

durch Anwendung einer schon früher beschriebenen¹¹⁶⁾ „Haftlösung“. Nach dem Eintrocknen entsteht auf der Elektrode ein Film, der die Probe festhält. Für die häufig notwendige Anreicherung der Spurenelemente werden die Hauptmineralstoffe aus der Asche mit einem „Reagens“ herausgelöst, das kombinierte Schwermetall-Fällungsmittel enthält und ein genügend niedriges pH besitzt. Die Methode wurde auch auf die Bestimmung von Blei in biologischem Material angewendet¹¹⁷⁾. Beispiele für lebensnotwendige Spurenelemente, Fremdmetalle und Metallgifte wurden gegeben. Die Gehalte der Lebensmittel an Spurenelementen sind charakteristisch. Ihre Bestimmung kann deshalb auch wertvoll sein, wenn es sich um Fragen der Herkunft und Identität handelt oder wenn Fälschungen aufgedeckt werden sollen.

R. PLANK, Karlsruhe: *Die Sowjetunion heute in Schule, Wissenschaft, Technik und Kunst.*

F. SCHAMS, Frankfurt/M.: *Die Problematik der Gaschromatographie.*

Bei der Untersuchung von Aromastoff-Spuren, die neben Wasser (als Hauptbestandteil) und nicht flüchtigen Komponenten in Lebensmitteln vorkommen, gilt es, sie zur gaschromatographischen Analyse in einen analysen geeigneten Zustand zu überführen. Im Einzelfalle kann man eine Abtrennung des Wassers umgehen, indem die Aromakomponenten in einem festen Zwischenzustand überführt werden, z. B. durch Hydrazonbildung, der eine Regenerierung der ursprünglichen Monocarbonyl-Verbindungen durch Umsetzung mit einer Ketosäure folgt. Andernfalls wurde eine Mehrstufen-Tieftemperaturfraktionierung im Hochvakuum zur Anreicherung der Aromastoffe mit folgender vollständiger Abtrennung des Wassers mit einer präparativen gaschromatographischen Säule vorgeschlagen. Die theoretische und experimentelle Veränderlichkeit der Retentionswerte, insbes. in Abhängigkeit vom Probenvolumen wurde diskutiert und abschließend die IR-Technik zur Identifizierung komplizierter Fraktionen herangezogen.

J. SCHORMÜLLER, Berlin-Charlottenburg: *Die Entwicklung der Lebensmittelwissenschaft.*

Wie im Bereich aller Naturwissenschaften wurde auch auf dem Gebiet der Lebensmittelchemie das Wissen um die einzelnen Stoffgruppen und um die hier ablaufenden Reaktionen erst spät exakt fundiert. Im Rahmen des am 14. Mai 1879 erlassenen Nahrungsmittelgesetzes entwickelte sich zeit- und aufgabenbedingt die deutsche Lebensmittelchemie als selbständige Disziplin, bei der zunächst wirtschaftliche und hygienische Gesichtspunkte im Vordergrund standen. Wesentliches Instrument der Überwachung und Kontrolle war verständlicherweise zunächst die auf spezielle Probleme zugeschnittene, rein stofflich ausgerichtete Analyse. In

¹¹⁶⁾ K. Pfeilsticker, Spectrochimica Acta 4, 100 [1950].

¹¹⁷⁾ K. Pfeilsticker, Mikrochimica Acta 1956, 319.

den letzten Dezennien traten dann biochemische Aspekte hinzu, die das Lebensmittel als lebende Substanz biologischer, höchst differenzierter Eigenprägung betrachteten. Neben die klassische, auch heute noch beherrschende Stoffanalyse traten Untersuchungsmethoden und Problemstellungen, die funktionell-dynamische Gesichtspunkte berücksichtigen. Gestützt auf Methoden und Beobachtungsweisen der Biochemie wurden grundsätzliche Fragen des Lebensmittelverhaltens und der Lebensmittelerhaltung fruchtbar gefördert.

Entscheidend war die Abkehr von der Teilbetrachtung einzelner Lebensmittelkomponenten und der Übergang zur Wertung des Gesamtkomplexes. Von solchen Gesichtspunkten her werden zunehmend Fragestellungen bearbeitet, die sich z. B. mit der Lagerhaltung, den zweckmäßigen, werteerhaltenden Verarbeitung, den Reifungsprozessen bei Käse, Fleisch, Tee oder Tabak beschäftigen und den hierbei zwar mengenmäßig zurücktretenden, für die Eigenart des Lebensmittels jedoch ausschlaggebenden Geruchs-, Geschmacks- und Aromastoffen besondere Aufmerksamkeit widmen. Nutzung moderner Untersuchungsverfahren haben die Bausteinalyse einerseits, das Wissen um physiologische und nicht-physiologische Umsetzungen der Lebensmittel andererseits entscheidend gefördert, so daß heute von einer Lebensmittelwissenschaft gesprochen werden kann. Durch die „Große Reform“ der neuen Lebensmittelgesetzgebung, die beabsichtigte Schaffung eines „Deutschen Lebensmittelbuches“ und nicht zuletzt durch die Klärung aller mit dem Begriff der „Fremden Stoffe“ in unserer Nahrung zusammenhängenden Fragen erwachsen der Lebensmittelwissenschaft Aufgaben, die nur im Sinne der oben erörterten Gesamtbeobachtung gelöst werden können.

K. TÄUFEL und *U. BEHNKE*, Potsdam-Rehbrücke: *Biosynthese von Acetoin/Diacetyl bei der Rahmsäuerung.*

Die während der Rahmsäuerung zur Aromabildung führenden biochemischen Vorgänge, insbes. die Herkunft von Acetoin/Diacetyl — hierfür kommen Lactose oder Citronensäure in Frage — werden seit Dezennien diskutiert. Nach eigenen experimentellen Befunden wird folgender Mechanismus für wahrscheinlich gehalten:

1. Unter Einwirkung der Citritase tritt die Aufspaltung der Citronensäure in Essig- und Oxalessigsäure ein; eine Beteiligung der Aconitase ist nicht nachweisbar.

2. Die Decarboxylierung von Oxalessigsäure führt zur Brenztraubensäure, die gemeinsam mit derjenigen des Saccharidabbaues in den „Pyruvat-Pool“ mündet.

3. Neben der vorrangig verlaufenden und in ihrer Menge durch das DPN-System der Glykolyse gesteuerten Milchsäure-Bildung entstehen Acetoin/Diacetyl aus Pyruvat über α -Acetylmilchsäure als Zwischenprodukt. Diese Synthese wird durch zusätzliche Pyruvat-Lieferung aus Citronensäure möglich.

4. Glucose als einzige Kohlenstoff-Quelle ist nicht zur Bildung der Aromasubstanzen befähigt, wohl aber Citronensäure, wobei sich die Anwesenheit von Glucose fördernd auswirkt. [VB 341]

Reaktivität fester Stoffe

30. Mai bis 4. Juni 1960 in Amsterdam

Das 4. Internationale Symposium über die Reaktivität fester Stoffe wurde von etwa 550 Teilnehmern aus 24 Ländern besucht. Die Tagung befaßte sich mit folgenden Gebieten, über die insgesamt 82 Vorträge gehalten wurden: 1. Mechanismus und Kinetik von Festkörperreaktionen (Diffusion und Sinterung; Reaktionen von Festkörpern mit Festkörpern, Gasen und Flüssigkeiten; allotrope Übergänge, Phasenumwandlungen; thermische Zersetzung). 2. Faktoren, die die Reaktivität beeinflussen (Gitterdefekte und Verunreinigungen; Bestrahlung; Druck; Gasatmosphäre, Kristallgröße usw.; Kristallstruktur). 3. Reaktivitätsuntersuchungen mit technischem Einschlag. 4. Untersuchungsmethoden.

Aus den Vorträgen:

R. HAUL, D. JUST und *G. DÜMBGEN*, Bonn: *Sauerstoff-Diffusion in Oxyden.*

Die Selbstdiffusion von Sauerstoff wurde mit Hilfe des Isotopenaustauschs zwischen gasförmigem Sauerstoff und Oxyd-Kristallen untersucht, wobei der Verlauf der Diffusion im Festkörper durch die Abnahme der ^{18}O -Konzentration in der Gasphase bei konstantem Volumen gemessen wurde. Für CdO -Kristalle, die aus der Gasphase gewachsen waren, ergab sich zwischen 600 und 850 °C: $D = 8 \cdot 10^{-6} \exp(-93 \pm 5) \cdot 10^3 / \text{RT}$; für CdO -Sinterkörper wurde die gleiche Aktivierungsenergie gefunden. Die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten vom Sauerstoff-Druck (75–690 Torr) bei 766 °C folgt, in Übereinstimmung mit den Leitfähigkeitsmessungen von

Wagner, der Beziehung $D \approx p^{-1/6}$ und spricht für einen Leerstellenmechanismus. Versuche an synthetischen TiO_2 -Kristallen zwischen 860 und 1030 °C ergaben: $D = 1,1 \exp(-73000 / \text{RT})$. Die Messungen wurden insbesondere im Hinblick auf den Einfluß einer der Festkörperforschung vorgenommenen Phasengrenzreaktion erörtert.

W. D. KINGERY, Cambridge, Mass. (USA): *Sauerstoff-Diffusion in oxydischen Substanzen.*

Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in ein- und polykristallinen Oxyden und Silicat-Gläsern wurden in einem weiten Temperaturbereich bestimmt. Beim Vergleich von Einkristallen und polykristallinen Proben zeigte sich, daß im Bereich der Korngrenzen eine sehr hohe Sauerstoff-Beweglichkeit besteht. Beim Al_2O_3 hängt die Sauerstoff-Diffusion unterhalb 1600 °C kritisch vom Verunreinigungsgehalt und der chemischen Vorbehandlung ab. Oberhalb 1600 °C werden Diffusionskoeffizienten mit einer hohen Aktivierungsenergie gefunden. Die beiden Temperaturbereiche unterscheiden sich durch unterschiedliche Werte der Aktivierungsenergie und des vorexponentiellen Terms. Die Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in Silicat-Gläsern sind bei allen Temperaturen, bei denen sie als Festkörper betrachtet werden können, um mehrere Größenordnungen kleiner als die der Kationen, jedoch ist bei allen Reaktionen von Silicat-Schmelzen die Aktivierungsenergie für die Sauerstoff-Diffusion hoch und die Sauerstoff-Beweglichkeit beträchtlich.

Die mittels eines Dilatometers verfolgte lineare isotherme Schrumpfung von Preßkörpern aus MgO , Al_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 und Nb_2O_5 bei Temperaturen bis $1400^\circ C$ gehorcht über einen weiten Porositätsbereich der einfachen Beziehung $dL/dt = -k/t$ (L = Länge der Probe, t = Zeit, k = Geschwindigkeitskonstante). Die Änderung von k mit der Temperatur folgt einem Exponentialausdruck der üblichen Form $k = k_0 e^{-E/RT}$. Bei niedrigen Temperaturen (klein n) ist k über sehr lange Sinterzeiten (2 min bis mehrere Tage) konstant, bei höheren Temperaturen nimmt k nach kurzer Sinterdauer plötzlich ab, was offensichtlich auf das Einsetzen rascher Rekristallisation zurückzuführen ist. Die beobachteten E -Werte sind mit der Aktivierungsenergie für Volumendiffusion vergleichbar. SnO_2 zeigt ein merkliches Kristallwachstum (vermutlich auf Grund seiner Flüchtigkeit) schon bei niedriger Dichte, die übrigen untersuchten Oxyde dagegen erst nach Schrumpfung auf hohe Dichten der Preßkörper.

H. G. van BUEREN, Eindhoven: Atomarer Mechanismus der späteren Stadien der Sinterung.

Die Mechanismen, die in erster Linie als für den Sinterungsprozeß verantwortlich gelten, sind Selbstdiffusion (durch Druck hervorgerufen und dann üblicherweise als quasi-viscose Fließen bezeichnet) und die Bewegung von Versetzungen (plastische Deformation). Außer im allerersten Anfang der Sinterung (Stadium des Verschweißens) kann keiner dieser Mechanismen allein die beobachteten Erscheinungen erklären. Die Geschwindigkeit, mit der sich die im Material enthaltenen Poren während der weiteren Stadien der Sinterung schließen, hängt empfindlich von dem Vorhandensein von Korngrenzen ab. Daher wurde ein atomarer Mechanismus des Sinterprozesses vorgeschlagen, aus dem die Rolle von Korngrenzen, speziell solchen, die aus zwei oder mehr Reihen von Versetzungen aufgebaut sind, hervorgeht. Dieser Mechanismus kombiniert Diffusion und plastische Deformation miteinander, führt zu angemessenen Sinterzeiten und kann die beobachtete Aktivierungsenergie und die Porengrößenabhängigkeit der Sinterungsgeschwindigkeit ebenso wie die beobachtete unsymmetrische Verteilung von Porengrößen in der Nachbarschaft von Korngrenzen erklären.

J. HLA VÁC, Prag: Die Reaktivität von Aluminiumoxyd bei der Spinell-Bildung.

Kügelchen von $\alpha-Al_2O_3$ von etwa $25 \mu\text{m}$ wurden durch Schmelzen von Korund-Teilchen einheitlicher Größe in einer Knallgas-Flamme hergestellt. Durch Abschrecken gelang es, auch $\gamma-Al_2O_3$ zu erhalten. Das Al_2O_3 wurde mit sehr feinpulvrigem MgO im Verhältnis 2 MgO : 1 Al_2O_3 gemischt, verpreßt und verschieden lang auf 950 bis $1300^\circ C$ erhitzt. Die Geschwindigkeit der Spinell-Bildung wurde aus dem Gehalt an nicht umgesetztem MgO ermittelt, das mit HCl herausgelöst und komplexometrisch bestimmt wurde. Die Ergebnisse zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der von Serin und Ellikson für die Diffusion in Festkörpern aufgestellten Beziehung gehorcht. Die Reaktionsgeschwindigkeit von $\gamma-Al_2O_3$ ist größer als die von $\alpha-Al_2O_3$. In Fällen, wo Spinell-Bildung und Umwandlung von $\gamma-Al_2O_3$ in $\alpha-Al_2O_3$ nebeneinander herlaufen, wurde keine Erhöhung der Reaktivität beobachtet.

S. PATAI, M. ALBECK und H. CROSS, Jerusalem: Die Kinetik der Oxydation fester organischer Stoffe durch feste Oxydationsmittel bei hohen Temperaturen.

Copolymeren aus 40% Divinylbenzol und 60% p-Äthylstyrol wurden mit $KClO_4$ zu Tabletten geprägt und auf 250 bis $400^\circ C$ erhitzt. Der Verlauf der Oxydation, bei der im Vakuum keine Gasentwicklung zu beobachten war, wurde durch den Gehalt des Reaktionsproduktes an KCl bestimmt. Der aus dem $KClO_4$ stammende Sauerstoff wurde teils von dem Copolymeren aufgenommen, teils als Wasser gebunden. Die Reaktionskurven, die innerhalb der Grenzen der Methode reproduzierbar waren, zeigten keine Induktionsperiode. Die Reaktion konnte bis zur praktisch vollständigen Reduktion des $KClO_4$ verfolgt werden. Die Reaktionskurven bei Gegenwart von Katalysatoren ($LiCl$, V_2O_5 , $Fe_2(SO_4)_3$, Al) waren denen der unkatalysierten Reaktion ähnlich.

P. BARRET, Dyon: Untersuchung des Mechanismus des Reaktionsverlaufs in einem kristallinen Pulver bei einer Reaktion Festkörper-Gas.

Die Bildung und Zersetzung von Komplexsalzen aus $CuBr_2$ und gasförmigen Aminen wurde thermogravimetrisch verfolgt. Die Reaktionsgeschwindigkeit V hängt von der Form des Probenhalters und von der äußeren Oberfläche der Probe ab. Die Reaktionsordnung n wurde nach $\log V = n \log (m/m_0) + \text{const}$ bestimmt (m = Gewicht der Probe zur Zeit t , m_0 = Gewicht zur Zeit Null). Im Anfang der Reaktion war n nahezu Null, im weiteren Verlauf

stieg n für halbkugelige oder konische Probenhalter auf $2/3$ an. Dieser Wert läßt vermuten, daß der geschwindigkeitsbestimmende Faktor der Reaktion die Oberflächengröße einer sphärischen Reaktionszone ist, die mit gleichförmiger Geschwindigkeit in das Innere der als Kugel idealisierten Körner vordringt. Das bedeutet, daß die Diffusion in den Zwischenräumen zwischen den Körnern schnell verläuft, was mit der Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der äußeren Oberfläche der Probe im Widerspruch zu stehen scheint und darüber hinaus auch nicht mit der nullten Ordnung zu Beginn der Reaktion übereinstimmt. Eine Hypothese, die diese Beobachtungen berücksichtigt, wurde vorgeschlagen.

B. REUTER und C.-G. BEUTHÉ, Berlin: Der Mechanismus von Festkörperreaktionen als Konstitutionsbeweis. Untersuchungen über Bildungsweisen und Zersetzungreaktionen von Tl_2SO_4 mit Hilfe von Leitisotopen.

Eine Verbindung der stöchiometrischen Zusammensetzung Tl_2SO_4 entsteht bei der Oxydation von Tl_2S bei $250^\circ C$ und kann durch Festkörperreaktion aus $Tl_2O + Tl_2S_2O_3$ oder aus $Tl_2S + 2 Tl_2SO_3$ bei $250^\circ C$ im Vakuum rein dargestellt werden. Durch Verwendung von ^{35}S und ^{204}Tl als Leitisotope bei der Verfolgung der Bildungs- und Zersetzungreaktionen konnte bewiesen werden, daß dieser Verbindung die Konstitution $Tl_2S \cdot 2 Tl_2SO_3$ zukommt. Diffusionsversuche an zylindrischen Preßkörpern aus Tl_2S und Tl_2SO_3 zeigten, daß Tl_2S in Tl_2SO_3 hineindiffundiert und die Diffusion des Sulfid-Schwefels der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Der Diffusionskoeffizient von Sulfid-Schwefel in Tl_2SO_3 bei $220^\circ C$ beträgt $2,7 \cdot 10^{-11}$, der des Thallium-Ions $2,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$. Da beide Ionenarten stets in äquivalenten Mengen diffundieren müssen, ist aus diesen unterschiedlichen Werten zu schließen, daß die Diffusion des Thallium-Ions von einer beträchtlichen Selbstdiffusion überlagert sein muß.

W. FEITKNECHT, W. BUSER und A. WYTTENBACH, Bern: Tritium-Austausch zwischen Wasser und den Hydroxyden $Ni(OH)_2$ und $\alpha\text{-FeOOH}$.

Die Untersuchung des Austauschs zwischen tritiertem $Ni(OH)_2$ bzw. $\alpha\text{-FeOOH}$ und flüssigem Wasser bzw. Wasserdampf ergab, daß in jedem Fall zunächst ein rascher Austausch stattfindet, der aber nach einigen Stunden aufhört und als Oberflächenaustausch gedeutet wird. Ihm folgt eine langsame Reaktion, die auf Selbstdiffusion zurückgeführt wird. Der auf die Flächeneinheit bezogene Oberflächenaustausch von $Ni(OH)_2$ ist für große Kristalle (bei $200^\circ C$ hergestellt) viel geringer als für kleine (bei $60^\circ C$ hergestellt), was vermutlich auf unterschiedliche Vollkommenheit der Oberfläche zurückzuführen ist. Der Oberflächenaustausch von $FeOOH$ ist zwei- bis dreimal geringer als der von $Ni(OH)_2$ vergleichbarer Oberfläche. In flüssigem Wasser ist der langsame Austausch von $Ni(OH)_2$ anomal, vermutlich infolge Rekristallisation. Beim Austausch von $Ni(OH)_2$ mit Wasserdampf ergibt der langsame Austausch (nach Korrektur für den Oberflächenaustausch), gegen $t^{-1/2}$ aufgetragen, eine Gerade bis zu einem Austausch von etwa $0,6$ in Übereinstimmung mit der Theorie der Diffusion in dünnen Schichten. Die Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusion gehorcht der Arrhenius-Gleichung und ergibt eine Aktivierungsenergie von ~ 20 kcal/Mol für $Ni(OH)_2$ (zwischen 100 und $160^\circ C$) und von ~ 16 kcal/Mol für $\alpha\text{-FeOOH}$ (zwischen 50 und $174^\circ C$).

M. S. SULONEN, Helsinki: Die diskontinuierliche Auflösung einer Zinn-Ausscheidung in festen α -Blei-Zinn-Lösungen.

Pb-Sn-Legierungen wurden bei $200^\circ C$ homogenisiert und auf eine bestimmte Ausscheidungstemperatur T_{prec} abgeschreckt. Nach vollständiger Ausscheidung, die diskontinuierlich verlief, wurden die Proben auf die Wiederauflösungstemperatur T_{sol} erwärmt und nach unterschiedlichen Haltezeiten schließlich zu metallographischen Untersuchungen auf Zimmertemperatur abgeschreckt. Die Auflösung beginnt an den α -Korngrenzen und schreitet mit der Bewegung der Korngrenzen in das Innere der Körner fort. Zwischen den Prozessen, die oberhalb der Temperatur T_S , wo die β -Phase völlig verschwindet, und unterhalb T_S ablaufen, wo unaufgelöste β -Phase in den umgewandelten Bereichen zurückbleibt, bestehen keine grundsätzlichen morphologischen Unterschiede. Die Geschwindigkeit G der Korngrenzenvorschub, d.h. des Wachstums der umgewandelten Bereiche, ist zeitunabhängig, ändert sich aber mit T_{prec} , T_{sol} und der Zusammensetzung X der Legierung. Oberhalb T_S ist die Beziehung zwischen $\log G$ und $1/T_{sol}$ bei konstantem T_{prec} und X linear, woraus eine Aktivierungsenergie von $23,5$ kcal/g-Atom folgt. Der Prozeß beruht offenbar auf Diffusion entlang den fortschreitenden Korngrenzen, wobei oberhalb T_S sehr wahrscheinlich die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Unterhalb T_S kann die Grenzgeschwindigkeit infolge der Verzögerung durch unaufgelöste β -Phase nicht erreicht werden. Hieraus erklärt sich auch die Beobachtung, daß sich G unterhalb T_S sehr komplex ändert.

J. W. FERMAN und R. A. SWALIN, Minneapolis, Minn. (USA): Über die Natur der Keimbildung von Ausscheidungen im System Silicium-Lithium.

Ultrareine Si-Plättchen wurden bei 700 °C mit Li gesättigt. Die Kinetik der Li-Ausscheidung wurde bei 95 °C durch Widerstandsmessungen verfolgt. Sie ist durch ausgeprägte Übergangseffekte gekennzeichnet, nach denen sich Li nach einem einfachen exponentiellen Abklinggesetz ausscheidet. In diesem Gebiet hängt die charakteristische Ausscheidungszeit τ von der Anfangskonzentration C_0 des Lithiums entsprechend $\tau = 10^3 C_0^{-1/2}$ [h] ab. Aus der geringen C_0 -Abhängigkeit von τ ist zu schließen, daß sich Li nicht homogen ausscheidet. Um zu klären, ob bei der Keimbildung von lithium-reichen Ausscheidungsteilchen Sauerstoff eine Rolle spielt, wurde in die Proben vor der Lithium-Zugabe Aluminium eingeführt. Da Aluminium mit Sauerstoff in Silicium Ionenpaare bildet, sollte hierdurch die Teilchenhäufigkeit von Lithium-Ausscheidungen vermindert werden. Dies war tatsächlich der Fall.

G.-M. SCHWAB, M. RAU und S. EHRENSTORFER, München: Reaktivität dotierter anorganischer Verbindungen.

Bei Festkörperreaktionen kann die Beweglichkeit bestimmter Ionen im Gitter eines der Reaktionspartner durch Dotierung mit geringen Zusätzen von Fremdionen beeinflußt werden. So kann in ZnO die Zahl der Zn-Ionen auf Zwischengitterplätzen durch Zusatz von Li_2O erhöht und durch Ga_2O_3 herabgesetzt werden. Bei der Reaktion $\text{ZnO} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{CuO}$ zeigt das Li-dotierte Oxyd einen Reaktionsbeginn bei niedrigerer Temperatur und eine kleinere Aktivierungsenergie als das undotierte, Ga-dotierte Proben verhalten sich entgegengesetzt. Ebenso kann die Zahl der Kationen-Leerstellen im NiO durch Li_2O -Zusatz herabgesetzt und durch Cr_2O_3 -Zusatz erhöht werden. Die Geschwindigkeit der Reaktion $\text{NiO} + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{NiMoO}_4$ wird dadurch beeinflußt: Cr_2O_3 setzt die Aktivierungsenergie durch Vermehrung der Kationenleerstellen herab. Eine gewisse Abnahme wird aber auch durch Li_2O bewirkt, vielleicht infolge der höheren Beweglichkeit der dabei gebildeten Ni^{3+} -Ionen.

Ionenleiter verhalten sich ähnlich wie diese Halbleiter. So erhöht bei CuCl der Zusatz von Chloriden mit höher geladenen Kationen die Zahl der Kationenleerstellen, während die Zugabe von Cu(I)-Salzen mehrwertiger Anionen die Zahl der Cu^{+} -Ionen auf Zwischengitterplätzen vermehrt. In beiden Fällen zeigt die Kurve der Differential-Thermoanalyse für die Reaktion $2 \text{CuCl} + \text{BaO} \rightarrow \text{BaCl}_2 + \text{Cu}_2\text{O}$ eine Spitze, deren Temperatur gegenüber der undotierten Substanz um einen Betrag erniedrigt ist, der der Ladungsdifferenz zwischen den zugesetzten und ersetzen Ionen proportional ist. Ähnlich verhält sich der Anionenleiter PbCl_2 , bei dem die Zahl der Anionen-Leerstellen durch Zugabe zwei- oder dreiwertiger Anionen oder einwertiger Kationen erhöht werden kann. Entsprechende Temperaturniedrigungen wurden bei der Differential-Thermoanalyse des Systems $\text{PbCl}_2 + \text{BaO} \rightarrow \text{BaCl}_2 + \text{PbO}$ beobachtet.

In allen Fällen zeigen Beobachtungen des Kirkendall-Effekts an Tablettenpaaren, daß immer die durch Dotierung beeinflußte Komponente (ZnO , NiO , CuCl , PbCl_2) über die ursprüngliche Tablettengrenze hinaus verschoben und eine Ausbauchung im Gebiet des Produkts gebildet wird. Somit scheint die Diffusionsgeschwindigkeit von Ionen in dem Gitter des ursprünglichen Reaktanten einen merklichen Einfluß auf die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit auszuüben, eine Tatsache, der durch eine Änderung der Theorie Rechnung getragen werden sollte.

Z. G. SZABÓ, I. BATTÀ und F. SOLYMOSI, Szeged (Ungarn): Über die Katalyse von Festkörperreaktionen.

Die Bildung von NiFe_2O_4 aus $\text{NiO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ wurde durch Messung der magnetischen Suszeptibilität unter Bedingungen untersucht, bei denen die Existenz von Hütting-Junderschen Zwischenzuständen zu erwarten war. Die Beweglichkeit von Oberflächenplätzen an aktiven Stellen der Phasengrenze kann auch bei niedrigeren Temperaturen so groß sein, daß sich zweidimensionale Verbindungen bilden können. Die Änderung der Suszeptibilität zeigte, daß unter Druck eine Reaktion an der Oberfläche sogar bei Temperaturen stattfindet, die so niedrig sind, daß die kompakten Substanzen unter normalem Druck überhaupt noch nicht reagieren. Versuche mit NiO , das mit Cr_2O_3 oder Li_2O dotiert war, und mit Fe_2O_3 , das geringe Mengen TiO_2 enthielt, ergaben, daß speziell Cr_2O_3 -dotiertes NiO sehr reaktionsfähig ist. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Druck wird bei durch Dotierung fehlgeordneten Oxyden stets beobachtet. Der Grad der Zunahme hängt von der Defektstruktur der Reaktionsteilnehmer ab.

A. SPILNERS und R. SMOLUCHOWSKI, Pittsburgh, Pa. (USA): Einfluß von Protonenbestrahlung auf die katalytische Aktivität.

Der Einfluß der Bestrahlung mit Protonen hoher Energie auf die Zersetzung von Ameisensäure in CO_2 und H_2 in Gegenwart eines Kupfer-Bleches von 100 bis 200 cm² Fläche wurde isotherm zwischen

150 und 185 °C untersucht. Eine Bestrahlung mit größerenordnungsmäßig 10^{15} Protonen von 350 MeV setzt die Aktivierungsenergie von 25 kcal auf die Hälfte herab. Aus einem Vergleich mit der katalytischen Aktivität von elektrolytisch poliertem Kupfer, bei dem ebenfalls kleine Werte für die Aktivierungsenergie und auch für die Reaktionsgeschwindigkeit gefunden wurden, wird der Einfluß der Protonenbestrahlung durch beschleunigte Diffusion, speziell Oberflächendiffusion, gedeutet. Diese beseitigt alle aktiven Zentren an der Oberfläche bis auf besonders stabile in der Umgebung von Versetzungen.

B. ARGHIROPOULOS, J. ELSTON, F. JUILLET und S. J. TEICHNER, Lyon: Die Reaktivität nichtstöchiometrischer schwarzer Aluminiumoxyde.

Bei fein verteilt und schlecht kristallisiertem oder amorphem Al_2O_3 entsteht durch Erhitzen im Vakuum oder in Wasserstoff auf 500 °C oberflächlich ein Sauerstoff-Defizit. Das gebildete nichtstöchiometrische Oxyd ($\text{Al}_{2-\delta}\text{O}_{2.96}$) ist schwarz, bleibt amorph und zeigt n-Halbleitung. Beim Erhitzen auf 500 °C in Wasserstoff wird das Oxyd wieder weiß, besser kristallisiert, und die elektrische Leitfähigkeit nimmt ab. Bei kristallisiertem, fein verteilt $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ tritt unter den gleichen Bedingungen kein Sauerstoff-Defizit und keine Verfärbung auf, wohl aber dann, wenn durch Pressen bei hohem Druck (1 bis 5 t/cm²) die Oberflächen-Ionen aus ihren Gleichgewichtslagen gebracht werden. Beim Erhitzen des schwarzen Aluminiumoxyds im Vakuum auf 700 bis 800 °C sublimiert ein Teil des Aluminiums ab, und p-Halbleitung tritt auf. Die Druckbeanspruchung bei der Kompression des Pulvers erklärt die bei 1000 °C an der Luft beobachtete Umwandlung in die α -Form, die bei losen Pulvern nicht eintritt und auch im Vakuum bei 1000 °C bei gepreßten Tabletten nicht nachzuweisen ist. Das unterschiedliche Verhalten von $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, das im Vakuum auf 500 °C entweder in gepreßter Form (nichtstöchiometrisch) oder als loses Pulver (stöchiometrisch) erhitzt ist, bei der Hydrierung von Äthylen gibt Aufschluß über den Einfluß der Defektstruktur auf die katalytische Aktivität.

Y. CARTERET und M. PORTNOFF, Saclay: Einfluß der Atmosphäre auf die Reaktivität von Urandioxyd-Pulvern.

Die Reaktivität von Urandioxyd-Pulvern wurde anhand der Änderung ihrer spezifischen Oberfläche mit der Temperatur im Vakuum oder in einer Wasserstoff- oder Argon-Atmosphäre gemessen. Bei einer gegebenen Temperatur steht die Reaktivität eines UO_2 -Pulvers in Beziehung zu seiner Oberfläche; sie ist im Vakuum oder in Argon höher als in Wasserstoff. Sie ist ferner für ein nichtstöchiometrisches Pulver höher als für ein stöchiometrisches. Dies kann durch die Adsorption von Wasserstoff auf der UO_2 -Oberfläche gedeutet werden. Die Desorption verläuft in einer H_2 -Atmosphäre nur allmählich, ist aber bei 700 °C im Vakuum vollständig. Es ist denkbar, daß sowohl die Wasserstoff-Desorption als auch die Sauerstoff-Absorption die Bildung von Strukturfehlern verursachen, die die Verminderung der Oberfläche des UO_2 fördern.

J. Y. TRAMBOUZE und A. SILVENT, Lyon: Einfluß von Gasen auf die Bildung von Nickelmolybdat im festen Zustand.

Die Geschwindigkeit der Reaktion von NiO und MoO_3 im festen Zustand, die ausschließlich zu NiMoO_4 führt, wurde analytisch und durch Messung der magnetischen Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Gasatmosphäre verfolgt. Das Oxydgemisch wurde bei 200 °C im Vakuum entgast, rasch auf 500 °C erhitzt und bei dieser Temperatur gehalten. Als Gasatmosphäre wurden He, Ne, Kr, Luft, O_2 , CO , CO_2 und Wasserdampf bei 10^{-3} bzw. 10 Torr benutzt. Zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Siedepunkt der Gase wurde keine Beziehung gefunden, wie sie Forestier bei der Bildung von Ferriten beobachtet hat. Vielmehr trat nur ein Unterschied zwischen Edelgasen und Vakuum einerseits und den reaktionsfähigen Gasen andererseits auf. Außerdem ergaben alle Edelgase die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit, in He war sie etwas kleiner, aber immer noch größer als im Vakuum. In Gegenwart der reaktionsfähigen Gase war die Reaktionsgeschwindigkeit höher und stieg in der Reihenfolge $\text{O}_2 > \text{CO}_2 > \text{H}_2\text{O}$ an. Diese Gase werden bei der Reaktionstemperatur an der NiO -Oberfläche in Mengen chemisorbiert, die in dieser Reihenfolge zunehmen. Es scheint somit, daß die Wirkung dieser Gase auf Chemisorption beruht und in einer wesentlichen Veränderung der Grenzfläche besteht. Der Reaktionsmechanismus dürfte durch Oberflächendiffusion zu erklären sein; dies konnte für einen großen Temperaturbereich bestätigt werden.

A. L. MACKAY, London: Einige Aspekte der Topochemie der Oxyde und Hydroxyde des Eisens.

Die strukturellen Verhältnisse der Eisenoxyde und -hydroxyde gestatten es, die orientierten und nichtorientierten Umwandlungen in diesem System in ein kristall-chemisches Schema einzurichten. Fast alle Umwandlungen sind mit Stoffaufnahme oder -ab-

gabe des Systems verbunden und daher nicht einfach polymorph. Man kann sie einteilen in topotaktische (Übereinstimmung zwischen Ausgangs- und Endgitter in drei Dimensionen), epitaktische (Übereinstimmung in zwei Dimensionen) und rekonstruktive Umwandlungen (Neubildung aus Keimen), wobei der letzter genannte Prozeß auch bei Auflösung und erneuter Fällung auftritt. Kristalle, bei denen topotaktische Umwandlungen stattfinden, müssen bestimmte Anforderungen hinsichtlich der Orientierung erfüllen, die durch Anwendung eines äußeren Feldes modifiziert werden können. Für das untersuchte System scheint das dichtestgepackte Sauerstoff-Gerüst, in dessen Lücken die relativ beweglichen Eisen-Ionen wandern können, maßgebend zu sein. Die Abgabe von Wasser und die Kondensation neuer Schichten ermöglichen offenbar eine gewisse Änderung der Schichtenfolge, denn sonst wären die hexagonal dichteste, die kubisch-flächenzentrierte und die kubisch-raumzentrierte Anordnung nicht vollständig ineinander umwandelbar. Die Beweglichkeit von Protonen im Gitter spielt eine entscheidende Rolle für das Zustandekommen einer Oberflächenreaktion in einem homogenen festen Körper.

E. W. MÜLLER, Philadelphia, (Pennsylvania, USA): Beobachtung von Strahlungsschäden mit dem Feldionenmikroskop.

Im Feldionenmikroskop sind einzelne Leerstellen zu erkennen. Ihre Dichte läßt sich durch kontrollierte Feldverdampfung und Untersuchung jeder an der Oberfläche erscheinenden Netzebene bestimmen. Zwischengitteratome unmittelbar unter der Oberfläche erscheinen klar in Form heller Flecken, wenn sie eine glatte Oberfläche ausbeulen. Die Schnittflächen einzelner Versetzungen

oder komplizierterer Gitterbaufehler mit der Oberfläche lassen sich in sonst vollkommenen Metallkristallen leicht erkennen. Die Erzeugung aller dieser Fehlstellen durch Bestrahlung kann augenblicklich beobachtet werden, wenn das Mikroskop mit einer Strahlenquelle verbunden ist. Dabei wird die unbeabsichtigte Ausheilung von Punktdefekten dadurch vermieden, daß die Probe auf der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs gehalten wird.

Die ersten Versuche wurden mit einer α -Quelle von 1 mC und 5,4 MeV ausgeführt. Dabei war im Durchschnitt alle 20 min ein Ereignis zu sehen, d. h. alle Treffer auf der in 10^8 -facher Vergrößerung zu beobachtenden 10^{-10} cm 2 großen Fläche der Probe wurden registriert. Der Spitzendurchmesser von 500 bis 200 Å war im Vergleich zur Reichweite der α -Teilchen in Wolfram oder Platin klein. Auf der Austrittsseite der Spur erschien plötzlich ein Bereich von etwa 50 Å Durchmesser, der etwa 15 bis 30 Leerstellen und Zwischengitteratome enthielt.

Um das wirksamere Ende der Spur mit niedriger Energie untersuchen zu können, wurde mit neutralen 20 keV-Helium-Atomen bestrahlt. Die Bestrahlungsdichte betrug etwa 10^{10} sec $^{-1}$ cm $^{-2}$, wobei nur $1/100$ der erzeugten Strahlungsschäden an der Oberfläche sichtbar waren. An der Eintrittsseite trat ein Zwischengitteratom auf, während auf der Austrittsseite eine Anhäufung von 3 bis 5 Zwischengitteratomen in einem Bereich von 25 Å Durchmesser zu erkennen war. Die größten Gitterschäden entstanden durch Beschuß der Oberfläche mit Ionen von einigen hundert eV bei normalem Einfall. Bei einer Ionenstromdichte von 10^{-2} A/cm 2 wurde das anfänglich intakte Gitter innerhalb weniger sec durch Bildung komplexer Versetzungen stark gestört. [VB 354]

Deutsche Physiologische Gesellschaft

7. bis 11. Juni 1960 in Freiburg/Brsg.

Aus den Vorträgen:

K. DIRNAGL und H. DREXEL, München: Bilanzuntersuchungen zum Transport von Wasser und in Wasser gelösten Mineralstoffen durch die Haut.

Die Durchlässigkeit der Haut in vivo von Menschen, Schweinen und Kaninchen für Wasser und die nachfolgend erwähnten Mineralstoffe in wäßriger Lösung wurde durch Besprühen definierter Hautflächen mit radioaktiv markierten Lösungen quantitativ verfolgt. Bei der menschlichen Haut liegt zum Beispiel die Clearance für Natrium-Ionen bei $0,006 \mu\text{l Badelösung pro cm}^2 \text{ Haut in einer Stunde}$. Sie steigt in der Reihenfolge Sulfat/Jodid/elementares Jod/Sulfid bis auf den Wert 3,3. Für Wasser liegt der Clearance-Wert bei 1,1. Die Schweinehaut verhält sich sehr ähnlich und kann daher als Modell für die Resorptionsverhältnisse der menschlichen Haut herangezogen werden, während beim Kaninchen die Differenzen in der Resorbierbarkeit der verschiedenen Substanzen weitgehend eingebettet sind. Vermutlich spielt beim Resorptionsvorgang die Durchlässigkeit der Haut im Bereich der Haarpapillen eine große Rolle, was durch autoradiographische Untersuchungen belegt wird.

K. ECKOLDT, Berlin: Die Emissions- und Reflexionseigenschaften der menschlichen Haut im IR-Spektralbereich.

Die von der Haut unter Zimmerbedingungen emittierte Wärmestrahlung wurde im Bereich von 3 bis 17μ durch einen Spiegelmonochromator spektral zerlegt und mittels Thermoelement unter Anwendung des Wechsellichtprinzips mit selektiver Verstärkung und phasen-empfindlicher Gleichrichtung gemessen. Vergleiche mit einem experimentellen schwarzen Körper gleicher Temperatur ergeben, daß die von der Haut durch Strahlung abgegebene Energie der des schwarzen Körpers innerhalb der Meßgenauigkeit der Anordnung entspricht. Das Maximum der Strahlungskurven liegt bei 8μ , was sich auch theoretisch unter Berücksichtigung der Gegenstrahlung der Umgebung ergibt.

Das Reflexionsvermögen der Haut wurde unter Zwischenschaltung einer die von der Haut diffus reflektierte Strahlung räumlich integrierenden Halbkugel mit obiger Anordnung spektral im Bereich vom 0,8 bis 12μ und integral über den ganzen Abstrahlungsbereich gemessen. Die spektralen Kurven enthalten in wesentlichen die Wasserabsorptionsbanden. Das mittlere Reflexionsvermögen über den gesamten Abstrahlungsbereich wurde zu 6 % berechnet. Diese Größe ist abhängig vom Feuchtigkeitsgehalt der obersten Hautschichten. Eine Abhängigkeit von der Durchblutung konnte nicht festgestellt werden.

W. GÄRTNER, Freiburg/Brsg.: Über die Strahlungseigenschaften der lebenden menschlichen Haut.

Auf Grund von Strahlungsmessungen nach dem thermoelektrischen Prinzip in Verbindung mit simultanen Hautoberflächen-Temperaturmessungen, die in einer von Göpfert entwickelten Strah-

lungs-Klimakammer vorgenommen wurden, kommen Vorr. zu folgenden Ergebnissen:

Die lebende menschliche Haut ist für einen gewissen Temperaturstrahlungsanteil durchlässig. Eine Teilkomponente der Gesamttemperaturabstrahlung vom menschlichen Organismus kommt somit aus tieferen Hautschichten mit höherer Eigentemperatur. Es ist deshalb denkbar, daß sich unter der Hautoberfläche gelegene Körperschichten durch Strahlung abkühlen. Dabei sind die Dicke der Hornschicht sowie der Wassergehalt der Hautschichten von Wichtigkeit.

Da das Stefan-Boltzmannsche Gesetz bei den Befunden für die lebende menschliche Haut keine allgemeine Gültigkeit hat, wird die Bestimmung der Hautoberflächentemperatur auf Grund von Abstrahlungsmessungen hinsichtlich ihrer Genauigkeit problematisch.

Es wird gefunden, daß die Durchblutung einen direkten Einfluß auf diese Abstrahlungskomponente aus tieferen Hautschichten ausübt, ein Mechanismus, der bei Störungen der Kapillardurchblutung, (also z. B. bei Erkältungskrankheiten), eine Rolle spielen dürfte.

H. H. LOESCHKE, Göttingen: Analyse und Synthese der chemischen Atmungsantriebe.

Für die Analyse der Art des Zusammenwirkens der chemischen Faktoren im Blut, die Einfluß auf die Lungenventilation haben, ist es zunächst notwendig, jeden einzelnen der wirksamen Faktoren experimentell zu isolieren, d. h. seine Wirkung unter Konstanthaltung der übrigen wirksamen Größen zu prüfen. Das gelang für die wichtigsten Einflüsse, nämlich Sauerstoffdruck, CO₂-Druck und pH. Dabei wirken pH und CO₂-Druck annähernd additiv, während zwischen den Wirkungen von CO₂-Druck und O₂-Druck ein Verhältnis gegenseitiger Verstärkung vorliegt. Eine Vorhersage der Lungenventilation bei Sauerstoff-Mangel, bei CO₂-Einatmung und bei Stoffwechselsteigerung ist möglich, wenn die partiellen Wirksamkeiten der genannten Einflüsse bekannt sind und die Rückwirkung der Lungenventilation auf den CO₂-Druck (im Sinne einer Senkung des CO₂-Druckes durch erhöhte Ventilation) berücksichtigt wird. Diese Rückwirkung hat einen stabilisierenden Einfluß auf die Lungenventilation, die mit einer Stabilisierung durch ein technisches Regelsystem vergleichbar ist. Die Steigerung der Lungenventilation bei Muskelarbeit kommt durch einen zusätzlichen unbekannten Faktor zustande, dessen Wirkung als Sollwert-Verstellung des Reglers beschrieben werden kann.

J. FREY, L. KERP und W. REICHARDT, Freiburg/Brsg.: Antidiurese und Zunahme der Harnkonzentration nach intravenöser Vasopressin-Gabe beim Menschen.

Hochgereinigtes oder chemisch reines Vasopressin bewirkt in physiologischer Dosis ($1 \cdot 10^{-4}$ IE/kg i.v.) bei normalen Versuchspersonen während der Wasserdiurese eine Hemmung des Harnflusses mit Zunahme der Harnosmolarität.