

D. PETERS und R. WIGAND, Hamburg: *Abbauversuche an Bartonella muris und Eperythrozoon coccoides*.

Die Blutparasiten wurden licht- und elektronenoptisch nach Einwirkung verschiedener kristallisierter Fermente untersucht. Trypsin brachte *Eperythrozoon coccoides* vollständig zum Verschwinden, während bei *Haemobartonella muris* Reste erhalten blieben. Ribonuclease und Desoxyribonuclease bewirkten nur eine lichtoptische Veränderung. Es wurde eine Massenveränderung beobachtet, wenn nach der Nuclease noch Pepsin einwirkte, das allein angewendet zu keinem Abbau führt.

TH. NASEMANN und D. PETERS, Hamburg: *Einfache und schonende Präparationsmethode für die elektronenoptische Untersuchung von Viren*.

Unter Umgehung der Methoden der fraktionierten Zentrifugierung und der Salzfüllung führte die direkte Tupfpräparation von der infizierten *Chorionallantois* oder der Kaninchencornea zu einer brauchbaren Darstellung der Quaderviren. Neben freien Elementarkörpern, Aggregaten, Ketten, Doppel- und Einzelformen wurden isolierte Einschlußkörper im Cytoplasma von Epithelzellen und in Geweberesten beobachtet. Die Dichte der Viruskörper variierte merklich.

D. PETERS und TH. NASEMANN, Hamburg: *Enzymatischer Abbau von Quaderviren*.

Beim erschöpfenden Pepsin-Abbau von Vaccinevirus, wurden bisher nicht beschriebene Strukturunterschiede beobachtet. Neben einer Größenvariation der Innenkörper zwischen der Elementargröße und Null (leere Membran) wurden Lagerungs- und Formunterschiede gesehen. Neben den bekannten Rundformen traten auch Nieren-, Doppel-, Dreifach-, Vierfach- und Ringformen auf. Die Strukturunterschiede am Innenkörper wurden als Ausdruck der Reifestadien gedeutet.

Präparationstechnik und besondere Beobachtungsverfahren

R. BERNARD und F. DAVOINE, Lyon: *Auswertung der Elektronenbilder pulverförmiger Stoffe*.

Es wurde der Mahlprozeß einer Kugelmühle an einem Wolframcarbid-Präparat untersucht. Die im Elektronenmikroskop ermittelte Oberflächengröße weicht dabei mit wachsender Mahldauer mehr und mehr von der aus der N_2 -Adsorption bestimmten Oberflächengröße ab. Durch Beugungsaufnahmen konnte gezeigt werden, daß mit wachsender Zermahlung mehr feiner Staub entsteht, der im Elektronenmikroskop nicht mit beobachtet wird, so daß dort eine zu kleine Oberfläche bestimmt wird.

H. KEHLER und A. KOCH, Frankfurt/M.-Höchst: *Über eine Anwendung des Ultraschalles bei der Herstellung von Präparaten für das Übermikroskop*.

Beim normalen Präparieren von Suspensionen werden beim Verdampfen des Lösungsmittels die Teilchen zusammengeballt. Es wurde mit einer eindrucksvollen Demonstration gezeigt, wie

sich Stoffe im Felde eines 3-MHz-Ultraschallsenders mit einem Lösungsmittel feinst vernebeln lassen. An Hand von Elektronenmikroskop-Aufnahmen am Farbstoff Ind. Goldgelb RK, der durch Auffangen solcher Nebel präpariert war, wurde die große Überlegenheit dieses Verfahrens gezeigt. Hier können einzelne Teilchen aufgenommen werden, während sonst nur Partikelhaufen beobachtbar sind. Weiterhin wurden mit diesem Verfahren Einzelteilchen von Polyvinylacetat-Feindispersionen photographiert. Es wurde darauf hingewiesen, daß die Entfettung von feinen Apparateilen mit CCl_4 im Ultraschallfeld bequem möglich ist.

C. WEICHAN, Berlin-Siemensstadt: *Formtreue Abbildung von feuchten Oberflächen durch verschiedene Abdruckverfahren*.

Bei der Präparation von Objekten hohen Wassergehaltes können im Elektronenmikroskop Fehlschlüsse gezogen werden auf Grund der Benetzungsschwierigkeiten hydrophober Lösungsmittel an hydrophilen Flächen. Durch Präparation mit Celluloseacetat oder mit Gelatine wurde versucht, diese Schwierigkeiten zu umgehen.

J.-G. HELMCKE, Berlin-Dahlem: *Die Feinstruktur verschiedener Membranfilter (mit Stereoprojektion)*.

Es wurden die Oberflächen von verschiedenen Membranfiltern elektronenmikroskopisch untersucht und die Größe und Form ihrer Poren bestimmt. An einigen Bildern wurde das Abfangen von Bakterien durch Membranfilter gezeigt. Dabei wurde im Umkreis der abgefangenen Bakterien eine charakteristische Verklebung der Filterlöcher beobachtet, die sonst nie auf reinen Filtern zu sehen ist.

B. SCHUHMACHER, Stuttgart: *Dynamische Druckstufenstrecken für den Übergang eines Korpuskularstrahlbündels von Vakuum auf Atmosphärendruck*.

1920 von Pauli ausgeführte Untersuchungen fortsetzend, wurde eine Apparatur entwickelt, mit der ein Elektronenstrahl durch geeignete Dimensionierung von Blenden und der Förderleistung der benutzten Vakuumpumpen in ein Gas bis zu 2 Atm Druck eingeschossen werden kann. Der Strahl kann auch wieder in eine Vakuumkammer zurückgeleitet werden, womit sich die Möglichkeit ergibt, Objekte in der Luftatmosphäre mit einem Elektronenstrahl zu durchschießen. Es wurden Aufnahmen gezeigt von der blauen Fluoreszenz der von dem Elektronenstrahl getroffenen Luft. Wurde in diese leuchtende Kugel noch ein Wasserstoff-Strahl geschickt, so bildeten sich Stickoxyde, und es entstand eine Röntgenfluoreszenzstrahlung.

Neben den hier referierten Vorträgen wurden noch weitere physikalische und technische Einzelheiten diskutiert. So wurden in der Sitzung: Physik der Elektronenlinsen über die neuen Linsensysteme berichtet, bei denen durch Zusatzeinrichtungen die Linsenfehler korrigiert werden können, wodurch die Hoffnung entsteht, das Auflösungsvermögen noch weiter steigern zu können und so in noch kleinere Dimensionen vorzudringen. L. [VB 398]

Internationales Symposium über die Reaktionsfähigkeit fester Stoffe

Göteborg (Schweden) 9.–13. Juni 1952

Das Symposium wurde veranstaltet von der Ingenieurwissenschaftsakademie (IVA) in Stockholm und der Chalmers Technischen Hochschule in Göteborg. Initiator der Tagung und Präsident des Organisationskomitees war Prof. J. Arvid Hedvall (Göteborg). Es nahmen ungefähr 400 Personen aus etwa 20 verschiedenen Ländern teil, darunter u. a. auch zahlreiche Vortragende aus Deutschland. Nach einleitenden Vorträgen folgten die Vorträge der einzelnen Sektionen. 102 wissenschaftliche Mitteilungen wurden insgesamt abgehandelt. Von ihnen kann hier nur eine knappe Auswahl wiedergegeben werden.

Außer der schwedischen Regierung, der Stadt Göteborg und UNESCO hatten etwa 30 schwedische Industrien die Veranstaltung finanziell unterstützt. Der schwedische König hatte die Schirmherrschaft übernommen und war bei der Eröffnung durch seinen zweiten Sohn, Regenten Prinz Bertil, vertreten. Die Eröffnungsfestlichkeiten umfaßten außer einleitenden Ansprachen drei wissenschaftliche Vorträge:

J. A. HEDVALL, Göteborg: *Die Reaktionsfähigkeit fester Stoffe in Theorie und technischer Anwendung*.

Votr. berichtete in allgemeinverständlicher Art über das von ihm vor 40 Jahren erschlossene und seitdem in zahlreichen Untersuchungen bearbeitete Gebiet: Seine Pionierarbeiten haben sich auch für die technische Praxis als bedeutungsvoll erwiesen. Viele

industrielle Prozesse basieren auf Festkörperreaktionen (z. B. die Pulvermetallurgie), bei anderen wiederum beeinflussen die bei tiefen Temperaturen ablaufenden Pulverreaktionen den Verlauf der bei höheren Temperaturen vorstatten gehenden Prozesse wie z. B. bei der Herstellung von Zement, keramischen Produkten und Glas.

O. HAHN, Göttingen: *Reaktionen im festen Zustand nach der Emaniermethode* (verlesen von F. Strassmann/Mainz).

Es wurden besprochen: stufenweise Dehydrierung wasserhaltiger Salze, kristallographische Umwandlungen und Dissoziation von Erdalkalicarbonaten, Zustandsänderungen von Metall-Legierungen, Bildung verschiedener Silicate im festen Zustand (R. Jagitsch) sowie Bildung verschiedener Spinelle, insbes. Zink- und Cadmiumferrit (W. Schröder). Es konnte gezeigt werden, daß die Emaniermethode ein brauchbares und außerordentlich empfindliches Hilfsmittel bei derartigen Untersuchungen ist. (Vgl. auch den Vortrag von Anderson).

CHAUDRON, Paris: *Die Kinetik einiger Festkörperreaktionen und der Vergleich des Mechanismus bei Ionenverbindungen bzw. metallischen Verbindungen*.

Votr. wies darauf hin, daß gerade kinetische Messungen an festen Stoffen, die ihren Ausdruck in der Aktivierungsenergie des betreffenden Vorganges finden, den Einfluß der Struktur und der

Störungen des Gitters zu Tage bringen. Vielen, scheinbar weit voneinander verschiedenen Festkörperreaktionen sind die gleichen Teilphänomene gemeinsam wie „Induktionsperioden“, Keimbildung, Sinterung und dgl.

Untersuchungen zur Theorie der Festkörperreaktionen

J. S. ANDERSON, Harwell: *Entwicklungen im Gebrauch der Hahnschen Emaniermethode* (Versuche von J. N. Gregory und D. J. M. Bevan).

Vortr. beschrieb eine Apparatur, welche die technischen Fortschritte zeigte, die seit den im Hahnschen Vortrag erwähnten Arbeiten gemacht worden sind (laufende Messung mittels Szintillationszähler, Photovielfacher („photomultiplier“), „Counting rate meter“ und gemeinsamer Schreiber für Ionisationsstrom und Thermospannung).

Als Ergebnisse sind zu nennen: Die Temperaturfunktion des Emaniervermögens ergibt im allgemeinen zwei verschiedene Aktivierungsenergien, eine geringe bei tiefen Temperaturen, die nicht ohne weiteres einem bestimmten Prozeß im festen Stoff zugeordnet werden kann; sowie eine hohe (30–70 kcal/mol) bei hohen Temperaturen, deren zugehöriger Prozeß offenbar — wie schon Jagitsch seinerzeit erwähnte — im Zusammenhang mit der Gitter-Selbstdiffusion steht, aber nicht in allen Fällen ohne weiteres damit identifiziert werden darf.

K. E. ZIMEN, Göteborg: *Isotopenaustausch mit festen Stoffen*.

Man kann aus der Geschwindigkeit des Austausches, etwa zwischen einer festen und einer flüssigen Phase, die Selbstdiffusion in der festen Phase ermitteln, falls sie der zeitbestimmende Teilprozeß ist, was durch geeignete Dimensionierung im Prinzip stets erreicht werden kann. Es sind auf diese Art die Selbstdiffusionskonstanten von Ag und Br in Ag Br abgeschätzt worden. Einbau von Ag_2S (zwecks Entscheidung über den Fehlordnungstyp gemäß der Wagner-Schottkyschen Theorie) ergab keine Änderungen der Austauschgeschwindigkeit, da offenbar die Löslichkeit von Ag_2S in Ag Br zu gering ist.

R. LINDNER, Göteborg: *Direkte Messung der Beweglichkeit in festen Stoffen mittels radioaktiver Indikatoren*.

Die Selbstdiffusionskonstanten und ihre Temperaturfunktionen wurden für folgende Stoffe angegeben. PbO , $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, CaO , $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, ZnO , $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Betrachtung der Resultate zeigt, daß — innerhalb einer Stoffgruppe — die Selbstdiffusionskonstanten (der Kationen), auf die Schmelztemperatur des betreffenden Stoffes extrapoliert, etwa den gleichen Wert aufzuweisen scheinen, der im Fall der Oxyde bei $\log D = -7$, im Fall der Silicate bei $\log D = -10,5$ liegt. Dies soll jedoch durch Untersuchung weiterer Stoffe geprüft werden. (Aus Literaturangaben ergibt sich für einige Metalle ein ähnlicher Befund, $\log D$ hat hier den Wert: -9). Die experimentelle Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion in Oxyden liegt bei durchschnittlich 80 kcal/mol. (Eine Beweglichkeit radioaktiven Siliciums in Silicaten hat bisher nicht festgestellt werden können).

In der Diskussion wies A. Kottmann (Münster) auf analoge Gesetzmäßigkeiten bei Metallen gleichen Gittertypus hin; hier ist überdies das Verhältnis: Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion/Sublimationswärme konstant).

A. GARCIA-VERDUCH und R. LINDNER, Madrid und Göteborg: *Über die Selbstdiffusion in Bariummetatitanat* (vorgetr. von Garcia-Verduch).

Vorläufige Ergebnisse zeigten eine meßbare Beweglichkeit sowohl für Barium als auch Titan.

H. BÜCKLE, Paris: *Sintervorgänge im System Cu/Zn*.

Vortr. hat die Diffusion in den einzelnen Messingphasen an Hand von Schlibbildern untersucht. Es ließ sich eine überwiegende („anomale“) Diffusion von Zink beobachten, die zu entsprechenden Formänderungen und Verschiebungen sowie Porenbildungen (im Zink) führte. Solche Erscheinungen müssen bei allen Sintervorgängen, bei denen sich intermediäre Phasen bilden, in Rechnung gestellt werden. Als Diffusionsmechanismus innerhalb der Messingphasen zieht Vortr. auch Zwischengitterdiffusion in Betracht.

K. HAUFFE, Greifswald: *Die Anwendung der Theorie der Fehlordnungerscheinungen in heterotypen Mischphasen auf die Entwicklung zunderfester Metall-Legierungen*.

Vortr. hat in Verfolgung von seinerzeit durch C. Wagner sowie W. Schottky eingeführten Fehlordnungsvorstellungen die Beeinflussung des Materietransportes in Anlaufsichten durch Fremdionenzusatz untersucht.

Bei den im allgemeinen praktisch am meisten interessierenden elektronenleitenden Oxyd-Deckschichten kann im Fall von Elektronenüberschulleitung die Oxydationsgeschwindigkeit durch Zusatz höherwertiger Ionen herabgesetzt werden, so z. B. durch Zusatz von Al zu Zn. Im Fall von Elektronendefektleitung in der Oxydschicht ist der Zusatz niederwertiger Ionen erforderlich wie z. B. etwa von Li zu Cr. Ist die Herstellung entsprechender Legierungen unmöglich, kann man versuchen, die Metalle durch Belegung mit den entsprechenden Fremdxyden zunderbeständiger zu machen.

Bei dünnen Anlaufsichten wird neuerdings ein anderer Mechanismus als der Wagnersche zunehmend angewandt, um experimentelle Befunde, wie z. B. die der Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit dünner Zinkoxyd-Schichten vom Sauerstoff-Partialdruck (W. J. Moore u. J. K. Lee) zu erklären. Hierbei wird auf die Randschichttheorie der Kristallgleichrichter von W. Schottky und P. Spenke zurückgegriffen.

Bei der Chemisorption von Sauerstoff kommt es zum Wegfangen von Elektronen aus einer dünnen Schicht an der Oberfläche und zur Ausbildung einer lokalen hohen Feldstärke, die die Zwischengitterwanderung von Metallionen beschleunigt.

KATHARINE SEIP FÖRLAND, Trondheim: *Photooxydation an der Oberfläche von Rutil-Kristallen*.

Die Untersuchungen gründen auf den Vorstellungen der reversiblen Fehlordnung. TiO_2 übt bei Bestrahlung einen oxydierenden Einfluß auf an der Oberfläche adsorbierte Substanzen aus, was auf das Vorhandensein atomaren Sauerstoffs zurückgeführt wird, der aus Sauerstoff-Ionen durch Entzug von Elektronen entstehen soll, die ihrerseits Ti^{IV} zu Ti^{III} reduzieren.

Der entscheidende Transportvorgang ist an die Wanderung von Sauerstoff-Ionen gebunden. Durch Einführen höherwertiger Ionen, z. B. Ta^{5+} , kann die Sauerstoff-Leerstellenkonzentration und damit die Photooxydation vermindert werden. Die Photooxydation ist außerdem an die Möglichkeit der Unterbringung überschüssiger Elektronen im Gitter gebunden. Dies ist aber zugleich eine Vorbedingung für das Vorliegen von Reduktionshalbleitern, d. h. aber, auch die Halbleitereigenschaften von teilweise reduziertem TiO_2 können durch Zusatz von Tantal reguliert werden.

P. A. MARSHALL jun., Pennsylvania: *Mechanismus der Sinterung und Rekristallisation von Oxyden*.

Auf den gleichen Fehlordnungsvorstellungen basierten (und ebenfalls durch Dr. W. A. Weyl (Pennsylvania) angeregt) auch diese Untersuchungen. Sintervorgänge sind abhängig vom Materietransport, und die im Vortrag von Hauffe erörterten Einwirkungen zugesetzter Ionen mit anderer Ladung machen sich auch in der Sintergeschwindigkeit geltend, wie Vortr. an der Schrumpfung von Zinkoxyd-Sinterkörpern zeigen konnte. (So reduzierte beispielsweise der Zusatz von 1,6 Mol % Ga_2O_3 die Schrumpfung zu einem Fünftel).

W. JOST, Darmstadt: *Röntgen-Strukturuntersuchungen an Mischsystemen: Silber-Kupfer-Halogenide*.

Im Zusammenhang mit Studien der Fehlordnungsverhältnisse wurden mit J. King und W. Sieg Mischsysteme untersucht. Das Anionengitter von $\alpha\text{-CuJ}$ unterscheidet sich von demjenigen des $\alpha\text{-AgJ}$, es bleibt anscheinend (bei geringem AgJ-Gehalt) erhalten bei einer direkten Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung $\beta \rightarrow \alpha\text{-CuJ}$.

J. H. de BOER, Geleen: *Die Bindung von Wasser in und an γ -Aluminiumoxyd* (zusammen mit G. M. M. Houben).

Röntgenographisch wurde festgestellt, daß die Spinellstruktur bei Wasseraufnahme erhalten bleibt, also ein Wasserstoff-Aluminiumspinell entsteht. Außerdem wird Wasser chemisch gebunden an der Oberfläche, der so die Zusammensetzung $\text{AlO}(\text{OH})$ zugeschrieben wird. Ein Austausch von Al-Ionen der Oberfläche gegen H-Ionen des Inneren wird angenommen.

J. BÉNARD, Paris: *Struktureinflüsse bei der Oxydation von Eisenkristallen* (Untersuchungen mit J. Bardolle).

Es konnte gezeigt werden, daß die Vorzugsrichtung beim Wachstum von FeO-Kristallen sowohl bei dünnen wie auch bei dickeren Oxydationsschichten durch die Kristallorientierung des Trägermetalls gegeben ist, daß also auf diese Art auch die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflußt wird.

H. FORESTIER, Straßburg: *Einfluß adsorbierter Gase auf die Reaktivität fester Oberflächen*.

Ein solcher Einfluß macht sich geltend sowohl in der Begünstigung von Ferritbildungs-Pulverreaktionen bei tiefen Temperaturen (magnetoanalytisch verfolgt) wie auch in der Herabsetzung von Schmelzpunkten und Punkten kristallographischer Umwandlung bei verschiedenen Stoffen. Gemäß der Messung des Umsatzes

bei verschiedenen Gasdrücken und Extrapolation der Ergebnisse ist im extremen Vakuum völliger Stillstand der „Phasengrenzreaktion“ zu erwarten. Als quantitative Arbeitshypothese wird Beeinflussung der Oberflächenschichten durch *van der Waals*sehe Kräfte adsorbierter Gase angegeben (auch Edelgase zeigten sich wirksam). In einer Diskussionsbemerkung wies *J. S. Anderson* (Harwell) darauf hin, daß die Verweilzeit einer Gasmolekel an der Oberfläche des festen Stoffes bei den fraglichen Temperaturen zu kurz für eine solche Erklärung sei.

F. FEIGL, Rio de Janeiro: *Festkörperreaktionen in der analytischen Chemie*.

Hierzu sind u. a. die bekannten Reaktionen des thermischen Zerfalls in der Gravimetrie zu rechnen. Aber auch Pulverreaktionen, die zur Bildung analytisch verwendbarer organischer Innerkomplexverbindungen führen, werden in steigendem Maße untersucht. Schließlich gehören hierher auch die weitverbreiteten adsorptionsanalytischen Methoden.

G. GÜNTHER, Stockholm: *Festkörperreaktionen bei der Herstellung von Leuchtstoffen*.

Hier ist eine gründliche Kenntnis der Reaktionsmechanismen nötig, wenn man sich von den bisher immer noch reichlich angewendeten empirischen Methoden freimachen will. Über das Ausmaß der Umsetzung im festen Zustand gibt bei jenen Stoffen gerade die Lumineszenz den besten Aufschluß.

A. WALKLEY, Melbourne: *Die Reaktivität des Mangandioxyds*.

Sie ist ein klassisches Beispiel der Bedeutung irreversibler Fehlordnung. Hier spielen die Unterschiede auf Grund verschiedener Herstellung und „Alterung“ eine ausschlaggebende Rolle bei der Reduktion angesäuerter Oxalsäure. Der auf die Einheit der Oberfläche (ermittelt durch Wasserabsorption) bezogene Umsatz ist am größten bei kalt gefälltem Braunstein.

R. SCHENCK, Marburg: *Die Messung der Affinität im festen Zustand*.

Hierzu wurde die Messung von Druck- und Konzentrationseinstellung der Gasphase heterogener Gleichgewichte oberhalb 300° C benutzt sowie deren Lageänderung durch Zusätze. So können z. B. die Dissoziationsarbeiten von Metalloxyden, deren Beeinflussung durch Legierung des Grundmetalles und die Bildungsarbeit jener Mischkristallbildung bestimmt werden. Auch die Reaktionen einwertiger Schwermetalloxyde mit Sesquioxiden unter Sauerstoffaufnahme ist untersucht worden, wobei sich u. a. das überraschende Ergebnis zeigte, daß Gemenge von metallischem Silber und Rhodium bei 700° C mit Sauerstoff zu $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}_4$ reagieren.

E. A. GULBRANSEN, London: *Mechanismus der Metall-oxydation vom Standpunkt der Theorie des Übergangszustandes („transition state“)*.

Dieser Standpunkt führt bei der Betrachtung der vom Vortr. gemessenen Oxydationsgeschwindigkeit 13 verschiedener Metalle zu dem Resultat, daß in den meisten Fällen die Entropie des Aktivierungsausdrucks einen negativen Wert annimmt. Dies sei so zu erklären, daß nur ein Bruchteil der Oxydphase Träger der Diffusion sei, also etwa Korngrenzen oder Störungszonen noch geringerer Dimensionen. Anfängliche positive Abweichungen von der parabolischen Zeitfunktion passen in dieses Bild (Rekristallisation).

Meß- und Untersuchungsmethoden

H. BÜCKLE, Paris: *Beitrag der Messung der Mikrohärtigkeit zum Studium von Festkörperreaktionen*.

Die in metallischen Phasen hervorgerufenen Eindrücke unter der Wirkung von einigen Gramm Belastung sind von so geringen Abmessungen (10^{-3} cm), daß heterogene Strukturen als solche erkannt, schmale Diffusionszonen quantitativ ausgemessen, Löslichkeit im festen Zustand sowie Keimbildung untersucht werden können.

L. J. WOOD, St. Louis: *Ionenwanderung durch Kristalle*.

Vortr. teilte eine interessante Methode zur Untersuchung von Diffusionsvorgängen in durchsichtigen Kristallen mit. Es wurde die Einwanderung von Ionen aus RbCl - bzw. RbBr -Pulver in KBr - bzw. KCl -Kristalle mittels der Messung des Brechungsindex dünner sukzessiver Schichten quantitativ verfolgt.

W. KLEMM, Münster: *Anomale Wertigkeiten*.

Vortr. wandte magnetische Methoden zur Feststellung von auf trockenem Wege hergestellter Sauerstoffsalze anomaler Wertigkeit an. Es konnten so Salze mit fünfwertigem Mangan und dreiwertigem Kupfer sichergestellt werden¹⁾.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 396 [1951].

N. GRALÉN, Göteborg: *Sinterreaktionen bei Fasern*.

Sinterreaktionen an sehr kleinen Kontaktstellen organischer Fasern sind für die Reibung zwischen den Fasern verantwortlich.

Die Sektion „Meßmethoden“ umfaßte die in der Portlandzementindustrie übliche Bestimmung der spezifischen Oberfläche pulverförmigen Materials auf Grund der Luftdurchlässigkeit einer definierten Pulverschicht (*A. H. M. Andreasen*, Kopenhagen); die Bestimmung der Oberflächenspannung fester Stoffe mit Hilfe des „Benetzungseffektes“ (*C. Benedicks*, Stockholm); die Bestimmung von Wärmetönungen, wie sie etwa bei Ordnungs-Unordnungs-Umwandlungen von Metallen vorkommen, mittels isothermer Kalorimetrie (Thermodifferentialanalyse im Hochtemperaturthermostaten. *G. Borelius*, Stockholm); die Bestimmung des Umsatzes bei Festkörperreaktionen mittels Thermowaage (Dekompositionen) und Absorptionsspektren (*Cl. Duval*, Paris).

Die Sektion „Minerale und Mineralreaktionen“ enthielt u. a. folgende präparative Arbeiten: *W. de Keyser* und *R. Cyprès* (Brüssel) teilten eine Methode zur Herstellung sehr reinen Graphits (für Kernreaktorzwecke) durch thermische Zersetzung gasförmiger Kohlenwasserstoffe mit. Über Reaktionen von mineralogischer Bedeutung sprach *R. Jagitsch* (Göteborg), der experimentell nachweisen konnte, daß bei der Bildung von K-Na-Feldspat durch Reaktion von Albit und Orthoklas im festen Zustand die gegenseitige Diffusion von Kationen die zeitbestimmende Teilreaktion ist.

Die thermische Zersetzung von Dolomitmikristallen wurde von *R. Haul* (Pretoria) (Vortr.: *R. Norin* (Höganäs)) untersucht nach Methoden der thermischen Analyse, der Thermowaage, Röntgenanalyse und Isotopenaustausch (^{13}C). Eine Theorie der Reduktion körniger Oxyde mittels gasförmigen Wasserstoffs wurde von *J. M. Dunoyer* (Paris) aufgestellt und in Übereinstimmung befunden mit dem Experiment, bei dem die Diffusion in der Gasphase durch Anwendung eines Gasstromes eliminiert wurde, der die Oxydpartikel in der Schwebe hielt.

Katalysatoren und Katalyse

G. M. SCHWAB, München: *Die Vergiftung von Katalysatoren*.

Bei Katalysatoren kommen sowohl homogene Arten von aktiven Zentren wie auch aktive Zentren abgestufter Qualität vor (bei steigender Vergiftung nimmt die spezifische Wirksamkeit des Giftes stetig ab). Bei „Einfrieren“ des thermischen Gleichgewichts zwischen Zentren verschiedenen Energieinhalts läßt sich aus der Zentrenverteilung die Herstellungstemperatur des Katalysators zurückberechnen.

In „Untersuchungen über den magnetokatalytischen Effekt“ zeigte Vortr., daß am Curie-Punkt von Nickel und Nickel-Legierungen Anomalien in der Geschwindigkeit der durch die Metalle katalysierten Ameisensäure-Dehydrierung auftreten.

Die oxydierende Wirkung höherer Silberoxyde wurde von *J. H. de Boer* (zusammen mit *J. van Ormondt*) untersucht, der u. a. fand, daß dreiwertiges Silber (in basischem Sulfat) schon durch Wasserdampf reduziert wird und bei Zimmertemperatur Kohlenmonoxyd oxydiert; Zusatz von Cadmium erhöht die Stabilität und setzt die oxydierende Wirkung herab.

G. C. A. Schuit (Amsterdam) wurde durch die Untersuchung der Desorption von Wasserstoff-Deuterium-Mischungen an Ni-SiO_2 -Katalysatoren zu dem Schluß geführt, daß die Nickel-Oberfläche homogen ist. *K. Hauße* (Greifswald) behandelte die „aktiven Zentren“ vom Standpunkt der Theorie der reversiblen Gitterfehlordnung und konnte zeigen, daß die Wirksamkeit oxydischer Katalysatoren durch Zusatz von Ionen abweichender Wertigkeit beeinflusst wird.

Keramische und hochfeuerfeste Stoffe

E. J. VERWEY, Eindhoven: *Neuere Entwicklung auf dem Gebiet synthetischer keramischer Stoffe*.

Das Gebiet ist von außerordentlicher Aktualität für die Schwachstromtechnik, wo diese Stoffe für Kondensatoren, Widerstände und Induktanzen Verwendung finden. Rutil, und Titanate, „ferrocube“-Ferrite (geringe Leitfähigkeit, hohe magnetische Permeabilität), „ferroxdure“-Ferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) (geringe Leitfähigkeit, permanenter Magnetismus) sind einige der untersuchten Materialien.

H. Salmang (Maastricht) untersuchte die „Grobstruktur geformter keramischer Erzeugnisse“, wobei mit KMnO_4 gefärbtes Wasser zum Sichtbarmachen von inhomogenen Porositäten diente, welche in den untersuchten Fällen durch Ungleichmäßigkeit der Filterkuchen und das Fließen bei der Verformung bedingt waren. *F. Sandförd* (Göteborg) behandelte die „Löslichkeit von Brenn-

ofengasen in keramischem Material", wobei u. a. ein Einfluß auf das spätere Wasseradsorptionsvermögen und die Alterung in feuchter Luft festzustellen ist.

Metallurgie

Die Sektion „Metallurgie“ enthielt u. a. Mitteilungen von W. Köster (Stuttgart) über die Reaktionen von Eisen mit Aluminium und Aluminium-Legierungen. Bei diesen sehr heftigen Reaktionen, die zu porösen Wachstumsschichten führen, ist röntgenographisch hauptsächlich die Kristallart Fe_2Al_5 festgestellt worden. G. Masing (Göttingen) behandelte die anfänglichen Abweichungen von den Gleichgewichtskonzentrationen bei Umwandlungen wie z. B. der α - γ -Umwandlung in Fe-Ni-Legierungen. G. Wassermann (Clausthal-Zellerfeld) berichtete über Umwandlungen in Messinglegierungen des Übergangsgebietes zwischen α - und β -Phase, die mit ausgesprochener Platzwechselplastizität verbunden sind. Im Augenblick der Umwandlung (etwa $-190^\circ C$) liegt ein anomal niedriger Formänderungswiderstand vor, und eine hierbei etwa einem Draht aufgezwungene Biegung geht bei Erwärmung auf Zimmertemperatur zurück, um bei erneuter Abkühlung ohne weiteres wieder aufzutreten.

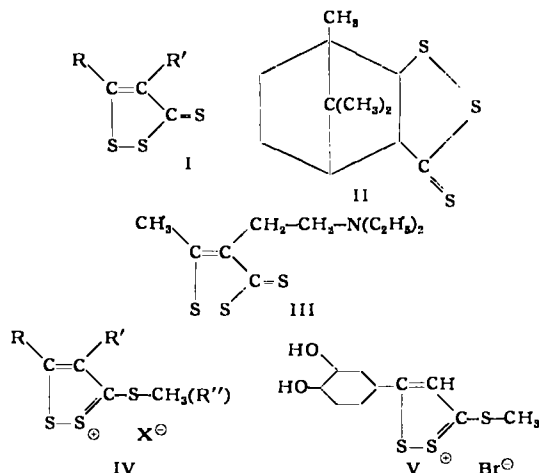
Die letzte Sektion war der Pulvermetallurgie gewidmet und enthielt eine Reihe aktueller Vorträge: P. Schwarzkopf (Yonkers) sprach über durch Pulvermetallurgie erzeugte hochfeuerfeste Stoffe („super-alloys“), wie sie im Raketen- und Düsenantrieb eine Rolle spielen. Passende Hartmetallkombinationen scheinen in der Lage zu sein, die hierzu nötige Temperatur- und Oxydationsbeständigkeit keramischen Materials mit den mechanischen Eigenschaften von Metallen zu verbinden. R. Lindner [VB 403]

Freiburger Chemisches Kolloquium, GDCh-Ortsverband Freiburg und Freiburger Medizinische Gesellschaft

am 11. Juli 1952

A. LÜTTRINGHAUS, Freiburg *Chemie und Pharmakologie der Trithione*. (Chemische Einführung).

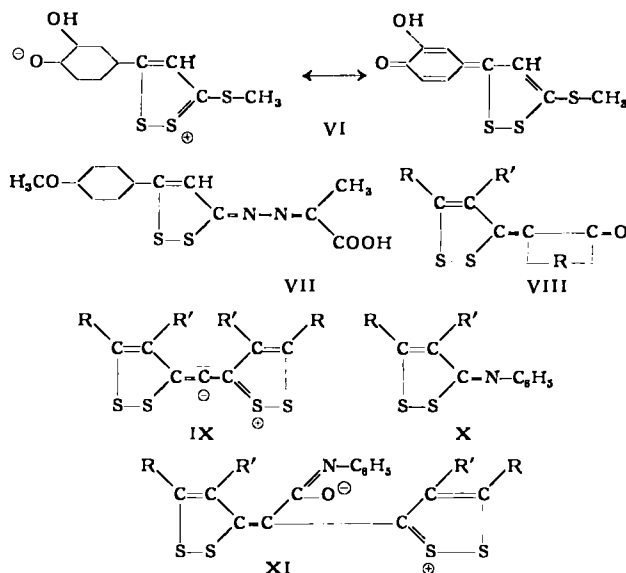
B. Böttcher fand 1938 den ersten allgem. synthetischen Weg zur Darstellung der Trithione (I). Die 1944 von Lüttringhaus und Böttcher ermittelte Konstitution hat sich als richtig erwiesen. Die Bildung aus Olefinen und Schwefel wird durch Radikalreaktion eingeleitet. Während Trithione gegen Säuren sehr stabil sind, bewirkt Alkali Abbau durch Säure- und Ketonspaltung. Die Böttchersche Bildungsweise wurde außer von den erwähnten deutschen Autoren nach dem Kriege von zahlreichen ausländischen Forschern auf weitere Beispiele ausgedehnt. (Gaudin u. Lozac'h; Selker u. Kemp; Woronkow u. Braun; J. Schmitt u. Lespagnol; Baldwin, Spindt u. Stevens). Währenddessen fanden Böttcher und



Lüttringhaus sowie Wessely und Siegel zahlreiche neue Bildungsweisen. Die vorteilhafteste, weil unter mildesten Bedingungen verlaufende, ist diejenige aus β -Ketoestern oder ähnlichen β -substituierten Estern, P_4S_{10} und Schwefel (U. Schmidt u. A. Lüttringhaus 1951; N. Lozac'h 1952). Sie macht auch aliphatisch substituierte sowie solche Trithione leicht zugänglich, die bei anderen Synthesen infolge Nebenreaktionen nicht entstehen, wie Tri-, Tetramethylen- oder Campho-Trithion (II). Auch basisch substituierte, pharmakologisch interessante Trithione sind so gut zugänglich geworden, wie III.

Trithione addieren anorganische Alkylester nach Böttcher zu Trithioniumsalzen; diese entsprechen nach unseren Untersuchun-

gen IV (bzw. Mesomeren). Sie liefern interessante Farbeffekte. Während Addition von Alkylhalogenid an Trithion an sich hypsochrom wirkt, (Lüttringhaus und Cleve 1948) haben Trithioniumsalze mit p-Oxyphenyl-Gruppe ausgeprägte Indikatoreigenschaften mit sehr starker Bathochromie im Alkalischen. Dioxyphenyl-trithionium-methobromid (V) z. B., aus dem leicht erhältlichen Trithion des (Iso-)Eugenol-methyläthers durch einfaches



Kochen mit 48proz. HBr quantitativ gebildet, ist in saurer Lösung gelb, wird in schmalen Gebiet um pH 6 rot, über 7 aber intensiv violett (VI), stark alkalisch sogar blau. Chloroform schüttelt das violette VI auch schon aus mäßig saurer Lösung von V aus. Bei den p-Oxyphenyl-Trithionen selbst ist der Umschlag nur schwach (orange \rightleftharpoons rot), z. B. beim p-Oxy-m-methoxyphenyl-trithion (Lozac'h 1947), wie auch bei der einfachen p-Oxy- und der p,m-Dioxy-Verbindung.

Über die Sparbeizwirkung der Trithione wird demnächst in dieser Zeitschrift ausführlich berichtet.

ULRICH SCHMIDT, Freiburg *Stickstoff-haltige Kondensationsprodukte und Cyaninfarbstoffe aus Trithionen*.

Trithioniumsalze (IV) gestatten leicht den Ersatz des exocyclischen S-Atoms, wobei sie — Trithione selbst reagieren zu langsam oder führen zu Sekundärreaktionen — mit Aminen und deren Derivaten (Anilin, Amino-dimethylanilin, Amino-benzoesäure u. ä.) unter Austritt von Säure und Mercaptan Anile, mit Phenylhydrazin oder Säurehydraziden (Benz-, Isonicotinsäure-hydrazid) Hydrazone, mit Hydrazin selbst Azine liefern. Hydrazin im Gemisch mit anderen Carbonyl- oder Thion-Verbindungen liefert gemischte Azine, die auch aus deren Hydrazonen mit Trithionen entstehen. Brenztraubensäure und p-Methoxyphenyl-trithion liefern z. B. VII.

Ähnlich reagieren Trithioniumsalze (IV) auch mit aktiven Methylen-Verbindungen, wobei Cyaninfarbstoffe entstehen können. Mit cyclischen aktiven Methylen-Verbindungen (Rhodanine, Pyrazolone, Thiobarbitursäure u. ä.) entstehen Merocyanine (VIII). Bei der Kondensation mit Malonsäure erhält man Monomethincyaninbetaine (IX). Mesosubstituierte Monomethincyanine mit Betain-Charakter (XI) wurden aus Anilen (X) mit Acetanhydrid unter Abspaltung von Anilin und Essigsäure erhalten.

A. ENDERS, Freiburg *Choleretische Wirkung von Trithion-Derivaten*.

Halpern fand 1948, daß das von Böttcher 1938 aus Anethol hergestellte, von Lüttringhaus und Böttcher 1944 in der Konstitution aufgeklärte 3-Anisyl-trithion die Gallenproduktion vermehrt. Es schien nun lohnend, die Wirkung von stickstoff-haltigen Derivaten (vgl. vorstehende Referate) auf die Cholerese zu untersuchen.

Maß der gallefördernden Wirkung bei Katzen war die innerhalb 60 min nach intramuskulärer bzw. intraduodenaler Injektion ausgeschiedene Gallenmenge. Die Wirkungsstärke wurde mit der des 3-Anisyl-trithion selbst sowie mit der von Gallensäuren (Decholin) verglichen. 3-Anisyl-trithion ist bei Katzen weniger wirksam als von Halpern für Hunde angegeben. Lösungsmittel: 20 bis 100proz. 1-2-Propylenglykol. I. m. hatte nur das Azin VII in Dosen von 30 mg pro kg deutliche choleretische Wirkung; bei Verabreichung in den Darm erzielten auch Derivate mit ringförmigen Substituenten (XIII, XIV) schwache Förderung der Galleproduktion.