

dessen intramolekularer Charakter durch massenspektroskopische Analyse der Photoreaktions-Produkte sichergestellt wurde.

Die Photolyse von 7-Methyl- und 7-Äthyl-cyclohepta-1,3,5-trien (1% in Methanol, Pyrex-Apparatur, Hg-Hochdruckbrenner) führt analog primär zu 1-Methyl- und 1-Äthyl-cyclohepta-1,3,5-trien, deren Strukturen durch Hydrierung zu Methyl- bzw. Äthyl-cycloheptan und durch die NMR-Spektren mit einem Dublett der zwei H₇-Wasserstoffe bei 7,65 bzw. 7,75 τ sichergestellt wurden. 7-Vinyl-cyclohepta-1,3,5-trien ergibt auch bei kurzen Photolysezeiten nur Spuren von 1-Vinyl-cycloheptatrien, da dieses infolge seiner langwelligeren UV-Absorption ($\lambda_{\text{max}} = 298 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 7000$) ex-

trem schnell durch 1,2-Wasserstoff-Verschiebung in das 2- und das 7-Vinyl-Isomere übergeht.

Auch bei der Gasphasenphotolyse von 7-Methoxy-cyclohepta-1,3,5-trien wurde kürzlich eine Wasserstoff-Wanderung beobachtet [4].

Eingegangen am 28. August 1963 [Z 578]

[1] C. Grundmann u. G. Ottmann, Liebigs Ann. Chem. 582, 163 (1953); G. Büchi u. E. M. Burges, J. Amer. chem. Soc. 84, 3104 (1962); A. P. Ter Borg, H. Kloosterziel u. N. Van Meurs, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 359.

[2] W. G. Dauben u. R. L. Cargill, Tetrahedron 12, 186 (1961).

[3] R. Srinivasan, J. Amer. chem. Soc. 84, 3432 (1962).

[4] O. L. Chapman u. G. W. Borden, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 221.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie e. V.

23. bis 26. Mai 1963 in Mainz

Die 62. Hauptversammlung fand vom 23. bis 26. Mai 1963 in Mainz statt.

Aus den Vorträgen:

Elementarvorgänge von Reaktionen in homogener Lösung

Im Mittelpunkt der Untersuchungen zur homogenen Kinetik steht heute die Messung der Geschwindigkeit von Reaktionen, deren Geschwindigkeitskonstante größer ist als 10^5 . Um diese Geschwindigkeiten messen zu können, müssen in der Regel Relaxationsmethoden angewendet werden. K. Bergmann, M. Eigen und L. De Maeyer (Göttingen) gelang es erstmals, eine dielektrische Absorption als Folge von chemischer Relaxation zu messen und diesen Effekt zur Ermittlung der Einstellungsgeschwindigkeit eines Gleichgewichts zu verwenden. Untersucht wurde *ε*-Caprolactam, welches in unpolaren Lösungsmitteln durch Wasserstoffbrücken stabilisierte Dimere bildet. Im elektrischen Feld ist die Dimerisierung mit einer Änderung der elektrischen Polarisation der Lösung verknüpft, da im Dimeren die Dipolmomente der Monomeren weitgehend kompensiert werden. Das Dimerisationsgleichgewicht ist daher von der elektrischen Feldstärke abhängig. Das Verfahren zur Messung dieses Feldefektes besteht darin, einem sehr starken Gleichfeld ein hochfrequentes Wechselfeld kleiner Amplitude zu überlagern. Bei chemischer Relaxation ergeben sich dann dielektrische Verluste, aus denen Frequenz- und Konzentrationsabhängigkeit sich die Geschwindigkeitskonstanten k_{12} und k_{21} für Hin- und Rückreaktion ermitteln lassen. Am System *ε*-Caprolactam/Tetrachlorkohlenstoff wurden im Konzentrationsbereich 0,003 bis 0,3 Mol/l die folgenden Geschwindigkeitskonstanten ermittelt:

$$k_{12} = 5,6 \cdot 10^9 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}; k_{21} = 4,7 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$$

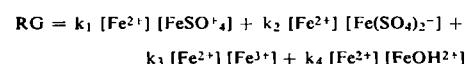
Die Größe der Konstanten zeigt, daß der Dimerisierungsprozeß diffusionsbestimmt ist.

Über Elementarvorgänge in der Hydrathülle von Ionen berichteten H. G. Hertz und M. Zeitler (Münster). Mit Hilfe der Relaxationszeit von Protonenresonanzen an diamagnetischen Elektrolytlösungen konnten Umorientierungszeiten der Wassermoleküle in der Hydrathülle erhalten werden. Diese Zeiten liegen in der Größenordnung von 10^{-11} sec. Aus der Umorientierungszeit ergibt sich die „reaktions-kinetische“ mitt-

lere Verweilzeit eines Wassermoleküls am Ion. Aus der Temperaturabhängigkeit der Protonenrelaxationszeiten in wässrigen Lösungen von Alkali- und Erdalkalihalogeniden konnten Aktivierungsenergien der Umorientierungsvorgänge am Ion bestimmt werden. Je nach Art des Ions sind sie um ein bis zwei kcal größer oder kleiner als die Aktivierungsenergie der Umorientierung im reinen Wasser. Mit schwerem Wasser wurden analoge Ergebnisse erhalten.

Über eine elektrochemische Methode zur Messung schneller Reaktionen berichteten G. C. Barker (Harwell, England) und H. W. Nürnberg (Jülich). Die „High-Level-Faradaic-Rectification“-Methode verwendet große und schnelle periodische Änderungen des Potentials einer Quecksilber-Tropfelektrode, um die Geschwindigkeit homogener chemischer Reaktionen zu messen, die der Elektrodenreaktion vor- oder nachgelagert sind. Bestimmt wurden die Geschwindigkeiten der Einstellung von Säure-Base-Gleichgewichten mehrerer aliphatischer und aromatischer Carbonsäuren. Durch Reduktion der durch Dissoziation gelieferten Wasserstoffionen an der kurzzeitig polarisierten Tropfelektrode wird das Gleichgewicht verschoben. Da nur der resultierende Gleichgewichtsstrom, der durch die Nichtlinearität des Elektrodenprozesses verursacht wird, registriert wird, kann die Elektrodenreaktion gleichzeitig zur Störung des Dissoziationsgleichgewichts und als Indikator für den Verlauf der Reaktion verwendet werden.

Arbeiten über Homogenkinetik im engeren Sinn wurden von H. Schmid und G. Morawetz (Wien) vorgetragen. Sie berichteten über die Diazotierung der Nitroaniline in Methanol. Das eigentliche nitrosierende Agens ist in Methanol das $\text{CH}_3\text{ONO}^{\oplus}$ -Kation. Der Bildung dieses Kations, dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, sind einige Gleichgewichte vor- und nachgelagert. K. Bächmann und K. H. Lieser (Darmstadt) fanden, daß sich die Geschwindigkeit der Redoxreaktion $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ bei Zugabe von Sulfat-Ionen erhöht. Die Reaktionsgeschwindigkeit setzt sich aus der Geschwindigkeit der folgenden Teilreaktionen zusammen:



Die Messungen bei 25 °C und der Ionenstärke 1 ergaben:

$$k_1 = 295; k_2 = 17500; k_3 = 4,0; k_4 = 3200 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$$

Im Gegensatz hierzu ergibt Sulfatzusatz im System $\text{Ce}^{\text{III}}/\text{Ce}^{\text{IV}}$ nur eine relativ geringe Erhöhung der Geschwindigkeit der Elektronenübergänge.

Über die Berechnung von kinetischen Isotopen-Effekten mittels der Bigeleisen-Gleichung trug *A. Willi* (Bern), vor. Die für die Lösung der Gleichung benötigten Schwingungsfrequenzen werden durch Lösen der Säkulärgleichung ermittelt, ausgehend von eingesetzten Werten für die Kraftkonstanten. Berechnet wurden Deuteriumisotopen-Effekte bei der S_N1 -Solvolyse des Methyljodids. Die Annahme der vollständigen Trennung von Carbonium- und Jodid-Ion im Übergangszustand ($\text{CH}_3^{\oplus} \dots \text{J}^{\ominus}$), ($\text{CH}_3 \dots \text{J}$ -Kraftkonstante = 0) führt nicht zum experimentell erhaltenen Ergebnis. Dagegen gelingt es, den Isotopeneffekt zu berechnen, wenn die plausible Annahme gemacht wird, daß das in der Entstehung begriffene Carbonium-Ion durch das Lösungsmittel (Wasser) solvatisiert wird.

Ein großer Teil der Vorträge hatte das photochemische Verhalten von organischen Molekülen zum Gegenstand. *H. Stegemeyer* (Hannover) untersuchte die Photospaltung des *cis, trans, trans*-1,2,3,4-Tetraphenylcyclobutans in Lösung. Das Molekül zerfällt mit der Quantenausbeute 1 in zwei *trans*-Stilbenmoleküle. Das *cis*-Isomere wird primär nicht gebildet, wie aus den zeitlichen Extinktionsgradienten folgt. Da Bruchstücke von längerer Lebensdauer ausgeschlossen werden können, wird angenommen, daß der Cyclobutanring an den beiden Ringbindungen mit *cis*-ständigen Phenylgruppen gespalten wird. Für diese Bindungen fand *Dunitz* einen Abstand von 1,585 Å, für die mit *trans*-Anordnung jedoch nur 1,555 Å. Die Bindungsaufweitung wird durch Abstoßung der *cis*-ständigen Phenylgruppen erklärt.

U. Krog, H. Rüppel und *H. T. Witt* (Berlin) berichteten über die Photoionisation aromatischer Amine in *n*-Hexan. Durch Anwendung von Photoblitzmethoden (Wellenlänge des Anregungslichtes < 300 mμ) zeigten die Autoren, daß auch bei Zimmertemperatur die bereits früher von *Lewis* und Mitarbeitern an ähnlichen Systemen gefundene Photoionisation eintritt. Der Nachweis gelang durch Messen der blitzelektrischen Leitfähigkeit und Vergleich der Absorptionsspektren der entstandenen Radikal-Kationen mit Vergleichssubstanzen. Die bei der Ionisation freigewordenen Elektronen konnten noch nicht nachgewiesen werden.

D. Schulte-Frohlinde und *H. Blume* (Karlsruhe) berichteten über den photochemischen Zerfall von Diazoniumsalzen in sauren Lösungen. Er führt wie der thermische Zerfall primär zu Carbonium-Ion und Stickstoff; das Carbonium-Ion reagiert mit dem Lösungsmittel weiter. Als Mechanismus des Zerfalls wird Prädissoziation aus angeregten Singulett-Zuständen angenommen. Da die Lage der Absorptionsmaxima der *p*-substituierten Benzoldiazonium-Ionen linear von den Taftschens σ_M -Werten der Substituenten abhängt, die Quantenausbeuten jedoch von den σ_I -Werten abhängen, folgt, daß bei den Diazoniumsalzen kein Zusammenhang zwischen Anregungsenergie und photochemischer Reaktionsfähigkeit besteht.

M. Gurr, W. Urban (Stuttgart) und *A. Weller* (Amsterdam) berichteten über Fluoreszenzuntersuchungen zum Mechanismus protolytischer Reaktionen in nichtwässrigen Medien. Es konnte gezeigt werden, daß angeregtes β -Naphthol und angeregtes 3-Hydroxypyren in Monoalkylamin vollständig dissoziieren, während die Dissoziation in Trialkylamin nur bis zum Ionenpaar führt. Ähnliche Ergebnisse wurden auch an Pyren-ammonium-Salzen mit anderen Methoden erhalten. Die Aktivierungsenergie des Protonenübergangs hängt u. a. von der Art des Alkohols ab (Methanol 3,6; *n*-Butanol 4,8 kcal/Mol). Der Frequenzfaktor liegt in der Größenordnung von 10^{11} sec^{-1} , während normalerweise für Protonenübergänge ein Frequenzfaktor von 10^{14} sec^{-1} gefunden wird.

Kristallwachstum und Festkörperreaktionen

Die Gleichgewichtsform der Kristalle kann nach *I. N. Stranski* stark durch Adsorptionsvorgänge beeinflußt werden, da durch Adsorption die Oberflächenspannung vermindert wird. Bei tiefen Temperaturen sind alle Flächen praktisch gleichmäßig belegt, und die freien Oberflächenergien aller Flächen wer-

den bedeutend erniedrigt, bei höheren Temperaturen sind aber die höher indizierten Flächen mit größerer Adsorptionswärme stärker als die niedrig indizierten Flächen belegt.

Diese Theorie erklärt die vollständige Trachtänderung von AgBr-Kristallen in Abhängigkeit von der Br-Konzentration, die von *E. Moisar* und *E. Klein* (Leverkusen) untersucht wurde. Bei geringem Br-Überschuß erhält man würfelförmige Kristalle, bei hohen Br-Konzentrationen oktaedrische Kristalle, da bei höheren Konzentrationen Br-Ionen hauptsächlich an den Oktaederflächen adsorbiert werden. Durch Erniedrigen der Br-Konzentration können die Oktaeder in Tetradekaeder und anschließend in Würfel umgewandelt werden. Die Indizierung der auftretenden Flächen ist um so höher, je weitreichender die Kräfte zwischen den Gitterbausteinen sind. Von *R. Lacmann* (Berlin-Dahlem) konnten so aus der Wachstumsform Aussagen über die Gitterkräfte in Arsenolith (As_3O_6) gemacht werden.

Auch bei fehlender Fremdadsorption führt bei höheren Temperaturen die Eigenadsorption zu einer Erniedrigung der spezifischen freien Oberflächenergien. Nach *I. N. Stranski, M. Rau* und *W. Gans* (Berlin-Dahlem) sind daher an der Gleichgewichtsform bei höheren Temperaturen neue Flächen zu erwarten. In der Nähe des Schmelzpunktes werden solche Flächen mit einer hohen Dichte adsorptionsgünstiger Lagen ein Vorschmelzstadium durchlaufen. Am Beispiel einer derartigen Fläche, die am Zink (2245) sowohl beim Wachsen aus der Schmelze als auch aus übersättigtem Dampf 15 °C unterhalb des Schmelzpunktes beobachtet wurde, wird ihr Auftreten unter Annahme einer quasi-flüssigen Grenzschicht auf ihrer Oberfläche diskutiert und für den Übergang Schmelze-Kristall an ihr ein zweidimensionaler Keimbildungsmechanismus angenommen.

Bei den im Hochofen üblichen Temperaturen sind bei Stückgrößen von mehr als 5 bis 30 mm Diffusionsvorgänge in den Makroporen geschwindigkeitsbestimmend. Je kleiner die Stückgröße und je poriger das Erz ist, um so entscheidender werden die Vorgänge an der Phasengrenze Wüstit/Gas für den Umsatz. *L. von Bogdandy, H. P. Schulz, I. N. Stranski* und *B. Würzner* (Berlin-Dahlem) konnten nachweisen, daß vor allem die Fehlordnung im Wüstitgitter maßgebend für den Umsatz ist. Bei hoher Fehlordnung ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Eisen-Ionen und Elektronen von der Wüstitoberfläche zum Eisenkeim groß. Die Übersättigung an der Wüstitoberfläche ist in der Nachbarschaft des metallischen Eisenkeimes gering, und es kommt in diesem Gebiet zu keiner erneuten Keimbildung. Die Wüstitoberfläche bleibt damit der Gasphase zugänglich. Bei niedriger Fehlordnung und niedriger Diffusionsgeschwindigkeit im Wüstitgitter wird die Übersättigung an der Oberfläche nur geringfügig verändert. Es kommt so zu einer zusammenhängenden Metallschicht, die den Wüstit von der Gasphase trennt. Dadurch wird die Reduktionsgeschwindigkeit stark vermindert.

Diese metallischen Eisenfilme findet man vor allem bei magnetischen Erzen, bei denen keine so starke Gitterumwandlung wie bei hämatitischen Erzen auftritt. Der Reaktionsmechanismus dieser Erze wurde von *K. Heddern, G. Lehmann* und *A. Endom* (Münster) untersucht. Sie konnten zeigen, daß die Reduktion an den Korngrenzen fortschreitet, wobei durch die Volumenkontraktion während der Reduktion die alten Korngrenzen sich zu breiten Spalten erweitern. Anschließend ist jedes Magnetitkorn von einem Eisenfilm umgeben. Die Reduktionsgeschwindigkeit ist um so niedriger, je größer der Durchmesser der Magnetitkörner ist. Die Reduktionsgeschwindigkeit konnte formalkinetisch durch eine Gleichung belegt werden, welche die Abhängigkeit von Wasserstoff- und Wasserdampfdruck und von der Temperatur wiedergibt.

Von *E. Wicke* und *G. Nernst* (Münster) wurde die Löslichkeit von Wasserstoff und Deuterium in Palladium untersucht, indem UH_3 bzw. UD_3 und Kupferpulver als Übertragungsmittel verwendet wurden, um die kinetische Oberflächenhemmung bei tiefen Temperaturen zu überwinden. Im α -Gebiet gehorcht die Löslichkeit nicht dem Sievertschen Quadrat-

wurzelgesetz, da Attraktionskräfte zwischen den gelösten Atomen auftreten. Die Enthalpie nimmt deshalb mit steigender Konzentration zu. Bei höheren Wasserstoffgehalten bildet sich die β -Phase, deren Gitter gegenüber der α -Phase um etwa 10 % aufgeweitet ist. Hier nimmt die Enthalpie mit zunehmender Konzentration ab.

Die Löslichkeit des Deuteriums ist kleiner als die des Wasserstoffes. In Gasgemischen über Palladiummohr reichert sich Deuterium in der Gasphase an. Der Trennfaktor wurde in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt.

Transportphänomene in kondensierten Phasen

H. Cordes und *G. Göge* (Braunschweig) berichteten über das Verhalten des Selbstdiffusionskoeffizienten in der Schmelze von Pb-Sb- und Pb-Bi-Legierungen. Dieser wurde für beide Legierungspartner in den flüssigen Legierungen bei mehreren Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes nach der Kapillarmethode gemessen. Daraus wurde die Aktivierungsenergie für die Selbstdiffusion als Funktion der Zusammensetzung der Legierung ermittelt. Die Größenordnung der Diffusionskoeffizienten liegt bei $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$. Die Aktivierungsenergie der untersuchten Systeme zeigt ein ausgeprägtes Minimum in der Nähe der eutaktischen Zusammensetzung. Die Versuchsergebnisse scheinen darauf hinzudeuten, daß ein von *Biermann* vorgeschlagenes Modell zur Beschreibung der Vorgänge in solchen Legierungen geeignet ist.

Die Selbstdiffusion in flüssigem Ammoniak untersuchten *R. Haul* und *Th. Dorfmüller* (Bonn) mit Hilfe einer Kapillarmethode, die Messungen bei $+15$ und -70°C und bei Drucken bis 10 atm gestattete. Es wurde gleichzeitig mit Deuterium und Stickstoff-15 indiziertes NH_3 verwendet. Die NH_3 -Moleköl ist als Ganzes an dem Diffusionsvorgang beteiligt; es liegt kein besonderer Transportmechanismus für Wasserstoff vor. Im Vergleich zu Spin-Echo-Messungen von *Douglas* und *McCall* unterhalb -34°C ergeben sich aus Deuteriummessungen nach der Kapillarmethode um einige Prozent höhere Diffusionskoeffizienten. Es wurde ein deutlicher Isotopieeffekt beobachtet, wobei mit ^{15}N stets um etwa 10 % höhere Werte als mit Deuterium erhalten wurden. Dies ist insofern interessant, als es sich beim $^{15}\text{NH}_3$ und $^{14}\text{NH}_2\text{D}$ um Moleküle gleicher Masse handelt. Die Unterschiede liegen ähnlich wie beim H_2^{18}O und HT^{16}O und dürften auf die unterschiedlichen Trägheitsmomente zurückzuführen sein. Im Gegensatz zum Wasser kann abgeschätzt werden, daß die Aktivierungsenergie in vergleichbar groÙe Energieanteile für die Lochbildung und den eigentlichen Transportvorgang aufgeteilt werden kann.

Über die Diffusion in Lösungen von Polystyrol in verschiedenen Lösungsmitteln berichteten *O. Rehage* und *O. Ernst* (Aachen). Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wurde bis zu relativ hohen Konzentrationen (400 g/l) untersucht. Sie zeigt für „gute“ und „schlechte“ Lösungsmittel einen bemerkenswert unterschiedlichen Verlauf. Während bei einem guten Lösungsmittel der Diffusionskoeffizient als Funktion der Polystyrol-Konzentration durch ein Maximum geht, tritt bei schlechten Lösungsmitteln ein Minimum des Diffusionskoeffizienten in der Nähe des kritischen Entmischungspunktes auf. Nach der Thermodynamik muß auf der Entmischungskurve der Diffusionskoeffizient verschwinden. Dies deutet sich in dem beobachteten Minimum an. Die in der Literatur zu findenden Entmischungskonzentrationen, die indirekt durch Trübungsmessungen ermittelt wurden, ergeben einen zu kleinen Wert für die Hochpolymer-Konzentration, weil die Trübungsmessung die höhernmolekularen Anteile bevorzugt. Es scheint daher notwendig, die Entmischungskurven von Systemen, die eine gewisse Verteilung der Molekulargewichte aufweisen, durch direkte Konzentrationsbestimmung in den koexistierenden Phasen zu ermitteln. Für auf diesem Wege gewonnene Entmischungskurven stimmt dann in der Tat das Minimum des Diffusionskoeffizienten genau mit der Lage des kritischen Entmischungspunktes überein.

G. Meyerhoff (Mainz) berichtete über unmittelbare Messungen des thermischen Diffusionskoeffizienten in Lösungen von Polystyrol, in „guten“ und „schlechten“ Lösungsmitteln. Diese Messungen können in solchen Systemen relativ leicht vorgenommen werden, weil die isotherme Diffusion wegen der Größe der Moleküle nur mit annähernd der gleichen Geschwindigkeit wie die thermische Diffusion abläuft, die vom Molekulargewicht unabhängig ist.

P. Läuger (Basel) konnte den Umkehreffekt zur „anomalen Osmose“ experimentell nachweisen. Dieser Nachweis erscheint vor allem vom Standpunkt der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse aus interessant. In einer Kammer, die von zwei Membranen (undurchlässig für Kolloide, durchlässig für Ionen) abgeschlossen ist, wird ein Konzentrationsgradient einer Salzlösung aufrechterhalten. Ein in diese Kammer eingebrachtes Kolloid (Polystyrol-Latex) wandert in Richtung höherer Salzkonzentration. Die Wanderungsgeschwindigkeiten betragen in KCl -Lösung 0,8, in NaCl -Lösung 0,6 und in CsCl -Lösung 1,7 mm/Tag. Die die Wanderung der Teilchen verursachende Kraft entsteht durch einen Potentialsprung an den Enden der negativ geladenen Kolloidteilchen, die in der Lösung von einer Raumladungswolke positiver Ionen umgeben sind. Der Potentialsprung wirkt auf das Teilchen in der gleichen Weise als bewegende Kraft wie beim Elektrophorese-Versuch das von außen angelegte elektrische Feld.

Von *K. Wagner* (Berlin) wurde eine genaue Methode zur Bestimmung kleiner Beweglichkeitsunterschiede von Ionen in wässriger Lösung beschrieben. Die Ionen wandern in einem elektrischen Feld einer Flüssigkeitsströmung entgegen, deren Geschwindigkeit so eingestellt wird, daß sie zwischen den Geschwindigkeiten liegt, mit der die beiden zu trennenden Ionensorten im elektrischen Feld wandern. Die schnellere Komponente reichert sich dann „stromaufwärts“ an. Aus der im stationären Zustand erreichten Trennung läßt sich der Unterschied zweier Beweglichkeiten sehr genau bestimmen. Die Methode wurde an dem Ionenpaar $\text{Rb}-\text{Cs}$ geprüft. – Die aktive Stofftrennung der Zellwand wurde am System Erythrocyt-Plasma verfolgt. In diesem System tritt die bekannte Verschiebung des Gehaltes an K und Na zwischen Zellwasser und Plasma auf. Untersucht wurde die Trennung von ^{22}Na und ^{24}Na durch die Zellwand. Nach den Messungen ergibt sich für den Trennfaktor der Zellwand für diese beiden Isotopen der Wert 1,043. Aus den Beweglichkeitsunterschieden ergibt sich, daß die Trennwirkung der Zellwand 14 theoretischen Böden entspricht. Die in der Literatur oft benutzte „Carrier-Hypothese“ für den aktiven Stofftransport der Zellwand kann jedoch nur einen einzigen theoretischen Boden ergeben. Dies gibt Anlaß zu der Hypothese, daß der Mechanismus des aktiven Transportes auf Unterschieden der Beweglichkeit der Ionen beruht.

In der Diskussion wurde von *P. Schlägl* ein Modell der Zellwand entworfen, das die für eine solche Trennung erforderlichen Flüssigkeitsströme durch die Zellwand eventuell verstehen lassen kann. (Zellwand als ein Mosaik von Anionen- oder Kationen-durchlässigen Membranen).

Thermodynamik binärer Systeme

K. Tödheide und *E. U. Franck* (Karlsruhe) berichteten über Gleichgewichtsmessungen im Zweiphasengebiet des auch geochemisch interessanten Systems $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ zwischen den kritischen Temperaturen der beiden Komponenten (31 bzw. 374°C). Die kritische Kurve des Systems, d. h. die Kurve im p, T, x -Raum (x = Konzentration), auf der die Gleichgewichtsphasen identisch werden, ist unterbrochen. Der am kritischen Punkt des CO_2 beginnende Ast endet bereits nach $0,5^\circ\text{C}$ an einem unteren kritischen Endpunkt. Vom kritischen Punkt des Wassers aus verläuft die kritische Kurve zunächst zu niedrigeren Temperaturen und höheren Drucken, erreicht bei 266°C und 2450 bar ein Minimum in der Temperatur und biegt dann mit steigendem Druck zu höheren Temperaturen um. Damit besitzt das System $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$

große Ähnlichkeit mit Systemen wie N_2 -NH₃, die bei hohen Drucken ebenfalls eine Minimaltemperatur auf der kritischen Kurve besitzen. Das System CO₂-H₂O zeigt außerdem das Phänomen der Dichteumkehr, d. h. bei isothermer Druck erhöhung wird der Dampf dichter als die Flüssigkeit und sinkt nach unten.

Überkritische Phasen zeigen eine erhebliche Löslichkeit für Festkörper, wenn ihre Dichte durch Anwendung hoher Drucke vergrößert wird. In einer Meßküvette mit zwei Fenstern aus 50 mm langen, polierten Saphirzylindern nahmen E. U. Franck und H. D. Lüdemann (Karlsruhe) einige Absorptionsspektren solcher hydrothermalen Lösungen von Co-, Ni- und Fe(II)-chlorid zwischen 330 und 800 nm bei maximal 500 °C und 1500 bar auf. Überkritische CoCl₂-Lösungen sind bei Wasserdichten über 0,2 g/cm³ tiefblau. Es ist anzunehmen, daß das Kobalt als tetraedrischer Komplex wie z. B. in alkoholischen Lösungen vorliegt. Mit fallendem Druck entsteht eine farblose Co-Lösung mit gasähnlicher Dichte.

Eine Methode zur Bestimmung der Löslichkeit von Festkörpern in verflüssigten Gasen bei niedrigen Drucken und Temperaturen gaben P. W. Schenk und H. Tulhoff (Berlin) an. Dabei wird gasvolumetrisch die Gasmenge bestimmt, die man bis zur völligen Auflösung des Festkörpers zukondensieren oder bis zu seinem Auskristallisieren abdampfen muß. Durch Wiederholung bei einer anderen Temperatur läßt sich an einer Einwaage des Festkörpers die Löslichkeit über einen weiten Temperaturbereich bestimmen (Beispiel: KNH₂/NH₃). Fast kein experimentelles Material lag bisher über den Einfluß des Druckes auf die Entmischung flüssiger Systeme in zwei flüssige Phasen vor; nur bei 10 Systemen sind meist etwa 40 Jahre alte Meßdaten (besonders von Kohnstamm und Timmermans) oberhalb 200 bar bekannt, bei keinem System wurden 2000 bar überschritten. Jetzt hat G. Schneider (Karlsruhe) in einer Hochdruckzelle mit Saphirfenstern Trübungstemperaturen bei Systemen mit geschlossenen Mischungslücken bis 5000 bar bestimmt. So verschwindet z. B. die Mischungslücke bei n-Butylglykol-H₂O bereits bei 800 bar vollständig; bei den Messungen wurde die gesamte Entmischungsfäche im p,T,x-Raum bestimmt. Andere Systeme zeigten eine im Typ bisher unbekannte Druckabhängigkeit: Bei Nikotin-H₂O, 4-Methylpiperidin-H₂O, 3-Methylpyridin-D₂O u. a. wird die Mischungslücke mit steigendem Druck zunächst kleiner und nach Durchlaufen einer minimalen Ausdehnung wieder größer, während 3-Methylpyridin-H₂O, 2-Methylpyridin-D₂O u. a. Entmischungsfächen im p,T,x-Raum besitzen, die erst bei hohen Drucken (oberhalb 1000 bar) beginnen und sich zu steigenden Drucken öffnen („Hochdruckentmischung“).

Über die Verwendung von Stoffen mit optisch-anisotropen Schmelzen (kristalline Flüssigkeiten) als stationäre Phasen in der Gas-Flüssigkeits-Verteilungschromatographie berichtete H. Kelker (Frankfurt-M./Höchst). Er bestimmte die spezifischen Retentionsvolumina V_g von Cyclohexan, Benzol, Toluol, o-, m-, p-Xylol u. a. an p,p'-Azoxyanisol zwischen 70 und 160 °C. In den drei Zustandsbereichen der stationären Phase fest, anisotrop-flüssig und isotrop-flüssig war log V_g gegen 1/T aufgetragen für jeden Stoff eine Gerade mit jeweils verschiedener Steigung. Im anisotrop-flüssigen Bereich (117 bis 137 °C) waren die V_g-Werte ca. 20 mal größer als im festen Zustandsgebiet (unter 117 °C); am Klärpunkt stiegen die V_g-Werte nochmals um ca. 15 %. Im anisotrop-flüssigen Zustandsbereich war V_g für p-Xylol um einige Prozent größer als für m-Xylol, im isotropflüssigen Bereich war es umgekehrt. Aus den V_g-Werten und ihrer Temperaturabhängigkeit lassen sich thermodynamische Daten, die sonst nur schwer bestimmbar sind (z. B. partielle molare Mischungsenthalpien und -entropien, Aktivitätskoeffizienten), für Lösungen kristalliner Flüssigkeiten ermitteln.

Viele neuere Arbeiten auf dem Gebiet der Präzisionskalorimetrie befassen sich mit der Automatisierung und Beschleunigung des langwierigen Meßvorganges. Th. Ackermann und H. Rüterjans (Münster), verbesserten ihr adiabatisches Kalorimeter zur Bestimmung der Wärmekapazität von Elektrolyt-

lösungen; so wird jetzt die beim Aufheizen des Kalorimeters mit konstanter Leistung jeweils zur Temperaturerhöhung um bestimmte vorgegebene Schritte benötigte Zeit ausgedruckt. In einem neuen adiabatischen Differentialkalorimeter werden die Elektrolytlösung und die entsprechende Menge Wasser in getrennten Gefäßen mit gleicher, konstanter Geschwindigkeit aufgeheizt. Dazu muß einem Gefäß zusätzlich Heizleistung zugeführt werden; das Quadrat dieses Extrastromes ist proportional der scheinbaren spezifischen Wärme des gelösten Elektrolyten und kann über einen Thermoumformer mit einem x-y-Schreiber direkt gegen die Temperatur aufgetragen werden. Mit neuen Anwendungsmöglichkeiten der thermometrischen Titration, die ihre Vorteile bei der schnellen und meist ausreichend genauen Bestimmung von Wärmekapazitäten bei der kontinuierlichen Vermischung flüssiger Komponenten bewiesen hat, befaßten sich F. Becker, N. G. Schmahl und H. D. Pflug (Saarbrücken). Sie berichteten von weiteren Verbesserungen ihrer automatischen, registrierenden Apparatur speziell für die Ermittlung integraler und differentieller Mischungsenthalpien von Flüssigkeiten; bei einem binären System sind zu ihrer Bestimmung im gesamten Konzentrationsbereich nur noch zwei Versuche notwendig (Beispiele: Chlorbenzol-Toluol, H₂SO₄-HNO₃-Nitromethan).

H. Kühnl (Gießen) zeigte für die Lösungen einiger Metallhalogenide (vor allem der 1. Nebenperiode) in Na/K-Halogenidschmelzen an Literaturdaten, daß die für die Auflösung hypothetischer idealer Ionenkristalle in der Schmelze berechneten Freien Zusatzenthalpien eine bessere Systematik in ihrer Abhängigkeit vom Ionenradius zeigen als die nach der üblichen thermodynamischen Standardisierung auf die Auflösung der reinen Salze bezogenen Werte. – Ausgehend von Modellvorstellungen (Gitter-, Zellmodell) stellten G. W. Murphy und F. W. Smith (Oklahoma (USA)) einen Beitrag zur Theorie der starken Elektrolyte zur Diskussion, wonach der Logarithmus der Aktivitätskoeffizienten, die Äquivalentleitfähigkeit und die Verdünnungswärme starker Elektrolyte bei kleinen Konzentrationen linear zu c^{1/3} – statt zu c^{1/2} nach der Debye-Hückel-Theorie – verlaufen sollten, und zeigten, daß Messungen an HCl, NaCl, KCl u. a. bis zu Konzentrationen von ca. 1 Mol/l und bei Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit der DK bis ca. 4 Mol/l mit einem c^{1/3}-Gesetz verträglich sind.

Elektrodenprozesse

Die Möglichkeit, elektrochemische Untersuchungen auf vorhandene thermodynamische Daten aufzubauen, wurde von M. König und H. Görhr (Erlangen) gezeigt. Die Verfasser haben auf Grund bekannter Daten ein Zustandsdiagramm für das Molybdän in wäßriger Lösung aufgestellt, dessen Ordinate das Gleichgewichtspotential und dessen Abszisse der pH-Wert ist.

Aus dem Diagramm war zu entnehmen, daß in saurer Lösung drei charakteristische Potentialbereiche zu erwarten sind: Bei Gleichgewichtspotentialen negativer als -0,1 Volt gegen die Wasserstoffelektrode in gleicher Lösung ist Wasserstoffabscheidung an der Elektrode möglich, so daß ein starker kathodischer Strom zu erwarten ist. Im Bereich zwischen -0,1 und +0,4 Volt kann Molybdän in Lösung gehen. Da das Löslichkeitsprodukt des MoO₂ jedoch sehr klein ist, muß man mit der Bildung einer passivierenden Deckschicht rechnen, die eventuell zu Mo₄O₁₁ oxidiert werden kann. Es sollte in diesem Potentialbereich daher nur ein sehr schwacher anodischer Strom auftreten, nämlich der Korrosionsstrom der Passivschicht. Bei noch höheren Gleichgewichtspotentialen kann diese Passivschicht in MoO₃ umgewandelt werden; gleichzeitig kann MoO₄²⁻ in Lösung gehen, wodurch ein stärkerer Korrosionsstrom hervorgerufen werden sollte.

Diese Überlegungen wurden an einer rotierenden Ringelektrode aus Molybdän überprüft. Durch Schaben der Elektrode konnte bewiesen werden, daß im mittleren Potentialbereich die Passivierung durch eine Deckschicht hervorgerufen wird. Die gemessenen Ströme entsprachen den erwarteten.

Die sich bei höheren Potentialen bildende Deckschicht (MoO_3) ist porös und sehr schlecht elektronenleitend, wodurch innerhalb der Deckschicht ein erheblicher Spannungsabfall auftritt, so daß selbst bei einem Elektrodenpotential von +4 Volt gegen die Wasserstoffelektrode in gleicher Lösung noch keine Sauerstoffentwicklung an der Elektrode zu bemerken war.

Th. Heumann und R. Schürmann (Münster) berichteten über das Verhalten des Palladiums bei anodischer Polarisation in Chlorid-Ionen enthaltenden Elektrolyten. Palladium, das sich z. B. in schwefelsaurer Lösung wie ein Edelmetall verhält, läßt sich in einer Lösung, die Chlorid-Ionen enthält, schon bei relativ niedrigen Potentialen anodisch auflösen. Die Auflösungsgeschwindigkeit ist der Cl^- -Ionenkonzentration proportional und steigt exponentiell mit dem Elektrodenpotential, bis an der Elektrode Cl_2 -Entwicklung einsetzt. Erhöht man das potentiostatisch vorgegebene Potential weiter, so verringert sich die Stromstärke, während die Cl_2 -Entwicklung ansteigt. Die Verringerung der Stromstärke wird durch den Rückgang der Palladiumkorrosion hervorgerufen; die Elektrode ist also passiv geworden. Die passivierende Deckschicht besteht wahrscheinlich aus Pd^{2+} -Ionen (PdCl_2).

Erhöht man das Potential weiter, so steigt auch die Stromstärke wegen der stärker werdenden Cl_2 -Entwicklung wieder an, bis ein erneuter Rückgang eintritt. Eine sichere Erklärung dafür kann noch nicht gegeben werden. Ein weiterer Abfall der Pd-Korrosion kann diese zweite Passivierungsstufe nicht hervorgerufen haben, da schon nach dem Einsetzen der ersten Passivierung der Palladium-Korrosionsstrom unmeßbar klein war. Vermutlich wird die Passivschicht umgebaut und enthält dann vierwertige Palladium-Ionen. Durch diese Deckschicht wird die Cl_2 -Entwicklung anscheinend erschwert. Bei weiterer Erhöhung des Potentials wächst die Schicht bis zu etwa 100 Å Dicke, wobei Anlauffarben an der Elektrode auftreten. Gleichzeitig setzt neben der Cl_2 -Entwicklung an der Elektrode Sauerstoffentwicklung ein, durch die bei weiterer Potentialerhöhung auch der Strom wieder ansteigt.

H. Yamaoka und H. Fischer (Karlsruhe) befaßten sich mit dem elektrochemischen Verhalten des Eisens in salzsauren Lösungen. Diese Arbeit wurde ausgeführt in Hinblick auf Untersuchungen über die Wirkung von Inhibitoren. Zunächst wurden inhibitor-freie Lösungen wie reine Salzsäure und Salzsäure + Kaliumchlorid-Lösungen verwendet, denn in den Veröffentlichungen über das Verhalten der Eisenelektrode bestehen Widersprüche und Unklarheiten. Die Elektrode wurde mit einem konstanten Strom belastet, dann wurde gewartet, bis sich stationäre Spannungswerte eingestellt hatten (stationäre Stromspannungskurve). An den gleichen Elektroden wurden außerdem oszillographisch potentiostatische Einschaltkurven gemessen. Aus den Maxima der Stromdichte zu Beginn des Einschaltens wurden nichtstationäre Stromspannungskurven gewonnen. Im Gebiet kathodischer Ströme wurde reine Wasserstoffabscheidung beobachtet; hier ist die Durchtrittsreaktion geschwindigkeitsbestimmend. Die Entladung des Wasserstoff-Ions ist der langsamste Teilschritt der Elektrodenreaktion. Der experimentell gefundene Wert von $d(\log i)/d(\text{pH})$, der als elektrochemische Reaktionsordnung bezüglich der H^+ -Ionen bezeichnet wird, entsprach allerdings nicht genau dem berechneten Wert. Vermutlich wird durch die spezifische Adsorption von Cl^- -Ionen das Potential der diffusen Doppelschicht an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt verändert, wodurch dann wieder die Wasserstoffüberspannung beeinflußt wird. Bei anodischem Strom wurde ebenfalls lineare Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von dem Logarithmus der Stromdichte gefunden. Als Elektrodenreaktion findet dabei die Auflösung des Eisens statt. Man muß annehmen, daß an der Oberfläche adsorbierte $\text{Fe}-\text{OH}$ -Verbindungen die Ablösung von FeOH^+ -Ionen beschleunigen, die dann in Fe^{2+} und OH^- -Ionen dissoziieren.

H. G. Schmidt (Hamburg) untersuchte, wie weit elektrochemisch hervorgerufene Oberflächenbelegungen den Bindungszustand von Germanium-Ionen an der Phasengrenze Germanium/Elektrolyt beeinflussen. Als Meßelektrode diente ein

dünnes Blättchen aus n-leitendem Germanium. Ein direkter Metallkontakt war angeschlossen, durch den der Elektronenleitungsstrom aus dem Leitfähigkeitsband der Meßelektrode fließen konnte; ein zweiter Kontakt wurde durch eine Sperrschicht aus p-Germanium gebildet. In diese Sperrschicht diffundieren Defektelektronen aus der Meßelektrode ein, sobald sie dort gebildet werden, d. h., wenn dem Valenzband Elektronen entnommen werden. Man kann an den beiden Kontakten der Meßelektrode auf diese Weise den Leitungsstrom und den Defektelektronenstrom getrennt messen. Gegenüber einer Bezugselektrode wurde an die Meßelektrode eine Dreieckspannung gelegt, so daß die Elektrode periodisch einen bestimmten Potentialbereich durchlief. Der Gesamtstrom und der durch den Sperrkontakt fließende Strom konnten mit Hilfe eines Oszillographen aufgezeichnet werden. Bei schwacher anodischer Polarisation wird der Bindungszustand der Germanium-Ionen an der Phasengrenze nicht geändert; es entstehen keine Rekombinationszentren. Bei der Reduktion (kathodischer Teil der Dreieckspannung) tritt zunächst eine nichtgehemmte 1. Stufe auf, wobei die erforderlichen Elektronen dem Leitfähigkeitsband entnommen werden (Reduktionsprodukt vermutlich Ge(OH)_2). Stärkere kathodische Reduktion, bei der auf der Oberfläche vermutlich GeH gebildet wird, ist eine gehemmte Reaktion, für die Elektronen auch aus dem Valenzband des Halbleiters beansprucht werden. Dabei ändern sich die energetischen Verhältnisse im Halbleiter an der Phasengrenze zum Elektrolyten (Bildung von Rekombinationszentren).

H. Bode und A. Schmier (Frankfurt/Main) benutzten die Messung von Gleichgewichtspotentialen an Mangandioxydelektroden zur Phasenanalyse des Mangandioxys während der Reduktion.

Mit Hilfe von Gleichgewichtspotentialmessungen kann man erkennen, ob homogene oder heterogene Reduktion des Metalloxyds vorliegt. Die Grenzen zwischen den eventuell auftretenden Reduktionsgebieten, die zugleich die Phasenbreiten der einzelnen Strukturen kennzeichnen, lassen sich auf diese Weise exakter festlegen als durch röntgenographische Untersuchungen. Diese von *K. Vetter* entwickelten Vorstellungen wurden auf die als α -Mangandioxyd bezeichnete Modifikation $\text{K}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16} \cdot 4 \text{Mn}_8\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ angewendet. Charakteristisch für das α -Mangandioxyd ist der Gehalt an Alkali-Ionen. Das α -Mangandioxyd wurde chemisch bis zum gewünschten Oxydationsgrad reduziert, dann wurde in gepufferter Lösung die Gleichgewichtszellspannung gegen eine Kalomelektrode gemessen. Dabei ergab sich ein kontinuierlicher Abfall des Gleichgewichtspotentials bis zu einem Verhältnis $\text{MnO}_{1,87}$. In diesem Gebiet verläuft die Reduktion demnach in homogener Phase, d. h. ohne Strukturänderung. Der Potentialabfall war zwischen $\text{MnO}_{1,88}$ und $\text{MnO}_{1,87}$ sehr steil, dort muß daher eine erhebliche Energieänderung innerhalb der Struktur eintreten. Von $\text{MnO}_{1,87}$ an wurde bei abnehmendem Sauerstoffgehalt ein konstantes Gleichgewichtspotential gefunden, die Reduktion verläuft also heterogen. Röntgenographische Untersuchungen zeigten, daß dann als zweite Phase $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ oder Hausmannit vorliegt.

S. Mrowec und H. Rickert, (Karlsruhe) berichteten über elektrochemische Untersuchungen über die Bildung von Nickel-sulfid in festem Zustand bei höheren Temperaturen. Als Zundervorgang wird die Oxyd- oder Sulfidbildung an einer Metallocberfläche bezeichnet, d. h., es müssen die drei Phasen M/MA/A aneinandergrenzen (A = Sauerstoff oder Schwefel). Das Weiterwachsen der MA-Schicht wird durch Diffusion eines Partners, im allgemeinen der Metall-Ionen, durch die schon bestehende Zunderschicht hervorgerufen. Aus der Größe der Zunderkonstanten oder Anlaufkonstanten k im Tammanschen Anlaufgesetz $x \cdot dx = k \cdot dt$ sowie ihrer Abhängigkeit von der Zeit und anderen Parametern kann man auf den Mechanismus des Zundervorgangs schließen. Zur Bestimmung der Zunderkonstanten wurde eine elektrochemische Kette mit festen Elektrolyten

$\text{Pt/Ag/AgJ/Ag}_2\text{S/NiS/Ni}$

benutzt. Fließt durch diese Kette ein positiver Strom von rechts nach links, so werden an der Phasengrenze $\text{Ag}_2\text{S}/\text{NiS}$

durch das abwandernde Ag^+ Schwefel-Ionen frei, die zur Verzunderung der einwandernden Ni^{2+} -Ionen benutzt werden. Die Strommenge ist also ein Maß für die verzunderte Menge.

Aus Messungen bei 450°C ergab sich, daß die treibende Kraft für den Zundervorgang in diesem Fall das Konzentrationsgefälle von Nickel-Leerstellen innerhalb der Zunderschicht ist.

Mit Oxydationsprodukten elektrochemisch gefällter Hydroxyde zweiwertiger Metalle befaßten sich *H. Bode, K. Dehmelt und J. Witte* (Frankfurt/Main).

Hydroxyde kristallisieren im allgemeinen in Schichtengittern. α -Hydroxyde bilden sich z. B. beim Nickel bei der Elektrolyse schwach saurer Nickelnitratlösungen, können aber auch durch chemische Fällung hergestellt werden. Von diesen α -Hydroxyden wurde bisher angenommen, daß sie eine Doppelschichtenstruktur hätten, bei der zwischen zwei geordneten Hydroxydschichten jeweils Schichten aus ungeordnetem Hydroxyd eingelagert sind. Diese Annahme trifft nicht zu, vielmehr ist die Elementarzelle des α -Hydroxydgitters gegenüber dem üblichen Hydroxydgitter durch den Einbau einer Wasserschicht aufgeweitet. Das erklärt die Instabilität der α -Hydroxyde, die sehr leicht in die üblichen β -Hydroxyde übergehen. Dabei wird das Wasser der Zwischenschichten entfernt.

Die α -Hydroxydstruktur, die besonders eingehend am Beispiel des α -Nickelhydroxyds untersucht wurde, konnte auch am blauen Kobalthydroxyd sowie bei Ni-Cd- und Ni-Zn-Mischkristallen nachgewiesen werden.

Während β -Nickelhydroxyd zu β - NiOOH oxydiert wird, führt die Oxydation von α -Nickelhydroxyd zu γ - NiOOH . α -Nickelhydroxyd läßt sich nur bis zu Sauerstoffgehalten von $\text{NiO}_{1,64}$ bis $\text{NiO}_{1,67}$ oxydieren. Charakteristisch ist, daß die Oxydationsprodukte des α -Nickelhydroxyds K^+ -Ionen oder Ba^{2+} -Ionen enthalten. Auf Grund röntgenographischer Untersuchungen wurde für das γ - NiOOH eine Struktur vorgeschlagen, die sich von der α -Hydroxyd-Struktur (H_2O -Zwischenschichten) ableitet. Die Wassermoleküle sind in dieser Struktur zu OH^- -Ionen oxydiert und vorhandene Leerstellen mit K^+ -Ionen besetzt. Intensitätsrechnungen und Dichtemessungen lassen sich sehr gut mit der vorgeschlagenen Struktur vereinbaren.

H. Meier und W. Albrecht (Bamberg) untersuchten die Sensibilisierung von CdS-Photoelementen durch Kombination dieses anorganischen Halbleiters mit organischen Farbstoffen. Sie entwickelten eine neue Photozelle, bei der sehr dünne Schichten ($0,1$ – $1\ \mu$) von CdS und Cu-Phtalocyanin aneinandergrenzen. Auf die Außenseiten beider Schichten sind als Ableitelektroden durchsichtige Silberfilme aufgebracht. Das Licht fällt durch die Silberelektroden und die beiden Schichten hindurch. Ein großer Vorteil dieser Anordnung ist, daß sie wegen der dünnen Schichten fast trägefrei arbeitet. An der Zelle ergaben sich ohne angelegte äußere Spannung Photospannungen zwischen 100 und 300 mV. Diese Potentialdifferenz muß durch das Zusammenwirken beider Schichten auftreten, da weder das CdS noch der Farbstoff allein zur Entstehung solcher Photospannungen führt. Das Elektrodenmaterial hatte keinen Einfluß auf die Photospannung. Da die Leerlaufspannung konstant war, konnten photochemische Prozesse nicht die Ursache dieser Potentialdifferenz sein. Zugleich trat eine echte Sensibilisierung der Photozelle ein, denn gegenüber einer Zelle aus reinem CdS war bei der kombinierten Photozelle eine Verschiebung der spektralen Empfindlichkeit nach langen Wellenlängen festzustellen.

Es wurde versucht, das Phänomen der spektralen Sensibilisierung allgemein durch die Halbleitereigenschaften von Photoleiter und Sensibilisator zu deuten. CdS ist ein Elektronenleiter, während der Farbstoff einen Defektelektronenüberschuß besitzt. Es scheint daher möglich, die Sensibilisierung als p-n-Photoeffekt zu deuten, d. h. durch das einfallende Licht gelangen Elektronen aus dem Farbstoff in das Cadmiumsulfid. Diese Hypothese erklärt die Photospannung in der Zelle und die Kurzschlußströme. Die Hypothese wird

außerdem gestützt durch die Beobachtung, daß einige Farbstoffe, die als Desensibilisatoren wirken, z. B. Malachitgrün und Kristallviolett, nur eine sehr geringe Photospannung ergeben.

H. Gobrecht und F. Hein (Berlin) untersuchten den Mechanismus der elektrischen Entladung in Ozonisatoren. In handelsüblichen Ozonisatoren wird ein Wechselstrom hoher Spannung an die als Kondensator wirkenden Wände eines Gefäßes gelegt, durch das Sauerstoff hindurchströmt. Stille Entladungen liefern die Energie zur Aufspaltung der Sauerstoffmoleküle. Dem für die Umladung des Kondensators erforderlichen Blindstrom überlagert sich der für die stillen Entladungen verbrauchte Wirkstrom. Durch oszillographische Aufnahmen der Stromkurven konnte gezeigt werden, daß der Wirkstrom aus einer Anzahl von Entladungsspitzen besteht. Ein während des Betriebes zwischen den Kondensatorplatten eines Ozonisators hindurchgezogener Film löste die zeitliche Reihenfolge der elektrischen Erscheinungen innerhalb des Entladungsraumes in ein räumliches Nebeneinander auf. Dabei konnte jeder Wirkstromspitze eine kurzzeitige räumlich begrenzte Entladung im Ozonator zugeordnet werden. Diese örtlichen Entladungsscheinungen werden durch Inhomogenitäten des elektrischen Feldes ausgelöst. Während der Entladung sinkt die Feldstärke in diesem Bezirk durch die entstehende Raumladung ab, wodurch die Entladung wieder beendet wird.

Gasreaktionen; Radiolyse

Beim thermischen Zerfall der Stickstoffwasserstoffsäure im Argon- und Stickstoffstrom bei 500 – 1000°C wurde von *H. Cordes und P.-J. Frenzel* (Braunschweig) eine NH -Emission der 0,0- und 1,1-Banden des $^3\text{II} \rightarrow ^3\Sigma$ -Übergangs beobachtet. Wasserstoff schwächt die Emission. In Verbindung mit Ergebnissen aus Photolyseversuchen ergibt sich ein Reaktionsschema, bei dem die Radikale NH , NH_2 , N_3 , N und H auftreten.

Wird Stickstoff mit Photonen bestrahlt, deren Energie größer als $15,576\ \text{eV}$ ist, so tritt nach *F. J. Comes und W. Lessmann* (Bonn) Ionisation auf. Bei Quantenenergien $> 24,3\ \text{eV}$ entsteht ein Stickstoffmolekülion. Bei hohen Drucken wird in einer Sekundärreaktion zusätzlich N^+ gebildet.

H. D. Beckey (Bonn) beobachtete im Feldionen-Massenspektrometer, daß Moleküle in der Gasphase bei Feldstärken von 10^7 – $10^8\ \text{V/cm}$ zu charakteristischen Bruchstücken dissoziieren. Wie aus Versuchen mit felderzeugenden Spitzen mit unterschiedlichen Katalysatoreigenschaften hervorgeht, sind die Dissoziationen nicht auf Oberflächenreaktionen zurückzuführen. Der feldinduzierte Zerfall benötigt etwa $10^{-13}\ \text{sec}$. Untersucht wurden Paraffine, Olefine, Alkohole und Amine. Für die Parawasserstoffumwandlung in einem Strömungssystem fanden *H. Noller, H. Kober und P. Andréu* (München) systematische Abweichungen von der üblicherweise ermittelten ersten Ordnung bezüglich des Abstandes vom Gleichgewicht. Diese Abweichungen werden auf die Längsdiffusion der beiden Wasserstoffarten innerhalb der Reaktionszone zurückgeführt.

Bisher nicht bekannte Zwischenprodukte bei der Rußbildung in den Abgasen von Kohlenwasserstoff-Flammen untersuchten *M. Mochizuki, K. H. Homann und H. G. Wagner* (Göttingen). Aus Kohlenwasserstoff-Sauerstoff-Flammen wurden Gasproben, unter weitgehendem Ausschluß von Wandberührung, direkt in die Ionenquelle eines Massenspektrometers eingeführt. Die Zwischenprodukte sind teils stabile C-H-Verbindungen, teils Radikale. Flammen geradkettiger Kohlenwasserstoffe liefern ähnliche oder gleiche Zwischenprodukte, Benzol-Sauerstoff-Flammen andere.

Die Reaktion energiereicher Tritiumkerne aus der Reaktion $^3\text{He}(\text{n},\text{p})^3\text{T}$ mit Äthylamin in Gegenwart von Moderatoren und Radikalfängern untersuchten *F. Schmidt-Bleek und F. S. Rowland* (Kansas (USA)). Die als Folge der Rückstoßreaktion tritiummarkierten Endprodukte wurden radiogaschromatographisch untersucht. Es zeigte sich, daß die Wasserstoff-

abstraktionsreaktion $T^* + RH \rightarrow R + HT$ und die Ringöffnungsreaktion im vorliegenden System eine größere Rolle spielen als in anderen Systemen.

C-14 markierte Olefins wurden von *F. Schmidt-Bleek, M. Koyama und F. S. Rowland* (Kansas (USA)) bei der Gamma-Radiolyse des Methans als Radikalfänger eingesetzt. Für einige der im angenommenen Mechanismus aufgestellten Reaktionen wurden die Geschwindigkeitskonstanten ermittelt.

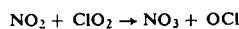
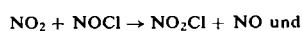
Untersuchungen von *R. N. Schindler* (Pittsburgh, Pa. (USA)) über die Gamma-Radiolyse des Äthyljodids im flüssigen Zustand in Gegenwart von Radikalfängern, deren Konzentration über einen großen Bereich variiert wurde, ergaben, daß der hauptsächlich auftretende Primärprozeß die Spaltung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung mit einem G-Wert von 7,5 ist.

Im Gegensatz zur Radiolyse in der Gasphase spielt die molekulare Bildung von HJ in der flüssigen Phase nur eine unbedeutende Rolle.

Die Reaktion des Chlordioxyds mit Nitrosylchlorid



verläuft nach *H. Martin* und *G. Fuchs* (Kiel) in Trifluor-trichloräthan nach dem gleichen Reaktionsmechanismus und mit annähernd gleicher Aktivierungsenergie wie in der Gasphase. Die Konstanten der beiden, die Geschwindigkeit bestimmenden Schritte

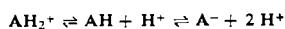


sind in Lösung etwa um den Faktor 3 größer als in der Gasphase.

Spektren und Molekülstruktur

F. F. Seelig und *H. Kuhn* (Marburg) berichteten am Beispiel des Äthylens über eine Erweiterung der Elektronengasmethode als zweidimensionale Methode, die eine Beschreibung von π -Elektronensystemen ohne empirisch angepaßte Parameter ermöglicht. Die Anwendung auf geradlinige π -Elektronensysteme, z. B. auf die Polyene, gestattet die Ermittlung der Absorptionsmaxima und der Ionisierungsenergien. Die berechneten Werte stimmen mit den experimentellen Daten gut überein.

Über Vorgänge bei der Belichtung einiger Chalkone in Lösung berichteten *W. Sperling, F. C. Werner* und *H. Kuhn* (Marburg). Bei Anthocyanen zeigte sich, daß in der Folge ihrer protolytischen Gleichgewichte:



die violette Neutralform AH im Dunkeln in eine neue farblose Form umgewandelt wird, die bei Belichtung wieder in die farbige Form übergeht. Durch Modellversuche konnte die im Dunkeln gebildete Form als ein 2-Hydroxychalkon identifiziert werden, das aus der Neutralform des Anthocyanins durch Ringöffnung gebildet wurde. Kinetische Studien am 7,4'-Dihydroxy-flavyliumsalz als Modellsubstanz zeigten ferner, daß die im Dunkeln gebildete farblose Form bei der Belichtung über zwei Zwischenstufen in die farbige Neutralform umgewandelt wird. Die Zwischenstufen der Photoreaktionen sind durch Reaktionsprodukte gekennzeichnet, die sich auf Grund ihrer UV-Absorptionsspektren charakterisieren ließen.

Von *H. D. Försterling, U. Ahrens* und *H. Kuhn* (Marburg) wurde über die Lichtabsorption protonierter Phthalocyanine berichtet. Diese Verbindungen liegen in schwefelsaurer Lösung zwei-, drei- und vierfach protoniert vor. Die Abhängigkeit der UV-Spektren vom Grade der Protonierung wurde mit Hilfe des Elektronengasmodells für das innere Ringsystem diskutiert. Über die Elektronenverteilung der Grund- und Anre-

gungszustände läßt sich die Änderung der Absorptionsspektren bei Anlagerung von 1, 2, 3 oder 4 Protonen als Funktion der Elektronendichte an den betreffenden N-Atomen sehr einfach interpretieren. Da N-Atome mit hoher und geringer Elektronendichte abwechseln, hängt die mögliche Stabilisierung des Grundzustandes und der Anregungszustände vom Ort der Protonenanlagerung ab, so daß auch das Auftreten mehrerer Elektronenübergänge relativ leicht erklärt werden kann.

E. Daltrozzo und *G. Scheibe* (München) teilten experimentelle Ergebnisse zur Tautomerie der Chinolymethane mit. Sie treten in einer farblosen und einer tautomeren roten Form auf und bilden in Lösung Gleichgewichte, deren Lage außerordentlich stark vom N-heterocyclischen Ringsystem abhängt. So kann die rote Form beim Dipyridylmethan und Pyridyl-chinolyl-methan nur durch Bildung eines Chelatkomplexes stabilisiert werden. Beim Dichinolyl-methan und Homologen mit größeren N-heterocyclischen Ringsystemen, die in der farblosen Form CH-Säuren darstellen, konnten aus den Tautomeriegleichgewichten die thermodynamischen Daten ermittelt werden. Die Dissoziationsenthalpie ΔH_0 ist vom Lösungsmittel abhängig. So ist sie für Lösungsmittel mit Neigung zu H-Brückenbildung > 0 , in anderen Lösungsmitteln dagegen < 0 .

Von *G. Hohlneicher* und *G. Scheibe* (München) wurde die Wahrscheinlichkeit der Umwandlung in die tautomere rote Form mit Hilfe der HMO-Methode diskutiert. Da die rote Form, als zugehörige Base zur CH-Säure, resonanzstabilisiert ist, läßt sich der Unterschied der beiden tautomeren Formen auf die Differenz der π -Bindungsenergien vor und nach der Dissoziation zurückführen. Für die Berechnungen nach der HMO-Methode wurden für das N-Atom drei α_N -Werte benutzt (0, 0,5 und 1,5). $\alpha = 0,5$ ist dabei der vernünftigste Wert. Die Differenzen der π -Bindungsenergien sind proportional den Hückel'schen Indices $\Delta\varphi$, die wiederum proportional den ΔH_0 -Werten sind. Für viele CH-Säuren ergibt sich so eine klare Abgrenzung der Stabilitätsbereiche der roten Form in Abhängigkeit von der Größe des N-heterocyclischen Ringsystems.

Über eine blitzspektroskopische Untersuchung kurzlebiger Photoisomerer von Cyanin-Farbstoffen berichteten *F. Dörr* und *J. Kotschy* (München). Mit Hilfe dieser Methode ist es möglich, Änderungen im Absorptionsspektrum der Tri- und Pentamethincyanine bei Bestrahlung mit der Wellenlänge der langwelligen Bande bei Zimmertemperatur und höherer Temperatur nachzuweisen. Das war bisher spektralphotometrisch nur unterhalb -50°C möglich, da die photoisomere Form dieser Verbindungen bei höherer Temperatur, wegen einer sofort anschließenden Dunkelreaktion instabil ist. Jetzt lassen sich Photo- und Dunkelreaktion auch bei höherer Temperatur verfolgen. Die Dunkelreaktion ist von 1. Ordnung; ihre Aktivierungsenergie beträgt 15 kcal/Mol. Die Umwandlungen können durch eine trans-cis-Isomerie gedeutet werden. Zur weiteren Unterstützung wurden die Fluoreszenzpolarisationspektren der belichteten und unbelichteten Verbindungen in Lösung bei tiefer Temperatur gemessen. Interessant ist, daß bei diesen Verbindungen die Absorption der cis-Form langwelliger liegt als die der trans-Form.

Über den Einfluß von Konzentration und Lösungsmittel auf die Elektronenspektren von Triphenylmethan-Farbstoffen berichteten *F. Feichtmayr* und *J. Schlag* (Ludwigshafen). Am Beispiel des Vikiariareinblaus und anderer Triphenylmethan-Farbstoffe werden die beobachteten Abweichungen vom Beerschen Gesetz diskutiert. In Wasser wird die Bildung von Dimeren angenommen. In organischen Lösungsmitteln werden die Abweichungen durch ein Gleichgewicht zwischen undissoziiertem und dissoziiertem Farbstoffsalt erklärt. Das Spektrum des isolierten Kations besteht im sichtbaren Bereich aus einer, das des Ionenpaars aus zwei Banden. Zur Deutung dieser Banden werden Vergleiche mit den Spektren anderer Triphenylmethan-Farbstoffe herangezogen, wobei die Ladungssymmetrie dieser Farbstoffe von Bedeutung ist. Die Annahme des Ionenpaars und seiner Dissoziation kann

durch Leitfähigkeitsmessungen experimentell und durch Berechnung über die sterische Anordnung des Ionenpaares theoretisch bestätigt werden.

H.-H. Perkampus und *P. Seeger* (Hannover) berichteten über die UV-Absorptionsspektren der *trans*-1,2-Dipyridyläthylene, die als Di-aza-stilbene angesehen werden können. Ihre UV-Spektren lassen sich auf das bekannte Stilben-Spektrum zurückführen. Die Einführung der N-Atome bewirkt jedoch in Abhängigkeit vom N-N-Abstand eine Trennung der langwelligen Bande in zwei Teilbanden unterschiedlicher Intensität, die als ${}^1\text{L}_\text{a}$ und ${}^1\text{L}_\text{b}$ -Banden, vom Benzol abgeleitet, zugeordnet wurden. Die Spektren dieser Verbindungen unterstützen die Annahme, daß beim Stilben die ${}^1\text{L}_\text{b}$ -Bande durch die intensive ${}^1\text{L}_\text{a}$ -Bande verdeckt wird. ${}^1\text{L}_\text{a}$ ist in Übereinstimmung mit dem Stilben in der Längsrichtung der Moleköl polarisiert. Vorläufige Untersuchungen der Photoreaktion dieser fünf Verbindungen zeigen, daß der Einbau der N-Atome starke Veränderungen gegenüber der Photochemie des Stilbens bedingt.

In den weiteren Vorträgen wurden u. a. von *H. Wolff* und *H. Ludwig* (Heidelberg) über die Ramanspektren von gasförmigem Methyl-, Äthyl- und Propylamin berichtet. Sie wurden bei einer linearen Dispersion von 5 Å/mm gemessen. Auf Grund dieser Spektren mußten die in der Literatur bekannten Gas-Ramanspektren zum Teil korrigiert werden. Die hohe Auflösung gestattete es, in unmittelbarer Nachbarschaft der Erregerlinie, Hg k, Banden auszumessen, die als Rotations-Raman-Banden aufzufassen sind. Die Ergebnisse bestätigten die früheren Untersuchungen dieser Autoren an den flüssigen Verbindungen.

Als Beispiel aus der Spektroskopie zweiatomiger Moleküle berichteten *H. Cordes*, *E. Warkehr* und *J. Cleve* (Braunschweig) über das Spektrum des Si₂. Das Absorptionsspektrum liegt zwischen 2500 und 3000 Å. Die Analyse und Auswertung der Spektren gestattete die Identifizierung des zugehörigen Überganges als ${}^1\Sigma^+g \rightarrow {}^1\Sigma^+\omega$. Ferner wurden die Potentialkurven und das Termschema des Si₂ in Anlehnung an neuere Arbeiten über das C₂ sowie die thermodynamischen Daten berechnet.

W. Kurger (Göttingen) berichtete über die Anwendung des Mößbauer-Effekts bei biologischen Eisenverbindungen. Die große Schwierigkeit liegt darin, daß der Fe-Gehalt dieser Verbindungen sehr gering ist, zumal für diese Untersuchungen nur ⁵⁷Fe in Frage kommt. Bei einem mittleren Molekulargewicht von 10000 tritt jedoch in den Molekularkristallen ebenso wie in normalen Kristallen kein Rückstoß auf. Mit einer vom Vortragenden entwickelten Mößbauer-Apparatur wurden die Absorptionsspektren von Hämin-Derivaten aufgenommen und der Betrag der Isomerieverziehung gemessen. Ebenfalls wurde Fe^{II}-Phthalocyanin untersucht, dessen Spektrum eine ausgeprägte Quadrupolaufspaltung zeigt.

Festkörperstrukturprobleme bei Hochpolymeren

Von besonderem Interesse sind zur Zeit Strukturuntersuchungen an Einkristall-Lamellen aus gefalteten Ketten, wie man sie bekanntlich bei verschiedenen Hochpolymeren durch Kristallisation aus der verdünnten Lösung erhält. *E. W. Fischer* und *R. Lorenz* (Mainz) berichteten, daß derartige Polyäthylen-einkristalle einen wesentlichen Anteil an fehlgeordneten Bereichen aufweisen; die Röntgenweitwinkeldiagramme zeigen nämlich einen deutlich nachweisbaren amorphen Halo, und die Dichtewerte liegen unter dem Wert, den man aus der röntgenographisch ermittelten Elementarzelle berechnet hat. Es ist eine noch offene Frage, ob die Abweichungen vom idealkristallinen Bau auf Kettenschläufen, die aus den Lamellen herausragen, oder auf Fehlordnungsbereiche innerhalb der Lamellen zurückzuführen sind.

Über Messungen der Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit im festen und flüssigen Zustand trug *K. Ueberreiter* (Berlin-Dahlem) vor. Beide physikalischen Größen nehmen sowohl im Temperaturbereich der Glasumwandlung als auch in dem des Schmelzens jeweils beträchtlich ab. Bei Hartparaffinen

wurde noch ein Übergang oberhalb des Schmelzpunktes aufgefunden. Dieser Übergang ist möglicherweise als Umwandlung eines „fixiert“ flüssigen Zustandes in den normal flüssigen anzusehen.

G. Adam (Marburg) berichtete über Ergebnisse bei der Berechnung der elastischen Eigenschaften von glasigen Vinylpolymeren. Zur Kristallisation von Copolymeren aus der Schmelze konnte *H. G. Kilian* (Marburg) ausführen, daß man die beträchtlichen Unterschiede zwischen den nach der Theorie von *Flory* berechneten und den gemessenen Kristallisationsgraden durch Einführung einer kinetisch bedingten, kleinsten Kristallitgröße beseitigen kann.

Radikalerzeugung; Polymerisation

Beiträge zur Chemie heißer Phosphor-Rückstoßatome liefern *H. Drawe*, *D. Perner* und *A. Henglein* (Berlin). Die Bestrahlung von Phosphortrichlorid sowie Phosphortrichlorid-Kohlenwasserstoff- und -Edelgas-Gemischen führte zu einer Aufklärung der Rekombinations-Reaktionen zwischen den beim ${}^{31}\text{P}(n,\gamma)$ -Prozeß gebildeten Phosphor- und Chloratomen. Die in reinem PCl_3 gefundene Retention von 76 % (Gasphase) und 86 % (flüssige Phase) kommt zu ca. 50 % durch heiße Reaktionen von ${}^{32}\text{P}$ -Atomen mit intakten PCl_3 -Molekülen und zu ca. 30 % durch Chlorierung thermalisierter ${}^{32}\text{P}$ -Atome zustande. Der Anteil der primären Retention, d. h. der n, γ -Einfänge, die nicht zur Dissoziation der betreffenden Moleköl führen, beträgt nur 0,2 %.

Die LET-Abhängigkeit der strahlenchemischen Polymerisation des Acrylnitrils untersuchten *W. Schnabel*, *J. Fock* und *A. Henglein* (Berlin). Die Reaktion verläuft unter dem Einfluß der dicht ionisierenden ${}^4\text{He}/{}^7\text{Li}$ -Teilchen bei gleicher absorbierten Dosisleistung 7,4 mal langsamer als mit Co-60- γ -Strahlung. Durch Vergleich der Experimente mit der nach der *Bethe*-Theorie berechneten Energie zur Erzeugung energiereicher δ -Elektronen ergab sich, daß nur δ -Elektronen polymerisierend wirken, deren kinetische Anfangsenergie wenigstens 215 eV beträgt.

G. Henrici-Olivé und *S. Olivé* (Zürich) entwickelten eine Methode, die es gestattet, Polymerisationsvorgänge quantitativ zu erfassen, bei denen Wechselwirkungen zwischen den Reaktionspartnern und dem Lösungsmittel bestehen. Die Ergebnisse stimmen gut mit den experimentellen Werten überein, die bei der radikalischen Polymerisation von Styrol in verschiedenen Lösungsmitteln erhalten wurden.

Über ein neues Verfahren zur Untersuchung von Verzweigungsreaktionen an Hochpolymeren berichtete *D. J. Stein* (Mainz). Dieses vermeidet die Unsicherheiten, die auftreten, wenn Radikalketten-Übertragungsmechanismen an niedermolekularen Modellverbindungen studiert werden. Die Ketten-Übertragungsreaktion wird direkt an dem entstehenden Polymeren verfolgt. Die Brauchbarkeit des Verfahrens wurde am Beispiel des Polyvinylacetats gezeigt.

H. J. Sinn (München) sprach über die durch Lithium-butyl und Lithium-poly-isoprenyl initiierte Polyreaktion des Isoprens. Auch durch Katalysatorkonzentrationen $< 10^{-7}$ Mol/l wird die Polyreaktion reproduzierbar ausgelöst.

Als Initiatoren von Vinylmonomeren verwendete *H. Ringsdorf* (Marburg) polyfunktionelle N-haltige Ionenradikale. Die Experimente zeigten, daß die Aktivität der Initiatoren sowohl vom Gegen-Ion als auch von der zur Darstellung der Vinyl-azomethine verwendeten Aldehydkomponente abhängig ist.

R. V. Figini (Mainz) ermittelte die Molekulargewichtsverteilung von Polymerisaten und konnte so Aufschlüsse über die Reaktionskinetik liefern. Da bei anionischen Polymerisationsprozessen die Abbruchreaktion fehlt, läßt sich die kinetische Kettenlänge durch Anwendung einer Düsenmischapparatur nach *Roughon* beliebig variieren. Die Molekulargewichtsverteilung wurde mit einer chromatographischen Fraktionierkolonne sehr genau bestimmt. Die Ergebnisse zeigten Abweichungen von dem für die anionische Polymerisation geforderten *Poisson*-Prozeß.

Die basenkatalysierte Anlagerung von Äthylenoxyd an Phenol wurde von *E. Wittmann* (München) untersucht. Als Katalysatoren dienten LiOC_6H_5 , NaOC_6H_5 , KOC_6H_5 , CsOC_6H_5 und Dimethylanilin. Gegenüber den vier letztgenannten Katalysatoren zeigt das Lithiumphenolat eine Abweichung von sechs Zehnerpotenzen im temperaturunabhängigen und um 10 kcal im temperaturabhängigen Glied der Arrhenius-Gleichung. Dabei bleibt die Geschwindigkeitskonstante praktisch gleich. Dieser Effekt wird, da es sich um eine homogene Lösung handelt, durch eine Mehrzentrenreaktion erklärt.

Zwischenmolekulare Wechselwirkungen

E. Lippert und *H. Prigge* (Stuttgart) trugen über NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen der Elektronenstruktur gesättigter cyclischer Kohlenwasserstoffe, Äther, Thioäther und Imine vor. Es wurden die chemische Verschiebung (bezogen auf $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) und die $^{13}\text{C}-\text{H}$ -Kopplungskonstante J_{CH} der Protonenresonanzspektren untersucht. Ziel der Arbeit war, die Bindungszustände als Funktion der Ringgröße zu bestimmen. Der s-Charakter der Bindung kann aus J_{CH} entnommen werden. Er nimmt mit der Ringspannung zu. Der Anteil an s-Bindungen ist besonders groß in Dreiringen. Heteroatome erhöhen den s-Anteil benachbarter C-H-Gruppen. Der s-Anteil der C-H-Bindungen beeinflußt auch die C-H-Frequenzen im IR-Spektrum. Ebenso geht der C-H-Abstand parallel mit den Kopplungskonstanten J . Die Elektronen-Donorfähigkeit für H-Brücken mit Phenol hat bei cyclischen Äthern, Thioäthern und Iminen bei Dreiringen ein Minimum, bei den Äthern und Iminen beim Vierring ein Maximum und bei Thioäthern beim Fünfring ein Maximum.

A. Schmitt und *W. Zeil* (Karlsruhe) schlossen aus den Kernquadrupolresonanzspektren des TeCl_4 , daß in TeCl_4 zwei Bindungstypen auftreten. Ähnliche Unsymmetrien sind bei SnCl_4 -Koordinationsverbindungen und bei SF_4 bekannt, konnten aber bei SeCl_4 nicht gefunden werden. Vermutlich ist der Bindungstyp in der Reihe der Chalkogene auf Grund ihrer Elektronen-Konfiguration unterschiedlich.

H. Dreeskamp und *E. Sackmann* (Stuttgart) untersuchten das Vorzeichen der Spin-Spin-Kopplungskonstante der Protonenresonanzsignale der $^{13}\text{C}-\text{H}$ -Gruppe mit den nächsten und entfernteren Nachbarn. Im allgemeinen ist das Vorzeichen der Kopplung vom nächsten zu den weiteren Nachbarn alternierend. Eine Ausnahme wurde für $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ bei Propin gefunden. Die Kopplungskonstanten für $\text{H}_3-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ sind von „links nach rechts“: +131, -10, +4,8 und von „rechts nach links“ betrachtet: +247, +50, +36. Als Ursache dieser Anomalie wurde der Einfluß der π -Elektronen der $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ -Gruppe angesehen, da in der einfachen Theorie sonst nur σ -Bindungen berücksichtigt werden. – Das Kernresonanzspektrum des Protons am $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ wird in Dimethylsulfoxid lagemäßig geändert.

Über zwischenmolekulare Kräfte und temperaturabhängige Wirkungsquerschnitte aus Wärmeleitfähigkeitsmessungen in Bereichen von 0 bis 1100 °C berichteten *B. Schramm* und *K. Schäfer* (Heidelberg). Sie bestimmten die Sutherlandkonstante C_{12} in Gasmischungen für Wärmeleitfähigkeitsmessungen aus der graphischen Darstellung im σT^2-T -Diagramm aus dem Achsenabschnitt, wobei σT den Wirkungsquerschnitt bei der Temperatur T bedeutet. Der Wert von C_{12} aus den geometrischem Mittel $C_{12} = \sqrt{C_{11}C_{22}}$ stimmt mit dem experimentellen Wert überein. In Mischungen, bei denen nur ein Partner ein Dipolmoment besitzt, treten Abweichungen hiervon auf. Daraus wird auf den Dipolanteil der Sutherlandkonstanten der reinen Gase geschlossen.

H. Luther und *R. Germershausen* (Clausthal) untersuchten die Beeinflussung der spektralen Durchlässigkeit infrarotaktiver Gase durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen. Es wurde ein starker Fremdgaseffekt am Infrarotspektrum des Äthylens festgestellt. Mit Hilfe der Vorfiltermethode nach *Luck* wurde geschlossen, daß es sich hierbei nicht nur um Änderungen der Linienbreiten, sondern um Änderungen der

Besetzungshäufigkeit der einzelnen Niveaus handelt. Die ermittelten Stoßwirkungsquerschnitte stimmen mit bereits bekannten Werten überein.

W. Luck (Ludwigshafen) berichtete über die „Stereochemie“ der Wasserstoffbrückenbindung. Er versuchte, den Verlauf des Potentialminimums für H-Brücken beim Drehen der Partner X-H, Y aus der optimalen geradlinigen Lage X-H...Y zu bestimmen. Die bisherigen Ergebnisse an Oximen und am Pyrazol stehen im Einklang mit einer Abschätzung dieser Winkelfunktion [1] am H_2O . Mit modifizierten Stuartkalotten kann die Bedeutung der sterischen Beziehungen für die bevorzugte Assoziation zu Dimeren bei *cis*-Lactamen, zu Dimeren und Trimeren bei Oximen, zu Trimeren bei Pyrazol und zu Ketten bei *trans*-Lactamen und bei Imidazol gezeigt werden. Bei Polyäthylenoxyd-Derivaten wurde ein energetisch bevorzugtes Zweierhydrat gefunden. Die „sterische“ Betrachtung kann das Viscositätsmaximum dieses Hydrats verständlich machen.

Die Gleichgewichtskonstanten und Wärmefaktoren der Assoziation einiger N-H-Verbindungen in CCl_4 wurden mitgeteilt, z. B. wurden bei Dimethylanilin nur eine sehr schwache Assoziation und eine sehr kleine Assoziationswärme ($\approx 0,5$ kcal/Mol) gefunden, so daß in diesem Falle kaum noch von einer spezifischen H-Brücke gesprochen werden kann. Die H-Brückenbindung als echte Nebenvalenzbindung bildet auch für die Theorie eine Brücke zur Valenzbindung; Feinheiten der H-Brücke können besondere Effekte hervorrufen, was vielleicht zum Verständnis einiger biochemischer Vorgänge führen kann.

Chemisorption — Grenzflächenreibung — Kernchemie

Beim Studium der Chemisorption und damit der Primärprozesse von katalytischen Reaktionen stehen zur Zeit Untersuchungen an aufgedampften Filmen und Untersuchungen im Feldelektronen- oder Feldionenmikroskop im Vordergrund. Beide Methoden liefern zum Teil sehr konkrete Aussagen über die Beeinflussung der adsorbierten Moleküle am Katalysator, obwohl grundlegende theoretische Fragen noch ungeklärt sind.

R. Suhrmann, *J. M. Heras*, *L. Heras* und *G. Wedler* (Hannover) studierten die Wechselwirkung zwischen aufgedampften Nickelfilmen und adsorbierten Wassermolekülen durch Messungen des Elektronenaustrittspotentials und des elektrischen Widerstandes. Sie fanden, daß bei 77 °K oder 90 °K das Austrittspotential der Filme durch die adsorbierten Wassermoleküle stark erniedrigt wird, woraus geschlossen werden kann, daß die Wassermoleküle an der Oberfläche so gebunden werden, daß der positive Pol der molekularen Dipole vom Metall fortweist. Der elektrische Widerstand wird gleichzeitig erhöht. Bei 195 °K überlagert sich der Adsorption eine Zerfallsreaktion, die bei 273 °K so ausgeprägt ist, daß das Austrittspotential unterhalb der monomolekularen Belegung nicht mehr durch unzersetzt adsorbiertes Wasser erniedrigt wird. Die Gegenwart der Zersetzungspartikel zeigt sich auch daran, daß der Film im Gegensatz zum unbelegten Zustand nun zwei Austrittspotentiale aufweist und daß bei einer folgenden Adsorption ohne Zersetzung (entweder nach Überschreiten der monomolekularen Belegung oder bei 77 °K) der elektrische Widerstand nicht erhöht, sondern erniedrigt wird, wobei gleichzeitig das Austrittspotential abnimmt.

Die Änderung des Austrittspotentials ermöglichte unmittelbare Aussagen über die Polarisierung der adsorbierten Moleküle, während die Änderung des elektrischen Widerstandes dank ihrer linearen Abhängigkeit von der Anzahl der adsorbierten Moleküle (sofern man sich auf geringe Belegungen beschränkt) als Indikator für das zeitliche Geschehen auf dem Film herangezogen werden konnte. Dabei wurden zunächst keine Einzelheiten über die Ursache der Widerstandsänderungen ausgesagt.

[1] *W. G. Schneider*, *J. chem. Physics* 23, 26 (1955).

Eine Deutung der Widerstandsänderungen setzt die Kenntnis des Leitungsmechanismus in den aufgedampften Filmen voraus. Bildet der Film eine Inselstruktur, so spielt der Tunneleffekt für die Leitfähigkeit eine wesentliche Rolle, und die Änderung des Austrittspotentials bei der Chemisorption führt dann automatisch zu einer entsprechenden Widerstandsänderung. Sind die Schichten zusammenhängend, entspricht das Leitungsverhalten also weitgehend dem des kompakten Metalls, so können Widerstandsänderungen hervorgerufen werden durch eine Änderung der Zahl der Leitungselektronen, eine Änderung der mittleren freien Weglänge der Elektronen oder durch eine Abnahme der effektiven Schichtdicke durch Verbindungsbildung.

G. Wedler und M. Fouad (Hannover) untersuchten am System Ni/CO die Schichtdickenabhängigkeit des Widerstandes der reinen und belegten Filme. Die Schichtdickenabhängigkeit des Widerstandes der reinen Filme im Bereich von 35 bis 430 Å lässt sich quantitativ durch die Theorie der Weglängeneffekte wiedergeben, in deren Gültigkeitsbereich kein Tunnel-Effekt vorliegen kann. Aus der Schichtdicken- und Temperaturabhängigkeit der Widerstandsänderungen konnten die Autoren eine Änderung der Zahl der Leitungselektronen als Ursache der Widerstandsänderungen ausschließen. Eine Abnahme der effektiven Schichtdicke durch Verbindungsbildung dagegen steht im Einklang mit den Resultaten, wobei allerdings besonders bei höherer Belegung auch eine Änderung der mittleren freien Weglänge der Elektronen berücksichtigt werden muß.

N. Hansen (Aachen) beantwortete die Frage nach dem Einfluß des Tunneleffektes bei Zirkonium-Filmen, indem er den Einfluß der Xenon-Adsorption auf den Widerstand untersuchte. Während das Austrittspotential unabhängig von der Schichtdicke durch adsorbiertes Xenon erniedrigt wird, sinkt der Widerstand nur bei extrem dünnen Filmen und bleibt bei etwas dickeren Filmen unbeeinflußt. Bei den üblicherweise verwendeten Zirkonium-Filmen spielt der Tunneleffekt also keine Rolle. Als Ursache für die Widerstandserhöhung bei der Adsorption von CO an aufgedampften Filmen von Zr, Cu, Fe und Ni muß eine Abnahme der effektiven Schichtdicke durch die Betätigung chemischer Bindungen angenommen werden, da die Hallspannung unabhängig vom Vorzeichen des Hall-Koeffizienten (bei Zr und Fe positiv, bei Cu und Ni negativ) bei der Chemisorption zunimmt. Eine Änderung der Zahl der Leitungselektronen infolge eines Elektronenüberganges vom Metall zum Adsorbat ist daher mit Sicherheit ausgeschlossen. Die Weglängeneffekte sollten bei den verwendeten größeren Schichtdicken keine wesentliche Rolle spielen.

Im Feldionenmikroskop werden auf Grund des sehr hohen Feldes die Moleküle, die sich in unmittelbarer Nachbarschaft der Oberfläche der Metallspitze befinden, selbst bei sehr tiefen Temperaturen ionisiert. Sorgt man dafür, daß die gebildeten Ionen direkt in ein Massenspektrometer gelangen, so kann es gelingen, ein reagierendes System, das an der Oberfläche chemische Bindungen eingeht, zu analysieren, bevor es sich in die Produkte der katalytischen Reaktion umformt. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß das hohe Feld selbst das System beeinflußt.

J. Block (Brüssel) untersuchte die Feldkondensation und die chemische Feldkorrosion am Beispiel der Ameisensäure, die bei Raumtemperatur an Pt, Au, Ni, Mo und W feldionisiert wurde. Da Ameisensäure ein hohes Dipolmoment besitzt, ist die Feldkondensation so ausgeprägt, daß das Kondensat (das bei den erforderlichen Feldstärken auftritt, selbst wenn der Dampfdruck im feldfreien Raum nur 10^{-5} Torr beträgt) bei nicht zu hohen Feldern nicht völlig durch Ionisation abgebaut werden kann. Deshalb findet man z. B. bei Verwen-

dung einer Goldspitze im Massenspektrum Ionen, die aus einer Flüssigkeit stammen: $\text{HCOOH}\cdot\text{H}^+$, $\text{HCOOH}\cdot\text{H}_3\text{O}^+$ und $(\text{HCOOH})_2\text{H}^+$. Bei höheren Feldern wird schneller ionisiert als kondensiert, und man findet nur noch das Mutterion HCOOH^+ . Neben der Feldkondensation tritt häufig noch eine Feldkorrosion auf, z. B. wenn Ameisensäure an W, Mo oder auch Ni feldionisiert wird. Diese Metalle reagieren im Feld mit der HCOOH . Die Intensität der Signale im Massenspektrum verringert sich laufend, da die Spalte chemisch geätzt wird, der Spitzendurchmesser dadurch zunimmt und das elektrische Feld abnimmt.

Diese Beispiele zeigen, daß der Oberflächenprozeß durch die Kopplung von Feldionenmikroskop und Massenspektrometer zwar sehr genau analysiert werden kann, daß er aber nicht mehr mit der feldfreien katalytischen Reaktion übereinstimmen muß.

Probleme der Grenzflächenreibung behandelten *A. Knappwost* und *H. Schulz* (Hamburg). Sie untersuchten die Temperaturfunktion der Reibungszahl harter Festkörper gegen Eis. Die Reibungszahl μ des Coulombschen Reibungsgesetzes ergibt sich zu $\mu = C \cdot \tau_{\max}/H$, wobei C ein berechenbarer oder experimentell bestimmbarer Faktor ist, τ_{\max} die Schubfestigkeit und H die Eindruckhärte des weicheren Reibungspartners. Der Reibungskoeffizient erwies sich über einen größeren Temperaturbereich als nahezu konstant. Beim Unterschreiten einer bestimmten Temperatur nahm er dann plötzlich zu. Im Gebiet der konstanten Reibungszahl tritt unter dem Druck eine Verflüssigung des Eises ein, so daß unter der wahren Auflagefläche eine Kombination zwischen Flüssigkeits- und Festkörperreibung vorliegt. Die aus der Schmelzdruckkurve des Wassers und dem Auflagedruck berechnete Temperatur, bei der das Eis stumpf werden sollte wegen Ausbleibens der Regelation, steht in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

A. Knappwost und *F. Thieme* (Hamburg) studierten Probleme bei der Feststoffschmierung mittels Schichtgitterkristallen. MoS_2 -Suspensionen sind in Paraffinöl im Grenzreibungsbereich bedeutend wirksamer als Graphitsuspensionen, obwohl die Reibungszahlen von MoS_2 und Graphit gegen Stahl sich nicht wesentlich unterscheiden. Bei Belastungen, bei denen unter Ölschmierung schon eine Großflächenverschweißung eintritt, zeigt sich bei Schmierung mit Graphitsuspensionen lediglich eine lokale Verschweißung, während bei Anwendung von MoS_2 -Suspensionen die Oberfläche blank bleibt. Vermutlich setzt sich MoS_2 mit dem Eisen um, wobei sich FeS bildet, das die zum Verschweißen notwendige Selbstdiffusion des Eisens verhindert.

Die Ionenspezies des Protactiniums in salzsaurer Lösung ermittelten *H. L. Scherff* und *G. Hermann* (Mainz) aus Extraktionsdaten. Durch radiometrische Messung wurde der Verteilungskoeffizient, d. h. das Verhältnis der Konzentrationen des Pa in der wäßrigen salzsauren Lösung und in Diisobutylcarbinol als Gegenphase untersucht, bei Variation der Pa-Konzentration und der Salzsäurekonzentration. Die chemische Analyse der organischen Pa-Lösungen ergab, daß aus saurer Lösung ($> 6 \text{ n HCl}$) HPaCl_6 extrahiert wurde, aus weniger sauren Lösungen sauerstoffhaltige Komplexsäuren wie HPaOCl_4 . In der wäßrigen Phase liegen, wie die Auswertung der Verteilungsfunktionen nach *Poskanzer* ergibt, bei hohen Salzsäurekonzentrationen ($> 6 \text{ n HCl}$) vorwiegend anionische Chlorokomplexe wie PaOHCl_6^{2-} oder PaCl_6^{1-} vor, bei mittleren Konzentrationen (3 bis 5 n HCl) kationische Spezies wie $\text{Pa}(\text{OH})_3^{2+}$. Diese kationischen Spezies dürfen die Ursache für die bekannte Instabilität wäßriger mineralischer Pa-Lösungen sein: Durch irreversible Wasserabspaltung bilden sich hochpolymere Kettenmoleküle mit Sauerstoffbrücken zwischen den Pa-Atomen.

[VB 726]