

Intensitäten

Seit einigen Jahren beginnen neben Messungen der Frequenzlage auch solche der Absolutintensität von IR- und Raman-Banden in den Vordergrund zu treten, da heute Intensitäten experimentell einwandfrei gemessen werden können und die für die Auswertung notwendigen theoretischen Grundlagen vorliegen. Sie versprechen wertvolle Aufschlüsse über die elektrische Ladungsverteilung und die Reaktionsfähigkeit von chemischen Bindungen und ganzen Molekeln. Die Teildipolmomente μ_{X-C} und μ_{C-N} von Molekeln des Typs $X-C\equiv N$ ($X = Cl, Br, CH_3, CD_3$) bestimmte D. F. Hornig (Providence/USA) aus der Intensität der Knickschwingung und fand z. B. für $Cl-C\equiv N$: $\mu_{C-Cl} = 1,44$ D, $\mu_{C-N} = 1,36$ D. B. L. Crawford (Minneapolis/USA) zeigte am Äthylen, wie sich durch Deuterierung eine sichere Entscheidung über die Richtung der Teildipolmomente (z. B. μ_{CH} in der Molekel geben läßt. S. S. Penner (Pasadena/USA) hat die Intensitäten der IR-Banden von HF, HCl und HBr mit Hilfe der „Molecular Orbital“-Methode berechnet und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Zur Charakterisierung der Polarität verschiedener NH- und C \equiv N-Bindungen in sek. Aminen und substituierten Benzönnitrilen untersuchten H. W. Thompson, R. A. Russell und G. Steel (Oxford) die Intensität ihrer Valenzschwingungen. Im Gegensatz zur Frequenz zeigt die Intensität der Banden häufig eine klare Beziehung zur chemischen Reaktionsfähigkeit dieser Gruppen, die sich durch einen linearen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Gesamtabsorption der IR-Bande und dem Hammett-Koeffizienten des Substituenten darstellen läßt.

Nach D. A. Long (Oxford) setzt sich die Gesamtintensität einer Raman-Linie aus den Beiträgen der Polarisierbarkeitsänderungen aller an den betr. Schwingungen beteiligten Bindungen zusammen. G. Michel (Liege) teilte empirische Zusammenhänge zwischen der (photoelektrisch bestimmten) Raman-Intensität von Carbonyl- und Nitro-Verbindungen und der Struktur dieser Substanzen mit; es zeigt sich eine Konjugation der $-CHO-$ oder der $-NO_2$ -Gruppe mit einem ungesättigten oder aromatischen Molekelrest an einer sehr starken Intensitätssteigerung der charakteristischen Linien dieser Gruppen, die bei einer sterischen Behinderung der Mesomerie nicht in gleichem Maße eintritt, wie bei einer koplanaren Struktur.

Elektronenspektren

Elektronenterme, Kernabstände und Dissoziationsenergien kleinerer Molekeln werden mit Hilfe höchster spektraler Auflösung exakt ermittelt. E. Miescher (Basel) untersuchte die Absorption des NO im Bereich von 2000 bis 1300 Å mit einem Gitterspektrometer von einer Dispersion von 0,62 Å/mm; dabei wurde die Absorptionszelle (Länge 2,65 m) mit flüssiger Luft gekühlt. So konnten störende Bandenüberlappungen vermieden und die Daten einer Reihe von Elektronenzuständen genau bestimmt werden. K. Dresler (Basel) gelang es, die bisher unbekannten Spektren der Ionen NO^+ , NS^+ , PO^+ und PS^+ in einem Entladungsrohr zu bestimmen, das abwechselnd mit den Trägergasen He bzw. Kr ge-

füllt wurde. R. F. Barrow bestimmte die Bindungsenergien der zweiatomigen Halogenide von B, Al, Ga, In und Tl; für BF wurde der hohe Wert von 185 Kcal/Mol erhalten.

Für Molekelstrukturfragen besonders wesentlich ist die Bestimmung der Ionisationspotentiale mehratomiger Molekeln durch W. C. Price (London), die sich mit großer Genauigkeit aus den im kurzwelligen Vakuum-UV gelegenen Rydberg-Serien entnehmen lassen. J. A. Darby und A. D. Walsh bestimmten das erste Ionisationspotential von Propin aus der Grenze der Rydberg-Serie zu 10,6 eV.

L. und P. Pestil (Paris) beobachteten die Phosphoreszenz-Spektren des kristallisierten Benzols und einiger seiner Derivate bei 20 °K und konnten erstmalig scharfe Banden erhalten, die den Triplett-Singulett-Übergängen der Molekeln zugeordnet wurden. S. Nikitine (Straßburg) beobachtete an Cu_2O , PbJ_2 und HgJ_2 im sichtbaren Gebiet bei $-190^\circ C$ einen neuen Typ von Linienpektren, deren einzelne Glieder einer Rydberg-Formel gehorchen.

Freie Radikale lassen sich durch ihre Elektronenspektren identifizieren und in ihrer Struktur aufklären. Sie können entweder durch Elektronenstoß im Entladungsrohr (H. Schüler, Hechingen) oder durch kurzdauernde Einstrahlung hoher Lichtintensitäten „Blitz-Photolyse“ erzeugt werden (G. Porter, Sheffield; G. Pimentel, Ithaka/USA). Durch sehr tiefe Temperaturen (bis zu $4,2^\circ K$) und geeignete Lösungsmittel (z. B. N_2 , Ar oder glasartig erstarrte Medien) läßt sich die Lebensdauer der Radikale, die bei Raumtemperatur etwa 10^{-4} sec beträgt, auf mehrere Stunden ausdehnen, so daß sie auch mit Meßverfahren (z. B. durch IR-Spektroskopie) untersucht werden können, die im Vergleich zur normalen Rekombinationsgeschwindigkeit langsam arbeiten. So wurden von H. Schüler die Emissionsspektren des Benzyl- und des Benzal-Radikals, von G. Porter außer diesen auch die des Anilino- und des Phenoxy-Radikals untersucht; sie gehören sämtlich dem Benzyl-Typ an und werden wie dieser durch die Mesomerie des Einzelektrons mit dem Phenylring stabilisiert.

Theorie

H. Hartmann (Frankfurt/M.) berechnete die Termwerte von Metallkomplexen auf der Grundlage einer elektrostatischen Störung der Ladungsverteilung des Zentralatoms durch die Liganden; die Ergebnisse entsprechen den beobachteten Spektren sehr gut. Nach C. A. Coulson (Oxford) sind für den Radius des C-Atoms der Hybridisierungszustand, die Konjugation der π -Elektronen und die Hyperkonjugation maßgebend. Bei der Verknüpfung von zwei C-Atomen mit verschiedener Hybridisierung (z. B. im Propylen) tritt eine geringe Kontraktion der Einfach-Bindung ein. Wenn man diese Effekte berücksichtigt, stimmen die berechneten Werte sehr gut mit den spektroskopisch oder durch Elektronenbeugung gewonnenen Daten überein. H. C. Longuet-Higgins (Cambridge/England) berechnete Frequenzen und Intensitäten von Elektronenübergängen „zusammengesetzter“ Molekeln (z. B. konjugierte Systeme, aber auch „charge transfer“-Komplexe nach Mulliken), das sich auch zur Interpretation von Kristall- und Lösungsspektrum eignet. [VB 755]

Kolloid-Gesellschaft

Hauptversammlung 1955 in Bad Oeynhausen

Auf der 17. wissenschaftlichen Arbeitstagung der Gesellschaft vom 21. bis 22. Oktober 1955 wurden insgesamt 19 Vorträge gehalten.

Aus den Vorträgen:

F. PATAT, München: Probleme der Polymerisationskinetik.

Der Sauerstoff-Einfluß auf die Polymerisation wurde an einigen Beispielen diskutiert. Für ein allgemeines Reaktionsschema sei maßgebend, daß der Sauerstoff mit allen vorhandenen Radikalen rasch abreagiert und daß das so gebildete Peroxy-Radikal schnell weiter reagiert, speziell in Rekombination nach $2 ROO \cdot \rightarrow ROOR + O_2$.

Dieses Rahmenschema trifft selbstverständlich nicht für jeden Einzelfall zu. So wird z. B. bei der Polymerisation von Phosphornitriehlorid in Lösung die Hemmung des Lösungsmittels durch Sauerstoff-Zusatz beseitigt. Die Polymerisationskinetik kann wie die Kinetik überhaupt nur einen Reaktionsablauf nahelegen, der durch präparative oder analytische Methoden gesichert werden muß.

G. LANGHAMMER, Leipzig: Thermoeffusion in Lösung hochmolekularer Stoffe.

Die Thermoeffusion wasserlöslicher Hochmolekularer, insbesondere von Polyvinyl-pyrrolidon (Kollidon) wurde mit der Trennrohr-Methode untersucht. Es wurden Glas- und Metall-

apparaturen verwendet, ähnlich denen, die Korsching und Wirtz angeben.

Beim Kollidon steigt die Größe $\gamma = \left(\frac{c_u}{c_0} - 1 \right)$ im Anfang des Versuchs linear mit der Zeit an. C_u bedeutet die Konzentration in der unteren „kalten“ Kammer, c_0 die Konzentration in der oberen „warmen“ Kammer. Aus γ kann nach einer von Hiby und Wirtz sowie von de Groot abgeleiteten Beziehung der Soret-Koeffizient $s = D'/D$ errechnet werden. Der Soret-Koeffizient hängt ab von der Gleichgewichtskonzentration, von der Temperatur und vom Molgewicht M . Für etwa 1proz. Lösungen liegt s in der gleichen Größenordnung wie für niedermolekulare Gemische. D' nimmt wie D , aber in geringerem Maße, mit wachsendem Molgewicht ab, so daß s mit dem Molgewicht zunimmt. Damit wird es möglich M innerhalb einer polymer-homologen Reihe durch Thermoeffusion zu ermitteln. Außerdem bietet sich die Aussicht, ein neues Verfahren zur Fraktionierung von Hochpolymeren zu entwickeln.

R. GRIESSBACH, Wolfen: Ionenaustauscher als hochdisperse Systeme und ihre Wirkung auf kolloide Stoffe.

Zahlreiche Eigenschaften der Ionenaustauscher sind im wesentlichen strukturbedingt. Es liegen Sieb-Systeme vor, die von den Subkolloiden bis zu atomaren Größen reichen. Nach oben wurde das Gebiet der Kunstharz-Austauscher durch die sog. Entfär-

bungsharze oder Harz-Adsorber (ca. 25 Å) erweitert. Die von *Barrer* auf Aluminatsilicat-Basis entwickelten synthetischen Molekelsieb-Zeolithe erschlossen den Porenbereich von 4–5 Å technisch. An kolloid-chemischen Umsetzungen der Ionenaustauscher behandelte Vortr. die Entionisierung kolloidaler Lösungen, Entaschung einschließlich Entfernung von Elektrolytsuren, Trennung kolloidaler und hochmolekularer Stoffe von niedermolekularen, präparative Darstellung von Kolloiden. Unter den Austausch-Reaktionen mit Kolloiden werden Beispiele gegeben für Kontaktaustausch, Umsalzung kolloidaler Lösungen, für Klären und Brechen kolloidaler Feststoff-Lösungen und Emulsionen sowie die Zerstörung von Aerosolen.

D. BOURGOIN und M. JOLY, Paris: Neuere Untersuchungen über den Mechanismus der Gel-Bildung.

Die Sol-Gel-Umwandlung der Gelatine-Lösungen erfolgt in zwei Phasen, welchen verschiedene Kurven des Auslöschungswinkels und der Strömungsdoppelbrechung in Abhängigkeit vom Gefälle entsprechen. Da man die Struktur von Gelatine-Lösungen nicht kennt, wird an Hand einfacher Modelle versucht, eine Struktur und einen Umwandlungsmechanismus zu finden, welche die experimentellen Tatsachen am besten erklären. Das Verhalten einer Suspension voneinander unabhängiger Teilchen wird mit einem System verglichen, in welchem sich eine zusammenhängende Struktur entwickelt. Nur das letztere entspricht den experimentellen Tatsachen. Die Sol-Gel-Umwandlung einer Gelatine-Lösung kann nur durch die Zahl der physikalischen Bindungen zwischen den Gelatine-Teilchen pro Volumeneinheit und zu einem gegebenen Zeitpunkt gekennzeichnet werden.

J. STAUFF, Frankfurt/M.: Denaturierung der Proteine.

Kinetische Untersuchungen über den Verlauf der thermischen Denaturierung von Proteinen mit der Lichtstreuungs-Methode lassen vermuten, daß reversible Denaturierungsprozesse zu Beginn der Reaktion häufiger auftreten als bisher angenommen wurde. Voraussetzung ist die Wahl geeigneter Ionenstärke, Konzentration und p_H -Werte.

Die irreversibel verlaufende Denaturierung durch Wärme läßt sich durch SS-Gruppen spaltende Reagentien (Cystein, KCN, Na_2SO_3 , Na-Thioglykolat) stark beschleunigen und wird von Jodacetat, Jodacetamid, Oxydationsmitteln und Aldehyden stark gehemmt bzw. völlig unterdrückt. Jodacetat hemmt erst nach Zugabe von Aminosäuren völlig. Es wird daher vermutet, daß es sich bei der irreversiblen Aggregation von Proteinen durch Wärme um eine Kettenreaktion zwischen intramolekularen SS-Gruppen einer Molekel und SH-Gruppen einer zweiten handelt, wobei eine intermolekulare SS-Gruppe gebildet wird. Die Hydrolyse der Disulfid-Gruppe kommt neben der Befreiung „maskierter“ SH-Gruppen als Startreaktion in Frage.

Mit dieser Hypothese stehen verschiedene Beobachtungen über die Kinetik der Hitze-Denaturierung in Einklang.

E. JENCKEL und H. v. LILLIN, Aachen: Über die elektrische Leitfähigkeit und die Selektivität eines Anthranilsäure enthaltenden Ionenaustauschers.

Es wird ein Anthranilsäure-haltiger Ionenaustauscher angegeben, der bevorzugt Schwermetalle, insbes. Zink, aufnimmt. Weiter werden die Austauschgleichgewichte der Na- und der H-Form, gegen die Li, Na, K, Ca, Ba, Ni, Co, Zn, H-Form mitgeteilt, die zu Selektivitätskonstanten, z. B.

$$S = \frac{(Zn^{2+}) \cdot [Na^+]^2}{(Na^+)^2 \cdot [Zn^{2+}]}$$

Deutsche Rheologen-Vereinigung

Bad Oeynhausen, 20. Oktober 1955

Aus den Vorträgen:

W. v. ENGELHARDT, Hannover: Absolute Viscositätsmessungen mit einem Rotations-Viscosimeter nach Couette-Hatscheck.

Der innere Zylinder (Ø 3,0 cm) des Rotations-Viscosimeters wurde reibungsfrei an einen Draht aufgehängt, dessen Torsion gemessen wird. Die Drehzahl des äußeren Zylinders (Ø 3,3 cm) kann stufenlos zwischen 3 und 600 U/min variiert werden. Um Endeffekte zu vermeiden, wurden Schutzringe üblicher Konstruktion angebracht. Der äußere Zylinder dreht sich in einem Temperiermantel. Bei verschiedenen Drehgeschwindigkeiten werden für die Viscositäten verschiedener Öle mittlere Werte gemessen, die auf $\pm 0,5\%$ mit den in geeichten Kapillar-Viscosimetern gemessenen übereinstimmen. Die Endeffekte werden bei kleineren Drehge-

schwindigkeiten durch die Schutzringe nicht völlig kompensiert. Daher mißt man hierfür höhere Viscositäten als für größere Geschwindigkeiten. Das gilt allgemein für alle mit solchen Schutzringen ausgestatteten Instrumente. Mit dem Instrument aus verchromten Stahl konnten dialysierte Ton-Suspensionen nicht gemessen werden, da die Metall-Ionen eine Flockung dieser Suspensionen hervorrufen. Daher sind metallische Viscosimeter für reine Tonsuspensionen wohl überhaupt ungeeignet.

$$K = \mu^+ \cdot c \cdot \alpha \cdot \varphi \cdot f$$

(μ^+ = Beweglichkeit des Kations, c = Konzentration, α = Dissoziationsgrad, φ = Leitfähigkeitskoeffizient und f = Fließvermögen). Das Fließvermögen f läßt sich aus den Alkali-Formen bestimmen, wenn man $\alpha = 1$ setzt und φ aus den Werten für Anthranilate oder Acetate überträgt. Mit diesem Wert für f würde sich für die Barium- und Calcium-Form ein Dissoziationsgrad von etwa $3 \cdot 10^{-3}$ ergeben. Es wird angenommen, daß in der Erdalkali-Form, ebenso wie in den Schwermetall- und Wasserstoff-Formen der Wert von f etwa 100 mal kleiner ist, weil sie wesentlich weniger in Wasser quellen als die Alkali-Formen. Dann ergibt sich für die Erdalkali-Formen der Dissoziationsgrad $\alpha = 1$ und für die Schwermetall- und Wasserstoff-Form $\alpha \approx 3 \cdot 10^{-3}$, was für die komplex gebundenen Schwermetalle verständlich erscheint.

J.-L. v. EICHBORN, Karlsruhe: Partikelbeweglichkeit, Verhältnis von Brownscher Bewegung zu Fallbewegung und Gruppen-Einteilung suspendierter Partikel.

Im Bereich des Stokes-Cunninghamschen Bewegungswiderstandes läßt sich eine übersichtliche Funktion zwischen dem Verhältnis der Länge $s_S = w\delta t$ des gerichteten Sedimentationsweges unter der Wirkung einer äußeren Kraft (K) zur Länge $s_V = \sqrt{\delta(x^2)}$ der ungerichteten Brownschen Verschiebung in derselben Zeitspanne (δt) als gesuchte Variable und dem Sedimentationsweg (s_S), sowie dem Partikeldurchmesser ($2r$) als gegebener Variablen ableiten. Dabei ist $2r$ als Meßeinheit für die Strecke s_S zu wählen, womit die an sich willkürliche Zeitspanne (δt) anschaulich festgelegt werden kann.

Die Überlagerung von Brownscher Bewegung und Sedimentation kann man sich auch anschaulich klarmachen als Antreffwahrscheinlichkeit einer Partikel bei gegebenem Ausgangsort zur Zeit $t = t_0$ auf einem Rotations-Paraboloid, dessen Achse der Sedimentationsweg ohne Verschiebung ist, in der zur Zeitspanne $\delta t = t - t_0$ gehörenden, um die Sedimentationsstrecke ($w\delta t$) entfernten Schnittebene. Im Fall der Schwerkraft als K , ist w dabei gleich der Fallgeschwindigkeit w_f der Partikel. Die Spannweite dieser Paraboloiden ist umso größer, je kleiner der Partikeldurchmesser wird, andererseits verschwindend klein bei Durchmessern über 5 μ , wenn die Temperatur unter 100 °C ist und die relative Dichtedifferenz ($\delta\rho_{rel}$) zwischen Partikel und Medium von der Größenordnung 1 ist. Die Funktion

$$\frac{s_S}{s_V} = \sqrt{\frac{K \cdot r}{kT}} \cdot \frac{s_S}{2r},$$

die speziell mit K = scheinbares Partikelgewicht im Suspensionsmedium, im Feld einer Beschleunigung (g) die Form

$$\frac{s_S}{s_V} = \sqrt{\frac{\pi}{12}} \sqrt{\frac{\delta \rho \cdot g \cdot r}{kT}} \cdot (2r)^2 \frac{s_S}{2r}$$

annimmt, hat universelle Bedeutung.

Danach können Suspensionen in Gruppen eingeteilt und nach ihrer Stabilität gegen Zerstreuung, Flockung oder Abscheidekräfte bewertet werden, insbesondere in dem kritischen Übergangsbereich, wo die Partikel zur Abscheidung durch Brownsche Bewegung zu groß, durch äußere Kräfte zu klein sind.

Nach dem Verfahren der dimensionslosen Kenngrößen sind die Überlegungen noch für Zentrifugalkräfte und elektrische Abscheidekräfte erweiterbar. [VB 756]