

einem Photomultiplier aufgefangen, dessen Ausgang über einen Verstärker an einen Kathodenstrahloszillographen angeschlossen ist (photographische Registrierung). Man beobachtet nach Abstoppen der Strömung. In der Anordnung werden Strömungsgeschwindigkeiten bis zu 5 m/sec mit einem Umlaufvolumen von ca. 0,5 ml erzeugt. Die Registrierung beginnt 0,003 sec nach Durchmischung. Die Wechsel der optischen Dichte wurden innerhalb 1 % der gesamten Änderung reproduzierbar gefunden.

L. PEARSON, B. R. W. PINSENT und F. J. ROUGHTON, Cambridge, England: *The Measurement of the Rate of Rapid Reactions by a Thermal Method.*

Vortr. diskutieren eine Anwendung der Strömungsmethode, bei der die Temperaturverteilung im Mischungsrohr zur Registrierung des Reaktionsablaufs ausgenutzt wird. Voraussetzung ist, daß die Reaktion mit einer merklichen Wärmetonung verläuft. Die vorliegende Anordnung ist eine Weiterentwicklung der kalorimetrischen Methode von Bateman und Roughton<sup>8)</sup>. Die Mischung geschieht in der üblichen Weise. Im Beobachtungsrohr sind in verschiedenen Abständen Thermoelemente angeordnet. Es können Halbwertszeiten bis herab zu 2 Millisekunden gemessen werden. Als Anwendungsbeispiel wurde die Reaktion zwischen Kohlendioxyd und Hydroxyl-Ionen untersucht.

K. G. DEN BIGH und F. M. PAGE, Cambridge, England: *The Capacity Flow Method in Chemical Kinetics.*

Die Kapazitätsflußmethode<sup>9)</sup> besteht in der Erzeugung eines stationären Zustandes konstanter und einheitlicher Konzentrationen in einem gut durchgerührten Mischgefäß, in das die beiden Reaktionspartner kontinuierlich einströmen. Während bei der Hartridge-Roughton-Methode die örtliche Veränderung der stationären Konzentration im Mischungsrohr gemessen wird, wird hier die stationäre, räumlich invariante Konzentration im Mischungsgefäß bestimmt. (*Capacity Flow* im Gegensatz zu *Tube Flow*). Diese Methode ist geeignet zur Untersuchung von Reaktionen mit Halbwertszeiten zwischen 1 und 4000 Sekunden. Sie schließt damit die Lücke zwischen den üblichen Mischvorrichtungen und der Hartridge-Roughtonschen Strömungsmethode. Auch Zwischenprodukte können mit Hilfe dieser Methode untersucht werden.

I. M. KOLTHOFF und W. L. REYNOLDS, Minneapolis, Minnesota: *The Use of Rotating and Stationary Electrodes for Fast Reactions.*

Ein polarographisches Verfahren<sup>10)</sup> zur Verfolgung schnellverlaufender Reaktionen wird beschrieben, bei der mit Hilfe einer rotierenden Platindrahtelektrode die Konzentrationsänderungen im Reaktionsablauf bestimmt werden. Verwendet wird ein automatisch registrierender Polarograph, mit dem Stromspannungs- und Stromzeitkurven aufgenommen werden. Als Gegenelektrode zu der mit einer Geschwindigkeit von etwa 600 Umdrehungen/Minute rotierenden Platindrahtelektrode dient eine gesättigte Kalomel-Elektrode.

G. PORTER und M. W. WINDSOR, Cambridge, England: *Studies of the Triplet State in Fluid Solvents*<sup>11)</sup>.

R. G. PEARSON, Evanston, Illinois: *Rates of Ion Recombination in Solution by a Radio-Frequency Dispersion Method.*

Die Bestimmung der relativ hohen Reaktionsgeschwindigkeiten in „beweglichen“ Ionengleichgewichten (z. B.  $A^+ + B^- \rightleftharpoons AB$ ) ist ein noch weitgehend ungelöstes Problem. Vortr. schlägt eine neue Methode vor, bei der die Relaxation der Gleichgewichtseinstellung und damit die Geschwindigkeitskonstanten der zugehörigen Reaktionen aus der im Radiofrequenzgebiet zu erwartenden Dispersion des II. Wien-Effekts bestimmt werden. (Der II. Wien-Effekt [Dissoziationsspannungseffekt] besteht in einer Leitfähigkeitserhöhung schwacher Elektrolyte in starken elektrischen Feldern auf Grund einer Erhöhung des Dissoziationsgrades). Bei dieser Methode soll unter Anwendung kleiner Feldstärken die Differenz der Leitfähigkeit von starken und schwachen Elektrolyten sehr genau gemessen werden, wobei im Dispersionsgebiet der schwache Elektrolyt eine Leitfähigkeitserhöhung (Energieverlust) zeigen muß. Die Empfindlichkeit bisheriger Methoden muß zu diesem Zwecke erheblich gesteigert werden.

Die Grenzen dieser Methode sind dadurch gegeben, daß bei kleinen Feldstärken im wesentlichen nur die Ionenpaarbildung durch das elektrische Feld beeinflußt wird.

<sup>8)</sup> Bateman u. Roughton, Biochemic. J. 22, 2622, 2630 [1935].

<sup>9)</sup> S. a. Stead, Page u. Denbigh, Faraday Soc. Discussions 2, 263 [1947].

<sup>10)</sup> Haber u. Weiss, Proc. Roy. Soc., A 147, 332 [1934]; Kolthoff u. Medalin, J. Amer. chem. Soc. 71, 3789 [1949].

<sup>11)</sup> Vgl. diese Ztschr. 66, 613 [1954].

M. EIGEN, Göttingen: *Methods for Investigation of Ionic Reactions in Aqueous Solutions with Half Times as Short as  $10^{-9}$  sec.*

Drei experimentelle Verfahren zur Untersuchung schnellverlaufender Ionenreaktionen in wässriger Lösung werden beschrieben:

a) Schallabsorptionsmethode<sup>12)</sup>; b) elektrisches Impulsverfahren unter Anwendung sehr hoher Feldstärken (Dissoziationsspannungseffekt); c) Temperatursprungmethode.

Alle drei Verfahren basieren auf Messungen der Relaxation eines chemischen Gleichgewichts (Elektrolyt. Dissoziationsgleichgewicht), hervorgerufen durch schnelle Variation von

a) Druck (periodisch, Schallabsorption); b) elektrische Feldstärke (Impulsverfahren); c) Temperatur (stufenartige Änderung).

Daraus lassen sich Aussagen über Geschwindigkeit und Mechanismus sehr schnell verlaufender Reaktionen herleiten.

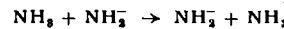
Nach bisherigen Untersuchungen zeichnen sich bimolekulare Reaktionen, an denen Protonen oder Hydroxylionen teilnehmen, durch extrem hohe Geschwindigkeitskonstanten der Größenordnung  $10^{10}$  bis  $10^{11}$  litmol<sup>-1</sup>sec<sup>-1</sup> aus, während Reaktionen zwischen anderen Ionen wesentlich langsamer verlaufen<sup>13)</sup>. Die reaktionskinetischen Eigenschaften der H<sup>+</sup>- und OH<sup>-</sup>-Ionen können im Zusammenhang mit Modellvorstellungen über die anomale Beweglichkeit dieser Ionen in Wasser verstanden werden. Auch die Geschwindigkeit schnellverlaufender Dissoziationsreaktionen in wässriger Lösung kann mit Hilfe der genannten Verfahren direkt gemessen werden.

P. DELAHAY, Baton Rouge, Louisiana: *Applications of Voltammetry at Constant Current in Chemical Kinetics.*

Die Untersuchung von Elektrodenprozessen, bei denen ein Elektronenübergang mit einer chemischen Reaktion gekoppelt ist, ermöglicht ein Studium der Kinetik gewisser Reaktionen. Es gibt verschiedene Methoden, bei denen entweder das Elektrodenpotential oder der Elektrolysestrom kontrolliert werden. Bei dem vorgelegten Verfahren<sup>14)</sup> wird der Strom während der Elektrolyse konstant gehalten. Ferner wird die Lösung nicht gerührt, so daß ein Massentransport nur auf Grund von Diffusion stattfindet. Es steht somit die zeitliche Konzentrationsänderung auf Grund der Diffusion und auf Grund der chemischen Reaktion in Konkurrenz. Ein derartiges System ist einer mathematischen Behandlung gut zugänglich. Vortr. gibt einen Vergleich mit anderen ähnlichen elektrochemischen Methoden, von denen besonders die von der tschechischen Schule entwickelten polarographischen Verfahren<sup>15)</sup> hervorgehoben werden.

R. A. OGG, jr., Stanford, California: *Study of Ultrarapid Reactions by Nuclear Magnetic Resonance Spectra.*

Die kernmagnetische Resonanz des Protons in flüssigem Ammoniak sowie in Lösungen von H<sub>2</sub>O, KNH<sub>2</sub>, NaNH<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Br und H<sub>3</sub>NBF<sub>3</sub> in Ammoniak wurde untersucht. Wasserfreies Ammoniak zeigt ein wohldefiniertes Spin-Spin-Wechselwirkungssextett. Bei genügend hohen Konzentrationen wird dieses durch alle obengenannten gelösten Stoffe zu einem Singulett reduziert. Im Falle des NaNH<sub>2</sub> wurde die zunächst auftretende Verbreiterung und anschließende Verengung mit steigender Konzentration eingehender untersucht. Für den Protonenübergang bei der Reaktion



läßt sich eine Geschwindigkeitskonstante von etwa  $4,6 \cdot 10^8$  mol<sup>-1</sup> Liter<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup> abschätzen. Für eine Reihe weiterer Übertrittsreaktionen ließen sich untere Grenzwerte der Geschwindigkeitskonstanten abschätzen.

[VB 620]

## Chemisches und physikalisch-chemisches Kolloquium der Universität Leipzig

am 28. September 1954

SILLÉN, Stockholm: *Über den Mechanismus der Kationenhydrolyse in wässrigen Lösungen.*

Die Hydrolyse von Kationen in wässrigen Lösungen, z. B. von Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Th<sup>4+</sup>, Pb<sup>2+</sup> ist schon früher untersucht worden, u. a. von Brönsted, Holmqvist und Pedersen. Die Untersuchungen wurden, teilweise auf diesen Arbeiten aufbauend, vom Vortr. und seinen Mitarbeitern weitergeführt. Mit Hilfe von EMK- bzw. pH-Messungen wurde die durchschnittliche Zahl der pro Metallion abgespaltenen H<sup>+</sup>-Ionen in Abhängigkeit vom ursprünglichen pH

<sup>12)</sup> Vgl. Eigen, Kurtze u. Tamm, Z. Elektrochem. 57, 103 [1953] u. Kurtze u. Tamm, Acustica 3, [1953].

<sup>13)</sup> Eigen, Z. physik. Chem. - Neue Folge - 1, 176 [1954].

<sup>14)</sup> Delahay u. Berzins, J. Amer. chem. Soc. 75, 2486 [1953].

<sup>15)</sup> Koutecky, u. Brückner, Coll. Czech. Chem. Comm. 17, 337 [1947].

der Lösung und der Metallionenkonzentration untersucht, wobei die üblichen Vorsichtsmaßregeln (konstante Ionenstärke, d. h. konstante Aktivitätskoeffizienten) eingehalten wurden. Zur Auswertung der Messungen wurden die möglichen Gleichgewichte eingehend mathematisch analysiert. Die Auswertung der Messungen an  $Hg^{2+}$ ,  $Tl^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $UO_3^{2+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $U^{4+}$  zeigte, daß im allgemeinen Komplexe der Form  $Me[(OH)_tMe]_n$  vorliegen. Hierbei besitzt  $t$  im allgemeinen den Wert 2 oder 3, während  $n$  entweder einen einzigen Wert (z. B. bei  $Fe^{3+}$  und  $Al^{3+}$ ) oder aber eine kontinuierliche Folge von Werten (z. B. bei  $Bi^{3+}$  und  $Th^{4+}$ ) haben kann. Die Struktur der Komplexe in der Lösung ist vergleichbar mit der Kristallstruktur ähnlich gebauter Verbindungen, wie der Vortr. an mehreren Beispielen erläuterte.

[VB 614]

## Wiener Kongreß für Gerbereichemie und Ledertechnik

vom 5. bis 12. September 1954

An der vom Verein Österreichischer Ledertechniker organisierten Veranstaltung nahmen etwa 500 Personen aus 33 Nationen teil. Der Kongreß wurde abgehalten anlässlich des 80jährigen Bestehens der von Prof. Wilhelm Eitner gegründeten Wiener Versuchsanstalt für Lederindustrie.

**H. LOEWE**, Ludwigshafen: Unterschiede und Gemeinsamkeiten im chemischen Aufbau von synthetischen Gerbstoffen und Farbstoffen für Leder.

Erfahrungsgemäß werden die Eigenschaften des Leders weitgehend durch angewendete Farbstoffe beeinflußt. So wird bei Herstellung von buntem Boxcalf bei bestimmten Farbtönen Leder minderer, bei anderen Leder besserer Qualitäten erhalten. Vortr. setzte an Hand verschiedener Beispiele Gemeinsamkeiten und Verschiedenheiten synthetischer Farb- und Gerbstoffe auseinander. Er wies nach, daß auch bei Farbstoffen die für Gerbstoffe charakteristische Bindungsmöglichkeit an die Hautsubstanz sowohl durch elektrovalente Gruppen als auch durch Dipolkräfte gegeben ist. Während bei Gerbstoffen auf Grund des Mangels an konjugierten Systemen keine oder nur schwache Färbung des Leders zu erwarten ist, sind Farbstoffe hoher Affinität durch Anwesenheit vieler aromatischer und aliphatischer Doppelbindungen ausgezeichnet, so daß in der Struktur dieser Farbstoffe erhebliche Unterschiede gegenüber der synthetischer Gerbstoffe gefunden werden.

**R. BIEDERMANN**, Basel (Schweiz): Die Reaktionsfähigkeit der Haut und ihre Bedeutung für die Gerbung.

Es wurde versucht, bestimmte Vorgänge bei der Gerbung durch den Einfluß der bei der Vorbereitung der Haut verwendeten Chemikalien zu erklären. Als reaktionsfähige Gruppen in der Kollagen-Molekel wurden die Amino-Gruppen, die Carboxyl-Gruppen und die Peptid-Gruppen bezeichnet. Durch Umsetzung der Amino-Gruppen bzw. Carboxyl-Gruppen mit Säuren bzw. Basen werden die Peptid-Gruppen induziert und je nach Art der Säuren oder Basen verschiedene reaktionsfreudig. Es wurden weiterhin die Einflüsse untersucht, die einer Hydratisierung unter besonderer Berücksichtigung der diesbezüglichen Einflüsse pflanzlicher, synthetischer und mineralischer Gerbstoffe entgegen wirken.

**S. SAWAYAMA**, Tarumiku (Japan): Geschichte und charakteristische Kennzeichen des japanischen Weißleders.

An Hand der Beispiele des *Himeji Shironamoshi* (japanisches Weißleder) und des *Koshuinden* (weißes Hirschleder) wurde demonstriert, daß es möglich ist, Leder aus tierischer Haut ohne Verwendung der üblichen Hilfsmittel herzustellen. Während bei ersterem Leder die Konservierung der Faser durch reines Rüböl vorgenommen wird, wird letzteres mit einer Creme aus Gehirn oder Rückenmark behandelt und anschließend leicht geräuchert. Bemerkenswert ist, daß durch diese Art der Behandlung die ursprüngliche Reißfestigkeit der Kollagenfaser, die bei jedem der üblichen Gerbverfahren leidet, erhalten bleibt. Allerdings steigt die Schrumpfungstemperatur nicht über die des unbehandelten Kollagens.

**W. GRASSMANN**, Regensburg: Einige grundsätzliche Werkstoffeigenschaften des Leders.

Leder unterscheidet sich gegenüber Kunststoff und Werkstoff auf Kunststoffbasis durch seine dreidimensionale Faserverflechtung. Während das Leder für Luft, Wasser oder Wasserdampf durchlässig ist, sind nach dem Schaumgummiverfahren hergestellte Ersatzstoffe dies nicht, da die einzelnen Poren in sich abgeschlossene Hohlräume darstellen. Diesen Materialien fehlt

außerdem die Eigenschaft, Wasserdampf an der Oberfläche zu binden. Während Leder von tiefsten Temperaturen, bis zu denen, die zu seiner Zerstörung führen, seine Form und seine mechanischen Eigenschaften behält, durchlaufen vergleichbare Kunststoffe die verschiedensten Härtegrade. Bei höherer Temperatur werden sie mehr oder weniger weich und verformbar. Diese Unterschiede können mit Hilfe von Dehnungsdiagrammen, noch deutlicher aber auf Grund des Verhaltens bei mehrfacher Belastung sichtbar gemacht werden.

**G. GORBACH**, Graz (Österreich), und **R. NOWAK**, Wien (Österreich): Bedeutung der Mikromethodik in der Lederindustrie.

Zur Wasserbestimmung im Leder wird eine Substanzprobe mit Calciumcarbid vermischt und das beim Erhitzen entstehende Acetylen-Gas in einer Mikrobürette aufgefangen. Diese Methode liefert nur als Mikromethode exakte Werte mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,2\%$ , ohne daß die Gefahr des Umganges mit größeren Acetylen-Mengen besteht.

**H. KILCHHER**, Basel (Schweiz): Bestimmung synthetischer Gerbstoffe mit *p-Toluidin*.

Es wurde eine Methode zur Bestimmung des Gehaltes synthetischer Gerbstoffe beschrieben, die an Stelle der bisher üblichen offiziellen Hautpulvermethode verwendet werden soll. Die Methode bedient sich der Erscheinung, daß anionenaktive Verbindungen mit kationenaktiven Körpern ausgefällt werden. Als kationenaktive Verbindung wurde in vorliegendem Falle *p-Toluidin* gewählt. Es wurde an verschiedenen Beispielen synthetischer Gerbstoffe die annähernde Proportionalität zwischen Gerbstoffeinwaage und Fällungsmittelverbrauch gezeigt. Die Methode hat gegenüber der Hautpulvermethode den Vorteil, daß sie sich exakt definierter Substanzen bedient und in ihrem Ergebnis unabhängig von der Konzentration des Gerbstoffes ist.

**R. STRATTA**, Turin (Italien): Messung der Lederdurchlässigkeit.

Es wurde eine Methode zur Messung der Lederdurchlässigkeit für Flüssigkeiten und Gase beschrieben, wobei das Probestück einer beliebig alternativen (dynamischen) Beanspruchung ausgesetzt war. Diese Bedingung wurde mit einem eigens dazu konstruierten Apparat erreicht. Ein Vergleich der nach dieser dynamischen Methode gefundenen Wasserdurchlässigkeitswerte mit den nach der statischen Methode ermittelten ergibt einen erheblichen Vorteil zu Gunsten der dynamischen Methode, die wesentlich besser die Bedingungen der Praxis reproduziert.

**E. MANTZELL**, Wien (Österreich): Neue Gesichtspunkte auf dem Gebiet der  $p_H$ -Messung in der Gerbereichemie.

In umfangreichen Versuchen wurden Chinchydrone-, Antimon- und Glaselektrode nebeneinander untersucht. Während unter den in der Gerberei auftretenden Bedingungen die Chinchydron-Elektrode weitgehend versagt, ist die Antimonelektrode auf vielen Gebieten voll verwendbar. Als universell brauchbar hat sich nur die Glaselektrode erwiesen, die in jedem Falle reproduzierbare Werte liefert. Es wurde ein neuartiges Gerät beschrieben, das in einer Einstabmeßkette eine allen chemischen und mechanischen Belastungen gewachsene Glaselektrode neben einer Silberchlorid-Elektrode enthält und vorteilhaft in der Gerberei benutzt werden kann.

**F. KIRNBAUER**, Wien (Österreich): Die Verwendung von Gerbstoffen bei Erdölbohrungen, in der Kaolinaufbereitung, keramischen Industrie, Zementfabrikation und Erzflotation.

Gerbstoffe dienen bei Erdölbohrungen zur Verbesserung verschiedener Eigenschaften der Rohrspülung, wie Thixotropie, scheinbarer Viscosität, Gelsteifheit usw. Auch die Kaolinaufbereitung bedient sich ihrer mit Erfolg zur Steuerung des Fließverhaltens, ebenso wie die Zementindustrie, die bei Zusatz von Alkali und Quebracho einen wesentlich höheren Feststoffgehalt in den Zementrohenschlämmen erzielt. Besonders geeignet für dorartige Zwecke sind kondensierte Gerbstoffe, während die hydrolysierbaren oder Pyrogallolgerbstoffe ungenügende Wirkung zeigen.

**P. CHAMBARD** und **CH. CASTELLU**, Lyon (Frankreich): Studie über die Salzung und Konservierung von Kalbfellen.

Die bei Kalbfellen häufig beobachtete Rot- und Violettverfärbung wurde experimentell als durch Mikroben hervorgerufen erkannt. Der Ursprung der Salzflecken konnte nicht geklärt werden. Ihr bakterieller Ursprung scheint sehr zweifelhaft. In umfangreichen Versuchen wurden die verschiedensten Desinfizienten in ihrem Einfluß auf die sog. Salzschädigungen untersucht. Soda als Zusatz zum Konservierungssalz verhindert die