

zustellen.⁴¹⁾ Verwendet wurden MoCl_5 , MoBr_3 und $[\text{MoBr}_3, 3\text{Py}]$. Von diesen lieferte die Komplexverbindung schon mit Grignard-Reagens Produkte, die organische Molybdän-derivate enthielten, während die anderen erst mit Lithiumphenyl sich brauchbar umsetzten. Bemerkenswerterweise traten Disproportionierungsreaktionen nur mit dem Tribromtripyridinmolybdän ein, während sich bei den einfachen Molybdänhaloiden ausschließlich Substitution vollzog. Einen Überblick über einige der bisher gefundenen Phenylmolybdänverbindungen gibt Tab. 7.

Tabelle 7. Phenylmolybdänverbindungen.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{OH}, \text{Br})$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{MoO}_2\text{OH}$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}_7$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}_4$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}_4$	

⁴¹⁾ Mit M. Melms-Bode, noch unveröffentlicht.

Die Bildung dieser Substanzen erfolgt offensichtlich nicht so leicht wie beim Chrom; auch scheint ihre Beständigkeit geringer zu sein. Ebenso fällt es auf, daß oft mehrkernige Gebilde entstehen, die nur 1 Organogruppe auf mehrere Mo-Atome enthalten. Demgemäß war die Aufarbeitung und die Trennung der bisher nur amorph erhältlichen Verbindungen mit besonderen Schwierigkeiten verbunden. Nach allem hängen diese Eigentümlichkeiten mit der größeren Sauerstoff- bzw. Halogenaffinität des Molybdäns im Vergleich zum Chrom zusammen.

Es ist aber jedenfalls gelungen, erstmalig solche Molybdänorganoderivate zu fassen und damit zu zeigen, daß der neue Weg grundsätzlich auch in anderen bisher hoffnungslos erscheinenden Fällen mit Erfolg beschritten werden kann. [A. 42.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Bunsen-Gesellschaft. 43. Hauptversammlung in Breslau vom 1.—4. Juni 1938.

Hauptthema: „Physikalische Chemie der Grenzflächenvorgänge.“

P. A. Thießen, Berlin: „Grenzflächenvorgänge.“

Vortr. gab eine einleitende Übersicht über die wichtigsten Grenzflächenvorgänge und ihre Bedeutung für Wissenschaft und Technik. Grenzflächen sind diejenigen Bereiche, die alle stofflichen und energetischen Beziehungen zw. zwischen Materie in verschiedenen aneinandergrenzenden Phasen vermitteln und somit das interessanteste Gebiet für alle Reaktionen, bei denen zwei oder mehr Phasen eine Rolle spielen. Daher hat man den Grenzflächen vielseitige Untersuchungen gewidmet. Man hat ihre stoffliche Natur untersucht, die topologische Beschaffenheit, die Energieverhältnisse, ihre Fähigkeit, fremde Moleküle zu adsorbieren, und vor allem die katalytische Beeinflussung von Reaktionen durch Grenzflächen. Zu vielen Methoden der Grenzflächenuntersuchung wurde in neuerer Zeit die Beobachtung der Elektronenbeugung hinzugezogen, von der man noch manche Aufschlüsse erwarten darf. Das große Gebiet wurde an Hand konkreter, aus dem wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Leben gegriffener Beispiele umrissen, während für die speziellen Fragen auf die folgenden Vorträge hingewiesen wurde.

R. Brill, Ludwigshafen: „Molekulare Schichten.“

Monomolekulare Schichten werden noch heute nach einem Verfahren hergestellt, das von Agnes Pockels (1881) entdeckt und ausgearbeitet wurde. Man stellt zunächst völlig saubere Wasserflächen her, indem man mit einem Barrierestreifen, z. B. aus Papier (auch aus paraffiniertem oder mit Ferristearat überzogenem Glas) die Oberfläche solange ablegt, bis nach dem Verschieben der Barriere über die ganze Oberfläche kein Druckunterschied vor und hinter dem Streifen mehr wahrzunehmen ist. Dann löst man die Substanz (z. B. Fettsäure), von der man dünne Schichten erzeugen will, in einem leicht flüchtigen Lösungsmittel und bringt einige Tropfen auf die Wasseroberfläche. Das Lösungsmittel verdampft, und die Substanz verteilt sich gleichmäßig über die Oberfläche. Sie übt gegenüber der unbelegten Oberfläche einen Druck („Spreizungsdruck“) aus. Langmuir konstruierte eine Vorrichtung zur Messung dieses Druckes, indem er einen zwischen der bedeckten und unbedeckten Oberfläche eingeschalteten Barrierestreifen mit einer empfindlichen Waage verband. Trägt man den Spreizungsdruck F einer niederen Fettsäure (Adam) gegen den auf ein Molekül entfallenden Flächenanteil A auf, so zeigt diese Kurve einen der p-v-Kurve von Gasen analogen Verlauf. Schon bei sehr dünn besetzter Oberfläche ($4500 \text{ \AA}^2/\text{Molekül}$) ist ein kleiner Druck ($0,07 \text{ dyn/cm}$) vorhanden. Drückt man die Moleküle auf engen Raum zusammen, so steigt der Druck bis auf einen bestimmten Wert (etwa $0,3 \text{ dyn/cm}$), von dem an eine weitere Verkleinerung der Oberfläche keine Druckabnahme mehr bedingt. Erst bei sehr kleiner Oberfläche (etwa $20 \text{ \AA}^2/\text{Molekül}$), beginnt dann der Druck wieder stark zu steigen.

Der Flächenbedarf pro Molekül bei dem letzten Knickpunkt der F-A-Kurven stimmt mit den röntgenographisch bestimmten Dimensionen der Moleküle überein. Wir haben also hier die Moleküle auf der Oberfläche als im kondensierten Zustand befindlich anzusehen, der starke Druckanstieg bei weiterer Flächenverkleinerung entspricht der geringen Kompressibilität der Flüssigkeiten. Der horizontale Teil der F-A-Kurven zeigt den Kondensationsvorgang an, während im Intervall des ersten Druckanstiegs (z. B. bei Tridecylsäure $A > 600 \text{ \AA}^2$) der Oberflächenfilm als zweidimensionales Gas betrachtet werden kann und hierbei einer zweidimensionalen Gasgleichung von der van der Waalsschen Form gehorcht. Bei Filmen, die auf etwas angesäuertem Wasser erzeugt werden, kann man u. U. bei Fettsäuren zwischen der gasförmigen und der kondensierten Phase noch eine Zwischenphase erhalten, die sich durch die Annahme erklären läßt, daß sich in diesem Zustand die Carboxylgruppen noch wie ein zweidimensionales Gas verhalten, während die Kohlenwasserstoffreste schon kondensiert sind.

Die kondensierte Phase der monomolekularen Filme kann sowohl flüssig als auch fest sein. Man kann diesen Unterschied dadurch direkt sichtbar machen, daß man einen leichten Testkörper (Papierstückchen) auf die Oberfläche legt. Ist der Film flüssig, so wird durch einen Luftstrom eine Bewegung des Testkörpers hervorgerufen; ist er fest, so erfolgt keine Bewegung. Schon sehr kleine Zusätze von Ionen können verfestigend auf den Film wirken. Die extreme Wirkung kleiner Ionenmengen auf die Viskosität der Filme kann messend verfolgt werden. Verfestigte Filme können als Krusten abgeschöpft oder durch Eintauchen von sauberen Glasplatten auf diese übertragen werden (Aufbaufilme.) Je nachdem, ob man die Glasplatte in das Wasser hineindrückt oder aus dem Wasser heraushebt, erhält man monomolekulare Schichten, bei denen die hydrophile bzw. hydrophobe Seite nach außen weist. Durch Beachtung der Änderung der Interferenzfarben läßt sich die Schichtdicke dieser einmolekularen Schichten sehr genau bestimmen und ihre Veränderung bei verschiedener Behandlungsweise beobachten, woraus man Aufschlüsse über die Dimensionen von Molekülen, über Durchlässigkeit von Eiweißmembranen und andere besonders auch den Biologen interessierende Fragen erhalten kann.

P. Harteck, Hamburg: „Adsorption.“

Bei der Adsorption an Festkörpern kann man zunächst zwei Extremfälle unterscheiden. Fall 1: Alle Gitterpunkte der Oberfläche adsorbieren gleich stark. Fall 2: Die Oberflächen bestehen aus Stellen mit sehr verschiedener Adsorptionskraft. Die in Wirklichkeit vorkommenden Oberflächen sind nie ideal glatt und die der guten Adsorbenzien kommen meist dem zweiten Typus nahe. Die Adsorptionswärmen an den verschiedenen Stellen können dabei alle Werte von über 100 bis herab zu einigen kcal/Mol durchlaufen.

Für den Adsorptionsvorgang selbst unterscheidet man wieder zwei Arten: 1. Adsorption, die hervorgerufen wird durch *van der Waals*sche und polare Kräfte. Sie ist am größten bei tiefen Temperaturen. In der Nähe des Sättigungsdruckes des adsorbierten Stoffes führt sie zur Capillarkondensation. 2. „Aktivierte“ Adsorption, die als Zwischenstufe zu einer chemischen Reaktion aufzufassen ist (*H. S. Taylor*). Sie besitzt eine Aktivierungswärme, wächst also mit steigender Temperatur. Je nachdem, ob das Adsorbat bei erhöhter Temperatur wieder desorbiert werden kann oder nicht, nennt man die Adsorption reversibel oder irreversibel. Für den zeitlichen Verlauf der Adsorption können (außer den Aktivierungswärmen bei aktivierter Adsorption) noch Diffusion in Poren oder auf der Oberfläche (*Vollmer, Langmuir*), sowie auch die Geschwindigkeit der Ableitung der Adsorptionswärme maßgebend sein.

Ein lehrreiches Beispiel ist die Adsorption von Sauerstoff an Adsorptionskohle. Bei tiefer Temperatur: *van der Waals*-sche Adsorption, reversibles Gleichgewicht; bei Zimmertemperatur: aktivierte Adsorption. Das Wiederauspumpen des adsorbierten Sauerstoffs ist nicht mehr möglich, er wird erst bei 300° in Form von CO₂ desorbiert. Bei noch höheren Temperaturen findet ebenfalls aktivierte Adsorption statt, doch läßt sich nun der Sauerstoff erst bei sehr hohen Temperaturen in Form von CO (und geringer werdenden Mengen CO₂) wieder von der Kohle trennen. Der letzte Fall zeigt, daß mit steigender Temperatur neue Adsorptionsformen ausgebildet werden können. Man findet daher auch experimentell (*Garner*) bei 0° und bei 450° wesentliche Unterschiede in den Adsorptionswärmen (50 bzw. 200 kcal/Mol). Der aktiviert adsorbierte Sauerstoff verliert seinen Paramagnetismus, wodurch weiter bewiesen ist, daß er nicht mehr als O₂-Molekül vorliegt.

Das Verhalten der katalytischen o-p-Wasserstoffumwandlung an sauerstoffbeladener Kohle steht mit diesen Vorstellungen in vollem Einklang: der bei tiefen Temperaturen adsorbierte Sauerstoff beschleunigt (durch sein magnetisches Moment) die Umwandlung, während der bei Zimmertemperatur adsorbierte sie hemmt. Letzterer ist nicht mehr paramagnetisch und blockiert außerdem freie Valenzen des Kohlenstoffs. Auch die o-p-Umwandlung an sauerstofffreier Kohle zeigt ein Minimum bei Zimmertemperatur, das sich ebenfalls durch den Übergang von *van der Waals*scher Adsorption zu aktivierter Adsorption erklären läßt. Ein weiteres Beispiel für verschiedene Arten von Adsorption ist CO an ZnO bzw. (ZnO + Cr₂O₃). Besondere Anwendung in der Praxis finden die Adsorptionsvorgänge bei der Trennung von Gasgemischen. Hierbei arbeitet man günstig in Gebieten, bei denen die adsorptionsfähige Oberfläche noch nicht dicht belegt ist, da man dann jede Beeinflussung der adsorbierten Moleküle untereinander vermeidet. Die Methode empfiehlt sich besonders für Stoffe, deren Siedepunkte nahe beieinander liegen, die aber verschieden stark adsorbiert werden. So kann man z. B. leicht Äthan von Kohlensäure oder sogar von Chlorwasserstoff trennen. Wichtig sind die Adsorptionserscheinungen auch für die Isotopenforschung, erstens für die Isotopentrennung und zweitens für die Untersuchung kinetischer Probleme an Oberflächen mit Hilfe getrennter Isotope. Die Adsorptionsmethode ist erfolgreich angewendet worden zur Trennung von H₂-, HD- und D₂-Gemischen (*Taylor u. Blackney*, sowie *Peters u. Lohmann*). Eigene Versuche des Vortr. zur Trennung der Chlorisotope durch Adsorption von HCl konnten bisher noch nicht zu einer meßbaren Anreicherung führen. Bei der Adsorption von H₂ bzw. D₂ an Cu finden *Beebe u. Low*, daß bei -78° die Adsorptionsgeschwindigkeit des leichten Wasserstoffs größer ist als die des schweren, doch erreichen beide Isotope schließlich dasselbe Gleichgewicht. Bei 0° wird im Gleichgewicht überwiegend leichter, bei Temperaturen über 90° überwiegend schwerer Wasserstoff adsorbiert. Die Untersuchung von Austauschreaktionen von H- und D-Atomen im Zustand der aktivierten Adsorption wird in Vorschlag gebracht.

K. Neumann, Berlin: „*Bewegungsvorgänge in Grenzflächen.*“

Das Adsorptionsgleichgewicht in einheitlichen Adsorptionsschichten wird durch Bewegungsvorgänge in der Grenzfläche

eingestellt und aufrechterhalten. Der Mechanismus dieser Bewegung ist verschieden, je nach dem Aggregatzustand der angrenzenden Volumphase und der Natur der Adsorptionsschicht. Die bei der Ausbreitung flüssiger Oberflächenfilme auf flüssigen Unterlagen (Öl auf Wasser) auftretenden Geschwindigkeiten bis zu etwa 1 m/s zeigen, daß es sich hier nicht um eine ungeordnete Molekularbewegung des Films handeln kann, sondern daß die Ausbreitung durch den Eintritt der Flüssigkeitsmoleküle der Volumphase in die Oberflächenschicht bewirkt wird. Diese Annahme wird besonders durch neuere Versuche (*Joly*) gestützt, in denen es gelang, die Strömung an Oberflächenfilmen durch Kanäle (gebildet durch in die Oberfläche eingebrachte Glimmerplättchen) messend zu verfolgen. Es ergab sich bei flüssigen Filmen und genügend weiten Kanälen Unabhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit von der chemischen Natur des Filmes. Auch der Auflösungsprozess von Campher in Wasser paßt in dasselbe Bild: Ein zur Hälfte in Wasser getauchtes Campherstäbchen wird an der Berührungsstelle mit der Oberfläche glatt durchgeschnitten. Auf festen Unterlagen kann man die Erscheinung der wahren Oberflächendiffusion studieren. Diese ist für das Verständnis des Wachstums an Kristallen von großer Wichtigkeit. Der Einbau in das Kristallgitter kann nur an bestimmten für das Wachstum besonders günstigen Stellen erfolgen. Es läßt sich abschätzen, daß ein Molekül etwa 10⁴mal häufiger an eine Stelle trifft, an der es nicht in das Gitter eingebaut werden kann als an eine Wachstumsstelle. Glücklicherweise kann es aber vor der Wiederverdampfung in der Oberfläche etwa 10⁴ Platzwechsel ausführen. Damit wird der Kondensationskoeffizient in die Höhe von 1 gebracht, wie es dem experimentellen Befund entspricht. Die Oberflächendiffusion einer auf Wolfram aufgetragenen Cäsiumschicht wurde von *Langmuir* und *Taylor* in sehr eleganter Weise gemessen. Ein Wolframdraht wurde über ein Stück seiner Länge mit einem Cs-Atomfilm bekannter Dichte bedeckt. Die Ausbreitung der Schicht wurde an verschiedenen Stellen des Drahtes zeitlich verfolgt. Hierzu wurde die Eigenschaft der Cs-Atome benutzt, bei hohen Temperaturen als Ionen zu verdampfen. Bringt man längs des Drahtes mehrere Auffangelektroden an, so sind die bei plötzlicher Temperatursteigerung des Drahtes auftretenden Ionenströme ein direktes Maß für die jeweilige Belegungsdichte an verschiedenen Stellen des Glühfadens. Die genannten Autoren fanden eine Platzwechselenergie von 14100 cal, während die Verdampfungswärme in der Adsorptionsschicht 65000 cal betrug. Daß das Verhältnis der beiden Werte etwa 1/5 sein muß, läßt sich auch modellmäßig abschätzen.

Bei Ionengittern müßte man zunächst annehmen, daß keine Wanderung adsorbierter Ionen an der Oberfläche stattfinden kann, da die Aktivierungswärme der Diffusion ebenso groß sein müßte wie die Verdampfungswärme. Bedenkt man aber, daß in der Adsorptionsschicht praktisch nur NaCl-Moleküle vorhanden sind, und daß diese in der Weise diffundieren können, daß das Molekül einen Purzelbaum auf der Oberfläche schlägt, so ist eine Diffusion doch möglich, da die hierbei aufzubringende Aktivierungsenergie nur ungefähr gleich der Loslösungsarbeit eines Ions, also gleich der halben Verdampfungswärme des Moleküls ist. Die so durchgeführte Prüfung ergibt etwa 1000 Platzwechsel vor der Wiederverdampfung. Eigene Versuche des Vortr. über Oberflächendiffusionen werden beschrieben. Zum Schluß wird auf die Wichtigkeit der Grenzflächenwanderung in Natur und Technik hingewiesen. Infolge der geringen Dicke der Schichten können hierbei enorme Drucke überwunden werden, die in der Literatur unter dem Namen „Kristallisationsdrucke“ bekannt sind.

R. Suhrmann, Breslau: „*Elektronenübergänge an äußeren Grenzflächen.*“

Die Energie, die den Elektronen eines metallischen Leiters zugeführt werden muß, damit sie das Austrittspotential überwinden und so die Oberflächen verlassen können, kann entweder zugeführt werden durch Wärme (Glühelktronenemission) oder durch Lichtquanten (lichtelektrische Emission) oder durch das Bombardieren der Oberfläche mit Elektronen oder Ionen hoher Energie (Sekundärelektronen). Es gibt aber auch „kalte“ Elektronenemission (Feldemission), bei der man nicht höhere Energiebeträge zuzuführt, sondern das Austritts-

potential durch Anwendung eines hohen elektrischen Feldes genügend herabsetzt.

Bei reinen Metalloberflächen ist die Elektronenaustrittsarbeit von der Stellung im Periodischen System, vom Atombau und von der Orientierung der Kristallflächen abhängig. Es besteht ein gewisser Parallelismus zwischen dem Austrittspotential und dem elektrochemischen Normalpotential, doch ist eine klare Gesetzmäßigkeit zwischen beiden nicht zu erkennen.

Durch adsorbierte Fremdatome kann das Elektronenemissionsvermögen eine wesentliche Änderung erfahren. An Wolfram adsorbierte Cäsiumatome vermögen bei 300° eine Erhöhung der Emission hervorzurufen, wie sie bei reinem W erst durch Erhitzen auf 1500° erreicht werden kann. Es wird angenommen, daß die Herabminderung der Austrittsarbeit dadurch zustande kommt, daß die Cäsiumatome infolge der Elektronenaffinität des Trägermetalls polarisiert werden und so eine elektrische Doppelschicht mit der positiven Belegung nach außen bilden. Man kann zeigen, daß adsorbierte Atome, die selbst eine große Elektronenaffinität besitzen (z. B. O-Atome), bei denen also der negative Pol nach außen gerichtet sein muß, die Austrittsarbeit beträchtlich erhöhen (z. B. von 5,4 auf 8,5 V bei Pt). Die optimale Schichtdicke für die Beeinflussung der Austrittsarbeit durch Alkaliatome liegt bei etwas weniger als monoatomarer Bedeckung. Unterhalb dieses Optimums emittiert das Trägermetall, oberhalb die Alkalisicht (von 5 Atomschichten ab letztere ausschließlich).

Von großer technischer Bedeutung sind die Elektronenübergänge an sog. zusammengesetzten Oberflächen, d. h. an Oberflächen, bei denen die adsorbierten Alkali- oder Erdalkaliatome durch eine dünne Zwischenschicht (Oxidschicht) vom Trägermetall getrennt sind. Zusammengesetzte Oberflächen verwendet man bei den in technischen Photozellen üblichen Kathoden, bei *Wehnelt*-Kathoden und bei Prallanoden in Sekundärelektronenvervielfachern. Bei den Photokathoden besteht die Wirkung der Zwischenschicht in Aufnahme und Übertragung der Lichtenergie. Es besteht hier eine Analogie zum photographischen Sensibilisator sowie zur Phosphoreszenzerscheinung.

O. Hahn, Berlin: „*Untersuchung von Grenzflächenvorgängen nach radioaktiven Methoden*“¹⁾.

Radioaktive Atomarten können bereits in unwägbar Mengen nachgewiesen werden und sind daher als Indicatoren für Vorgänge an Grenzflächen sehr geeignet. Bisher hat man für solche Zwecke die natürlichen Radioelemente verwendet, die uns sowohl fest als auch gasförmig zur Verfügung stehen. Die Entdeckung der künstlichen Radioaktivität eröffnet die Aussicht auf Ausdehnung der radioaktiven Indicatormethoden über das ganze Periodische System. Bereits ältere Arbeiten zeigten, daß die Geschwindigkeit des Austausches fester Salze mit den Ionen ihrer Lösungen außerordentlich verschieden ist. Verfolgt man den Austausch von frisch gefälltem Bleisulfat in einer mit dem aktiven Bleisotop ThB indizierten Lösung, so findet man sehr raschen Austausch (schnelle Umkristallisierung), während das natürlich vorkommende Bleisulfat praktisch keine ThB-Ionen austauscht. Die Austauschbarkeit hängt also in allergrößtem Maße von der Vollkommenheit der Grenzfläche des festen Körpers ab.

Auch zum Studium der Adsorptionsvorgänge sind radioaktive Indicatoren sehr geeignet, da wegen der sehr geringen Mengen, die man benutzt, keine Sekundärreaktionen durch das Adsorptiv zu befürchten sind. Hierüber wurden zahlreiche Arbeiten im *Hahnschen* Institut ausgeführt. So läßt sich z. B. die Verkleinerung der Oberfläche bei einem alternden Jodsilbersol durch Verringerung der Adsorptionsfähigkeit für radioaktives Blei nachweisen (*Imre*). Daß verschiedene Kristallflächen verschiedene Adsorptionsfähigkeit für zugesetzte radioaktive Atomarten besitzen, wird an Hand von „*Radio-graphien*“ gezeigt. *Erbacher* hat elektrochemische Austauschvorgänge zwischen Metall und gelösten edlen Ionen mit Hilfe radioaktiver Indicatoren untersucht. Im allg. bekommt man hierbei durch Lokalelementwirkung Abscheidung in dicken Schichten, doch kann man durch chemische oder auch mechanische Vorbehandlung des Metalls den Vorgang so lenken, daß

eine monomolekulare Bedeckung entsteht. Es gelingt dann, aus der abgeschiedenen Menge die absolute Oberfläche von Metallen zu bestimmen (vgl. Vortrag *Erbacher*). Die Beispiele mit festen Radioelementen als Indicator werden abgeschlossen mit dem Nachweis verstärkt adsorbierender Schichten als Vorstufe zu Reaktionen im festen Zustand. *Starke* fand, daß Oxydgemische ($\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$), die bei hoher Temperatur unter Spinellbildung reagieren, schon bei Zimmertemperatur durch ein abnorm hohes Adsorptionsvermögen im Vergleich zu den Einzelkomponenten ausgezeichnet sind.

Die gasförmigen aktiven Atomarten (meist Thoron) finden Verwendung bei der von *Hahn* entdeckten und ausgebauten „*Emaniermethode*“, die sich hauptsächlich zur Ermittlung innerer Oberflächen eignet: Man baut kleine Mengen eines radioaktiven Elementes, das unter Bildung einer Emanation zerfällt, in die zu untersuchende Substanz ein und mißt die pro Zeiteinheit aus der Substanz entweichende Emanation. Neuere Untersuchungen (*Götte*) über das thermische Verhalten des Eisenhydroxydgels ergaben, daß nach der eigentlichen Wasserabgabe (bei 300–400°) noch Auflockerungserscheinungen (bei 600–700°) auftreten können, die von der Herstellung des Gels abhängen und die willkürlich erzeugt oder vermieden werden können. Ferner kann gezeigt werden, daß Verkleinerung der wirksamen Oberfläche nicht immer mit merklicher Rekristallisation verbunden sein muß, da die Herstellung röntgenamorpher Gele mit niedrigem und röntgenkristalliner Gele mit hohem Emaniervermögen gelungen ist. Auch bei der Untersuchung der thermischen Auflockerung und Rekristallisation kristallisierter Salze (vgl. Vortrag *Zimens*) läßt sich die Emaniermethode mit Erfolg anwenden und zu Schlüssen auf Oberflächenreichtum und katalytische Wirksamkeit heranziehen.

Th. Schoon, Berlin: „*Erkundung des Feinbaues von Grenzflächen*“.

Der Feinbau von Oberflächen ist von großem Interesse namentlich für die Fragen der Adsorptionskatalyse. Vortr. ist der Meinung, daß nur eine vollständige Kenntnis von Atomanordnung und Feldverlauf in den beteiligten Oberflächen es ermöglichen würde, auf dem Gebiet der Katalyse über das Aufspeichern von Erfahrungen hinaus zu Erkenntnissen zu gelangen. Ebenfalls wichtig sind die Fragen der Oberflächenbeschaffenheit für Anlaufvorgänge, Passivierungserscheinungen, Korrosion und Reaktion in festem Zustand. Ein modernes Hilfsmittel zur Erfassung der Lage der Oberflächenatome ist die Beobachtung der Elektronenbeugung. Elektronenstrahlen sind wegen ihrer geringen Eindringtiefe und ihrer starken Wechselwirkung mit den Atomen gerade für die Untersuchung oberster Schichten besonders geeignet. Thermische Betrachtungen über Atomanordnung und Feldverteilung auf einer Kristalloberfläche (*Lennard-Jones*) wurden skizziert. Aus theoretischen Erwägungen wäre für die Oberfläche eines homöopolaren Gitters eine Aufweitung, für die des heteropolaren Gitters eine Kontraktion der obersten Schichten zu erwarten, doch fehlt noch der eindeutige experimentelle Nachweis. *Harding* fand an Ionengittern zwar eine Verstärkung der Interferenzen 1. Ordnung, wie sie die Theorie bei Kontraktion fordern würde, doch könnte eine monomolekulare Adsorptionsschicht denselben Effekt hervorrufen. Bei der Abschätzung der Rauigkeit der Oberfläche konnte die Untersuchungsmethode durch Elektronenbeugung bereits gute Dienste leisten (*Thomson* u. *Pabsdorf*). Vortr. berichtet von eigenen Versuchen über die stoffliche Zusammensetzung der Oberflächenschicht. Zur Untersuchung der Frage, ob bei Stearinsäure an der Spaltebene die COOH - oder die CH_3 -Gruppe nach außen gekehrt ist, wurden Elektronenbeugungsbilder aufgenommen und mit denen von Cetylpalmitat, bei dem die oberste Atomschicht immer aus CH_3 -Gruppen bestehen muß, verglichen. Bei 40-kV-Elektronen erhielt man eine Verschiedenheit der Bilder, die jedoch bei Verwendung von Elektronen geringerer Geschwindigkeit (25 kV) verschwand. Damit ist erstens gezeigt, daß bei der Stearinsäure die CH_3 -Gruppen an der Spaltebene liegen, und zweitens, daß 40-kV-Elektronen eine höhere Eindringtiefe haben, als die Länge des Moleküls beträgt ($\sim 20 \text{ \AA}$). Präzisionsmessungen des Brechungsindex der Elektronen an hochaktiven Katalysatoren (MgO , Al_2O_3 u. a.) ergaben keinen Unterschied gegenüber katalytisch inaktivem Material (*Thießen* u. *Schoon*).

¹⁾ Vgl. *Erbacher* u. *Philipp*, diese Ztschr. 48, 409 [1935].

C. Wagner, Darmstadt: „**Stoffaustausch in Grenzflächen.**“

Es wird an ausgewählten Beispielen gezeigt, daß die Beobachtung des zeitlichen Verlaufs von Reaktionen, bei denen mehrere Phasen eine Rolle spielen, zu Aussagen über die geschwindigkeitsbestimmenden Vorgänge an den Grenzflächen führt.

Bei der Wasserstoffaufnahme von Palladium müssen drei Vorgänge hintereinander ablaufen: 1. Zuwanderung von H_2 in der Gasphase (durch Strömung oder Diffusion) und Stoß auf die Metalloberfläche unter Bildung eines adsorbierten Moleküls H_2 (ads.); 2. Aufspaltung des Moleküls H_2 (ads.) in adsorbierte Atome (eigentliche Grenzflächenreaktion); 3. Übertritt von H-Atomen aus der Grenzfläche in das Metallgitter und Diffusion in das Metallinnere. Bei aufgerauhten Oberflächen und dicken Schichten kann 3 der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang sein (Jost, Widmann). Bei glatten Oberflächen und dünnen Metallschichten konnten Jurish, Wagner u. a. zeigen, daß das Zeitgesetz exakt die nach 2 zu erwartende Form besitzt. Beim Durchgang von Wasserstoff durch Metall ist bei hohen Drucken 3 der langsamste Vorgang, während bei niedrigen Drucken 2 mit zeitbestimmend wird. Die Reaktion 2 spielt auch bei der „aktivierten Adsorption“ (Taylor) und bei der Umwandlung $H_2 + D_2 \rightarrow 2HD$ die ausschlaggebende Rolle.

Die Wirksamkeit von Metallen als Hydrierungskatalysatoren kann so gedeutet werden (O. Schmidt, H. S. Taylor), daß der Gesamtvorgang in folgenden Teilstufen verläuft: 1. Adsorption von H_2 und Dissoziation von H-Atomen an der Grenzfläche, 2. Anlagerung der Wasserstoffatome an der zu hydrierenden Substanz. Verwendet man Palladium als Wasserstoffacceptor, so ist bei der Reduktion von Chromsäure in wäßriger Lösung die Zudiffusion der H-Atome (Knorr), bei der Hydrierung von Äthylen (Dobitschin u. Frost, sowie Fischer u. Knorr) die Phasengrenzreaktion zeitbestimmend.

Analog findet man für die Stickstoffabgabe aus Eisen als maßgebenden Vorgang: N (gelöst in α -Fe) + H_2 (ads.) \rightarrow NH_3 (ads.) (Engelhardt und Wagner), der wahrscheinlich über verschiedene Zwischenstufen verläuft, von denen die langsamste die Reaktion NH (ads.) + H (ads.) \rightarrow NH_2 (ads.) ist. Bei der Entkohlung von Eisen (Doehlemann) bestimmt die Entstehung von adsorbiertem Sauerstoff aus Kohlendioxyd die Geschwindigkeit des Vorgangs. In komplizierter gelagerten Fällen sind die Beobachtungen dadurch zu erklären, daß eine Diffusion in der Oberfläche stattfinden muß von katalytisch weniger aktiven Stellen zu den Stellen hoher katalytischer Wirksamkeit.

Die Auflösung fester Stoffe in Flüssigkeiten wird meist durch die Diffusionsgeschwindigkeit in einer adhärenenden Flüssigkeitsschicht bestimmt, jedoch kann bei besonders schwer löslichen Oxiden auch die Phasengrenzreaktion (Aufsprengung einer Sauerstoffbrücke unter Wasseraufnahme) maßgebend werden. Die Einzelreaktion zeigt Analogien zur Esterverseifung (Drucker, Trand).

Als besonderes Beispiel für die Auflösung von Metallen in Säure wird die Auflösung von Zinkamalgam gebracht, bei welcher Wagner und Trand nachweisen konnten, daß die Wasserstoffentwicklung lediglich durch das Elektrodenpotential bestimmt ist, daß also die Auflösung ausschließlich über elektrochemische Teilvorgänge verläuft.

K. Fischbeck, Heidelberg: „**Über den Oberflächenabbau fester Stoffe.**“¹⁾

Schon äußerlich bestehen oft große Ähnlichkeiten zwischen ganz verschiedenen Reaktionen, bei denen Oberflächen abgebaut werden, z. B. in den Formen, die gleich große Zylinder von brennendem Koks und von einem reagierenden Salz im Verlauf der Reaktion annehmen. Dagegen sind die Geschwindigkeiten bei derartigen heterogenen Reaktionen begrifflich schwerer darzustellen als bei homogenen Reaktionen. Der Ort der Umwandlung ist nicht leicht zu ermitteln. Von Langmuir wurde angenommen, daß etwa der Zerfall von $CaCO_3$ nur an Grenzflächen zwischen CaO und $CaCO_3$ vor sich geht; an der Erhaltung des Gleichgewichtes müssen aber alle Grenzflächen beteiligt sein.

Bei den Carbonaten wurde die Aktivierungswärme für den Zerfall gleich der Dissoziationswärme gefunden, darum

¹⁾ Vgl. a. diese Ztschr. 51, 435 [1938].

ist bei der umgekehrten Reaktion, der Bildung von Carbonaten, eine etwa 100%ige Ausbeute der Assoziation zu erwarten, nahezu jedes auf ein Oxydmolekül auftreffende CO_2 -Molekül sollte reagieren.

Es bestehen nun aber Hemmungen durch Widerstände, die besonders häufig in der Langsamkeit der Diffusion beruhen, so wird bei der Bildung von Carbonaten die Oberfläche schnell an CO_2 -Ionen gesättigt sein und der Fortgang der Reaktion von der Diffusion ins Innere bestimmt werden. Außer aus dem Diffusionswiderstand ergeben sich Hemmungen durch Reaktionswiderstände, das Verhältnis dieser Widerstände zueinander verändert sich mit der Temperatur; so wird die Verbrennung von Koks bei höheren Temperaturen nur noch durch die Diffusion gehemmt, nennenswerte Reaktionswiderstände bestehen nicht mehr. Bei einer in O_2 brennenden Kohlekugel verringert sich der Umsatz in dem Maß, wie die Oberfläche kleiner wird.

Eine Beschleunigung mit dem Fortgang der Reaktion kann verschiedene Ursachen haben; bei dem exothermen Zerfall des Bleiazids ist eine Beschleunigung nur durch eine Veränderung des Gitters durch entstandenes Blei zu erklären, bei dem endothermen Zerfall von $CaCO_3$ ist eine Beschleunigung durch Zunahme der reagierenden Oberflächen möglich.

G.-M. Schwab, München: „**Katalyse an Grenzflächen.**“

An Hand von Beispielen, die meist eigenen Versuchen entnommen waren, wurde ein zusammenfassender Überblick über das Gebiet der heterogenen Katalyse gegeben.

Da die Grenzflächen Gebiete besonderer und gegenüber den einzelnen Phasen veränderter Kraftfelder darstellen, ist es nicht zu verwundern, daß an Grenzflächen Reaktionsbeschleunigungen auftreten. Das Leben als eine Erscheinung ökonomischer Ausnutzung der natürlichen Möglichkeiten macht von der hier gebotenen Möglichkeit in zweierlei Weise Gebrauch: Das Leben des Organismus — in der fermentativen Hervorrufung und Lenkung der Zellvorgänge —, das Leben der Wirtschaftsgemeinschaft — in der großtechnischen chemischen Industrie, die fast durchweg auf heterogener Katalyse beruht. Der Katalysator kann nur Vorgänge beschleunigen, nie aber ein Gleichgewicht verschieben, da letzteres dem 2. Hauptsatz widersprechen würde. Als Grundlage der Katalyseforschung ist immer die reaktionskinetische Untersuchung anzusehen, deren Methoden und Ergebnisse daher eingehend geschildert werden.

Alle möglichen Methoden werden zur Untersuchung von Katalysatoren herangezogen (z. B. Röntgen- und Elektronenstrahlen). Die wesentliche Grundlage bleibt immer die Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten. In den meisten Fällen ist den Reaktionen ein Adsorptionsprozeß vorgelagert. Nur eine Adsorption in monomolekularer Schicht ist für die Katalyse belangvoll, da nur auf kürzeste Entfernungen die chemischen Kräfte zwischen adsorbiertem Stoff und Unterlage wirksam werden können. Unter geeigneten Reaktionsbedingungen wird die Konzentrationsabhängigkeit einer Reaktion direkt durch Adsorptionsisothermen wiedergegeben. Ein Katalysator für eine Reaktion läßt sich kurz charakterisieren durch die Aktivierungswärme (aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit) und die temperaturunabhängige Aktionskonstante. Die Aktivierungswärmen enthalten i. allg. noch Adsorptionswärmen und sind dann als scheinbare Aktivierungswärmen zu bezeichnen. Für Reaktionen, die temperaturunabhängig sind, ist ein Deutungsversuch auf quantenmechanischer Grundlage die „Tunnel-Theorie“, für die es aber keinen experimentellen Beleg gibt. Für eine beobachtete Temperaturunabhängigkeit können verschiedene Gründe maßgebend sein. 1. Die Reaktion erfolgt bei jedem Stoß, so etwa bei der Oxydation von CO mit Sauerstoff an Pt bei hohen Temperaturen. 2. Geschwindigkeitsbestimmung durch Diffusion in Poren (Die Hydrierung von Äthylen an Ni-Skeletten: oberhalb einer bestimmten Temperatur reicht die Diffusion nicht aus, um die reagierenden Stoffe so schnell an den Katalysator heranzubringen, wie sie weiter reagieren). 3. Kompensation von Reaktionssteigerung und Adsorptionsabnahme (Ebenfalls bei der Hydrierung von Äthylen an Nickelkatalysatoren tritt ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit auf, weil sich die Einflüsse von Aktivierungsenergie und

Adsorption kompensieren. In der Umgebung dieses Maximums findet man natürlich den Temperaturkoeffizienten Null). 4. Für die Rekombination von Atomen ist überhaupt keine Aktivierungsenergie erforderlich, die Wand ist dabei nur Energieableiter.

Die Erniedrigung der für eine Reaktion erforderlichen Aktivierungswärme durch den Katalysator kann infolge der Bildung ganz definierter Zwischenprodukte zustande kommen; bei einem guten Katalysator darf das Zwischenprodukt aber nicht zu stabil sein. So ist Vanadium, das ein sehr stabiles Nitrid bildet, kein, Eisen mit seinem mittelstabilen Nitrid ein guter Katalysator für die NH_3 -Bildung. In sehr vielen Fällen ist wegen der Unbeständigkeit keine sichere Aussage über die Art der Zwischenstoffe möglich. Die Bindungsenergie an den Katalysator ist oft nicht groß genug für eine vollständige Spaltung eines Moleküls in die Atome (etwa bei $\text{Pt}-\text{O}_2$); um dies zu erreichen, ist dann noch eine Aktivierungsenergie erforderlich: aktivierte Adsorption.

Als Katalysatoren für Hydrierungsreaktionen kommen zwei verschiedene Elementgruppen in Betracht: solche, die nicht stabile salzartige Hydride bilden, z. B. K oder Ca, und solche, die sich mit Wasserstoff legieren, z. B. Co, Ni, Pd. Besonders H. S. Taylor hat darauf hingewiesen, daß die Oberfläche eines Katalysators nichts Einheitliches ist und für das Zustandekommen der Reaktionsbeschleunigung besonders empfindliche Bezirke, aktive Zentren, wesentlich sind. Das Vorhandensein aktiver Zentren geht deutlich aus folgenden Beobachtungen hervor: 1. Die Größe der Adsorptionswärme nimmt mit der Menge des bereits adsorbierten Stoffes ab. 2. Durch Vergiftung wird die Katalyse weit stärker herabgesetzt als die Adsorption. 3. Zum Vergiften eines Katalysators für eine Reaktion sind bereits Giftmengen ausreichend, die viel weniger als 1% der Oberfläche bedecken können. Für andere Reaktionen können dann gegebenenfalls noch sehr wohl andere Arten von aktiven Zentren wirksam sein. Die Wirksamkeit von Mischkatalysatoren beruht hauptsächlich darauf, daß das Verschwinden besonders aktiver Zentren durch Rekristallisation verhindert wird. In Mischkatalysatoren heterogenen Aufbaus ist zwischen struktureller Verstärkung (Sinterungsverhinderung) und echter synergetischer Verstärkung sowohl röntgenographisch als auch reaktionskinetisch (Aktivierungswärmen) übereinstimmend zu unterscheiden. Bei homogenen Mischkatalysatoren sind noch viele Fragen offen. Über die Spezifität der Katalysatoren kann man von theoretischer Seite aus vorläufig nur wenig aussagen, so daß die Katalyse auch heute noch mehr ein Feld des chemischen Gefühls als des mathematischen Rechnens ist.

Einzelvorträge zum Hauptthema.

G. F. Hüttig, Prag: „Die Zustände der Mischkatalysatoren in der Abhängigkeit von ihrem Mischungsverhältnis und ihrer Temperaturvorbehandlung, erläutert an dem System $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$.“

An Hand zahlreicher Diagramme, meist in räumlichen Koordinaten, die die Abhängigkeit einer Eigenschaft von Mischungsverhältnis und Erhitzungstemperatur veranschaulichen, wurde das vom Vortr. und seinen Schülern gesammelte, ungemein reichhaltige Material über das Verhalten des Systems $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ vorgeführt. Die Untersuchungen beziehen sich hauptsächlich auf folgende Eigenschaften der Komponenten und des Gemisches: Magnetische Suszeptibilität, Sorptionsvermögen, Volumen von breiten und schmalen Capillaren, katalytische Wirksamkeit, Güte und Menge der Stellen verschiedener Adsorptionsfähigkeit. Vortr. kommt zu dem Schluß, daß die besser sorbierenden Stellen auf der Oberfläche eines Mischkatalysators („adsorbierende Stelle der ersten Art“) Träger einer großen katalytischen Wirksamkeit und einer erhöhten magnetischen Suszeptibilität sind. Qualitativ ist der Zustand der an einer ZnO -Oberfläche adsorbierten Fe_2O_3 -Moleküle verschieden, je nach dem, ob die Eisenoxymoleküle in kleiner oder großer Konzentration vorhanden sind; in ersterem Fall ist ihre Aktivität größer. Ferner lassen sich zwei katalytische Aktivierungen unterscheiden. Die erste Aktivierung beruht auf einer Oberflächendiffusion. Hier ist die Aktivität um so größer, je größer der Anteil an ZnO ist. Die

zweite Aktivierung ist auf Gitterdiffusion zurückzuführen. Sie zeigt i. allg. einen Anstieg mit steigendem Gehalt an Eisenoxyd im Katalysator.

C. Kröger, Breslau: „Die Wirkung anorganischer Mehrstoffkatalysatoren beim Wassergasprozeß.“

Beim Wassergasprozeß üben neben der chemischen Zusammensetzung und der spezifischen Größe der Oberfläche des Kohlenstoffmaterials etwa vorhandene anorganische Bestandteile durch ihre katalytische Wirkung einen erheblichen Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit des Kohlenstoffs aus. Eine gegebene Kohle kann daher durch anorganische Substanzen aktiviert werden, und zwar kommen zu einer solchen Aktivierung in der Hauptsache Oxyde und Carbonate in Betracht. Die Wirkungsweise dieser Katalysatoren ist leicht verständlich; bei den Oxyden ist sie durch ihre abwechselnde Reduktion und Oxydation gegeben, Oxyde mit mittleren Bildungswärmen sind daher besonders wirksam (Kupfer-, Eisen-, Kobalt- und Manganoxyd). Carbonate andererseits, insbes. Alkalicarbonate, können durch Kohlenstoff zum Metall reduziert werden, das sich dann mit Wasser nach einer die Gesamtkatalyse bestimmenden Gleichung $2\text{Me} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{MeOH} + \text{H}_2$ umsetzt.

Es zeigt sich nun, daß man durch gleichzeitigen Zusatz von Oxyden die katalytische Wirksamkeit der Carbonate noch erheblich verstärken kann. Es werden auf diese Weise bei Graphit Wasserdampfumsätze von über 70% bei 700° erreicht. Bei Steinkohlenschwefkoks oder Holzkohle ist die Ausbeute-steigerung durch Verwendung solcher Mischkatalysatoren weniger stark. Es bestehen also Zusammenhänge zwischen der katalytischen Wirksamkeit des Mischkatalysators und der Gitterstruktur der Kohle, die vom Vortr. in folgender Weise gedeutet werden: Das gebildete freie Alkalimetall wird durch das zugesetzte Metall auf der Oberfläche des Kohlenstoffs fixiert; es vermag von dort aus in das Graphitgitter einzudringen, so daß der Abbau der Kohle durch den Wasserdampf nicht nur von der Oberfläche her, sondern auch interkristallin, d. h. von den eingedrungenen Metallatomen aus unter Zerstörung des Graphitgitters erfolgen kann. Schwefkoks und Holzkohle besitzen nun kein gut ausgebildetes Graphitgitter. Die Gitterzwischenräume zwischen den Basisebenen sind vielmehr mit sehr stabilen Kohlenwasserstoffresten besetzt, die ein Eindringen des Alkalimetalls verhindern. Der Abbau kann dann nur von der Oberfläche her, also nicht so rasch wie bei Graphit, erfolgen. Auch das Auftreten ungesättigter Kohlenwasserstoffe im Wassergas läßt sich verstehen.

M. Auwärter u. K. Ruthardt, Hanau: „Physikalische und chemische Erscheinungen bei der Berührung von Gasen mit Edelmetalloberflächen, insbes. mit dünnen Schichten.“

Die Einwirkung von Gasen auf Metalloberflächen in einem größeren Temperaturbereich läßt sich besonders einfach an dünnen Metallschichten untersuchen, wie sie durch kathodische Zerstäubung oder durch Aufdampfen auf eine Glasoberfläche im Vakuum erhalten werden. Die Veränderungen solcher Schichten von Edelmetallen in Wasserstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff-, Methan- oder Kohlenoxydatmosphäre sind teils rein physikalischer, teils chemischer Natur. Eine Entscheidung zwischen beiden Arten der Einwirkung ist durch Beobachtung der Änderung, welche gewisse physikalische Eigenschaften der Metallschichten erleiden, möglich. So wird der Temperaturverlauf der elektrischen Leitfähigkeit der Metallschichten bei rein physikalischer Adsorption der Gase nur wenig geändert, während die Leitfähigkeit bei chemischen Vorgängen fast völlig verschwindet. Ein ähnliches Verhalten zeigt die spektrale Lichtdurchlässigkeit der Metallschicht oder, wenn die Schichten so dick sind, daß sie kein Licht mehr hindurchlassen, ihr spektrales Reflexionsvermögen im Ultraviolett. Unter Umständen kann auch die Wärmetönung, die bei der chemischen Umsetzung auftritt, direkt mit einem Thermoelement nachgewiesen werden, etwa bei Methan, das bei höherer Temperatur an Palladium eine Zersetzung erleidet. Von den zur Untersuchung gelangenden Metallen Platin, Palladium, Rhodium, Iridium und Gold erweist sich Palladium als das reaktionsfähigste gegenüber den aufgezählten Gasen.

A. von Antropoff, Bonn: „Die Adsorption der Gase von kleinsten bis zu höchsten Drucken.“

Bei der Aufnahme von Adsorptionsisothermen etwa von Edelgasen, Methan, Stickstoff bis zu sehr hohen Drucken beobachtet man charakteristische Abweichungen der Kurven von der bekannten *Langmuir*'schen Formel: 1. Die Annäherung der adsorbierten Gasmenge mit wachsendem Druck an eine Horizontale stellt nicht die Annäherung an einen Sättigungswert, sondern an ein Maximum dar; bei höheren Drucken nimmt die adsorbierte Gasmenge wieder ab. 2. Dieses Maximum sinkt mit steigender Temperatur oder mit abnehmender Adsorbierbarkeit des Gases und entspricht nur einem Bruchteil des wahren Sättigungswertes des Katalysators, d. h. der monomolekularen Bedeckung seiner Oberfläche. Vortr. konnte früher schon den Grund für diese Abweichungen aufzeigen, daß nämlich *Langmuir* mit der „absoluten Adsorption“ rechnet, während man im Experiment immer nur die „praktische Adsorption“ beobachtet, d. h. nicht die wahre an der Oberfläche (= im Adsorptionsraum) adsorbierte Gasmenge, sondern nur die Anreicherung des Gases in einer unmittelbaren Oberflächenschicht gegenüber der Konzentration im Gasraum. Es ist klar, daß bei sehr hohen Drucken die Anreicherung wieder gegen Null gehen muß, während die absolute Adsorption gleich der Konzentration im Gasraum selbst wird. Auf Grund dieser Überlegung läßt sich für die praktische Adsorption eine Isothermengleichung ableiten, welche das Verhalten der Gase bis zu 200 at Druck wiedergibt. Für die *van der Waals*'sche Volumenkonstante im Adsorptionsraum ergibt sich dabei aus den Messungen in guter Übereinstimmung mit der Theorie zweidimensionaler Gase ungefähr das doppelte kondensierte Molvolumen.

E. Wicke, Göttingen: „Theoretische und praktische Untersuchung der Adsorptionsgeschwindigkeit von Gasen an porösen Körpern.“

Die Geschwindigkeit der Adsorption von Gasen an porösen Stoffen ist oft erstaunlich groß, das Adsorptionsgleichgewicht kann in wenigen Sekunden eingestellt sein. Zur rechnerischen Erfassung des Vorganges bei rein physikalischer Adsorption bedient sich Vortr. eines einfachen Modells: Das Adsorbens soll im wesentlichen eine Kugelhautwerkstruktur besitzen, in der man Makroporen — die Hohlräume zwischen den einzelnen massiven Brocken — und Mikroporen, welche die Wandungen durchsetzen, unterscheiden kann. Die Makroporen sind direkt mikroskopisch nachweisbar, ihr mittlerer Durchmesser kann 10^{-4} cm betragen; die Geschwindigkeit des Gastransportes in ihnen bestimmt die Adsorptionsgeschwindigkeit. Die Mikroporen liefern die gesamte adsorbierende Oberfläche, ihr Radius ist nur aus Kondensationsmessungen zugänglich und ist vielleicht 1000mal kleiner als der der Makroporen. Der Adsorptionsvorgang ist somit ein reines Diffusionsproblem in engen Hohlräumen. Von den auf dieser Grundlage abgeleiteten Formeln kann man eine allgemeinere Gültigkeit erwarten, während sich bei Stoffen mit besonderer Struktur, wie etwa Holzfaserkohle oder Silicagel, oder bei chemischer, d. h. aktivierter Adsorption Abweichungen voraussehen lassen. Messungen der Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit von CO_2 an Aktivkohlen sowie Messungen des Strömungswiderstandes einzelner Körner der Aktivkohle führen in so befriedigender Weise zu dem gleichen Zahlenwert für den effektiven Diffusionskoeffizienten des Gases durch das poröse Adsorbens, daß die oben entworfenen Anschauungen über das Strukturbild bestätigt zu sein scheinen. Für Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit ergeben sich die gleichen Formeln. Abweichungen von diesem Verhalten, wie die häufig beobachtete Verzögerung der Desorption, deuten darauf hin, daß es sich nicht nur um eine reine Transportangelegenheit, sondern um eine Oberflächenangelegenheit, mit anderen Worten um das Vorliegen von chemischer Adsorption handelt.

K. E. Zimens, Berlin: „Zur Emaniermethode.“

1. Das thermische Verhalten der Erdalkalicarbonate. Es wird gezeigt, daß sich die *Hahn*'sche Emaniermethode erfolgreich anwenden läßt bei Untersuchung der monotropen Umwandlung von Aragonit-*Calcit* sowie der Dissoziation von CaCO_3 , ferner bei der enantiotropen Umwandlung und Dissoziation von BaCO_3 und SrCO_3 . Es kann auch

mit Hilfe der Emaniermethode der Einfluß der Korngröße und der fremden Beimengungen auf das thermische Verhalten der Carbonate geprüft werden. 2. Die Möglichkeit der Bestimmung von Diffusionskonstanten und von Korngrößen aus dem Emaniervermögen. S. *Flügge* u. Vortr. haben die Zusammenhänge zwischen Emaniervermögen, Korngröße und Diffusionskonstante abgeleitet und mathematisch formuliert. Es ergibt sich, daß man bei Kenntnis der Korngröße die Diffusionskonstante der Emanation in der untersuchten Substanz berechnen kann. Bei langlebigen Emanationen (*Radon*) läßt sich durch Extrapolation des anfänglichen Anstiegs des Emaniervermögens auf den Zeitpunkt $T = 0$ die Korngröße bestimmen und so aus dem konstanten Endwert des Emaniervermögens auch die Diffusionskonstante. Die Auswertung von Versuchen von *Straßmann* ergibt für die Diffusion von Ra in Bariumnitrat $D = 1,1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 20° .

Aussprache: Kohlschütter weist auf die Abhängigkeit der Emaniermaxima von der Erhitzungsdauer hin. Ferner werden die prinzipiellen unteren Meßgrenzen der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit diskutiert. Infolge der empfindlichen Nachweismöglichkeiten der radioaktiven Substanzen besteht die Hoffnung, mit Hilfe der Methode von *Flügge* u. *Zimens* den bisher kleinsten, im festen H_2 gemessenen D-Wert von $10^{-17} \text{ cm}^2/\text{Tag}$ (*Cremer*) noch zu unterbieten.

O. Erbacher, Berlin: „Metallionen-Adsorption an Metalloberflächen.“

Mit Hilfe der für den Nachweis kleiner Mengen geeigneten radioaktiven Indicatormethode wurde das Problem der Adsorption von Ionen aus verdünnten Lösungen an Metalloberflächen in Angriff genommen. Mit ThB indiziertes Blei wurde an Metallblechen (Ag, Ni, Pt), deren absolute Oberflächen auf andere Weise (durch Austausch zwischen Metallatomen und edleren Ionen) bestimmt waren, adsorbiert. Ist a die adsorbierte Menge pro Flächeneinheit und c die Konzentration der Lösung, so ergeben sich beim Auftragen der Logarithmen a gegen Logarithmus c gerade Linien, deren Schnittpunkt in der Nähe des Sättigungswertes der Oberfläche liegt. Die von *Euler* gemessenen Kurven für die Adsorption bei höheren Konzentrationen (Ag auf Au) schließen sich den gefundenen Werten gut an. Außer der Temperaturabhängigkeit wird auch die Abhängigkeit von der Säurekonzentration geprüft, welche Schlüsse auf den Mechanismus des Abscheidungs Vorganges erlaubt. Bei der Adsorption von Pb an Pt sind die $\log a - \log c$ -Kurven etwas gekrümmt. Aus dieser Krümmung wird auf eine Verstärkung der aktiven Stellen bei benachbarter Lage geschlossen. Es kann gezeigt werden, daß die „aktiven Zentren“ von atomarer Größe sein müssen.

Giovanni Semeraro, Padua: „Labile organische Moleküle und Grenzflächenvorgänge.“

Die polarographische Untersuchung von Aconitsäure, Fumar- und Maleinsäure mit der Quecksilbertropfkathode ergab für die drei Säuren fast identische Dissoziationsgrade, die aber sämtlich unter den aus sonstigen Messungen bekannten Werten liegen. Eine genauere Untersuchung der Erscheinungen führte zu dem Schluß, daß in der Grenzfläche Metall—Lösung ein in reiner Phase nicht isolierbares labiles Molekül $\text{CH} \cdot \text{COOH}$ vorliegen muß, als dessen Dimere bzw. Trimeres die genannten Säuren aufzufassen sind, und das sich durch Polymerisation zu diesen Säuren wieder stabilisieren kann. In der Grenzfläche ist das Depolymerisationsgleichgewicht stark zugunsten des Monomeren verschoben; der Depolymerisationsgrad kann über 50%, unter besonders günstigen Bedingungen sogar bis zu 90% betragen, woraus sich das gleiche elektrochemische Verhalten der verschiedenen Säuren erklärt. Die thermodynamische Dissoziationskonstante der Säure $\text{CH} \cdot \text{COOH}$ kann direkt gemessen werden und ergibt sich zu $3,5 \cdot 10^{-4}$. Auch gewisse Reaktionen, die man nur an Grenzflächen und nicht in Lösung beobachtet, wie die Umwandlung von Aconitsäure in Fumarsäure an der Grenzfläche Kohle—Wasser, finden durch die Annahme des labilen Moleküls eine einfache Erklärung.

Bernsteinsäure kann entsprechend als Dimeres eines Moleküls $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, Oxalsäure als Dimeres des freien

^{*)} Vgl. a. *Erbacher*, Absolutbestimmung von Metalloberflächen mittels elektrochemischer Vorgänge, diese Ztschr. 51, 258 [1938].

Carboxyls aufgefaßt werden, und dieser Auffassung entspricht die ebenfalls beobachtete Umwandlung von Malonsäure in Oxalsäure und Bernsteinsäure. In den Kreis dieser Betrachtungen läßt sich darüber hinaus eine ganze Reihe anderer Beobachtungen miteinbeziehen.

H. Teichmann, Dresden: „Über einen Halbleiter-photoeffekt an Caesiumoxyd.“

Bei zusammengesetzten Photokathoden besitzen die Zwischenschichten, z. B. das Caesiumoxyd bei der Cs-Cs₂O-Ag-Kathode, halbleitende Eigenschaften. Dabei wirkt die Grenzschicht zwischen der halbleitenden Zwischenschicht und der dünnen aufgedampften Metallhaut als Sperrschicht. Durch geeignete Anbringung der Stromableitungen kann an ein und derselben Kathode dieser Halbleiter (Sperrschicht)-photoeffekt getrennt neben dem äußeren Photoeffekt nachgewiesen werden. Aus der spektralen Ausbeuteverteilung des Halbleiterphotoeffektes ist die Lage des selektiven Ausbeutemaximums des äußeren Photoeffektes zu erklären.

H. Klarman u. J. Mühlenpfordt, Berlin-Siemensstadt: „Über den Elektronendurchtritt durch dünne Isolatorschichten.“

Den Gegenstand der vorgetragenen Untersuchung bildet das Isolationsvermögen organischer Lackschichten, die in einer Dicke von 1–2 μ auf polierten Metallflächen niedergeschlagen werden. Während die Metallunterlage als eine der Stromzuführungen dient, wird die zweite Stromzuführung variiert. Bei aufgedampften Zinnfolien oder aufgegossenen Quecksilbertropfen ergibt sich eine um mehrere Zehnerpotenzen geringere Leitfähigkeit der Schichten als bei aufgedampften Silberkontakten oder bei Verwendung eines stromleitenden Elektrolyten (Kupfersulfat). In beiden letzteren Fällen kann eine Stromleitung durch Metallbrücken in den außerordentlich feinen Poren des Lackes nachgewiesen werden. Bei Kupfersulfat werden diese Poren durch Kupferabscheidung direkt sichtbar; bei dem aufgedampften Silber sind die Metallbrücken daraus zu erschließen, daß der Temperaturkoeffizient auf eine metallische Leitfähigkeit hindeutet. Der Widerstand der Lackschicht vergrößert sich etwas mit Zunahme der angelegten Spannung, d. h. das Ohmsche Gesetz ist nicht exakt erfüllt.

Die Stromleitung durch dünne im Vakuum aufgedampfte Quarzschichten, die in ähnlicher Weise wie die Filme aus Schellack, Bakelitlack und Zaponlack untersucht werden, muß dagegen nach einem gänzlich anderen Mechanismus erfolgen; denn einerseits liegen hier die Abweichungen vom Ohmschen Gesetz in umgekehrter Richtung, und zum anderen ist die Leitfähigkeit unipolar, so daß bei den Quarzschichten ein Elektronendurchtritt durch den Isolator selbst anzunehmen ist.

W. Hunsmann, Göttingen: „Versuche zur Ermittlung der Zeitdauer des Energieaustausches von Gasmolekülen mit festen Oberflächen.“

Der Temperaturengleich zwischen einem Gas und einem in ihm befindlichen festen Körper findet in der Weise statt, daß ein Gasmolekül, das auf die feste Oberfläche auftrifft, nach einer gewissen Verweilzeit wieder mit einer Temperatur reflektiert wird, die zwischen der Temperatur, mit der es auftraf, und der Temperatur der Oberfläche liegt. Ein Maß für die Vollständigkeit des Energieaustausches zwischen Gasmolekül und festem Körper ist hierbei der einer Messung zugängliche Akkomodationskoeffizient, während sich die Verweilzeit der Moleküle an der Oberfläche Adsorptionsisothermen entnehmen läßt, insofern man annehmen kann, daß die Oberfläche an allen Stellen annähernd gleichmäßig adsorbiert. Man hat somit die Möglichkeit, die Geschwindigkeit der Übertragung von Schwingungsenergie, um die es sich bei diesem verzögerten Energieaustausch in der Hauptsache handelt, auszurechnen. Für mehratomige Gase wie Äthan, Äthylen, Stickoxydul und Schwefelhexafluorid, deren Verweilzeiten an oxydierten Nickeloberflächen 10^{-8} – 10^{-9} s betragen, ergeben sich Werte von 10^{-8} – 10^{-9} s für die Zeit, innerhalb derer ein auftreffendes Molekül seine Temperatur bis auf den e. Teil an die Grenzfläche angeglichen hat. An Quarzoberflächen mißt man fast die gleichen Akkomodationskoeffizienten, indessen ist hier die Verweilzeit 20–50mal

kürzer als an der Nickeloberfläche und die Geschwindigkeit des Energieaustausches folglich um ebensoviel größer. Man hat sich vorzustellen, daß infolge der höheren Gitterfrequenz bei Quarz eher eine Resonanz mit den Schwingungsfrequenzen des Gasmoleküls und somit eine schnellere Energieübertragung möglich ist.

A. Winkel u. R. Haul, Berlin-Dahlem: „Inaktivierung von pyrophoren Eisenaerosolen durch Oberflächenoxydfilme.“

In diesem Vortrag wurde über Zusammenhänge zwischen Pyrophorität und Oberflächeneigenschaften von Eisenpulvern berichtet. Durch Zersetzung von Eisenpentacarbonyl im Stickstoffstrom bei 200° werden pyrophore Aerosole bzw. Sedimente erhalten, die auf 2 Arten inaktiviert werden können. Einmal verlieren die Präparate ihre pyrophoren Eigenschaften durch kurzes Erhitzen auf 650°. Eine Röntgenanalyse ergibt, daß durch das Erhitzen die Größe der Primärkristallite, die anfangs ungefähr Würfelgestalt besitzen, von etwa 90 Å auf 10^{-3} cm anwächst, und daß die Pyrophorität somit an die anfänglich außerordentlich große Oberflächenentwicklung gebunden ist. Interessanter ist eine zweite Möglichkeit der Inaktivierung, welche im Zusammenhang mit Passivierungsvorgängen und Korrosionserscheinungen steht. Bei geringen Sauerstoffpartialdrücken überzieht sich das Eisen, ohne wie an der Luft zu entflammen, mit einer Oxydschicht, die es vor weiteren Angriffen schützt. Dieses Oberflächenoxyd kann durch Untersuchung mit Elektronenstrahlen als Fe₃O₄ identifiziert werden, während bei völliger Verbrennung α -Fe₂O₃ entsteht. Die Dicke der Oxydschicht entspricht recht genau einer Elementarzelle des Fe₃O₄-Gitters.

Einzelvorträge aus verschiedenen Gebieten.

P. Günther, Berlin: „Der Zerfall von Azomethan bei der Anregung durch Gasionen“ (nach Versuchen mit H. Theobald).

Es bestanden zwei ganz verschiedene Vorstellungen über das Zustandekommen chemischer Reaktionen bei einer Anregung durch Gasionen. Nach der „Cluster-Theorie“ von Lind u. Livingstone¹⁾ sollte wesentlich sein die durch elektrostatische Kräfte verursachte Bildung von Molekülhaufen um das Ion herum, nach Eyring, Hirschfelder u. Taylor²⁾ sollten dagegen die Ionen sich von den ungeladenen Teilchen in ihrer Reaktionsfähigkeit ganz wesentlich unterscheiden, ähnlich wie etwa freie Atome oder Radikale gegenüber stabilen Molekülen.

Die Versuche über die Zersetzung von Azomethan in Gemischen mit Xenon bei der Bestrahlung mit Röntgenlicht, durch welche eine gut dosierbare Anzahl von Ionen erzeugt wird, zeigten, daß die Cluster-Bildung von keinem wesentlichen Einfluß sein kann. Es wurde gefunden, daß von den Versuchsbedingungen weitgehend unabhängig pro Ionenpaar 4 Azomethanmoleküle zerfallen. Ein Abfall der Ausbeute trat ein, wenn mehr als 2,5 Xe-Atome pro Azomethanmolekül vorhanden waren, obwohl die rechnerisch ermittelte Zusammensetzung des Molekülhaufens bei diesem Verhältnis dieselbe war wie bei xenonärmeren Mischungen. Es sieht danach ganz so aus, als ob die Verhältnisse bei der Anregung des Azomethanzerfalles durch Gasionen ganz ähnliche sind wie bei der Anregung durch Licht³⁾ bestimmter Wellenlänge und daß in der Wirksamkeit ein Gasion einem solchen Lichtquant entspricht.

In der *Aussprache* wies Patat darauf hin, daß die Quantenausbeute 2 bei der Lichtzeretzung des Azomethans noch nicht befriedigend erklärt werden kann.

Th. Förster, Leipzig: „Die gegenseitige Beeinflussbarkeit der Bindungen am Kohlenstoffatom.“

Im vierwertigen C-Atom sind ein s- und drei p-Elektronen zu Bindungen befähigt. Jede Bindung ist nun aber nicht eine reine s- oder eine reine p-Bindung, sondern eine Mischung von s- und p-Bindungszuständen; etwa im Methan ist jede Bindung zu 25% als s-Zustand und zu 75% als p-Zustand aufzufassen. Durch eine solche s-, p-Mischung tritt nun eine

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 58, 612 [1936].

²⁾ J. chem. Physics 4, 479, 571 [1936].

³⁾ Ramsperger, J. Amer. chem. Soc. 50, 123 [1928]; Kuchler, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. III 1, 215 [1937].

nicht unbeträchtliche Bindungsverfestigung gegenüber dem reinen s- oder p-Zustand ein. Die Bindungsenergie ist daher abhängig von dem jeweils vorliegenden Mischungsverhältnis, und zwar ist sie am größten bei einem Verhältnis von 1:1. Unter anderem ändert sich das Mischungsverhältnis unter dem Einfluß der Ringspannung bei den verschiedenen Cycloparaffinen, und zwar ist es so, daß je mehr der Ringwinkel von dem Tetraederwinkel abweicht, desto kleiner wird der s-Anteil bei der C—C-Bindung gegenüber dem im Methan (25% s), desto lockerer wird also diese Bindung. Ganz entsprechend stärker wird der s-Anteil der CH-Bindungen in diesen Cycloparaffinen, die CH-Bindung wird also mit zunehmender Ringspannung fester. Die Untersuchungen an Raman-Spektren haben gezeigt¹⁾, daß dies ganz eindeutig der Fall ist: die den CH-Valenzschwingungen zuzuordnenden Frequenzen werden in der Reihenfolge cyclo-Hexan, -Pentan, -Butan, -Propan, Äthylen, also mit steigender Ringspannung größer, die C—C-Bindungsfestigkeit dagegen kleiner. Noch größer als im Äthylen (s-Anteil bei der CH-Bindung 33%) ist die Bindungsfestigkeit eines H-Atoms im Acetylen (s-Anteil 50%). Wesentlich für die gegenseitige Beeinflussbarkeit von Bindungen ist die dem Kohlenstoffatom eigentümliche sp^3 -Konfiguration der Bindungselektronen. Bei Bindungen des Stickstoffatoms liegen derartige Verhältnisse nicht vor, die NH-Bindung wird etwa durch eine Doppelbindung am N-Atom nicht fester. Auch diese Aussage der Theorie wurde durch spektroskopische Untersuchungen bestätigt²⁾.

P. Harteck, W. Groth u. K. Faltings, Hamburg: „*Photochemie des Kohlenoxyds*.“

Durch Licht der Wellenlänge 1295 Å (Xenonlampe) wird CO mit der Quantenausbeute 1 in die Atome zerlegt, die Xenonlinie 1470 Å ist für den photochemischen Zerfall nicht wirksam. Die bei der photochemischen Zersetzung gebildeten C-Atome liefern mit CO Kohlenoxyd, während die O-Atome mit CO zu CO_2 abreagieren. Die Dissoziationswärme des CO muß nach diesen Versuchen kleiner als 219 kcal pro Mol sein. Bei Bestrahlung von CO, H_2 -Gemischen mit der Xenonlampe entsteht neben Formaldehyd auch H_2O_2 . Man muß deswegen annehmen, daß der durch photochemische Zersetzung in geringen Mengen gebildete Sauerstoff mit den aus H-Atomen und CO gebildeten HCO-Radikalen nach $HCO + O_2 = HO_2 + CO$ reagiert, was dann zur H_2O_2 -Bildung führt. In Übereinstimmung damit wurde festgestellt, daß die Gegenwart von 1% O_2 die sonst beobachtete, durch Hg sensibilisierte photochemische Formaldehydbildung in Gemischen von Wasserstoff und CO vollständig unterdrückt. Statt dessen tritt nur Wasserstoffsuperoxyd und Wasser auf. In Mischungen von reinem Wasserstoff mit 1% Sauerstoff tritt bei der Hg-sensibilisierten Photochemie dagegen keine Wasserstoffsuperoxydbildung ein.

W. Groth u. P. Harteck, Hamburg: „*Der Mechanismus der photochemischen Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion unter Berücksichtigung der thermischen Wasserstoff-Ozon-Reaktion*.“

Es wurde gezeigt, daß bei der thermischen Reaktion von Ozon mit Wasserstoff unter Bedingungen, bei denen noch kein Ozonzerfall eintritt, die gleichen Reaktionsprodukte, nämlich H_2O_2 und H_2O entstehen wie bei der Weiterreaktion photochemisch in H_2 , O_2 -Gemischen erzeugter O-Atome. Es ist darum anzunehmen, daß die ausschlaggebende Reaktion bei den photochemischen Versuchen die Reaktion $O_3 + H_2 = HO_2 + OH$ ist. Diese Reaktion hat an Stelle der von Kistiakowsky³⁾ angenommenen: $O + H_2 + O_2 = OH + HO_2$ zu treten.

E. Greulich, Mannheim: „*Die Einwirkung von Lösungsmitteln und Imprägnierlacken auf Lackdrähte*.“

Das Tränken mit Tränklacken, die oft mit billigen Lösungsmitteln verdünnt werden, ist für die Verarbeitung von Kupferlackdrähten (als Ersatz für umspinnene Drähte) wichtig. Durch Bestimmung der Gewichtsveränderungen der Lack-schicht wurde die Einwirkung praktisch wichtiger Lösungs-

mittel wie Transformatorenöl, Benzin, Methyl- und Äthylalkohol bei verschiedenen Temperaturen quantitativ untersucht. Die Stadien der Quellung und der Auflösung des Lackes sind leicht zu beobachten. Transformatorenöl und Benzin bewirken in 24 h nur eine Quellung der Lackschicht. Bei Benzol, Methyl- und Äthylalkohol erfolgt unmittelbar nach der Quellung eine Auflösung der Lackschicht. Es gehen jedoch nur geringe Mengen in Lösung. Die einzelnen Lösungsmittel unterscheiden sich durch die Zeit bis zum Einsetzen der Quellung, das Ausmaß der Quellung und die Quellungsgeschwindigkeit. Die Quellungsgeschwindigkeit nimmt mit der Dauer der Einwirkung ab. Temperaturänderung hat bei verschiedenen Lösungsmitteln einen verschiedenen Einfluß; so wurde bei Benzin eine genau wie durch eine Aktivierungsenergie bedingte Temperaturabhängigkeit der Quellgeschwindigkeit gefunden, bei Benzol dagegen nur eine Verkürzung der Zeit bis zum Quellungsbeginn, jedoch keine Änderung der Quellgeschwindigkeit. Altern von Lackdrähten verzögert, gerade wie eine Temperaturniedrigung, gegenüber Benzol den Beginn der Quellung, ändert aber die Quellungsgeschwindigkeit nicht.

F. C. Frank, Oxford: „*Über die quasi-kristalline Struktur einer Flüssigkeit, im Vergleich zur Struktur der kristallinen Flüssigkeit*.“

Vortr.: entwickelt eine modellmäßige Theorie der Umwandlung Flüssigkeit → kristalline Flüssigkeit. Als charakteristisches Substrat kann p-Azoxyanisol angewandt werden. Die Substanz bildet eine nematische Mesophase: Sie zeigt bereits vor dem Auftreten der kristallin-flüssigen Phase quasi-kristalline Struktur in flüssigem Zustand, d. h. es treten schon vor der Umwandlung die Röntgeninterferenzen des kristallinen Zustandes auf. Am Umwandlungspunkt findet man keine sprunghafte Änderung in den Röntgendiagrammen, es läßt sich aber eine wohldefinierte Umwandlungswärme messen, und es tritt außerdem optische Anisotropie auf. Letztere Erscheinung bedeutet, daß am Umwandlungspunkt Ketten von parallel gelagerten Molekülen entstehen, die mindestens von der Länge einer Lichtwelle, also etwa 200 Glieder lang sind. Kürzere Ketten von parallelen Molekülen sind bereits im quasi-kristallinen Zustand vorhanden. Sie sind die Ursache für die beobachteten Röntgeninterferenzen. Eine Kette kann mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit (E) enden, sich fortsetzen (F) oder verzweigen (V). Solange $V/E < 1$, muß jedes Kettengebiet schließlich aussterben, der Parallelismus der Moleküle bleibt auf kleine Raumgebiete beschränkt. Wird $V/E = 1$, so werden die Ketten plötzlich unendlich lang. Man kann so einen makroskopischen Übergang von einem quasi-kristallinen zu einem kristallinen Zustand bei kontinuierlicher Änderung der Verhältnisse nahe benachbarter Moleküle erhalten. Die Erklärung ist in Analogie zur Erklärung der Explosionsvorgänge durch Kettenverzweigung. Es wird weiter das Auftreten kleiner Abweichungen von der parallelen Lage an den einzelnen Kettengliedern diskutiert und versucht, diese in Beziehung zur Umwandlungswärme zu bringen. Das Verständnis der Umwandlung der quasi-kristallinen in die kristalline Form eröffnet die Aussicht, auch dem allgemeinen Problem der Phasenumwandlung auf diesem Wege näher zu kommen.

Elektrochemie.

K. Nagel u. E. Lange, Erlangen: „*Über die Kopplung von Ionenübergängen an mehrfachen Elektroden*.“

Es wird eine systematische, im wesentlichen formale Übersicht über die elektromotorischen Kräfte und die Konzentrationsverhältnisse an Wasserstoff- und Sauerstoffelektroden gegeben.

G. Grube, Stuttgart: „*Über die Gewinnung von Natronlauge und Schwefelsäure durch elektrolytische Zersetzung des Natriumsulfats*.“

Es sollte erreicht werden, daß Schwefelsäure und NaOH im Anoden- und Kathodenraum möglichst konzentriert erhalten werden, ohne daß wesentliche Verluste durch Diffusion und Neutralisation oder durch Beteiligung von H^+ - und OH^- -Ionen am Stromtransport auftreten. Die besten Versuchsergebnisse wurden erhalten mit einer Anordnung, bei der die Anode noch

¹⁾ Kohlrausch u. Seka, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 729 [1936]; Kohlrausch u. Skrabal, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **48**, 282 [1937].

²⁾ Kohlrausch u. Seka, Z. physik. Chem. Abt. B **88**, 72 [1937].

³⁾ Kistiakowsky u. Smith, J. Amer. chem. Soc. **57**, 835 [1935].

aus Platin bestand, der Anodenraum durch ein Diaphragma abgeschlossen war und als Kathode möglichst schnell strömendes (85 kg/h) Quecksilber verwendet wurde. Das Natriumamalgam wurde dann zum größten Teil erst außerhalb des Kathodenraumes zersetzt. Die elektrolytische Zersetzung des Na_2SO_4 durfte nicht zu weit getrieben werden, immerhin konnte in befriedigender Ausbeute aus 1,44 n- Na_2SO_4 -Lösung eine 5 n-Schwefelsäure hergestellt werden. An eine Schwefelsäurefabrikation kann bei diesen Versuchen nicht gedacht werden, da die Trennung von Na_2SO_4 unwirtschaftlich wäre, doch kann ein derartiges Verfahren technisch wertvoll sein, wo Na_2SO_4 -haltige Schwefelsäure Anwendung finden kann, besonders in der Kunstseidenindustrie bei der Fällung von Xanthogenat.

Auf Anfrage erwiderte Vortr., daß bei der angegebenen Anordnung die Persulfatbildung keine Rolle spielt und daß das Verfahren voraussichtlich noch durch eine vergrößerte Geschwindigkeit des Hg-Umlaufes etwas verbessert werden könnte.

K. Schwarz, Wien: „Eine neue Methode zur direkten Messung der elektrolytischen Wanderungsgeschwindigkeit in metallischen Lösungen.“

In Amalgamen ist die Wanderungsgeschwindigkeit der gelösten Metallionen bei gleicher Feldstärke von der gleichen Größenordnung wie in wäßrigen Lösungen. Zur Aufrechterhaltung hinreichender Feldstärken müssen große Stromstärken angewandt werden, die eine starke Erwärmung, z. B. auf 100°, mit sich bringen. Da das Amalgam eine andere, meist größere elektrische Leitfähigkeit hat als reines Hg, kann das Vordringen einer Amalgamschicht in einer mit Hg gefüllten Glascapillare unter dem Einfluß eines konstanten Gleichstromes an dem Eintreten einer anderen Temperatur, auf die sich der Metallfaden dann erwärmt, mit Hilfe von an mehreren Stellen um die Glascapillare herumgelegten Thermoelementen festgestellt und in seiner Geschwindigkeit gemessen werden.

Auf eine Anfrage von Hohn, Duisburg, gab Vortr. an, daß zur Ausführung einer Analyse etwa 30 min erforderlich seien.

G. Schmid, Stuttgart: „Hochfrequenzleitfähigkeit von Kolloidelektrolyten. Untersuchung des Übergangs vom molekulardispersen zum kolloiden Zustand an seifenähnlichen Solen“ (nach Versuchen von E. C. Larsen).

Ob ein Kolloidelektrolyt vollständig dissoziiert ist und nur elektrostatische Kräfte die entgegengesetzt geladenen Ionen noch beieinander halten oder ob die Dissoziation ähnlich wie bei schwachen organischen Säuren nur unvollkommen ist, darüber ist eine Entscheidung möglich auf Grund von Untersuchungen der Hochfrequenzleitfähigkeit und des Vergleichs mit der normalen Leitfähigkeit. Die normale Äquivalentleitfähigkeit von Seifen weist in ihrem Verlauf bei zunehmender Konzentration einen plötzlich einsetzenden Abfall auf, den McBain mit dem Rückgang der Dissoziation, Hartley mit der Bildung von Kolloidteilchen erklären wollte. Bei Hochfrequenzleitfähigkeitsuntersuchungen (mit 12–20 m Wellenlänge) an Lösungen von dodecylschwefelsaurem Natrium, Cetylpyridiniumchlorid, Natriumoleat, arabinsaurem Kalium und Calcium ergab sich gerade in dem Konzentrationsgebiet, in dem die normale Leitfähigkeit stark abfällt, eine starke Erhöhung gegenüber der normalen Leitfähigkeit bei Anwendung des hochfrequenten Wechselstromes. Aus diesen Ergebnissen muß geschlossen werden, daß am Knickpunkt die Bildung von kolloiden Teilchen einsetzt, die noch immer als starke Elektrolyte mit hoch geladenen Ionenmicellen anzusehen sind.

V. Sihvonen, Helsinki: „Über den Reaktionsmechanismus an einer Graphitelektrode beim kommutierten Gleichstrom.“

Bei der Elektrolyse von H_2SO_4 an Graphitelektroden entsteht bei etwa zehnmaligem Wechsel der Stromrichtung in der Sekunde unter anderem Formaldehyd. Die Formaldehydbildung ist von der Wechselzahl stark abhängig. Sie beruht augenscheinlich auf der unmittelbar aufeinanderfolgenden Oxydation des Graphits zu CO und dessen Reduktion zu H_2CO . Photochemisch erzeugte Wasserstoffatome reagieren bekanntlich mit CO in derselben Weise. Bei der Ausführung der Versuche wurde eine ganz symmetrisch gebaute Elektrolysezelle verwendet.

H. J. Antweiler, Bonn: „Elektrolytströmungen an Kathoden. 1. Quecksilber- und Galliumtropfkathoden.“

Bei früheren Versuchen¹⁰⁾ waren an Quecksilbertropfkathoden mit Quecksilbertropfen aus einer 0,01 mm weiten Capillare bei der Reduktion verschiedener Kationen heftige Flüssigkeitsströmungen beobachtet worden. Je nach der Art der Kationen geschah diese Strömung in zwei ganz verschiedenen Weisen; wenn, wie bei der Reduktion von Fe^{+++} - oder Hg-Ionen das Abscheidungspotential positiver war als das elektrocapillare Nullpotential, dann ergab sich eine Strömung in der Richtung des aus der Capillare strömenden Quecksilbers, bei den übrigen Kationen eine glockenförmige seitliche Strömung, die aus einer am Hg-Tropfen gegen die Tropfrichtung verlaufenden Strömung hervorgeht. Für die Ausbildung der Strömung ist Voraussetzung, daß das Elektrodenmaterial flüssig ist, derartige Elektrolytströmungen treten daher auch an Galliumtropfelektroden, nicht aber an festen Elektroden auf. Die Strömungen lassen sich durch die Einwirkung eines Potentialgradienten auf die in den beiden Fällen verschieden aufgebaute Doppelschicht am Hg-Tropfen deuten. Der Potentialgradient wird durch ein Stromdichtegefälle erzeugt.

M. von Stackelberg, Bonn: „Elektrolytströmungen an Kathoden. 2. Großflächige Quecksilberkathoden.“

An großflächigen ruhenden Quecksilberkathoden treten starke Strömungen auf, wenn ein leicht reduzierbarer Stoff, etwa Cu^{++} , in Gegenwart eines schwer reduzierbaren, z. B. K^+ , elektrolysiert wird. Über der Hg-Fläche tritt dann eine Durchwirbelung ein, deren Bewegungsrichtung je nach der Art der Doppelschicht verschieden ist. Die Strömung entsteht durch eine tangential an der Kathodenoberfläche wirkende Kraft. Die Richtung der tangentialen Strömung geht zu Orten höherer Stromdichte an der Kathode, wenn das Kathodenpotential positiver als das elektrocapillare Nullpotential des Quecksilbers ist, sonst umgekehrt. Es kann dies dadurch erklärt werden, daß an den Stellen höherer Stromdichte eine stärkere Anreicherung (Stauung) der K^+ -Ionen stattfindet, es herrscht dort ein positiveres Potential, und es entsteht somit die tangential Potentialdifferenz. Diese wurde mit Lugginschen Sonden gemessen und beträgt etwa 100 mV. Die beobachtete Stärke der Elektrolytströmung entspricht der aus einer solchen Potentialdifferenz berechneten. Für die Strömungserscheinungen an der Hg-Tropfelektrode und der Großflächenelektrode ist eine einheitliche Deutung möglich.

Schweres Wasser.

K. Clusius u. K. Weigand, München: „Die Umwandlung $\text{II} \rightleftharpoons \text{III}$ der festen Schwefelwasserstoffe H_2S und D_2S unter 250 kg/cm² Druck.“

Fester Schwefelwasserstoff existiert in drei Modifikationen. Die Umwandlung der optisch isotropen Modifikation II nach III (anisotrop) und umgekehrt wurde nun bei H_2S wie bei D_2S bis zu Drucken von 250 at verfolgt. Die Volumendifferenz der Phasen II und III wurde aus der Druckabhängigkeit der Umwandlungstemperatur, der Umwandlungstemperatur selbst und der Umwandlungswärme berechnet:

	H_2S	D_2S
Neigung dp/dT	680 kg/cm ²	866 kg/cm ²
Umwandlungswärme ..	362,1 cal/Mol	402,2 cal/Mol
Umwandlungstemp. ..	103,6° abs	107,8° abs
Volumendifferenz		
VII—VIII	$0,22 \pm 0,08 \text{ cm}^3/\text{Mol}$	$0,18 \pm 0,08 \text{ cm}^3/\text{Mol}$

Da das Molvolumen von festem Schwefelwasserstoff etwa 29 cm³ beträgt, wird der Gitterabstand bei der Umwandlung III/II nur um 2,5% erhöht. Auffallend war bei den Versuchen eine Hysterese; bei der Abkühlung trat die Umwandlung ganz reproduzierbar bei einer um 0,25° bei D_2S und 0,5° bei H_2S tieferen Temperatur ein als bei der Erwärmung. Mit steigendem Druck wurde die Hysterese größer.

In der Aussprache vermutete Debye, daß man durch Kristallverkleinerung die Breite des Hysteresegebietes verringern könnte. Da (Clusius) bei diesen Versuchen durch einen experimentellen Eingriff die Größe der sich bildenden Kristalle kaum verändert werden kann, sind (Klemm) für eine Untersuchung des Hystereseeffektes bei Umwandlungen Metalle vielleicht geeigneter, da über die Kristallgröße hier beliebig verfügt werden kann.

¹⁰⁾ Diese Ztschr. 51, 176 [1938].

W. Birnthaler u. E. Lange, Erlangen: „*Isotopenwirkung der Verdünnungswärmen in hochkonzentrierten (idealkonzentrierten) Elektrolytlösungen und in Dioxan-Wasser-Mischung.*“

Der Unterschied in den Lösungswärmen (Isotopenwirkung) bei Lösung in D_2O gegenüber H_2O wurde ebenso wie früher schon bei verschiedenen anderen Salzen nun bei $LiCl$ und $LiBr$ bei 25° bestimmt. Bei niedrigen Konzentrationen, etwa unterhalb $0,15 \text{ mol/l}$ besteht kein Unterschied, dann folgt ein Gebiet etwa bis 7 m , in dem mit steigender Konzentration die Lösungswärme in D_2O immer mehr abnimmt gegenüber der in H_2O , oberhalb dieser Konzentration ändert sich dann der Unterschied mit der Konzentration kaum noch. Ferner wurde der Unterschied in den Mischungswärmen von Dioxan mit D_2O gegenüber H_2O über das ganze Konzentrationsgebiet hinweg untersucht. Die Mischung mit D_2O ist stets weniger exotherm bzw. stärker endotherm als die mit H_2O .

O. Reitz, Leipzig: „*Saure und alkalische Hydrolyse von Acetamid und Acetonitril in schwerem Wasser.*“

Ein großer Teil der durch Wasserstoffionen katalysierten Reaktionen verläuft in D_2O schneller als in H_2O , man nahm dann an, daß in einem Vorgleichgewicht Wasserstoffionen an die betreffende Substanz angelagert werden und daß wegen der geringeren Nullpunktsenergie das Anlagerungsprodukt mit D^+ -Ionen in größerer Konzentration vorhanden ist als das mit H^+ -Ionen. Daß die Konzentration des Anlagerungsproduktes $CH_3CONH_2^+$ die Geschwindigkeit der sauren Amidhydrolyse bestimmt, zeigten von Euler u. Ölander¹¹⁾: im besonderen ist bei genügend hoher Konzentration überschüssiger H^+ -Ionen ($\sim 4 \text{ n}$) die Hydrolysegeschwindigkeit von der H^+ -Ionenkonzentration nahezu unabhängig, das Amid liegt dann vollständig in Form von $CH_3CONH_2^+$ vor; bei niederen H^+ -Ionenkonzentrationen ($\sim 0,1 \text{ n}$) ist die Hydrolysegeschwindigkeit nahezu proportional der H^+ -Ionenkonzentration, es liegt dann nur ein kleiner Teil des Amids in dieser Form vor. Beim Vergleich der Reaktion in D_2O und H_2O wurde gefunden (25°), daß im Gebiet der Unabhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration die Reaktion in D_2O um 15% langsamer ist als in H_2O , die Zerfallsgeschwindigkeit des Anlagerungsproduktes ist also in D_2O um 15% langsamer als in H_2O . Im Gebiet der Proportionalität mit der Wasserstoffionenkonzentration ist die Hydrolyse in D_2O dagegen um 50% schneller als in H_2O , woraus man schließen kann, daß bei gleicher Säurekonzentration die Konzentration des

¹¹⁾ Z. physik. Chem. 181, 107 [1927].

Anlagerungsproduktes $CH_3COND_2^+$ unter diesen Bedingungen $1,75$ mal so groß ist wie die von $CH_3CONH_2^+$ in H_2O . In Methylalkohol, einem Lösungsmittel geringerer Wasserstoffionenaffinität als Wasser, ist auch bei kleiner H^+ -Ionenkonzentration, wenn nur Säureüberschuß vorhanden ist, die Geschwindigkeit der Reaktion, in diesem Fall der Veresterung des Amids, unabhängig von der Konzentration zugesetzter Säure; in CH_3OD ist die Veresterung nur halb so schnell wie in CH_3OH (25°).

In D_2O ist gegenüber H_2O die alkalische Amidhydrolyse 10% langsamer (25°), die alkalische Hydrolyse von Acetonitril 20% schneller (35°), die saure Hydrolyse des Nitrils (105°) 36% schneller. Bei der sauren Amid- und Nitrilhydrolyse tritt kein Austausch der Methylwasserstoffatome ein, während bei der alkalischen Hydrolyse von Acetamid ein geringer, von Acetonitril ein vollständiger Austausch der Methylwasserstoffatome eintritt.

L. D. C. Bok u. K. H. Geib, Leipzig: „*Über den Austausch von Essigsäure und Acetat mit schwerem Wasser.*“

Es wurde die Geschwindigkeit untersucht, mit der unter verschiedenen Versuchsbedingungen bei Essigsäure bzw. Acetat ein Austausch von Wasserstoffatomen der Methylgruppe mit solchen aus dem Wasser vor sich geht. Allem Anschein nach bestehen ziemlich ähnliche Verhältnisse wie für den entsprechenden Austausch und die Enolisierung bei Aceton. Auch dem Austausch von Essigsäure und Acetat wird daher wahrscheinlich der Enolisierungsmechanismus zugrunde liegen.

Bei Temperaturen zwischen 100 und 200° wurden unter verschiedenen Bedingungen verschiedene Austauschreaktionen festgestellt. Die schnellste Austauschreaktion ist die von Acetationen mit OD^- -Ionen. In Lösungen, die weniger als $0,01 \text{ n}$ -alkalisch sind, geht der Austausch (Unabhängigkeit der Geschwindigkeit von der Acetatkonzentration) durch eine Reaktion von Acetat und Wasser vor sich. In stark sauren Lösungen erfolgt der Austausch durch eine Reaktion des undissoziierten Essigsäuremoleküls mit H^+ -Ionen. Der Hinaustausch ging in allen Fällen doppelt so schnell vor sich wie der Rücktausch der schweren Substanz in leichtem Wasser. Die Halbwertszeiten für 160° und die aus der Temperaturabhängigkeit ermittelten Aktivierungswärmen sind:

Reaktion	Halbwertszeit h	Aktiv.-Wärme kcal
$CH_3COO^- + OD^- (1 \text{ n}) \rightarrow CD_3COO^- \dots$	0,2	22
$CH_3COO^- + D_2O \rightarrow CD_3COO^- \dots$	40	33
$CH_3COOD + D_2O^+ (1 \text{ n}) \rightarrow CD_3COOD \dots$	1,8	26

Physikalisches Institut der Universität Berlin. Colloquium am 20. Mai 1938.

H. Adenstedt, Berlin: „*Wirkung transversaler Magnetfelder auf die Wärmeleitung einiger reiner Metalle.*“

Vortr. berichtet über die Wärmeleitfähigkeit reiner Metalle in einem transversalen Magnetfeld bei tiefer Temperatur, und zwar will man den Gitteranteil λ_g der Wärmeleitfähigkeit λ kennenlernen. Eine Möglichkeit hierzu ergibt die Anwendung von starken transversalen Magnetfeldern; durch diese wird nämlich der Elektronenanteil der Leitfähigkeit unterdrückt, weil die Elektronen in solchen starken Magnetfeldern sehr kleine Kreisbahnen beschreiben und so in der Feldrichtung nur langsam vorwärtskommen. Eine endgültige Lösung der Frage, wie groß der Gitteranteil der Leitfähigkeit ist, ließ sich bisher noch nicht erreichen. So zeigen z. B. von Eucken u. Mitarbeitern¹²⁾ einerseits und von Grüneisen u. Mitarbeitern¹³⁾ andererseits gemessene λ_g/λ -Werte große Abweichungen voneinander. Beim Wismut allerdings führten die Untersuchungen von Grüneisen u. Mitarbeitern¹⁴⁾ und von de Haas u. Mitarbeitern¹⁵⁾ zu demselben λ_g .

Nach den Arbeiten von Justi u. Scheffers¹⁶⁾ sollte sich auch Wolfram bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs

¹²⁾ Vgl. z. B. Z. physik. Chem. 184, 220 [1928].

¹³⁾ Z. Physik 44, 614 [1927] und Ann. Physik 20, 843 [1934].

¹⁴⁾ Ann. Physik 28, 449 [1936].

¹⁵⁾ Physica 8, 1143 [1936].

¹⁶⁾ Vgl. diese Ztschr. 50, 314 [1937].

dem Wismut ähnlich zeigen. Grüneisen u. Adenstedt¹⁷⁾ versuchten, aus Wärmeleitfähigkeitsmessungen an Wolfram-Einkristallen in starken Magnetfeldern einen Endwert der Wärmeleitfähigkeit (völlige Unterdrückung des Elektronenanteils) zu erreichen. Es zeigte sich jedoch, daß das mit den angewandten Feldstärken ($\Phi_{\max} = 12000 \text{ Gauß}$) noch nicht möglich ist. Vor allem ergeben sich für verschiedene Richtungen des Magnetfeldes zu den Kristallachsen λ - Φ -Kurven, die noch nicht zusammenlaufen, wie es sein müßte, wenn der Elektronenanteil wirklich vollkommen unterdrückt ist. Es muß aber nach diesen Messungen der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit ziemlich klein sein, etwa einige Prozent der Gesamtleitfähigkeit.

Weiterhin wurden sehr reine Metallproben (z. B. Einkristalle) von Kupfer, Silber und Platin untersucht. Bei ihnen ist die Wirkung des Magnetfeldes wesentlich geringer als bei Wolfram. Auffallenderweise ist aber die Änderung der Leitfähigkeit $\Delta\lambda$ gleich groß bei allen drei kubisch flächenzentrierten Metallen. Auch für diese Metalle ist das angewandte magnetische Feld noch viel zu klein, als daß sicher auf λ_g geschlossen werden könnte. Immerhin waren auch hier Anzeichen dafür vorhanden, daß für $H \rightarrow \infty$ ein λ_g -Wert in der Nähe von Null zu erwarten ist.

Untersuchungen an zwei Beryllium-Kristallen parallel zur hexagonalen Achse ergaben, daß Beryllium nächst Wismut