

Deutsche Bunsengesellschaft für physikalische Chemie

Freiburg/Br., 10.–13. Mai 1956

Hauptthema der 55. Hauptversammlung der Gesellschaft war: „Kennzeichnung und katalytische Wirkung von Festkörpern“. Hierüber wird demnächst in einem zusammenfassenden Beitrag in dieser Zeitschrift berichtet werden.)

Aus den Vorträgen:

KL. SCHÄFER und W. C. GARDINER, Heidelberg: *Transportphänomene in Gasen und zwischenmolekulare Kräfte* (vorgetr. von W. C. Gardiner).

Wärmeleitahlen von Gasen bei höheren Temperaturen werden in der Technik u. a. zur Berechnung der Kinetik von Verbrennungs- und Explosionsvorgängen benötigt (z. B. gehen sie in die Ansätze für die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten ein), zum andern benutzt man sie in der kinetischen Gastheorie, um die Zusammenhänge zwischen Transportphänomenen und zwischenmolekularen Kräften zu klären. Eine Erweiterung der Schleiermacher-Euckenschen Hitzdrahtmethode für Absolutmessungen mit 1% Meßgenauigkeit im Temperaturbereich 100–300°C wird erläutert. (Da nur wenige Absolutmessungen mit vergleichbarer Meßgenauigkeit oberhalb 100°C vorliegen, schien es wünschenswert, von den üblichen Vergleichsmethoden abzusehen und die Messungen absolut vorzunehmen.) Die Korrekturen für Abstrahlung, Endableitung und nicht-radiale Wärmeableitung im Gasraum können teils rechnerisch, teils durch gesonderte Messungen im Hochvakuum exakt berücksichtigt werden. Versuchsgase waren Argon, Stickoxyd und Acetylen. An Hand der Meßergebnisse können im Rahmen der modernen Theorien über die Temperaturabhängigkeit der Wirkungsquerschnitte der Molekeln Rückschlüsse auf zwischenmolekulare Kräfte gezogen werden. Bei größeren Molekeln muß der Einfluß von Rotation und Schwingungsbewegung der Molekeln auf den Wärmetransportvorgang berücksichtigt werden¹⁾. Auf neuere Versuche von F. Reiter, dem Wärmeleitfähigkeitsmessungen bis zu 1100°C gelungen sind, wird hingewiesen.

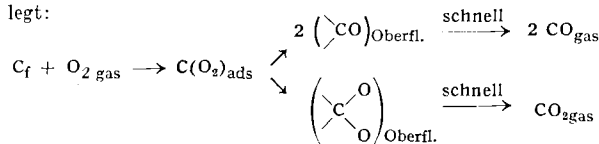
WILHELM MAIER, H. D. RUDOLPH und K. KREBS, Freiburg i. Br.: *Bestimmung reaktionskinetischer Daten an Assoziations-Dissoziations-Gleichgewichten durch Ultraschallabsorptionsmessungen an verdünnten Lösungen* (vorgetr. von Wilhelm Maier).

Lösungen geringer Konzentration von Alkoholen, Carbonsäuren und anderen durch H-Brücken assoziierenden Stoffen in nicht-assoziiierenden Lösungsmitteln zeigen zusätzliche Absorption von Ultraschall, die durch die verzögerte Einstellung der Assoziations-Dissoziationsgleichgewichte zwischen den monomeren Molekeln und den Assoziationskomplexen verursacht wird. Indem man entweder die Temperatur- oder die Konzentrations- oder die Frequenzabhängigkeit der Absorption zu Hilfe nimmt, kann man diese zusätzliche Absorption von der gemessenen Gesamtaborption der Lösung empirisch abtrennen. Liegt nur ein einziges Assoziationsgleichgewicht, nämlich das Monomer-Dimer-Gleichgewicht, vor, so können dessen Reaktionsenthalpie, die Aktivierungsenthalpien der Assoziation und Dissoziation, die beiden Bruttoreaktionsgeschwindigkeitskonstanten und damit auch die Gleichgewichtskonstante bestimmt werden. Man benötigt hierzu entweder die Werte der Absorptionskoeffizienten bei zwei verschiedenen Frequenzen, nutzt deren Konzentrationsabhängigkeit aus und erhält obige Größen als Funktion der Temperatur, oder man verwendet Werte, die bei nur einer Frequenz gemessen wurden und nutzt deren Temperaturabhängigkeit aus. In beiden Fällen wird vorausgesetzt, daß man sich mit den Meßfrequenzen noch im Dispersionsbereich befindet und daß die gemessene zusätzliche Absorption tatsächlich nur durch einen einzigen Relaxationsprozeß verursacht ist. Diese Bedingungen sind z. B. bei Lösungen von Benzoesäure in CCl₄ erfüllt; die oben genannten reaktionskinetischen Daten konnten hier bestimmt werden und ergaben für die Reaktionsenthalpie z. B. einen Wert von 10 kcal/Mol und Bruttoumsatzgeschwindigkeiten im Gleichgewicht von etwa 2·10⁴ Mol/l-sec.

M. ROSSBERG, Hamburg: *Experimentelle Ergebnisse über die Primärreaktionen bei der Kohlenstoff-Verbrennung*.

Hochgraphitisierte reinste Spektralkohle-Rohre wurden in einer Durchströmungsapparatur mit Luft bzw. Sauerstoff bei Drucken von 26 bis 416 Torr und 520 bis 1420°C abgebrannt. Aus den Abgasanalysen und den eingestellten Versuchsbedingungen (Strömungsgeschwindigkeit, Druck und Temperatur) läßt sich die effektive Geschwindigkeitskonstante (Reaktion 1. Ordnung) berechnen. Bei der üblichen Auftragung von log k gegen 1/T erhält man statt einer Arrheniusschen Geraden drei Gebiete verschiedener Temperaturabhängigkeit: 1. den Bereich der chemischen Oberflächenreaktion unter 650°C, 2. das Gebiet der Porendiffusion zwischen 750 und 900°C und 3. die Hochtemperaturzone über 1100°C (je nach Gasdruck), in welcher der Umsatz durch den Stofftransport im freien Gasraum zur äußeren Oberfläche hin begrenzt wird. Im Gebiet 1 ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion: $k = 1,46 \cdot 10^7 e^{-49500/RT}$; im Gebiet 2 sinkt die Aktivierungsenergie auf den halben Wert und im Gebiet 3 fällt sie bei den höchsten Temperaturen auf nahezu Null ab.

Das CO/CO₂-Verhältnis im Abgas, das – wie experimentell sichergestellt – nicht durch Sekundärreaktionen verfälscht ist, erweist sich als druckunabhängig und zeigt einen exponentiellen Temperaturverlauf. Damit wird folgender Mechanismus nahegelegt:



Die zwei verschiedenen Oberflächenoxyde ($\begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{smallmatrix}$)_{Oberfl.} und ($\begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$)_{Oberfl.} ergeben nach ihrer Desorption die Reaktionsprodukte CO und CO₂.

Mit Hilfe von Kalottenmodellen kann man ableiten, daß CO sich aus zwei in einer Schichtebene benachbart liegenden Kohlenstoff-Atomen nach Dissoziation der adsorbierten Sauerstoff-Molekel bildet, und daß letztere zur Entstehung von CO₂ eine sterisch günstige Lage einnehmen muß (Kernverbindungsline parallel zur c-Achse des hexagonalen Gitters). Beide Sauerstoff-Atome im CO₂ stammen aus einer O₂-Molekel. Halbquantitative Abschätzungen zeigen größenordnungsmäßig gute Übereinstimmung mit der gemessenen Temperaturabhängigkeit des CO/CO₂-Verhältnisses.

H.-D. BECKEY und W. GROTH, Bonn: *Einleitung von Polymerisationsreaktionen durch atomaren Wasserstoff*.

Atomarer Wasserstoff aus einer Glimentladung wurde in stark abgekühlte Monomeren-Flüssigkeiten (Vinyl-Verbindungen, Dien) geleitet, die bei Zimmertemperatur einen erheblichen Dampfdruck besitzen. Bei den tiefen Temperaturen (etwa –40 bis –70°C), die erforderlich sind, damit der Dampfdruck des Monomeren unterhalb des aus dem Entladungsrohr kommenden Wasserstoffdruckes bleibt, verläuft die Wachstumsreaktion der Polymerisation nur unmeßbar langsam. Jedoch wurde nach Beendigung der Reaktion des atomaren Wasserstoffs mit Acrylsäureestern und nach Erwärmung des Reaktionsgemisches auf +30°C eine lange Nachpolymerisationsperiode gefunden.

Bisher wurde als Primärreaktion des atomaren Wasserstoffs mit Vinyl-Verbindungen die Radikalbildung angesehen, wobei die Doppelbindung aufgespalten und ein Wasserstoff-Atom angelagert wird. Die mittlere Lebensdauer dieser Primärradikale beträgt unter den vorliegenden Verhältnissen jedoch nur etwa 10^{–3} sec, sie können daher keine langdauernde Nachpolymerisation verursachen. Es wird angenommen, daß außer den kurzlebigen Primärradikalen eine langlebige Beschleunigersubstanz durch Reaktion des atomaren Wasserstoffs mit dem Monomeren oder aus den primär erzeugten Radikalen gebildet wird, welche in einer Reaktion 1. Ordnung kettenauslösende Radikale erzeugt. Die Halbwertszeit für die Abnahme des Beschleunigers beträgt bei Acrylsäure-methylester 8 min bei 30,5°C. Die Erscheinungen weisen große Ähnlichkeit mit der bei Acrylsäureestern photochemisch ausgelösten Nach-Polymerisation im Dunkeln auf. Bei den übrigen untersuchten Vinyl-Verbindungen und Dienen wurde keine Nach-Polymerisation gefunden.

H. CLASEN, Frankfurt/M.: *Polymerisation in einer Kanaleinschlußverbindung*.

Es wurde nachgewiesen, daß 2,3-Dimethylbutadien-1,3 sich in Thioharnstoff einschließen läßt und daß es anschließend in den Kanälen der Einschlußverbindung polymerisiert. Für das Molverhältnis Thioharnstoff: Dimethylbutadien (monomeres + poly-

¹⁾ K. Schäfer, B 53, 149 [1943].

merisiertes) wurde konstant 2,7 gefunden. Das „Kanalpolymerisat“ kann durch Lösen des Thioharstoffes in Wasser isoliert werden. Es erwies sich als röntgenkristalline Substanz. Falls es gelingt, Kristalle der Kanaleinschlußverbindung ideal zu züchten, sie auf gleiche Länge auszusieben und dann die Gastmolekeln über die ganze Kanallänge zur Reaktion zu bringen, so müßten auf diese Weise unverzweigte Fadenmolekeln von gleichmäßiger und beliebiger Länge darstellbar sein.

E. KLEIN, Leverkusen: *Neue elektronenmikroskopische Untersuchungen über die photographische Entwicklung.*

Nach dem *Bradley*-Verfahren werden unentwickelte und entwickelte Körner einer photographischen Emulsion durch Kohleverdampfung im Hochvakuum mit einer Kohlehülle umgeben. Nach Lösen des Halogensilbers bzw. des Silbers kann die Kohlehülle im Elektronenmikroskop untersucht werden. Die Vorteile des Verfahrens werden durch Vergleich mit direkten Aufnahmen demonstriert. Es ist so möglich, die genaue Struktur des entwickelten Silbers sichtbar zu machen und vor allem den Einfluß zu untersuchen, den die Emulsion selbst wie auch die verschiedenen Entwicklersubstanzen haben. Es gelingt ferner, Ätzzfiguren sichtbar zu machen, die auf das Kristallwachstum bei der Fällung von Halogensilber schließen lassen. Die in der modernen Theorie des photographischen Elementarprozesses bedeutsamen Kristallbaufehler werden erstmalig als terrassenförmige Unterstrukturen der Oberfläche nachgewiesen.

E. KLEIN, Leverkusen: *Die Löslichkeit der Silberhalogenide in Sulfid-Lösungen.*

Die Komplexbildungskonstante für die Bildung des Komplexes aus Silber-Ionen und Sulfid-Ionen wurde in Abhängigkeit von der Temperatur neu bestimmt. Die Konstanten, die sich aus Messungen der Löslichkeit von AgJ, AgBr, AgCl und AgCNS in Sulfid-Lösungen verschiedener Konzentration berechnen, stimmen untereinander gut überein. Es wurden ferner die Temperaturfunktionen der Löslichkeitsprodukte der Silberhalogenide gemessen. Die Verbindung der Temperaturfunktionen der Komplexbildungskonstanten und der Löslichkeitsprodukte gestattet es, die Löslichkeit der Silberhalogenide in Sulfid-Lösungen quantitativ zu beschreiben. Der Einfluß des p_H -Wertes sowie der Komplexbildung von Silber-Ionen mit Halogen-Ionen wird theoretisch untersucht.

M. EIGEN und **L. De MAEYER**, Göttingen: *Ein stationäres Feldverfahren zur Untersuchung von Dissoziationsprozessen in Flüssigkeiten und Festkörpern* (vorgetr. von L. De Maeyer).

Mit Hilfe starker elektrischer Felder lassen sich in sehr dünnen Schichten schwach dissoziierender Medien die Ionenkonzentrationen soweit verringern, daß der sich einstellende Sättigungsstrom ein direktes Maß für die Dissoziationsgeschwindigkeit wird. Unter Ausnutzung des Dissoziationsfeldeffektes kann man so die Lage des Dissoziationsgleichgewichtes, die Reaktionsgeschwindigkeiten und die Ladungsträgerbeweglichkeiten in dem betreffenden System (Ionenhalbleiter, sehr schwache, insbes. nichtwäßrige Elektrolyte) bestimmen.

Es werden Anwendungen des Verfahrens zur Messung der Protonenbeweglichkeit und -Konzentration in sehr reinem Eis diskutiert. (Normale Leitfähigkeitsmessungen liefern lediglich das Produkt beider Größen, über die im einzelnen bisher keine zuverlässigen Aussagen vorliegen.) Die Messungen ergaben eine wesentlich höhere Protonenbeweglichkeit als in reinem Wasser. Die Übergangshäufigkeit der Protonen in H-Brücken erreicht die Größenordnung von IR-Frequenzen (10^{13} bis 10^{14} sec $^{-1}$). Die Gleichgewichtskonzentration der Protonen ist dagegen um mehrere Größenordnungen kleiner als in reinem Wasser. Die Rekombinationsgeschwindigkeit der Ionen ist damit größer, die Dissoziationsgeschwindigkeit der H₂O-Molekeln im Eisgitter dagegen kleiner als im Wasser. Die Frage nach dem Bewegungsmechanismus der Protonen in Wasserstoffbrücken-Systemen ist für eine Reihe sehr schnell verlaufender Lösungsreaktionen, insbes. auch im Bereich der physiologischen Chemie (Protonenübergänge in Proteinstrukturen) von Bedeutung.

E. U. FRANCK, Göttingen: *Ionenbildung in sehr hoch verdichtetem Wasserdampf.*

Die Messungen der elektrolytischen Leitfähigkeit von KCl, KOH und HCl in Wasser wurden bis 750 °C und maximal 2800 atm ausgedehnt und die Dissoziationskonstanten dieser Elektrolyte daraus errechnet. Sie betragen für KCl und KOH etwa 10^{-5} mol/l bei 0,3 g/cm³ Dampfdichte und wachsen auf mehr als 10^{-2} mol/l bei 0,8 g/cm³. Die Temperaturabhängigkeit bei konstanter Dichte ist negativ. HCl verhält sich ähnlich, doch sind die Konstanten niedriger. Als elektrolytisches Lösungsmittel besitzt überkritisches Wasser mit der Dichte stetig veränderbare Eigenschaften, die denen polarer organischer Flüssigkeiten ähneln. Doch sind die

Ionen im überkritischen Wasser größenordnungsmäßig leichter beweglich. Auf Grund von Analogieschlüssen wird das Ionenprodukt des Wassers für den Bereich zwischen 0,3 und 0,8 g/cm³ bzw. 300 und 700 °C berechnet.

H. BODE und **E. VOSS**, Frankfurt/M.: *Über die Bleidioxid-Modifikationen beim Akkumulator* (vorgetr. von H. Bode).

Bei Untersuchungen an der positiven Elektrode des Bleiakкумуляtors zeigte sich, daß nicht nur das bekannte tetragonale Bleidioxid mit der Rutil-Struktur auftritt, sondern daß daneben noch z. T. in weitaus größerer Menge ein rhombisches Bleidioxid und vielleicht auch ein röntgenamorphes PbO₂ auftritt. Das rhombische PbO₂ wurde schon von *Sasslawski* und Mitarbeitern unter extremen elektrischen Bedingungen beobachtet. Es kann aber auch in größeren Mengen präparativ rein dargestellt werden. Es ist die stabile Tieftemperaturform. Aus der Kette Pb/PbO₂ (rhombisch) H₂SO₄, PbSO₄ (gesättigt) PbO₂ (tetragonal)/Pb ergibt sich, daß die rhombische Modifikation um etwa 30 mVt unedler ist. Amorphes PbO₂ ist dagegen edler als das bekannte tetragonale PbO₂. Durch Druck wird das tetragonale PbO₂ in die rhombische Modifikation übergeführt.

K. J. VETTER und **D. OTTO**, Berlin: *Die Druckabhängigkeit der anodischen und kathodischen Überspannung der H⁺/H₂-Redozelektrode in saurer Lösung* (vorgetr. von K. J. Vetter).

Die vollständigen anodischen und kathodischen Stromspannungskurven der Wasserstoff-Elektrode werden in 1 n H₂SO₄ an Platin bei verschiedenen H₂-Drucken von 0,05 bis 1 atm gemessen. Anodisch bildet sich ein rührunabhängiger Reaktionsgrenzstrom i_r aus, dessen Größe dem H₂-Druck proportional ist und dessen Auftreten auf eine Adsorptionshemmung des molekularen Wasserstoffs zurückgeführt wird. Der Verlauf der anodischen und kathodischen Stromspannungskurven kann in befriedigender Weise durch diese Adsorptions-Desorptionshemmung und durch Hemmung der Durchtrittsreaktion $H_{ads} + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_{2,ads}$ nach *Horiuti* erklärt werden. Dieser *Horiuti*-Reaktion ist eine Durchtrittsreaktion $H^+ + e^- \rightleftharpoons H_{ads}$ nach *Volmer* im eingestellten Gleichgewicht vorgelagert. Die Austauschstromdichte $i_{0,H}$ der *Horiuti*-Reaktion, die Adsorptionsäquivalentstromdichte i_r und der Bedeckungsgrad Θ für die adsorbierten H-Atome zeigt die theoretisch erwartete Abhängigkeit vom H₂-Druck. Der Bedeckungsgrad liegt bei Atmosphärendruck bei $\Theta_0 = 0,11$, der Durchtrittsfaktor hat den Wert $\alpha = 0,56$. Eine Deutung über eine Beteiligung einer Rekombinations- und Dissoziationshemmung $2H_{ads} \rightleftharpoons H_2$ nach *Tafel* mußte abgelehnt werden.

M. FREY und **C. A. KNORR**, München: *Über die Vorgänge bei der kathodischen Reduktion wäßriger Schwefelsäure-haltiger Chromsäure-Lösungen an Kupfer-, Nickel- und Platinelektroden* (vorgetr. von M. Frey).

Die für die Verchromung und Darstellung sehr reinen Chroms wichtigen Vorgänge bei der kathodischen Reduktion wäßriger schwefelsäurehaltiger Chromsäure-Lösungen wurden erneut untersucht. Die als Zusatz in geringer Konzentration in der Chromsäure notwendigen SO₄²⁻-Ionen werden bei Stromdurchgang an der Kathode allmählich in eine im Inneren der Lösung analytisch nachweisbare, durch BaCl₂-Lösung bei Zimmertemperatur nicht ausfällbare lösliche Komplex-Verbindung übergeführt, in welcher gebundene Cr³⁺- und gebundene SO₄²⁻-Ionen im Verhältnis 2:1 enthalten sind. Die bekannte Fremdanionen-Wirkung kommt nur den freien, nicht den gebundenen SO₄²⁻-Ionen zu, so daß eine durch Diaphragma abgetrennte SO₄²⁻-ionenhaltige Chromsäure-Lösung während des Stromflusses allmählich unwirksam wird. Ohne Diaphragma wird die an der Kathode gebildete Sulfato-Verbindung an der Anode wieder zerstört, so daß dann die kathodische Chrom-Abscheidung zeitlich unbegrenzt stattfinden kann. Bei potentiostatischer Aufnahme der bekanntlich aus verschiedenen Ästen bestehenden Stromspannungskurve wurde am Ende der Äste ein Absinken der gemessenen Stromstärke auf ganz kleine Werte beobachtet. Das Ende des zweiten Astes und vielleicht auch weiterer Äste wird in nicht gerührter Lösung durch einen SO₄²⁻-Iondiffusionsgrenzstrom eingeleitet.

W. STROHMEIER, Würzburg: *Das Mesomeriemoment zwischen gelösten metallorganischen Verbindungen und organischen Lösungsmittelmolekülen mit Elektronen-Donatoreigenschaften.*

Gelöste metallorganische Verbindungen zeigen mit gewissen organischen Lösungsmitteln eine mehr oder minder starke zwischenmolekulare Wechselwirkung, welche um so größer ist, je stärker die Elektronen-Donatoreigenschaften der Lösungsmittel sind. Da die metallorganischen Verbindungen der II. Gruppe Elektronen-acceptoren sind, ist offenbar die zwischenmolekulare Wechselwirkung der Verbindungen MeR₂ mit „basischen“ Lösungsmitteln

eine Elektronen-Donator-Acceptor-Wechselwirkung. Dies konnte durch Dipolmomentmessungen bestätigt werden.

Das Mesomeriemoment μ_m wurde für die Diäthyl- und Diphenyl-Verbindungen von Quecksilber, Cadmium, Zink, Magnesium und Beryllium in Benzol und Dioxan und zum Vergleich in Heptan experimentell gemessen. Das Mesomeriemoment μ_m ist für eine bestimmte Verbindung MeR_2 generell in Dioxan $<$ Benzol $<$ Heptan, während für ein bestimmtes Lösungsmittel $\mu_{\text{MgR}_2} > \mu_{\text{BeR}_2} > \mu_{\text{ZnR}_2} < \mu_{\text{CdR}_2} < \mu_{\text{HgR}_2}$ ist.

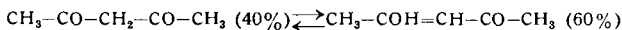
Diese Abstufung der Mesomeriemomente für metallorganische Verbindungen vom Typus MeR_2 geht parallel mit der Abstufung der Elektronegativitäten der Metalle in MeR_2 .

E. LIPPERT, Stuttgart: *Fluoreszenzspektroskopische Intensitätsmessungen*.

Die experimentellen und theoretischen Probleme der Messung und Darstellung von Fluoreszenzspektren von Lösungen werden besprochen. Für laufende Intensitätsmessungen ist es vorteilhaft, Strahlungsstandards zu besitzen, die unter denselben apparativen Bedingungen gemessen werden können wie die Proben. Als Sekundärstandards sind 4-Dimethylamino-4'-nitrostilben in *o*-Dichlorbenzol, 10^{-3} molar (I), Chininsulfat in 0,1 n H_2SO_4 , 10^{-5} molar (II), und Trypflavin in Methanol, 10^{-3} molar (nur für $\nu < 19500 \text{ cm}^{-1}$ (III) besonders geeignet. Die Fluoreszenz wird durch Bestrahlung der Lösung mit dem Licht der Quecksilberlinien bei 27400 cm^{-1} erregt, und zwar unter einem Winkel von etwa 30° gegen die Normale des Küvettenfensters, die mit der optischen Achse des Fluoreszenzlichtbündels zusammenfällt. Die spektrale Quantenverteilung der Fluoreszenz ist als Funktion der Wellenzahl tabelliert. Sie wurde sowohl mit einer Wolframbandlampe besonderer Konstruktion als auch mit dem UV-Standard bestimmt. Die Fluoreszenzspektren der Lösungen I und II bestehen aus je einer sehr breiten Bande, die zusammen den Bereich zwischen 10000 und 2500 cm^{-1} ($0,4\text{--}1 \mu$) gut überdecken. Die Form der Banden ist von Abweichungen in der Zusammensetzung der Lösungen und von handelsüblichen Verunreinigungen der Komponenten in hohem Maße unabhängig.

R. MECKE und E. FUNCK, Freiburg i. Br.: *Tautomerie und Infrarot-Absorptionsspektrum des Acetylacetons* (vorgetr. von E. Funck).

Reines Acetylaceton ist ein Gleichgewichtsgemisch von Keto- und Enol-Form:



Die IR-Spektren beider Formen unterscheiden sich wesentlich und werden an Hand der Verschiebung der Gleichgewichtslage durch den Einfluß von Lösungsmittel und Temperatur voneinander getrennt.

Aus dem Spektrum der Enol-Form kann geschlossen werden, daß sich nicht nur eine innere Wasserstoffbrücke von der OH-Gruppe zur benachbarten Carbonyl-Gruppe ausbildet (Ring-schluß), sondern außerdem ein so weitgehender Ausgleich der konjugierten $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindungen eintritt, daß mit einer fast gleichmäßigen Verteilung der π -Elektronen über das Ringsystem, vermutlich unter Einbeziehung der Wasserstoffbrücke, zu rechnen ist.

Die mit den Schwingungen des Enol-Ringgerüsts zusammenhängenden Absorptionsbanden, aus deren Frequenzen diese Folgerungen gezogen werden, können nur dadurch vollständig erfaßt werden, daß mehrere strukturverwandte Substanzen, vor allem solche, in denen der Brückenwasserstoff durch Deuterium oder Alkalimetalle ersetzt wurde, zum Vergleich herangezogen werden. Im Acetylaceton selbst und auch in anderen untersuchten Enolen sind die Frequenzen der erwähnten Gerüstschwingungen durch Wechselwirkung mit der im gleichen Frequenzbereich liegenden Deformationschwingung der OH-Gruppe so stark verändert, daß sie teilweise zusammenfallen und daher ihre Identifizierung früher nicht möglich war. Auch die ungewöhnliche Intensität der breiten Bande bei 1620 cm^{-1} , die bisher allein der durch die Wasserstoffbrücke beeinflussten $\text{C}=\text{O}$ -Schwingung zugeordnet wurde, kann so erklärt werden.

H. T. WITT, R. MORAW und ALEXANDER MÜLLER, Marburg-L.: *Vorgänge im Primärprozeß der Photosynthese* (vorgetr. von H. T. Witt).

Unmittelbar nach Anregung der Photosynthese mit Blitzlicht kann man durch empfindliche Messungen kurzzeitiger Absorptionsänderungen ($1/10\%$) Reaktionsverläufe mit Halbwertszeiten bis zu 10^{-5} sec verfolgen²⁾. Diese Methode, die den bisherigen Meßbereich um 5 Größenordnungen erweitert, ermöglicht es, den schnellablaufenden, im einzelnen bisher unzugänglichen Primär-

prozeß³⁾ der Photosynthese zu untersuchen. Es lassen sich in Abhängigkeit von verschiedenen chemischen und physikalischen Parametern mehrere Reaktionen erkennen^{4, 5)}.

In der intakten pflanzlichen Zelle beobachtet man während der Lichteinwirkung eine schnelle photochemische Reaktion A ($\tau < 10^{-5}$ sec), daran anschließend eine langsame photochemische Reaktion B ($\tau \approx 10^{-1}$ sec). In beiden Prozessen wird ein Stoff x (Absorptionsbande $475 \text{ m}\mu$) in einen Stoff y (Absorptionsbande $515 \text{ m}\mu$) umgewandelt. Nach Beendigung des Lichtblitzes reagiert der Stoff y mit einem Stoff z in einer chemischen Dunkelreaktion C ($\tau \approx 10^{-2}$ sec) zurück nach x; z wird dabei in z' umgewandelt:



Isoliert man aus der pflanzlichen Zelle die Chlorophyllkörner⁶⁾, so bleibt der Primärprozeß an diesen Teilchen intakt⁷⁾. — Bietet man dem an diesen Chlorophyll-Körnern ablaufenden Primärprozeß außerhalb der Zelle an Stelle von CO_2 speziell Phenolindophenol zur Reduktion an, so läßt sich die chemische Dunkelreaktion C künstlich um einen Faktor 100 und mehr beschleunigen⁸⁾.

Eine Erklärung für diesen Eingriff in den Primärprozeß wäre folgende: Phenolindophenol verdrängt den unbekannten Stoff z und reagiert selber mit y. Da Phenolindophenol reduziert wird, ist in diesem Fall z' identisch mit H_2 -Phenolindophenol. Daraus folgt, daß y eine Wasserstoffübertragende reduzierende Substanz ist und x die oxydierte Form von y. Die photochemischen Reaktionen (A, B) bedeuten dann eine photochemische Reduktion. — Aus der Lage der Absorptionsbanden von x und y sowie aus dem zeitlichen Verlauf von Absorptionsänderung und Chlorophyll-Fluoreszenz wird es wahrscheinlich, daß x vielleicht ein Chlorophyll-Wasser-Komplex ist und y ein Hydrochlorophyll. Versuche zur genaueren Bestimmung der Kinetik und der daran beteiligten Stoffe sind im Gange.

H. WEVER, Münster: *Überführungsversuche an festem Kupfer*.

In den intermetallischen Phasen Cu_3Al und Cu_5Al_4 bewirkt ein Gleichstrom nicht nur eine Entmischung der beiden Komponenten, sondern gleichzeitig einen Transport beider Komponenten in Richtung zu einer der beiden Elektroden. Es wird vermutet, daß die Richtung dieses Transportes mit dem Leitungsmechanismus der betrachteten Phase im Zusammenhang steht. Es ist anzunehmen, daß auch bei Reinformen ein solcher Transport auftritt, allerdings erheblich kleiner als bei den untersuchten intermetallischen Phasen. Erste Versuche mit Kupfer bestätigen diese Annahme.

F. E. WITTIG, F. HUBER und W. SCHILLING, München: *Ein neues Hochtemperaturkalorimeter zur genauen Messung von Reaktionswärmen bei 450°C* (vorgetr. von F. E. Wittig).

Die Entwicklung der Thermochemie metallischer Phasen ist durch den Mangel an geeigneten kalorimetrischen Meßmethoden gehemmt. Viele metallische Systeme könnten einer Untersuchung durch Lösungskalorimetrie in flüssigen Metallen zugänglich gemacht werden, wenn es möglich wäre, die bisherige Genauigkeit von Hochtemperaturkalorimetern von 5% auf mindestens 1% zu verbessern und elektrische Eichung anzuwenden. Durch Entwicklung eines elektronisch auf mindestens $0,003^\circ\text{C}$ geregelten Thermostaten ist es gelungen, bei 450°C Wasserwerte mit einer Reproduzierbarkeit von 0,3% zu messen, die mit dem rechnerischen Wert übereinstimmen und invariant sind gegen Wechsel der zugeführten Wärme und der Dauer der Hauptperiode. 200 J können noch auf 2% genau gemessen werden. Nach einem zweiten Verfahren wird bei einer konstanten Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Thermostat der Wärmeverbrauch des Kalorimeters besser als auf 0,5% bestimmt. Reaktionswärmen treten als Differenzen in Erscheinung. Dieses isotherme Verfahren ist besonders für kleine Wärmetönungen geeignet — 30 J konnten auf 2% bestimmt werden — und erlaubt die Verfolgung von Gasreaktionen an Katalysatoren.

A. MÜNSTER und K. SAGEL, Frankfurt/M.: *Über die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von Titanitrid und Titanearbid* (vorgetr. von A. Münster).

Titanitrid und Titanearbid wurden nach der van Arkel'schen Reaktion auf Wolfram, Aluminiumoxyd und Quarzglas abgeschieden. Die Präparate waren äußerlich und röntgenographisch nicht

²⁾ Primärprozeß: Transformation der Lichtenergie in die erste freie chemische Energie. — Sekundärprozeß: Reaktionsweg vom CO_2 bis zum Kohlenhydrat mit Hilfe der im Primärprozeß gebildeten Energie. Dieser Prozeß ist weitgehend von Calvin (USA) und Mitarbb. aufgeklärt worden (M. Calvin, diese Ztschr. 68, 253 [1956]).

⁴⁾ H. T. Witt, Z. physik. Chem. N. F. 4, 120 [1955].

⁵⁾ H. T. Witt, Z. Elektrochemie 59, 981 [1955].

⁶⁾ In diesen Chlorophyllkörnern (sog. Chloroplasten) ist das Chlorophyll in einer besonderen Struktur angeordnet.

⁷⁾ R. Hill, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A, 127, 192 [1939].

⁸⁾ H. T. Witt, Reaction Patterns in the Primary Process of Photosynthesis, im Druck. H. T. Witt, R. Moraw, Alexander Müller, Z. Elektrochem. im Druck.

²⁾ H. T. Witt, Naturwissenschaften 42, 72 [1955].

voneinander zu unterscheiden. Dagegen waren die elektrischen und magnetischen Eigenschaften der auf Quarzglas abgeschiedenen Proben von denen der übrigen völlig verschieden. Titanitrid auf Wolfram und Aluminiumoxyd zeigt gute elektrische Leitfähigkeit, einen positiven Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes, unterhalb 5,6 °K Supraleitung und einen nur schwach temperaturabhängigen Paramagnetismus. Das Reflexionsvermögen im Infrarot zeigt zwischen 5 und 30 μ einen monotonen Anstieg. Das auf Quarzglas abgeschiedene Titanitrid besitzt einen um mehrere Größenordnungen höheren elektrischen Widerstand. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes ist in einem Bereich, dessen Größe von der Art der Probe anhängt, negativ. Bis zu Temperaturen von 1,6 °K ist keine Supraleitung mehr zu beobachten. Die paramagnetische Suszeptibilität ist vor allem bei tiefen Temperaturen stark erniedrigt. Das Reflexionsvermögen im Infrarot zeigt bei etwa 20 μ ein deutlich ausgeprägtes Maximum. Die analytische Untersuchung ergab, daß das halbleitende Titanitrid, im Gegensatz zu dem metallisch leitenden, geringe Mengen (Größenordnung 1%) Sauerstoff enthält, der offenbar als Ursache der beobachteten Effekte anzusehen ist. Es konnte gezeigt werden, daß der Sauerstoff nur durch Festkörper-Reaktion in das Titanitrid gelangt sein kann. Bei Titan-carbid wurden ähnliche Erscheinungen beobachtet.

W. NODDACK und G. ZEITLER, Bamberg: *Über die Diffusion von Argon in Kalifeldspäten* (vorgetr. von G. Zeitler).

Die Argon-Kalium-Altersbestimmungsmethode gestattet es, das Alter Kalium-haltiger Gesteine bzw. Mineralien zu bestimmen. Die

Argon-Abgabe einiger Feldspäte verschiedener Herkunft wurde bei verschiedenen Erhitzungszeiten und Temperaturen untersucht. Aus den Versuchen muß geschlossen werden, daß über geologische Zeiträume mit einem Argon-Verlust bis zu 10% zu rechnen ist. Altersbestimmungen, die dies nicht berücksichtigen, liefern also zu kleine Werte.

W. HERR und E. MERZ, Mainz: *Neue geologische Altersbestimmung durch Neutronenaktivierung* (vorgetr. von W. Herr).

Geeignete Mineralien wurden auf ihren Spurengehalt an natürlichen, radioaktiven Elementen, wie Re, Lu, Rb, untersucht. Eine spezielle Aktivierungs- und Meßtechnik erlaubt darüber hinaus die Konzentration eines oder auch mehrerer Isotope in einem Element zu bestimmen. Diese Isotopen-Häufigkeitsmessungen basieren auf der quantitativen Erfassung sowohl aller induzierten Radioaktivität, als auch der Menge des Elements.

In Verbindung mit der Isotopenverdünnungstechnik und mehrfacher Markierung gelingt die exakte Erfassung von Spurengehalten insbes. der Elemente Re und Os bis zu $10^{-8}\%$. Es wurden die Ergebnisse von 14 Altersbestimmungen nach der Re-Os-Methode mitgeteilt. Die sich aus dem Vergleich dieser Messungen mit anderen Bestimmungsmethoden ergebende Halbwertszeit des ^{187}Re wird zu

$$5,8 \cdot 10^{10} \leq T_{1/2}\text{Re} \leq 7,3 \cdot 10^{10} \text{a}$$

angegeben. Da eine Halbwertszeitbestimmung auf physikalischem Wege wegen der einmalig weichen β -Strahlung ($E < 7 \text{ kv}$) dieses interessanten Nuklids bisher kaum möglich erscheint, kommt dieser Eingrenzung erhöhte Bedeutung zu. [VB 794]

Physikalische Gesellschaft in Bayern

2.—3. Juni 1956 in Augsburg

Aus den Vorträgen:

H. EWALD, S. GARBE und P. NEY, München: *Die Isotopenzusammensetzung von Strontium aus Meerwasser und aus Rubidium-armen Gesteinen*.

Es wurde über vorbereitende Messungen zur Altersbestimmung von Sedimentgesteinen berichtet. Während die Konzentration der stabilen Strontium-Isotope ^{84}Sr , ^{86}Sr und ^{88}Sr in der Erdkruste unabhängig von geologischen Zeiten ist (etwa 270 g/t), nimmt der Gehalt des radiogenen Strontium-Isotop ^{87}Sr um 1,6 g/t pro 10^9 Jahren zu. Dieses entsteht nämlich mit einer Zerfallskonstanten von $\lambda = 1,6 \cdot 10^{-11}$ pro Jahr aus ^{87}Rb , welches, gemittelt über die ganze Erdkruste, zur Zeit mit 100 g/t vertreten ist.

Macht man von der Annahme Gebrauch, daß das Meerwasser über geologische Zeiten hinweg in vollkommenem Austausch mit der Erdkruste steht, so ist der Anteil des ^{87}Sr am Gesamtstrontium-Gehalt bei einem jüngeren Sedimentgestein ein höherer als bei einem älteren, sofern nicht durch etwa vorhandenes ^{87}Rb der Bildungsprozeß von ^{87}Sr weitergegangen ist. Ein zur Zeit t_0 gebildetes Rubidium-armes Sedimentgestein hat also das damalige Verhältnis von ^{87}Sr zu ^{86}Sr „eingefroren“ und bis heute erhalten. Das Alter läßt sich dann aus der Formel

$$t = \frac{1}{\lambda (^{87}\text{Rb})} \cdot \ln \left[1 + \frac{1 - \frac{N_0^{87}\text{Sr}}{N_0^{86}\text{Sr}} \cdot \frac{N^{86}\text{Sr}}{N^{87}\text{Sr}}}{\frac{N^{87}\text{Rb}}{N^{86}\text{Sr}}} \right] = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln \left[1 + \frac{1 - A \cdot B}{C} \right]$$

berechnen, wobei A das Häufigkeitsverhältnis vor t Jahren, B das heutige, mittlere Häufigkeitsverhältnis der Isotope ^{86}Sr und ^{87}Sr ist, wie es an Meerwasser-Strontium festgestellt werden kann. C ist das geochemisch bestimmbare, heutige Anzahlverhältnis von ^{87}Rb und ^{87}Sr in der Erdkruste.

Bei den Verhältnissen $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ wurden entgegen den Befunden von L. F. Herzog, L. T. Aldrich u. a. keine Anzeichen von Schwankungen beobachtet. Weitere Messungen sollen nach demselben Prinzip am Kalkstein und Blei ausgeführt werden.

H. SCHOPPER, Erlangen: *Kernresonanzstreuung von γ -Strahlen an ^{51}V* .

Etwa 10% der K-Einfänge von ^{51}Cr führen zu einem angeregten Niveau des ^{51}V bei 325 keV mit anschließender Aussendung eines γ -Quants. Dieses γ -Quant regt ein weiteres Atom an, das seinerseits wieder ein γ -Quant aussendet (Resonanzstreuung dieser Quanten). Dabei erleidet das emittierende Atom einen Rückstoß, dessen Energie von einigen eV dem ausgesandten γ -Quant fehlt. Schließlich hat es ein Energieniveau erreicht, mit dem es kein weiteres Atom mehr zur Abgabe eines γ -Quants veranlassen kann. Ersetzt man jedoch dem γ -Quant die verlorengegangene Energie durch Beschleunigung des emittierenden Atoms in gleicher Richtung, so kann es weitere Atome anregen.

Dies kann geschehen 1.) durch eine Ultrazentrifuge, 2.) durch thermische Geschwindigkeit bei Erhitzen der Quelle auf ca. 1200 °C, 3.) durch den beim K-Einfang auftretenden Neutrino-Rückstoß, wobei eine gasförmige Strahlungsquelle zu verwenden ist (Cromylchlorid), da hier die Stoßzeiten groß gegenüber der Lebensdauer sind. Aus dem Wirkungsquerschnitt für die Resonanzstreuung (Zunahme des Streuanteils 4,5 Imp/min bei insg. 86 Imp/min) läßt sich die Niveaubreite und daraus mit Hilfe der Unschärferelation die Lebensdauer bestimmen. Sie beträgt $1,5 \pm 0,3 \cdot 10^{-10}$ sec, eine Größenordnung, wie sie mit Koinzidenzschaltungen nur noch schwer zu erreichen ist.

Gleichzeitig wurde hiermit ein eindrucksvoller Beweis für die Existenz des Neutrinos gegeben.

R. ARNETH, Erlangen: *Diffusion von Zink in Zinkoxyd Kristallen*.

Solche Diffusion ist auf dreierlei Art möglich: Volumendiffusion, Korngrenzendiffusion und Oberflächendiffusion. Bei Einkristallen läßt sich die Volumendiffusion getrennt messen.

Der Einkristall, bestehend aus einer 8 mm langen, 0,2 mm dicken 6-seitigen Pyramide, kann bei Voraussetzung eines anisotropen Diffusionsmechanismus als zylindersymmetrisches Diffusionsproblem angesehen werden. Nach einer bestimmten Zeit t haben wir eine gewisse Konzentration in Abhängigkeit des Zylinderradius; man kann sie sich auch als einen über den gesamten Zylinderquerschnitt gemittelten Wert \bar{C} vorstellen. Der Konzentrationszuwachs $(\bar{C} - C_a)/(C_e - C_a)$ läßt sich aus der Diffusionsgleichung in Abhängigkeit eines zeitabhängigen Faktors $\frac{D \cdot t}{r_0^2} - D \cdot t / r_0^2$

angeben, wobei D die Diffusionskonstante und r_0 den Radius des Kristallzylinders darstellt. C_e ist die Sättigungskonzentration ($t = \infty$), C_a die stets abzuziehende Anfangskonzentration. Ließe sich also \bar{C} experimentell bestimmen, so könnte man daraus die Diffusionskonstante berechnen.

Dies geschieht durch Absorptionsmessungen im Kristall bei verschiedenen Wellenlängen. Während der natürliche Kristall durchsichtig ist und erst im UV-Gebiet Eigenabsorption aufweist, absorbiert er, sobald Zn^{2+} -Ionen vorhanden sind, schon im sichtbaren Gebiet (deutliche Gelbfärbung). Die Absorptionskonstante k läßt sich experimentell in Abhängigkeit der Wellenlänge mit der Temperatur als Parameter darstellen. Zur Bestimmung der Konzentration bei verschiedener Verformungstemperatur gilt die Beziehung $\bar{C}/C_e = \kappa/\kappa_e$. So erhält man für jede Temperatur eine eigene Diffusionskonstante. Analytisch lautet die Beziehung:

$$D = D_0 e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$$

wobei die Aktivierungsenergie $\epsilon = 1,7 \pm 0,3 \text{ eV}$ und $D_0 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ sind.