

bimolekularer Reaktionen läßt sich auf diese Reaktion anwenden, wenn man annimmt, daß der durch Analyse bestimmte Kohlenstoff z. T. in atomar gelöster Form, z. T. in Form höher polymerisierter Eisencarbidsmoleküle anwesend ist. Aus den Geschwindigkeitskonstanten wurden die Gleichgewichtskonstanten in bekannter Weise berechnet. Weiter zeigte sich, daß die Temperaturabhängigkeit der Konstanten nur gering ist und innerhalb der Versuchsfehler liegt.

In der Diskussion warf Jänecke die Frage auf, ob die Anwendung des idealen Massenwirkungsgesetzes im vorliegenden Fall berechtigt sei. Eucken bejahte diese Frage, da es sich ja um verdünnte Stahllösungen handelt. An der Aussprache beteiligten sich ferner Scheil, Oelsen, Masing und Körber. —

F. Körber und G. Trömel, Düsseldorf: „Untersuchungen über Kalk-Phosphorsäure-Kieselsäure-Verbindungen.“ (Vortragen von G. Trömel.)

Das binäre System $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ und das ternäre System $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ wurden röntgenographisch, mikroskopisch und mit Hilfe thermischer Analyse untersucht. Dazu wurde ein neues Schmelzverfahren entwickelt, mit dem in oxydierender Atmosphäre bis über 1800° einwandfrei gearbeitet werden kann. Das Zustandsdiagramm des binären Systems wurde aufgestellt, und außer der Feststellung des Tetraalciumphosphats gelang die Reindarstellung von Calciumorthophosphat $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$. Als sehr aufschlußreich für das Verhalten der Phosphate erwiesen sich ihre Beziehungen zu den Kristallarten der Apatitgruppe. Auf die Isomorphiemöglichkeiten in dieser Gruppe wird näher eingegangen. Es zeigt sich, daß der Hydroxylapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ eine außerordentlich stabile Verbindung ist, die durch Reaktion mit der Luftfeuchtigkeit noch bei etwa 1100° gebildet wird. Der bei der Umsetzung von Natriumphosphat mit Calciumnitrat entstehende Niederschlag besteht aus Hydroxylapatit und nicht aus Calciumorthophosphat, wie bisher vielfach angenommen wurde. Im ternären System $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ wurden die im kalkreichen Teil auftretenden Phasen bestimmt. An ternären Verbindungen wurde neben dem schon aus Schlacken bekannten Silicocarnotit $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ noch eine weitere mit der wahrscheinlichen Zusammensetzung $9\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SiO}_2$ gefunden.

In der Diskussion teilte A. Schleede mit, daß Hydroxylapatit aus allen schwer löslichen Calciumphosphaten in Gegenwart von Wasser entsteht. Infolgedessen weisen die natürlichen Vorkommen des Calciumphosphats fast ausschließlich die Apatitstruktur und Apatitzusammensetzung auf. Tetraalciumphosphat ist nur aus der Schmelze bei rascher Abkühlung kristallisierbar. Bei langsamer Abkühlung der Schmelze zerfällt es in Gegenwart von Wasser in Hydroxylapatit und CaO . — Nach Untersuchungen von Bredig jr. an Mischartiten kann auch das CO_3 -Ion in Apatit eingebaut werden. —

A. Kleinec, Wien: „Die Herstellung von reinem Schwefelwasserstoff und das System SH_2-CO_2 im Gebiet $153-213^\circ\text{K}$.“ (In Gemeinschaft mit O. Bankowski.)

Die üblichen Methoden zur Herstellung von Schwefelwasserstoff geben kein reines Gas. Die bisher kaum berücksichtigte Verunreinigung ist die Kohlensäure, die sehr schwer zu entfernen ist. Aus diesem Grunde sind die angegebenen Dichten des Schwefelwasserstoffs zu hoch. Es zeigt sich, daß nur in der synthetischen Herstellung des Gases aus den Elementen sichere Gewähr vorhanden ist, reines Gas zu erhalten. Als endgültiger Wert für das Litergewicht von H_2S ergibt sich bei 760 mm Hg , auf Meeressniveau und Normalschwere bezogen, bei $0,00^\circ\text{C}$: $L_N = 1,53623 (\pm 0,00007)$. Daraus berechnet sich als Atoniegewicht des Schwefels $32,065 (\pm 0,001)$, der mit dem von Höngschmidt gewichtsanalytisch bestimmten Wert praktisch übereinstimmt. — Die beiden verflüssigten Gase H_2S und CO_2 sind beschränkt unter dem Gesamtdruck bis 1 at ineinander löslich. Bei der Abkühlung scheiden sich die festen Phasen der beiden Bestandteile rein ab. Es ergibt sich daraus ein charakteristischer Verlauf der p-t-Kurve. Das ganze p-t-x-Diagramm im Druckbereich bis 1 at Überdruck ist aufgenommen worden. —

P. Dolch, Brunsbüttelkoog: „Die Einwirkung von Wasserdampf auf Kohle. Zur Kenntnis überlagerter Gleichgewichte.“

Die Bildung des Wassergases durch Überleiten von Wasserdampf über Kohle wird unter Anwendung von verschiedenen

Verkokungsprodukten (wie Braunkohlenkoks, Holzkohle usw.) untersucht, wobei die Einstellung des Gleichgewichtes bei verschiedenen Temperaturen und Strömungsgeschwindigkeiten des Wasserdampfes verfolgt wird. Das verschiedene Verhalten der einzelnen Verkokungsprodukte wird durch ihre Oberflächenstruktur gedeutet: Aufgeschlossene Oberflächen mit großer Aktivität bewirken eine Einstellung des Wassergasgleichgewichtes schon bei niedrigen Temperaturen, dagegen sind die Verkokungsprodukte der Steinkohlen ungeeignet zur schnellen Einstellung des Gleichgewichts. —

W. Klein und W. Schüth, Hannover: „Über den Magnetismus einiger Verbindungen des zweiwertigen Kupfers, Nickels und Kobalts.“ (Vorgetragen von W. Klein.)

Wasserfreie Halogenide, Oxyde und Sulfide von Kupfer, Nickel und Kobalt werden auf ihr magnetisches Verhalten untersucht, um daraus den Bindungszustand der untersuchten Stoffe zu charakterisieren. Die Neigung zur Bindung nach Art der Metalle (hoher Magnetismus) ist allgemein bei den Halogeniden kleiner als bei den Oxyden und Sulfiden. Ferner nimmt der metallische Charakter bei gleicher Wertigkeit mit steigender Ordnungszahl des Kations zu. Zwischen Einlagerungs- und Allagerungsverbindungen findet bei Komplexverbindungen keine sprunghafte Änderung der Werte des Magnetismus statt. —

A. Thiel, Marburg: „Objektive Vorführung eines Verfahrens zur Ausführung absoluter Messungen mit dem Colorimeter.“

Während die Colorimetrie als relatives Verfahren mit Vergleichslösungen arbeitet, ist durch die Auffindung eines flüssigen Lichtfilters von ideal-grauem Charakter ein Verfahren zur absoluten Lichtmessung gegeben. Man kann mit einer solchen grauen Lösung Extinktionsmessungen in jedem einfachen Colorimeter ausführen. Man vergleicht die zu untersuchende Lösung und eine graue Lösung von bekannter Extinktion im monochromatischen Licht. Eine Apparatur von E. Leitz, Wetzlar, zur Ausführung solcher Messungen wurde vorgeführt. —

Colloquium des Physikalischen Instituts der Universität Berlin.

Vorsitzender: Prof. Dr. M. v. Laue.

Berlin, 15. Juni 1932.

A. Goetz, Pasadena: „Strukturempfindliche Eigenschaften von Metallkristallen.“

Zwei Metallkristalle gleicher chemischer Zusammensetzung, die in ihren wesentlichen physikalischen Eigenschaften vollkommen übereinstimmen, können doch infolge verschiedener Wachstumsbedingungen in gewissen, als strukturempfindlich bezeichneten Eigenschaften voneinander abweichen, worauf bereits 1916 von Darwin hingewiesen wurde. Eine theoretische Erklärung für diese Erscheinung hat Zwicky zu geben versucht. Nach ihm besitzt der Makrokristall Mosaikstruktur, die nicht von irgendwelchen Wachstumsbedingungen abhängt, sondern als Fundamenteigenschaft angesprochen werden muß. Der Kristall ist thermodynamisch dann im Gleichgewicht, wenn er von einer Reihe äquidistanter Ebenen durchzogen wird. — Vortr. hat seit mehreren Jahren strukturempfindliche Eigenschaften (z. B. Diamagnetismus, Wärmeausdehnung) von Metallkristallen (Bi, Zn, Cu, Fc, Co) systematisch untersucht. Zu diesem Zweck wurden nach einer besonderen Methode aus der Schmelze Einkristalle unter derartig gleichen Bedingungen hergestellt, daß sie den inneren Peletier-Effekt mit einer Reproduzierbarkeit von 5% gaben. Die Untersuchungen lassen erkennen, daß die Zwicky'sche Interpretation offenbar sehr idealisiert ist und wahrscheinlich den Zustand eines ideal reinen Kristalls bei sehr tiefen Temperaturen darstellt. Man muß wahrscheinlich den Aufbau eines Kristalls aus größten Ideal-kristallen annehmen, die die Größe von $1/\mu^3$ mit 10^9 Atomen besitzen, eine Größe, die durch äußere Einflüsse nicht variiert werden kann. Dem Kristall wohnt die Tendenz inne, bestimmte Zellen zu bilden, die von einer amorphen Hülle umgeben sind, deren Parameter von denen des eigentlichen Kristallinnern abweichen. Das Wachstum besteht nun darin, daß solche Zellen möglichst aneinandergelegt zu denken sind; dabei besitzt die freie Energie ein Maximum, wenn Atome in die gestörten Zwischenschichten gehen, in denen sie jedoch nur im Falle kleiner Konzentration längere Zeit verweilen. Sinkt die Wahr-

scheinlichkeit für den Anbau artgleicher Partikeln, so steigt damit gleichzeitig die für die enantiomorphen Elemente. Es dürfte sich etwa eine monomolekulare Schicht von Fremdstoffen ausbilden, worauf ein neues „Zellwachstum“ einzusetzen hätte. Das Auftreten derartiger Grenzschichten muß vom Auftreten innerer Potentialschwellen im Kristall begleitet sein, die ihren Ausdruck in den strukturempfindlichen Eigenschaften finden müssen. Bei der Messung physikalischer Eigenschaften werden jedoch stets nur Eigenschaften von Konglomeraten erhalten, und man muß, um die gesuchten Effekte fassen zu können, versuchen, auf die Einzelzellen herunterzukommen. Unter geeigneten, näher diskutierten Bedingungen gelingt es, die Strukturempfindlichkeit nachzuweisen. Neben Atzerscheinungen werden besonders der Diamagnetismus und die Wärmeausdehnung untersucht. Weiterhin wird festgestellt, daß Fremdatome ($\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{100}\%$) im Gitter dann den größten Einfluß ausüben, wenn ihre Valenz um Eins größer oder kleiner, ihr Edelgasrumpf um eine Stufe kleiner ist als der des gitterbildenden Atoms.

Physikalische Gesellschaft zu Berlin.

Berlin, 10. Juni 1932.

Vorsitzender: Prof. M. v. Laue.

„Streuung langsamer Elektronen an neutralen Gasmolekülen.“

R. Kollath: Experimenteller Teil.

Bei der Untersuchung der Streuung langsamer Elektronen an neutralen Gasmolekülen hat Vortr. besonderen Wert auf die Winkelverteilung der gestreuten Elektronen gelegt. Es galt also, die Frage, wieviel von z. B. 1000 insgesamt gestreuten Elektronen werden um einen Winkel von 10° , wieviel um 20° usw. abgelenkt, zu beantworten. Als Streuwinkel wird der Winkel zwischen Primärstrahl und Streustrahl angesehen. Zu unterscheiden ist dabei zwischen sog. elastischer Streuung, bei der die Elektronen vor und nach der Streuung die gleiche Geschwindigkeit haben, und der sog. unelastischen Streuung, bei der eine Änderung der Geschwindigkeit eintritt. Besondere Schwierigkeiten bietet der letzte Fall. Zu diesem Zweck ist von Ramsauer und Kollath ein Zonenapparat konstruiert worden, mit dem es gelingt, alle unter jedem bestimmten Winkel gestreuten Elektronen aufzufangen. Die Streuung ist abhängig von der Geschwindigkeit der Elektronen, und zwar ist die Änderung mit der Geschwindigkeit für große und kleine Winkel verschieden. Streukurven für Hg-Dampf, He, Ar, Xe, H₂, N₂ und CO wurden gezeigt. —

O. Scherzer: Theoretischer Teil.

Eine theoretische Behandlung der Streuung der Elektronen ist durch die klassische Theorie nicht möglich, sondern nur durch die Quantenmechanik, indem das Elektron als Welle behandelt wird. Vortr. gibt einen Überblick über die bisher vorliegenden Ansätze. Eine exakte Durchrechnung des Problems ist jedoch auch mit Hilfe der Quantenmechanik noch nicht möglich. —

Anschließend teilt Ramsauer mit, daß er gemeinsam mit Kollath analoge Versuche auch mit Protonen im Gange hat.

Physikalische Gesellschaft zu Berlin und Deutsche Gesellschaft für technische Physik.

Berlin, 17. Juni 1932.

Vorsitzender: Prof. M. v. Laue.

E. Brüche: „Über geometrische Elektronenoptik“ (mit Vorführungen).

Nachdem die Wellennatur des Elektrons erkannt worden war, mußte es prinzipiell auch möglich sein, analog wie mit Lichtstrahlen auch mit Elektronenstrahlen Abbildungen zu erzeugen. Die theoretische Grundlage hierfür wurde durch Ausbildung einer geometrischen Elektronenoptik in Analogie zur gewöhnlichen geometrischen Optik — die in ihren Grundzügen, worauf Herr von Laue in der Diskussion hinwies, bereits von Hamilton stammt — geschaffen. Um eine dem gewöhnlichen Mikroskop entsprechende Anordnung zu erzielen, war es nötig, für Elektronenstrahlen verwendbare „Linsen“ zu wählen. Diese wurden gleichzeitig und unabhängig voneinander einerseits von Brüche und Johannson in elektrischen, andererseits von Knoll und Ruska in magnetischen

Systemen gesehen. Elektrische Linsen eines Elektronenmikroskopes lassen sich nach den Untersuchungen des Vortr. mit Johannson¹⁾ auf verschiedene Weise erzeugen; entweder wählt man z. B. einen gebogenen Netzkondensator oder eine Art Zylinderkondensator. Eine gute Abbildung einer planen Oxydkathode gelingt, wenn vor die Plankathode an Stelle der Linsen zwei stufenweise beschleunigend aufgeladene Lochblenden angeordnet werden. Das Elektronenmikroskop mit elektrischen Linsen, mit dem die Elektronenemission einer Oxydkathode²⁾ verfolgt wurde, besteht also aus der Kathode (Gegenstand), den beiden Lochblenden (Linsen) und einem Fluoreszenzschirm, auf dem das vergrößerte Bild aufgefangen wird. Das gesamte System ist von einer Vakuumglocke umgeben. Die Justierung der einzelnen Teile, die auf einer optischen Bank angeordnet sind, erfolgt von außen elektromagnetisch. —

M. Knoll: „Über geometrische Elektronenoptik“ (mit Vorführungen).

Vortr. hat gemeinsam mit Ruska ein Elektronenmikroskop mit magnetischen Linsen konstruiert. Als solche wirken, wie auf Grund einer Arbeit von Busch bekannt ist, magnetische Konzentrationsspulen. Vortr. hat die Abbildungsgesetze und Fehler magnetischer Spulen eingehend untersucht. Die magnetischen Abbildungssysteme können nur sammelnd, nicht zerstreuend wirken. Gemeinsam mit Houtermans ist das Elektronenmikroskop mit Magnetspulen, das anfangs nur bei größeren Elektronengeschwindigkeiten angewandt werden konnte, derart verbessert, daß es auch für kleinere Geschwindigkeiten angewandt und ebenfalls zur Beobachtung der Emission von Glühkathoden benutzt werden kann.

The Physical Society.

London, 20. Mai 1932.

Allan Ferguson und S. J. Kennedy, London: „Zur Bestimmung der Oberflächenspannung.“ (Vorgetragen von Dr. Ferguson.)

Vortr. beschreibt ein Verfahren zur genauen Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten, die nur in sehr geringen Mengen, etwa $1-2 \text{ mm}^3$, zur Verfügung stehen. Entgegen den alten Verfahren, bei denen die Capillarröhre vertikal gehalten werden muß, wird bei dem neuen Verfahren die Messung durchgeführt, nachdem die Capillarröhre durch Drehung um einen rechten Winkel aus der vertikalen in die horizontale Lage gebracht ist. Der Vorteil des Verfahrens besteht weiter darin, daß man die Dichte der Flüssigkeit nicht zu kennen braucht. Es wurde dann eine Reihe von Messungen über die Änderung der Oberflächenspannung wässriger Lösungen von p-Toluidin bei verschiedenen Konzentrationen durchgeführt. Auch hier zeigte sich, daß die angewandte Methode die Kenntnis der Dichte der Lösung nicht voraussetzt. Die erhaltenen Werte und die Kurve der Oberflächenspannung bei verschiedenen Konzentrationen stimmte gut überein mit den Ergebnissen von Gans und Harkins und Brown.

R. C. Brown bemerkt hierzu, daß die Übereinstimmung nicht immer in dieser Weise auftreten müsse. p-Toluidin ist sehr capillaraktiv und wird an der Grenzfläche zwischen Luft und Flüssigkeit stark adsorbiert; die Oberflächenkonzentration bestimmt die Oberflächenspannung der Lösung, die Oberflächenkonzentration ist aber eine Funktion der Gesamtkonzentration. Es ist sehr wohl denkbar, daß zwei voneinander getrennt arbeitende Beobachter, die die gleiche Gewichtsmenge eines festen Körpers in 100 cm^3 Lösungsmittel auflösen, dennoch verschiedene Werte für die Molekülzahlen je Quadratzentimeter Oberfläche erhalten, die in Moleküldicke angenommen wird. Die Umkehrung der Kurve zeigt große Ähnlichkeit mit der Kurve des Oberflächendrucks einer monomolekularen Oberflächenschicht. Bekanntlich verdampft eine Campherschicht auf einer Wasseroberfläche in die Luft. Vermutlich wird die Oberflächenschicht von p-Toluidin sich ebenso verhalten. Die Moleküle der festen Substanz an der Oberfläche einer Lösung können kontinuierlich so entweichen und werden durch andere, aus dem Innern der Lösung kommende Moleküle ersetzt, bis die Lösung allmählich fast reines Wasser geworden ist. Auf diese Weise läßt sich erklären, warum 33 Tage alte p-Toluidinlösungen nicht zum chemischen Nachweis von p-Toluidin geeignet sind.

¹⁾ Vgl. Naturwiss. 20, 353 [1932].

²⁾ Vgl. l. c.