

den hier geschilderten decken. B. P. Haigh erinnert an den während des Krieges mit Erfolg verwendeten Korrosionsschutz für Stahldrähte durch Zinküberzüge und erörtert mit R. Seligman die Frage nach der Haftfestigkeit solcher Zinkschichten. U. R. Evans hält eine abwechselnde Behandlung mit Salznebel und Trocknung der Probestücke für günstiger, weil sie mehr den Bedingungen der Praxis entspricht. D. Hanson ist an der Höhe der Ermüdungsgrenze ohne korrodierende Einflüsse und, wie auch C. H. M. Jenkins, an der Gleichmäßigkeit der aufgebrachten Schutzschichten interessiert. Wegen der Verwendung von Flugzeugen in den Tropen dürfte nach A. G. C. Gwyer eine Erhöhung der Versuchstemperatur von Bedeutung sein, auch das beim Reinaluminium vor dem Überziehen mit Schutzschichten bewährte Abbeizen mit Natronlauge und Salpetersäure könnte hier von Vorteil sein. In seinem Schlußwort weist H. Sutton darauf hin, daß er und I. J. Gerard sich vor einer Überschätzung der Ergebnisse ihrer Arbeit hätten hüten wollen; sie hätten demgemäß stets die ungünstigsten Fälle in Rechnung gesetzt. Die Haftfestigkeit der Zinkschichten sei eine außerordentlich gute, während Cadmium Neigung zum Abblättern besitze.

J. C. Hudson, London: „Die Wirkung eines fünfjährigen atmosphärischen Einflusses auf die Bruchfestigkeit und auf den elektrischen Widerstand von Nichteisenmetalldrähten.“

Über die Wirkung einer zweijährigen Lagerung von Metalldrähten unter dem Einfluß der Atmosphäre wurde vom Verfasser bereits früher<sup>4)</sup> unter Angabe von Einzelheiten der Untersuchungsverfahren berichtet. Auch in der jetzt vorliegenden Mitteilung über eine fünfjährige Einwirkung der Atmosphäre auf Drähte aus den verschiedensten Metallen und Legierungen wird zur Beurteilung einer eingetretenen Korrosion sowohl die Abnahme der Bruchfestigkeit wie die Zunahme des elektrischen Widerstandes als Maßstab gewählt. Die Ergebnisse dieser beiden Prüfverfahren sind untereinander und mit denen früherer Untersuchungen in Übereinstimmung. Im allgemeinen ist der Betrag der eingetretenen Korrosion gering, er beträgt bei Kupfer beispielsweise 0,0002 in. pro Jahr; bei Nickel, Nickel-Kupfer-Legierungen mit hohen Nickelgehalten, Zink und Messing ist die Korrosion stärker. Am stärksten ist der Angriff auf galvanisch verzinkten Eisendraht bei Schadhaftwerden der Zinkschicht. Bei Vergleich der gegenwärtigen Untersuchungsergebnisse mit denen früherer Versuche über kürzere Zeiten kommt Hudson zu dem Schluß, daß in manchen Fällen (z. B. bei Kupfer und hoch kupferhaltigen Legierungen) der Grad der Korrosion mit der Einwirkungsdauer abnimmt. —

*Diskussion:* W. H. J. Vernon und U. R. Evans weisen darauf hin, daß sie mit den hier geschilderten Ergebnissen völlig übereinstimmen. Die häufig angetroffene Auffassung, die Deutung gleicher korrosionscheniischer Arbeiten sei von Beobachter zu Beobachter verschieden, scheint ihnen daher nicht berechtigt zu sein. Abschließend erwähnt J. C. Hudson, daß im allgemeinen die Korrosion von Zink 15mal geringer sei als die von Eisen, abgesehen von wenigen Fällen, so z. B. in Eisenbahntunnels, in denen Zink stärker angegriffen wird.

W. E. Prytherch, Teddington, National Physical Laboratory: „Magnesiumlegierungen. Teil II. Die mechanischen Eigenschaften einiger gewalzter Magnesiumlegierungen.“

Magnesium und seine Legierungen sind äußerst empfindlich gegen Walzbearbeitung, insonderheit gegen die Walztemperatur. Walzen bei zu niedrigen Temperaturen verursacht Gitterstörung und damit eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. Röntgenuntersuchungen zeigten, daß in Magnesiumlegierungen eine bevorzugte Kristallitenorientierung in der Weise eintritt, daß die Basisebene des hexagonalen Gitters parallel zur Walzrichtung zu liegen kommt. Diese Vorzugsorientierung bleibt selbst bei halbständigem Anlassen auf 500° bestehen, dagegen tritt durch diese Behandlung rasches Anwachsen der Korngröße ein. Die Gitterstörung kaltgewalzten Magnesiums läßt sich indessen durch kurzes Anlassen auf 100° beseitigen.

Manche Magnesiumlegierungen zeigen nach dem Walzen in bestimmten Temperaturbereichen Bearbeitungshärtung, die mit einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften verbunden ist. Von den untersuchten binären Legierungen

(Zn-Mg, Cd-Mg und Al-Mg) weisen die des Systems Cadmium-Magnesium die für die Walzbarkeit günstigsten Bedingungen auf, sie sind weich und duktil und widerstehen einer schwachen Kaltbearbeitung unter Festigkeitszunahme. Zusatz von Aluminium zu diesen Legierungen läßt die Festigkeit weiter ansteigen. Bei quaternären Proben mit Cadmium, Zink und Aluminium liegen die Verhältnisse weniger übersichtlich. —

W. E. Alkins u. A. P. C. Hallowes, Oakmoor u. Manchester, University: „Die Reduktionswirkung von Wasserstoff auf Zinnoxyd, wie es in Kupfer hoher Leitfähigkeit enthalten ist.“

Proben von Elektrolytkupferdrähten mit 0,021% SnO<sub>2</sub> wurden im Wasserstoffstrom verschiedene Zeiten auf Temperaturen von 550 bis 850° erhitzt und der Gehalt an Zinnoxyd jeweils nach 15, 30, 60 und 120 min bestimmt. Die Reduktion des Zinnoxyds beginnt bei 550° und ist vollständig nach 30 min währendem Erhitzen auf 850° oder einstündiger Behandlung bei 800°. —

L. J. G. van Eijk, Amsterdam, National Institute for Aeronautical Research: „Die Durchdringung von Stahl durch Weichlot und andere geschmolzene Metalle bei Temperaturen bis zu 400°.“

Untersuchungen über den Fehler einer Nickel-Chromstahl-Achse eines Flugzeugs zeigten, daß eine Erweichung des Materials durch interkristalline Risse, die von einem Lötvorgang herührten, eingetreten war. Zur weiteren Klärung des Vorganges wurden Prüfstücke einer größeren Zahl von Stählen unter gleichzeitiger mechanischer Beanspruchung auf ihr Verhalten gegenüber geschmolzenen Metallen und Legierungen bei Temperaturen bis zu 400° untersucht. Die Einwirkung auf die verschiedenen Probestücke war verschieden und ergab noch kein völlig einheitliches Bild. Bei einigen, offenbar besonders empfindlichen, Stählen zeigte sich eine charakteristische interkristalline Durchdringung der Prüfstücke durch das geschmolzene Metall. Eine Blei-Zinn-Legierung (1:1) führte oberhalb 250°, Lipowitz-Legierung (Zinn : Blei : Wismut : Cadmium = 4:8:15:3; Schmpkt. 60°) schon oberhalb 100° zum Bruch eines Chrom-Nickel-Stahles. Die thermische Vorbehandlung des zu prüfenden Stahlstückes scheint ohne einen ausgeprägten Einfluß auf die Durchdringung mit geschmolzenem Metall zu sein. —

D. M. Smith, London, British Non-Ferrous Metals Research Association: „Die spektrographische Analyse von Aluminium.“

Es wurde ein besonderes spektrographisches Verfahren zur quantitativen Schnellbestimmung von Kupfer, Eisen, Mangan, Silicium und Titan in Aluminium ausgearbeitet, das sich der gewöhnlichen photographischen Aufnahmetechnik des Funkenspektrums bedient. Der Funken ist beständiger und ergibt bessere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse als der Bogen, der indessen zur Auffindung von Spuren Blei und Gallium geeigneter und empfindlicher zu sein scheint. Für Überschlagsmessungen wird die Verwendung einer Legierung von Aluminium mit 1% Nickel als Hilfspektrum empfohlen, eine größere Genauigkeit ergibt jedoch der Vergleich mit einer Anzahl aufeinanderfolgender, in ihrer Zusammensetzung bekannter Standardlegierungen.

## Colloquium im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin.

9. April 1935.

Dr. Beutler: „Eine neue Bestimmung der Dissoziationsenergie des Wasserstoffs“.

Die ersten Werte für die Dissoziationswärme des Wasserstoffmoleküls wurden durch chemische Methoden gefunden. Aus den Messungen Bodenstein über die Kinetik der Bromwasserstoffbildung berechnete Herzfeld 1919 unter Zugrundelegung des Atomkettenmechanismus die Wärmetönung der Reaktion  $H + H = H_2$  zu 103000 cal; wenn man berücksichtigt, daß die Methode sehr indirekt war, muß das Resultat als überraschend gut bezeichnet werden. Mit Hilfe der Explosionsmethode, in der der Druck eines zur Entzündung gebrachten Chlor-Knallgas-Gemisches gemessen wurde, fand K. Wohl im Jahr 1926 einen Wert von 96000 cal. Als 3. chemische Methode soll noch die direkte Bestimmung der Vereinigungswärme von Wasserstoffatomen am katalytisch wirkenden Thermometer erwähnt werden, die einen Wert von 105000 cal

<sup>4)</sup> J. Inst. Metals 44, 409 [1930].

ergab (Bichowsky u. Copeland 1929). Genauere Resultate lassen sich von den spektroskopischen Methoden erwarten. Hier bieten sich 2 Möglichkeiten. Die erste ist die Ermittlung der Bandenkonvergenzstelle, die angibt, bei welchem Schwingungsquant das Molekül dissoziert<sup>5)</sup>. Zu diesem Zweck müssen möglichst viele Schwingungszustände des Grundzustandes bekannt sein, damit man aus den ständig kleiner werdenden Abständen auf den Abstand 0, welcher der Konvergenzstelle entspricht, mit möglichst großer Sicherheit extrapolieren kann. Die Lage der Schwingungszustände erhält man durch Beobachtung der Resonanzdubletts, die durch selektive Anregung eines Schwingungszustands des angeregten Moleküls erhalten werden. Die beobachteten Linien liegen im Vakuumultraviolet, die Anregung erfolgt durch eine Entladung in Argon, dem wenig Wasserstoff zugemischt wird. Witmer konnte auf diese Weise die Schwingungszustände bis zum 12. Schwingungsquant verfolgen. Dem Referenten gelang es auch, das 13. und 14. zu beobachten, das vermutlich das letzte vor der Konvergenzstelle ist, das überhaupt festgestellt werden kann. Dadurch erhielt er für die Dissoziationsenergie einen Wert von  $102680 \pm 130$  cal, also eine Genauigkeit von fast 1%.

Die zweite spektroskopische Methode beruht darauf, daß sich an einer Bandenkonvergenz oberhalb der Dissoziationsstelle ein Kontinuum anschließt. Dies entspricht bei Lichtabsorption einer Zerlegung des Moleküls in ein normales und ein angeregtes Atom, also hier dem photochemischen Zerfall nach der Gleichung  $H_2 + h\nu = H + H^*$ . Dieses Kontinuum ist im Jahr 1926 von Dieke und Hopfield bei Wellenlängen kleiner als 850 Å aufgefunden und daraus ein Wert für die Dissoziationsenergie  $D_0$  abgeleitet worden. Dieser Wert stimmte nicht mit dem aus der Bandenkonvergenz von dem Referenten abgeleiteten Betrag überein. Um die Diskrepanz zu klären, wurden Absorptionsaufnahmen des Kontinuums an Ortho- und Parawasserstoff gemacht. Es zeigte sich, daß im Parawasserstoff 2 Einsatzstellen der kontinuierlichen Absorption auftreten, die den Rotationszuständen 0 und 2 des  $H_2$  im Grundzustand zuzuordnen sind, daß dagegen im Orthowasserstoff eine zwischen diesen beiden gelegene Einsatzstelle des Kontinuums beobachtet werden kann, die durch die mit einem Quant rotierenden  $H_2$ -Moleküle verursacht wird. Durch Ausmessung der Einsatzstellen des Kontinuums erhält man für die Dissoziationsenergie des rotationslosen Grundzustandes  $D_0$  den Wert von  $102726 \pm 23$  cal, also eine Genauigkeit von 0,2%. Die Festlegung dieses Wertes ist noch dadurch begrenzt, daß die Messung in spektroskopischen Einheiten ( $\text{cm}^{-1}$ ) erfolgte und daß in die Umrechnung in cal das mechanische Wärmeäquivalent eingeht, dessen Betrag nur auf 0,75% genau feststeht. Eine Umrechnung mit Hilfe der Nullpunktenergien ergibt die Dissoziationswärmen von HD und  $D_2$  zu 103540 bzw. 104520 cal. Für das normale  $H_2$ -Gemisch, das aus  $\frac{1}{4}$  Para- und  $\frac{3}{4}$  Orthowasserstoff besteht, würde sich unter der Annahme, daß dieses bei  $T = 0$  eingefroren ist, eine Korrektur von — 250 cal ergeben.

Prof. Dr. Bodenstein: „Über die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Stickoxyd und Sauerstoff“.

Die Reaktion zwischen Stickoxyd und Sauerstoff, die zum Stickdioxyd führt, ist seit langem der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Sie ist eine von den wenigen Reaktionen, deren Geschwindigkeit entsprechend der Umsatzgleichung  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$  durch eine trimolekulare Gleichung beschrieben werden kann. Darauf hinaus zeigt sie die merkwürdige Eigenschaft, daß die Geschwindigkeit mit fallender Temperatur steigt. Bei  $0^\circ$  ist die Geschwindigkeit dreimal größer als bei  $100^\circ$ , und bei Abkühlung auf —  $100^\circ$  steigt sie auf das 12fache von der bei  $0^\circ$ . Bei tiefen Temperaturen schließen sich an die primäre Reaktion noch die beiden Additionsreaktionen  $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$  und  $\text{NO}_2 + \text{NO} = \text{N}_2\text{O}_3$  an, die aber so rasch verlaufen, daß sie die Geschwindigkeitsmessung der Primärreaktion nicht stören. Der trimolekulare Verlauf ist über ein Temperaturbereich von  $500^\circ$  gemessen — in der Reaktionskinetik ein einzigartiger Fall. Zur Deutung des negativen Temperaturkoeffizienten sind die verschiedensten Annahmen gemacht worden. Es liegt nahe, die Ursache beim NO zu suchen, denn die analoge Reaktion  $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$  hat ebenfalls einen, wenn auch schwächeren negativen Tem-

peraturkoeffizienten, und die Reaktion  $2\text{NO} + \text{Br}_2 = 2\text{NOBr}$  besitzt einen anomal kleinen positiven Temperaturkoeffizienten. Die nächstliegende Erklärung wäre, daß das NO im Gaszustand in 2 Modifikationen vorliegt, von denen nur die eine zu reagieren vermag. Wenn die beiden Modifikationen miteinander im Gleichgewicht stehen, so brauchte man nur anzunehmen, daß sich die Lage dieses Gleichgewichtes mit sinkender Temperatur zugunsten der reaktionsfähigen Form verschiebt, um die größere Geschwindigkeit bei tiefer Temperatur zu erklären. Die Annahme liegt nahe, daß das NO bei tiefer Temperatur in steigendem Maße ein Doppelmolekül ( $\text{NO}_2$ ) bildet, und daß erst dieses mit  $\text{O}_2$  reagiert. Die Existenz eines solchen Doppelmoleküls müßte sich durch Abweichung von der idealen Gasgleichung nachweisen lassen. Es ist aber erst in letzter Zeit auf Grund der sorgfältigen Messungen von Eucken und d'Or und von Johnston und Weimer gelungen, eine solche Assoziation beim NO nachzuweisen. Es handelt sich vermutlich um die Entstehung sogenannter van der Waalscher Moleküle, deren Bildungswärme sich abschätzen läßt und in der Größenordnung von 1000 cal liegt. Spektroskopische Untersuchungen von NO zeigen bei höheren Drucken Absorptionsbanden, die dem Doppelmolekül ( $\text{NO}_2$ ) zuzuordnen sind. Das gesamte Versuchsmaterial über die Bildungsgeschwindigkeit des  $\text{NO}_2$  läßt sich durch die — nunmehr bewiesene — Annahme des temperaturabhängigen Gleichgewichtes  $2\text{NO} \rightleftharpoons (\text{NO}_2)_2$  befriedigend deuten.

## VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

### Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

#### 40. Hauptversammlung vom 30. Mai bis 2. Juni 1935 in Berlin.

##### Aus der Tagesordnung:

Donnerstag, den 30. Mai: 20 Uhr Begrüßungsabend.

Freitag, den 31. Mai: 9.15 Uhr Vorträge im großen Hörsaal des Langenbeck-Virchow-Hauses.

Sonnabend, den 1. Juni: 9 Uhr Vorträge.

20 Uhr Gemeinsames Essen und geselliges Beisammensein.

##### Hauptverhandlungsthema:

Die Bedeutung der physikalisch-chemischen Forschung für die deutsche Volkswirtschaft.

##### Zusammenfassende Vorträge zum Hauptthema:

Einleitung. H. G. Grimm, Ludwigshafen a. Rh.: „Die Bedeutung der Chemie für die deutsche Volkswirtschaft.“

H. Bütfisch, Leuna bei Merseburg: „Chemische Großindustrie.“ — W. Köster, Stuttgart: „Metallindustrie.“ — Gg. Kränzlein, Höchst: „Textilindustrie.“ — J. Eggert, Leipzig: „Photoindustrie.“ — G. Grube, Stuttgart: „Elektrochemische Industrie.“ — Wo. Ostwald, Leipzig: „Kolloidchemische Forschung und chemische Industrie.“

##### Einzelvorträge:

E. Doeblemann und E. Lange, Erlangen (vorgetragen von E. Lange): „Mischwärmen von leichtem und schwerem Wasser.“ — O. Kratky, Wien (nach Versuchen mit G. Saito und V. Bierstein): „Die Vorgänge bei der Deformation gequollener Celluloseester.“ — M. Bodenstein, Berlin: „Über den Mechanismus der katalytischen Ammoniakverbrennung.“ — P. Günther und R. Meyer, Berlin (vorgetragen von P. Günther): „Die Bildungswärme der Stickstoff-Wasserstoff-Säure.“ — E. Storfer, Wien: „Graphit und Diamant als Adsorbens und Katalysator“ (Vorstudien zur heterogenen Katalyse II). — O. Werner, Stuttgart: „Emanievermögen von Metallen und charakteristische Eigenschaften.“ — F. Herzfeld-Wuesthoff, Berlin: „Die Sonderstellung der physikalischen Chemie im Patentrecht.“ — F. F. Nord, Berlin (nach Versuchen von F. E. M. Lange und F. F. Nord): „Kryolyse, Diffusion und Teilchengröße. Untersuchungen an Natriumoleat, Eialbumin und Polyacrylsäure.“ — S. Erk, Berlin: „Über eine Vorrichtung für mikroskopische Arbeiten bei tiefen Temperaturen.“ — U. Hoffmann, Berlin: „Die Quellung von Bentonit und seine technische

<sup>5)</sup> Vgl. Aufsatz Sponer, diese Ztschr. 43, 823 [1930].