

G. KARAGOUNIS, Zürich: Über eine Schmelzpunkterniedrigung organischer Substanzen in dünnen Schichten.

Organische Substanzen werden an aktiven Oberflächen unterhalb einer kritischen Belegungsdichte (B_k) ungeordnet, oberhalb der B_k aber „kristallin“ adsorbiert. Solche kristallinen Adsorbate zeichnen sich durch ihre Keimaktivität beim Impfen aus. Die B_k entspricht ungefähr einer monomolekularen Schicht des Adsorbats auf dem Adsorbens.

Es konnte nun beobachtet werden, daß die Schmelzpunkte solcher adsorbierter Substanzen gegenüber dem kompakten Material erniedrigt ist, wenn die Belegungsdichte 10–12 Molekelschichten nicht übersteigt. Die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Belegungsdichte entspricht einer Sättigungskurve. Der Sättigungswert stimmt mit dem Schmelzpunkt der kompakten Substanz überein und wird bei einer Belegungsdichte von etwa 10 Molekelschichten erreicht. Die maximale Schmelzpunktsdepression knapp oberhalb der B_k kann beträchtlich sein und beträgt z. B. bei 9-Äthylanthracen auf Silber 30 °C.

Die Schmelzpunkterniedrigung ist von der Korngröße des Adsorbens unabhängig. Kapillarkräfte spielen also bei diesem Effekt keine Rolle. Hingegen ist die Erniedrigung linear abhängig von der π -Elektronenzahl des Adsorbates. Auch die Natur des Adsorbens ist von großem Einfluß. Es scheint, daß die π -Elektronen des Adsorbats mit dem Adsorbens in Beziehung treten, wodurch die zwischenmolekularen Kräfte vermindert werden.

Zur Meßmethodik: Die Schmelzpunkte adsorbierter Substanzen lassen sich nicht durch herkömmliche Meßmethoden bestimmen. Adsorbate haben nun die Eigenschaft, daß sie nach dem Erwärmen über den Schmelzpunkt beim Wiederabkühlen ihre Keimaktivität nicht wieder erlangen. Durch Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur, Abkühlen auf Zimmertemperatur und Prüfen auf die Impfwirkung kann daher untersucht werden, ob beim Erwärmen der Schmelzpunkt erreicht worden ist.

W. BUSER und P. GRAF, Bern: Der Szilard-Chalmers-Effekt an einigen Manganit- und Mangandioxyd-Präparaten. (Vortr.: W. Buser).

Beim Mangan ist die Kernreaktion



bekannt. Die Energie der γ -Quanten beträgt 8,9 MeV. Die ^{56}Mn -Atome erleiden bei der Emission der γ -Strahlen einen Rückstoß mit einer Rückstoßenergie von 755 eV. Diese Energie reicht aus, um die Atome aus dem Gitter herauszureißen. Sie können eine Schicht von ca. 30 Gittereinheiten durchstoßen. ^{56}Mn -Atome aus der Nähe der Kristalloberfläche können dadurch in die umgebende Lösung hinausgeschleudert werden, die dann nur das neugebildete Isotop enthält. Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, auf diesem Weg trägerfreie Isotope präparativ zu gewinnen.

Verschiedene Manganit- und Mangandioxyd-Präparate wurden auf ihre Eignung für die Gewinnung von reinem ^{56}Mn untersucht. Es konnte dabei eine wesentliche Steigerung der Ausbeute durch Vergrößerung der Oberfläche erzielt werden. Durch Verwendung eines besonders fein dispersen Manganits konnten nahezu 50 % des gebildeten ^{56}Mn isoliert werden. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Manganit-Präparate illustrierten die Abhängigkeit der Isotopenausbeute von der Teilchengröße.

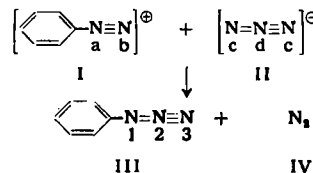
Als Neutronenquelle diente ein Uran-Reaktor in den USA.

W. FEITKNECHT und L. HARTMANN, Bern: Die Löslichkeitsprodukte von Nickel- und Kobalhydroxyden. (Vortr.: W. Feitknecht).

Die Angaben in der Literatur über Löslichkeitsprodukte von Nickel- und Kobalhydroxyden weisen Diskrepanzen bis zu 5 Zehnerpotenzen auf. Dies beruht zum Teil darauf, daß man je nach der Bestimmungsmethode verschiedene definierte Löslichkeitsprodukte erhält. Eine wesentliche Ursache für die Schwankungen der Literaturwerte besteht aber darin, daß sich die Hydroxyd-Niederschläge beim Altern umwandeln. Durch Aufnahmen im Elektronenmikroskop konnten die Alterungsvorgänge gut verfolgt werden. Die anfangs sehr fein dispersen Niederschläge zeigten im Verlauf einiger Stunden und Tage eine starke Zunahme der Teilchengröße. Am Ende des Prozesses wiesen die Teilchen eine völlig kristalline Struktur auf. Gleichzeitig nahm das thermodynamische Löslichkeitsprodukt ab, und zwar beim Nickelhydroxyd $\text{Ni}(\text{OH})_2$ von $1,92 \cdot 10^{-16}$ beim frisch gefällten Präparat bis $7 \cdot 10^{-18}$ beim völlig kristallisierten Hydroxyd. Für Kobalhydroxyd $\text{Co}(\text{OH})_2$ betragen die Extremwerte $5,85 \cdot 10^{-18}$ und $2,5 \cdot 10^{-16}$.

K. CLUSIUS und H. HÜRZELER, Zürich: Aufklärung des Mechanismus der Phenylazid-Bildung nach Sandmeyer mit ^{15}N . (Vortr.: H. Hürzeler).

Durch den Abbau von Phenylazid (III) über das Diazoaminobenzol können die drei Stickstoffatome wie folgt erfaßt werden: Die Atome 1 und 3 werden als Anilin erhalten; Stickstoffatom 2 tritt als Ammoniak aus der Abbaureaktion heraus. Dieser Abbau ist schon früher mit Hilfe von ^{15}N untersucht worden¹⁾. Diese Erkenntnisse machten die nachstehende Untersuchung des Mechanismus der Phenylazid-Bildung nach Sandmeyer möglich.



Es hat sich ergeben, daß die Reaktion nach 2 Typen abläuft. Zu 85 % bilden sich die drei N-Atome 1, 2 und 3 des Phenylazids (III) aus den Atomen a und b des Diazonium-Ions (I) und einem Atom c des Azid-Ions (II), der elementare Stickstoff (IV) bildet sich aus dem andern Atom c und dem Atom d des Azid-Ions. Zu 15 % entstehen 1, 2 und 3 aus a, c und d, der elementare Stickstoff aus b und c. Der sogenannte „klassische“ Reaktionsverlauf, bei dem die drei Phenylazid-Stickstoffe aus den drei Atomen des Azid-Ions, der elementare Stickstoff aus der Diazonium-Gruppe entstehen soll, tritt dagegen nicht ein.

R. GUT und G. SCHWARZENBACH, Zürich: Die Stabilität von Komplexen der seltenen Erdmetalle. (Vortr.: R. Gut).

Die einzelnen Glieder der seltenen Erdmetalle lassen sich durch drei Reaktionsarten charakterisieren, nämlich durch Redoxoperationen, durch Fällungsreaktionen und durch ihr Komplexbildungsvermögen. Redox- und Fällungsreaktionen sind bereits gut untersucht worden. Die Komplexchemie der seltenen Erden wurden in dieser Arbeit zum erstenmal systematisch untersucht.

Es wurde nach früher bekannten Methoden die Stabilität der Äthylendiamintetraessigsäure-Komplexe und der Cyclohexandiamin-tetraessigsäure-Komplexe aller seltenen Erden gemessen. Die Komplexstabilität steigt mit wachsender Ordnungszahl stark an. Die Komplexe der letzten Glieder der Reihe sind vergleichbar mit den Kupfer-Komplexen. Die Stabilitätskurve verläuft aber nicht stetig, sondern weist bei der Ordnungszahl 64 (Gd) einen deutlichen Knick auf. Auf diese „Gadolinium-Ecke“ hat schon W. Klemm auf Grund von Beobachtungen an Fällungs- und Redox-Reaktionen aufmerksam gemacht. Sie tritt aber bei der Komplex-Stabilität viel klarer zutage.

Für die Analytik ist von besonderem Wert, daß sich Yttrium und Holmium in ihrem Komplexbildungsvermögen stark unterscheiden, während sich diese beiden Metalle durch Fällungen nur sehr schwer trennen lassen.

K. [VB 543]

Physikalisch-chemisches Kolloquium der TH Aachen

am 20. Januar 1954

H. BISSCHOPS, Lüttich: Gelierungsgeschwindigkeit konzentrierter Polyacrylsäurenitril-Lösungen.

Im Anschluß an eine vorhergehende Arbeit¹⁾ über den Gelierungsmechanismus wurde die Gelierungsgeschwindigkeit konzentrierter Polyacrylsäurenitril-Lösungen in Dimethylformamid gemessen. Der Einfluß folgender Faktoren wurde untersucht: Temperatur, Konzentration, Molekulargewicht und Wassergehalt der Lösung.

Die Gelierungsgeschwindigkeit stieg mit sinkender Temperatur und wurde erst zwischen 0 und –10 °C der angewandten Meßtechnik zugänglich. Eine Zunahme der Konzentration von 18 auf 23 % erhöhte die Geschwindigkeit um den Faktor 150. Dagegen ergab eine Steigerung des Molekulargewichts von 40000 auf 60000 einen Faktor von ca. 3. Der Wassergehalt hingegen wirkte sich so aus, daß, bei einer Zugabe von mehr als 2 %, die Gelierung schon bei Zimmertemperatur eintrat.

Der Gelierungsvorgang wurde einer Keimbildung in den an Polyacrylsäurenitril übersättigten Lösungen zugeschrieben und es konnte gezeigt werden, daß der Einfluß oben genannter Faktoren den Aussagen der Keimbildungstheorie entsprechen.

—v. Li. [VB 551]

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 228 [1952].

²⁾ J. Polym. Sci. 12, 583 [1954].