

60. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für physikalische Chemie

Karlsruhe, 11. bis 14. Mai 1961

Aus den Vorträgen:

K. D. BAYES, K. H. BECKER und K. H. WELGE, Bonn: Blitzlicht-Photolyse des NH_3 im Vakuum-UV mit einer fensterlosen Blitzlicht-Anordnung.

Für photochemische Untersuchungen nach der Methode der absorptionsspektroskopischen Blitzlicht-Photolyse wurde eine fensterlose Blitzlicht-Anordnung entwickelt. Mit ihr sind Bestrahlungen in der Gasphase bis ins extreme Vakuum-UV möglich. Die Blitzlichtdauer beträgt etwa 5 μsec . Zwischen 1250 und 1340 Å konnte die Emission mit einer NO-Ionisationskammer mit CaF_2 -Fenster gemessen werden. In diesem Wellenlängenintervall werden pro Entladung bei 1400 Wsec Entladungsenergie größtenteils $5 \cdot 10^{19}$ Quanten emittiert. Die 100 mm lange Entladungsstrecke ist in einem feinmaschigen Gitter von 25 mm Durchmesser eingeschlossen. Etwa 1 % der insgesamt emittierten Lichtmenge tritt durch eine 10-100 mm große, 65 mm von der Entladung entfernte Blende in einen Reaktionsraum ein. Die Blende ist mit einem diffusionsverhindernden Schlitzverschluß versehen, so daß im Entladungs- und Reaktionsraum verschiedene Gase unter gleichem Druck benutzt werden können. Die untere Wellenlängengrenze λ_{\min} wird durch die Art des Gases im Entladungsraum bestimmt. Die Reaktionsprodukte und deren zeitliche Konzentrationsänderung werden spektroskopisch nachgewiesen.

Die Photolyse des NH_3 im ersten Absorptionsbereich von 2100 Å bis 1550 Å ergibt im Primärabschritt NH_2^+). Bei der Belichtung von NH_3 mit Argon im Entladungsraum ($\lambda_{\min} = 800 \text{ Å}$) und NH_3 -Drucken von 0,2 bis 10 Torr wird sowohl das NH_2^+ als auch das NH-Radikal gebildet. Das NH-Radikal erscheint auch, wenn sich im Entladungsraum O_2 befindet. NH_2 wird durch seine α -Banden und NH durch seine (0,0) und (1,1)-Banden bei 3360 Å bzw. 3370 Å identifiziert. Das NII-Radikal entsteht wahrscheinlich ebenso wie NH_2 im Primärprozeß, da die NH-Konzentration unmittelbar nach dem Lichtblitz am größten ist. Einer Abnahme der NH-Konzentration folgt nach 20 bis 35 μsec eine erneute Zunahme durch einen NH nachliefernden Sekundärprozeß.

Im Sekundärprozeß werden um so mehr NH-Radikale gebildet, je höher der NH_3 -Druck ist. Bei gleichem NH_3 -Druck ist dieser Mechanismus bei Zugabe eines inertnen Gases (1 Torr NH_3 , 4 Torr Argon) stärker ausgeprägt.

M. BECKER, Göttingen: Über selbsttätige Eliminierung des Verarmungseffektes mittels Intermittenz-Polarographie.

Verwendet man die Polarographie zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, so muß man die Voraussetzungen (konstante Ausflußgeschwindigkeit, kein Verarmungseffekt, Quecksilbertropfen wächst in ruhender Lösung hinein) realisieren, unter denen die Gleichungen für Diffusionsgrenzströme und kinetische Ströme abgeleitet sind. Durch Verwendung genügend weiter, im mittleren Teil verengter Zylinderkapillaren, die trotz großer Niveaughöhe eine kleine Ausflußgeschwindigkeit aufweisen, lassen sich der Einfluß des Rückdrucks und der Spülereffekt ausschalten. Um die dann noch verbleibende wesentliche Fehlerquelle, den Verarmungseffekt, eliminieren zu können, wurde ein Polarograph angegeben, der selbsttätig durch periodische Unterbrechung der Elektrolyse dafür sorgt, daß bei Tropfbeginn die Konzentration des Depolarisators an der Elektrodenoberfläche hinreichend genau gleich der Konzentration im Innern der Lösung ist. Eine künstliche Regelung der Tropfzeit, etwa durch mechanische Erschütterungen der Tropfelektrode, wird dabei vermieden.

Weitere kleinere Fehlerquellen (u. a. veränderliche Abschirmung, ungleichmäßiges Wachstum der Tropfenoberfläche, Konvektion in der Diffusionsschicht) begrenzen die Genauigkeit absoluter polarographischer Bestimmungen auf etwa 2 bis 3 %.

H. D. BECKEY, Bonn: Messung sehr kurzer Zerfallszeiten organischer Ionen mit dem Feldionisations-Massenspektrometer.

Mit Hilfe einer neuen Methode ist es möglich, Zerfallszeiten organischer Ionen bis zu Minimalwerten von einigen 10^{-14} sec zu messen. Die Bedingungen für die Messung derart kurzer Zerfallszeiten sind: Scharf lokalisierte Entstehungsort der Primärionen; großer Potentialgradient in der Zerfallszone.

¹⁾ C. C. McDonald, A. Kahn u. H. E. Gunning, J. chem. Physics 22, 908 [1954].

Diese Bedingungen werden von der Feldionisationsquelle sehr gut erfüllt. Bei einem Potentialgradienten an der felderzeugenden Emissionsspitze von etwa 10^8 V/cm beträgt die Ausdehnung der Ionisierungszone nur einige Å. Ein Teil der Mutterionen zerfällt schon einige Å von der Ionisierungszone entfernt. Dieser Flugstrecke der Ionen entspricht eine Laufzeit von einiger 10^{-14} sec. Das Potential am Zerfallsort der Ionen ist um einige Volt niedriger als am Ionisierungsplatz. Daher werden die Fragmentionen im Massenspektrometer etwas stärker abgelenkt und erscheinen im Massenspektrum bei etwas kleineren Massenzahlen als Ionen gleicher Masse, die unmittelbar in der Ionisierungszone gebildet werden. Die Zerfallszeiten können aus der gemessenen Verbreiterung der Massenlinien mit Hilfe theoretisch abgeleiteter Beziehungen berechnet werden.

Durch diese Methode wird der Meßbereich von Ionizerfallszeiten im Vergleich zur Elektronenstoßmethode um etwa sieben Zehnerpotenzen zu kürzeren Zeiten hin erweitert. Vorläufige Messungen an Neopentan- und Butan-Ionen ergaben kürzeste Zerfallszeiten von der Größe einer einzigen C-C-Schwingungsperiode.

H. BERG, Jena: Elektronenresonanz und Photopolarographie.

Die während der Bestrahlung von Ketonen in gepufferten isopropanol-haltigen Lösungen gebildeten Radikale ($\text{R}-\dot{\text{C}}-\text{OH}$) lassen sich unter folgenden Voraussetzungen bis herab zu Konzentrationen von 10^{-6} M polarographieren:

- a) Langlebige Ketyle (aus Perinaphthenon) durch Registrierung der reversiblen Oxydationsstufe (Empfindlichkeit $2 \cdot 10^{-9} \text{ A/mm}$) oder der zeitlichen Änderung des Radikalstromes bei konstantem Potential.
- b) Kurzlebige Ketyle (aus Benzoin, besonders in schwach alkalischer Lösung) im Verlauf weniger i-t-Kurven registriert. Experimentelle Voraussetzungen dafür sind die Spitzkapillare²⁾, um den „Verarmungseffekt“ zu vermindern, und schnell schwingende Stylo-Galvanometer (bzw. Disa-Oszillograph).

Zwischen Dauerbestrahlung und Blitzbestrahlung von Ketonlösungen besteht ein wesentlicher Unterschied insofern, als im ersten Fall die polarographische Registrierung durch photokinetische Ströme³⁾ beeinflußt wird und das Radikal neben seiner „Dunkelreaktion“ noch einer Photoreaktion unterliegt. Nach der Blitzreduktion⁴⁾ hingegen kann die ungestörte Dunkelreaktion 2. Ordnung (k_2 : Kombination, Disproportionierung) potentiostatisch verfolgt werden. k_2 wird aus reaktionsbedingten Diffusionsstrom-Zeit-Funktionen der Tropfelektrode berechnet⁵⁾, es erhöht sich von Perinaphthenon bis Benzoin um 5 Zehnerpotenzen. Die Photopolarographie⁶⁾ besitzt für den Radikalnachweis Vorteile gegenüber Elektronenresonanz und Kurzzeitspektroskopie, wenn es sich um wäßrige Lösungen mehrerer stark absorbierender Komponenten handelt.

R. BERTRAM und K. CRUSE, Clausthal-Zellerfeld: Eine neue Methode zur Messung von Leitfähigkeiten und Dielektrizitätskonstanten (vorgetr. von R. Bertram).

Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet, das es gestattet, elektrische Leitwerte und Dielektrizitätskonstanten mit hoher Genauigkeit zu bestimmen. Als Meßprinzip wurde die Möglichkeit der Frequenzbildung in brückenstabilisierten RC-Generatoren gewählt. Die Meßzelle ist als Teil einer Schaltstrecke in das frequenzbestimmende Rückkopplungsnetzwerk eines RC-Generators eingebaut. Bei Konstanz aller übrigen Schaltelemente schwingt der Generator in einer Frequenz, die allein durch die Eigenschaften des Meßgutes gegeben ist. Änderungen der Dielektrizitätskonstanten und der elektrischen Leitfähigkeit sind somit direkt und momentan über die Frequenzanzeige getrennt meßbar. Bei Vorgabe der Zellkonstanten wird der Zusammenhang zwischen Frequenz und elektrischen Eigenschaften der Probe aus der Frequenzgleichung $f = \psi(x, \epsilon)$ ersichtlich. Im Gültigkeitsbereich dieser Gleichung entfällt damit die Verwendung von Eichsubstanzen. Da Leitfähigkeiten von 10^{-11} bis 1 Siemens und DK-Werte von 0-1000 mit guter Empfindlichkeit ohne Zeitverzögerung meßbar sind, können selbst schnell ablaufende Vorgänge, die mit Änderungen dieser elektrischen Eigenschaften verbunden sind, bequem verfolgt werden.

¹⁾ H. Triebel u. H. Berg, J. electroanalyt. Chem. 1961, im Druck.

²⁾ H. Berg u. H. Schweiss, Nature [London] 1961, im Druck.

³⁾ H. Berg, Naturwissenschaften 47, 320 [1960].

⁴⁾ H. Berg u. H. Kapulla, Z. Elektrochem. 64, 44 [1960].

⁵⁾ H. Berg, Collect. czechoslov. chem. Commun. 25, 3404 [1960].

L. v. BOGDANDY und W. MEYER, Oberhausen, und I. N. STRANSKI, Berlin: Zur Kinetik von Fällungsreaktionen in flüssigen Metallen.

Die Kinetik von Fällungsreaktionen in flüssigen Metallen wurde am Beispiel der Desoxydation flüssigen Eisens mit Zirkon untersucht. In einer neuartigen Versuchsanordnung gelang es, Transportvorgänge, Keimbildung und Wachstum der Fällungsprodukte zu trennen. Voraussetzung war die Ausschaltung der mathematisch unübersichtlichen Schmelzkonvektion. Entstehung und Wachstum der Fällungsprodukte konnten sichtbar gemacht werden. Die mathematische Auswertung der Versuche ergab die zur Keimbildung erforderliche Übersättigungsschwelle zu etwa $4 \cdot 10^8$. Hieraus folgt, daß die Größe der Fällungskeime bei etwa einer Molekül liegt. Die Kleinheit der Keime erklärt sich dadurch, daß für den Zusammentritt von Sauerstoff- und Zirkon-Atomen zum Oxyd im flüssigen Eisen eine hohe, durch chemische Faktoren bestimmte Aktivierungsschwelle zu überschreiten ist.

K. CLUSIUS und K. WAGENER, Zürich: Trennung der Rubidium-Isotope durch Ionewanderung in wässriger Lösung.

Durch die Verwendung eines Flüssigkeitsgegenstromes kann man das Prinzip der elektrophoretischen Ionentrennung zu einem stationären und damit kontinuierlich durchführbaren Prozeß umgestalten. Wir studierten die Leistungsfähigkeit des Verfahrens an dem Gemisch der natürlichen Rubidium-Isotope, das aus 72,8 % ^{85}Rb und 27,2 % ^{87}Rb besteht.

Eine Lösung von Rubidiumacetat befindet sich in einem Trog von etwa 2 l Inhalt. Er ist quer zu seiner Längsachse durch Diaphragmen unterteilt, wodurch die Konvektion im Elektrolyten auf die einzelnen Kammern beschränkt bleibt. Die erforderliche Strömung des Elektrolyten im Trog wird durch Zutropfen von 0,5 n Essigsäure am Kathodenende erreicht. Die Säure strömt durch den Trog und verläßt ihn am anderen Ende durch einen Überlauf. Die Elektrolysespannung von 1000 V erzeugt eine mittlere Feldstärke von 20 V/cm und läßt die schnelleren ^{85}Rb -Ionen stromauf wandern, so daß sie sich an der Kathode anreichern. Die langsameren ^{87}Rb -Ionen werden dagegen nach der Anode hingeschwemmt. Ein Auslaufen der Rb-Ionen durch den Überlauf wird am Ende des Troges durch ein zusätzliches, gegen die Strömung gerichtetes Feld verhindert.

Die Isotopenhäufigkeiten wurden mit einem Atlas-Massenspektrometer, Typ CH 4, gemessen. Das Beweglichkeitsverhältnis der isotopen Ionen ergab sich zu 1,0008 bei 16 °C. Der Trennfaktor zwischen den Enden des Troges war bei geschlossener Betriebsweise nach 3 Wochen etwa 3, was etwa 1400 Böden entsprach. Auf der Kathodenseite war dann ^{87}Rb bis auf 17,4 % abgereichert, während auf der Anodenseite seine Häufigkeit auf 39,2 % gestiegen war.

J. CZEKALLA und G. WICK, Würzburg: Die Bestimmung von absoluten Übergangsmomentrichtungen und von Dipolmomenten angeregter Moleküle aus Messungen des elektrischen Dichroismus⁷⁾.

Aus der erweiterten Theorie des elektrischen Dichroismus⁸⁾ ergibt sich die Möglichkeit, neben der Richtung des Übergangsmoments einer Absorptionsbande auch das Dipolmoment des entsprechenden angeregten Zustandes zu bestimmen. Messungen an Verbindungen vom Typ D-Ar-A (D = NH_2 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$; Ar = Benzol, Styrol, Diphenyl, Stilben; A = NO_2 , CN, NO) führten zu folgendem Ergebnis:

Das Übergangsmoment der ersten Absorptionsbande sämtlicher Moleküle liegt, in Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen, in der Verbindungsreihe der p,p'-ständigen Substituenten, d. h. in der Längsachse des Moleküls.

Das Dipolmoment ist bei allen Substanzen im ersten angeregten Singulettzustand zwei bis viermal so groß wie im Grundzustand. Es nimmt dabei mit wachsender Länge des konjugierten Systems [Benzol < Styrol < Diphenyl < Stilben], mit steigender Elektronendonator-Eigenschaft des Substituenten D [$\text{NH}_2 < \text{N}(\text{CH}_3)_2$] und mit größer werdender Elektronenaffinität des Substituenten A [$\text{CN} < \text{NO}_2$] zu. Die weitgehende Übereinstimmung der gemessenen μ_a -Werte mit den von Lippert aus der Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptions- und Fluoreszenzspektren („Solvatochromie“ erhaltenen Daten zeigt, daß die Ursache der Solvatochromie im wesentlichen in der Differenz der Dipolmomente im Grund- und Anregungszustand zu suchen ist.

F. FEICHTMAYR und F. WÜRSTLIN, Ludwigshafen: Dipolmomentmessungen an aromatischen Methoxyverbindungen.

Aus den Dipolmomenten des Hydrochinon-diphenyläthers (1,42 D) und des Hydrochinon-dimethyläthers (1,72 D) lassen sich unter der Voraussetzung, daß in Lösung eine 50:50 Mischung von

⁷⁾ Ausführliche Veröffentlichung: Z. Elektrochem., im Druck.

⁸⁾ W. Liptay u. J. Czekalla, Z. Naturforsch. 15a, 1072 [1960]; Z. Elektrochem., im Druck.

trans- und eis-Form vorliegt, folgende „Summenmomente“ errechnen:

$$\text{H}-\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{O}_{\text{sp}^2} = 1,16 \text{ D}; \text{H}-\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{O}_{\text{sp}^2} = 1,40 \text{ D}$$

Der sp^2 -Valenzzustand des Sauerstoff-Atoms wird aus dem C-O-C-Bindungswinkel abgeleitet, der $\sim 120^\circ$ beträgt. Eine Vektoraddition beider „Summenmomente“ ergibt für Anisol (Bindungswinkel C-O-C gleichfalls zu 120° angenommen) ein Dipolmoment von 1,29 D (1).

Aus den gemessenen Dipolmomenten des Anisols (1,26 D) und des p-Chloranisols (2,29 D) läßt sich durch Vektoraddition ($\text{H}-\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{Cl} = 1,58 \text{ D}$) ebenfalls die Richtung des Anisol-Moments (II) bestimmen. Die Werte I und II stimmen dem Betrag nach nahezu überein, nicht dagegen in ihrer Richtung. I steht unter 111°, II unter 74° auf der $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{O}_{\text{sp}^2}$ -Bindung (Uhrzeigersinn). Der Widerspruch läßt sich beseitigen, wenn man annimmt, daß I die „mesomeriefreie Form“ ist, von der man durch Addition eines Mesomeriemoments μ_m (in Richtung Benzolring) zu II kommt. Das Vorliegen eines Mesomeriemoments bedeutet, daß bei koplanarer Lage der Methoxy-Gruppe ein einsames Elektronenpaar des O-Atoms mit dem π -System des Benzols in Konjugation steht.

Es ist zu vermuten, daß in 9-Methoxy-anthracen und in 2,6-Dimethylanisol die ebene Lage der Methoxy-Gruppe gestört ist. Bestimmt man über die p-Chlor-Derivate dieser Verbindungen die Richtung des Gruppenmomentes der Methoxy-Gruppe, so findet man, daß in beiden Verbindungen das Mesomeriemoment verringert ist.

G. GEISELER und E. PILZ, Leipzig und Leuna: Über die Dipolmomente der homologen α -Olefine.

Es wurden die Dipolmomente von Hexen-1, Hepten-1, Octen-1, Nonen-1, Decen-1, Undecen-1, Dodecen-1 und Hexadecen-1 nach der Methode von Debye-Clausius-Mosotti bestimmt. Ihre Werte zeigen in Abhängigkeit von der C-Zahl einen deutlichen Alternierungseffekt; die geradzahligen Olefine haben das größere, die ungeradzahligen das kleinere Moment. Mit zunehmender Kettenlänge wird ein gemeinsamer Grenzwert angestrebt, der oberhalb C_{10} nahezu erreicht ist. Die Größe und Art des Alternierungseffektes sprechen dafür, daß die „Zickzack-Struktur“ der Kohlenstoffkette nicht eben, sondern infolge der Rotationsmöglichkeiten um die C-C-Bindungen schraubenförmig ist.

H. G. GRIMMEISS und A. RABENAU, Aachen, und H. HAHN, Würzburg: Über das Leitfähigkeitsverhalten von Chalkogeniden der Elemente der IV. Nebengruppe (vorgetr. von A. Rabenau).

Die elektrischen und optischen Eigenschaften einer Reihe von Verbindungen wurden an Einkristallen bestimmt. Beim Übergang vom TiS_3 zum ZrS_3 findet man eine starke Zunahme des Bandabstandes von 0,9 auf 2,17 eV. Darin kommt der starke Einfluß des ionogenen Bindungsanteils zum Ausdruck, der vom Titan zum Zirkon hin zunimmt. Diese Tendenz setzt sich zum HfS_3 (2,8 eV) hin fort. Damit werden die Unterschiede verständlich, die die Elemente Zirkon und Hafnium in ihrem chemischen Verhalten trotz gleicher Ionenradien zeigen. Bei den im NiAs-Typ bzw. einer Abart dieses Gitters kristallisierenden Verbindungen TiS , TiSe , TiTe und Ti_3S_4 sowie den Dichalkogeniden TiS_2 , TiSe_2 und TiTe_2 mit CdJ_2 -Struktur handelt es sich mit Ausnahme des messingfarbenen, metallisch glänzenden TiS um Halbleiter. Die Sonderstellung des TiS , das in seiner NiAs-Modifikation das hohe c/a -Verhältnis von 1,95 aufweist, erklärt sich aus den kristallchemischen Beziehungen zu den Einlagerungsverbindungen mit WC- bzw. NaCl-Struktur. Es zeigt sich, daß die von Pearson⁹⁾ bzw. Dudkin¹⁰⁾ angegebenen Regeln über das Auftreten metallischer Leitfähigkeit bei Verbindungen der Übergangselemente zumindest für die hier vorliegenden Verbindungen nicht zutreffen.

W. HABERDITZL, Berlin: Untersuchungen über Diamagnetismus-Inkremeante.

Mit Hilfe der magnetischen Waage nach Havemann, bei der ein starres Balancesystem im Magnetfeld ein elektrodynamisch kompensierbares Drehmoment erhält, konnten an einer Reihe hochgereinigter feinstverteilter organischer Feststoffe die diamagnetischen Suszeptibilitäten auf drei Stellen genau bestimmt werden. An Vertretern der Adamantan-Gruppe (Urotropin, Adamantan, Pentamethylentetraminsulfon, Homopentamethylentetraminsulfon) wurde mit H. Köppel das Diamagnetismus-Inkrement der diamantoiden C-C-Bindung ermittelt. Innerhalb des Pascal-Pacaultschen Inkrementensystems ergeben sich mit den gemessenen Werten beträchtliche positive Exaltationen. Als Verbindungen mit

⁹⁾ W. B. Pearson, Canad. J. Physics 35, 886 [1957].

¹⁰⁾ L. D. Dudkin, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 127, 1203 [1959] (Soviet Phys.-Doklad. 4, 903 [1960]). Fiz. Tverd. Tela 2, 397 [1960] (Soviet Phys.-Solid State 2, 371 [1960]).

negativen Exaltationen wurden Azulene und andere aromatische Systeme untersucht. Beim Azulen konnte das Ergebnis von W. Klemm bestätigt werden, wonach sich die diamagnetischen Suszeptibilitäten von Azulen und Naphthalin nicht wesentlich unterscheiden. Substitutionen am Azulen-Ring (Guaja-azulen und 4,6,8-Trimethylazulen) setzen die aromatische Exaltation herab. Auch 1,2,5,6-Dibenzoxalene und Trimethyl-pyryliumperchlorat weisen aromatische Diamagnetismus-Exaltationen auf. An Verbindungen mit großen, ringförmigen, konjugierten Doppelbindungssystemen konnte mit P. Grzegorzecki beim Mesoporphyrin-dimethylester der größte bekannte Diamagnetismus einer organischen Substanz gefunden werden. ($\chi_g = -1,00 \cdot 10^{-6}$ cgs-Einheiten). Die Zuordnung dieser abnorm großen Diamagnetismusexaltation zum π -Elektronenkreisstrom konnte unabhängig von Inkrementberechnungen durch Bestimmung des Diamagnetismus von Bilirubin gesichert werden. Mit Hilfe eines Näherungsverfahrens kann aus der mittleren Porphyrin-Suszeptibilität die magnetische Anisotropie ermittelt werden. Mit ihr ergibt die Anwendung der Langevinischen Beziehung für den molekularen Ringstromdiamagnetismus in erster Näherung einen Ringstromradius von 3,6 Å.

R. HAUL und D. BLENNEMANN, Bonn: Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und flüssigem Ammoniak in Gegenwart heterogener Katalysatoren.

Der Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und flüssigem Ammoniak wird durch gelöstes Kaliumamid sehr stark beschleunigt. Aber auch heterogene, in Ammoniak suspendierte Katalysatoren (z. B. Platinmetalle auf Aktivkohle und anderen Trägermaterialien) sind sehr wirksam. Der Austausch wurde am Platinaktivkohle-Katalysator als dem besten von allen untersuchten Katalysatoren zwischen -70° und $+25^\circ\text{C}$ bei Wasserstoff-Drücken bis zu 150 atm in der Gas- und flüssigen Phase studiert. Aus der Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit vom Wasserstoff-Druck wird gefolgt, daß der Austausch über auf dem Pt gebildete Wasserstoff-Atome verläuft. In der Gasphase läuft die Austauschgeschwindigkeit mit steigendem Ammoniak-Druck durch ein Maximum. Das ist bedingt durch die Form der Adsorptionsisothermen für Wasserstoff und Ammoniak. Mit zunehmendem Ammoniak-Druck steigt die Konzentration der Ammoniak-Moleküle auf der Katalysatoroberfläche und damit die Reaktionsgeschwindigkeit; gleichzeitig wird Wasserstoff aus der Oberfläche verdrängt, wodurch die spätere Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bedingt ist. Deshalb wird von einer Vergiftung der Katalysatoroberfläche durch Ammoniak gesprochen. In der flüssigen Phase verläuft der Austausch daher wesentlich langsamer als in der Gas-Phase.

G. HEIDEMANN und H. ZAHN, Aachen: Untersuchungen zum Problem der Amidbanden-Lagen in IR-Spektren von α - und β -Polypeptiden.

Durch Vergleich der Lagen und integralen Intensitäten der Amid-I-Banden von aliphatischen sekundären Amiden R-CO-NH-R' mit verschiedenen elektronegativen Substituenten R wurde indirekte Proportionalität zwischen Bandenlage und der durch den Substituenten hervorgerufenen Polarisierung der sekundären Amidgruppe gefunden. Mit diesen Untersuchungen an Modellsubstanzen konnte die Cannonsche Hypothese¹¹⁾ über die strukturabhängige Verschiebung der Amidbande I in Polypeptidspektren gestützt werden.

Durch Betrachtungen über die Kopplungserscheinungen benachbarter Peptidgruppen von Polypeptiden ließen sich auch die Lagen der Amidbanden II und III mit der Vorstellung einer strukturabhängigen Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Peptidgruppen in Übereinstimmung bringen. Danach kommt die hochfrequente Lage dieser Banden bei Vorliegen der α -Struktur dadurch zustande, daß sie von antisymmetrisch gekoppelten Schwingungen herrühren, während sie im Falle der β -Struktur auf die symmetrisch gekoppelten Schwingungen zurückzuführen sind und daher verhältnismäßig langwellig liegen.

H. KIESSIG, Köln-Weidenpesch: Basisinterferenzen bei kettenförmigen Substanzen mittleren Molekulargewichts mit Kettenlängenverteilung.

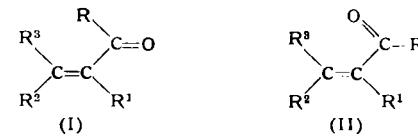
Für die Kristallite makromolekularer Stoffe hat sich durch Mark und Hengstenberg die Vorstellung des Hauptvalenzketten-Gitters herausgebildet. Da die Moleküle ungleich lang sind, können die Kettenenden sich nicht ausrichten, und es können sich keine Basisebenen ausbilden. Es treten deshalb keine Röntgeninterferenzen auf, die mit der mittleren Moleküllänge im Zusammenhang stehen. Die bei synthetischen Fäden auftretenden großen Perioden von etwa 80 bis 200 Å sind unabhängig von der Kettenlänge und nur durch den periodischen Wechsel von Ordnungs- und Unordnungsbereichen gegeben.

¹¹⁾ C. G. Cannon, J. chem. Physics 24, 491 [1956].

Bei Polyäthylenglykol, HO-CH₂-(CH₂-O-CH₂)_n-CH₂-OH, ergaben Präparate mit den Molekulargewichten 1000, 1500 und 4000 deutliche Röntgeninterferenzen mit den Netzebenenabständen 76, 100-110 und 160-190 Å. Die mittleren Polymerisationsgrade sind 22,7, 34,1 und 90,8. Obwohl es sich um technische Präparate mit Kettenlängenverteilung handelte, ergaben sich scharfe Interferenzen, die in zwei bis drei Ordnungen beobachtet wurden. Nach Sauter¹²⁾, der eine mäanderförmige Anordnung der Kettenatome annimmt, beträgt der Kettenlängenzuwachs für eine Äthyleneoxyd-Gruppe 2,17 Å. Hier nach sind die berechneten mittleren Kettenlängen 49,3; 73,9 und 197 Å. Es ist eine ungefähre Übereinstimmung der gemessenen Netzebenenabstände mit den berechneten Kettenlängen gegeben, so daß die beobachteten Interferenzen als Basisinterferenzen anzusprechen sind. Die Polyäthylenglycole kristallisieren also nicht nach dem Prinzip des Hauptvalenzketten-Gitters, sondern es herrscht die Ausrichtung der endständigen Hydroxylgruppen zu Basisebenen vor, wobei für die ungleich langen Ketten die geradlinige Anordnung nicht mehr gegeben sein kann.

M. KLESSINGER und W. LÜTTKE, Göttingen: UV-Spektren und Konstellation α,β -ungesättigter Carbonyl-Verbindungen (vorgetr. von M. Klessinger).

Acyclische α,β -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen können theoretisch in mehreren Konstellationen vorliegen. Stuart-Modelle zeigen, daß für R³ = H sowohl die s-trans-Konstellation (I) als auch die s-cis-Konstellation (II) spannungsfrei zu realisieren ist. Sind R und R³ Alkyl-Gruppen, so ist eine spannungsfreie ebene s-trans-Konstellation nicht mehr möglich.



Um entscheiden zu können, ob diese sterisch gehinderten Verbindungen in einer verdrehten „quasi-s-trans-Form“^{13a)} oder in der s-cis-Form^{13b)} vorliegen, wurden die Lage und die Intensität der n- π^* - und $\pi-\pi^*$ -Übergänge von Acrolein und Glyoxal in der s-cis, s-trans und der um 90° verdrehten Form, sowie von Diacetyläthylen in der s-trans-s-trans, s-trans-s-cis und s-cis-s-cis-Form nach der ASP-LCAO-MO-Methode von Pariser-Parr berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen (Tabelle 1). Die Rechnung erstreckt sich auf die π -Elektronen und die einsamen Elektronenpaare an den Sauerstoff-Atomen und berücksichtigt die Konfigurations-Wechselwirkung zwischen allen einfach angeregten Zuständen.

	berechnet			beobachtet
		λ_{\max} [Å]	f	λ_{\max} [Å]
C=C-C=O	s-trans	1870	0,74	Acrolein
	s-cis	1980	0,34	
	90° verdreht	1620	0,56	
O=C-C=O	s-trans	1610	0,78	Glyoxal
	s-cis	1974	0,25	
	90° verdreht	1446	0,60	
O=C-C=C-C=O	s-trans-s-trans	2290	0,48	Diacetyl-äthylen
	s-trans-s-cis	2322	0,34	
	s-cis-s-cis	2230	0,25	

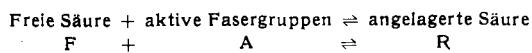
Tabelle 1. Lage und Intensität der K-Bande

Die Übereinstimmung des berechneten Unterschiedes zwischen der Lage und Intensität der K-Bande des Chromophors des Acroleins in der s-trans- und s-cis-Konstellation mit den experimentellen Daten für 1-Acetyl-cyclohexen ($\lambda_{\max} = 2320$ Å, $\epsilon = 12500$) und 1-Acetyl-2-methyl-cyclohexen ($\lambda_{\max} = 2450$ Å, $\epsilon = 6500$) bestätigt die UV- und IR-spektroskopischen Untersuchungen von Mecke und Noack¹⁴⁾, nach denen in der s-trans-Form sterisch gehinderte α,β -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen überwiegend in der s-cis-Konstellation vorliegen.

¹²⁾ E. Sauter, Z. physik. Chem. Abt. B 21, 161 [1933].
¹³⁾ a) E. A. Braude et al., Nature [London] 173, 117 [1954]; J. chem. Soc. [London] 1955, 3766; b) R. B. Turner u. D. N. Voitle, J. Amer. chem. Soc. 73, 1403 [1951].
¹⁴⁾ a) R. Mecke u. K. Noack, Spectrochim. Acta 12, 391 [1958]; Chem. Ber. 93, 210 [1960]; b) K. Noack u. R. N. Jones, Canad. J. Chem. 1961, im Druck.

W. LUCK, Ludwigshafen am Rhein: Über die Säureaufnahme durch Polyamide.

Die Säureaufnahme durch Polyamide wird häufig so gedeutet, daß bei hohen pH-Werten die Polyamid-Endgruppen die Säure salzartig binden, während bei niedrigen pH-Werten angenommen wird, daß die Amidgruppen aufgeladen werden und dann zusätzlich weitere Säure anlagern. Es wurde gezeigt, daß man die Salzsäure-Aufnahme quantitativ beschreiben kann durch Kopplung eines reinen Verteilungsgleichgewichts zwischen der Säure (Konzentration L) in der Lösung und der freien Säure- (Konzentration F) in der Faser- und einer chemischen Reaktion:



Allein aus den Salzsäure-Aufnahmekurven kann man also nicht auf eine chemische Bindung zwischen Säure und den Amidgruppen schließen.

Die Säureaufnahmekurven wurden neu gemessen. Sie konnten quantitativ durch die folgende Formel dargestellt werden:

$$(1) \quad \bar{k} = k + \frac{K_p \cdot k \cdot A_0}{1 + K_p \cdot k \cdot L}$$

Hierbei bedeuten:

$$\bar{k} = \frac{C}{L} = \frac{F + R}{L}$$

$$k = \frac{F}{L}$$

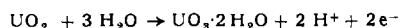
$$K_p = \frac{R}{F \cdot A}$$

A_0 = Gesamtkonzentration an aktiven Faserstellen

Gl. (1) eignet sich auch zur Beschreibung des Aufnahmevermögens von Farbsäuren durch Polyamide. Dies konnte durch Bestimmung des scheinbaren Verteilungskoeffizienten von Orange II über mehrere Zehnerpotenzen der Farbstoffkonzentration in der Lösung bestätigt werden. Während durch hohe Konzentrationen an anorganischen Säuren kein Polyamid-Abbau beobachtet wurde, wird bei gleichzeitiger Anwesenheit von Orange II und anorganischen Säuren ein Abbau beobachtet. Diese faserschädigende Wirkung des Farbstoffes erschwert eine quantitative Auswertung des Farbstoffaufnahmevermögens bei niedrigen pH-Werten.

R.W. OHSE, Karlsruhe, und **E. RAUB**, Schwäbisch-Gmünd: Galvanostatische und potentiostatische Untersuchungen der Elektrodenreaktionen an aktivem und passivem Uran in wäßrigen Elektrolyten und Strukturanalyse der oxydischen Deckschichten (vorgetr. von **R.W. Ohse**).

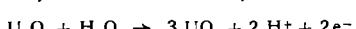
Das elektrochemische Verhalten von aktivem und passivem Uran, insbes. der Aufbau und Umbau oxydischer Deckschichten, wurde in alkalischen Lösungen nach der galvanostatischen und potentiostatischen Meßmethode untersucht. Durch Strukturanalyse der oxydischen Deckschichten mit Röntgen- und Elektronenbeugung und durch Vergleich der im Spannungs-Zeitverlauf oszillographisch gemessenen Ruhe-Bezugsspannungen $U_{H,R}$ mit den aus thermodynamischen Daten errechneten Gleichgewichts-Bezugsspannungen $U_{H,\text{theor}}$ wurden bei $\text{pH} = 14, 25^\circ\text{C}$ und Rührung unter N_2 neben der Wasserstoff- und Sauerstoff-Entwicklung die Bildung von UO_2 , U_3O_8 , UO_3 und $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nach den Elektrodenreaktionen



$$U_{H,\text{theor}} = -0,441 \text{ V}, U_{H,R} = -0,45 \text{ V}$$



$$U_{H,\text{theor}} = -0,170 \text{ V}, U_{H,R} = -0,16 \text{ V}$$



$$U_{H,\text{theor}} = 0,077 \text{ V}, U_{H,R} = 0,09 \text{ V}$$

ermittelt. Dabei konnten gleichzeitig gesamtstromlose, irreversible Umsetzungen von UO_3 in $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und von U_3O_8 in UO_2 und $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beobachtet werden. Eine längere anodische Belastung bei konstantem Strom führte durch das Wachstum der schlecht leitenden UO_3 -Schicht zu einem Rückgang der O_2 -Entwicklung und dann zu einem steilen Anstieg der Polarisation und diese schließlich zu einer örtlichen Zerstörung der Deckschicht bei etwa 40 V.

U. SCHINDEWOLF, Karlsruhe: Mechanismus des Edelmetall-katalysierten Isotopenaustauschs zwischen Wasserstoff und Wasser.

Der Austausch zwischen D_2 und H_2O an in Wasser suspendiertem Palladium-Katalysator (Pd auf Aktivkohle) verläuft über intermedial gebildetes HD ($\text{D}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HD} + \text{HDO}$; $\text{HD} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HDO}$), dessen maximale Konzentration bezogen auf die

Konzentration des Ausgangsdeuteriums unter allen Versuchsbedingungen (Änderung von Druck, Temperatur, Elektrolyt-Zusätze, Vergiftung, andere Suspensionsmedien) einen Wert von beinahe 50 % erreicht. Aus der Druckabhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von 50 Torr bis etwa 100 atm Wasserstoff wird geschlossen, daß der Austausch über Wasserstoff-Atome verläuft, die durch Dissoziation des auf dem Pd-Katalysator chemisorbierten Wasserstoffs entstehen.

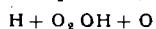
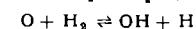
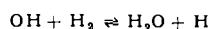
An entsprechendem Pt-Katalysator schwankt die maximale HD-Konzentration je nach den Versuchsbedingungen zwischen 2 und 40 %. Das wird gedeutet durch die Annahme zweier gleichzeitig ablaufender Austauschreaktionen, von denen die eine ähnlich wie beim Pd zu einer maximalen HD-Konzentration von 50 % führt und die andere kein HD bildet ($\text{D}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{D}_2\text{O}$). Die Höhe der maximalen HD-Konzentration ist dann bedingt durch verschiedenen Anteil der beiden Reaktionen am Austausch. Die zur HD-Bildung führende Austauschreaktion verläuft über katalytische Aktivierung des Wasserstoffs (aus der Druckabhängigkeit folgt nicht, daß die Reaktion über Atome auf der Katalysatoroberfläche erfolgt). Für den zweiten diskutierten Austauschmechanismus muß zusätzlich die Aktivierung des Wassers auf der Katalysatoroberfläche angenommen werden. An Hand einiger Meßreihen wurde die Beeinflussbarkeit beider Mechanismen durch Zusatzstoffe, die am Katalysator adsorbiert werden, wie auch durch Veränderung des Katalysators (Legierungen) gezeigt.

W. STROHMEIER, Würzburg: Photochemische Darstellung von Derivaten der Metalcarbonyle.

Bestrahlt man in Gegenwart eines Elektronendonators D ein Metalcarbonyl mit kurzwelligem Licht, so werden eine oder mehrere CO-Gruppen durch den Donator ersetzt. Im primären photochemischen Akt spaltet das angeregte Metalcarbonyl CO ab. Die instabile Zwischenstufe lagert je nach den Reaktionsbedingungen in einer Dunkelreaktion entweder den im Überschuß vorhandenen Donator in seine Elektronenlücke ein, oder sie rekombiniert mit dem abgespaltenen CO zur Ausgangsverbindung. Mit dieser generell anwendbaren photochemischen Methode können Derivate von Metalcarbonylen erhalten werden, welche auf anderem Wege nicht zugänglich sind. Die Reaktion verläuft mit n- und π -Donatoren.

H. GG. WAGNER, K. HOMANN und U. BONNE, Göttingen: Zur Frage der Gleichgewichtseinstellung bei Verbrennungsvorgängen.

Bei der Untersuchung der Abgase von Flammen, die bei 1 atm brennen, findet man, daß die Konzentration von Radikalen erst in größerem Abstand hinter der leuchtenden Reaktionszone sich dem Gleichgewichtswert nähert. Die Konzentration der stabilen Produkte entspricht im allgemeinen dem Gleichgewichtswert. Biennen Flammen, z. B. H_2-O_2 , bei sehr niedrigem Druck (einige Torr), dann stellt sich hinter der Hauptreaktionszone ein quasistationärer Zustand ein (Gradienten in Strömungsrichtung verschwinden praktisch). Im Verbrannten sind z.B. bei 2 $\text{H}_2 + \text{O}_2$ noch beträchtliche Mengen H_2 und O_2 enthalten, die Konzentration von Radikalen liegt um einige Zehnerpotenzen über dem Gleichgewichtswert, die Temperatur im „Verbrannten“ um 1000°C . Da Rekombinationsreaktionen von Radikalen (Dreistoss) nur sehr langsam ablaufen können, wird der Zustand des Verbrannten hauptsächlich durch die Hin- und Rückreaktionen



bestimmt. Thermodynamisches Gleichgewicht würde erst viele Meter hinter der Hauptreaktionszone angenähert erreicht werden. Gemische anderer Zusammensetzung verhalten sich entsprechend.

Weiter wurde die Gleichgewichtseinstellung in Gasdetonationen besprochen, bei denen die hinter der Detonation herlaufende Verdünnungswelle variiert wurde. Es zeigte sich, daß die Strömung hinter der Detonationszone von großer Bedeutung für die Ausbreitungsgeschwindigkeit und Stabilität der Detonation ist.

H. T. WITT, Marburg/L.: Zwei Primärprozesse bei der Photosynthese¹⁵⁾.

G. ZUNDEL, H. NOLLER u. G. M. SCHWAB: IR-Untersuchungen über Hydratation und Protonenbeweglichkeiten in Ionenaustauschern.

Polystyrolsulfonsäure und ihre Salze wurden als ungefähr 5 μ starke Folien definierten Vernetzungs- und Sulfonierungsgrades hergestellt und IR-spektroskopisch in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit ($\text{H}_2\text{O}-$, $\text{D}_2\text{O}-$ und $\text{HDO}-$ gequollen) untersucht.

¹⁵⁾ Vgl. Angew. Chem. 73, 507 [1961].

Die Banden des Wassers, der $-SO_3^-$ und der $>CH$ -Gruppen, ferner bei der Säureform mit zunehmender Trocknung neu auftretende Banden und insbesondere eine Kontinuumsabsorption liefern folgendes Bild der Hydratationsverhältnisse: In den Salzformen lagert sich nahezu alles Wasser, auch das erste, an das Kation an. Erst bei großer Feuchtigkeit findet man wenig andersartig angelagertes Wasser. In der Säureform liegen bei großen Feuchtigkeiten

$-SO_3[H_3O]^+$ -Komplexe vor. Sie gehen beim Abbau zunächst in $-SO_3[H_3O]^+$ -Komplexe über. Beim weiteren Abbau verändern sich die $-SO_3$ -Gruppen tiefgreifend. Es bilden sich entweder $-SO_2OH$ -Gruppen oder das Anhydrid. Innerhalb der $-SO_3[H_3O]^+$ - und $-SO_3[H_3O_4]^+$ -Komplexe fluktuiert das Proton stark und hält sich bei letzterem bevorzugt in der Nähe der $-SO_3$ -Gruppe auf. [VB 485]

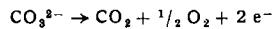
Frühjahrstagung der Electrochemical Society Symposium über Brennstoffelemente

1. und 2. Mai 1961 in Indianapolis, Indiana, USA

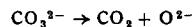
Aus den Vorträgen:

G. J. JANZ und F. SAEGUSA, Troy, NY., USA: *Mechanismus der anodischen Sauerstoff-Entwicklung in Carbonat-Schmelzen.*

Carbonat-Schmelzen (meist eutektische Mischungen aus Lithium-, Natrium- und Kaliumcarbonat nach Broers und Chambers) sind zwischen 500 und 800 °C Elektrolyte guter Leitfähigkeit. Bei diesen Temperaturen laufen die Elektrodenreaktionen praktisch ohne Polarisation ab; auch die Auswahl von Katalysatoren ist nicht kritisch. Derartige Elektrolyte sind daher für Elemente geeignet, in denen relativ reaktionsträge Brennstoffe (z. B. Kohlenoxyd, Methan, Äthan) elektrochemisch mit Sauerstoff umgesetzt werden sollen. Bei der Sauerstoff-Entwicklung an Edelmetallektroden unterteilt sich die Bruttoreaktion



in die rasche Teilreaktion



und den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt



Als Vergleichselektrode diente ein sauerstoff-umspültes Platinblech. Die Experimente wurden durch Korrosionserscheinungen stark beeinträchtigt: So wurden Elektrolysegefäß aus Nickel in kurzer Zeit zerstört. Selbst an den Platin-Elektroden waren Veränderungen der Metallocberfläche zu beobachten. Nickel-Chrom-Legierungen sind dagegen hinreichend beständig.

E. JUSTI und A. WINSEL, Braunschweig: *Elektroden für Brennstoffelemente nach dem DSK-System.*

DSK-Diffusionselektroden für Wasserstoff und Sauerstoff bestehen aus einem Trägerskelett aus Sintermetall (Nickel oder Silber), dem als Katalysator Raney-Nickel (für Wasserstoff) bzw. Raney-Silber (für Sauerstoff) eingelagert ist. Beide Elektrodenarten besitzen eine feinporöse Deckschicht (Doppelschichtelektroden), um das Durchperlen von Gas zu vermeiden. Auf diese Weise wird das zugeführte Gas zu mehr als 95 % an der Dreiphasen-Grenze Gas-Katalysator-Elektrolyt elektrochemisch umgesetzt. Bei 40 °C und 100 mA/cm² zeigen Doppelschichtelektroden aus Nickel mit Wasserstoff eine Polarisation von 100 mV. Für eine mit Sauerstoff beschichtete Silber-Einschicht-Elektrode beträgt die Polarisation für 20 °C und 150 mA/cm² 600 mV. Bei den (ohne Gasverlust arbeitenden) Sauerstoff-Doppelschichtelektroden sind die Stromdichten bei gleicher Polarisation geringer.

Bei Dauerversuchen bei 30 °C mit einer Belastung von 100 mA/cm² und einem Elektrodenabstand von 4 mm blieb während eines Jahres die Klemmspannung des Elementes konstant bei etwa 0,6 V.

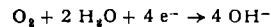
E. A. OSTER und L. E. CHAPMAN, Lynn, Mass., USA: *Entwicklung einer tragbaren Brennstoffelement-Einheit, die mit Luftsauerstoff gespeist wird.*

In der tragbaren 200 W-Batterie sind nach dem Filterpressenprinzip 37 Zellen in Serie geschaltet. Die Einzelzelle besteht aus einer sauren Ionenaustauschermembran, der zu beiden Seiten Elektroden in Form einer dünnen Katalysatorschicht (Dicke etwa 50 μ) nach einem Spezialverfahren aufgebracht sind. Auf der Wasserstoff-Seite dient Palladium als Katalysator, auf der Sauerstoff-Seite eine Mischung von Palladium und Platin. Das durch die elektrochemische Knallgasreaktion gebildete Wasser tropft nach unten ab. Der Wasserstoff wird in einem kleinen Generator aus Natriumborhydrid und Schwefelsäure hergestellt. Die Luft wird mit einem Ventilator der Sauerstoffseite zugeführt. Im Anschluß an die Membran ist auf dieser Seite ein Kühlrippensystem angebracht, an dem die Luft entlang geführt wird, um eine zu starke Erwärmung der Membranoberfläche zu unterbinden. Zusätzlich sorgen über die Membranoberfläche verteilte Dichte für einen konstan-

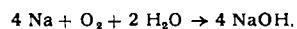
ten Feuchtigkeitsgehalt der Membran. Mit dieser Anordnung sind Dauerbelastungen von 10 mW/cm² möglich. Die Lebensdauer der Einheit beträgt etwa 1000–2000 h. Während Kohlenoxyd als Katalysator gilt, können dem Wasserstoff bis zu 70 % Stickstoff oder Kohlendioxid beigemischt werden.

E. YEAGER, Cleveland, Ohio, USA: *Alkalische Amalgamsauerstoffelemente.*

Der negative Pol dieses Elements besteht aus einer vertikalen Stahlelektrode, an der kontinuierlich flüssiges Amalgam herabfließt. Das Amalgam wird außerhalb der Zelle durch Auflösung von Natrium oder anderen Alkalimetallen in Quecksilber hergestellt. Von unten wird im Gegenstrom Wasser zugeführt. Als Elektroden dienen einschichtige Sauerstoff-Diffusionselektroden aus gesintertem Silber. Durch die Reaktion an der Sauerstoffseite entstehen OH⁻-Ionen, die für eine ausreichende Leitfähigkeit des Elektrolyten sorgen:



Die Bruttoreaktion der Zelle ist



Natrium ist somit der kontinuierlich zugeführte Brennstoff dieses Elementes.

Die Ruhespannung des Elementes beträgt etwa 1,9 V. Bei 20 °C und 200 mA/cm² erhält man eine Klemmspannung von 1,4 V. Strombelastungen bis zu 500 mA/cm² sind möglich. Das in der Luft enthaltene CO₂ ist ungefährlich, da die gebildete Lauge abgeführt wird. Über Versuche mit einer 5-Zellen-Einheit von mehreren 100 W wurde berichtet. Das Zellengewicht pro erzeugtes Kilowatt beträgt etwa 60 kg, davon entfallen 12 kg auf das im Kreis geführte Quecksilber. Vorteile des Elementes sind die relativ große Klemmspannung sowie die günstigen Stromdichten. Schwierigkeiten entstehen z. B. durch die Bildung von Amalgambutter.

W. VIELSTICH, Bonn: *Probleme mit sauerstoff-haltigen Kohlenwasserstoffen als Brennstoffe in galvanischen Elementen.*

Die elektrochemische Oxydation von Alkoholen, Aldehyden und Säuren läuft meist in mehreren Teilschritten ab. Auch rein chemische Reaktionen können beteiligt sein. Es ist im allgemeinen schwer zu entscheiden, ob es sich um eine vorgelagerte rein chemische Dehydrierung und anschließende Wasserstoff-Oxydation als elektrochemischen Teilschritt handelt oder ob der „flüssige Brennstoff“ selbst in Form eines Elektron-Radikal-Mechanismus am potentialbestimmenden Vorgang beteiligt ist.

Die von Knorr und Will entwickelte Dreiecksspannungsmethode ist gut geeignet, einen qualitativen Überblick über die Art der an den Elektroden ablaufenden Vorgänge zu erhalten. Legt man gegenüber einer Vergleichselektrode eine periodische Dreiecksspannung mit Hilfe eines Potentiostaten an die Meßelektrode, so erhält man ein Spektrum in Form eines Strom-Spannungs-Diagramms (mit Maxima an den die Elektrodenreaktionen kennzeichnenden Potentialen), das für den jeweiligen Brennstoff charakteristisch ist.

Die Vollständigkeit des Reaktionsablaufs sowie die Zahl der pro Molekül umgesetzten Protonen kann durch Aufnahme von Potential-Zeit-Kurven bei vorgegebenem konstantem Elektrolysestrom verfolgt werden. Bei der Umsetzung von Methanol in alkalischer Lösung über Formaldehyd und Formiat zu Carbonat wurden mehr als 5,5 Elektronen pro Molekül festgestellt. Bei der anodischen Oxydation von Formaldehyd in alkalischer Lösung wird gleichzeitig mehr oder minder stark molekularer Wasserstoff entwickelt. Neben den Platinmetallen sind auch Gold und Silber als Katalysatoren wirksam. Zusätzliche Untersuchungen mit Wasserstoff an Silber haben gezeigt, daß die elektrochemische Oxydation von atomarem Wasserstoff durchaus möglich ist, obwohl molekularer Wasserstoff sich wie ein Inertgas verhält.