

## Fortschritte 1930—1932 auf dem Gebiete der freien Alkalimetalle.

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

(Eingeg. 19. Mai 1933)

## a) Allgemeines.

Sämtliche Alkalimetalle besitzen außerhalb einer abgeschlossenen Schale die Elektronenkonfiguration  $s^2S_{1/2}$  im Grundzustand, wodurch eine weitgehende Ähnlichkeit zwischen dem Termaufbau und dem Spektrum einerseits, den chemischen und technologischen Eigenschaften aller fünf Elemente andererseits von vornherein gegeben ist.

## Atomeigenschaften.

Für die leichteren der Alkalimetalle, Li und Na, erlaubt die quantenmechanische Methode gerade noch eine Berechnung der Eigenfunktionen des neutralen und ionisierten Atoms (Li 15) (Na 46). Die anderen drei Elemente sind bereits zu kompliziert. Ein anschauliches Bild vom „Aussehen“ der Ladungsverteilung in einem Alkalimetall-Atom ist durch Photographie eines geeigneten Mechanismus gefunden worden (1). Bei sämtlichen Alkalimetallen sind die F- und D-Terme „verkehrt“, d. h. der größere Totalimpuls  $j$  entspricht der kleineren Energie gegenüber dem Grundzustand. Hierfür soll eine Störung mit einer anderen Elektronenkonfiguration, die energetisch benachbart liegt, verantwortlich sein (2).

Das Intensitätsverhältnis der Dublett Komponenten der Hauptserie, das nach älteren theoretischen Vorstellungen genau 1:2 betragen sollte, ist Gegenstand vieler Untersuchungen geworden. Nach der neueren Theorie ergaben sich Intensitätsverhältnisse, die unter 1:2 lagen und zudem einen Gang mit der Hauptquantenzahl haben (3). Die Ergebnisse dieser Arbeit sind experimentell bestätigt (4). In allen 5 Alkalimetallspektren wird das Auftreten verbotener Serien beobachtet, und zwar sowohl der  $1^2S-3^2D$ , wie der P-P-Kombination. Die S-D-Linien werden als Quadrupollinien angesehen (5), das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten von  $(1^2S-3^2P) : (1^2S-3^2D)$  wird zu  $10^{+6}$  abgeschätzt (6).

Eine Erscheinung, die ebenfalls bei allen Alkalimetallen wegen der Wasserstoffähnlichkeit der höheren Terme beobachtet wird, ist die Präionisation in starken elektrischen Feldern (7). Es handelt sich hierbei um eine spontane Ionisierung eines Atoms aus einem Term energetisch unterhalb der Seriengrenze (Auger-Effekt). Mit wachsender Feldstärke geht dieser Vorgang von immer tieferen, zu kleineren Hauptquantenzahlen gehörenden Termen aus; die Terme und damit die von ihnen ausgehenden Linien sind infolge der verkürzten Lebensdauer verbreitert. Experimentell ist dies Phänomen beobachtet an allen Alkalimetallen (8) in Emission in der positiven Säule einer Alkali-Edelgasentladung; in Absorption in einem Plattenkondensator mit definiertem Feld an K (K 19).

Parallel mit der Präionisation in Gasentladungen geht das Auftreten des Grenzkontinuums, das ebenfalls an allen Alkalimetallen beobachtet wurde (8). Eine Berechnung der Rekombinationswahrscheinlichkeit für alkalimetallähnliche Atome ist vorgenommen worden (9 und Li 17).

<sup>1)</sup> Die Zahlen in den Klammern beziehen sich auf die Literaturstellen hinter den jeweils behandelten Metallen.

## Moleküleigenschaften.

Alle Alkalimetalle bilden die an Li (Li 7)<sup>1)</sup>, Na (Na 50), K (K 22, 23), Rb (Cs 16), Cs (Cs 16) bekannten, durch Valenzkräfte gebundenen Moleküle. Die Bindungsenergie nimmt mit wachsendem Atomgewicht ab. Außerdem existieren noch Mischmoleküle, von denen die von Na, Ka, Rb, Cs in allen möglichen Kombinationen beobachtet worden sind (10). Die Bindungsenergien dieser Mischmoleküle oder „gasförmigen Legierungen“ befolgt eine ähnliche Gesetzmäßigkeit wie die der nicht gemischten Moleküle (11).

Infolge ihrer großen Polarisierbarkeit neigen alle Alkalimetallatome außerdem noch zur Bildung von „Van der Waalschen“ Molekülen, die wegen der kleinen Bindungskräfte zu (meist unsymmetrischen) Verbreiterungen der Atomlinien Veranlassung geben (12, 13).

Ebenfalls auf Polarisationskräften beruht die Bildung von gasförmigen Verbindungen zwischen angeregten Alkalimetallatomen und normalen Edelgasatomen (25). Die hierbei auf der kurzwelligen Seite der Atomlinie auftretende charakteristische Bande mit Intensitätsfluktuationen wird als räumliche Quantelung des Totalimpulses des Atoms zur Kernverbindungsline der beiden Atome beim Stoß gedeutet (26).

## Extreme Zustände.

Die Untersuchung des Wirkungsquerschnittes der Alkalien für langsame Elektronen liefert einen Anstieg nach kleinen Werten der Elektronengeschwindigkeit, der bis zum etwa 1000fachen des gaskinetischen Wirkungsquerschnitts geht und in der Nähe der Resonanzlinie ein Maximum hat (14, 15).

Die Beweglichkeit der Alkalimetallionen in Edelgasen nimmt mit wachsender Ionenmasse ab (16, 30).

Die Frage der „Umladung“ der Alkalimetallionen in verschiedenen Gasen, d. h. der Ionisation durch Alkalimetallionen ist Gegenstand vieler Untersuchungen geworden: für H<sub>2</sub> hat sich ergeben ein scharfer Einsatz der Ionisation für Li<sup>+</sup> bei 80 V, Na<sup>+</sup> 160 V, K<sup>+</sup> bei 260 V (17). Ebenfalls wurde bei der Ionisation von Kr und Xe eine deutliche Schwelle beobachtet (18). Es wurde dabei konstatiert, daß die beste Ausbeute der Ionisation erzielt wurde, wenn Edelgasatom und Alkalimetallion gleiche Elektronenzahl hatten, also Li<sup>+</sup> in He, Na<sup>+</sup> in Ne, K<sup>+</sup> in Ar (19, 20, 28). Diese Erscheinung hat auch ihre theoretische Deutung erfahren (21) durch die Art der Einwirkung der Elektronen der Stoßpartner aufeinander, die erst bei sehr kleinen Abständen in Wechselwirkung treten.

Die Leitfähigkeit einer Alkalimetallflamme ist nach der Sahaschen Theorie berechnet worden, das Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem Experiment (22).

Gasentladungen in Alkalimetalldämpfen mit oder ohne Edelgasbeimischung zeichnen sich durch niedrige Gradienten aus (Na 41, 44). Die Charakteristik ist in einem bestimmten Druck- und Stromstärkebereich positiv (27). — Spektroskopische Eigenschaften dieser Entladungen sind: bei kleinen Dampf- und Stromdichten gute Ausbeute der Resonanzlinien; bei Erhöhung von Dampf- und Stromdichten verschlechtert sich diese zu-

gunsten der höheren Serien und des Grenzkontinuums; die Resonanzlinien verbreitern sich außerordentlich, es treten die Banden der Polarisationsmoleküle in Erscheinung, die höheren Serienglieder verbreitern sich infolge Präionisation (8).

Wegen ihrer großen Empfindlichkeit spielt der spektroskopische Nachweis der Alkalimetalle in der chemischen Spektralanalyse eine große Rolle. Das Intensitätsverhältnis in den Spektren der Alkalimetallgemische und die Möglichkeit einer quantitativen Spektralanalyse sind Gegenstand einer besonderen Untersuchung geworden (23).

„Kalte Flammen“ bei Alkalimetallhalogenreaktionen (Chemilumineszenz) sind bei allen fünf Metallen beobachtet worden (24) (Na 63).

Röntgenographische Untersuchung an flüssigen Metallen in Glascapillaren ergaben einen scharfen Beugungsring mit einer dazugehörigen Identitätsperiode, die der stärksten Linie des dazugehörigen Kristalldiagramms entsprach (29).

#### Allgemeines — Literaturstellen.

1. H. E. White, *Physical Rev.* (2) **37**, 1416 [1931]; **38**, 513 [1931]. — 2. H. E. White, ebenda (2) **40**, 316 [1932]. — 3. E. Fermi, *Ztschr. Physik* **59**, 680 [1930]. — 4. S. Sambursky, ebenda **61**, 660 [1930]. — 5. A. F. Stevenson, *Proceed. Roy. Soc. London* (A) **128**, 591 [1930]. — 6. N. G. Whitelaw u. A. F. Stevenson, *Nature* **127**, 817 [1931], Nr. 3213. — 7. C. Lanczos, *Ztschr. Physik* **65**, 431 [1930]; **68**, 204 [1931]. — 8. H. Krefft, ebenda **77**, 752 [1932]. — 9. E. C. G. Stückelberg u. P. M. Morse, *Physical Rev.* (2) **35**, 659 [1930]. — 10. I. M. Walter u. S. Barratt, *Proceed. Roy. Soc. London* (A) **119**, 257 [1928]. — 11. W. Weizel, Handbuch d. Experimentalphysik, Erster Ergänzungsband: „Bandenspektren“. W. Weizel u. M. Kulp, *Ann. Physik* (5) **4**, 971 [1930]. — 12. H. Kuhn, *Ztschr. Physik* **76**, 782 [1932]. — 13. R. Rompe, ebenda **74**, 175 [1932]. — 14. R. B. Brode, *Physical Rev.* (2) **34**, 673/78 [1929]. — 15. H. Ramsauer, *Jahrb. Forschungsinst. A. E. G.* **1930**, II, 227. — 16. A. M. Tyndall u. C. F. Powell, *Proceed. Roy. Soc. London* (A) **136**, 145 [1932]. — 17. A. Leipunsky u. A. Schechter, *Ztschr. Physik* **59**, 859 [1930]. — 18. O. Beeck u. I. C. Mouzon, *Physical Rev.* (2) **38**, 967 [1931]. — O. Beeck, *Ann. Physik* (5) **11**, 737 [1931]. — 19. O. Beeck, *Naturwiss.* **18**, 719 [1930]. *Ann. Physik* (5) **6**, 1001 [1930]. — 20. R. M. Sutton u. I. C. Mouzon, *Physical Rev.* **33**, 364 [1929]; **35**, 694 [1930]; **37**, 229, 379 [1931]. — 21. W. Weizel u. O. Beeck, *Ztschr. Physik* **76**, 250 [1932]. — 22. H. A. Wilson, *Proceed. Roy. Soc. London* (A) **119**, 1 [1928]. — 23. H. Lukas, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **195**, 321 [1931]. — 24. G. Schay, *Ztschr. physikal. Chem.* (B) **11**, 291 [1931]. — 25. H. Krefft u. R. Rompe, *Ztschr. Physik* **73**, 681 [1931]. — 26. H. Kuhn u. O. Oldenberg, *Physical Rev.* (2) **41**, 72 [1932]. — 27. H. Krefft, M. Pirani, R. Rompe, *Wiss. Abh. a. d. Osram-Konzern* **2**, 24 [1931]. — 28. J. C. Mouzon, *Physical Rev.* (2) **41**, 605 [1932]. — 29. J. T. Randell u. H. P. Rooksby, *Nature* **130**, 473 [1932]. — 30. C. F. Powell u. L. Brata, *Proceed. Roy. Soc. London* (A) **138**, 117 [1932].

#### b) Lithium.

##### 1. Darstellung.

Während bis vor einiger Zeit die Herstellung des freien Metalls fast ausschließlich nach dem Verfahren von Castner zur Darstellung des Na, also durch Elektrolyse des LiOH, erfolgte, ist es seit einigen Jahren (1, 2) ebenso wie bei Na, gelungen, auch aus einer nicht wasserhaltigen Schmelze, nämlich aus dem Chlorid, das Metall elektrolytisch zu gewinnen. Die Verfahren sind im allgemeinen völlig analog den bei Na angewandten Ciba- und Downs-Verfahren, nur daß zur Herabsetzung der Arbeitstemperatur KCl verwendet werden muß. NaCl ist hierzu unbrauchbar, da es auf Grund seiner Bildungswärme von 97,7 cal eine zu niedrige Zersetzungsspannung hat. Schließlich sei erwähnt, daß man Li auch durch Reduktion seiner Verbindungen mit Zr erhalten kann

(Cs 3), entsprechend dem für Cs ausgearbeiteten Verfahren, jedoch verläuft die Reduktion von  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  mit Zr zwischen 450° und 600° C meist „explosiv“, wobei 60% Metall abgeschieden werden, während nicht explosive Mischungsverhältnisse noch kleinere Ausbeuten ergeben. Immerhin ist das Verfahren für die Herstellung von Li-Beschlägen in Vakuumgefäßen z. B. anwendbar.

##### 2. Kerneigenschaften.

Isotope.  $\text{Li}^6$ ,  $\text{Li}^7$ . Massenspektrographische Untersuchung (3). Aus dem Intensitätsverhältnis der Hyperfeinstrukturkomponenten wurde das Häufigkeitsverhältnis  $\text{Li}^7:\text{Li}^6 = 10,5:1$  ermittelt (4), wobei diese Zahl als obere Grenze anzusehen ist und den älteren Wert von 7,2:1 nicht ausschließt (21). Weitere Untersuchung des Isotopieeffektes der Feinstruktur (5), theoretische Zurückführung auf Mitbewegung des Kerns, Berechnung der Feinstruktur für Li I und Li II (6). Der Landésche Faktor  $g$  für die Hyperfeinstruktur wurde zu  $g = 2,13$  bestimmt (27).

Kernmoment.  $\text{Li}^6$ -Kern hat kein Kernmoment größer als  $1/5000$  des Bohrschen Magnetons.  $\text{Li}^7$  hat ein Kernmoment  $J$ , wie man an dem Intensitätswechsel der Rotationslinien der  $\text{Li}_2$ -Banden sehen kann, welches den Wert  $\sim 3/2$  hat (7). Aus der Hyperfeinstruktur kommt man auf  $J = 1/2$  bzw.  $3/2$  (8, 8a, 9, 10, 11, 12). Hyperfeinstruktur von Li II (8a). Über eine Beziehung zwischen Kernmoment und Isotopen (8b) Zertrümmerung durch  $\alpha$ -Teilchen liefert sehr harte  $\gamma$ -Strahlung (28). Der  $\text{Li}^7$ -Kern läßt sich durch schnelle Protonen zertrümmern, und zwar nach dem Schema:  $\text{Li}^7 + \text{H}^+ = 2\text{He}^{++} + 4\nu$ . Die Szintillationen der  $\alpha$ -Teilchen werden beobachtet,  $4\nu = 17,2 \cdot 10^6$  Volt (13), entsprechend einer Reichweite von 8,3 cm (13). Die kleinste Protonenenergie, bei der noch Zertrümmerung beobachtet wurde, beträgt 13 000 V (14). Dabei wurde nachgewiesen, daß  $4\nu$  z. T. auch als  $\gamma$ -Strahlung abgegeben wird.

##### 3. Atomeigenschaften.

Berechnung der Eigenfunktionen des Grundzustandes nach der Methode von Hartree führte auf eine Ionisierungsarbeit von 5,32 V (beobachtet: 5,37) (15). Berechnung des Grundterms von  $\text{Li}^{++}$  (Li III) liefert 75, 272 V (31). Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten [Ü.W.] für die Hauptserie des Li I (16), für die Photoionisation (Übergang ins kontinuierliche Spektrum) (17) in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung. Experimentelle Bestimmung der Ü.W. aus der anormalen Dispersion: gute Übereinstimmung mit (16). Das dritte Dublett der Hauptserie ist stärker als das zweite. Im Linienspektrum besitzt die Absorption vom zweiten Hauptserienglied an 2,9% der Stärke des Resonanzdubletts, das Kontinuum hat 23% der Gesamtabsorption (29).

Experimentelle Untersuchung des Spektrums Li I (18), genaue Wellenlängenbestimmung der Hauptserienlinien bis zum 31. Glied, des Spektrums Li III im Vakuum-U. V. (19), (20). Möglichkeit einer Doppelanregung besteht (30). Im Spektrum explodierender Drähte wurde ein starkes Kontinuum gefunden (39).

##### 4. Moleküleigenschaften.

Das Spektrum des zweiatomigen Moleküls  $\text{Li}_2$  wurde gedeutet als Übergang  $^1\Sigma \rightarrow ^1\Pi$  (grüne Banden) und  $^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$  (rote Banden) (7). Aus der Berechnung der Valenzkräfte ergab sich für den Kernabstand im nicht schwingenden Molekül: 2,4 Å (beobachtet 2,67) (7) und für die Dissoziationsarbeit 1,09 V (beobachtet 1,14) (22, 34). Eine sehr genaue Bestimmung der Dissoziationsarbeit ergab  $1,14 \pm 0,003$  V (23). Eine Kantenformel

wurde aufgestellt, in guter Übereinstimmung zu (7) und (23).

### 5. Eigenschaften extremer Zustände.

Da sich Li verhältnismäßig leichter als die anderen Alkalimetalle in Drahtform herstellen läßt, ist das Spektrum elektrisch zerstäubender Drähte nach der sog. Explosionsmethode (38) bei ihm besonders eingehend untersucht worden (s. oben) (39).

Dazu wurden zwei Pertinax-Wickelkondensatoren von je 0,45 Mikrofarad Kapazität in Parallelschaltung auf 27 kV aufgeladen und über den Draht mittels eines eigens gebauten Hochspannungsschalters entladen. Die Herstellung der Drähte geschah für Durchmesser von 0,3 bis 0,8 mm durch Pressen, für größere Durchmesser durch Plathämmern und In-Streifen-Schneiden eines Stückchens Metall. Bei der Aufnahme des Spektrums mit Quarz- und Glasspektrographen wurden die verbotenen Kombinationen  $1S - mD$  ( $m = 3, 4, 5$ ) in Absorption gefunden, während früher (40) nur die  $m = 3$  entsprechende Linie gefunden worden war. Trotz der von den theoretischen Werten etwas abweichenden Wellenlängen der beobachteten Linien erscheint doch Täuschung durch Coinzidenz mit starken Verunreinigungslinien ausgeschlossen, die Abweichungen sind vielmehr als Rot- bzw. Violettverschiebungen aufzufassen, auf deren Gründe hier nicht näher eingegangen werden soll.

Völlig anderer Art ist das Gasraumleuchten, das mit grüner Farbe als Chemilumineszenz bei der Behandlung von Li mit  $O_2$ -haltigem  $N_2$  in nächster Umgebung des Li auftritt (41), und zwar schon bei einem  $O_2$ -Gehalt des  $N_2$  von 1‰; im Spektrum sind dabei die Atomlinien des Li sowie ein schwer auflösbares Bandenspektrum erkennbar.

Das Verhalten von in flüssigem  $NH_3$  gelöstem Li steht insofern zwischen dem Verhalten von Na und K, als die Löslichkeit zwischen 0 und 100° temperaturunabhängig ist (Na 60). Aus der Mol-Gewichtsbestimmung ist ebenso wie bei Na für sehr verdünnte Lösungen auf Dissoziation zu schließen.

Zu erwähnen sind an extremen Zuständen noch die dünnen Li-Schichten, die durch Aufdestillieren auf Glasplatten erhalten werden können (42).

Diese Schichten streuen nicht oder jedenfalls sehr viel weniger als die anderer Alkalimetalle und sind von etwa turmalinroter Farbe. Nach einer dreijährigen Lagerung hat sich ihre Farbe etwas ins Blau verändert. Sie zeigen keine Selektivabsorption in dem Gebiet, wo andere Alkalimetalle dies tun, über eine Absorption im Ultrarot kann aus den Spektralaufnahmen nichts Sicheres gesehen werden. Eine solche im Rot und Dunkelrot tritt dagegen auf in blauen „Lösungen“ von Li in  $NH_3$  (bei etwa  $-40^\circ$ ), wenn die Lösungen sehr konzentriert sind.

Die Polarisierbarkeit des  $Li^+$ -Ions wurde berechnet zu  $\alpha = 0,0313 \cdot 10^{-24}$  (24). Die Streufunktion (Formfaktor) des  $Li^+$  ist experimentell bestimmt (25). Herstellung einer  $Li^+$  emittierenden Kathode ( $LiAlSiO_3$ -Pulver mit Zaponlack auf Pt-Draht) und Untersuchung der Ionisation von  $H_2$  durch  $Li^+$  (32), (33). Elektronenaffinität (35). Ionenquellen (34). Schwärzung photographischer Platten (37).

### 6. Eigenschaften des massiven Metalls.

Von thermischen Eigenschaften sind Wärmeausdehnung, spezifische Wärme, latente Schmelzwärme und Sättigungsdruck neu bestimmt worden. Die Wärmeausdehnung des Li ist deswegen von Interesse (43), weil bei einatomigen regulär kristallisierenden Körpern nach der Grüneisenschen Formel der Ausdehnungskoeffizient dieselbe Temperaturabhängigkeit zeigen soll wie die spezifische Wärme, d. h. daß der Quotient von Energieänderung und Längenänderung zwischen zwei beliebigen Temperaturen immer konstant sein soll, was besonders für tiefe Temperaturen gilt.

An zu Durchmessern von 3 mm gewalzten Fäden aus einem Kahlbaumschen Litbiumwürfel, die durch Petroläther besonders gegen Oxydation geschützt waren, wurde die Wärmeausdehnung zwischen Temperaturen von  $90^\circ$  abs. und Zimmertemperatur bestimmt. Auf die erhaltenen Werte läßt sich die Grüneisensche Formel anwenden, d. h. der oben erwähnte Quotient ist temperaturunabhängig, die beste Annäherung ergibt für die charakteristische Temperatur den Wert  $\Theta = 510$ . Mit diesem Wert stimmen nun unmittelbare Messungen der spezifischen Wärme (44) nicht überein.

Die auftretende Differenz ist wahrscheinlich ebenso wie bei K und Na auf eine innere Umlagerung zurückzuführen, die auf die thermische Ausdehnung ohne Einfluß ist. Diese Anomalie ist also verschieden von der bei Ammonsalzen (45) beobachteten, da sie sich so verhält, als ob der Übergang des Atoms bzw. Moleküls von einem Quantenzustand zum anderen völlig ohne Wirkung auf die umliegenden Atome bleibt, womit der fehlende Einfluß auf die Wärmeausdehnung übereinstimmt. Die latente Schmelzwärme ist berechnet worden (46), aus dem erhaltenen Wert ergeben sich interessante Aufschlüsse über Zusammenhänge mit anderen, in kubischen Gittern auftretenden Kräften. Die Verdampfungswärme des festen Metalls wurde berechnet unter der Annahme, daß die spezifische Wärme des Li gleich der des Na ist; es ergab sich die Dampfdruckformel:  $p = 29400/4,573 T - 1,178 \log T + 10,554$  [ $p$  Sättigungsdruck,  $T$  abs. Temperatur], für  $T = 1673 + 273^\circ$  ergibt sich übereinstimmend mit der Erfahrung  $p = 833$  mm, für die Verdampfungswärme 29,4 kcal (26).

Die Sättigungsdrucke, nach der Knudsenmethode gemessen, betragen (47, 48) für Temperaturen

$1^\circ C$ . . . .	510	527	529	537	563	572
in Baryen . .	4,2	6,3	7,1	10,5	15	18

wobei das niedergeschlagene Li in  $H_2O$  gelöst und dann titriert wurde.

Ein ganz anderer Wert für  $\Theta$  wie oben, nämlich 376, ergibt sich aus der elektrischen Leitfähigkeit (49), die bis zu  $1^\circ$  abs. herunter an gewalzten etwa 30 mm langen Stäben gemessen worden ist; bei  $20,4^\circ$  abs. beträgt der Wert des Widerstandes im Verhältnis zu demjenigen beim Eispunkt im Mittel 0,013, bei  $1,19^\circ$  nur noch 0,015.

### 7. Technische Anwendungen und Untersuchungen.

Eine Anwendung als freies Metall hat Li in der Technik bis jetzt noch nicht gefunden; interessant sind vielleicht Untersuchungen (50) über Schwingungen in Bogensendern, die nur bei bestimmten Kathodenstoffen auftreten, zu denen Li ebenso wie übrigens K und Na nicht gehört. Ausgedehnte Anwendung findet es jedoch in der Legierungstechnik, wo kleine Zusätze, und nur solche kommen schon des Preises wegen in Frage, die Eigenschaften der Legierungen oft hervorragend verbessern. Bekannt (51) ist diese Wirkung bei den Blei-Lagermetallen, von denen das Bahnmittel, eine Blei-Calcium-Lithium-Legierung, heute z. B. bei der Deutschen Reichsbahn bereits ausgedehnte Anwendung findet, sowie die vergütbare Aluminium-Legierung Scleron. Ferner kommt es als Desoxydationsmittel für Kupfer immer mehr in Aufnahme (52), wo es im Gegensatz zu dem üblicherweise dafür benutzten Phosphor die elektrische Leitfähigkeit nicht wesentlich herabsetzt. Neuerdings wird es auch für die Vergütung schwefelhaltigen Ni angewandt (53), weil die entstehende Verbindung, wahrscheinlich ein Lithiumsulfid, fein verteilt bleibt und infolgedessen die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Zugfestigkeit,

günstig beeinflusst. Der Zusatz erfolgt hierbei in Form einer 15% Mg-Legierung. Auch die Eigenschaften der Pt-Metalle sollen durch Li verbessert werden (54). Sicher wird sich hier noch mehr erreichen lassen, sobald erst systematische Untersuchungen über die Art und Weise der Einwirkung ausgeführt sind. In solche Richtung weist eine Arbeit über Lithium-Silber-Legierungen (55), in denen nach röntgenographischer Feststellung in dem Intervall von 48 bis 93,5 Atom-% Li zwischen 52 und 76% zwei Verbindungen auftreten, die wahrscheinlich als AgLi- und AgLi<sub>2</sub> anzusprechen sind.

Wenig günstig ist dagegen der Einfluß von Li auf Weichblei (56), wo es nicht nur nicht zu den korrosionshemmenden Bestandteilen gehört, sondern im Gegenteil die Angriffsfähigkeit von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eher etwas heraufsetzt. In noch höherem Maße gilt dies für die Salzsäurebeständigkeit, die allerdings bei Pb überhaupt noch ein ungelöstes Problem ist. Aus den umfangreichen Versuchen ist übrigens zu folgern, daß die Schwefelsäurefestigkeit nichts mit der Bildungsgeschwindigkeit von Bleisulfat durch Lokalelemente noch mit der Korngröße oder der Rekristallisation des Bleis zu tun hat, sondern nur von der Haftfähigkeit und sonstigen Beschaffenheit der sich bildenden Bleisulfatschicht abhängt, die ihrerseits von der Natur der Verunreinigungen stark abhängig ist.

#### Literaturstellen.

1. I. Billiter, Ztschr. Elektrochem. 37, 712 [1931]. — 2. R. Thilenius, ebenda 37, 740 [1931]. — 3. K. T. Bainbridge, Physical Rev. (2) 37, 1706 [1931]. — 4. H. Schüler, Naturwiss. 19, 772 [1931]. — 5. A. Bogros, Compt. rend. Acad. Sciences 190, 1185 [1930]. — 6. D. S. Hughes u. C. Eckart, Physical Rev. (2) 36, 694 [1930]. — 7. K. Wurm, Naturwiss. 16, 1028 [1929]. Ztschr. Physik 58, 562 [1929]; 67, 328 [1931]. — 8. H. Schüler, Ztschr. Physik 66, 431 [1930]. — 8a. H. Schüler, Ann. Physik (4) 76, 292 [1925]; Ztschr. Physik 42, 487 [1927]. — 8b. H. Schüler u. I. E. Keyston, Ztschr. Physik 68, 174 [1931]. — 8c. L. P. Granath, Physical Rev. (2) 36, 1019 [1930]. — 9. S. Goudsmith u. D. Inglis, ebenda 37, 328 [1931]. — 10. S. Goudsmith u. L. Young, Nature (London) 125, 461 [1930]. — 11. P. Gültlinger, Ztschr. Physik 64, 749 [1930]. — 12. P. Gültlinger u. W. Pauli, ebenda 67, 743 [1930]. — 13. I. D. Cockcroft u. E. T. S. Walton, Proceed. Roy. Soc. London (A) 136, 619; 137, 229 [1932]. — 14. H. Rausch v. Trautenberg, Naturwiss. 21, 26 [1933]. — 15. V. Guillemin jr. u. C. Zener, Ztschr. Physik 61, 199 [1930]. — 16. B. Trumpy, ebenda 57, 787 [1929]; 61, 54; 66, 720 [1930]. — 17. B. Trumpy, ebenda 71, 720 [1931]. — 18. R. W. France, Proceed. Roy. Soc. London (A) 129, 354, [1930]. — 19. B. Edlén u. A. Ericson, Nature 125, 233 [1930]. — 20. H. G. Gale, I. B. Hoag, Physical Rev. (2) 37, 1703 [1931]. — 21. W. R. v. Wijk, Naturwiss. 19, 894 [1931]. — 22. I. H. Bartlett jr. u. W. H. Furry, Physical Rev. (2) 38, 1615, Nr. 9 [1931]; 37, 1712 [1931]; 40, 425 [1932]. — 23. F. W. Loomis u. R. E. Nussbaum, Physical Rev. (2) 37, 1712, Nr. 2 [1931]. — 24. H. R. Hassé, Proceed. Cambridge philos. Soc. 26, 542 [1930]. — 25. B. Arakazu u. P. Scherrer, Helv. Phys. Acta 3, 428 [1930]. — 26. M. S. Desai, Proceed. Roy. Soc. London (A) 136, 76 [1932]. — 27. G. Breit u. F. W. Dörmann, Physical Rev. (2) 36, 1262, 1732 [1930]. — 28. W. Bothe u. H. Becker, Ztschr. Physik 66, 289 [1930]. — 29. A. Filippow, ebenda 69, 526 [1931]. — 30. F. Paschen, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1930, 574. — 31. E. A. Hylleraas, Ztschr. Physik 65, 209 [1930]. — 32. A. C. G. Mitchell, Journ. Franklin Inst. 210, 269 [1930]. — 33. M. E. Hufford, Physical Rev. (2) 37, 468 [1931]. — 34. H. Delbrück, Ann. Physik (5) 5, 36 [1930]. — 35. I. H. Bartlett jr., Nature 125, 459 [1930]. — 36. C. H. Kunsman u. R. A. Nelson, Physical. Rev. 40, 128, 936 [1932]. — 37. K. T. Bainbridge, Journ. Franklin Inst. 212, 489 [1931]; Ann. Physik 11, 737 [1931]. — 38. I. A. Anderson, Astrophysical Journ. 51, 37 [1920]. — 39. L. Eckstein u. I. M. Freeman, Ztschr. Physik 64, 547 [1930]. — 40. A. L. M. Sowerby u. S. Barratt, Proceed. Roy. Soc. London (A) 110, 190 [1926]. — 41. W. Frankenburger u. W. Zimmermann, Ztschr. physikal. Chem. (B) 10, 238 [1930]. — 42. I. Ebeling, Ztschr. Physik 58, 333 [1929]. — 43. F. Simon u. R. Bergmann, Ztschr. physikal. Chem. (B) 8, 255 [1930]. — 44. M. Ruhemann, zitiert bei 43. — 45. F. Simon, Berliner Akad. Ber. 33, 477 [1926]. F. Simon,

- Cl. v. Simson u. M. Ruhemann, Ztschr. physikal. Chem. 129, 339 [1927]. G. Hettner u. F. Simon, ebenda (B) 1, 293 [1928]. — 46. K. Honda u. H. Masumoto, Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 20, 342 [1931]. — 47. A. Bogros, Compt. rend. Acad. Sciences 191, 322 [1930]. — 48. A. Bogros, Ann. Physique 17, 199 [1932]. — 49. W. Meissner u. B. Voigt, Ann. Physik 7, 761 [1930]. — 50. G. Z. Stowell u. H. E. Redeker, Physical Rev. (2) 34, 978 [1929]. — 51. E. Thieler, Met. Wirtsch. 8, 823 [1929]. — 52. G. Masing u. K. Hase, Wissensch. Veröffentl. Siemens-Konzern 7, 321 [1928]. — 53. Amer. Pat. 1 847 044. — 54. Belg. Pat. 359 987. — 55. S. Pastorello, Gazz. chim. Ital. 64, 493 [1930]. — 56. A. Burkhardt, Met. Wirtsch. 10, 181 [1931].

### c) Natrium.

#### 1. Darstellung.

Im großtechnischen Betriebe sind neue Darstellungsweisen nicht bekanntgeworden, eine Modifikation bedeutet vielleicht der Vorschlag (1), bei der Elektrolyse von NaCl zur Schmelzpunktserniedrigung NaOH oder KOH zu verwenden. Eine Art aluminothermischen Verfahrens (2) soll im innen beheizten Drehofen ausgeführt werden, wobei aus einem Reaktionsgemisch von Na<sub>2</sub>O und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe und Al bei Temperaturen von 1000 bis 1100° Na abdestilliert. Aus NaOH kann außer durch Elektrolyse auch durch Reduktionsmittel metallisches Na hergestellt werden (3), wofür außer dem schon bekannten H<sub>2</sub>, auch Metalle wie Mn, Cr, Fe, Co, Ni und W in Frage kommen, wenn in einer Schutzgasatmosphäre von N<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub> bei 600° gearbeitet wird; nicht wirksam dagegen ist Zn. Zur technischen Reinigung des Metalles wird Behandlung mit aus Ammonsalzen, Ruß, Harz, NaCl, Teeröl und Zement bestehenden Pulvern vorgeschlagen (4). Für die Darstellung in Vakuumgefäßen kommt die mit Zr ausgeführte Reduktion von Na-Verbindungen in Frage (Cs 3), von denen das getrocknete Chromat bei 740° anfängt, Metall zu entwickeln, das aber noch etwa 30% Oxyd enthält. Bichromat mit Zr im Verhältnis 1:10 gibt schon von 250° ab eine Entwicklung von Na, das aber ebenfalls nicht oxydfrei ist. Die gegebenen Verbindungen sind vielmehr Na-Molybdat bzw. -Wolframat, von denen das erstere mit Zr in den Verhältnissen 1:1 und 1:4 von 550° ab ruhig Na entwickelt, das letztere schon von 450° an. Fast quantitativ und völlig ohne Oxydbildung verläuft die Reaktion mit Molybdat im Verhältnis 1:4. Hierbei werden nur Na-Spiegel erhalten. Die Herstellung eines Pulvers kann aus dem massiven Metall durch Schütteln von geschmolzenem Na in siedendem Xylol erfolgen (5), wobei nach dem Schmelzen die Heizung abzustellen und der Kolben kräftig zu schütteln ist; aus Sicherheitsgründen soll dieses Verfahren nur mit elektrischer Beheizung des Kolbens und Luftkühlung des Rückflußkühlers ausgeführt werden.

#### 2. Kerneigenschaften.

Eine Diskussion der Genauigkeit der Atomgewichtsbestimmung durch Titration von NaCl mit Ag gibt (6); wahrlichster Wert Na = 22,988 (50).

Isotopen. Aus massenspektrographischen Messungen wird geschlossen, daß die Häufigkeit der Isotopen Na<sup>21</sup>, Na<sup>23</sup> < 1/3000 Na<sup>23</sup> ist (9). Zusammenhang zwischen Kernspin und Isotopenhäufigkeit (Li 8 b).

Kernmoment. Aus der Hyperfeinstruktur der D-Linien ergibt sich J = 3/2 oder wahrscheinlicher 5/2 (7) (42). Einen anderen Wert, J = 1/2, geben (8) an, und ein magnetisches Moment:  $\mu_0 = \frac{1}{1890}$  des Bohrschen Magnetons (Elektronenmoment). Aus der Polarisation der Resonanzfluoreszenz wurde ein Kernmoment größer als 1 gefunden (10).

Zertrümmerung wie Li.

### 3. Atomeigenschaften.

Eine Berechnung der Energieniveaus und der Übergangswahrscheinlichkeiten wurde nach der *Hartreeschen* Methode des „selfconsistent field“ gemacht. Bestimmung der Ladungsverteilung nach einer photographischen Methode (46). Eine große Anzahl von Termen des Na-Ions (Na II) wurde durch Analyse des Na II-Spektrums gewonnen (12); die Wellenlänge der Resonanzlinien ergab sich dabei zu 372,04 bzw. 375,34 Å (12). Weitere Untersuchungen im Vakuum-U. V. (13) zwischen 2500 und 4000° Å (14), wobei die Ionisierungsspannung des Na II zu  $V_i = 47,5$  V gefunden wurde, ferner ebenfalls Na II (15). Eine Untersuchung des Spektrums des Na III im Gebiet von 180–380 Å gibt (16). Die wie bei allen anderen Alkalien auch bei Na beobachteten verbotenen Serien des Na I weisen eine Intensitätsverteilung auf, die für die  $2^2S-m^2D$ -Serie parallel geht mit der der erlaubten Serie, dagegen in der  $2^2P-m^2P$ -Serie einen nach höheren Gliedern wesentlich schwächeren Intensitätsabfall aufweist. Dies Verhalten legt den Schluß nahe, daß es sich bei der S–D-Kombination um Quadrupolstrahlung handelt, während die P–P-Serie durch äußere Felder erzwungene Dipolstrahlung ist (17).

Eine Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten für die D-Linien liefert für die Zahl der „Ersatzdispersionselektronen“  $f \approx 1$  für beide Linien zusammen; die Verteilung untereinander erfolgt nach Maßgabe der statischen Gewichte 4 für  $D_2$ , 2 für  $D_1$  (18), (19).

Mit der experimentellen Ermittlung des  $f$ -Wertes für die D-Linien beschäftigten sich eine Anzahl von Arbeiten. Aus der Linienabsorption wird ermittelt:  $D_2 = 0,532$ ,  $f D_1 = 0,267$  (20); ferner aus Messungen der Magnetorotation  $f D_2 = 0,7 \pm 0,03$ ,  $f D_1 = 0,3 \pm 0,03$  (21); aus der absoluten Intensität einer Natriumflamme (22); aus kombinierten Absorptions-Magnetorotations-Messungen ergab sich eine Lebensdauer:  $\tau = 0,62 \cdot 10^{-8}$  (53).

Bei spektraler Untersuchung der D-Linien wurde eine Breite gefunden, die zehnmal die durch Strahlungsdämpfung gegebene übertraf (23). Die Untersuchung der Stoßverbreiterung der D-Linien ergab Wirkungsradien von  $7 \cdot 10^{-8}$  für He,  $2 \cdot 10^{-7}$  für  $H_2$ ,  $10^{-6}$  für Na gegen Na im  $2^2P$ -Zustand. Die Dispersionsverteilung der Linien bei Stoßverbreiterung wurde nachgewiesen (24). Eine Untersuchung der Auslöschung der D-Linien-Fluoreszenz durch He-Zusatz ergab, daß He zwar „optisch wirksam“ ist, d. h. die Linie verbreitert, aber praktisch nicht auslöscht (25). Eine Auslöschung der Fluoreszenz durch J geht mit einem Wirkungsquerschnitt von  $1,5 \cdot 10^{-14}$  vor sich (26).

### 4. Moleküleigenschaften.

Die Wechselwirkung zwischen Atomen mit s-Elektronen berechnet ergibt für  $Na_2$ :  $V_D = 0,84$  V,  $r_0 = 3,01$  Å,  $\nu = 170$  cm $^{-1}$  (50).  $V_D$  = Dissoziationsenergie,  $r_0$  = Abstand der Atome im schwingungslosen Molekül,  $\nu$  = Kernschwingungsfrequenz.

Eine Berechnung der Intensitätsverteilung im Bandenspektrum liefert ein Resultat, das in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung (52) steht.

Die Dissoziationsarbeit des  $Na_2$ -Moleküls wurde bestimmt aus der Konvergenzstelle der grünen Banden ( $^1\Sigma-^1\Pi$ ) zu  $1 \pm 0,1$  V (27). Mit diesem Wert stand in schlechter Übereinstimmung ein aus dem Molekulargewicht bei 706°, 25, ermittelter: 0,75 V (28) und der ebenfalls aus Dampfdruckbestimmungen von (21) gewonnene 0,78 V. Eine verfeinerte spektroskopische Bestimmung nach der Methode der Magnetorotation lieferte dann  $0,76 \pm 0,02$  V (29). Eine Zusammenstellung

aller nach den verschiedenen Methoden gewonnenen Werte findet sich in (30). Eine Zusammenstellung der Abhängigkeit von  $p$ ,  $K$ ,  $\alpha$  von  $T$  findet sich in (31). — Die Dissoziation des  $Na_2$ -Moleküls in den grünen Banden liefert ein angeregtes sowie ein unangeregtes Na-Atom.

Bei Anwesenheit von nichtauslöschendem Fremdgas kann eine Dissoziation angeregter Moleküle durch thermische Stöße erfolgen, wobei dann eine D-Linienemission bei monochromatischer Erregung im Blau-Grünen auftritt (32).

Ein Polarisations- („v. d. Waalssches“) Molekül macht sich bei Drucken über  $10^{-4}$  durch eine Fluoreszenz bei Anregung mit einer stark verbreiterten D-Linie bemerkbar (33). Eine theoretische Berechnung der v. d. Waalsschen Kräfte (49). Bei hoher Dampfdrucke treten an den Hauptserienlinien in Absorption Begleiter in ungefährem Abstand der Kernschwingungsquanten des  $Na_2$ -Moleküls auf. Es handelt sich hier möglicherweise um ein Zusammenwirken von Stoß und Strahlung (45) bei Stoß von Atomen mit Molekülen.

### 5. Eigenschaften extremer Zustände.

Die Anregungsfunktion (A. F.) der D-Linien durch Elektronenstoß ergibt ein steiles Maximum bei etwa 4 V und dann einen allmählichen Abfall nach großen Elektronengeschwindigkeiten (34). Eine Kritik der üblichen Methode ergab diskrete scharfe Maxima in der Anregungsfunktion, entsprechend der direkten Anregung und den stufenweisen Anregungen (35). (Über den Wirkungsquerschnitt siehe Allgem.). Der Wirkungsquerschnitt der D-Linien-Anregung durch Elektronen von 2 V mittlerer Energie (*Maxwellsche* Energieverteilung) beträgt etwa  $35,10^{-18}$  (36). Die Ionisierungsfunktion des Na I ergab nach der Methode der gekreuzten Atom- und Elektronenstrahlen einen der A. F. ähnlichen Verlauf (37). Die Ausbeute für monochromatische Elektronen betrug maximal 60% aller gaskinetischen Stöße. Die Anregung von Hg durch  $Na^+$  liefert Anregung erst oberhalb 35 V (theoretisch zu erwarten oberhalb 5,4 V). Der Wirkungsquerschnitt dieser Anregung beträgt etwa  $10^{-5}$  des gaskinetischen Stoßquerschnittes (38).

Die Entladung in reinem Na-Dampf ist als spektroskopische Lichtquelle untersucht worden hinsichtlich des Auftretens des Grenzkontinuums in Emission sowie der verbotenen Serien (39). Eine Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeiten von den Betriebsbedingungen wurde nicht gefunden (40).

Das Grenzkontinuum in Emission sowie alle Begleiterscheinungen, wie Auftreten verbotener Serien, Präionisation, Verstärkung der höheren Serienglieder, finden sich stark auch bei Entladungen in Gemischen von Edelgasen und Na (41, 42). Die Leuchtdichte einer derartigen Entladung in ihrer Abhängigkeit von Stromstärke und Dampfdruck ist theoretisch behandelt bei (36). Ebenso der Gang des Intensitätsverhältnisses  $D_2 : D_1$  (43). Die Ökonomie der Umsetzung der elektrischen Energie in D-Linien-Strahlung geht unter geeigneten Betriebsbedingungen (etwa  $1/1000$  mm Na-Dampfdruck, möglichst niedrige Stromdichte, Außenheizung des Gefäßes auf etwa 280°, Heizung der Elektroden) mit hohem Wirkungsgrad vor sich (bis zu 95%) (44). Die Untersuchungen der Energiebilanz ergaben, daß für Stromdichten unter 1 A cm $^{-2}$  die gesamte der Entladung zugeführte Energie sich auf Strahlung der Atome und auf Rekombinationsverluste verteilt (44 a). Na-Atom-Strahlen verhalten sich unter besonderen Versuchsbedingungen wie Elektronenstrahlen im elektrischen oder magnetischen Feld (51).

Molekulare Wirkungssphäre (Kohäsion) (48) — Chemilumineszenz-Bande 5000–5300 Å (Reaktionsleuchten) mit  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_3N$ , Halogenen (54, 73).

Die Frage der Beweglichkeit von  $Na^+$ -Ionen ist untersucht worden in  $H_2$ ,  $N_2$  und anderen Gasen. Es wurde gefunden, daß die Beweglichkeit mit der Zeit abnimmt, z. B. in  $H_2$  zunächst  $b = 17,5$  m/s pro V/cm beträgt, dann auf 13,5 bzw. 8,5 absinkt. Der größte Wert wird dem  $Na^+$ -Ion zugeschrieben, die beiden kleineren Komplexen Ionen (56).

Mit Na bildet Ge wie mit vielen anderen Metallen eine intermetallische Verbindung der Zusammensetzung  $NaGe$ , die aus den Elementen leicht zu gewinnen ist und mit  $H_2O$  unter Bildung von  $(GeH)_x$  reagiert (57). Ferner ist die Einwirkung von  $CO_2$ ,  $SO_3$ ,  $N_2O$ ,  $NO$  und  $P_2O_5$  auf Na eingehend untersucht worden (58), wobei die Schichtbildung aus dem Reaktionsprodukt häufig eine maßgebende Rolle spielte. Interessant ist auch die Einwirkung von in  $NH_3$  gelöstem Na (59) auf  $AgJ$  oder  $AgCl$ : bei einem bestimmten Punkt wird nach Zugabe des Silbersalzes in feinst gepulvertem Zustande die Lösung farblos, wenn nämlich gerade das molare Verhältnis 1:1 bezüglich der Gleichung  $AgJ + Na \rightarrow NaJ + Ag$  erreicht ist, so daß diese Methode zur Bestimmung der Na-Konzentration in  $NH_3$  brauchbar ist. Im übrigen nimmt die Löslichkeit von Na in flüssigem  $NH_3$  zwischen 0 und  $100^\circ$  mit steigender Temperatur ab (60), wie aus Dampfdruckmessungen in Abhängigkeit von der Konzentration folgt: Fügt man flüssiges  $NH_3$  zum Metall hinzu, bleibt nämlich der Dampfdruck solange konstant, als die Lösung gesättigt ist, um dann plötzlich sehr steil anzusteigen. Ebenso findet ein Sprung in der Leitfähigkeit statt. Nach der Phasenregel kann aus den Dampfdruckkurven zwar auf die Nichtexistenz von Metallammoniakverbindungen geschlossen werden, wohl aber zeigen Molekulargewichtsbestimmungen, daß Na unterhalb  $\frac{1}{10}$  Lösung ein kleineres, in konzentrierter Lösung ein größeres Molekulargewicht als 23 hat, woraus man auf Dissoziation in sehr verdünnten Lösungen schließen muß. Damit stimmt auch das elektrische Verhalten überein, das dem eines binären Elektrolyten entspricht.

Mit angeregtem  $N_2$  verbindet sich pulverförmiges Na zu Nitrid und Azid je nach Temperatur und Einwirkungsdauer.

Bei Einsetzen der Glimmentladung tritt momentaner Druckabfall ein, die Unterbrechung zeigt, daß sich zunächst ausschließlich  $Na_3N$  bildet, während sich bei zunehmender Einwirkungsdauer auch  $NaN_3$  bildet, indem offenbar  $Na_3N$  mit aktiviertem  $N_2$  weiter reagiert (61).

Na reagiert im dampfförmigen Zustande mit atomarem O bei Drucken von 0,001 bis 0,05 mm Hg für Na und 0,06 bis 0,5 mm Hg für O in einer inerten Atmosphäre bei Temperaturen von  $250$ – $400^\circ$  nach der Diffusionsmethode, wobei die Abnahme der Na-Konzentration mit Hilfe einer Na-Resonanzlampe sichtbar gemacht wird (62). Durch neuere Untersuchungen (63) wird der schon früher angenommene Reaktionsmechanismus für hochverdünnte Na-Flammen von Na mit  $Br_2$  bzw.  $HgBr_2$  bestätigt.

Bei  $Na + Br_2$  ist Abschwächung der Flamme bei Überhitzung, schneller als proportional steigende Lichtausbeute mit wachsendem Na-Druck u. a. charakteristisch; aus der Überhitzung ergibt sich als wahrscheinlichster Wert für die Dissoziationswärme der  $Na_2$ -Moleküle 19 kcal, während frühere Ergebnisse zu 18,5 kcal geführt hatten. Aus der Lichtausbeutekurve folgt als wahre Lichtausbeute (Anzahl der pro Umsetzung  $Na_2 + Br \rightarrow NaBr + Na$  emittierten Lichtquanten) 0,5 bis 1; jeder Zusammenstoß nach diesem Mechanismus führt demnach zur Umsetzung. Einen anderen Typus repräsentiert der Mechanis-

mus der Reaktion  $Na + HgBr_2$ : Keine oder nur geringe Abschwächung bei Überhitzung und kleinere als proportionale Lichtausbeute bei wachsendem Na-Druck, wobei für jeden Zusammenstoß  $HgBr_2 + Na \rightarrow Hg + NaBr$  nur etwa 0,12 Lichtquanten emittiert werden.

Das Reaktionsgleichgewicht zwischen  $Na + KJ \rightleftharpoons K + NaJ$  im geschmolzenen Zustande wurde ebenso wie früher für die Bromide im Nickelrohr bei  $800^\circ$  bzw. für die Fluoride bei  $1000^\circ$  bestimmt (64), wobei sich für die Konstante des Massenwirkungsgesetzes für die Jodide 56, für die Fluoride 0,29 ergab; bei letzteren ist allerdings infolge der schlechteren Trennbarkeit der Salz- und Metallphase mit einem analytischen Fehler von 30% zu rechnen.

Über den hochdispersen Zustand des Na wurden quantitative Untersuchungen der Konzentration des Kolloids, seine Stabilität, Teilchengröße, Ladung, Farbe und Leitfähigkeit an nach der Molekularstrahlmethode (Kondensation zweier Molekularstrahlen auf einer unter die kritische Temperatur abgekühlten Oberfläche) hergestellten hochdispersen Gemischen von Na in organischen Lösungsmitteln ausgeführt (65), und zwar von Na in Äther, Xylol, Benzol und Hexan. Die Ergebnisse sind zwar noch nicht endgültig, zeigen aber doch schon, daß die Stabilität in Äther am größten ist und die Teilchen dimensionen größer als die Molekulardimensionen sind. Na in Äther ist ungefähr einen Monat stabil und besitzt sowohl im durchfallenden wie im gestreuten Licht rubinrote Farbe, ebenso wie die aber sehr viel weniger stabilen Systeme Na-Benzol bzw. Xylol und Hexan. Von anderer Seite (66) wurden ferner noch die Organosole von Na in Äthyläther und Äthylamin hergestellt und im wesentlichen die kataphoretischen Eigenschaften im Vakuum untersucht.

Die Versuche führen zu folgender Vorstellung über die Natur der untersuchten Kolloide: Auf der Oberfläche der Metallteilchen befinden sich ionogene Gruppen, die Kationen des Alkalimetalls in die äußere Belegung der elektrischen Doppelschicht abgeben. Dies verursacht die negative Ladung der Teilchen und Stabilität des Sols, die allerdings auch nicht besonders groß ist, da sich das Na-Äthyläthersol schon in relativ kurzer Zeit unter Abscheidung kompakten Metalles entfärbt.

Ein technisches Verfahren (67) zur Herstellung hochdispersen Na benutzt Kautschuk oder kautschukartige Massen als Dispergierungsmittel, die in mastizierte Formen gebracht und so fein verteilt werden, daß eine Probe beim Auflösen in geeigneten Lösungsmitteln eine Lösung ergibt, aus der auch beim Stehen praktisch kein Niederschlag entsteht; die Lösung wird dann in ein anderes Lösungsmittel gebracht und die nach dem Auflösen etwa vorhandenen gröberen Bestandteile nach dem Absetzen entfernt.

Der weitaus am höchsten disperse Zustand des Na ist sicherlich die Form, in der es im natürlichen blauen Steinsalz vorliegt. Um diesen Nachweis ohne Veränderung durch thermische Behandlung zu erbringen, ist die lichtelektrisch-photometrische Verfolgung der Entfärbung bei möglichst tiefen Temperaturen das gegebene Verfahren (68).

Bei  $180^\circ$  ergab sich bei einer Gesamtversuchsdauer von 400 h vor der völligen Entfärbung ein geringes Ansteigen der Absorptionskurve um 4600 Å, also dicht neben der Absorptionswellenlänge der gelben Na-Atomfärbung des Steinsalzes von 4650 Å. Durch kurzzeitige Erwärmung auf höhere Temperaturen erhält man makroskopische Gelbfärbungen. Die auftretende seitliche Ausstrahlung wird auf die Fluoreszenz der gitterfremden, im Grundmaterial eingebetteten Na-Kriställchen zurückgeführt (100). Interessant ist das Verhalten dieser Fluoreszenz- und Absorptionsspektren bei Rekristallisation sowie beim Schmelzen und nachfolgendem Erstarren.



Eine Blaufärbung kann künstlich mittels Funkendurchschlag (69) oder durch Elektrolyse (70) erreicht werden, sie tritt im ersteren Falle längs des Funkenkanals auf und besteht in einzelnen aneinandergereihten Wölkchen verschiedenen Ausmaßes und verschiedener Farbtiefe. Die Wölkchen besitzen aber keine räumliche Ausdehnung, sondern sind ausgesprochen zweidimensional, d. h. sie bestehen lediglich in dünnen Schichten auf den Begrenzungsflächen der hexaëdrischen Spalttrisse. Die eingetretene Färbung ist sehr temperaturempfindlich, verblaßt an der Luft schon innerhalb weniger Tage, hält sich aber über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wochenlang. Beim Auflösen der verfärbten Kristalle in  $\text{H}_2\text{O}$  tritt alkalische Reaktion ein. Für den Mechanismus der Entstehung wird primär die Bildung von freien Cl- und Na-Ionen sowie freien Elektronen im Funkenraum angenommen, woraus Na-Atome entstehen, die schnell in die (100) Ebenen der Steinsalzkristalle so tief eindringen, daß keine Rückreaktion durch die Wärmeentwicklung der Funken mehr stattfinden kann; die Stabilität gegen den Luftsauerstoff schließlich deutet auf die Weiterbildung zu Amikronen mit den Bestandteilen des Salzgitters hin. Die Untersuchung der Diffusion von außen herangebrachten Na in Steinsalz in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit ergab (71) einen starken Einfluß der individuellen Beschaffenheit und Wärmevergangenheit der Kristalle; die gewöhnlichen Diffusionsgesetze galten nur bei unvorbehandelten Kristallen natürlicher Herkunft und für verhältnismäßig kurze Diffusionszeiten von 20 bis 30 min. Im übrigen wird die Diffusion durch Einwirkung von Verunreinigungen verlangsamt. Die Diffusion anderer Metalle ist nur eine mittelbare, insofern sie an die Stelle von Na treten, wie sich aus der auftretenden Färbung ergibt. Farbton und Intensität der Färbung bei Na sind ebenfalls weitgehend von der Vorgeschichte der Kristalle abhängig, nicht aber die einwandernde Na-Menge. Durch unmittelbares Eindiffundierenlassen von Na-Dampf (72) erhält man nur eine Gelbfärbung des Steinsalzes, dessen Absorptionskurve sich durch blaues Licht der Absorptionsbande ändert, ein Vorgang, der nach Pohl als lichtelektrischer Effekt aufzufassen ist. Diese „Erregung“ geht bei schwacher Blauinstrahlung durch Einwirkung roten Lichts noch zurück, bei starker Einstrahlung dagegen nicht mehr; die Gesamtheit der Befunde läßt sich am besten so deuten, daß durch die Blaubestrahlung die Anzahl der Na-Atome zugunsten irgendwelcher größerer Komplexe im Kristall, vielleicht also der oben erwähnten Amikronen, abnimmt.

Die Eigenschaften dünner Schichten sind bei Na in photoelektrischer Beziehung zwar nicht sehr bemerkenswert, haben aber als Vergleich für das Verhalten anderer Alkalimetalle gewissen Wert. So beträgt die Intensität der Luminiscenz von Na-Photozellen (73) 3,5 bis  $10,6 \cdot 10^{-7}$  Lm/Quadratzoll mit einem Maximum bei etwa 5100 Å. Bezüglich der Erhöhung der Empfindlichkeit durch Bedeckung der Schicht mit Nichtleitern verhält sich Na ähnlich wie K (K 35). Man hat auch (74) den an K und Cs gefundenen sog. Marx-Effekt, die Erniedrigung des photoelektrischen Grenzpotentials bei additiver Zustrahlung langwelligeren Lichts, in Na-Zellen gefunden und die abweichenden Ergebnisse anderer Forscher an K-Zellen auf eine besondere Lichtempfindlichkeit der K-bedeckten Anode zurückführen wollen; jedenfalls zeigen selbst mit S und  $\text{O}_2$  behandelte Na-Kathoden, die so auf höhere Empfindlichkeit als K gebracht worden sind, ein negatives Ergebnis.

Das optisch-elektrische Verhalten dünner Schichten von Na kann aber nur dann sauber untersucht werden, wenn der Einfluß größerer Teile, also des massiven Metalls, ausgeschaltet ist (75).

An unterhalb der Sichtbarkeitsgrenze liegenden Häutchen läßt sich der Einfluß von Temperaturänderungen auf die Doppelschichten und auf die Absorptionskanten untersuchen (76).

Die Häute waren dabei auf Platinmohr und blankem Pt niedergeschlagen und wurden sowohl bei Raumtemperatur als auch in flüssiger Luft auf die oben erwähnten Eigenschaften hin gemessen; bei Schichten von höchstens monoatomarer Dicke

verringert Abkühlung die Wirkung der Doppelschicht, und zwar wird die Austrittsarbeit durch Abkühlung um so mehr erhöht gegenüber dem Wert bei Raumtemperatur, je stärker die Austrittsarbeit bei Raumtemperatur durch die Doppelschicht herabgesetzt war. Bei selektiv empfindlichen Schichten mit kleinerer Doppelschicht als bei den monoatomaren ist dagegen der Einfluß der Abkühlung auf die Austrittsarbeit geringer; das selektive Maximum verschiebt sich bei Temperaturerniedrigung von etwa  $10 \text{ m}\mu$  nach kürzeren Wellen hin.

Rein optische Messungen an etwas dickeren farbigen Schichten ergaben wie bei Li (Li 42) nicht streuende, in der Durchlässigkeit dunkelblaue, etwas nach Grün spielende Färbungen, die aber keinen Absorptionsstreifen im kurzwelligeren Ultrarot zeigten. Interessant sind noch Untersuchungen (77) über die Chemilumineszenz frisch geschnittener Na-Flächen; diese beruht nicht, wie man bisher annahm, auf Kontaktoxydation durch Luft, sondern ist auf Wasserdampf zurückzuführen, denn sie tritt sowohl in feuchtem  $\text{O}_2$  als auch in feuchtem  $\text{CO}_2$  auf, nicht aber in den trockenen Gasen.

## 6. Eigenschaften des massiven Metalls.

Von elektrischen Eigenschaften wurde wie bei den anderen Alkalimetallen (Cs 37) das Verhältnis von elektrischem Widerstand bei hohem Druck zu dem bei Atmosphärendruck gemessen und für diesen Wert bei 28 000 kg ein Minimum von 0,442 gefunden. Der Hall-Effekt, die Verschiebung der Stromlinien im Magnetfeld, wurde an flüssigen K-Na-Legierungen gemessen und für das äquimolare Verhältnis zu  $R = (-4,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$  bestimmt (78). An sich war das Auftreten des Hall-Effekts in flüssigen Metallen noch sehr umstritten, außerdem zeigt die Übereinstimmung dieses Wertes mit theoretischen Vorstellungen, daß K und Na wahrscheinlich insofern ideale Modelle „normaler“ Metalle sind, als sie aus einem Elektronengas bestehen, das die Ionen umhüllt.

An thermisch-chemischen Eigenschaften wurde die Lösungswärme von festem Na in  $\text{H}_2\text{O}$  anlässlich weiterer Messungen (79) zu  $44,38 \pm 0,21$  kcal neu bestimmt und die Bildungswärme von 1 Mol NaH aus festem Na und gasförmigem  $\text{H}_2$  zu  $Q = 12,8$  kcal berechnet. Die Dampfdichten des Natriums wurden in vier verschiedenen Temperaturgebieten bestimmt. Ihre Umrechnung auf Sättigungsdrucke und die Ermittlung der chemischen Konstanten setzt die genaue Kenntnis des Assoziationszustandes voraus, worüber zum Teil frühere Dispersionsmessungen Aufschluß geben.

Für das Temperaturgebiet von 650 bis 850° wurde die Beziehung  $\log p_{\text{mm}} = \frac{-5400,0}{T} + 7,5510$  in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen bis herunter zu  $10^{-4}$  mm bestätigt (80) und daraus die scheinbaren Mol-Gewichte bei 570,5 und 705,8° bestimmt, wobei der an sich genauere Wert der niedrigeren Temperatur gut mit dem aus den spektroskopischen Daten berechneten Wert übereinstimmt. Dieselbe Beziehung gilt auch (81) für die zur Kontrolle nach der Knudsen-Methode gemessenen kleinen Drucke zwischen 263° ( $p = 0,00303$  mm Hg) und 396,5° ( $p = 0,3025$  mm Hg). Von anderer Seite zwischen 342° und 498° nach der Strömungsmethode in  $\text{N}_2$ -freiem Ar an nur ganz wenig K-haltigem Na ausgeführte Messungen (82) ergaben die Beziehung  $\log p = \frac{6540}{T} + 7,82$ , wobei unter Annahme von 7,30 für die Atomwärme des flüssigen Na, einer Dissoziationswärme der  $\text{Na}_2$ -Moleküle von 18 kcal und einer Ableitung des Assoziationszustandes aus den optischen Daten der Siedepunkt richtig liegt. Nimmt man für die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt  $26,0 \pm \frac{1}{2}\%$  kcal an, so ergibt sich für die chemische Konstante als wahrscheinlichster Wert  $0,78 \pm 0,10$  gegen den theoretischen Wert nach Schottky von 0,758 und den „klassischen“ Wert von 0,455. In nahezu demselben Temperaturgebiet, nämlich zwischen 376° und 498°, er-

gaben unter erhöhter Genauigkeit ebenfalls nach der Strömungsmethode ausgeführte Messungen dann (83) für den einatomigen Dampf die Beziehung  $\log p = \frac{-26249}{4,573 T} - 1,178 \cdot \log T + 11,413$ , eine Beziehung, die zu einem Siedepunkt von 689 mm Hg führt. Die damit nicht übereinstimmenden obigen Ergebnisse werden auf die Anwesenheit von  $\text{Na}_2$ -Molekülen zurückgeführt. Für die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt folgt dann  $26,2 \pm 0,13$  kcal, für die chemische Konstante  $i = 0,852$  mit einem wahrscheinlichen Fehler von  $\pm 0,1$ .

Anlässlich der letzteren Messungen wurde ein Schmelzpunkt des Na unter Ar von  $97,8 \pm 1^\circ \text{C}$  beobachtet, wobei der K-Gehalt optisch zu 2,1% bestimmt wurde.

## 7. Technische Untersuchungen und Anwendungen.

Für die Stickstoffbindung durch Ca, die „Aktivität“ von Handelscalcium, scheint ein Na-Gehalt der Oberfläche von maßgebendem Einfluß zu sein. Die Wirkung beruht anscheinend in der Umwandlung des gebildeten Nitrids in eine poröse Form, wodurch die Reaktion weiter verlaufen kann. Dabei war noch die Frage zu entscheiden, ob metallisches Na selbst oder schwer zu vermeidende Spuren von NaOH die Aktivierung bewirken (84). Obgleich auch das letztere dieselbe Wirkung zeigte, konnte erst der positive Ausfall eines Versuches mit auf im Vakuum sublimiertes Ca aufdestilliertem Na den Beweis erbringen; mikroskopisch zeigt sich beim Erhitzen einer Nitridschicht mit Na deutlich eine Aufsaugung des aufgetragenen Na-Tröpfchens mit Rißbildung in der Nitridschicht. — In der chemischen Synthese kann metallisches Na vielleicht noch einmal an Stelle von Mg bei der Grignardschen Reaktion (85) eine Rolle spielen; die Kondensation zu ternären Carbinolen und Säuren z. B. gelingt, wenn man das auf dem Na sich bildende Häutchen, das die weitere Reaktion stört, entfernt, z. B. durch eine Spur  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ , etwas  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  oder  $p\text{-Chlor-toluol}$ .

Na-Band von 0,2 mm erwies sich als viel reaktionsfähiger als Na-Draht. Zur Reaktionsbeschleunigung ist zwar eine Temperaturerhöhung bis zum Schmelzpunkt des Na möglich, aber es ist vorzuziehen, die Reaktionen erst bei tieferer Temperatur einzuleiten, da sie exotherm verlaufen und daher sogar Explosionsgefahr besteht. Als neues Zwischenprodukt tritt wahrscheinlich „Metallhalogenyl“ in der Reaktion auf (86).

Neuere Untersuchungen (87) über die Verwendung von metallischem Na zur Herstellung von Hydrosulfit nach einem an sich alten Verfahren (88) durch Auflösen von Na-Draht verschiedenen Durchmessers in verschiedenen mit  $\text{SO}_2$  gesättigten Flüssigkeiten ergaben in Alkohol verhältnismäßig gute Ausbeuten, die jedenfalls besser als die in Äther oder Petroleum waren, und eine bessere Ausbeute bei einem Drahtdurchmesser von 0,4 mm als bei 2 mm, was auf die zersetzende Wirkung des  $\text{SO}_2$  auf das schon gebildete Hydrosulfit zurückgeführt wird; vollständiger verläuft die Reaktion allerdings mit Na-Amalgam, und zwar bei  $0^\circ$  bis zu 99,68% Ausbeute. Eingehend ist ferner die Reaktion von Aceton mit Bleinatrium in saurer Lösung untersucht worden, ebenso von Pinakon und Isopropylalkohol bei  $45^\circ$  (89).

In der Beleuchtungstechnik haben Natriumdampfentladungslampen neuerdings große Bedeutung gewonnen (90). Sie werden für die Beleuchtung von Automobilstraßen mehr und mehr verwendet und eignen sich dort wegen ihrer großen Wirtschaftlichkeit und ihrer Blendungsfreiheit. Für spektroskopische und polarimetrische Zwecke ist eine Na-Kleinlampe entwickelt worden (91), die als bequemer Ersatz des Na-Bunsenbrenners dient und eine 25mal so große Leuchtdichte hat als dieser. Die Lampen sind für die üblichen Netz-

spannungen eingerichtet. Mehr chemisch wieder ist die Verwendung von Na in Elektronenröhren (92), wo es in Dampfform zur Reduktion von BaO zu metallischem Ba eingeführt wird, weil es schon bei niedrigerer Temperatur reduziert als das bisher dafür meist angewandte Mg. Die verhältnismäßig gute elektrische Leitfähigkeit wird neuerdings dazu benutzt, Leitungen für Starkstrom aus Na zu bauen (93), das in ein Eisenrohr gefüllt ist; eine solche Leitung hat ein geringeres Gewicht als eine Kupferleitung, wobei die Kosten unter gewissen Voraussetzungen gleich sein sollen.

Infolge seiner großen Affinität zu Sauerstoff ist Na auch vielfach als Desoxydationszusatz zu Stahl vorgeschlagen worden. Es scheint aber dort wegen seiner zu heftigen Reaktionsfähigkeit nicht geeignet zu sein (94), wenigstens nicht in reinem Zustande. In Legierung mit Pb dagegen, z. B. in einem Behälter aus Pb zugegeben, vermindert es die Zahl und Größe der Schlackeneinschlüsse und erhöht die Dehnung und Kerbzähigkeit des fertigen Werkstoffes, leistet also alles, was man von einem guten Desoxydationsmittel verlangt. Empfohlen wird eine Zugabe von 100 g Na pro Tonne Stahl (95).

Das Umgehen mit metallischem Na in der Laboratoriumstechnik, z. B. für Gasreinigung, für Trocknungszwecke oder zur Darstellung von  $\text{H}_2$  aus  $\text{H}_2\text{O}$ , bereitet noch immer gewisse Schwierigkeiten. Zu ihrer Behebung wird die Herstellung von Formkörpern mit Soda oder Kochsalz vorgeschlagen (96), die man durch Anwendung von Druck bei Raumtemperatur in Tabletten oder Briketts aus kompaktem, aber doch porösem Material überführen kann, z. B. kann eine Mischung aus 85 Teilen NaCl und 15 Teilen Na noch bei  $450^\circ$  ohne Abtropfen des Na verwendet werden. Zum Abschneiden kleiner Na-Stücke soll ein mit einer Rasierklinge ausgestatteter Apparat gut geeignet sein, der Stücke von 0,2 g mit einem Fehler von  $\pm 0,003$  g genau abzuschneiden erlaubt (97). Schließlich wird empfohlen, Na unter Paraffin im Reagensglas zu schmelzen, in Glasröhren zu heben und diese nach dem Abkühlen in Stücke zu schneiden, wodurch es sich bequem handhaben läßt (98). Endlich seien noch die Na-Ca-Legierungen erwähnt, die beim Zusammenschmelzen der im Vakuum destillierten Elemente erhalten werden und deren Zusammensetzung zwischen 7% Na in Ca und 14% Ca in Na schwanken kann (99).

## Literaturstellen.

1. St. Mrowec, Poln. Pat. 10 745. — 2. S. Trumpler, Poln. Pat. 11 899. — 3. P. Villard, Compt. rend. Acad. Sciences 193, 681 [1931]. — 4. I. Schumacher, Franz. Pat. 665 275. — 5. R. E. Dunbar, Chemist-Analyst 19, Nr. 5 [6. 9. 1930]. — 6. C. R. Johnson, Journ. physical Chem. 36, 1942 [1932]. — 7. H. Schüler, Naturwiss. 16, 512 [1928]. Ztschr. Physik 68, 174 [1931]. — 8. S. Frisch u. A. Ferchmin, Naturwiss. 18, 886 [1930]. — 9. K. T. Bainbridge, Physical Rev. (2) 37, 1706 [1931]. — 10. N. P. Heydenburg u. L. Larrick, A. Ellet, ebenda (2) 40, 1041 [1932]. — 11. V. Fock, Ztschr. Physik 62, 795 [1930]. — 12. S. Frisch, ebenda 70, 498 [1931]. — 13. I. E. Mack u. R. A. Sawyer, Physical Rev. (2) 35, 299 [1930]. — 14. S. Frisch, Verh. Opt. Inst. Leningrad 5, 1 [1929]. — 15. K. Majumdar, Indian Journ. Physics 2, 345 [1928]. — 16. J. Söderquist, Ztschr. Physik 76, 316 [1932]. — 17. S. Sambursky, ebenda 76, 132 [1932]. — 18. W. K. Prokofijew, ebenda 58, 255 [1929]. — 19. B. Trumpler, ebenda 61, 54 [1930]; 66, 720 [1930]; 71, 720 [1931]. — 20. W. Zehden, Naturwiss. 19, 826 [1931]. — 21. R. Ladenburg u. E. Thiele, Ztschr. Physik 72, 697 [1931]. — 22. E. F. M. v. d. Held u. L. S. Ornstein, ebenda 77, 454 [1932]. — 23. S. A. Korff, Physical Rev. (2) 38, 477 [1931]. — 24. S. A. Korff, Astrophysical Journ. 76, 124 [1932]. — 25. L. v. Hámos, Physikal. Ztschr. 74, 379 [1932]. — 26. A. Terenin u. N. Prileshajewa, Ztschr. physik.



- kal. Chem. (B) 13, 72 [1931]. — 27. F. W. Loomis, Physical Rev. (2) 31, 323 [1928]. — 28. W. H. Rodebush, Nature 125, 130. [1930]. — 29. R. E. Nussbaum u. F. W. Loomis, Physical Rev. (2) 39, 179 [1932]. — 30. W. H. Rodebush, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 2123 [1932]. — 31. F. W. Loomis u. R. E. Nussbaum, Physical Rev. (2) 40, 380 [1932]. — 32. A. Jablonsky, P. Pringsheim u. R. Rompe, Ztschr. Physik 77, 26 [1932]. — 33. A. Jablonsky u. P. Pringsheim, ebenda 70, 593 [1931]; 73, 281 [1931]. — 33a. K. Wurm, ebenda 79, 736 [1932]. — 34. G. Haft, Physikal. Ztschr. 34, 287 [1933]; Ztschr. Physik 82, 73 [1933]. — 35. W. G. Michels, Physical Rev. (2) 38, 712 [1931]. — 36. W. d. Groot, Physica 12, 289 [1932]. — 37. H. Funk, Ann. Physik (5) 4, 149 [1930]. — 38. B. Kirschstein, Ztschr. Physik 60, 184 [1930]. — 39. H. Bartels, ebenda 73, 203 [1931]. — 40. C. J. Cristensen u. G. K. Rollefson, Physical Rev. (2) 34, 1157 [1929]. — 41. H. Krefft, Physikal. Ztschr. 32, 948 [1931]; Ztschr. Physik 77, 752 [1932]. — 42. H. Krefft, M. Pirani u. R. Rompe, Wiss. Abh. aus dem Osrarn-Konzern 2, 24 [1931]. — 43. W. d. Groot, Physica 13, 1 [1933]. — 44. M. Pirani, Ztschr. techn. Physik 11, 482 [1930]; Ztschr. angew. Chem. 44, 395 [1931]. — 44a. I. M. Druyvesteyn, Physikal. Ztschr. 33, 822 [1932]. — 45. S. Datta u. B. H. Chakravarty, Indian Journ. Physics 7, 273 [1932]. — 46. D. F. Froman, Physical Rev. (2) 36, 1339 [1930]. — 47. I. H. Bartlett jr., ebenda (2) 37, 327 [1931]. — 48. C. Benediks, Ztschr. physikal. Chem., Bodenstein-Festband, 379 [1931]. — 49. H. Margenau, Physical Rev. (2) 37, 1425 [1931]. — 50. N. Rosen, ebenda (2) 38, 255 [1931]. — 51. Henriot, O. Goche, F. Dony-Hénault, Journ. Physique Radium (7) 2, 1 [1931]. — 52. E. Hutchinson, Physical Rev. (2) 36, 410 [1930]. — 53. M. Weingeroff, Ztschr. Physik 67, 679 [1931]. — 54. R. M. Bowie, Journ. physical Chem. 35, 2964 [1931]. — 55. E. Moles, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 864 [1929]. — 56. L. L. Loeb, Physical Rev. (2) 36, 152, 760 [1930]; 41, 261 [1932]. — 57. L. M. Dennis u. N. A. Skow, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2369 [1930]. — 58. M. Lemarchands u. H. C. Romau, Compt. rend. Acad. Sciences 192, 1381 [1931]. — M. Lemarchands u. Lemarchands, ebenda 193, 49 [1931]. — 59. W. M. Burgess u. E. H. Smoker, Journ. Amer. chem. Soc. 35, 73 [1930]. — 60. W. C. Johnson u. A. W. Meyer, Chem. Reviews 8, 273 [1931]. — 61. H. Wattenberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1667 [1930]. — 62. F. Haber u. H. Sachsse, Ztschr. physikal. Chem., Bodenstein-Festband, 8, 31 [1931]. — 63. A. Ootuka, Ztschr. physikal. Chem. (B) 7, 407 [1930]. — G. Schay, ebenda 11, 291 [1931]. — H. v. Hartell, ebenda 11, 316 [1931]. — 64. E. Rinck, Compt. rend. Acad. Sciences 189, 1272 [1929]; 193, 1053 [1930]; Ann. Chim. 18, 395 [1932]. — 65. N. Tomaschewsky, Kolloid-Ztschr. 54, 79 [1931]. — 66. A. I. Rabinowitsch, V. A. Kargin u. E. B. Fodiman, ebenda 54, 288 [1931]. — 67. I. G. Farben, D. R. P. 536 075. — 68. H. Liermann u. E. Rexer, Naturwiss. 20, 561 [1932]. — 69. H. Steinmetz, Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. 65, 119 [1932]. — 70. I. Kurtshaloff, C. Sinelnikoff, O. Trapeznikava, A. Walther, Phys. Z. Sowj. Un. 1, 337 [1932]. — 71. E. Rexer, Ztschr. Physik 70, 159 [1931]. — 72. E. Rexer, Physikal. Ztschr. 32, 215 [1931]; 33, 202 [1932]. — 73. R. M. Bowie, Journ. opt. Soc. America 21, 507 [1931]. — 74. A. R. Olpin, Physical Rev. (2) 35, 112 [1930]. — 75. R. Fleischmann, Nachr. Ges. Wiss., Göttingen 1931, 252. — 76. R. Suhrmann u. H. Theissing, Ztschr. Physik 73, 709 [1932]. — 77. I. W. Woodrow u. R. M. Bowie, Physical Rev. (2) 35, 1423 [1930]. — 78. I. Kikoin u. I. Fakidow, Ztschr. Physik 71, 393 [1931]. — 79. H. Hagen u. A. Sieverts, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 185, 254 [1930]. — 80. W. H. Rodebush u. E. G. Walters, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2654 [1930]. — 81. W. H. Rodebush u. W. F. Henry, ebenda 52, 3159 [1930]. — 82. R. Ladenburg u. E. Thiele, Ztschr. physikal. Chem. (B) 7, 161 [1930]. — 83. E. Thiele, Ann. Physik 14, 937 [1932]. — 84. A. v. Antropoff, Ztschr. Elektrochem. 38, 588 [1932]. — 85. A. A. Morton u. I. R. Stevens, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1428 [1931]. — 86. A. A. Morton u. E. H. Huntress, ebenda 54, 1919 [1932]. — 87. R. F. Inferew u. P. W. Malygin, Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chinnitscheskoi Promyshlennosti] 7, 553 [1930]. — 88. Bad. An. u. S.-Fabr., D. R. P. 148 125. — 89. F. Fichter u. I. Stein, Helv. chim. Acta 14, 1205 [1931]. — 90. M. Pirani, Elektrotechn. Ztschr. 53, 1001 [1932]. — H. Ewest, Elektrizitäts-wirtschaft. 1932, Mitt. 18/19. — 91. M. Reger, Ztschr. Instrumenten-kunde 5, 472 [1931]. — 92. Ver. Glühl.- u. El.-W. A.-G., Franz. Pat. 709 538. — 93. R. H. Boundy, Trans. electr. Soc. 62, 10 [1932]. — 94. W. Zieler, Arch. Eisenhüttenw. 5, 299 [1931]. — 95. A. Glazunow, Chim. et Ind. 23, Sondernummer 3 bis [1931], u. Rev. Univ. Min. Mét. 4, 193 [1930]. — 96. Degussa, D. R. P. 484 081. — 97. E. B. Hirschberg u. E. H. Huntress, Ind. Engin. Chem. Anal. Ed. 4, 100 [1932]. — 98. B. Parker, Journ. Chem. Education 7, 2165 [1930]. — 99. E. Rinck, Compt. rend. Acad. Sciences 192, 1378 [1931]. — 100. M. Kahanowicz, Ztschr. Physik 76, 283 [1932]. Fortsetzung (Kalium, Rubidium, Caesium) folgt. [A. 42.]

## Fortschritte in der Chemie der Kunstseide 1930–1933.<sup>1)</sup>

Von Dr. D. KRÜGER.

(Eingeg. 26. Mai 1933.)

Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

### Einleitung.

Der chemische Teil der Kunstseidenfabrikation umfaßt die Umwandlung eines geeigneten Cellulosematerials in ein lösliches Derivat, die Herstellung spinnfähiger Lösungen aus diesem Derivat und die Regeneration der Cellulose oder die Abscheidung des Derivats aus diesen Lösungen in Form eines kontinuierlichen Fadens durch chemische Umsetzung oder durch Verdampfen des Lösungsmittels. Seit der Jahrzehnte zurückliegenden Entdeckung der auch heute allein technisch ausgeübten Verfahren — Viscoseseide, Acetatseide, Kupferseide und in sehr beschränktem Umfange Nitro-seide — haben sich zahlreiche Arbeiten mit der Feststellung der zugrunde liegenden chemischen Reaktionen und der Aufklärung der für die Eigenschaften des fertigen Fadens maßgebenden chemischen Einflüsse beschäftigt. Durch die in neuerer Zeit erzielten Fortschritte der Erkenntnis auf physikalischem und kolloidchemischem Gebiet, besonders im Hinblick auf die Struktur der sogen. hochpolymeren Stoffe, ist auch die Chemie der Kunstseide wesentlich gefördert worden. Es wurde nicht nur die Methodik auf eine breitere Basis gestellt, sondern auch für die Deutung der Ergebnisse wurden neue Gesichtspunkte gewonnen. Besonderes Interesse aber wandte sich

den Zusammenhängen zu, die zwischen dem Charakter des Ausgangsmaterials einerseits und den technisch so wichtigen kolloidchemischen Eigenschaften der Spinnlösungen und den physikalischen Eigenschaften des fertigen Fadens andererseits bestehen. Fortschritte in der Chemie der Kunstseide wurden so mit Fortschritten in der Kolloidchemie und Physik der Kunstseide eng verknüpft.

### A. Allgemeiner Teil.

**Ausgangsmaterial.** Es ist in der Kunstseidenindustrie wohl bekannt, daß die Eigenschaften des Cellulosematerials sich in allen Phasen der Fabrikation und in den Eigenschaften des fertigen Fadens geltend machen, und daß die chemische Analyse eines Cellulosematerials allein noch kein sicheres Urteil über sein Verhalten erlaubt. Die Deutung dieser Zusammenhänge, die in die wichtigsten Probleme der modernen Cellulosechemie eingreift, ist noch immer umstritten. Die von der Mehrzahl der Forscher angenommene Erklärung geht von der Kettenstruktur des Cellulosemoleküls aus: pflanzliche Herkunft, Aufschluß- und Reinigungsverfahren bedingen die Größe der Micellen im Ausgangsmaterial, die während der Umwandlung in das lösliche Derivat, beim Lösungsvorgang und beim Spinnprozeß mehr oder minder erhalten bleibt, jedenfalls so weit, daß unter den üblichen

<sup>1)</sup> Vgl. Smolla, Ztschr. angew. Chem. 43, 462 [1930].