

nach willkürlichen Richtungen polarisiert sein, wenn eine Selektion stattfindet. Dies ist offenbar ein Grund, weshalb die Umwegsignale bei häufiger reflektierten Signalen, wie bei Erdumläufen, wegfallen. Durch den mit einfachsten Mitteln durchgeführten Antennenversuch kann nur eine Andeutung über die jeweiligen Himmelsrichtungen erreicht werden, aus denen die einzelnen Signale eintreffen. Über die Polarisation der Wellenzüge kann jedoch nichts ausgesagt werden. Mißweisungen bei der Peilung in der Funknavigation, wie wandernde Minima, sind sehr wohl mit dem Auftreten der beschriebenen Mehrweg-Phänomene beim Hauptsignal näherer KW.-Sender in Einklang zu bringen.

Die Erscheinung einer zeitweise nur nach einer Richtung erfolgenden Ausbreitung von Umlauf-Echos, wobei der entgegengesetzte Weg vollständig gesperrt ist, wurde schon von H. Mögel 1927 bis 1934 beobachtet. Sie scheint nach weiteren Überprüfungen des Forschungsmaterials nicht nur auf den zunächst vermuteten technischen Eigenschaften einer Sendeanlage (Richtantennen) zu beruhen. In Sommernächten (1941, 42, 43 und 44) zeigten ausnahmslos alle südamerikanischen Sender verschiedener geographischer Lage, wie LQC-17550 KHz, LQE-17380 KHz in Monte Grande (Argentinien), CEA-2-17400 KHz in Santiago (Chile) und PPH-11930 KHz in Sepetiba (Brasilien) keine „rückwärtigen Signale“. Es traten stets Umläufe bzw. mehrfache Umläufe des direkten Signals auf. Der in entgegengesetzter Richtung um den Erdball laufende Großkreisweg schien dabei gesperrt. Rückwärtige Signale waren aber bei allen diesen Stationen im Winter vormittags vorhanden. Bei nordamerikanischen Stationen wurden analoge

Verhältnisse (keine rückwärtigen Signale im Sommer) beobachtet. — Dagegen zeigten japanische Stationen in Sommernächten zur gleichen Zeit, als bei südamerikanischen Stationen nur eine einseitige Ausbreitung nachzuweisen war, rückwärtige Signale und oft auch Umläufe des direkten Signals. — Da offensichtlich nicht gut angenommen werden kann, daß alle diese Stationen im Sommer andere Antennenanlagen als im Winter benutzt hätten, muß die Ursache dieser Erscheinung in ionosphärischen Vorgängen zu suchen sein. Daß bei einer in mehrfachen Zickzackreflexionen zwischen Ionosphäre und Erdoberfläche erfolgenden Fernausbreitung über den „rückwärtigen Weg“ zeitweise kein Signal eintrifft, ist zweifellos mit dem Vorhandensein der Sprungzonen zu erklären. Signaluntersuchungen an einer anderen Stelle des Ausbreitungsgroßkreises können die Frage entscheiden, ob es sich um eine tatsächliche oder nur um eine scheinbare Blockierung eines Weges handelt. Augenscheinlich würde sich aber eine tatsächlich nur nach einer Richtung hin erfolgende Ausbreitung auch mit einer Kopfwellenfortpflanzung oder mit einer schon 1926 von H. Lassen⁴ angenommenen „Fernstrahlung“ in Einklang bringen lassen. Diese Fernstrahlung soll sich ähnlich der v. Schmidtschen Kopfwelle in einer dünnen horizontalen Schicht mit laufender Energieabstrahlung zur Erde fortpflanzen, allerdings soll infolge der Dämpfung eine starke Abnahme der Feldstärke⁵ mit der Entfernung bedingt sein, was eine geringe Reichweite und nicht die durch die Messungen bewiesenen feldstarken Erdumläufe bedeuten würde.

⁴ H. Lassen, Jb. drahtl. Tel. 28, 144 [1926], Abb. 6.

⁵ K. Försterling u. H. Lassen, Z. techn. Physik 12, 521 [1931].

NOTIZEN

Graphitverbindungen als aktive Materialien in galvanischen Elementen, insbesondere im Sekundärelement

(Z. Naturforschg. 2a, 534—535 [1947]; eingeg. am 7. Aug. 1947)

Von Helmut Jedlicka¹

Auf Kohleplatten gebildete Schichten von Graphitoxyd sind elektromotorisch wirksam. Derartige Platten eignen sich zur Herstellung eines Sekundärelementes, wobei als Elektrolyt z.B. verdünnte Schwefelsäure verwendet wird. An der Kathode wird das Gra-

phitoxyd bei der Elektrolyse (1. Ladung) reduziert und bildet eine noch nicht geklärte Graphitart bzw. -verbindung, die ebenfalls elektromotorisch wirksam ist. Um dies zu erreichen, ist primär immer erst die Oxydation der Kohle erforderlich.

Das so erzielte Sekundärelement zeigt beachtenswerte Eigenschaften, so daß seine technische Verwendung möglich erscheint. Die Entladekurve ähnelt der Kurve von Luftsauerstoffelementen des Leclanché-Typs. Sie beginnt, je nach der vorausgegangenen Ladung, die auf 1,6 bis 1,85 Volt etwa ausgedehnt wird, bei 1,6 bzw. 1,5 Volt und sinkt langsam stetig ab.

Mit dem Fortschreiten der Entladung wird die Kurve immer flacher, ohne zu irgendeinem Zeitpunkt plötzlich abzufallen. Dies erlaubt u. a. die Verwendung in Schaltungen, in denen das Element praktisch vollständig entladen wird. Eine Schädigung des Elementes durch derartige Behandlung kann nicht beobachtet werden. Das Element erweist sich auch sonst als robust und unempfindlich, sei es gegen Stehenlassen im geladenen oder entladenen Zustand, gleichgültig ob mit oder ohne Säurefüllung, sei es gegen kurzzeitige Ladungen und Entladungen. Eine Sulfatation tritt nicht ein, wie die Verwendungsmöglichkeit anderer Elektrolyte als Schwefelsäure erwarten läßt. Die Kapazität des Elementes variiert offenbar wenig mit der Lade- oder Entladestromstärke wie auch mit der Säuredichte. Eine Lösung der aktiven Materialien in verdünnter Schwefelsäure ist nicht festzustellen. Die Lebensdauer der Elektrodenplatten ist nicht kleiner als die bekannter Bleiplatten, denn selbst nach über 100 Ladungen und Entladungen wird kein Kapazitätsverlust beobachtet. Bei Ladungen bis zu einer Endspannung von nur 1,55 Volt findet man einen Ah-Nutzeffekt von annähernd 100%, sofern einer kurzzeitigen Ladung eine ebensoleiche Entladung folgt. Das Element erlaubt sehr schnelle Aufladung und anschließende Entladung während einiger Stunden. Die Selbstentladung ist verhältnismäßig groß, so daß sich das Element nicht für langzeitige Aufspeicherung elektrischer Energie eignet. Es wird erwartet, daß das neue Element auch in der Kälte gut arbeitet.

Geeignete Kohlenplatten bestehen z. B. aus Elektrographit, Steinkohleneer und Ruß. Brenntemperatur etwa 1400°C, Porenvolumen mindestens 25 bis 30%. Die Oxydation der Kohle erfolgt in konzentrierten Säuren oder elektrolytisch, in beiden Fällen gegebenenfalls mit Zusatz eines Oxydationsmittels. Geeignet ist eine Mischung konz. Schwefel- und Salpetersäure mit Kaliumchlorat als Oxydationszusatz, also eine bekannte Methode zur Gewinnung von Graphit-

oxyd. Pulverige Kohlenmassen, die nach der Oxydation in Taschen, Röhrchen oder Gitter zu pressen sind, versprechen eine geeignete technische Anwendungsform.

Die beobachteten Vorgänge dürften neue Schlüsse auf die Arbeitsweise galvanischer Elemente mit Kohleelektroden erlauben, da Graphitoxyd wohl auch dort eine wesentliche Rolle spielt.

¹ Konstanz, St.-Gebhard-Str. 22.

Kristallstruktur von $\text{Sc}(\text{OH})_3$ ¹

74. Mitteilung von R. Fricke u. Mitarbeitern
über Hydroxyde und Oxyhydrate

Von Konrad Schubert und August Seitz

Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung und Institut für anorganische Chemie der Techn. Hochschule Stuttgart.
(Z. Naturforsch. 2a, 535 [1947]; eingeg. am 6. November 1947)

Für $\text{Sc}(\text{OH})_3$ wurde aus Drehkristall- und Röntgenometieraufnahmen die Struktur bestimmt. Wir erhielten² eine kubische Translationsgruppe, $a = 7,882 \pm 5$ mit 8 Molekülen in der Elementarzelle. In der Raumgruppe $T_h^5 \cdot J\bar{m}3$ sind folgende Punktlagen besetzt: 8 Sc in (c), 24 OH in (g) mit $y = 0,307 \pm 5$, $z = 0,182 \pm 5$.

Auf Grund einer besonderen Sekundärstruktur, die darin besteht, daß Bereiche von submikroskopischer Größe gegeneinander um Drehungen von 90° um Hauptachsen desorientiert sind, ist die Substanz pseudoholoödrisch.

Die Struktur ist verwandt zum $\text{ReO}_3(\text{DO}_9)$ -Typ.

Als isotyp zu $\text{Sc}(\text{OH})_3$ erwies sich $\text{In}(\text{OH})_3$. Die ausführliche Arbeit erscheint in der Z. anorg. Chemie.

¹ Vergl. R. Fricke und A. Seitz, Z. anorg. Chem., im Druck.

² Bezeichnung nach: Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen und Strukturbericht der Z. für Kristallographie.

ZUSAMMENFASSUNGEN AUS BAND 2b

Verformung und Rekristallisation bei gittergeordneten hochpolymeren Stoffen¹

Von Erwin Steurer²

Gittergeordnete, natürliche und synthetische organische Hochpolymere erleiden bei der Vermahlung eine Gitterdeformation, die bis zum Verschwinden des Röntgendiagramms führt. Durch Benetzung der gemahlenen Präparate mit geeigneten Flüssigkeiten oder durch Erwärmung erfolgt Rückbildung des Gitters (Rekristallisation), die mit einer starken Volumen-

schrumpfung verbunden ist. Im Zusammenhang mit diesen Erscheinungen ergeben sich aus dilatometrischen, röntgenographischen und calorimetrischen Messungen an gemahlenen und ungemahlenen Präparaten Schlüsse auf den Ordnungsgrad und Energieinhalt makromolekularer Stoffe.

Verbesserte Herstellung deuterierter organischer Verbindungen durch Austausch¹

Von Klaus Clusius und Herbert Knopf

Es wird der Einfluß der Konzentrationsverhältnisse, der Massenwirkungskonstanten K und der Zahl der Einzeloperationen auf die Herstellung deuterierter

¹ Vgl. diese Z. 2b, 275 [1947].

² Kelheim, Süddeutsche Zellwolle A.G. Die der Abhandlung zugrunde liegenden Versuche wurden im Forschungsinstitut Heß am Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem, durchgeführt.