# ANGEWANDTE CHEMIE

46. Jahrgang, S. 545-556

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 441

26. August 1933, Nr. 34

# Fortschritte 1930-1932 auf dem Gebiete der freien Alkalimetalle. II\*).

Von Dr. H. ALTERTHUM und Dr. R. ROMPE, Berlin.

(Eingeg, 23, Mai 1933)

In einem Abschnitt "Ergebnisse der reinen Forschung" sollen jeweils die Ergebnisse der Forschung gebracht werden, die in der Praxis heute noch keine unmittelbare Anwendung gefunden haben, deren Kenntnis jedoch auch für weitere Kreise wünschenswert ist im Hinblick darauf, daß die Möglichkeit praktischer Anwendung jederzeit eintreten kann. Es sei in diesem Zusammenhang auf die Bedeutung der Atomphysik hingewiesen, deren Ergebnisse heute jeder zur unmittelbaren Verfügung haben muß, der sich mit Gasentladungen, sei es für Leuchtzwecke oder für die Zwecke der chemischen Synthese, beschäftigt; das klassische Beispiel für derartige Anwendungsmöglichkeiten sind die photoelektrischen Eigenschaften dünner Schichten, die bis vor gar nicht allzu langer Zeit auf Laboratoriums- oder Vorlesungsversuche beschränkt waren und deren Einführung in technische Einrichtungen, wie Tonfilm und Fernsehen, sich heute vollzieht. Mit Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Raum ist die Darstellung dieses Abschnittes so knapp wie möglich gehalten, meist unter Verzicht auf eine Erklärung der dem Nichtphysiker weniger geläufigen Dinge.

#### d) Kalium.

#### 1. Ergebnisse der reinen Forschung.

Kerneigenschaften.

Der wahrscheinlichste Wert für das Atomgewicht ist K = 39,104 (Na 55).

Isotopen (53).  $K^{40} < 1/_{300} K^{39}$ ;  $K^{43} < 1/_{1500} K^{39}$  aus massenspektrographischen Werten (4).

Kernmoment (51). Das Spektrum des Kzeigt keine Hyperfeinstruktur (5, 5a). Trotzdem hat der K-Kern mechanisches Moment, wie aus dem Intensitätswechsel der Rotationslinien der Banden hervorgeht (6).

Kernzerfall. Zertrümmerung (Li 13). Außerdem ist bei Kradioaktiver Zerfall beobachtet worden, und zwar weist K β-Zerfall auf, der auf K41 zurückgehen soll (56). Es ist dabei die Zahl der  $\beta$ -Strahlen pro Gramm und Sekunde 23, die Zerfallskonstante 1,5.10-21, die Halbwertzeit 1,5.1013 Jahre, vergleichsweise für Ur: β-Zahl pro Gramm und Sekunde 12 000, Zerfallskonstante 4,8.10-18, Halbwertzeit 4,5.109 Jahre (7). Andere Messungen der Reichweite lieferten für die Halbwertzeit 5.1012 (8); zwei verschieden harte β-Strahlungen (14). Die theoretische Vorstellung des Zerfalls ist, daß ein K41 durch β-Emission in ein (nicht bekanntes) Ca41 übergeht. Bezeichnet man mit "a" die  $\alpha$ -Teilchen im Kern,  $\omega$  die Neutronen,  $\pi$  Protonen,  $\beta$  Elektronen, so setzt sich der K³9-Kern zusammen aus (K³9)  $=(a^{9}\omega^{2}\pi), (K^{41})=(a^{10}\omega\beta), \text{ welches unter Emission des }\beta\text{-Teil-}$ chens in Ca41 übergeht. Dieses Ca41 soll selbst wieder nicht stabil sein, sondern unter Emission eines Neutrons in Ca<sup>40</sup> übergehen (9). Unter der Voraussetzung, daß in einem K-haltigen Mineral das Ca<sup>41</sup> sich aus dem K<sup>41</sup> gebildet hat, sollte für Ca ein Atomgewicht resultieren von 40,30. Experimentell ermittelt wurde 40,22 (10), doch wurde die Zuverlässigkeit dieser Ermittlung angezweifelt (11, 12). Neuerdings wurde magnetooptisch ein Ca gefunden, dessen Atomgewicht zwischen 40 und 44 liegen muß (13). Außer der  $\beta$ -Emission wurde noch eine durchdringende Strahlung beobachtet von der doppelten Durchdringungsfähigkeit wie die γ-Strahlung des RaC und etwa 5.10+11 mal schwächer als diese (15, 16).

Atomeigenschaften.

Eine Untersuchung des Spektrums (52) des KIII ist gemacht worden (14), des KII im Vakuum U.V. (18), Theorie

\*) Teil I vgl. diese Ztschr. 46, 303 [1933].

der Resonanzaufspaltung (30). Die Präionisation der höheren Glieder der Hauptserie ist in Absorption bei definierten Feldern in einem Plattenkondensator untersucht worden (19). Bei höherem Druck tritt ein kontinuierlicher Untergrund in Absorption auf (28). Eine theoretische Untersuchung der Photoionisation lieferte einen Wert für den Absorptionskoeffizienten  $a=2\cdot 10^{-20}$  an der Seriengrenze (20). Beobachtet wurde das Grenzkontinuum in Absorption (21). Verteilung der ausgelösten Elektronen (32). Der transversale Zeeman-Effekt der S—D-Kombination beweist den Quadrupolcharakter dieser Linien (29).

#### Moleküleigenschaften.

Dissoziationsarbeit  $V_D$  des  $K_2$  nach einer Molekularstrahlmethode (57), nach der Methode der Magnetorotation aus den roten ( ${}^{1}\Sigma^{-1}\Pi$ ) Banden zu  $V_D=0.51$   $\pm 0.02$  V (22). Die Molekülkonstanten  $B_0''=0.05611$ ;  $r_0''=3.91\cdot10^{-8}$  cm; a''=0.000219;  $B_0'=0.04812$ ;  $r_0'=4.22\cdot10^{-8}$ ; a'=0.000235 (23) $^{1}$ ). Die Analyse der Rotationsstruktur der roten Banden ergibt eine  ${}^{1}\Sigma^{-1}\Pi$ -Kombination; der Intensitätswechsel spricht für Kernmoment  $\pm 0$ .  $K_2$ -Banden im Ultrarot, die den roten Banden des  $Na_2$  und  $Li_2$  entsprechen, sind analysiert worden (24). Intensitätsverteilung in den Banden des  $K_2$  (Na 52); von Polarisationsmolekülen herrührende Banden an den Hauptserienlinien werden sowohl in Absorption wie in Emission beobachtet. Außer unsymmetrischen, meist nach rot hin abschattierten Verbreiterungen der Linien ergeben sie kurzwellige Begleitbanden (25) (ähnlich den Alkali-Edelgas-Molekülen) (A 25). Ein Zusammenwirken von Strahlung und Stoß bei Stößen des Atoms mit Molekülen wie bei Na (Na 45).

#### Eigenschaften extremer Zustände.

Es wurde die Ausbeute der Ionisation durch Elektronenstoß untersucht. Nach dem Verfahren der gekreuzten Atom- und Elektronenstrahlen ergab sich eine Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Elektronen ähnlich wie bei Na (Na 37). Gegenfeldmessungen lieferten 3 Maxima bei 40, 81, 122 V, wobei die absolute Ausbeute bei der optimalen Geschwindigkeit etwa 20mal größer war als in Ar derselben Dichte (26). Ferner wurde ein Ultraionisierungspotential bei 1 V oberhalb der Ionisierungsspannung gefunden (27). Theoretische Untersuchung der Elektronenstreuung (31). Bei Untersuchung der Beweglichkeit von K + Ionen in Hg - Dampf wurde oberhalb einer Geschwindigkeit von 250 V Ionisation des Hg gefunden (33).

Massenspektrographische Untersuchung der Ionenarten des K bei Ionisation durch Licht (K +), Elektronenstoß  $(K +; K -; K_2 +; K_3 +; ....)$ ,  $K + Ionen (K_2 +) (34)$ .

K reagiert mit Graphit (Cs 23) unter Bildung eines braunen Graphitkaliums  $C_8K$  mit den Gitterkonstanten a=4,94 und c=21,34 Å, aus dem bei höherer Temperatur unter Fortdestillieren jeder zweiten K-Ebene aus dem Gitter das Graphitkaliumschwarz  $C_{16}K$  mit a=4,94 und c=17,48 Å entsteht. Angesichts der lockeren Bindung der Basisebene im Graphit ist es offenbar, daß die K-Atome sich zwischen den Basisebenen eingelagert haben und diese selbst unverändert lassen, so daß die

<sup>1)</sup> Die mit "bezeichneten Größen beziehen sich auf den Grundzustand  ${}^4\Sigma$ , die mit 'bezeichneten auf den angeregten  ${}^4\Pi$ ,  $B_o = \frac{h}{8\,\pi^2\,\mathrm{c}\,J_o}$ , wobei  $J_o$  das Trägheitsmoment des Moleküls im Zustand kleinster Rotation ist,  $r_o$  der Gleichgewichtsabstand der Kerne, a der Koeffizient des quadratischen Gliedes der Kantenformel.

Struktur der Verbindung C<sub>s</sub>K als Schichtgitter mit abwechselnden Graphit- und K-Ebenen aufzufassen ist, wobei a dem Abstand der K-Atome in einer Ebene bei voller Besetzung entspricht. Mit dem neuerdings hergestellten J-7-Fluorid reagiert K ebenso wie übrigens auch Na sehr heftig und fängt sofort Feuer (36), während andere Metalle sich mit einer die Reaktion hemmenden Kruste bedecken.

Bei der Reaktion von K-Dampf, der 7 Mol-% Na enthält, mit Br2 oder Cl2 in der hochverdünnten F1amme (37) überwiegt für das Auge der Lichteindruck der D-Linien. Die Untersuchung der übrigen Faktoren ergibt, daß die Lichtaussendung wie bei Na (Na 63) auf die Zersetzung eines Alkalimetallmoleküls zurückzuführen ist, dessen Dissoziationswärme sich zu 12,5 kcal berechnen läßt; daraus folgt, daß es sich um K2- oder KNa-Moleküle handelt, keinesfalls aber um Na2-Moleküle. Mit in der Glimmentladung aktiviertem Stickstoff bildet sich (Na 61) zunächst KN3 so schnell, daß die Zwischenstufe K2N überhaupt nicht zu fassen ist, und erst von 100° ab merkliche Mengen des Nitrides, bei 200° nur noch dieses.

Die Gleichgewichte zwischen K, Na und ihren Jodiden bzw. Fluoriden sind bereits bei Na behandelt (Na 64).

Das Verhalten von in flüssigem NH<sub>3</sub> gelöstem K (Na 60) weicht von dem des Na insofern ab, als mit steigender Temperatur die Löslichkeit zunimmt, entspricht ihm aber in der Hinsicht, daß aus dem Molgewicht ebenfalls auf Dissoziation zu schließen ist; dafür spricht auch die bei der Auflösung beider Metalle zu beobachtende Volumenvergrößerung, die für Sättigung etwa 25% beträgt. Da eine solche Vergrößerung bei der Auflösung von Salzen nicht auftritt, so muß sie der Umhüllung der freien Elektronen mit NH<sub>3</sub>-Molekülen zugeschrieben werden.

Von hochdispersen Systemen sind diejenigen von K in Äther und Xylol (Na 65) sowie von K in Äthyläther, Propyl- und Äthylamin (Na 66) nach der Molekularstrahlmethode hergestellt und auf die wichtigsten Eigenschaften hin untersucht worden. Sie verhalten sich fast genau so wie die entsprechenden Organosole des Na. Versuche (Na 71), K in Steinsalz durch Eindiffundierenlassen hochdispers zu verteilen, führten lediglich zu einer Na-Abscheidung, an dessen Stelle das K tritt; ebenso verhält sich übrigens Li. Andererseits gelingt es, in KCl metallisches K unmittelbar einwandern zu lassen (Na 72).

#### Eigenschaften des massiven Metalles.

Von elektrischen Eigenschaften ist der elektrische Widerstand bei hohen Drucken gemessen worden (Cs 37), wobei sich für 23 500 kg ein ganz ausgesprochen tiefes Minimum ergibt, in dem der Widerstand auf ungefähr den sechsten Teil des Wertes bei Atmosphärendruck abgesunken ist. Der elektrische Widerstand ist wie bei den übrigen Alkalimetallen (Li 49) bei tiefen Temperaturen neu gemessen worden. Ebenso ist die latente Schmelzwärme wie bei den anderen Alkalimetallen berechnet worden (Li 46), wobei der größere Anteil durch die Rotationsenergie der Atome bedingt erscheint.

#### 2. Technische Untersuchungen und Anwendungen.

Neue Darstellungsweisen für den Großbetrieb gehen von KF aus, das mit Mg reduziert gute Ausbeuten an reinem K geben soll (1). Die Reduktion von Feldspat gleichzeitig mit Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zu K und P soll durch Koks im Schachtofen bei 1200—1400° unter Zugabe von Feinkohle vorgenommen werden können (2). Aus geschmolzenem KOH soll durch Einwirkung von Na-Dämpfen auf die in mehreren, durch Fallrohre verbundenen Behältern angeordnete Schmelze im Gegenstrom K in Dampfform gemeinsam mit dem nicht umgesetzten Anteil an Na-Dampf abdestilliert und von diesem fraktioniert oder auf gemeinsame Legierungen verarbeitet werden (3). Als Reinigungsverfahren wird wie bei Na (Na 4) das Umschmelzen mit schützenden Pulvern empfohlen. Neu ist auch das bei Cs im Prinzip beschriebene Verfahren (Cs 3) der Reduktion von K-Verbindungen mit Zr, von denen hier fast alle in Frage kommenden eingehend untersucht worden sind.

Sulfat reagiert mit Zr 1:4 "explosiv" bei etwa 725° mit einem Produkt von 20% Metall, 20% Oxyd und 20% Metall, 1:10 gleichfalls explosiv mit 50% Metall; K-Bichromat, Chromat, Permanganat, Molybdat und Wolframat reagieren je nach dem Mischungsverhältnis explosiv oder ruhig mit weit besseren Ausbeuten, für niedrige Temperaturen (380°) ist Bichromat mit Zr 1:10 am günstigsten, für höhere Chromat 1:2 oder 1:4, das von 800° an ruhig oxydfreies Metall entwickelt, wobei Wolframat und Molybdat 1:4 zwischen 500 und 600° dasselbe Verhalten zeigen.

Techniche Verwendung im Großbetrieb hat K schon seines hohen Preises wegen nicht gewonnen, zumal ihm Na für alle diese Zwecke meist ebenbürtig ist. Es soll sich jedoch vorzüglich als Hydrierungskatalysator für Naphthalin und dergl. eignen (43), allerdings nur in Legierung mit Na, von dem der Zusatz einer Menge von 10% neben 2% Mg empfohlen wird. Seine Handhabung kann durch die beim Na erwähnten Mittel (Na 96) erleichtert werden.

In Entladungsröhren wird K in den einschlägigen Patentschriften häufig als Äquivalent der anderen Alkalimetalle erwähnt, da es ebenfalls den Kathodenfall stark herabsetzt. Für Glühkathoden in Leuchtröhren ist es ebenfalls in Vorschlag gebracht worden (44). Um es als Fangstoff für Gase in Entladungsröhren einzubringen, wird empfohlen (45), es aus einem Gemisch eines K-Salzes mit Ce durch Elektronenbombardement frei zu machen und auf der Glaswand niederzuschlagen. Ebenso ist es in Photozellen äußerst wirksam, wenn es in Form einer auf Ni niedergeschlagenen Schicht mit SeO2 oder P behandelt wird (46). Zur Verminderung des für bestimmte Zwecke sehr störenden Dunkelstroms kann man die Kathode mit CO2 schnell kühlen, wobei der Dunkelstrom auf 30% seines Wertes herabgesetzt wird und so sehr kleine Ströme meßbar werden (47).

Es können auf diese Weise noch Strahlungsintensitäten von 10-10 erg/cm<sup>2</sup> . sec. im Strahlungsbereich von 4400 bis 5400 Å gemessen werden, womit die bisher erreichbare unterste Grenze um eine Zehnerpotenz unterboten ist. Für längere Lichtreize ist die Anordnung sogar dem menschlichen Auge überlegen. Auch können durch a-Strahlen ausgelöste Szintillationen lichtoptisch gemessen werden, jedoch gelang noch nicht die Registrierung einzelner a-Teilchen. Sehr empfindliche Zellen werden auch erhalten durch Niederschlagen von K auf Ag-Unterlage bei Kühlung mit flüssiger Luft (48). Man erhält dann monoatomare Schichten mit einer Besetzung von etwa 3.1015 Atomen/cm2. Die maximale Emission liegt bei 5 Atomlagen, oberhalb 12 Atomlagen ändert sich die Empfindlichkeit nicht mehr. - Beim Springen einer K-Zelle wurde gelegentlich beobachtet (49), daß die Oxydation der Schicht nicht gleichmäßig verlief, sondern in Form scharf begrenzter Ringe, die nach beendeter Oxydation deutlich weiß gefärbt waren, während der Untergrund schwach gelb war. Es ist auch möglich (50), auf den Kathoden von K- und auch von Na-Zellen negative oder positive Bilder der einwirkenden Lichtquelle herzustellen und zu fixieren, wozu Luft, O2-H2-Gemisch, S, HF oder Br2 benutzt werden (vgl. 35). Während der Entwicklung sinkt die Photoempfindlichkeit der Zelle und geht nach dem Fixieren wieder auf ihren früheren Wert herauf.

Zahlreich sind die photoelektrischen Untersuchungen an dünnen K-Schichten, von denen zunächst an möglichst reinen Oberflächen ausgeführte (38) für die Zahl der pro absorptiertes Lichtquant ausgesandten Elektronen als Funktion von Temperatur und Wellenlänge mit der Theorie übereinstimmende Werte ergeben.

Der Einfluß der Unterlage ist ganz dem bei Cs und Rb gefundenen (Cs 32) entsprechend, wobei sich außer dem Maximum der Empfindlichkeit bei 3300—3700 Å noch ein solches bei etwa 5000 Å findet. K-Photozellen zeigen Photoströme von 29  $\mu$  A/Lm und wären mit geeigneten Filtern ideale Photometer. Auch der Marx-Effekt konnte neuerdings wieder am K bestätigt werden (Cs 30); daß der Effekt andererseits auf eine Lichtempfindlichkeit von mit K bedeckten Anoden zurückgeführt wird, ist bereits erwähnt worden (Na 74). Der selektive Photoeffekt tritt wie bei den übrigen Alkalimetallen auch bei K nur an dünnen Schichten hervor, wenn gröbere Anteile völlig fehlen (Na 75). Kennzeichnender für K ist aber die bereits bekannte Beeinflussung seiner photoelektrischen Eigenschaften durch weiter aufgedampfte Fremdstoffe, von denen NO (39) und H (40) besonders eingehend untersucht worden sind.

Ersteres wirkt zunächst ungünstig und erniedrigt die maximale spektrale Empfindlichkeit auf den fünfzehnten Teil, wobei ein selektives Maximum bei 3340 Å angedeutet ist, während es an freier Oberfläche bei 4070 Å liegt; läßt man die mit NO beladene Schicht aber 24 Stunden im Hochvakuum, so wird die Ultraviolettempfindlichkeit außerordentlich gesteigert mit einem Maximum bei 3650 Å, während die langwellige Grenze ins ultrarote Gebiet abwandert. Pumpt man eingelassenen H2 von einer, auf einer gut entgasten Pt-Folie niedergeschlagenen K-Schicht ab, so findet man sowohl nach 15 Minuten Einwirkung als auch nach 24 Stunden eine wahrscheinlich auf einer Übersättigung mit H2 beruhende starke Abnahme der Empfindlichkeit; die bei abermaligem Aufdampfen von K beobachteten Erscheinungen deuten darauf hin, daß eine Art Sensibilisierung der K-Schicht durch molekularen H2 stattfindet. Von anderer Seite ausgeführte Untersuchungen (41, 42) zeigen aber, daß vielleicht doch Schichtbildungen im Sinne von H-K-H-K eine Rolle spielen und wesentlich aktiver sind als reine K-Oberflächen, während Schichtenabwechslungen gleicher Art, aber mit K an der Oberfläche weit weniger wirksam sind als reines K.

Eine Verstärkung des Photoeffektes kann übrigens nicht nur durch die erwähnten Belegungen der Schicht, sondern auch durch viele andere Nichtleiter bewirkt werden (35), z. B. durch  $O_2$ ,  $H_2O$ , S,  $SO_2$ ,  $H_2S$ , Luft,  $Na_2S$ ,  $CS_2$ , Methylalkohol, Essigsäure, Benzol, Nitrobenzol, Aceton sowie durch viele organische Farbstoffe. Diese Verstärkbarkeit ist außer bei K auch bei allen anderen Alkalimetallen vorhanden und führt z. B. für Na zu einer Empfindlichkeit von 7  $\mu$  A/Lm. Die erhöhte Empfindlichkeit ist besonders merkbar im roten und ultraroten Spektralgebiet.

Schließlich sei noch erwähnt, daß durch Aufdampfen auf Glas stärkere, grün und purpurrot gefärbte Schichten erhalten werden können (Li 42), die optische Selektivitäten im Ultrarot aufweisen.

#### Literaturstellen.

1. I. G. Farben, D. R. P. 500 331, Schwz. Pat. 137 265. — 2. E. Urbain, Franz. Pat. 684 927. — 3. Baker Perkins Inc., Amer. Pat. 1872 611. — 4. K. T. Bainbridge, Physical Rev. (2) 37, 1706 [1931]; Journ. Franklin Inst. 212, 317 [1931]. — 5. H. Schüler u. H. Brück, Ztschr. Physik 55, 575 [1929]; 58, 735 [1929]. — 5 a. S. Frisch, Phys. Z. Sowjetunion 1, 302 [1932]. — 6. F. Loomis u. R. W. Wood, Physical Rev. (2) 38, 854 [1931]. — 7. W. Mühlhoff, Ann. Physik 7, 205 [1930]. — 8. G. Orbán, Wien. Ber. 140 (2a) 121 [1931]. — 9. P. Auger, Compt. rend. Acad. Sciences 194, 1346 [1932]. — 10. A. V. Frost u. O. Frost, Nature 125, 48 [1930]. — 11. A. Holmes u. R. W. Lawson, ebenda 125, 48 [1930]. — 12. O. Hönigschmidt, ebenda 125, 91 [1930]. — 13. F. Allison u. R. Goslin, Physical Rev. (2)

40, 1015 [1932]. — 14. D. Boccarielli, Lincei, Rend. (6) 15, 686 [1932]. - 15. F. Běhounek, Nature 126, 243 [1930]. -16. O. Kolhörster, Ztschr. Geophysik 6, 341 [1930]. - 17. T. L. de Bruin, Science (N. S.) 69, 47 [1929]; Ztschr. Physik 53, 658 [1929]. — 18. E. Ekefors, Ztschr. Physik 71, 53 [1931]. — 19. H. Kuhn, ebenda 61, 805 [1930]. — 20. M. Phillips, Physical Rev. (2) 39, 552, 905 [1932]. - 21. R. W. Ditshburn, Proceed. Roy. Soc. London (A) 117, 486 [1928]. — 22. F. W. Loomis u R. E. Nußbaum, Physical Rev. (2) 39, 89, 179 [1932]. - 23. F. W. Loomis, ebenda (2) 39, 189 [1932]. — 24. W. O. Crane u. A. Christy, ebenda (2) 36, 421 [1930]. — 25. H. Kuhn, Ztschr. Physik 76, 782 [1932]; Naturwiss. 18, 332 [1930]. — 26. I. Kunz u. A. Hummel, Physical Rev. (2) 35, 123 [1930]. - 27. A. L. Hughes u. C. M. van Atta, ebenda 36, 214 [1930]. — 28. S. Datta u. S. N. Rog, Indian Journ. Physics 5, 365 [1930]. — 29. E. Segré, Nature 126, 882 [1930]. - 30. O. Laporte u. D. R. Inglis, Physical Rev. (2) 35, 1337 [1930]. - 31. E. C. Bullard u. H. S. W. Hassey, Proceed. Cambridge philos. Soc. 26, 556 [1930]. — 32. M. A. Chaffee, Physical Rev. (2) 37, 1233 [1931]. — 33. C. Frische, ebenda (2) 40, 1050 [1932]. — 34. R. Ditshburn u. W. Arnott, Proceed. Roy. So. London (A) 123, 516 [1929]. - 35. A. R. Olpin. Physical Rev. (2) 34, 544 [1929]; 36, 251 [1930]. — 36. O. Ruff u. R. Keim, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 193, 176 [1930]. — 37. H. Ootuka, Ztschr. physikal. Chem. (B) 7, 422 [1930]. — 38. R. H. Fowler, Physical Rev. (2) 38, 45 [1931]. R. Fleischer, Physikal. Ztschr. 32, 217 [1931]. A. K. Brewer, Physical Rev. (2) 35, 1360 [1930]. — 39. R. Fleischer u. H. Teichmann, Ztschr. Physik 60, 317 [1930]. - 40. R. Fleischer u. H. Teichmann, ebenda 61, 227 [1930]; ferner W. Kluge u. E. Rupp, Physikal. Ztschr. 32, 163 [1931]. — 41. S. Rijanoff, Ztschr. Physik 71, 325 [1931]. — 42. P. J. Lukirsky u. S. Rijanoff, ebenda 75, 249 [1932]. - 43. Guyot, Moniteur Produits chim. 12, 9 [1929]. - 44. Claude Neon Lights Inc., Franz. Pat. 699 533. - 45. R. E. Miesse, Amer. Pat. 1822 361. — 46. Allgem. Elektr.-Ges., Franz. Pat. 705 085. 47. G. A. Teves, Ann. Physik 14, 57 [1932]. - 48. I. I. Brady, Physical Rev. (2) 37, 230 [1931]. - 49. W. T. Gibson, Nature 127, 13 [1931]. - 50. A. R. Olpin u. G. R. Stilwell, Physical Rev. (2) 37, 473 [1931]. - 51. H. Kopfermann, Ztschr. angew. Chem. 44, 686 [1931]. - 52. M. Siegbahn, ebenda 44, 764 [1931]. -53. J. Aston, ebenda 45, 90 [1932]. — 54. R. Suhrmann u. A. Schallamach, Ztschr. Physik 79, 153 [1932]. — 55. Vgl. J. Eggert, Lehrb. d. physik. Chem., 2. Aufl., S. 308 [1929]. — 56. G. v. Hevesy, W. Seith, M. Pahl, Ztschr. physikal. Chem., Bodenstein-Festand 1931, S. 309. — 57. L. C. Lewis, Ztschr. Physik 69, 786 [1931].

#### e) Rubidium.

Wegen der nahen Verwandtschaft zum Caesium sind die an Rubidium ausgeführten Untersuchungen meist gleichzeitig mit denen an Cs vorgenommen worden und werden im Zusammenhang mit diesem Metall weiter unten zum Teil ausführlicher behandelt.

#### 1. Ergebnisse der reinen Forschung.

#### Kerneigenschaften.

Is o tope: Rb<sup>85</sup>, Rb<sup>87</sup>. — Kernmoment aus Hyperfeinstruktur (K 5) wahrscheinlich  $^3/_2$  (1). — Radioaktivität:  $\beta$ -Emission etwa 350 g $^{-1}$ sec $^{-1}$ ; Zerfallskonstante Z 5.10 $^{-20}$ , Halbwertzeit H:4,3.10 $^{11}$  Jahre; vergleichsweise für U:12000 g $^{-1}$ sec $^{-1}$ ; Z = 4,8.10 $^{-18}$ ; H = 4,5.10 $^{9}$  (K 7). Aus Reichweitemessungen  $H_{\rm Rb}=1,6.10^{11}$  (K 8).

#### Atomeigenschaften.

Interferometrische Bestimmung der Wellenlängen der Linien der Neben- und Bergmannserie (2). Analyse des Spektrums des RbII (3), die Ionisierungsarbeit des Rb+ ist 27,3 V (4). Eine Reihe bisher nicht bekannter Linien wurde bei unterbrochenem Betrieb des Bogens gefunden (5). Absorption der Hauptserienlinien bis zum ?8. Glied und 3 (S-D) Linien (6).

#### Moleküleigenschaften.

Über das Rubidiummolekül Rb<sub>2</sub> finden sich einige Angaben (Allgem. 10, Cs 16). Eine Analyse steht noch aus. Polarisationsmoleküle sind beobachtet worden (A 8). Rb-

Edelgasbanden (A 25). Ebenso wie bei Na und K sind an den Hauptserienlinien Begleiter im Abstand der Kernschwingungen gefunden worden mit entsprechender Deutung (Na 45).

#### Eigenschaften extremer Zustände.

Eine Entladung in Rubidium-Edelgas-Gemisch liefert bei kleinen Dampf- und Stromdichten Emission der Hauptserie, bei Erhöhung des Dampfdruckes und der Stromdichte erhält man Emission höherer Serienglieder und des Grenzkontinuums (Allgem. 8) ähnlich wie Cs.

Bei der Einwirkung von metallischem Rb auf Graphit ergeben sich ebenso wie bei K (Cs 23) schwarze und braune Anlagerungsprodukte. Die Gitterkonstanten des Graphit-Rubidiumbrauns C<sub>8</sub>Rb sind a = 4,94, c = 22,73 Å, die des schwarzen  $C_{16}Rb$  a = 4,94, c = 17,95 Å. Mit durch Glimmentladung angeregtem Stickstoff bildet Rb ähnlich wie K (Na 61) bei tieferen Temperaturen nur RbN3 und von 100° ab erst nachweisbare Mengen Rb3N. Durchsichtige gefärbte Schichten lassen sich durch Aufsublimieren auf Glasplatten herstellen (Li 42), wenn für weitgehende Entgasung Sorge getragen wird. Die Farbe der Schichten schwankt von zart Violettrot bis zum reinen Blau. Absorptionsmessungen ergeben Selektivitäten der Durchlässigkeit im kurzwelligen Ultrarot, über deren Zusammenhang mit Teilchenbeschaffenheit und sonstigen Eigenschaften der Schichten noch nichts feststeht.

#### Eigenschaften des massiven Metalls.

Thermische Eigenschaften sind nicht neu bestimmt worden, von den elektrischen ist die Leitfähigkeit (Li 49) bis zu tiefsten Temperaturen hinunter gemessen worden. Dabei tritt noch im Gebiet des flüssigen He ein ziemlich starker Widerstandsabfall auf, der vielleicht auf beginnenden Abfall zur Supraleitfähigkeit hindeutet. Der aus den Messungen berechnete Wert für die charakteristische Temperatur  $\Theta = 85$  ist höher als aus anderen, rein thermischen Messungen erhaltene Werte. Der elektrische Widerstand bei hohem Druck hat ein Minimum bei 17 800 kg, wobei der Widerstand auf das 0,31fache seines Wertes bei Atmosphärendruck sinkt (Cs 37). Die magnetische Suszeptibilität von Rb (7) ist an zweimal im Vakuum sublimiertem Metall zwischen Feldstärken von 9 bis 25 Kilogauß mit einer Genauigkeit von 2-3% gemessen worden, wobei aus dem Fortfall merklicher Schwankungen auf Abwesenheit ferromagnetischer Verunreinigungen geschlossen werden kann; der mittlere Wert der Massensuszeptibilität beträgt 0,21.10-6 bei 20°; dieser Wert weicht im Gegensatz zu denen der anderen Alkalimetalle von dem nach der Theorie des Paramagnetismus (Cs 38) berechneten ab.

#### 2. Technische Untersuchungen und Anwendungen.

Die bisher übliche kontinuierliche Darstellung des freien Metalls auf elektrochemischem Wege ist ergänzt durch ein Verfahren, im Laboratorium selbst geringe Mengen des Metalls herzustellen, und zwar durch Reduktion von Rb-Verbindungen mit Zr im Vakuum (Cs 3). Rubidiumchromat reagiert mit 4 Gewichtsteilen Zr von 700° an mit praktisch quantitativer Ausbeute, Rubidiumbichromat mit 10 Teilen Zr bereits von 370° an bei Ausbeuten von 80—90% Metall, das frei von Oxyd ist.

Die photoelektrischen Eigenschaften extrem dünner Schichten sind vielfach zugleich mit denen der anderen Alkalimetalle untersucht worden. Der Marx-Effekt tritt (Cs 30) ebenso wie bei den anderen Alkalimetallen auch bei Rb auf (vgl. aber Na 74).

Die spektrale photoelektrische Empfindlichkeit von durch Molekularstrahlen erzeugten Schichten hat einen maximalen Schwellenwert von etwa 6200 Å bei 1,5 Moleküllagen entsprechend 7,3.10<sup>14</sup> Atom/cm². Die maximale Photoemission tritt bei 5,0 Moleküllagen auf; von 12 Moleküllagen an ändern sich die photoelektrischen Eigenschaften nicht mehr, der langwellige Grenzwert für dickere Schichten bleibt dann bei etwa 5900 Å konstant. Für auf Åg niedergeschlagene Rb-Schichten der Reihenfolge Rb-Ag-Rb²0-Ag sind zwei Maxima der Empfindlichkeitskurve in Abhängigkeit von der Wellenlänge festgestellt worden, von denen das eine zwischen 3300 und 3700 Å gelegene mit denen der anderen Alkalimetalle (Cs 32) übereinstimmt, während ein zweites Maximum bei 5500 Å vorhanden ist. Rb-Zellen derartiger Zusammensetzung haben eine Photoempfindlichkeit von 10 bis 15 μ A/Lm.

Ein hochdisperses Organosol von Rb in Äther ist nach der Molekularstrahlmethode hergestellt worden (Na 65), es ist blau bei einer Konzentration von ungefähr 0,05%, hat aber eine Stabilität von nur 10—20 min.

Rb wird häufig in Patentschriften neben Cs erwähnt (Cs 41, 42), dem es bezüglich der Erniedrigung des Kathodenfalls und anderer Eigenschaften gleichwertig sein soll. Hervorragend geeignet ist es bei elektrischer Anregung des Dampfes in einer Leuchtröhre zur Herstellung einer Weißlichtquelle, jedoch nur bei entsprechend hohen Temperaturen und Dampfdrucken, während es bei niedrigeren Temperaturen eine unansehnliche Strahlung aussendet (Allgem. 8). Sonst ist Neues über seine Anwendung nicht bekanntgeworden.

#### Literaturstellen.

1. D. A. Jackson, Nature 127, 924 [1931]; 128, 34 [1931]. — 2. R. Ramb, Ann. Physik (5) 10, 311 [1931]. — 3. O. Laporte u. G. R. Miller, Physical Rev. (2) 37, 1703 [1931]. — 4. G. R. Miller, O. Laporte, R. A. Sawyer, ebenda (2) 37, 219 [1931]; 38, 843 [1931]. — 5. F. W. Newman, Philos. Magazine (A) 3, 229 [1927]. — 6. S. Datta u. H. S. Maitra, Ztschr. Physik 70, 548 [1931]. — 7. C. T. Lane, Physical Rev. (2) 35, 977 [1930].

#### f) Caesium.

#### 1. Ergebnisse der reinen Forschung.

#### Kerneigenschaften.

Atomgewicht des Cs ( $O^{10}=16$ ) zu 132,933 gefunden und hieraus unter Berücksichtigung des Naudéschen Faktors das chemische Atomgewicht zu 132,91 $\pm$ 0,02 berechnet (4).

Kernmoment. Aus der Hyperfeinstruktur (K 5) wurde das Kernmoment J  $\cong$   $^{7}/_{2}$  ermittelt (5, 6) sowie das magnetische Moment  $\mu_{o} \approx \frac{\mu \, \mathrm{Bohr}}{104}$  (5). Radioaktivität ist nicht beobachtet (K 8).

#### Atomeigenschaften.

Eine Untersuchung des Cs II-Spektrums im Vakuum-Ultraviolett ergab für die Resonanzlinien eine Anregungsspannung von 13,32 bzw. 13,70 V (7) und für die Ionisierungsspannung 23,4 V (Rb 3,4). Einordnung einer Anzahl von Linien (10). Eine Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit liegt vor für die Cs I-Linie 4555 Å (8). Für diese Linie ist auch die Breite bestimmt worden (12). Das relative Intensitätsverhältnis des Resonanzdubletts des Cs I zu dem 2. Glied der Hauptserie ist zu 64:10 bestimmt worden (9). Eine Bestimmung des relativen Intensitätsverhältnisses ist für die Hauptserie durchgeführt worden (11). Der Absorptionskoeffizient für Photoionisation von Cs an der Seriengrenze ist zu  $\sim 10^{-19}$  bestimmt worden (13), Rekombinationswahrscheinlichkeit (14, 15). Photoionisation durch Linienabsorption (49).

#### Moleküleigenschaften.

Angaben über Cs<sub>2</sub>-Moleküle finden sich (Allgem. 10). Weitere Banden sowie eine Analyse einiger Banden bei 6300 Å (16). Polarisationsmoleküle sind beobachtet worden (16) (A 8) (K 25). Wegen seiner hohen Polarisierbarkeit neigt das Cs von allen Alkalimetallen am meisten zur Bildung derartiger Moleküle.

Es wurde eine Ionisation des Cs-Dampfes beobachtet bei monochromatischer Einstrahlung von einer Frequenz zwischen den Serienlinien. Dieser Effekt wurde erklärt als Ionisation von Molekülen (17). Bei Absorption einer Hauptserienlinie kann Ionisation eintreten durch Bildung eines ionisierten Cs<sub>2</sub>-Moleküls aus einem angeregten und einem unangeregten Cs-Atom (18). Der Einfluß von Fremdgasen auf diesen Effekt, der bei H<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> in einer Schwächung der Ionisation besteht, ist ebenfalls untersucht worden (19).

#### Eigenschaften extremer Zustände.

Die positive Säule einer Entladung in einem Cs-Edelgasgemisch ist Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen geworden. Spektroskopisch verhält sie sich wie der der übrigen Alkalimetalle, bei kleiner Strom- und Dampfdichte Emission der Hauptserie des Bogenspektrums und der Funkenlinien, letztere wohl hauptsächlich durch sensibilisierte Fluorescenz mit dem Edelgas, am besten He. Cs-Linien, die um mehr als 0,18 V von den He-Linien abweichen, werden nicht angeregt (20). Bei hohen Strom- und Dampfdichten intensive stufenweise Anregung und Rekombinationsspektrum mit Begleiterscheinungen (Al 10). Aus einer Messung der absoluten Ausbeute des Resonanzdubletts wird der Anregungsquerschnitt dieser Linien für Elektronen einer Maxwell-Verteilung der Temperatur 1 V berechnet zu 5,4.10-15 cm-2, ferner die Elektronentemperaturen gemessen in Abhängigkeit von der Stromdichte (14, 21). Die Bestimmung der Energiebilanz ergab ein analoges Verhalten der positiven Säule in Cs-Dampf wie in Na-Dampf (21, Na 44a). Die Beweglichkeit der Cs+-Ionen in H2 und He sind im Bereich von 3-600 V untersucht (22).

Die hohe Reaktionsfähigkeit des Cs äußert sich in seiner Einwirkung auf Graphit, mit dem es wie auch K und Rb dunkel gefärbte Anlagerungsprodukte ergibt (23); es existiert ein Graphit-Caesium-Braun C<sub>8</sub>Cs mit den Gitterkonstanten a = 4,94, c = 23,76 Å, und ein Graphit-Caesium-Schwarz  $C_{16}Cs$  mit a = 4,94, c = 18,51 Å. Ein Organosol von Cs in Äther wurde hergestellt (Na 65, 66), das braungrüne Farbe mit blauer Schattierung besitzt, eine Konzentration von 0,05% und eine Stabilität von nur etwa 20 Min. hat. Interessanter sind jedoch die hochdispersen Zustände des Cs, soweit sie einphasiger Natur sind, weil sie für die Auffassung über den Zusammenhang zwischen Elektronenaustritt aus Metallen und sonstigen Schichteigenschaften richtunggebend geworden sind, obgleich die klassischen Untersuchungen darüber bereits bei Beginn der Berichtszeit abgeschlossen waren (24). Im Lichte dieser Anschauungen kann man die Beeinflussung der Austrittsarbeit der Elektronen durch Cs-Dampf aus W zur Bestimmung von adsorbierten O-Atomen verwenden (25), weil diese Cs bei noch höheren Temperaturen festhalten, als es eine reine W-Oberfläche tut. Aus der Temperaturabhängigkeit der Adsorption kann man die Verdampfungswärme von an W adsorbierten O-Atomen zu 162 kcal/g Atom O berechnen, einem Wert, der das Zweieinhalbfache der Dissoziationswärme des O2-Moleküls beträgt. Der Einfluß der Schichtdicke des, ohne Zwischenlage von O-Atomen, adsorbierten Cs-Films auf die Elektronenemission des W (26) liegt in der Richtung, daß die Emission mit steigender Bedeckung bis zu monoatomarer Schicht steigt, um dann wieder zu fallen und bei Schichtdicken von mehreren Atomen den Wert für den massiven Zustand des adsorbierten Metalls anzunehmen. Diese Herabsetzung der Austrittsarbeit aus W durch monoatomare Besetzung mit Cs von 4,5 auf 1,6 V ist erklärbar durch die Annahme, daß die Cs-Atome auf der W-Oberfläche als eine Art positiven Gitters angeordnet sind, das die Raumladung vermindert.

Die Zahl der adsorbierten Cs-Atome läßt sich dadurch bestimmen (27), daß man die auf einen W-Draht aufgebrachten Atome verdampfen und auf einen zweiten, hocherhitzten W-Draht auftreffen läßt, an dem sie ionisiert werden. Auf diese Weise wird die Zahl der aktivierten Stellen zu 0,5% der gesamten W-Oberfläche, die Adsorptionswärme der Cs-Atome an diesen Stellen zu 80 kcal und an der gesamten Oberfläche zu 63,5 kcal bestimmt.

Aber auch längs der W-Oberfläche findet Diffusion von adsorbierten Cs-Atomen statt, wie aus Versuchen an partiell Cs-freien Drähten bei abs. Temperaturen von 654, 702, 746, 812 und 967° gefolgert werden muß (28). Diese als Oberflächendiffusion aufzufassende Wanderung ist in hohem Maße von der Konzentration der Cs-Atome an der W-Oberfläche abhängig, die offenbar an bestimmten Stellen des W-Gitters zunächst festgehalten werden. Überschreitet ihre thermische Energie 0,61 V, so gelangen sie zu benachbarten, bisher freien Stellen.

#### Eigenschaften des massiven Metalls.

Von den thermischen Eigenschaften sind latente Schmelzwärme (Li 46), Schmelzpunkt und Sättigungsdruckkurve, von elektrischen Eigenschaften die elektrische Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen, bei hohen Drucken und die magnetische Suszeptibilität bestimmt bzw. neu berechnet worden. Der Schmelzpunkt sehr reinen, nach der eingangs erwähnten (3) Methode aus Bichromat und Zr hergestellten Cs ergab sich zu 28,6°. Die Sättigungsdrucke sind gelegentlich spektroskopischer Untersuchungen (36) von Cs-Dampf neu ermittelt worden, es gilt die Formel  $\log p = -\frac{3977}{T} + 11,11$  zwischen 455 und 589°. Der elektrische Widerstand ist ebenso wie bei Li bis zu tiefsten Temperaturen untersucht worden (Li 49), der Verlauf der Widerstandskurve bei Cs ist jedoch so anormal, insbesondere wegen eines zwischen 4º und 20° abs. auftretenden Sprunges im Widerstandsverlauf, daß keinerlei Schlüsse zu ziehen, sondern noch weitere Untersuchungen abzuwarten sind. Die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes vom Druck ergibt (37) ein Sinken des Widerstandes bei Atmosphärendruck Rat mit ansteigendem Druck durch ein Minimum R<sub>min</sub> mit darauffolgendem Aufstieg, und zwar liegt das Minimum bei 4200 kg und einem Verhältnis von  $\frac{R_{min}}{R_{at}}=0.71$ . Die für die magnetische Suszeptibilität gemessenen Werte (38) sind anders wie die für Rb gefundenen (Rb 7) mit der Theorie des Paramagnetismus vereinbar.

#### 2. Technische Untersuchungen und Anwendungen.

Die Darstellung des freien Metalls ist prinzipiell auf demselben Wege möglich wie die der übrigen Alkalimetalle, d. h. elektrolytisch; es wird jedoch für viele Zwecke, schon um die Oxydation zu vermeiden, erst an Ort und Stelle hergestellt, auch weil es meist nur in kleinen Mengen benötigt wird, die andererseits extrem rein sein müssen. Bequemer als die früher (1) übliche Zersetzung der Azide oder die Umsetzung des Chlorids (2) mit aus Ba3N2 sich bildendem Ba ist die Reduktion von Cs-Verbindungen mit Zr-Metall (3), das sehr stabile, schwer reduzierbare Verbindungen gibt. Ungeeignet allerdings ist die Verwendung von Cs-Halogeniden für diesen Zweck, die zwar nach der Gleichung Zr + 4CsCl → ZrCl4 + 4Cs aufeinander einwirken, aber die beiden flüchtigen Reaktionsprodukte reagieren an den kälteren Stellen der Apparatur wieder im umgekehrten Sinne. Es kommen vorzugsweise die Sulfate und Chromate sowie die beiden entsprechenden sauren Salze zur Anwendung, die mit Zirkonmetall in Pulverform zu Stäbchen gepreßt und im Hochvakuum erhitzt werden.

Die Untersuchung ergab bei Bisulfat mit fünffachem Zr-Zusatz bei etwa 550° eine explosionsartige Reaktion unter Bildung eines schönen Cs-Spiegels, wobei die Ausbeute zwischen 70 und 97% schwankte. Neutrales Cs2SO4 reagiert bei Zr-Zusätzen bis zum Vierfachen ebenso, bei 10- und 25fachem Zr-Zusatz erfolgt eine ruhige Entwicklung von Cs zwischen 500 und 600°, das im Gegensatz zu den vorgenannten Mischungen auch frei von Oxyd oder Sulfid ist. Mischungen mit Bichromat reagieren schon bei 3200 unter ganz entsprechender Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von dem Mischungsverhältnis wie bei Sulfat. Bei Mischungsverhältnissen 1:20 und 1:40 tritt niemals eine Oxydbildung auf, die sich sonst in schwacher Gelbfärbung des Metalls zeigt. Die Reaktion mit neutralem Chromat erfolgte erst bei wesentlich höheren Temperaturen und mußte daher in Quarzröhren untersucht werden. Bei einem Mischungsverhältnis mit der doppelten Menge Zr tritt bei 7250 zwar keine Explosion, aber doch eine deutliche Feuererscheinung auf, wobei sich 50% Metall und 10% Oxyd bildeten. Bei Mischungen von 1:4 tritt bei derselben Temperatur eine ruhige Entwicklung von Metall ein, wobei die Erhitzung bis auf 1000° gesteigert werden kann. Die Ausbeute an oxydfreiem Metall beträgt 90 bis 96%. Dieses Verfahren eignet sich also hervorragend zur Herstellung reiner Niederschläge in aller Art von Hochvakuumapparaturen, Photozellen und dgl.

Die Thermionenemission des Cs wird nur wenig ausgenutzt, da wirksamere und vor allen Dingen weniger temperaturempfindliche Elektronenquellen der Technik zur Verfügung stehen.

Das eigenste Anwendungsgebiet des Cs. ist nach wie vor dasjenige der Photozellen, wobei neuerdings die lichtempfindliche Cs-Schicht auf eine Ag- oder AgO-Schicht aufgebracht wird. Die Herstellung einer solchen Zelle erfolgt beispielsweise (40) in der Weise, daß zunächst ein Ag-Blech in elektrolytisch hergestelltem O2 durch eine Glimmentladung oberflächlich oxydiert und darauf eine Cs-Schicht erzeugt wird; diese kann z. B. durch Erhitzung des eingangs erwähnten (3) Gemisches von Cs-Chromat mit Zr oder auch mit Al-Pulver aluminothermisch aufgebracht werden, wobei im letzteren Falle zur Reaktionsverlangsamung Cr2O3 zugesetzt wird. Auf der AgO-Oberfläche bildet sich dann wahrscheinlich ein monoatomarer Film freier Cs-Atome, die vermittels einer Zwischenlage von Caesiumoxyd auf dem Ag adsorbiert sind und dort besonders gut haften (32).

Die lichtelektrische Quantenausbeute ist für auffallendes monochromatisches Licht der Wellenlänge 4920 A zu 10,3% bestimmt worden (29). Der Marx-Effekt [vgl. dagegen Na 74] wurde an Cs-Photozellen von anderer Seite neuerdings quantitativ bestätigt (30) und die Konstanten in Übereinstimmung mit der theoretischen Auffassung gefunden.

Eingehend untersucht wurde die Verschiebung der langwelligen Grenze in Abhängigkeit von der Schichtdicke (31), für die sich ein Maximum von 6600 Å bei 1,5 Moleküllagen ergab. während die maximale Photoemission bei 5,4 Molekülschichten lag. Oberhalb 10 Molekülschichten ändert sich die Emission nicht mehr, die langwellige Grenze liegt für dickere Schichten bei etwa 6300 Å.

Wie nicht anders zu erwarten, ist auch die Photoemission weitgehend von der Art der Unterlage abhängig; am günstigsten verhalten sich wie bei den übrigen Alkalimetallen Schichten der Zusammensetzung Cs—Ag—Cs<sub>2</sub>O—Ag (32), deren Empfindlichkeitskurve zwischen 3300 und 3700 Å das eine und zwischen 7000 bis 8000 Å das andere Maximum aufweist. Die photoelektrische Ausbeute beträgt 40 bis 50 μ A/Lm,

Von ganz anderen Anschauungen ausgehend, hat man neuerdings das Verhalten von Cs-Niederschlägen auf Salzschichten untersucht (33), die ebenfalls auf ihrer Unterlage aufsublimiert sind und infolgedessen eine extreme Oberflächenentwicklung aufweisen. Die Oberflächenionen solcher Salzschichten sind imstande, durch elektrische Polarisation Dipole in neutralen Gebilden zu induzieren, wodurch diese bis zu mehrmolekularen Schichten adsorbiert werden können. Durch Absorption von Licht wird dieses Verhalten stark beeinflußt, wie

man aus der blauen Färbung von auf CaF<sub>2</sub> niedergeschlagenem Cs erkennt, wobei sich mit zunehmender Schichtdicke die Absorption nach Violett verschiebt. Für weißes Licht sind derartige Cs-Schichten empfindlich, und zwar über ein Maximum mit zunehmender Schichtdicke zu- und auf einen konstanten Wert abnehmend.

Durch Abdampfen der obersten Cs-Schichten kann die

ebenfalls eintretende Violettverschiebung der langwelligen Grenze rückgängig gemacht werden. Bei Cs auf Cs2O tritt eine Rotverschiebung der langwelligen Grenze ein. Die Empfindlichkeit des reinen Cs beträgt 0,17 µ A/Lm, von Cs auf CaF2 oder BaF2 1,6 \(\mu\) A/Lm, von Cs auf Cs2O bis zu 12 \(\mu\) A/Lm, welch letzterer Wert einer recht guten Quantenausbeute von 1 Elektron auf 50 eingestrahlte Quanten entspricht. Eine noch weitere Steigerung der Empfindlichkeit wird durch Einbau von Alkaliatomen in die Salzschichten erreicht (34), z. B. durch Erhitzen der Salzschicht in Alkalidampf, was aber vorsichtig geschehen muß, damit die Salzoberfläche sich nicht verkleinert. Gegenüber einer Bedeckung mit Nichtleitern verhält sich die Cs-Schicht ähnlich wie K (K 35). Die Empfindlichkeitssteigerung durch O2 soll auf der Bildung von Suboxyden beruhen (35), die die optimale Unterlage für eine dünne Caesiumschicht bilden. Zu ganz anderen Zwecken wird es in der Technik der Entladungsröhren benutzt, nämlich zur Erhöhung der Elektronenemission von Hg-Elektroden (39), wobei es allerdings den Dampfdruck des Hg erniedrigt, oder als Fangstoff in Leuchtröhren (41), in die es in Form reduzierbarer Verbindungen im Gemisch mit Ca oder La eingebracht oder auf Ag, Ca oder Mischmetall niedergeschlagen und durch Hochfrequenzerhitzung in Freiheit gesetzt wird; es verhindert dann das lästige Beschlagen dieser Röhren. Auch für Glimmlampen wird es vielfach verwendet, weil es den Kathodenfall stark erniedrigt und so das Ansetzen der Glimmschicht bei den niedrigsten Spannungen bewirkt (42).

Man hat schon früher versucht, Cs-Dampf durch elektrische Anregung zum Leuchten zu bringen, dabei jedoch nur unansehnliche, blaue Färbungen mit geringer Lichtausbeute erhalten. Neuerdings ist es aber gelungen (Allgem. 8), durch Anwendung höherer Dampfdrucke als bisher eine tageslichtähnliche Lichtquelle hoher Lichtausbeute zu erhalten; die dieser unerwarteten spektralen Veränderung zugrunde liegenden Vorgänge der angeregten Cs-Dampfatome sind bereits früher (Allgem. 8, 25) besprochen. Zu erwähnen sind noch Sonden- und Strahlungsmessungen in der positiven Säule einer Cs-Entladung (43) bei Drucken von 0,001-0,024 mm Hg und Strömen zwischen 0,15 und 1 A. Aus dem Energieverbrauch kann geschlossen werden, daß fast alle Energie, die nicht durch die Ionendiffusion nach der Wand verlorengeht, für die Aussendung von Licht verbraucht wird, In Übereinstimmung mit den spektralen Untersuchungen ist der Verlust durch Rekombination bei schwachen Strömen zu vernachlässigen, bei starken spielt er aber die ausschlaggebende Rolle (44).

Angesichts der starken Reaktionsfähigkeit des metallischen Cs hat man neuerdings versucht, es als Katalysator zu verwenden. So soll die Oxydation von SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub> an Kontakten aus V und Cs bei 420° vorgenommen werden können (45), über die Erfolge hat man noch nichts gehört. Systematische Untersuchungen haben die katalytische Wirksamkeit von Cs in einigen Fällen bereits klargestellt (46): C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> wird schon bei Zimmertemperatur zu C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> reduziert, wobei sich das Cs mit einer weißen Kruste von CsH bedeckt. Die Einzelheiten der Versuche zeigen, daß nicht etwa dieses Hydrid für die Reduktion ein wesentliches Zwischenprodukt ist; diese erfolgt vielmehr ausschließlich durch adsorbierten H<sub>2</sub>, das Hydrid wirkt rein mechanisch hemmend auf die Reduktion ein, weil es die wirksame Ober-

fläche an Cs verkleinert. Auch CO + H<sub>2</sub> reagieren über Cs, jedoch findet bei N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> keine NH<sub>3</sub>-Bildung statt.

Auch in die Metalltechnik hat Cs Eingang gefunden, und zwar dient es (47) wie Li mit Vorteil als Zusatz zu Bleilagermetallen, wobei es ebenso wie dieses nur in sehr kleinen Mengen, von weniger als 1/100%, zugesetzt zu werden braucht.

#### Literaturstellen.

1. R. Suhrmann u. K. Clusius, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 152, 52 [1926]. - 2. J. H. de Boer, P. Clausing u. G. Zecher. ebenda 160, 128 [1927]. - 3. J. H. de Boer, J. Broos u. H. Emmens, ebenda 191, 113 [1930]. - 4. F. W. Aston, Nature 127, 813 [1931]. - 5. H. Kopfermann, Naturwiss. 19, 675 [1931]; Ztschr. Physik 73, 437 [1931]. - 6. D. A. Jackson, Nature 127, 924 [1931]. — 7. O. Laporte, G. R. Miller, R. A. Sawyer, Physical Rev. 37, 845 [1931]. — 8. R. Minkowsky u. W. Mühlenbruch, Ztschr. Physik 63, 198 [1930]. - 9. W. Mühlenbruch, Diss. Hamburg 1931, 17 S. - 10. O. Laporte, G. R. Miller, R. A. Sawyer, Physical Rev. (2) 39, 458 [1932]. — 11. Ch. Füchtbaur u. H. W. Wolff, Ann. Physik (5) 3, 359 [1929]. — 12. W. Schütz, Ztschr. Physik 64, 682 [1930]. — 13. F. W. Cooke, Physical Rev. (2) 38. 1351 [1931]. - 14. F. L. Mohler u. C. Boeckner, Bur. Stand. Res. Journ. 2, 489 [1929]. — 15. C. Boeckner, ebenda 6, 277 [1931]. — 16. R. Rompe, Ztschr. Physik 74, 175 [1932]. — 17. C. Boeckner u. F. L. Mohler, Bur. Stand. Res. Journ. 5, 831 [1930]. — 18. K. Freudenberg, Ztschr. Physik 67, 417 [1931]. 19. F. L. Mohler u. C. Boeckner, Physical Rev. (2) 35, 664 [1930]. - 20. C. Boeckner, Bur. Stand. Res. Journ. 5, 13 [1930] - 21. F. L. Mohler, Physical Rev. (2) 40, 122, 1042 [1932]; Bur. Stand. Res. Journ. 9, 25, 493 [1932]. - 22. J. S. Thompson, Physical Rev. (2) 35, 123, 1196 [1930]. — 23. A. Schleede u M. Wellmann, Ztschr. physikal. Chem. (B) 18, 1 [1932]. — 24. J. Langmuir, Ind. Engin. Chem. 22, 390 [1930]; Ztschr. angew. Chem. 43, 296 [1930]. — 25. J. Langmuir u. D. S. Villars, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 486 [1931]. — 26. J. A. Becker, Trans. Faraday Soc. 28, 148 [1932]. — 27. J. Langmuir, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 1252 [1932]. — 28. J. Langmuir u. J. B.

Taylor, Physical Rev. (2) 40, 463 [1932]. - 29. R. Fleischer, Physikal. Ztschr. 32, 217 [1931]. — 30. A. E. H. Meyer, Ann. Physik 9, 787 [1931]. — 31. J. J. Brady, Physical Rev. (2) 39, 546 [1932]. — 32. S. Asao, Physics 2, 12 [1932]. — 33. J. H. de Boer u. M. C. Teves, Ztschr. Physik 65, 489 [1930]. -34. J. H. de Boer u. M. C. Teves, ebenda 74, 604 [1932]. -35. L. R. Koller, Physical Rev. (2) 36, 1639 [1930]. — 36. R. Minkowski u. W. Mühlenbruck, Ztschr. Physik 63, 198 [1930]. — 37. P. W. Bridgman, Proceed. Amer. Acad. Arts Sciences 64, 75 [1930]. — 38. C. T. Lane u. E. S. Bieler, Proceed. Roy. Soc. Can.
22, 117 [1928]. C. T. Lane, Philos. Magazine 8, 354 [1929]. — 39. Siemens-Schuckertwerke, D. R. P. 549 625. - 40. C. H. Prescott jr. u. M. J. Kelly, Trans. electrochem. Soc. 62 [Sept. 1932]. — 41. Claude-Neon-Lights Inc., Franz. Pat. 697 862. Westing-house Electric and Manuf. Co., Amer. Pat. 1817 448. Comp. d. Lps., Franz. Pat. 717 682. - 42. Soc. d. Lps., Franz. Pat. 736 616. N. V. Philips, Franz. Pat. 710 937, Brit. Pat. 366 861. Brit. Thomson-Houston Cy., Brit. Pat. 378 076. - 43. F. L. Mohler, Physical Rev. (2) 40, 122 [1932]. — 44. F. L. Mohler, Bur. Stand. Res. Journ. 9, 25 [1932]. - 45. Calco Chem. Co. Inc., Franz. Pat. 695 504, 695 505. — 46. D. G. Hill u. G. B. Kistiakowsky, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 892 [1930]. — 47. J. Jeiteles, Jugoslaw. Pat. 5699. — 48. J. Mattauch, Angew. Chem. 45, 723 [1932]. — 49. F. L. Mohler u. C. Boeckner, Bur. Stand. Journ. Res. 5,

#### Nachtrag zu b) Lithium.

#### 7. Technische Untersuchungen und Anwendungen.

Zur Metallraffination geeignete Li-Ca-Legierungen mit etwa 20% Li erhält man [H. Osborg, Amer. Pat. 1869 493] durch Elektrolyse eines hälftigen Gemisches der geschmolzenen Chloride bei 400—500° unter Verwendung von Graphitanoden und von Kathoden aus einem niedrig gekohlten Stahl; durch Benutzung von Blei als Kathodenstoff entstehen die entsprechenden Bleilegierungen, die als Lagermetall angewandt werden.

#### Fortschritte der Kartoffelchemie.

Von Dr. EGON TRÜMPENER, Berlin.

(Eingeg. 8. Juni 1933.)

Im Jahre 1905 lenkte O. Appel die Aufmerksamkeit auf eine Entartungsform der Kartoffelstaude, die bis dahin unbeachtet geblieben war: die Blattrollkrankheit. Sie wurde dann als eine Erscheinungsform der Abbaukrankheit erkannt, und man war seitdem bemüht, ein Verfahren zu finden, um den Abbau einer Sorte rechtzeitig zu erkennen und so Mißernten vorzubeugen.

Der Abbau besteht darin, daß die Lebenskraft von Staude und Knolle immer mehr abnimmt, bis die Keimkraft schließlich nahezu erlischt und der Ertrag so gering wird, daß der Anbau nicht mehr lohnt. Nach der in Deutschland herrschenden ökologischen Theorie von F. Merkenschlager ist er auf eine Störung des Gleichgewichts zwischen den Einflüssen von Boden und Klima zurückzuführen. Dieses wird bestimmt durch Wasser, Salze und Biokolloide. Ist die Wasserbilanz der Kartoffel, die eine Nebelpflanze ist und vulkanischen Boden liebt, in trockenem Klima und auf ungeeignetem Boden gestört, so leidet die Ableitung der Kohlenhydrate, und die Stärke bleibt unverzuckert liegen.

Der Abbau von Kartoffelsorten bewirkt in Deutschland alljährlich Millionenschäden durch Ernteausfälle. In jüngster Zeit sind nun endlich zwei Verfahren gefunden worden, die es möglich machen, den Pflanzgutwert äußerlich einwandfreier Knollen schon vor dem Auspflanzen zu bestimmen. Das ist um so wichtiger, als auch gesund aussehende und daher anerkannte Felder oft genug Pflanzgut bringen, das im Nachbau versagt.

Das eine Verfahren beruht auf der Annahme, daß im gesunden Pflanzenkörper die Oxydations- und die Reduktionsvorgänge in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen. Wird es gestört, so wird die Pflanze krank. Es handelt sich also darum, diese Vorgänge in der ruhenden Kartoffelknolle zu messen. Absolut ist das nicht möglich. Dagegen haben H. Wartenberg und A. Hey (Biologische Reichsanstalt) ein Verfahren entwickelt, mit dem das Verhältnis von Oxydation und Reduktion in der Knolle ermittelt werden kann. Das geschieht elektrometrisch mittels des Trénel-Apparates, wozu zwei Halbelemente gebildet und zu einem Vollelement vereinigt werden.

Das eine Halbelement ist eine Kalomelelektrode. Das andere Halbelement besteht aus dem Brei der Kartoffelknolle, die auf einer Glasreibe zerrieben wird. Er wird durch Umrühren mit einem Glasstab von aller Luft befreit (der Schaum wird abgeschöpft) und mit doppelt destilliertem Wasser verrührt. In diesen Preßsaft wird wieder eine Platinelektrode eingesenkt; sie muß aber mit dem Glas durch Bleiglas verbunden werden, damit genügender Schluß vorhanden ist. Diese Elektrode muß bei jedem Gebrauch mit Schwefelsäure gereinigt und dann mit destilliertem Wasser abgespült werden. Die beiden Halbelemente werden durch eine Chlorkaliumbrücke zum Vollelement verbunden.

Verbindet man nun die beiden Platinelektroden mit einem elektrometrischen Meßapparat, so zeigt das Kartoffel-Halbelement ganz verschiedene elektromotorische Kräfte, je nachdem die Kartoffeln gesunder oder kranker Herkunft sind. Die Spannung stellt sich erst nach einiger Zeit ein und nimmt dann einen festen Wert an. Und zwar ist das Kartoffel-Halbelement gegenüber dem Kalomel-Halbelement immer negativ. Dieses Redoxpotential kennzeichnet den Gesundheitszustand der Kartoffel. Bis —180 Millivolt sind die Knollen gesund. Unter —200 bringen sie schon im ersten Nachbau kranke Stauden hervor. Zwischen —180 und —200 Millivolt liegt ein kritischer Bereich, innerhalb dessen die Knollen zum Abbau neigen.

Das zweite Verfahren ist in Arbeitsgemeinschaft mit der Biologischen Reichsanstalt von *H. Bechhold* und *F. Erbe* (Institut für Kolloidforschung, Frankfurt) ausgebildet worden. Es besteht darin, daß man ein blankes, etwa 1 cm breites Kupferblech mindestens bis in die Mitte der Knolle einstößt. Die Knollen werden dann 8 h lang im Thermostaten bei 37° und darauf noch 16 h bei Zimmertemperatur gelagert. Durchschneidet man sie nun senkrecht zum Kupferblech, so zeigt sich auf der Schnittfläche eine scharf begrenzte Verfärbung des Fleisches. Bei gesunden Kartoffeln ist es ein ausgebrei-

teter Hof, der sich schnell dunkelbraun bis schwarz färbt. Bei Abbauknollen dagegen ist es nur ein ganz schmaler Streifen, der meist grau oder grün gefärbt ist.

Dieses Verfahren ist sehr einfach und für die Praxis genügend genau, muß aber noch an umfangreichem Material nachgeprüft werden. Sicherer ist das elektrometrische Verfahren, doch muß es für die Praxis noch vereinfacht werden. Für feinere Bestimmungen und als Kontrolle wird es aber auch so immer Geltung behalten.

Neuerdings haben Th. Marx und F. Merkenschlager (Biologische Reichsanstalt) mit Erfolg versucht, den Nachbauwert von Kartoffelknollen mittels der Analysen-Quarzlampe festzustellen, wobei nur das wirksame Ultraviolett durchgefiltert wird. Auch dieses Verfahren, das die Leuchtfarben des Fleisches zur Diagnose benutzt, erscheint aussichtsreich, bedarf aber noch weiterer Durchbildung. [A. 63.]

## Analytische Untersuchungen

### Eine neue volumetrische Niob-Bestimmung bei Gegenwart von Tantal.

Von Dipl.sIng. Dr. techn. VICTOR SCHWARZ, Hamburg\*).

(Eingeg. 29 Juni 1933.)

Alle bis jetzt bekannten Versuche, Niob bei Gegenwart von Tantal maßanalytisch zu bestimmen, haben zu keinem brauchbaren Ergebnis geführt. Die Reduktion der Niobsäure Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ergab nach Osborne, Levy und Metzger-Taylor nicht die gewünschte Reduktionsstufe Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sondern Werte, die ungefähr Nb<sub>2</sub>O<sub>3·17</sub><sup>1</sup>) entsprachen. Diese Verfahren führten hauptsächlich deshalb nicht zum Ziele, weil die dabei verwendete Apparatur ein Arbeiten unter absolutem Luftabschluß scheinbar nicht gestattete. Bei dem labilen Charakter der Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Stufe genügt zum Beispiel bereits eine etwas Luft mitführende Kohlensäure, um eine Oxydation zur Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Stufe zu bewirken.

Es wurde daher bei den vorliegenden Versuchen das Hauptaugenmerk auf eine absolut luftdichte Apparatur und rasches Arbeiten gerichtet.

Etwa 0,1—0,2 g Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> werden im Quarztiegel mit der etwa fünffachen Gewichtsmenge KHSO<sub>4</sub> bis zur ruhig fließenden Schmelze aufgeschlossen, der erkalteten Schmelze 5 cm³ konz. Schwefelsäure zugefügt und abermals vorsichtig bis zum Schmelzen erhitzt. Hierauf werden in einem Jenaer Becherglas oder besser in einer Platinschale 30 cm³ konz. Schwefelsäure erhitzt, der geschmolzene Bisulfat-Aufschluß in die warme konz. Schwefelsäure eingetragen und der Quarztiegel dann quantitativ mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nachgespült. Diese so erhaltene Niobschwefelsäure Nb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. SO<sub>4</sub> wird in etwa 150 cm³ Wasser langsam derart eingetragen, indem man dieses, um eine Hydrolyse zu vermeiden, mit 10 cm³ konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt, noch 5 g Weinsäure zufügt und die so erhaltene Lösung auf dem Wasserbade etwa eine halbe Stunde stehen läßt.

Diese Niobsäurelösung wird durch ein Asbestfilter filtriert, um eventuelle Verunreinigungen zu entfernen. Diese Lösung ist etwa 1 Monat haltbar und kann, ohne eine Veränderung zu erfahren, erwärmt und verdünnt werden, welche Eigenschaft erst eine volumetrische Bestimmung des Niobions ermöglicht.

Die Reduktion der Niobsäure zu Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird mit 3%igem Zinkamalgam ausgeführt, hierauf wird mit FeCl<sub>3</sub> im Überschuß versetzt und letzterer mit TiCl<sub>3</sub> und KCNS als Indikator im CO<sub>2</sub>-Strom zurücktitriert.

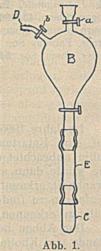
Die Oxydation verläuft nach folgender Gleichung:  $Nb_2O_3 + FeCl_3 + 2H_2O = Nb_2O_5 + FeCl_2 + 4HCl$   $2Nb^{\cdots} + 4Fe^{\cdots} = 2Nb^{\cdots} + 4Fe^{\cdots}$ 

1) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 62, 383 [1909].

Für die Resttitration gilt die folgende Gleichung:  $4\text{FeCl}_3 + 4\text{TiCl}_3 = 4\text{FeCl}_2 + 4\text{TiCl}_4$ .

Die Reduktion wird in einem von Kinichi Someya<sup>2</sup>) angegebenen Reduktor durchgeführt, der auf dem Prinzip des geschlossenen Raumes beruht. (Abb. 1.)

Die Flasche C und der Gummischlauch E werden bis zum Hahn c mit frisch ausgekochtem Wasser in der Weise gefüllt, daß man durch den Trichter B bei offenen Hähnen a, b und c etwa 50 cm3 Wasser gießt, das durch Zusammendrücken des Gummischlauches so lange angesaugt wird, bis alle Luft aus der Flasche C, Gummischlauch E und aus dem Ansatzrohr des Trichters B verdrängt ist und die Flasche C bis zum Hahn c von luftfreiem Wasser ausgefüllt ist. Hierauf wird Hahn c geschlossen und durch Hahn b bei offenem Hahn a aus einem CO2-Kipp, der mit Marmor bis oben gefüllt ist, CO2 durch den Reduktor geleitet. Nun wird die in 100 cm3 Lösung etwa 0,1 g Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> enthaltende Probe auf etwa 80° vorgewärmt und durch den Becheraufsatz A quantitativ in den Trichter B gebracht, wobei man gleichzeitig einen langsamen CO2-Strom durch b und a leitet.



Ferner werden etwa 200 g 3% iges Zinkamalgam in den Trichter B zur Probe gebracht, das vorher auf etwa 100° erhitzt worden ist, um zu vermeiden, daß es die Hähne verstopft, beide Hähne a und b geschlossen und hierauf durch kräftiges Schütteln die Reduktion eingeleitet. Vorteilhaft ist es, das eine Ende des Hahnes a mit einem Kautschuk-Verschluß zu versehen, damit beim Schütteln des Reduktors kein Substanzverlust eintritt. Der Trichter B muß während der Reduktion von einer Heizschlange umgeben sein, damit die Temperatur nicht zurückgeht.

Nach ungefähr einer Stunde erscheint die Lösung im Reduktor tiefschwarz und in dünner Schicht dunkelolivgrün. Es ist zweckmäßig, während der Reduktion wiederholt einen langsamen CO<sub>2</sub>-Strom durch den Reduktor zu leiten und die Hähne wieder zu schließen.

Nach einstündiger Reduktionsdauer wird das Zinkamalgam in der Weise quantitativ von der Probe getrennt, daß man den Hahn c öffnet und durch wiederholtes Zusammendrücken des Gummischlauches das Amalgam ansaugt und den Hahn rasch schließt. Das Zinkamalgam wird einerseits auf dem

<sup>\*)</sup> Die Untersuchungen wurden seinerzeit auf Anregung Prof. Dr.-Ing. *Mosers* im Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien ausgeführt.

<sup>2)</sup> Ebenda 138, 291 [1924].

Wege in die Flasche C von ihm noch anhaftender Probensubstanz gereinigt, und andererseits dringt das durch das Amalgam in der Flasche C verdrängte Wasser in den Trichter zur Probe, so daß bei vorsichtigem Arbeiten kein Substanzverlust an der Probe möglich ist. Ist das Zinkamalgam entfernt, kann man die Flasche C samt dem Gummischlauch abnehmen, leitet abermals einen sehr langsamen CO<sub>2</sub>-Strom durch den Reduktor und titriert hierauf mit einer FeCl<sub>3</sub>-Lösung im Überschuß, die ungefähr 0,003 g Fe pro 1 cm<sup>3</sup> Lösung enthält. Nach eingetretener Entfärbung, die über grün, blau nach farblos erfolgt, wird die Probe quantitativ in einem Titrierkolben gespült und nach Zusatz von 5 cm<sup>3</sup> konz. KCNS-Lösung als Indikator das unverbrauchte FeCl<sub>3</sub> mit Titantrichlorid im CO<sub>2</sub>-Strom zurücktitriert. Zu beachten ist dabei, daß man auch im Titrierkolben die Luft vorher durch CO<sub>2</sub> verdrängt.

Die Endreaktion ist leicht an dem Umschlag von der Farbe des Ferrirhodanids in farblos zu erkennen. Da man hierbei leicht übertitriert, ist es ratsam, nur bis zu einem hellgelben Farbton zu titrieren, da dieser meist nach kurzem Schütteln bereits verschwindet. Die TiCl<sub>3</sub>-Lösung wurde so gewählt, daß auf 1 cm³ FeCl<sub>3</sub> etwa 2 cm³ der TiCl<sub>3</sub>-Lösung kamen. Es wurden 25 cm³ 15%-TiCl<sub>3</sub>-Lösung auf 500 cm³ verdünnt und die Titration in einer automatischen Bürette vorgenommen. Es ist erforderlich, vor jeder Analysenserie den Wirkungswert der TiCl<sub>3</sub>-Lösung in bezug auf FeCl<sub>3</sub> zu kontrollieren, weil der Titer der TiCl<sub>3</sub>-Lösung nicht lange konstant bleibt. Die Weinsäure stört bei dieser Bestimmung nicht.

$$\label{eq:special_sum} \text{g Nb}_2\text{O}_5 = \frac{\text{Nb}_2\text{O}_5: 4\text{Fe} = \text{x}: \text{g Fe/cm}^3}{224} = 1,\!19.\,\text{g Fe/cm}^3$$

In Gewichtsprozenten der Einwaage ausgedrückt, berechnet sich die gefundene Niobsäure Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wie folgt:

 $\label{eq:Gewichtsprozente} \begin{array}{c} \text{Gewichtsprozente Nb}_2O_5 = \frac{119 \,.\, \text{Titer d. FeCl}_3\text{-L\"osung/cm}^3}{a} \\ \text{wobei a das Gewicht der Einwaage bedeutet.} \end{array}$ 

	Eingewogen Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Gefunden Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	g	g
1.	0,1462	0,1458
2.	0,0731	0,0725
1. 2. 3.	0,2103	0,2099
4.	0,1067	0,1064
5.	0.0135	0,0132

Da bekanntlich die Tantalsäure nur bei Weißglut im Wasserstoffstrom zu grauem Ta<sub>2</sub>O<sub>4</sub> reduziert wird, während alle anderen Reduktionsmittel ohne Einfluß sind, wurden auch Analysen der Niobsäure bei Gegenwart von Tantalsäure ausgeführt und dabei folgende Ergebnisse erzielt:

	Eingewogen Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Eingewogen Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Gefunden Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1.	0,1358	0,0824	0,1355
2.	0,0679	0,1648	0,0674
3.	0,2281	0.0412	0,2276
4.	0,0945	0,2365	0,0941
5.	0,0349	0,1478	0,0345

#### VERSAMMLUNGSBERICHTE

#### Deutsche Keramische Gesellschaft.

Berlin, 18. Januar 1933.

Vorsitzender: Dr. Harkort, Velten.

Fabrikationsfehler, ihre Ursachen und Vermeidung.

Dr. M. Pulfrich, Berlin: "Fabrikationsfehler in der Grobkeramik (Ziegel-, Ofenkachel-, Steinzeug- und feuerfeste Industrie)."

Fabrikationsfehler können bei den Rohstoffen durch ungünstige Eigenschaften oder durch schädliche Bestandteile wie Schwefelkies, Kalk, Gips, Quarz entstehen, beim Abbau durch Ungleichmäßigkeiten des Rohstoffes und durch Wechsel von nichtgeeignetem Material, in der Aufbereitung durch Diese Bestimmung ist in einer Stunde ausführbar, wenn Lösung und Apparatur vorbereitet sind.

#### Arbeitsvorschrift:

- a) Herstellung der Lösung: 0,1—0,2 g eines Gemisches der beiden Erdsäuren wird mit der fünffachen Gewichtsmenge KHSO<sub>4</sub> im Quarztiegel aufgeschlossen, die Schmelze in einem Jenaer Becherglas resp. Platinschale in der Weise in konz. Schwefelsäure aufgenommen, daß man der erkalteten Schmelze 10 cm³ konz. H₂SO<sub>4</sub> zusetzt, bis zum Schmelzen erhitzt und hierauf den Tiegelinhalt quantitativ in die Platinschale resp. in das Becherglas entleert. Diese schwefelsaure Nioblösung von der wahrscheinlichen Zusammensetzung Nb₂O<sub>4</sub>. SO<sub>4</sub> wird mit 150 cm³ Wasser in der Weise verdünnt, indem man diese mit 10 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt, 5 g Weinsäure hinzusetzt und die schwefelsaure Lösung langsam unter Schütteln des Kolbens einträgt.
- b) Reduktion: Während des Aufschlusses wird der Reduktor samt Kohlensäurekipp sowie auch Büretten für die FeCl<sub>3</sub>-Lösung und eine automatische Bürette für die Titration mit TiCl<sub>3</sub> im CO<sub>2</sub>-Strom vorbereitet.

Hierauf werden 50-100 cm³ der Probe auf etwa 80° erhitzt, in den Trichter B des Reduktors gebracht, CO2 bei offenen Hähnen a und b durch den Reduktor geleitet, dann 200 g Zinkamalgam (3%) auf 100° erhitzt und in den Trichter B gebracht, alle Hähne geschlossen und die Reduktion durch kräftiges Schütteln eingeleitet. Das Wasser der Heizschlange, die zweckmäßig den Reduktor auf konstanter Temperatur zu halten hat, soll eine Temperatur von ungefähr 90° haben. Wenn nach ungefähr einer Stunde der Inhalt des Trichters eine tiefschwarze Farbe angenommen hat und in dünner Schicht dunkelolivgrün erscheint, wird abermals CO2 eingeleitet, das Zinkamalgam bei offenem Hahn c durch wiederholtes Zusammendrücken des Gummischlauches restlos entfernt und dann im Reduktor mit FeCl3-Lösung im Überschuß titriert, während man gleichzeitig einen langsamen CO2-Strom durchleitet. Der Überschuß an FeCl3 wird mit TiCl3 zurücktitriert, dessen Wirkungswert in bezug auf FeCl<sub>3</sub> bekannt ist. Als Indikator werden 5 cm3 konz. KCNS-Lösung zugesetzt und bis zum Umschlag vom Rot des Ferrirhodanids auf farblos titriert. [A. 80.]

#### Berichtigung

zum Aufsatz D'Ans "Phasentheoretisch interessante wässerige Salzsysteme. Die Gewinnung des Rubidiums aus Carnallit". Seite 493, rechte Spalte, Zeite 1 von oben: statt "RbCl" muß es "Rubidiumcarnallit" heißen.

unzweckmäßige Zerkleinerung und Zerteilung, ferner durch Zusätze, Magerung, Sinterung, die die Standfestigkeit und die Farbe beeinflussen. Bei der Formung spielt die Strukturbildung, die ungleichmäßige oder zu geringe Verdichtung eine Rolle, ferner ist der Einfluß der Formen zu berücksichtigen. Bei der Trocknung können Fehler entstehen durch unrichtige Dauer, Temperatur, Feuchtigkeit, ferner durch Rauchgase bei künstlicher Trocknung und durch mangelnde Trockenfestigkeit. Zu großer Schwund kann zum Zerreißen oder Verziehen führen. Beim Brennen sind Fehler möglich durch unrichtige Dauer, durch falsche Höhe der Temperatur, weiter durch ungleichmäßige Temperaturverteilung, es kann mangelnde Brennfestigkeit auftreten oder zu großer Schwund, Wachsen, Blähen, Erweichen, Schmelzen, Ausschmelzen, neben Brenn- und Kühlrissen oder Absprengungen, sowie Verfärbungen, Engobe-

und Glasurmängeln. Nur wenn man alle diese Klippen umgeht, entsteht ein fehlerfreies Endprodukt. Vortr. verweist auf die schädlichen Aussprengungen durch Kalk, die man durch Feinmahlung beseitigen kann, auf die Ausblühungen, die man meist als "Salpeter" bezeichnet, die aber zu 99% aus schwefelsaurem Kalk bestehen. Schwefelkies bewirkt bei niedrigen Temperaturen Sprengungen, bei höheren Temperaturen Ausschmelzungen; Abhilfe bringt die richtige Aufbereitung des Rohstoffes, die auch Randrisse sowie die bei Steinzeug häufig auftretende Lagenstruktur verhindert. Bei der Verformung in Gipsformen reißt der Ton beim Fließen oft Gips mit, der beim Brennen Ausblühungen hervorruft. Die Feuerungsgase führen oft schwefelhaltige Gase mit sich, die sich an der Oberfläche absetzen. Die Fabrikationsfehler können sichtbar und leicht wahrnehmbar (wie z. B. durch Form, Farbe, Oberfläche, Festigkeit, Gefüge, Risse) oder nicht sichtbar sein, so daß sie erst durch eine eingehende Prüfung ermittelt werden können. -

Dr. Harkort, Velten: "Fabrikationsfehler in der Steingutindustrie."

Zuweilen treten in der Masse grüne, durch einen Messinggehalt bedingte Flecke auf. Schwarze Flecke sind auf einen Schwefelkiesgehalt im Ton zurückzuführen, Abhilfe schafft genügend feines Schlämmen. Bei Verwendung von Rückständen des geschlämmten Sandes muß man mit der Vermahlung sehr weit gehen und das Mahlgut fein sieben. Zu große Ausdehnung der Masse gegenüber der Glasur führt zu Maserrissen. Gießflecke, deren eigentliche Ursache man noch nicht kennt, treten meist dort auf, wo der Gießstrahl beim Eingießen des Schlickers in die Form auf die Masse auftrifft. Man verhindert diesen Fehler, indem man mit einem Trichter arbeitet, der am Ende mit einer Gegenplatte versehen ist, welche den Druck aufnimmt. Feine Löcher, durch Luftblasen verursacht, werden durch Entlüftung vermieden. Bruch beim Brennen entsteht oft durch zu starke Belastung. Wichtig ist gleichmäßiger Temperaturanstieg. Für Verfärbungen ist die Bildung löslicher Salze maßgeblich. Die sogen. Zonenbildung tritt auf, wenn Stauungen vorhanden sind. Bei der Bemalung mit Unterglasurfarben treten Fehler infolge Abplatzens und Verschwimmens der Farbe auf. Abhilfe kann (bedingt) durch Zugabe von Flußmitteln erzielt werden. Zusammenrollen von Farbe und Glasur tritt auf infolge zu feiner Vermahlung der Farbe. Ein Verblassen der Farbe kann durch zu schwachen Rohbrand verursacht sein. Das Erblinden ist darauf zurückzuführen, daß Wasser sich im Flugstaub des Brandes kondensiert, in den Scherben eindringt und Schwefelsäure auflöst, die auf die Glasur einwirkt. Diesen Fehler kann man vermeiden, indem man Glasur und Fritte schwefelsäurefest macht. Bei den Bleisilicaten, die häufig als Ersatz für Steingutfritte angeboten werden, muß man mit Schwefelsäurezersetzung rechnen. -

Prof. Dr. Rieke, Berlin: "Fabrikationsfehler in der Porzellanindustrie."

Fehler entstehen durch falschen Aufbau und falsche Zusammensetzung. Zuviel Quarz verursacht ungenügende Sinterung und einen Scherben mit rauhem Bruch, zuviel Feldspat frühzeitige Erweichung, zuviel Kaolin führt zu Schwindung, zuviel Kalk bewirkt große Empfindlichkeit gegen die Feuerung und leicht Deformierung bei Überschreitung der Brenntemperatur. Unreine Rohstoffe mit zuviel Eisen und Titan liefern ein gelb oder grau gefärbtes Porzellan, bei ungleichmäßiger Verteilung treten Punkte und Flecke auf. Zu magere Kaoline geben eine schlechte Verarbeitbarkeit und neigen zu Rissen beim Brennen und Trocknen, zu fette Tone bewirken starke Schwindung und ungleichmäßiges Trocknen. Ungleichmäßige Mahlfeinheit muß vermieden werden. Sind Sand oder Quarz zu grob gemahlen, bekommt man rauhe Bruchflächen. Bei Gießmassen können leicht Entmischungen auftreten. Unvollständige Mischung läßt Strukturen auftreten. Ungleichmäßige Verteilung des Wassers führt beim Trocknen zum Verziehen und zu Spannungen. Bei Gießmassen ist auf richtigen Zusatz an Verflüssigungsmitteln zu achten. Im verwendeten Wasser vorhandene Salze (Kalksalze und Sulfate) wirken der verflüssigenden Wirkung der Soda entgegen. Durch zu hohen Sodagehalt können beim Trocknen an den Rändern und Kanten Ausblühungen von Soda entstehen. Im Glattbrand reagiert die Soda schnell mit den Glasurbestandteilen. Beim Verarbeiten von zu feuchten weichen Massen treten leicht Verziehungen und Deformierungen auf, bei zu trockenen Massen Reißen. Zu schnelles Trocknen bewirkt Verziehen, ungleichmäßige Trocknung führt zu Rissen und zu Spannungen. Dickwandige Stücke trocknen manchmal unvollständig, so daß sie dann leicht springen. Zu leicht schmelzbare Glasur läuft im Brand ab, zu schwer schmelzbare gibt wellige Oberflächen. Bei zu großem Gehalt an ungebranntem Kaolin fällt die Glasur ab oder rollt sich; ist andererseits der Gehalt an Rohkaolin zu gering, dann entmischt sich die Glasur. Die Ausdehnungskoeffizienten der Glasur und des Grundmaterials sind gut aufeinander abzustimmen. Neben der Zusammensetzung der Glasur ist auch die Mahlfeinheit von Bedeutung. Auf staubigen oder fettigen Oberflächen haftet die Glasur nicht. Glasiert man zu schwach verglühte Waren, dann können Teile des Scherbens leicht ausplatzen.

Durch zu schnelles Erhitzen beim Brennen können Brandrisse, durch zu schnelles Abkühlen Kühlrisse auftreten. Temperaturschwankungen im Ofen und ungleichmäßiger Ofengang sind häufig Anlaß zu Fehlern, Deformation und Pockenbildung. Brennt man zu stark oxydierend, bekommt man gelbliche Scherben, zu stark reduzierender Brand führt zu blaugrauen Scherben. Verteilt man Oxydations- und Reduktionsperioden während des Brandes falsch, kann Verrauchen eintreten. Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd in den Ofengasen wirken besonders schädlich auf die Unterglasurfarben (Bildung von Sulfaten).

Berlin, 16. Februar 1933. Vorsitzender: Dr. Harkort, Velten.

Aussprache über Fabrikationsfehler, ihre Ursachen und Vermeidung in der Grob- und Feinkeramik.

Nach Prof. Dr. Rieke rufen häufig verschiedene Fehlerquellen im Endeffekt die gleichen Wirkungen hervor. Dunstfehler (matte Flecke in der Glasur) bei Porzellan, besonders bei Flachwaren, glaubt Vortr. auf die Verwendung stark schwefelhaltiger Kohle in der ersten Periode des Einsatzes zurückführen zu können. Die Feuchtigkeit kondensiert sich oft an den Kapseln und tropft auf die rauhe, Calcium- und Magnesiumcarbonate enthaltende Glasur. Diese Carbonate reagieren mit dem sauren Wasser unter Bildung von Sulfaten, die unzersetzt bleiben, wenn die Glasur zu schmelzen beginnt. Verwendung schwefelarmer Brennstoffe kann abhelfen. Kleine Gießbläschen der Steingutindustrie können durch den zähflüssigen Schlicker bedingt sein. Diese Gießbläschen sind vielleicht Luftbläschen, es kann sich auch um Gasbildung aus in Gärung befindlichen Massen handeln. Die beim Brennen auftretenden Pocken sind nach Prof. Rieke typische Brennfehler, deren Ursache noch nicht geklärt ist. Das Verrauchen der Ware ist auf sehr geringe, wahrscheinlich kolloid verteilte Mengen Kohlenstoffs zurückzuführen. Bei mit Abziehbildern dekorierter Ware treten oft in der Glasur kleine schwarze Pünktchen auf infolge zu schnellen Durchgangs der Ware durch die Dekorationsmuffeln, so daß der Kohlenstoff aus dem Abziehlack nicht Zeit hatte, vollständig zu verbrennen. Das beim Einbrennen der Dekoration häufig auftretende Zerspringen hat seine Ursache in dem nicht guten Zusammenpassen von Glasur und Scherben hinsichtlich der Ausdehnungsfähigkeit. Das bekannte Muffelgelb, die Erscheinung, daß glasiertes Porzellan, wenn es beim Dekorieren in der Muffel gebrannt wird, auf der Oberfläche einen dünnen gelblichen Hauch bekommt, löst sich in verdünnter Flußsäure und enthält Eisen aus den Rohstoffen der Glasur oder des Scherbens. Letztere Beobachtung scheint ein Beweis dafür, daß beim Gutbrand von der geschmolzenen Glasur etwas Eisen aus dem Scherben gelöst wird und die Glasur sich mit Eisen anreichern kann. Das Aufkochen der Unterglasurblaumalerei ist z. T. auf die verwendeten nicht rein gewaschenen Farbkörper zurückzuführen, aber auch bei ungeeigneter Zusammensetzung tritt die Erscheinung auf. Das Kobaltoxyd geht bei höherer Temperatur in Oxydul über und gibt Sauerstoff ab. Durch reiche Sauerstoffzufuhr wird das Oxydul wieder in das Oxyd übergeführt, welches dann abermals Sauerstoff abgeben kann usf. Kobalt muß daher an Tonerde oder ähnliche Substanzen gebunden werden, um die beständige Oxydulform in chemischer Verbindung mit anderen Stoffen zu haben. Die in sehr dünner Schicht vorhandene Farbe bei der Unterglasur bietet bei der Einwirkung der Ofengase besondere Gefahren, besonders da es unter diesen Farben sehr empfindliche Lösungen gibt, wie z. B. Uranlösungen. -

Nach Dr. Dorfler, der sich auf die Theorie von Pukall stützt, beruht die Pockenbildung nur auf Kohlenstoffeinlagerung. Dr. Kohl führt die Entstehung der Pocken zurück auf Gasbildung, nachdem der Scherben geschlossen ist. Für das Auftreten der Gießbläschen ist die Viscosität der Masse maßgebend. Zweckmäßig ist es, durch ständiges Rühren der Gießmasse für Entlüftung zu sorgen.

Dr. Harkort verweist auf die häufige Nichthaltbarkeit der Golddekorationen, ein Fehler, der besonders bei kalter feuchter Einlagerung auftritt. Die oft beobachtete Pinkbildung ist auf eine Einwirkung von Schwefelsäure zurückzuführen, besonders chromhaltige Glasuren zeigen durch Zersetzung der Farben diesen Fehler. Dr. Paetsch führt die Gießbläschenbildung nicht auf eingeschlossene Luft zurück; seiner Meinung nach enthalten Gießmassen, die diesen Fehler aufweisen, zuviel Wasser und sind zu frisch, so daß die zugesetzte Soda sich noch nicht voll ausgewirkt hat. Dr. Kohl widerspricht, da beim Arbeiten mit einer sehr plastischen, tonsubstanzreichen Masse aus fettem Ton, die sicher nicht zuviel Wasser enthielt, die Erscheinung auch auftrat. Dr. Navratil glaubt zur Pockenbildung und Kohlenstoffabscheidung an eine Katalysatorwirkung des in geringen Mengen im Porzellan enthaltenen Eisens. Nicht nur Porzellan, auch andere keramische Stoffe scheinen diese Eigenschaft zu besitzen, doch ist diese Katalysatorwirkung noch wenig erforscht. -

Dipl.-Ing. G. Nelm: "Einige bemerkenswerte Einrichtungen in amerikanischen feinkeramischen Fabriken auf Grund neuerer Veröffentlichungen."

Merkwürdigerweise findet man in amerikanischen Veröffentlichungen niemals für die Masseaufbereitung Masseschlagmaschinen erwähnt, vielmehr werden Tonschneider verwendet. Die Masse soll dadurch blasenfrei werden. Man hält die auf dem Tonschneider bearbeitete Masse für besser als die auf Schlagmaschinen aufbereitete. Für die Beheizung der Trockenkammern wird häufig die Abwärme der Tunnelöfen verwendet. Erwähnenswert ist das Warmpreßverfahren, welches bei der Isolatorenherstellung verwendet wird, es soll eine glatte Oberfläche sowie ein leichtes Ausstoßen des Stempels bewirken. Die Lebensdauer der für das Warmpreßverfahren verwendeten Formen ist sehr groß. Die Form kann etwa 500mal verwendet werden. Das Verfahren eignet sich nur für bestimmte Typen von Isolatoren und ist nur bei größeren Mengen wirtschaftlich. Ein bei uns nicht übliches Verfahren ist die Reinigung der Waren mit dem Sandstrahlgebläse nach dem Brennen, wodurch die Stücke für die folgende Glasur besonders geeignet sein sollen. In der Glasiererei einer amerikanischen Plattenfabrik, die mit Drehtischen arbeitet, wird die Glasur mit einem Gummischwamm aufgetragen; nach einer Umdrehung des Tisches ist die Glasur so weit getrocknet, daß die Stücke weiterbehandelt werden können. Unter Umständen kann die Trocknung durch Ventilatoren noch beschleunigt werden. Ganz allgemein durchgesetzt haben sich die elektrisch beheizten Tunnelöfen mit automatischer Regelung und Überwachung für den Roh- und Glattbrand. Die Durchlaufzeit ist auf 21 Stunden gegenüber sonst 8 Tagen herabgesetzt. Bei einem für Wandplatten verwendeten Tunnelofen von 25 m Länge entfallen 12 m auf die Anheizzone, nur 2 m auf die Brennzone und 11 m auf die Abkühlzone. Der Vorschub der Wagen erfolgt hydraulisch, ebenso das Öffnen und Schließen der Türen.

#### PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für "Angewandte" Mittwochs, für "Chem. Fabrik" Sonnabends.)

Dr. h. c. Wohlberedt, Direktor der A.-G. für Lithoponefabrikation, Triebes in Thür., feierte sein 40jähriges Dienstjubiläum.

Ernannt: Prof. Dr. phil., Dr. chem., Dr.-Ing. e. h., Dr. med. h. c. P. Walden, Direktor des Chemischen Instituts der Universität Rostock, anläßlich seines 70. Geburtstages zum Ehrenmitglied der Deutschen Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie und der Naturforschenden und Medizinischen Gesellschaft zu Rostock.

Prof. Dr. F. Hayduck, Landwirtschaftliche Hochschule Berlin, tritt auf eigenen Antrag zum 1. Oktober 1933 in den Ruhestand und wird in die Leitung der Berliner Kindl-Brauerei eintreten. Gestorben ist: Dr. A. Loose, Chemiker der Baumwollbleicherei Gebr. Martin G. m. b. H., Köln-Mülheim, früherer Leiter der Schießwollfabrik in Düren, am 14. d. M.

Ausland. Habilitiert: Dr. H. Schober, Assistent am Physikalischen Institut der Wiener Technischen Hochschule, für das Gesamtgebiet der Physik dortselbst. — Dr. pharm. S. Tukats an der Franz-Josephs-Universität in Szeged für pharmakognostische Untersuchungsmethoden.

Dr. K. Hummel, a. o. Prof. an der Universität Gießen, hat einen Ruf auf das Ordinariat der Geologie und Mineralogie an der Hochschule Ankara, Türkei, abgelehnt.

Gestorben: S. G. Hedin, Prof. der medizinischen und physiologischen Chemie an der Universität Upsala, im Juli im Alter von 74 Jahren.

#### NEUE BUCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35, Corneliusstr. 3.)

Ergebnisse und Probleme der Naturwissenschaften. Eine Einführung in die heutige Naturphilosophie. Von Bernhard Bavink. Fünfte, neu bearbeitete und erweiterte Auflage. 650 Seiten mit 89 Abbildungen und einem Bildnis des Verfassers. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1933. Preis geh. RM. 15,—, geb. RM. 17,—.

Die Neuauflage des bekannten Bavinkschen Buches unterscheidet sich von der vor drei Jahren erschienenen, hier schon angezeigten vierten Auflage nicht allzu wesentlich. Dem Abschnitt über den Substanzbegriff wurden einige neuere spekulative Überlegungen über den Zusammenhang der fundamentalen Naturkonstanten eingefügt, im biologischen Teil wurden die metaphysisch-teleologischen Gedankengänge des Verfassers noch stärker betont, der letzte, anthropologische Teil wurde um Ausführungen über den Kulturwert der nordischen Rasse erweitert. Trotz einiger Streichungen hat dadurch der Umfang des Buches um etwa 30 Seiten zugenommen. Vielleicht ist es dem Verf. möglich, bei einer weiteren Neuauflage eher zu kürzen als zu erweitern. Eine knappere und präzisere Darstellungsart würde die Vorzüge des Buches nur deutlicher hervortreten lassen.

E. Zilsel. [BB. 111.]

Das Verhältnis der anorganischen zur organischen Chemie. Von Friedrich Fichter. Basler Universitätsreden, 4. Heft. Helbing & Lichtenhahn, Basel 1933. Preis RM. 1,10.

Der bekannte Chemiker der Basler Universität hat die Gelegenheit einer Rektoratsrede zum Anlaß genommen, um sich über die Zweckmäßigkeit einer Spaltung der einheitlichen chemischen Universitätsinstitute in getrennte Laboratorien für anorganische und organische Chemie auszusprechen. Er setzt die Vor- und Nachteile einer solchen Scheidung vom Standpunkt des Unterrichts, der Behörden und der Studenten auseinander. In Deutschland ist der Zustand einer vollständigen Trennung an den Technischen Hochschulen, der der gemeinsamen Unterrichtsleitung an fast allen Universitäten verwirklicht, und die Mehrzahl der deutschen Fachgenossen wird auf Grund eigener Erfahrungen den vom Autor gebrachten Gründen und Gegengründen beipflichten - besonders dort, wo er im Interesse der Studenten vor zu weitgehender Spezialisierung des Unterrichts warnt. Die sogenannte "große Vorlesung" bietet eine unschätzbare Gelegenheit, als Einführung den Studierenden ein Gesamtbild des heutigen Standes der chemischen Wissenschaft zu geben, in dem auch Züge der physikalischen Chemie, physiologischen Chemie usw. vertreten sind und gerade dadurch die historische Grenzlinie zwischen anorganischer und organischer Chemie keine übergroße Betonung mehr erfährt.

Jeder an den Fragen der chemischen Didaktik Interessierte wird die kleine anregende Schrift mit Vergnügen lesen.

Paneth. [BB. 113.]

Die Valenz der Metalle Fe, Co, Ni, Cu und ihre Verbindungen mit Dioximen. Von Dr. Erich Thilo, Privatdozent an der Universität Berlin. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge (Ahrens-Groβmann), Neue Folge, Heft 13. 71 Seiten. Verlag Ferd. Enke, Stuttgart 1932. Preis brosch. RM. 6,40.

Das Heft enthält die Habilitationsschrift des Verfassers (1931), es kann daher nicht in derselben Weise kritisch besprochen werden wie eine rein zusammenfassende Literaturarbeit.

Die Schrift zerfällt in zwei Hauptabschnitte, einen "theoretischen" und einen "praktischen" Teil. Der leitende Gedanke ist die Prüfung der Frage, ob es sog. "spezifische Affinitäten" der Atome gibt. Der erste Hauptteil (12 S.) befaßt sich mit Verbindungen erster Ordnung, mit den Halogenverbindungen der im Titel genannten Metalle. Nach dem Born-Haberschen Kreisprozeß werden unter gewissen Voraussetzungen die Nullpunktsbildungswärmen der 1-, 2- und 3wertigen Halogenierungsstufen der genannten Eisenmetalle berechnet. Das Ergebnis der Berechnung, welche Halogenierungsstufen energetisch existenzfähig sein können, stimmt mit der praktischen Erfahrung überein; daraus wird gefolgert, daß die Metalle bestimmten Halogenatomen gegenüber keine spezifischen Affinitäten äußern. Die rechnerischen Einzelheiten sind in einem dritten Abschnitt (10 S.) zusammengestellt. Der zweite Hauptteil der Arbeit (38 S.) befaßt sich mit Verbindungen höherer Ordnung; es wird die Frage untersucht, ob Nickel dem Dimethylglyoxim gegenüber eine "spezifische Affinität" äußert. An Hand eigener Untersuchungen und der anderer Autoren wird ein umfassender Überblick über die komplexocyclischen Verbindungen der Eisenmetalle mit Diacetyldioxim und anderen 1,2-Diketonoximen gegeben, es werden die verschiedene Stabilität dieser Komplexverbindungen und ihre gegenseitigen Übergänge aufgezeigt. Auch hier kommt Verf. zu der Schlußfolgerung, daß die Ausnahmestellung des Nickels dem Dimethylglyoxim gegenüber keine tatsächliche, sondern nur eine scheinbare ist, daß vielmehr eine kontinuierliche Abstufung der Eigenschaften der verschiedenen Metallkomplexe vorliegt, so daß von einer "spezifischen Affinität" des Nickels zu 1,2-Diketonoximen nicht die Rede sein kann. H. Rheinboldt. [BB. 114.]

Einführung in die Mineralogie. Von Prof. Dr. H. Lenk. XI und 352 Seiten mit 422 Abbildungen im Text. Verlag G. Stilke, Berlin 1933. Preis geb. RM. 15,-

Das Buch stellt eine Einführung in die Mineralogie und Kristallographie insofern dar, als es im wesentlichen nach Disposition und Inhalt etwa den Stoff der bekannten klassischen Lehrbücher von Naumann-Zirkel, Tschermak und Klockmann kürzer abhandelt. Pädagogisch erreicht es nicht entfernt das hohe Niveau dieser ausgezeichneten Bücher. Ganz besonders tritt dieser Mangel in dem allgemeinen ersten Teil hervor, in welchem die geometrische Kristallographie viel zu breit geraten ist und dem Studenten wenig Anregung vermittelt. Am kritischsten beurteilt aber Referent den Abschnitt "Mineralphysik", in welchem z. B. die Kristalloptik, die röntgenographischen Methoden und die Ergebnisse der physikalisch-chemischen Forschung ungenügend und oft bedauerlich flüchtig geschildert werden; so z. B. wird mit keinem Wort auf die van 't Hoffschen Untersuchungen der Bildung der Salzlagerstättenmineralien hingewiesen. Es dürfen heute in einem Lehrbuch für Studierende in den ersten Semestern keine so bedenklichen Ungenauigkeiten und Unklarheiten mehr vorkommen, wie sie besonders in der Kristalloptik zu rügen sind. Infolgedessen kann Referent das Buch nicht als einen erwünschten Zuwachs unserer mineralogischen Unterrichtsliteratur bezeichnen. W. Eitel. [BB. 119.]

Jahrbuch für Photographie, Kinematographie und Reproduktionsverfahren für die Jahre 1928-1929. Herausgegeben von Prof. Dr. J. M. Eder, E. Kuchinka † und C. Emmer-mann. 31. Band, 2. Teil. Verlag Wilh. Knapp, Halle a. d. S. 1933. Preis brosch. RM. 18,-, geb. RM. 19,80.

Den bei der Besprechung¹) des ersten Jahrbuchteiles geäußerten Wunsch, den zweiten Teil bald nachfolgen zu lassen, haben Verfasser und Verlag schnell erfüllt. In einem Umfang von etwa 300 Seiten werden zunächst einige Arbeiten aus Sondergebieten der Photographie besprochen (Verwendung ultravioletter Strahlung, neue Methoden in Medizin und anderen Wissenschaften, ferner Einzelheiten über Emulsionsbereitung, Entwickler, Tonung, Paus- und Pigmentpapiere). Es folgt ein Absatz über Kinematographie (Lichtquellen, Kameras, Projektion, Schmalfilm) und schließlich ein solcher über Reproduktionsverfahren. Wiederum sind die Referate, gemäß der langjährigen Tradition, gut auf die Erfordernisse des Fachmannes abgestimmt, und somit bleibt nur zu hoffen, daß die Reihe dieser Jahrbücher, die jetzt bis zum Jahre 1929 reichen, recht bald die fehlende Zeitspanne aufholen. J. Eggert. [BB. 120.]

Jährlich gehen etwa 50 Millionen Mark infolge Kesselsteinbildung verloren, die Kesselsteinbildung bringt also für jede Dampfanlage erhebliche Verluste. Schon aus diesem Grunde ist die Stumpersche Schrift von großem wirtschaftlichen Interesse. In ihrer Neuauflage, die schon knapp drei Jahre nach der ersten Auflage erscheint, sind die neuesten Erfahrungen und Forschungen auf diesem Gebiete berück-

Zunächst behandelt Verfasser die physikalisch-chemischen Gleichgewichte der Kesselsteinbildung, dann die Dynamik der Kesselsteinbildung (auch die Carbonatsteinbildung). Neu aufgenommen sind Angaben über die Silicatsteine sowie über die Löslichkeit der Kesselsteinbildner bei den Betriebstemperaturen und über kolloidchemische Kesselsteinverhütungsmittel. Großem Interesse werden auch die Abschnitte über den Einfluß der Dampfentwicklung und der Kolloide auf die Kesselsteinbildung und die Schlußbetrachtungen über neue Wege zur Verhütung von Kesselstein begegnen. Die verdienstvolle Schrift bietet jedem Kesselund Heizungsfachmann Wissenswertes und kann auch jedem Betriebsleiter von modernen Dampfanlagen als Einführung in die chemisch-physikalische Bearbeitung des Speisewassers bestens empfohlen werden. Haupt. [BB. 133.]

#### VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

#### MITTEILUNGEN DER GESCHÄFTSSTELLE

#### Nachahmenswerte Hilfe für stellungslose Akademiker.

Unter diesem Stichwort brachten wir auf Seite 495 dieser Zeitschrift die Mitteilung über kostenlose Arbeitsmöglichkeiten für stellenlose Chemiker, die sich aus einer Verfügung des sächsischen Ministeriums für Volksbildung ergab. Auf unsere diesbezügliche Eingabe wegen Nachahmung dieses Vorgehens erhalten wir jetzt vom Preußischen Minister für Wissenschaft, Kunst und Volksbildung (UI Nr. 1605) folgenden erfreulichen Bescheid vom 2. August:

"Auf das Schreiben vom 8. Juli d. J. habe ich die mir unterstellten Hochschulen angewiesen, stellenlosen Akademikern entsprechend der in Sachsen getroffenen Regelung vorhandene Arbeitsplätze in den Instituten und Laboratorien zur Verfügung zu stellen."

#### AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Leipzig. Sitzung vom 27. Juni 1933 im Laboratorium für angewandte Chemie. Vorsitzender: Prof. Wienhaus. Teilnehmerzahl: etwa 150. - Geschäftliche Sitzung: Vorstandswahl. Der erste Vorsitzende wurde wiedergewählt und ermächtigt, seine Mitarbeiter selbst zu bestimmen.

Prof. Dr. Fingerling, Direktor der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Möckern, Leipzig: "Die Verwendung der Nährstoffe bei den verschiedenen Arten der landwirtschaftlichen Nutztiere."

Vortr. gab zunächst einen Überblick über die Geschichte der Tierernährungslehre, der mit der Verwendung von Respirationsapparaten zur Bestimmung des Stoff- und Energie-umsatzes beim Wiederkäuer schloß. Die Versuche mit diesen Apparaten wurden von Vortr. auch auf Schweine und Pferde ausgedehnt, weiterhin hat er die Technik der Respirationsversuche so ausgestaltet, daß der bisher sehr umständliche Betrieb weitgehend automatisiert wird. An Hand der im wesentlichen in Möckern erzielten Ergebnisse wurden die wichtigsten Richtlinien für die Produktionsmöglichkeit von Arbeit, Fett, Fleisch, Milch an den verschiedenen Tiergattungen entwickelt.

Eine lebhafte Aussprache schloß sich an. -

Die physikalische Chemie der Kesselsteinbildung und ihrer Verhütung. Von Robert Stumper. 2., verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 18 Abb. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1933. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Prof. Dr. H. Großmann, N.F., H.3. Einzelpreis geh. RM. 5,30; für Abonnenten der Sammlung geh. RM. 4,80.

Nachsitzung im Löwenbräu.

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 46, 84 [1933].