

R. Becker, Göttingen: „Bemerkungen zur Definition des Schmelzpunktes und der Schmelztemperatur.“

Es wird darauf hingewiesen, daß die Definition des Schmelzpunktes und der Schmelztemperatur nur berechtigt ist, wenn gleichzeitig die feste und die flüssige Phase vorliegen. Es hat physikalisch keinen Sinn, im Innern eines festen Körpers von einem Schmelzpunkt und von einer Schmelztemperatur zu sprechen, ebensowenig wie dies bei einer reinen Flüssigkeit berechtigt ist, was schon aus der Tatsache der Unterkühlung hervorgeht.

**Kaiser Wilhelm-Institut
für physikalische Chemie und Elektrochemie.
Colloquium am 2. März 1937, Berlin-Dahlem.**

Leitung: Prof. Dr. P. A. Thießen.

Dr.-Ing. D. Beischer: „Gerichtete Koagulation von Aerosolen II. Das magnetische Verhalten von Nickel- und Eisen-aerosolen.“

Wird Nickeltetracarbonyl oder Eisenpentacarbonyl in einem Strom von 120° bzw. 150° heißem, sehr gut gereinigtem Stickstoff zersetzt, so bilden sich Nickel- bzw. Eisenaerosole. Diese Aerosole sind sehr grobteilig und sedimentieren rasch aus. Unter dem Mikroskop sieht man, daß die Einzelteilchen des Sediments aus langen, sehr feinen Fäden bestehen, die aus einer sehr großen Zahl von kurzen Einzelgliedern zusammengesetzt sind. Wird die Zersetzung über dem Curie-Punkt dieser beiden ferromagnetischen Metalle vorgenommen, so wird keine Kettenbildung beobachtet. Das Sediment besteht in diesem Fall aus runden Einzelteilchen.

Aus der Verbreiterung der Röntgeninterferenzen wird für das bei 120° hergestellte Nickel-aerosol die Gestalt und Größe der Primärteilchen, die sich bei der Kondensation des Nickeldampfes bilden, bestimmt. Es entstehen Prismen, deren Grundfläche, kubisch indiziert, die 111-Fläche ist und deren Länge, senkrecht zu dieser Fläche gemessen, etwa 150 Å beträgt. Diese Primärteilchen sind von der gleichen Größenordnung wie die in der Theorie des Ferromagnetismus angenommenen spontan magnetisierten Elementargebietchen. Da die strukturierte Aggregation auch bei Abschirmung des Erdfeldes durch einen Weicheisenpanzer beobachtet wird, ist anzunehmen, daß sich bei der Kondensation des Nickel- oder Eisendampfes spontan magnetische Teilchen von der Größenordnung der magnetischen Elementargebietchen bilden. Durch gegenseitige Anziehung dieser magnetischen Teilchen ist die gerichtete Aneinanderlagerung bedingt, wie sie bei Temperaturen unterhalb des Curie-Funktes auftritt. Für diese Erklärung ist eine starke Stütze, daß über dem Curie-Punkt keine strukturierte Aggregation beobachtet wird.

G. Proske: „Die Abhängigkeit der Depolarisationsspannung von Carbonylverbindungen von der Wasserstoffionenkonzentration.“

Die von A. Winkel und G. Proske mittels der polarographischen Methode⁵⁾ durchgeführte Untersuchung der Abhängigkeit der Depolarisationsspannung von Carbonylverbindungen von der Wasserstoffionenkonzentration führte zu der Auffindung einer bisher übersehenen Erscheinung. Im Gegensatz zu älteren japanischen Messungen⁶⁾ verläuft die Kurve, die die Abhängigkeit der Depolarisationsspannung von der pH widergibt, nicht kontinuierlich, sie zeigt vielmehr bei einem pH-Wert von etwa 4,2 einen Sprung; die polarographisch erhaltenen Stromspannungskurven zeigen in diesem pH-Gebiet (etwa 3,6—4,4) stets mehrere Stufen, von denen die erste mit steigender pH allmählich auf 0 sinkt, während im gleichen Maß die zweite ansteigt.

Dieses Verhalten zeigten alle untersuchten Verbindungen mit doppelt gebundenem Sauerstoff, Carbonyl- und Nitro-

verbindungen, dagegen nicht Verbindungen mit anderen an der Quecksilberelektrode reduzierbaren Gruppen, wie z. B. Pyridinabkömmlinge.

In saurer Lösung steigt die Depolarisationsspannung mit der pH annähernd linear an, springt dann bei einem pH-Wert von etwa 4,2 auf einen um 300—400 mV höheren Wert und bleibt in schwach saurer, in neutraler und in alkalischer Lösung annähernd konstant. Eine in stark alkalischer Lösung bisweilen auftretende stärkere Änderung der Depolarisationsspannung ist auf eine Reaktion der Untersuchungssubstanz zurückzuführen.

Von den Deutungsmöglichkeiten dieses Verhaltens erscheint die folgende am wahrscheinlichsten: Carbonyl- und Nitroverbindungen bilden in saurer und alkalischer Lösung zwei verschiedene Formen, die sich hinsichtlich ihrer elektrolytischen Reduzierbarkeit erheblich voneinander unterscheiden. Es liegt nahe, an die Bildung von oxoniumartigen Anlagerungsverbindungen zu denken, wie sie auch als Zwischenprodukte bei der Esterverseifung angenommen werden.

H. Witzmann: „Über die Eignung von Selensperrschichtzellen für genaue Mikrocolorimetrie.“

Es wird ein für mikroanalytische Messungen geeignetes lichtelektrisches Colorimeter beschrieben. Die Methode beruht auf dem Kompensationsverfahren unter Anwendung zweier Selensperrschichtzellen⁷⁾. Die Apparatur besteht aus zwei voneinander getrennten Teilen; als gemeinsames Meßinstrument dient ein Mikroamperemeter. Als Lichtquelle verwendet man hintereinandergeschaltete Osram-Kleinlampen, die aus einer konstanten Batterie gespeist werden. Durch geeignete optische Anordnung erfolgt eine möglichst intensive und einheitliche Beleuchtung der Zellen. In den Lichtweg ist eine 10 cm lange Küvette eingeschaltet, ihr Inhalt beträgt etwa 3,5 cm³. Im Gegensatz zu den üblichen Colorimetern mit 100 cm³ Küvetteninhalt und 3 cm Schichtdicke liegt daher die Empfindlichkeit der Apparatur etwa zwei Zehnerpotenzen höher. Alle Teile der Apparatur sind fest miteinander verbunden. Die Küvette ruht in federnden Klammern und wird durch einen Anschlag stets in die gleiche Lage gebracht. Wärmestrahlung der Lampen sowie etwaiges Verdampfen von Lösungsmittel wird durch Wasserkühlung ausgeschlossen. Um die Trägheit der Zellen herabzusetzen, werden diese während des Betriebes bei ausgeschaltetem Meßinstrument auf einen dem Widerstand des Instrumentes gleichen Widerstand umgeschaltet. Die Brauchbarkeit der Apparatur wird durch den gradlinigen Verlauf von Lichtschwächungskurven mittels rotierenden Sektors unter Beweis gestellt. An Hand von Eichkurven wird gezeigt, daß die Apparatur für mikroanalytische Messungen mit einem Fehler von höchstens $\pm 1\%$ erfolgreich zu verwenden ist. Bei Lösungen von Sudanrot-G in Aceton ließen sich noch Mengen von $0,2 \gamma = 2 \cdot 10^{-7} \text{ g}$ in 3,5 cm³ Lösungsmittel gut quantitativ bestimmen.

⁵⁾ Vgl. G. Kortüm, diese Ztschr. 50, 193 [1937].

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Deutsche Bunsen-Gesellschaft.

42. Hauptversammlung vom 12. bis 15. Mai 1937 in Graz in der Steiermark.

Thema der zusammenfassenden Vorträge:

Physikalische Chemie und Hüttenwesen.

Aus dieser Reihe bisher in Aussicht genommen:

R. Schenck, Marburg: „Systematik der metallurgischen Vorgänge mit besonderer Rücksichtnahme auf die Beteiligung von Gasen.“ — Fr. Körber, Düsseldorf: „Metallschlackenreaktionen.“ — O. Böhler, Wien: „Überblick über Österreichs Hüttenwesen.“ — E. Bierbrauer, Leoben: „Chemische Verfahren zur Aufbereitung der mineralischen Rohstoffe.“ — W. Savelsberg, Clausthal: „Die physikalische Chemie im Metallhüttenwesen.“

⁶⁾ Diese Ztschr. 50, 18 [1937].

⁷⁾ Siehe z. B. M. Shikata u. N. Hozaki, Mem. Coll. Agr., Kyoto Imp. Univ. Nr. 17, Art. 1 [1931].