t -Werten flacher. Bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen kann die Depolarisatorverarmung ausgeschlossen und die Gleichung innerhalb der Meßgenauigkeit ($A = 30$) bestätigt werden. Ferner wurde für reaktionskinetisch bedingte Ströme eine Gleichung entwickelt, die das Tropfenwachstum berücksichtigt. Sie konnte experimentell bestätigt werden.

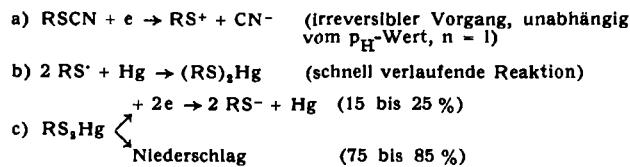
H. R. THIRSK, Newcastle upon Tyne: *Die Bildung von unlöslichen Quecksilber-Salzen an der Quecksilber-Anode*.

Quecksilber wurde anodisch bei Stromdichten von 0,25, 1,5 und 25 mA cm^{-2} in Alkalihalogenid-Lösungen, Salzsäure und Schwefelsäure polarisiert und die gebildeten anodischen Oberflächenfilme mittels Elektronenbeugung und Elektronenmikroskop untersucht. In Chlorid- und Bromid-Lösungen bildet sich ein zusammenhängender Film von unlöslichen Quecksilber-(I)-Salzen, deren Kristalle mit der 110-Ebene parallel zur Quecksilberoberfläche liegen. Elektronenmikroskop-Aufnahmen zeigen, daß die Kristalle Hohlräume besitzen. Bei Hg-(I)-Jodiden wird keine Orientierung beobachtet. Der Film besteht aus sehr kleinen, unregelmäßig ausgebildeten Kristallen von HgO und Hg-(I)-Salzen. In Schwefelsäure bilden sich an der Quecksilber-Oberfläche feine Nadeln aus $HgO \cdot HgSO_4$. Hg-(I)-Salze zeigen keine Orientierung.

P. LANZA und **L. GRIGGIO**, Padua: *Polarographische und coulometrische Untersuchung von einigen Rhodaniden*.

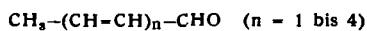
Die Halbstufenpotentiale von Phenylrhodanid und Benzylrhodanid sind unabhängig vom pH -Wert, aber abhängig von der Alkohol-Konzentration. Die Höhe der Diffusionsströme ist der Depolarisator-Konzentration proportional. Da durch den irreversiblen Verlauf der Stromstärke-Spannungs-Kurve die Bestimmung der Anzahl der Elektronen, die während der Reduktion auf-

genommen werden, nicht möglich ist, wird eine mikrocoulometrische Methode angewandt. Für n erhält man bei Phenylrhodanid 1,26 und für Benzylrhodanid 1,15. — Die Lösung enthält nach längerem Elektrolysierten Phenylmercaptan und CN^- -Ionen. Der Niederschlag, der sich im Verlauf der Elektrolyse bildet, besteht aus Phenyl- (bzw. Benzyl-)quecksilbermercaptid. Bei der polarographischen Reduktion von Phenylrhodanid in Gegenwart von Pb^{2+} -Ionen wird an der Tropfelektrode ein gelber Niederschlag von Phenyl-bleimercaptid beobachtet. Hierdurch wird die Bildung von RS^- nachgewiesen. Reaktionsschema:

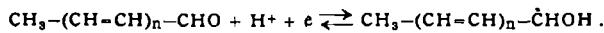


G. GIACOMETTI, Padua: Beziehung zwischen polarographischen Größen und der Struktur von organischen Molekülen. Unsättigte Aldehyde.

Die Theorie der Redoxpotentiale der Chinone wird auf die polarographischen Halbstufenpotentiale der Verbindungen des Typs



angewandt. Die erste Stufe der Reduktion verläuft an der Quecksilber-Tropfelektrode reversibel:



Es besteht eine lineare Beziehung zwischen Halbstufenpotential (extrapoliert auf $p_H = 0$) und der Differenz der Resonanzenergien der oxydierten und reduzierten Form.

H. GERISCHER, Göttingen: Kinetik der Entladung von Komplex-Ionen.

Es wurde der Entladungsmechanismus von komplexen Ionen des Zn und Cd untersucht. Die vorherrschenden, stabilsten Komplexe werden nie direkt entladen, sondern zerfallen zuvor in Komplexe mit niedriger Koordinationszahl. Z. B. wird $[Zn(C_8O_4)_3]^{4-}$ über $[Zn(C_8O_4)]$ entladen, $[Zn(OH)_4]^{2-}$ über $[Zn(OH)_2]$ und das $[Zn(CN)_4]^{2-}$ ebenfalls über $[Zn(OH)_2]$ als Zwischenstufe. Entspr. wird $[Cd(CN)_4]^{2-}$ über $[Cd(CN)_2]$ oder $[Cd(CN)_3]^-$ entladen, wobei im letzteren Falle beide Wege gleichzeitig möglich sind, und je nach der Konzentration der Zwischen-Komplexe, bzw. der Komplexbildner miteinander konkurrieren.

W. JAENICKE, Karlsruhe: Potentialmessungen als Untersuchungsmethode für die Auflösungsvorgänge schwerlöslicher Salze.

Bei der Auflösung von Deckschichten auf Metallen, insbes. von Silberhalogeniden auf Silber, durch verschiedene, komplexbildende Lösungsmittel treten Potentialstufen auf, wenn die Reaktion in mehreren Schritten vor sich geht. Der erste Reaktionsschritt im Auflösungsvorgang kann sehr verschieden sein: a) Umwandlung des Kristalls in lockere Mischkristallschicht (z. B. $AgBr-AgJ$); b) Bildung fester Anlauschichten eines anderen Salzes (z. B. $AgCNS$ auf $AgCl$); c) intermediäre Bildung von Zwischenkomplexen niedriger Koordinationszahl (z. B. $[AgS_2O_8]^-$ bei der Auflösung in $Na_2S_2O_3$ -Lösungen). Die Zeiten bis zum Entstehen und Verschwinden der Potentialstufen gestatten Rückschlüsse auf die Reaktionskinetik, die meist durch Diffusionsvorgänge bestimmt wird.

H. STREHLOW, Göttingen: Über ladungsfreie Elektroden.

Die sog. „Null-Elektroden“ werden charakterisiert durch das bekannte Maximum der Elektrokapillarkurve (Lippmann-Potential) bzw. durch das Ausbleiben eines Ladungsübergangs bei der Herstellung einer neuen Grenzfläche (z. B. durch Eintauchen des Metalls in eine Elektrolytlösung (Billiter-Potential). Die scheinbare Diskrepanz zwischen diesen beiden Befunden wird erklärt durch die Verschiedenheit der äußeren Versuchsbedingungen. Beim Lippmann-Potential herrscht kein echtes, chemisches Gleichgewicht, da die Elektrodengrenzfläche für Ladungsträger praktisch undurchlässig ist. Trotz der Abwesenheit von Oberflächenladungen sitzt vor der Metallocberfläche eine elektrische Doppelschicht von adsorbierten Dipol-Molekülen (z. B. H_2O). Beim Billiter-Potential, das sich nur in einer Lösung mit durchtrittsfähigen Metallionen einstellt, liegt ein echtes Gleichgewicht vor. Hier ist die Dipol-Doppelschicht durch eine entsprechende Ionen-Doppelschicht kompensiert, was die Verschiedenheit der beiden Nullpotentiale erklärt.

HELLMUTH FISCHER, Karlsruhe: Zum Mechanismus der Inhibition bei kathodischer Wasserstoffabscheidung.

Es wird gezeigt, daß Inhibitoren die Überspannung auf der Innenseite eines Eisenbechers erhöhen, wenn an der Außenseite des Bechers elektrolytisch Wasserstoff abgeschieden wird, der atomar gelöst durch die Wandung des Bechers hindurchdiffundiert. Die Überspannungserhöhung wird gedeutet als Vergiftung der Rekombination der H-Atome durch die Inhibitoren.

E. L. MACKOR und **I. H. VAN DER WAALS**, Amsterdam: Die Basizität von mehrkernigen Aromaten.

Aromatische Kohlenwasserstoffe haben schwach basischen Charakter. Dies macht sich besonders in stark sauren Lösungsmitteln wie z. B. HF bemerkbar. Es wurden die Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion $B + HF \rightleftharpoons BH^+ + F^-$ für eine Reihe mehrkerniger, aromatischer Kohlenwasserstoffe ermittelt, indem die Verteilungskoeffizienten zwischen HF und n -Heptan und ihre Abhängigkeit von der Konzentration gemessen wurden. In guter Übereinstimmung mit theoretischen Abschätzungen ergab sich ein einfacher Zusammenhang zwischen den Gleichgewichtskonstanten und dem Verlust an Resonanzenergie bei der Protonen-Abbildung sowie dem Ionisationspotential der aromatischen Verbindung.

G. SCHWARZENBACH, Zürich: Stabilität von Komplexverbindungen der Seltenen Erden.

Anionen der Amino-polycarbonsäuren vom Typ des Äthylen-diamin-tetraacetats bilden sehr stabile Komplexe mit den Seltenen Erden. Die für die Messung der Komplexbildungskonstanten geeigneten Methoden wurden aufgezeigt. Von den Ergebnissen ist hervorzuheben, daß Gadolinium in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von **W. Klemm** eine Sonderstellung einnimmt; wie **Werner Fischer** in der Diskussion berichtete, findet man das gleiche bei Versuchen über die Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln.

Ionenaustrausch

W. FORSLING, Stockholm: Anionenaustausch und Komplexbildung von Hafnium in Chlorwasserstoff- und Fluorwasserstoffsäure-Gemischen.

E. H. Huffman und **R. C. Lilly⁴** sowie **K. H. Kraus** und **G. E. Moore⁵** haben den Mechanismus des Anionenaustausches der Komplexe des Hafniums und Zirkoniums in Gemischen aus Salzsäure und Fluorwasserstoffsäure studiert. Sie verwendeten dabei stark basische Ionenaustauscherharze. Auf Grund ihrer Befunde hat Vortr. versucht, eine Trennung von Hafnium und Zirkonium aufzubauen. Es war möglich, auf Grund der vorliegenden Ergebnisse ungefähre Werte für die Gleichgewichtskonstanten der Bildung von Hafnium-Fluoro-Komplexen unter den vorgegebenen Bedingungen zu errechnen. In einer Lösung, die etwa 0,2 mol. HCl und 10^{-3} bis 10^{-2} mol. Fluorwasserstoffsäure enthält, scheint vorwiegend der Hafnium-Fluoro-Komplex HfF_6^{2-} vorzuliegen. Ist die Konzentration der Fluorwasserstoffsäure höher als 10^{-2} mol., erscheint der größte Teil des Hafniums als HfF_6^{2-} , bei noch höheren Konzentrationen als HfF_7^{3-} .

W. HOLM, Stockholm: Über die Kinetik des Ionenaustausches in Ionenaustauscherharzen.

Die Geschwindigkeit des Ionenaustausches wird bestimmt durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen im Austauscherharz sowie der umgebenden Lösung. Die Diffusion in einem gut gerührten System sinkt bis zu einer Diffusion durch den dem Austauschpartikel anhaftenden Flüssigkeitsfilm.

Die Diffusion im Innern des Austauscherharzes ist infolge der Wechselwirkung zwischen Ion und Austauscherharzmatrix komplizierter. Bei Außenkonzentrationen, bei denen noch kein Neutralsalz in die Austauscherpartikel hineindiffundierte, ergab die Untersuchung nur eine Diffusionskonstante, die eine Funktion der individuellen Diffusionskonstanten der austauschenden Ionen ist. Diese Konstante ist jedoch direkt abhängig vom Ausmaß des Austausches und der Ionenstärke der Außenlösung und indirekt abhängig von der Quellung des Harzes. Diese Abweichung ist besonders groß, wenn Ionen mit sehr verschiedener Affinität ausgetauscht werden, z. B. bei Ionen mit verschiedener Aufladung.

Die Schwierigkeiten können beim Arbeiten mit Isotopen behoben werden. Dann ist es möglich, den Ionenaustausch in gleicher Weise wie ein Wärmeübertragungsproblem zu behandeln.

⁴ J. Amer. chem. Soc. 73, 2902 [1951].

⁵ J. Amer. chem. Soc. 73, 9 [1951].

B. SANSONI, Regensburg: *Über Elektronenaustauscher und Redox-Ionenaustauscher*.

Zwei Arten von „Elektronenaustauschern“ sind bekannt: Redoxite mit unlöslich in ein Harzskelett eingebauten reversiblen organischen Redox-Systemen (Cassidy, Manecke⁶, Sansoni) und Redox-Ionenaustauscher, bei welchen die ionenaustauschenden Gruppen als „Klebstoff“ dienen, um ionogen gebaute Redox-Systeme nachträglich an das Harz zu binden (Sansoni).

Von 28 untersuchten Redox-Systemen werden einige relativ stark gebunden (z. B. Anthrahydrochinon-Anionenaustauscher) und sind auch in der schwächer gebundenen Form (Anthrahydrochinon) infolge physikalischer Adsorption und Wasserunlöslichkeit recht stabil gegen Elution. Andere Systeme zeigen einen extrem starken Farbumschlag bei der Redox-Umwandlung (z. B. Leukomethylenblau-Amberlite IRC 50), so daß die Reduktion/Oxydation bereits geringster Spuren visuell verfolgt werden kann. Als Redoxit mit besonders niedrigem Redox-Potential und extrem starkem Farbumschlag wurde Leuko-/Methylenblau in einem Mischkondensationsharz unlöslich verankert. Redox-Papiere sind durch Imprägnieren von Papier mit löslichen Vorstufen erhalten worden.

Von Anwendungsmöglichkeiten wurde u. a. berichtet: Herstellung von Sauerstoff-freiem dest. Wasser, Entfernung von Halogenen aus Wasser sowie deren ungefähre gleichzeitige Bestimmung durch Ausmessen des blau gefärbten Säulenteiles von Leukomethylenblau-Amberlite IRC 50, Entfernung von Sauerstoff aus Gasen, Verwendung als unlösliche „Jones-Reduktoren“ (praktisch quantitativ Fe^{3+} zu Fe^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ zu Cr^{3+} , MnO_4^- zu MnO_2 und Mn^{2+} , VO_3^- zu VO^{2+} bzw. V^{2+} , MoO_4^{2-} zu Mo-Blau u. a.). Bis zum Metall reduzierte Ionen (Hg, Ag, Cu usw.) bleiben quantitativ haften und können von nicht reduzierbaren Ionen analytisch getrennt und anschließend wieder eluiert werden. Redox-Papier wurde als Reagenspapier auf Sauerstoff verwendet (Farbumschlag weiß-tiefblau).

M. KARSULIN und **V. STUBICAN**, Zagreb (Jugoslawien): *Über den Mechanismus des Basenaustausches synthetischer Magnesium- und Natrium-Montmorillonite*.

Um Aufschluß über die Struktur und die Eigenschaften hydatisierter Dreischicht-Silicate zu erhalten, wurden Montmorillonite synthetisch nach W. Noll⁷) hergestellt. Die Reaktionsprodukte wurden chemisch-analytisch, röntgenographisch und differential-thermisch untersucht und das Basenaustauschvermögen nach R. C. Mackenzie⁸) bestimmt.

Die graphische Darstellung der Abhängigkeit des Basenaustausches vom Molgehalt $\text{MgO}(\text{Na}_2\text{O})$ zeigt ein Maximum des Austausches bei 0,5 Mol $\text{MgO}(\text{Na}_2\text{O})$. Die röntgenographischen Untersuchungen und die differential-thermische Analyse ergaben, daß der Abfall der Basenaustauschkapazität bei fallendem $\text{MgO}(\text{Na}_2\text{O})$ -Gehalt durch gleichzeitige Bildung von Kaolinit neben Montmorillonit verursacht wird. Im Maximum des Basenaustausches wird nur noch Montmorillonit gebildet.

H. P. GREGOR, Brooklyn, N. Y.: *Chelat-bildende Ionenaustauscherharze*.

Chelat-bildende Ionenaustauscher wurden hergestellt, indem man, von vernetzten Polystyrol-divinyl-Copolymeren ausgehend, kernsubstituierte Derivate darstellte, ähnlich den monomeren Chelat-Bildnern wie Iminodiessigsäure und Äthylen-diamintetraessigsäure usw. Man ging dabei aus von den nitrierten Produkten, reduzierte dieselben zu Aminen und kam dann über Alkylierung bzw. Diazotierung und Kupplung zu Chelaten. Die Komplexbildung mit verschiedenen Metall-Kationen wurde untersucht, und zwar die Aufnahme der Metalle bei verschiedenen Konzentrationen, pH -Werten und verschiedener Ionenstärke der anwesenden Neutralsalze.

S. MOORE, New York: *Die Chromatographie von Proteinen an Ionenaustauscherharzen*.

Es wurden die Ergebnisse der chromatographischen Trennung von Protein-Gemischen an einer Säule mit Carboxyl-haltigen Austauscherharzen geschildert. Am besten geeignet ist die Methode bei der Trennung von basischen Proteinen mit relativ niedrigen Molekulargewichten. Verwendet wurde ein Amberlitharz IRC-50 mit rd. 6 % Vernetzung. Eine geringere Vernetzung ergab geringere Spezifität. Die Wanderungsgeschwindigkeit der basischen Proteine ändert sich in voraussagbarer Weise durch

⁶) In dem Referat G. Manecke, diese Ztschr. 65, 111 [1953] rechte Spalte, 2. Zeile von oben muß es anstatt „Redoxaustauscher“ heißen „Redox-Ionenaustauscher“.

⁷) Diese Ztschr. 53, 240 [1940].

⁸) J. Colloid Sci. 3, 219 [1952].

Änderungen im pH bzw. der Ionenstärke des Eluats. Es wurden Proben von 5 mg von kristallinen Protein-Präparaten auf ihre chromatographische Homogenität untersucht, und zwar in einem 0,2 m Phosphatpuffer von $\text{pH} 6-7$. Die Methode wurde auch mit großen Kolonnen (Durchm. 8 cm) mit chromatographisch einheitlichen Enzymen versucht. Es bleibt offen, ob diese Methode auch für weniger basische Proteine und für leicht denaturierbare Proteine zu verwenden ist.

G. DICKEL, München: *Zur Kinetik des Ionenaustausches an Kunsthauztauschern*.

Am Harzaustauscher Levatit KS wurde die Kinetik des Austausches der Alkalimetall-Ionen gegen das Wasserstoff-Ion mit einer Leitfähigkeitsmethode gemessen. Dabei wurde die Einstellung des Gleichgewichtes von beiden Seiten her untersucht, indem einmal beim Reaktionsstart der Wasserstoff-beladene Austauscher mit einer äquivalenten Alkali-Lösung, das andere Mal der Alkalionen-beladene Austauscher mit einer entsprechenden Säurelösung umgesetzt wurde. Zur theoretischen Deutung des Reaktionsablaufes wird ein Ansatz von A. W. Adamson und J. J. Grossman⁹) herangezogen, bei dem als geschwindigkeitsbestimmender Vorgang eine Filmdiffusion angenommen wird, bei der zwei Ionen mit verschiedener Diffusionsgeschwindigkeit beteiligt sind. Ermittelt man die Diffusionsgeschwindigkeiten, so findet man überraschenderweise die des Protons kleiner als sonst in Lösungen. Sie liegt zwischen der des Na- und des K-Ions. Dies wird darauf zurückgeführt, daß das Wasserstoff-Ion beim Verlassen des Austauschers oder beim Eintritt in denselben seine Hydrathülle zwangsläufig mittransportieren muß, da der Wasser-Gehalt der Wasserstoff-Form des Austauschers wesentlich höher ist als der der Alkali-Form.

Demnach liegt der wesentliche Reaktionswiderstand nicht in einem das Korn umgebenden Film, sondern in dem Phasengrenzübergang fest-flüssig. Es kann gezeigt werden, daß die Theorie dieses Phasengrenzüberganges zu einer Gleichung von derselben Form führt wie die zuerst diskutierte Filmdiffusionsgleichung, nur ist jetzt die darin vorkommende Ionenbeweglichkeit nicht mehr mit der Ionenbeweglichkeit im wäßrigen Medium zu identifizieren, sondern mit der Übertrittswahrscheinlichkeit von der festen in die flüssige Phase.

Elektrolyse

E. WICKE, Göttingen: *Zur Thermodynamik konzentrierter Elektrolytlösungen*.

Vgl. dazu diese Ztschr. 64, 427, 594 [1952].

M. EIGEN, Göttingen: *Über die Kinetik von Ionenreaktionen an wässriger Lösung*.

Aus Ultraschall-Absorptionsmessungen im Frequenzbereich $5 \cdot 10^4$ bis $3 \cdot 10^8$ Hz an verschiedenen konzentrierteren Elektrolytlösungen lassen sich Relaxationsfrequenzen ermitteln, die Rückschlüsse auf den Mechanismus und die Geschwindigkeit sehr schnell verlaufender Ionenreaktionen, wie Dissoziation, Hydrolyse oder Neutralisation gestatten. Für die Geschwindigkeitskonstante der Neutralisation ergibt sich z. B. rd. $10^{11} \text{ sec}^{-1} \text{ l/Mol}$. Dies deutet darauf hin, daß H^+ - und OH^- -Ionen auf Grund eines besonderen Diffusionsmechanismus schnell durch die Hydrat-Schichten anderer Ionen „hindurchzuwandern“ vermögen.

W. SEITH und **H. WEVER**, Münster: *Überführungs-messungen an Cu_3Al* .

In Fortsetzung früherer Versuche des Vortr. über Konzentrationsverschiebungen in metallischen Mischphasen (Fe/C, Pb/Au) bei Anlegen von Gleichspannung wird jetzt der kleine Anteil von Ionenleitfähigkeit an einer intermetallischen Verbindung Cu_3Al (Hume-Rothery-Phase) nachgewiesen. Dabei gelang es, mit Hilfe eingebauter Stäbchen (markershift) die Wanderung schon nach sehr kurzen Versuchszeiten (90–120 min) zu messen und so erstmals die partiellen Überführungszahlen beider Komponenten nebeneinander zu bestimmen. Besonders die Wanderung eines Metalles zur Anode stellt einen überraschenden Effekt der Selbstüberführung dar.

P. EHRLICH, Hannover: *Thermisches Verhalten und Elektrolyse von Titandoppelchloriden*.

Für die Herstellung von Titan interessiert sehr, das Metall durch Elektrolyse von Chlorid-Schmelzen gewinnen zu können. Voraussetzung dafür ist, daß geeignete, thermisch stabile Titan-doppelchloride gefunden werden. Zunächst wurden Darstellung

⁹) J. Chem. Physics 17, 1002 [1949].

und Eigenschaften der Alkalialze mit 4-wertigem Titan vom Typ $\text{Alk}_4[\text{TiCl}_6]$ ($\text{Alk} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) untersucht und ihre Zersetzungsdrucke gemessen. Lithium sowie Strontium und Barium bilden irgendwelche TiCl_4 -Anlagerungsprodukte, aber keine definierten Verbindungen. Die für die Elektrolyse dieser Verbindungen in einer eutektischen Schmelze von $\text{KCl}-\text{LiCl}$ verwendete Zelle entspricht der von Cordoner und Werner (1951). Das an Wolfram-Kathoden abgeschiedene Metall ist um so grobkörniger, je höher die Temperatur bei der Schmelzelektrolyse ist.

K. GRJOTHEIM, Trondheim: Über das elektrochemische Verhalten von Aluminium und Natrium in Natriumaluminiumfluorid-Schmelzen.

Die Auffassung, daß in Kryolith-Schmelzen das Natrium im Vergleich zum Aluminium das edlere Metall sei (Grüneri (1942)), kann widerlegt werden. So sind auch die sog. Natrium-Flämmchen im Aluminium-Kryolith-Bade in Wirklichkeit brennender Wasserstoff. Die anfangs anomalen Verhältnisse beim Elektrolyseren einer Kryolith-Tonerde-Schmelze zwischen Graphit-Elektroden in Abwesenheit von Aluminium-Metall können durch die primäre Reduktion von dreiwertigem Aluminium zu einwertigem erklärt werden.

J. H. SIMONS, Gainesville (USA): Der elektrochemische Prozeß für die Herstellung von Fluorkohlenstoff-Verbindungen.

Der an sich für Fluorierungen im Laboratoriumsmaßstabe gegenüber dem Arbeiten mit CoF_3 oder AgF_2 ungünstigere elektrochemische Prozeß der direkten Fluorierung¹⁰) ist für die Technik allein das in Zukunft in Frage kommende Verfahren. Hauptvorteile: Kontinuierliches Arbeiten in einer Stufe und hohe Ausbeuten von bestimmten Produkten unter den jeweiligen Bedingungen. Es muß betont werden, daß dabei normalerweise elementares Fluor auch nicht in kleinen Mengen gebildet wird; es muß daher die Zelle nicht so korrosionsfest sein. Gearbeitet wird mit 5–7 V Spannung.

Oberflächenchemie

J. TADAYON und **E. K. RIDEAL**, London: Umwenden und Verankern von monomolekularen Schichten.

Einschichten von Stearinäure wurden auf verschiedene Oberflächen gebracht, auf denen sie je nach der Natur des Substrates mehr oder weniger fest haften. Wird auf solche Einschichten ein Tropfen Wasser gebracht, so zeigt dieser einen großen Randwinkel, wenn das Substrat Chrom ist, und einen kleinen Randwinkel, wenn die Einschichten auf frisch gespaltenen Glimmer aufgebracht wurden. Das deutet darauf hin, daß bei Glimmer mehr Säuremoleküle sich dem Wasser zuwenden können, als wenn die monomolekulare Schicht auf Chrom deponiert wurde. Bringt man eine Einschicht von Stearinäure, die auf frisch gespaltenen Glimmer aufgebracht wurde, in Kontakt mit einer polierten Chrom-Oberfläche oder auch einer zuvor mit Bariumchlorid behandelten Glimmer-Oberfläche, so beobachtet man, daß das Chrom oder der behandelte Glimmer mit der Zeit zunehmend hydrophob werden, sobald sich mehr und mehr Moleküle umwenden und auf diese Oberflächen übergehen. Der Betrag der übertragenen Säure und die Geschwindigkeit der Übertragung wurden gemessen, wobei mit Radiokohlenstoff gekennzeichnete Stearinäure verwendet wurde.

J. T. DAVIES und **E. K. RIDEAL**, London: Die Gestalt der diffusen Ionenschicht unterhalb geladener Einschichten.

Wenn eine Einschicht nicht nur Dipole enthält, sondern auch elektrisch geladen ist (z. B. wenn sie aus $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ besteht), muß die Helmholtzsche Formel durch einen Term ψ_0 ergänzt werden: $\Delta V = 4\pi n\mu + \psi_0$, wobei ΔV = Oberflächenpotential, μ = Dipolmoment, ψ_0 = elektrisches Potential der Grenzschicht sind. ψ_0 hängt nun von der Art der Verteilung der Gegenionen (z. B. Cl^-) unterhalb des Films ab. Der Oberflächendruck π , die Reaktionskinetik im Film, die Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit, das ψ_0 -Potential und die Oberflächenviscosität vermögen Auskunft über die Ionenverteilung an diesen Oberflächen zu geben. Die Versuchsergebnisse werden dahingehend interpretiert, daß die negativen Gegenionen in die Grenzflächenschicht eindringen.

J. T. DAVIES, London: Die Gestalt einiger Makromoleküle bei Grenzschichten.

Neben den gebräuchlichen „guten“ und „schlechten“ Lösungsmitteln für Makromoleküle ist eine Grenzschicht zwischen zwei nicht mischbaren Phasen (z. B. Öl und Wasser) eine neue, bifunktionelle Art eines Lösungsmittels. Im allgem. wird der mehr

¹⁰) J. electrochem. Soc. 95, 47 [1949].

polare oder ionische Teil der Makromolekel in das Wasser eintau-chen. Jeder Verlust an Beweglichkeit, der auf Wasserstoffbrücken-Bindung, Salzbrücken oder Hydratation zurückzuführen ist, wird demnach derselbe wie in vollständiger wäßriger Lösung sein. In der nichtwäßrigen Phase sind die Bedingungen sehr verschieden: besteht dieselbe aus Luft, so werden die mehr hydrophoben Teile der Makromolekel durch die van der Waalschen Kräfte miteinander in Wechselwirkung treten. Bei einer Öl-Wasser-Grenzschicht wird diese Kohäsion, die durch van der Waalsche Kräfte verursacht wird, völlig zerstört werden.

Daher kann man den Verlust an Beweglichkeit, der von den van der Waalschen Kräften herrührt, von demjenigen, der auf Wasserstoffbrücken-Bindung, Salzbrücken oder Hydratation be-ruht, trennen, wenn man die Makromolekeln auf Luft-Wasser und Öl-Wasser-Grenzflächen ausbreitet. Die Versuche ergaben, daß z. B. Celluloseacetat seine Beweglichkeit in erster Linie durch van der Waalsche Kräfte, Proteine durch Salzbrücken und Was-serstoffbrücken Bindungen verlieren.

R. SUHRMANN, Braunschweig: Elektronische Wechselwirkung zwischen chemisorbierten Molekülen und adsorbierender Oberfläche¹¹⁾.

Bei der Adsorption von Molekülen an metallischen Oberflächen kann die Elektronenhülle einer Molekel mit den Metallelektronen in Wechselwirkung treten, indem entweder Elektronen der Molekel anteilig werden am Metallelektronengas oder Metallelektronen in die Elektronenhülle der Molekel gezogen werden. Auf diese Weise chemisorbierte Moleküle bewirken bei dünnen Metallschichten (80 bis 150 Å) im ersten Fall eine Erniedrigung, im letzten Fall eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes R.

Eine Zunahme des Widerstandes wurde beobachtet bei Chemisorption von O, CO, N_2O ; eine Abnahme bei Chemisorption von H_2O , Benzol, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, Naphthalin.

G. KARAGOUNIS, Zürich: Eine Methode zur Bestimmung der inneren Oberfläche fein verteilter fester Stoffe.

Bei der Ausbreitung bestimmter niedrigschmelzender organi-scher Substanzen auf der Oberfläche fein verteilter fester Substanzen läßt sich eine kritische Belegungsdichte feststellen, oberhalb derer die Mischungen als Wachstumskeime für die unter-kühlten Schmelzen der ausgebreiteten Substanzen wirken kön-nen, unterhalb dieser Belegungsdichte jedoch nicht. Diese Be-obachtung läßt sich zur Bestimmung der inneren Oberfläche fein verteilter fester Stoffe auswerten. Bestimmt man die spez. Leit-fähigkeit von Metallpulvern in Abhängigkeit von der Belegungs-dichte der ausgebreiteten Substanzen, so findet man einen plötzlichen Abfall der Leitfähigkeit beim obengenannten kritischen Be-legungswert. In vielen Fällen erweist sich die Zahl der Mole, die sich auf eine bestimmte Fläche ausbreiten, als umgekehrt proportional der Flächeninhalten der Moleküle. Diese Tatsache kann zur Ermittlung von unbekannten Flächeninhalten von Molekülen be-nutzt werden.

K. SCHÄFER und **K. H. RIGGERT**, Heidelberg: Über eine neue Methode zur Bestimmung der partiellen Akkomodationskoeffizienten an festen Oberflächen.

Die neue Methodik der Trennung der thermischen Akkomodation in die der Translation, Rotation usw. besteht darin, daß man eine Gasmolekel an zwei gleichen Oberflächen, mit denen sie un-mittelbar hintereinander zusammenstoßt, akkomodieren läßt. Wird der Bruchteil α der Überschußenergie an einer Wand bei einem Zusammenstoß ausgetauscht, so geht bei doppeltem Zu-sammenstoß der Bruchteil α^2 in die Austauschrelation ein. Sind nun Akkomodation der Rotation und der Translation wesentlich ver-schieden, so erhält man auf diese Weise im Mittel einen an-deren pauschalen Akkomodationskoeffizienten des Gases als bei einer Meßmethode, bei der nur bei einem Zusammenstoß mit einer festen Oberfläche Energie ausgetauscht wird. Aus der Differenz der Akkomodationswerte, die man so erhält, gewinnt man einen Anhalt über die partiellen Akkomodationskoeffizienten der verschiedenen Freiheitsgrade.

E. HAYEK, Innsbruck: Chemismus der Kationenchromato-graphie.

Die Reihenfolge der Adsorption von Kationen aus rein wäßriger Lösung ist bei vielen verschiedenen Adsorbentien gleich der bei dem zuerst von Schwab untersuchten Aluminiumoxyd, so bei MgO und CaCO_3 , aber auch bei Glaspulvern und Wasserglas. Bei diesen Substanzen ist die pH -bedingte sukzessive Ausfällung von Hydroxyden oder basischen Salzen maßgebend. Dies ergibt sich auch daraus, daß durch Anionen, welche Salze mit den Kationen

¹¹) Vgl. diese Ztschr. 64, 277 [1952].

liefern, deren Schwerlöslichkeit mit der von Hydroxyden vergleichbar ist oder sie übertrifft, eine wesentliche Änderung der Kationenreihe erzielt werden kann. Weitere Hinweise für den Chemismus der Adsorption ergeben sich bei Zufügung von Reduktions- oder Oxydationsmitteln, welche p_H -abhängig mit den zu adsorbierenden Stoffen reagieren können.

In der Diskussion wies Werner Fischer auf eine Theorie der Adsorption von Elektrolyten an Tonerde¹²⁾ hin, wonach adsorbierte H^+ - und OH^- -Ionen gleichzeitig austauschen und damit erstmalig die Anionen- und Kationenreihen von Schwab kombiniert werden können.

Kolloidchemie

J. TURKEVICH, P. C. STEVENSON und G. GARTON, Princeton (USA): *Lichtabsorption und Streuung von monodispersem kolloidalem Gold*.

Die Lichtabsorption von monodispersem kolloidalem Gold von Durchmessern im Bereich von 50 bis 1500 Å wurden im nahen Ultraviolet und sichtbaren Gebiet des Spektrums gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse (Lage des Absorptions-Maximums, der Extinktionskoeffizient und die Gestalt der Absorptionskurve) stimmen mit den Voraussagen von G. Mie¹³⁾ überein. Kolloides Gold kann auch in Plättchenform hergestellt werden. Diese Präparate zeigen einen Wechsel in der Absorptionsbande zum Roten hin in Übereinstimmung mit den Voraussagen von Gans¹⁴⁾. Über Messungen der Lichtstreuung an monodispersem kolloidalem Gold als Funktion der Teilchengestalt, Wellenlänge und Beobachtungswinkel wurde berichtet.

S. G. MASON, R. S. J. MANLEY und B. J. TREVELGAN, Montreal (Canada): *Über die Bewegung von Modellpartikeln in Geschwindigkeitsgradienten*.

Die Rotationsbewegung von einzelnen starren Kugeln und Zylindern, die Zweierstöße von Kugelaggregaten sowie die Orientierung und gegenseitige Beeinflussung von Vielfachzylindern, die in einer strömenden Flüssigkeit suspendiert sind, wurden untersucht.

Die Winkelgeschwindigkeiten und sphärischen, elliptischen Bahnen für einzelne Zylinder wurden in enger Übereinstimmung mit Gleichungen nach der Theorie Jefferys gefunden.

Die gemessenen Häufigkeiten von Zweierstößen zwischen Kugeln gleichen Durchmessers stimmen gut mit den Werten überein, die aus einer einfachen geometrischen Behandlung des Stoßvorgangs errechnet wurden. Die Geschichte der einzelnen durch Stoß gebildeten Paare wurde verfolgt. Dadurch war es möglich, die Verteilungsfunktion der Lebensdauer eines Paares zu berechnen.

In Zylindersuspensionen stellt sich ein stationärer Zustand der Orientierungsverteilung ein. Die beobachtete Orientierungsverteilung weicht von den Werten ab, die man aus Jefferys Gleichungen unter Benutzung der Annahme konstanter Bahnen nach Eisenschitz und dem Prinzip der minimalen Viscosität nach Jeffery erhält. Die sich einstellende stationäre Orientierungsverteilung ist im wesentlichen von den plötzlichen Änderungen der Bahnkonstanten durch Zweierstöße bestimmt.

P. EKWALL, Åbo (Finnland): *Konzentrationsgrenzen in Lösungen von Assoziationskolloiden*.

Die Eigenschaften wässriger Lösungen von Assoziationskolloiden erleiden eine deutliche Änderung, wenn die kritische Konzentration überschritten wird. Es gibt aber noch andere Konzentrationen, bei denen die Eigenschaften der Lösungen ebenso markierte Änderungen erfahren, so daß man von Konzentrationsgrenzen sprechen kann. In Natriumgallat-Lösungen wurden markierte Änderungen der Eigenschaften bei drei Konzentrationen von 0,015, 0,05 und 0,10 bis 0,12 m. festgestellt. Innerhalb des Konzentrationsbereichs, der durch diese Grenzen festgelegt ist, sind die Eigenschaften der gelösten Substanzen in einem hohen Grade konstant.

K. HESS, Hannover: 'Über Langperiodeninterferenzen bei synthetischen Fasern und über ein neues Fasermodell.'

Synthetische Fasern bilden ein Übergitter, das Langperiodenreflexe verursacht. Durch Tempern der Fasern werden die Langperioden vergrößert, ebenso durch Quellung in Phenol-Lösung. Einkristallit-ähnliche Präparate von Perlon L, die durch Walzen verstrecker Borsten erhalten werden, zeigen bei Durchstrahlung senkrecht zur Walzebene eine geringe, bei Durchstrahlung parallel zur Walzebene eine starke Schichtlinienverbreiterung der Reflexe der großen Periode. Daraus wird auf eine bänderförmige Struktur der Ordnungsbereiche geschlossen.

¹²⁾ Vgl. Naturwiss. 40, 439 [1953].

¹³⁾ Ann. Physik (4), 25, 377 [1908].

¹⁴⁾ Ann. Physik (4) 37, 681 [1912].

Die Beobachtung von Meibohm und Smith, daß die große Periode in Form von 4-Punkt-Diagrammen auftreten kann, wurde für Terylen und Formalin-gehärtete Polyvinylalkohol-Fäden bestätigt. Dies muß so gedeutet werden, daß der Übergang vom geordneten Bereich in den ungeordneten Bereich nicht stetig, sondern unstetig ist.

Kinetik

K. HAUFE, Düsseldorf: *Die Chemisorption von Gasen an Halbleitern*.

Die in der homogenen Halbleitertheorie und der Randschichttheorie der Ionsorption gewonnenen Erkenntnisse werden zur Deutung des Mechanismus der heterogenen Katalyse einfacher Oxydationsreaktionen an oxydischen Kontakten herangezogen. Am N_2O -Zerfall wird gezeigt, daß die Art der Elektronenfehlordnung (ob Leitungs- oder Defektelektronen) und deren Konzentration für die Elementarvorgänge des N_2O -Zerfalls (Iono- und Desorption von Sauerstoff) von entscheidender Bedeutung ist. Es wird gezeigt, daß im Falle einer Oxydationsreaktion mit geschwindigkeitsbestimmender Desorption des ionosorbierten „Komplexes“ elektronendefektleitende Oxyde, wie z. B. NiO oder $NiO \cdot 0,1$ Mol-% Li_2O , besonders gute Katalysatoren darstellen, während Oxyde mit Elektronenüberschüß- oder Eigenstörstellenleitung nur schwache katalytische Eigenschaften besitzen. Die von Schwab und Mitarbb. erhaltenen Ergebnisse über die katalytischen Eigenschaften einiger Oxyde auf den N_2O -Zerfall lassen sich zwanglos aus den Halbleitereigenschaften deuten.

J. H. DE BOER und J. VAN STEENIS, Geleen (Holland): *Das Verhalten von Wasserstoff-Atomen auf Oberflächen*.

Einige Eigenarten der heterogenen Katalyse können an der einfachen Reaktion von zwei Wasserstoff-Atomen, die eine Molekül auf einer Oberfläche bilden, studiert werden. Die Reaktion kann gut nach der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten von Eyring behandelt werden. Wasserstoff-Atome, die auf eine Oberfläche stoßen, können entweder mit bereits adsorbierten Atomen reagieren (Mechanismus von Rideal; v_o) oder zwei adsorbierte Atome reagieren auf der Oberfläche miteinander (Mechanismus von Langmuir-Hinshelwood; v_i). Wenn wir annehmen, daß die Aktivierungsenergien konstante Bruchteile der Adsorptionsenergie sind, dann ist der Ausdruck Q/RT der Parameter, der die relative Bedeutung von v_o und v_i , der Desorptionsgeschwindigkeit v_d und der Reflektionsgeschwindigkeit v_r bestimmt.

Q kann von etwa 2 kcal/Mol bis 100 kcal/Mol variieren. Bei sehr kleinen Werten von Q/RT sind sowohl v_i und v_o klein im Vergleich zu v_d und der Grad der Belegung Θ ist klein und durch die Desorptionsgeschwindigkeit bestimmt. Mit wachsendem Q/RT wachsen beide Reaktionsgeschwindigkeiten im Vergleich mit der Desorptionsgeschwindigkeit bis für $Q/RT = 14$ die Größen $(v_o + v_i)$ und v_d einander gleich sind. Bei etwa demselben Wert des Parameters erreicht das Verhältnis v_i/v_o ein Maximum; bei einem Wert von etwa 35 für Q/RT werden diese beiden Geschwindigkeiten gleich groß. Das Gleichgewicht in der Schicht wird dann vollständig durch die Reaktionsgeschwindigkeiten regiert und die Schicht ist völlig von adsorbierten Atomen besetzt. Bei noch höheren Werten von Q/RT ist v_o wichtiger als v_i , jedoch werden die meisten der auftreffenden Atome reflektiert, da die Oberfläche völlig mit Atomen bedeckt ist.

W. RATHJE und I. N. STRANSKI, Berlin-Dahlem: *Die Keimbildung an Ionen in Dämpfen*.

Die Gültigkeit der Thomson-Gibbs-Volmerschen Gleichung über den Dampfdruck geladener Tröpfchen und die Volmersche Theorie der Keimbildung an Ionen wird experimentell untersucht. Die Möglichkeit hierzu bietet sich erstmals durch die Methode der kontinuierlichen Ionensbeweglichkeitsmessung in einer Nebelkammer (Pollermann).

Die Untersuchung an reinem Wasser führt in Übereinstimmung mit ähnlichen Ergebnissen von Pollermann zu einer Bestätigung der Volmerschen Theorie, aber nur in ihrer Anwendung auf negative Ionen. Der sog. Vorzeicheneffekt, ein verschiedenartiges Kondensationsverhalten negativer und positiver Ionen, das sich nicht durch die Volmersche Theorie erklären läßt, wird beobachtet. Eine Erklärung dieses Effektes wird nur möglich sein, wenn man auf den strukturellen Aufbau der submikroskopischen Gebilde eingeht.

Die beobachtete Aufspaltung der positiven Kondensationsstufe läßt den unterschiedlichen Charakter der Kondensation an negativen und positiven Ionen erkennen und weist auf verschiedene Kondensationsmöglichkeiten an positiven Ionen hin. Zur Klärung dieses Effektes wird die Kondensation in Gegenwart künstlicher „Verunreinigungen“ in wohldefinierten Mengen (Salzsäure-lsgg. verschiedener Konz.) untersucht. Durch die Gegenwart der Salzsäure wird in weit stärkerem Maße die Kondensation an positiven Ionen beeinflußt als die an negativen.

Reaktionen freier Radikale

J. WEISS, Durham (England): *Der Mechanismus der Zersetzung des Wassers durch ionisierende Strahlung.*

Bei der Zersetzung des Wassers spielen die beiden Primärprozesse der Anregung und der Ionisation eine wichtige Rolle. Der Gesamtverlauf $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ wird eingeleitet durch Ionenbildung: $H_2O \rightarrow H_2O^+ + e^-$ und $H_2O + e^- \rightarrow H_2O^-$, der sich die Umsetzungen $H_2O^+ \rightarrow H^+ + OH$ und $H_2O^- \rightarrow OH^- + H$ anschließt.

Daneben ist auch in gewissem Grade die Bildung von freien Radikalen anzunehmen nach: $H_2O^* \rightarrow H + OH$, was in kondensierten Systemen begünstigt ist. Die experimentellen Ergebnisse führen darüber hinaus zu der Annahme, daß nach $2 H_2O^* \rightarrow H_3 + H_2O_2$ etwas molekularer Wasserstoff und Wasserstoffperoxyd gebildet werden.

Photochemische Reaktionen

R. SCHENCK, Aachen: *Bedingungen und Gang der Photosynthese*¹⁴².

Für das Energieproblem der Photosynthese gibt die Bruttogleichung $H_2O + CO_2 \rightarrow (CH_2O) + O_2$ über den Primärangriff des Lichtes keine Auskunft. Ein solcher ist an das Vorliegen von Ionenpaaren gebunden.

Betrachtungen der möglichen Einzelprozesse ergeben als Reaktionsarbeiten für: $3 H_2O + CO_2 \rightarrow (CH_2O) + 2 H_2O_2$ 41,4 kcal und für $2 H_2O_2 + 2 CO_2 \rightarrow 2 (CH_2O) + 3 O_2$ 44,9 kcal. Diese Werte entsprechen Quantengrößen, die in das Fluoreszenzband des α -Chlorophylls hineinfallen.

Die für Form und Größe des Lichtangriffes bedeutsamen Messungen des pO_2 von O. Warburg wurden neu ausgewertet mit dem Ergebnis, daß der Quantenbedarf für ein O_2 vier ist.

H. MARTIN, Kiel: *Reaktionskinetische Untersuchungen an den Systemen ClO_2/NO_2 und ClO_2/NO (Beitrag zur Kenntnis des OCl -Radikals).*

Die Bruttoumsetzung $ClO_2 + 5 NO_2 \rightarrow 2 N_2O_5 + NO_2Cl$ wurde reaktionskinetisch untersucht. Sie folgt, jedenfalls solange der N_2O_5 -Zerfall noch nicht ins Gewicht fällt, mit niederer Reaktionsgeschwindigkeit dem Zeitgesetz

$$-\frac{d[ClO_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt} \rightarrow k [ClO_2] [NO_2].$$

Von den Teilreaktionen ist der Zerfall des $ClO_2NO_2 \rightarrow ClO + NO_3$ geschwindigkeitsbestimmend. Ihm folgen schnellere Reaktionen, in deren Verlauf ein primär gebildetes ClO -Radikal eine zweite NO_2 -Molekül zu NO_3 oxydiert.

Mit NO reagiert ClO_2 extrem rasch. Die Reaktion geht selbst bei $-18^\circ C$ und Anfangsdrucken von wenigen Torr — wenn man von den sehr viel langsameren Folgereaktionen absieht — in Bruchteilen von 1 sec zu Ende. Bemerkenswert ist, daß sich auch hier N_2O_5 bildet (neben Cl_3 und wenig O_2). Es läßt sich daraus schließen, daß auch die Reaktion zwischen ClO und NO_2/N_2O_4 extrem schnell ist.

ClO_2 -Explosionen lassen sich selbst bei Funkenzündung durch NO_2 -Zusätze unterdrücken. Die im Funken gebildeten ClO -Radikale (und O-Atome) werden durch NO_2/N_2O_4 offenbar äußerst wirksam abgefangen.

Struktur der Materie

O. HASSEL, Oslo: *Stereochemie des Cyclohexans.*

Auf Grund der Ergebnisse verschiedener physikalischer Methoden kann ausgesagt werden, daß Cyclohexan-Derivate praktisch immer die „starre“ zentrosymmetrische Form (Sesselform) gegenüber der „beweglichen“ Wannenform bevorzugen. Die Verwendung der Sesselform und der Theorie der Tetraeder-Valenzwinkel führt zu zwei geometrisch verschiedenen Typen der C—H-Bindungen, den polaren Bindungen (ε -Bindungen) und den „äquatorialen“ Bindungen (χ -Bindungen). Durch Substitution der verschiedenen Typen von Bindungen und bei Berücksichtigung der Möglichkeit eines Umklappens des Kohlenstoff-Ringes kann man für Substanzen vom Cyclohexan-Typ (einschl. anderer sechsgliedriger Ringe wie z. B. Hexosen) eine Liste aufstellen, die die mögliche Anzahl von Isomeren und ihre Konfigurationen gibt¹⁴³.

W. LANGENBECK, Halle: *Komplexbildung und sterische Hinderung.*

Die bei der Bildung von Komplexverbindungen noch nicht beobachtete sterische Hinderung ist bei Komponenten mit großer Raumfüllung und starrer Atomanordnung wie z. B. in Porphyrin-Komplexen und Phthalocyaninen zu erwarten. Am Imid-

¹⁴² Vgl. diese Ztschr. 64, 12 [1952].

¹⁴³ Vgl. diese Ztschr. 65, 390 [1953].

azol-parahäminat wird diese in wässriger Lösung beobachtet, wenn die zugesetzten Imidazol-Derivate in 2- oder 4-Stellung oder in beiden Stellungen gleichzeitig substituiert sind. Eine relative sterische Hinderung findet man in einer Lösung von Hämin oder Eisen-phthalocyanin in 1-Chlor-naphthalin.

Weitere Gebiete der physikalischen Chemie

H. P. BROIDA, Washington: *Schnelle und genaue Analyse von D_2O-H_2O -Gemischen mittels optischer Spektroskopie.*

Der D_2O -Gehalt von H_2O-D_2O -Gemischen kann im Bereich von 0,01–99,9 % D_2O durch Intensitätsmessung der Balmer-Linien des atomaren Wasserstoffes nach Festlegung der optimalen Arbeitsbedingungen mit großer Präzision bestimmt werden. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse von einem Tag zum nächsten beträgt 0,23 %. Im D_2O -armen Konzentrationsbereich findet man eine Nachweisempfindlichkeit von 1 : 200000. Bei einem kontinuierlichen Fließsystem können die Bestimmungen alle 20 sec gemacht werden.

Zusätzlich zur Isotopen-Analyse des Wassers kann die Methode verwandt werden bei gasförmigem Wasserstoff, zur Messung des Gesamt- H_2O -Gehaltes in verschiedenen Substanzen (einschl. Blut), zur Bestimmung der Anzahl labiler H-Atome in Proteinen und zur Bestimmung des H_2O -Gehaltes der Luft.

W. NODDACK, Bamberg: *Über die Farbsehstoffe des menschlichen Auges.*

Es wird eine einfache photochemische Methode angegeben, mit der sich die Farbsehstoffe im lebenden menschlichen Auge identifizieren lassen:

Blendet man das Auge durch intensive monochromatische Beleuchtung von bekannter Energie, so wird dabei der Farbsehstoff, der diese Wellenlänge adsorbiert, vollständig oder teilweise zerstört. Damit fällt eine Gegend des Spektrums, die der Absorptionsbande dieses Stoffes entspricht, vorübergehend für die Farbsicht aus. Ebenso kann man zwei Farbsehstoffe zum Ausfall bringen, wenn man mit zwei Wellenlängen vorblendet, von denen die eine von einem der beiden Stoffe adsorbiert wird.

Blickt man sofort nach der Blendung (vor dem Erscheinen der Nachbilder) auf ein kontinuierliches Spektrum, das auf einen Schirm entworfen ist, so sieht man ein Spektrum, das gegenüber dem normalen verändert ist. Es zeigt Schwarz- und Graustellen und außerdem Verfärbungen in einzelnen Spektralgebieten.

Derartige mono- und dichromatische Blendungen wurden nacheinander über das ganze sichtbare Gebiet von 7600–4000 Å hin in Abständen von je 100 Å vorgenommen. Dabei veränderten sich die Anomalien der nach den Blendungen betrachteten Spektren reproduzierbar in bestimmter Weise. Durch mathematische Analyse der Lagen der Schwarz- und Graustellen und der Verfärbungen konnten die Absorptionsbanden der einzelnen Farbstoffe quantitativ festgelegt werden.

Messungen bei teilweiser Blendung gestatteten Schlüsse auf die Größe der Absorption der einzelnen Farbsehstoffe. Durch Messungen der Adaptionsgeschwindigkeiten nach monochromatischer Blendung wurden die Reaktionsordnungen bei der Regeneration der Farbsehstoffe bestimmt. Die Untersuchungen wurden an einer Reihe von Trichromaten und an partiell und total Farbenblindem ausgeführt.

G. O. SCHENCK, Göttingen: *Die Erregung der Nerven als Umkehr der Zellatmung.*

Die Nerven werden allgemein durch Zufuhr von Reduktionsäquivalenten (photochemischer, elektrochemischer oder chemischer Herkunft) an ein Redoxferment (Cytochrom) unter Umkehr der Zellatmung erregt. Die aus dieser Formulierung entwickelte Theorie der Nervenleistungen vereinigt die mit Erregung, Leitung und Erholung verbundenen chemischen und physikalischen Veränderungen und elektrischen Erscheinungen zu einem geschlossenen Bild. Hierbei wird die Erregung als Einstellung einer Gleichverteilung des Erregungszustandes längs des Nerven durch weitgehend elektrolytischen Transport von Reduktionsäquivalenten weitergeleitet, wie es teilweise analog auch für die Photosynthese zu diskutieren ist.

Für die nervösen Erscheinungen ergibt sich in jedem betrachteten Einzelfalle ein Wettlauf zahlreicher konkurrierender chemischer Reaktionen, dessen Ausgang durch minimale physikalische oder chemische Veränderungen beeinflußt werden kann.

H. STAUDE, Leipzig: *Oxidationsprodukte als Adsorptionsvermittler bei der photographischen Entwicklung.*

Für die Anschauung, daß bei der photographischen Entwicklung die belichteten Silberbromid-Körner im Verhältnis zu den unbelichteten durch einen rascheren Beginn bevorzugt reduziert werden, werden neue Versuche über die Adsorption von Hydrochinon und Aminophenolen mitgeteilt. Dabei werden vor allem

bei ersterem die Entwickler-Ionen an belichtetes Silberbromid nicht adsorbiert, wenn Oxydationsprodukte (Chinon) sorgfältig ferngehalten werden. Es ergibt sich daraus, daß zur Einleitung der photographischen Entwicklung die Gegenwart von Oxydationsprodukten unbedingt notwendig ist. Die Ergebnisse gestatten, Schlüsse auf die Natur des latenten Bildes zu ziehen, die in Übereinstimmung mit Anschauungen stehen, die auf andere Weise gewonnen worden sind.

E. BRODA, Wien: *Bestimmung von Radio-Kohlenstoff mit dem Gaszährohr.*

Im Gegensatz zu Beobachtungen anderer kann gezeigt werden, daß reines Kohlendioxyd ein geeignetes Füllgas für Geiger-Zählrohre ist und daß diese sehr empfindlich arbeiten. Infolgedessen sind sie sehr gut für die Bestimmung niedriger Aktivitäten bei biochemischen Fragestellungen zu verwenden.

H. GÖTTE, Mainz: *Versuche zum Verhalten hochpolymerer Phosphate im Säugeltierorganismus, untersucht mit radioaktiv markierten Substanzen¹⁸⁾.*

Versuche mit radioaktiv (³²P) markierten Polyphosphaten ergeben: 1.) Gewisse Polyphosphate werden von Leber und Milz nach einem Exponentialgesetz aus der Blutbahn eliminiert. 2.) Wohl infolge der Blockierung dieser Organe durch kolloide Substanzen verringert sich die Eliminationsgeschwindigkeit bei Zugabe derselben. 3.) Niedermolekulare Abbauprodukte werden in Blut und Harn durch Dialyseversuche nachgewiesen. 4.) Gewisse Polyphosphate vermögen bei intravenöser Verabreichung die Blutgerinnung zu verlangsamen.

IDA NODDACK, Bamberg: *Trennung der Seltenen Erden im inhomogenen Magnetfelde.*

Die 16 Seltenen Erden werden im allgemeinen durch Fraktionierungsmethoden voneinander getrennt und rein dargestellt. Nur die Elemente Ce, Sm, Eu und Yb lassen sich auf Grund ihres Valenzwechsels verhältnismäßig einfach aus Erdengemischen abtrennen. Das Sc kann wegen seiner von den übrigen Erden stark abweichenden chemischen Eigenschaften durch wenige Operationen abgetrennt werden.

Bei einigen physikalischen Eigenschaften der Erden bestehen große Unterschiede zwischen den einzelnen Gliedern der Erdenreihe, so zeigen z. B. die magnetischen Eigenschaften der Erdenverbindungen in festem und in gelöstem Zustand bemerkenswerte Unterschiede. Die Magnetisierbarkeit steigt vom La zum Pr und Nd an und fällt dann zum Sm und Eu ab, dann folgt ein zweiter stärkerer Anstieg mit einem Maximum bei Dy, Ho, Er und ein Abstieg zum Yb, Cp.

Es sollte daher möglich sein, bei geeigneter Anordnung und Verwendung genügend starker inhomogener Magnetfelder aus einem Gemisch der Erden die paramagnetischen bzw. die diamagnetischen Erden anzureichern.

Die ersten Versuche in dieser Richtung wurden von uns 1938 in Freiburg unternommen: eine Erden-chlorid-Lösung, die die Erden La, Ce, Pr und Nd enthielt, durchlief langsam das Feld zwischen den Polschuhen eines starken Elektromagneten; die para- und diamagnetischen Anteile wurden getrennt aufgefangen. Nach mehrfachem Durchlaufen der Fraktionen ließ sich an der Farbe, am Atomgewicht und am Röntgenspektrum ein deutlicher Trennungseffekt feststellen.

Diese Versuche wurden vor 3 Jahren in Bamberg wieder aufgenommen. Bei der ersten Versuchsserie wurde ein Magnetfeld von 9500 Gauss mit einer Inhomogenität von 340000 Gauss/m² verwendet. Eine 15proz. Chloridlösung von einem Gemisch der Yttererden lief mit sehr kleiner Geschwindigkeit (2 cm³/h) durch einen speziell konstruierten Flachtröhrchen, der senkrecht zwischen den senkrecht stehenden Schneiden der Polschuhe des Magneten stand. Es ergab sich, daß die am stärksten paramagnetischen Erden Dy und Er sich merklich von den schwach paramagnetischen Erden Gd und Yb und vom diamagnetischen Y absonderen. Die Trennung wurde durch die Bestimmung des Atomgewichts auf chemischem Wege und durch Auswertung des optischen Spektrums verfolgt.

Bei weiteren Versuchsreihen wurde das Gegenstromverfahren angewendet, in ähnlicher Art wie bei der Thermodiffusion im Trennrohr nach Clusius, nur daß hier nicht die Erdanziehung, sondern der Magnetismus als Trennkraft verwandt wurde. Die Trennfaktoren ließen sich auf diese Weise erheblich vergrößern und übertrafen bereits die einer wirksamen fraktionierten Kristallisation. Vor allem ließen sich so die magnetisch verschiedenen, aber chemisch sehr ähnlichen Elemente Y und Dy verhältnismäßig rasch voneinander trennen.

¹⁸⁾ Vgl. diese Ztschr. 65, 52 [1953].

Es wurde der Einfluß der Wirkungszeit, der Feldstärke, der Konzentration und der Inhomogenität untersucht, und die optimalen Bedingungen für eine möglichst rasche Trennwirkung wurden aufgestellt.

Die jetzigen Untersuchungen bewegen sich in zwei Richtungen: einmal wird untersucht, wie weit sich die Trennwirkung bei Verwendung eines Magneten von großer Feldstärke steigern läßt, und zweitens soll versucht werden, die Methode auch für präparative Zwecke brauchbar zu machen.

H. D. BECKEY und W. E. GROTH, Bonn: *Trennung isotoner Moleküle in der Gleichstrom-Glimmenladung.*

Frühere Arbeiten von Groth und Hartel, die zeigten, daß in einer Gleichstrom-Glimmenladung bei Gasen in Molekelform (aber nicht bei Atomgasen) eine Anreicherung von Isotopen in einem Gemisch möglich ist, wurden fortgesetzt. Der Trenneffekt beruht auf der Dissoziation der Moleküle in der Gasentladung und der zu einem stationären Gleichgewicht führenden Rekombination der Atome, die massenabhängig ist und die leichteren Atome bevorzugt. Je nach Höhe der Ionisierungsspannungen von Atom und Moleköl ergibt sich eine Anreicherung der schweren oder der leichten Isotope an der Kathode (bzw. an der Anode). Die Versuchsergebnisse lassen erkennen, daß die Trennwirkung — entgegen einer früheren Annahme — nicht auf den Kathoden — bzw. Anodenfall beschränkt ist, sondern auch in der positiven Säule stattfindet.

E. RABINOWITCH, A. S. HOLT, E. E. JACOBS und R. KROMHOUT, Urbana (USA): *Die Spektroskopie des Chlorophylls.*

Das Absorptionsspektrum von Chlorophyll in der lebenden Zelle ist von dem in Lösung verschiedenen. Derartige Unterschiede können ihren Grund haben in der Einwirkung anderer Moleküle in der Zelle (z. B. solchen der Proteine) auf das Chlorophyll oder in dem Resonanzeneinfluß zwischen den eng gepackten Chlorophyll-Molekülen selbst. Der letztere Effekt könnte eine Energiewanderung ermöglichen, die für die Kinetik der Photosynthese wichtig sein könnte.

Untersuchungen der Absorptionsspektren (ergänzt durch elektronenmikroskopische und röntgenographische Messungen) an kristallinem und amorphem Chlorophyll sowie Bakteriochlorophyll und deren Derivaten machen es wahrscheinlich, daß beide Effekte in der lebenden Zelle eine Rolle spielen.

(Der Bericht über diese Tagung wird fortgesetzt)

GDCh-Ortsverband Erlangen

am 10. November 1958

R. PIONTELLI, Mailand: *Die Anfänge der Elektrochemie in Italien und Deutschland.*

Auf Grund von Originalveröffentlichungen werden einige Gedanken aus der Geschichte der Anfänge des „Galvanismus“ in Italien und Deutschland betrachtet.

Das Wesentliche in der Volta-Theorie ist die Hypothese, daß an heterogenen Kontakten auf das elektrische Fluidum sich eine „erregende Kraft“ auswirkt, die unter Gleichgewichtsbedingungen durch eine „elektrische Spannung“ ausgeglichen wird.

Die systematische, experimentelle Untersuchung der elektroskopischen Erscheinungen an galvanischen Ketten führte Volta zur Entdeckung der nach ihm benannten Säule und zur Darlegung seiner Gesetze.

Volta bewies auch die Wichtigkeit des Kontaktes Metall/Flüssigkeit, welcher in einigen seiner Versuche sich größer als der des intermetallischen Kontaktes gezeigt hatte. Er bekämpfte die extreme Auffassung, welche die galvanischen Erscheinungen auf rein lokale chemische Erscheinungen zurückzuführen versuchte. Sehr wichtig ist das Werk von Ritter, das die Notwendigkeit einer Trennung der chemischen Prozesse in der Säule hervorhebt.

Andere wichtige oder interessante Arbeiten sind die von Fabroni, Brugnatelli, Marianini, Matteucci, Nobili, Erman, Von Grothuss, Fechner, Pfaff, Poggendorf, Henrici und Schönbein.

Das Werk von Ohm ist vom methodischen Gesichtspunkt aus mit dem von Volta direkt verbunden; es gründet sich auf den Begriff der Spannung, von dem auch Ohm mittels des Elektroskopens eine operative Definition gibt. v. Helmholtz im besonderen ist der Beweis der Vereinbarkeit der Hypothese der „erregenden Kraft“ sowohl mit der chemischen Theorie der Spannung, als mit den Prinzipien der Energetik zu verdanken.

Die moderne Elektronenphysik rechtfertigt vollkommen die von Volta dem intermetallischen Kontakt (doch nicht nur dem!) zugeschriebene Wichtigkeit.

P. [VB 527]