

meist einen etwas höheren Säuregrad auf, als einem im Verhältnis 1:1 kondensierten Produkt zukommen würde. Dieser Umstand, auf den auch schon *Littmann*⁹⁾ hingewiesen hat, läßt sich nur so deuten, daß ein Mol Terpen etwa durch Addition, welche sich unter Wasserstoffverschiebung vollzieht, unter Umständen auch zwei Mol Maleinsäure-anhydrid anzulagern vermag.

Wenn auch die Additionsreaktionen zwischen Terpenen und Maleinsäureanhydrid bisher noch nicht vollständig geklärt werden konnten, so zeigen die bisherigen Versuche doch, daß sie theoretisch wie praktisch gleich interessant sind. Für die Lackharzindustrie ergibt sich nämlich nicht nur die Möglichkeit, einen neuen Rohstoff herzustellen, sondern auf Grund eines eingehenden Studiums dieser Reaktionen läßt sich das neue Produkt auch variieren und den Wünschen des Verbrauchers anpassen.

Auch rein wissenschaftlich gesehen, bietet der Chemismus dieser Reaktionen einiges Neue. Eine der wichtigsten sich hier ergebenden Erkenntnisse ist die, daß die Möglichkeit einer Addition an Maleinsäureanhydrid zumindest bei den Terpenen keine einwandfreie Schlußfolgerung auf das Vorhandensein von konjugierten Doppelbindungen zuläßt — ein Umstand, der auch bei der Konstitutionsermittlung der Harzsäuren beachtet werden muß.

⁹) E. R. Littmann, Ind. Engng. Chem. 28, 1150 [1936].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Bunsen-Gesellschaft.

Diskussionstagung am 28. und 29. Oktober 1938 in Darmstadt.

Thema:

Übergänge zwischen Ordnung und Unordnung in festen und flüssigen Phasen.

F. Laves, Göttingen: „Übergang zwischen Ordnung und Unordnung in Ionenkristallen.“

Zwecks Erleichterung der Formulierung eindeutiger Aussagen bei der Beschreibung von Übergängen zwischen Ordnung und Unordnung in Ionenkristallen wird eine Systematik geschaffen unter Zugrundelegung folgender hauptsächlicher Fehlordnungsarten: 1. Substitution, z. B. Mischkristalle (Cu-Au), welche arteigen (K, Na) Cl oder artfremd (Fe, Be) Be₄ sein kann.

2. Unvollständige Besetzung gleichwertiger Gitterpunkte. Es lassen sich drei Unterfälle herausschälen, a) Addition (Einfügen von Atomen: z. B. $\text{Fe} + \text{C}$), b) Subtraktion (Herausnahme von Atomen, $\text{FeS} - \text{S}$), c) Division (Verteilung einer stöchiometrisch bedingten Anzahl von Teilchen auf eine wesentlich größere Anzahl von Gitterpunkten, $\alpha\text{-AgJ}$).

3. Multiplikation. In einem an sich ideal gebauten Kristall besitzen chemisch gleiche Teilchen eine vielfache, chemisch verschiedene Umgebung. Mit Hilfe dieser Fehlordnungstypen kann man die Kristalle nach ihren wichtigsten Merkmalen ordnen. Man erhält eine Einteilung in 22 Klassen vom ideal geordneten Kristall beginnend.

I. Vollständige Kristalle (ohne Add. Subtr. Division), Unterklassen mit und ohne Multiplikation oder Substitution.

II.	Unvollständige Kristalle	(mit Add. Subtr. Division.)
A.	Additionskristalle	
B.	Subtraktionskristalle	
C.	Divisionskristalle	

Zur übersichtlicheren Beschreibung der schwierigen Fehl-ordnung bei Divisionskristallen wird eine symbolische Schreibweise vorgeschlagen:

z. B. α -AgJ	[2] Koordinationszahl Besetzung des Gitterkomplexes vollständig: Große Buchstaben unvollständig: Kleine Buchstaben Anzahl der Atome pro Zelle
0,28	6 Zähligkeit der Punkte

Aussprache: Zintl schlägt eine experimentelle Röntgenprüfung von CuBr—AgBr-Mischkristallen mit Divisionsubstitution vor, deren Cu-Ionen die energetisch günstigen tetraedrischen Lücken

Für die von *Kaufmann* ausgearbeitete Dienzahlbestimmung¹⁰⁾ ergibt sich ebenfalls die Notwendigkeit einer Abgrenzung der Methode hinsichtlich der anzuwendenden Temperatur und Reaktionsdauer, vor allem bei terphaltigen Substanzen¹¹⁾. Denn die Erfahrung lehrt, daß auch bei Terpenen mit nicht konjugierten Doppelbindungen bei 100—140° mit fortschreitender Reaktionszeit ganz beträchtliche Dienzahlen zu erhalten sind¹²⁾.

Die hier besprochenen Reaktionen sind nur Beispiele. Es ist vorauszusehen, daß eine gründliche Erforschung der Reaktionsmöglichkeiten des Terpentinöls die Entwicklung weiterer wertvoller Rohstoffe zur Folge haben wird. Und wenn man bei den Terpenkohlenwasserstoffen infolge der vielen Isomerie- und Umwandlungsmöglichkeiten so große Schwierigkeiten vorfindet, einheitliche oder gar kristalline Reaktionsprodukte irgendwelcher Art zu erhalten, so ist dieser Umstand gerade für den Harzchemiker besonders reizvoll, da solche Substanzen für ihn die gegebenen Rohstoffe sind. [A. 92.]

[A. 92.]

¹⁰⁾ *H. P. Kaufmann u. J. Baltes, Fette u. Seifen* **48**, 93 [1936]; *H. P. Kaufmann, J. Baltes u. H. Büter, Ber. dtsch. chem. Ges.* **70**, 903 [1937]; *H. P. Kaufmann u. L. Hartweg, ebenda* **70**, 2554 [1937].

¹¹⁾ *H. P. Kaufmann, J. Baltes u. F. Josephs*, ebenda **70**, 908 [1937]; *Fette u. Seifen* **44**, 506 [1937].

¹²⁾ Vgl. a. *W. Sandermann*, *Seifensieder-Ztg.* **64**, 402, 421 [1937].

bevorzugen, was ihnen aber nur gelingt, wenn sie in Überzahl sind, wodurch das Gitter erheblich unsymmetrisch wird. Überwiegen die Ag-Ionen, so müssen sich die Cu-Ionen in deren Gitterpunkten in die oktaedrischen Lücken setzen. — Grimm beanstandet den Titel des Vortrages, weil darin auch homöopolare Verbindungen gebracht werden. — Schottky und Debye zweifeln den sensistischen Wert einer solchen Systematik an, weil ein Vergleich nur am absoluten Nullpunkt sinnvoll wäre. Bei höheren Temperaturen bewegen sich teils einzelne Atome, teils Gruppen, so daß eine Systematik nur eine Grenzfallbetrachtung darstellt. — Aus der Diskussion zwischen H. H. Franck, Gerlach, Debye, Brill u. Vortr. ergibt sich, daß die Chemiker vor der Überschätzung der Röntgenprüfung gewarnt werden müssen.

G. Borelius, Stockholm: „Übergang zwischen Ordnung und Unordnung in metallischen Phasen.“

Die über ausgedehnte Konzentrationsgebiete auftretenden metallischen Mischphasen mit ungeordneter Verteilung der Atomarten auf die Gitterpunkte kristallisieren fast immer wie die meisten Metalle: kubisch-flächenzentriert, kubisch-raumzentriert oder hexagonal. Soll ein flächenzentriertes, ungeordnetes Mischgitter der Zusammensetzung A_3B in einem Zustand höherer Ordnung übergehen, ergibt sich als einfachste Möglichkeit, daß von den 4 ineinander gestellten, einfach kubischen Gittern, die das flächenzentrierte Gitter aufbauen, 3 von der Atomart A und 1 von B besetzt werden. Solche Fälle sind häufig (Cu_3Au , Cu_3Pt , Pd_3Fe und mit geringer tetragonaler Deformation Cu_3Pd). Der einfache Fall, daß 2 Teilgitter von A und 2 von B besetzt werden, tritt bei der Zusammensetzung AB nur mit beträchtlicher Deformation verbunden auf. In diesem Fall ist das raumzentriert-kubische Gitter wahrscheinlicher, welches aus 2 einfachen Gittern aufgebaut werden kann (z. B. $FeAl$, β -Messing). Unter Voraussetzung reiner Nahordnung hat *Bethe* versucht, die Anordnung einzelner Paare für den Strukturanteil der Energie bestimmd anzunehmen. Diese Theorie gilt nur für wenige einfache Fälle. Zur Beschreibung anderer Mischkristalltypen (z. B. $CuAu II$) ist die Theorie von *Wagner* und *Schottky* brauchbar, welche die Besetzungszahl der in geordnetem Zustand mit verschiedenen Atomen besetzten Teilgitter als Parameter des Ordnungsgrades verwendet. Übergänge zwischen Zuständen verschiedener Ordnung sind weitgehend von Vorbehandlung und Temperatur abhängig. Oft auftretende Hystereseerscheinungen lassen die Möglichkeit einer thermodynamisch metastabilen Fortsetzung der Gleichgewichtskurve beim Überschreiten der kritischen Temperatur offen. Zur Bestimmung des Ordnungszustandes sind bisher Messungen des elektrischen Widerstandes, der Ausdehnung und der Umwandlungswärme herangezogen worden, während der Versuch, aus den Intensitäten der Überstrukturlinien den Ordnungsgrad zu bestimmen,

noch nicht gemacht ist. Der Übergang von Unordnung zu Ordnung geht oft über Zwischenzustände, die wegen besonderer Eigenschaften (z. B. extremer Härte oder Koerzitivkraft) technisch wichtig sein können. Eine Deutung dieser anomalen Zustände gelingt mit der Annahme, daß der Kristall sich zuerst in kleinen Gebieten zu ordnen beginnt, die gegeneinander noch phasenverschoben sind. Bei den einzelnen physikalischen Eigenschaften setzt die Einwirkung der Ordnung bei verschiedener Größe der geordneten Bereiche ein, so daß Zwischenzustände nicht immer durch meßbare Veränderungen erfaßt werden können. Die Ordnung der Mischphasen wird durch Temperaturerhöhung und Kaltbearbeitung zerstört.

Aussprache: Grube macht darauf aufmerksam, daß der Temperaturkoeffizient des Potentials in einer elektrochemischen Kette zur Messung des Ordnungsgrades Verwendung finden kann. Als Beispiel wird angeführt das Element: CuAu/Salzschmelze + CuCl/Cu. — Köster: Der Elastizitätsmodul ist im geordneten Zustand kleiner als im ungeordneten. Z. B. beschreibt der Verlauf des E.-Moduls im System CuZn die Übergänge sehr genau. — Schenck weist auf die Möglichkeit hin, aus Messungen des Gasgleichgewichts über festen Bodenkörpern den Ordnungsvorgang zu verfolgen. — Dehlinger empfiehlt zur Aufklärung der Ordnungsvorgänge Messungen an Einkristallen. Weiter müssen die Zwischenzustände notwendig eine thermodynamische Stabilität besitzen. — v. Auwers empfiehlt Messungen der magnetischen Suszeptibilität wegen des im Vergleich zu anderen physikalischen Eigenschaften sehr kleinen Kohärenzbereichs. Gleichzeitige Messung mehrerer Eigenschaften ist günstig. Am Beispiel von AlCu wird gezeigt, daß erst aus dem Verlauf von 5 Eigenschaften alle Einzelheiten der Umwandlung ersichtlich sind. — Laves weist am Beispiel von CuAs nach, daß die eintretende Ordnung nicht immer vollständig sein muß, sondern daß auch mesomorphe Ordnungszustände möglich sind. — Gerlach weist auf einen speziellen Fall von Ordnung hin, der auftritt, wenn Fremdatome sich auf bestimmten Gittergeraden oder -ebenen ansammeln. Weiter ist es wahrscheinlich, daß die einzelnen Meßmethoden auf verschiedene Eigenschaften der ungeordneten Phase ansprechen, weshalb die Aussagen nicht immer übereinstimmen müssen. — Wirtz hält zur theoretischen Ausdeutung der Umwandlungsvorgänge eine genauere experimentelle Messung des Verlaufs der Funktionen in den Unstetigkeitspunkten für wünschenswert.

W. Schottky, Berlin: „Statistik und Thermodynamik der Unordnungszustände in Kristallen, insbes. bei geringer Fehlordnung.“

Im Zustand der tiefsten Energie beim absoluten Nullpunkt gibt es nur eine Art, eine gegebene Zahl von Atomen in einem Kristallgitter zusammenzubauen. Bei höheren Temperaturen ist nur eine beschränkte Anzahl von Möglichkeiten gegeben. Bei Erwärmung eines kristallinen, festen Körpers wird ein Teil der zugeführten Energie dadurch verbraucht, daß von einzelnen Bausteinen ein Gitter höherer Energie eingenommen wird. Wenn man auf die Ordnung bei Nullpunkt zurückbezieht, wird also bei erhöhter Temperatur immer ein gewisser Teil der Bausteine des Gitters in Unordnung sein. Die Elementartypen der Fehlordnung sind: Substitutionsfehlordnung, Überschußfehlordnung und Defektfehlordnung, von denen die beiden letzteren wegen des zu ihrer Entstehung notwendigen, hohen Energieaufwands bis zum Schmelzpunkt hinauf nur selten auftreten. Weiter besteht bei einzelnen Gittern die Möglichkeit, für kleinere Fremdatome einzutreten und Zwischen-gitterplätze zu besetzen. Theoretisch in den gleichen Zusammenhang gehört die Bildung von Keimen einer neuen Phase in einer Umgebung, die noch ganz den Charakter der alten Phase besitzt. Die theoretische Behandlung erfolgt in erster Näherung mit der Boltzmann-Statistik. Es ist notwendig, für jeden Energiezustand die Wahrscheinlichkeit einer jeden möglichen Lage zu berechnen. Die relative Häufigkeit der verschiedenen Lagenanordnungen des Gesamtkristalls im Temperaturgleichgewicht sowie von Meßgrößen, die von der Lagenanordnung abhängen, lassen sich berechnen. Auch molekulare Umsetzungen in fester Phase beschreibt die Theorie. Praktische Anwendung findet die Theorie auf die elektronischen Halbleiter von denen allerdings einige bereits hohe, von Störstellen unabhängige Leitfähigkeit aufweisen; die notwendigen Voraussetzungen sind bei diesen Körpern nicht erfüllt, und ihre Eigenschaften müssen anders gedeutet werden. Der Konfigurationszustand von Kristallen läßt sich am besten durch die Art der Besetzung von vorgegebenen festen Punktgittern beschreiben. Vorher müssen jedoch alle möglichen Lagen bekannt sein, z. B. bei dem System Cu + Au alle Gitter von

Cu, Au, CuAu, Cu₂Au usw. Es ist nicht notwendig, diese Punktgitter zeitlich starr anzunehmen. In vielen Fällen ist es möglich, daß man, anstatt die schwierige Rechnung unter Berücksichtigung der Fernordnung durchzuführen, nur die Wechselwirkung mit unmittelbaren Nachbarn voraussetzen kann (Nahordnung). Dadurch wird es möglich, durch Abzählung der Nachbarpaare eine Übersicht über die Energiezustände zu gewinnen. Von der Molekularstatistik wird das Wachstum von Keimen einer neuen Phase nicht mehr erfaßt; zu dessen Beschreibung wird eine Makrophasenstatistik notwendig.

Aussprache: Meyer: Die dargestellte Theorie hat nur für ein Hochtemperaturgebiet Gültigkeit. Im technisch wichtigen Gebiet tiefer Temperaturen müssen konstante Störstellen vorhanden sein, die unabhängig von der Temperatur sind, wie aus Leitfähigkeitsmessungen an hoch schmelzenden Stoffen, wie TiO₂, hervorgeht. — Riehl zeigt, daß hohe Fehlordnungswerte an Phosphoren bereits bei Zimmertemperatur auftreten können. Tatsächlich können nicht nur die thermodynamischen Gleichgewichtszustände für die Gitterstörung maßgebend sein. — Schottky stellt fest, daß sehr wohl auch andere physikalische Effekte Fehlordnungsscheinungen hervorrufen können. — Borelius schlägt einen einfachen statistischen Ansatz für das Potential einer Atomgruppe im Kristall vor, der leicht eine Übersicht über stabile und metastabile Lagen der Atome als Funktion der Temperatur geben soll: $F/R = T \cdot [q \cdot \ln q + (1-q) \cdot \ln (1-q)] + q(1-q) + \beta q^2 \cdot (1-q)^2$. Wagner meint, für Legierungen seien die Elektronenzustände maßgebend, die im theoretischen Ansatz fehlen. — Becker hält die Ansätze von Borelius und Bethe für unbefriedigend, da aus einer Nahordnung nur unsicher auf Fernordnungen geschlossen werden könne. — Vortr. erklärt, die Berechtigung dieser Schlüsse auf die Fernordnung beruhe auf der räumlichen Kopplung der Bausteine im Kristall.

A. Eucken, Göttingen: „Rotation von Molekülen und Ionengruppen in Kristallen.“

Bei Prüfung des Materials über Umwandlungen im festen Zustand ergibt sich, daß zwar in einer Reihe von Fällen normale Umwandlungen auftreten, die isotherm bei definierter Temperatur verlaufen und mit einer Gitteränderung verknüpft sind. Bei zahlreichen Stoffen auftretende eigentümliche Umwandlungsscheinungen dienen jedoch als experimentelle Grundlage für die Auffassung, daß die Pendelschwingungen der Moleküle häufig schon im festen Zustand bei hinreichend hoher Temperatur in praktisch freie Rotationsbewegung übergehen. Charakteristisch hierfür ist Hysteresis bei der Umwandlung oder eine endliche Breite des gesamten Umwandlungsbereichs. Um die am absoluten Nullpunkt stabile Modifikation eines Stoffes in den flüssigen Zustand zu bringen, muß dem Gitter ein gewisser Entropiebetrag zugeführt werden, der sich auf die Umwandlungsentropien und die Schmelzentropie verteilt. Der Kristall wird also durch Umwandlungen in einen der Flüssigkeit gewissermaßen ähnlichen Zustand gebracht, woraus ebenfalls die Möglichkeit des Auftretens von Rotationsumwandlungen folgt. Zur theoretischen Behandlung betrachtet man zweckmäßig die einzelne Molekel als gehemmten Rotator; wenn die Rotationswärme C_R groß ist und einen positiven Temperaturkoeffizienten aufweist, ist die Hemmung groß und keine freie Rotation möglich. Bei Werten von C_R zwischen 3 und 4 cal und negativen Temperaturkoeffizienten ist völlig freie Rotation möglich. Am Beispiel von HBr werden die Überlegungen experimentell sehr gut bestätigt. Auch Röntgenstrukturbestimmungen kommen in anderen Fällen (Alkalinitrate) zu der Annahme von Rotationen einzelner Molekülgruppen. Messungen der Dielektrizitätskonstanten sowie von Ultrarot- oder Raman-Banden führen zu gleichem Ergebnis. Die Hystereserscheinungen bei der Umwandlung lassen sich am besten mit der Annahme erklären, daß in den Stoffen eine Art Mosaikstruktur existiert, d. h. daß sich kleine Elementarbezirke als ganze rückweise aus einem Zustand in den anderen umwandeln. Diese Auffassung kann durch Röntgenstrukturuntersuchungen bestätigt werden. Die durch thermodynamische Betrachtungen nahe gelegte Existenz von Phasenumwandlungen höherer Ordnung ist experimentell nicht nachweisbar.

Aussprache: Masing macht auf die martensitischen Umwandlungen aufmerksam als Beispiele für Umwandlungen mit hartnäckiger Hysterese. — Kruis: Bei HCl, HBr und HJ können durch Untersuchung im Polarisationsmikroskop nur 2 Phasen unterschieden werden, während thermische Messungen bis zu 5 Phasen feststellen ließen. Die polarisationsoptisch nicht sichtbaren Um-

wandlungen können Rotationsumwandlungen sein, möglicherweise tritt Rotation um verschiedene Achsen auf. — Hettner teilt mit, daß bei HCl unterhalb der Umwandlung Dispersion messbar sei, oberhalb jedoch nicht. Es besteht die Möglichkeit einer Erklärung durch Rotationshemmung. — Müller hält es für möglich, daß nicht die gesamten Moleküle in Rotation übergehen, sondern nur einzelne Gruppen. — Gerlach empfiehlt, den Beitrag der Rotation zur spezifischen Wärme für HD zu messen, da in diesem Fall die freie Rotation einen besonders hohen Beitrag liefern muß. — Frank weist auf mögliche Relaxationszeiten bei Dipolumstellungen und Rotationen hin. Z. B. erfolgt bei Campher ein kontinuierlicher Übergang der D. K. im Schmelzpunkt, der durch Einsetzen von Rotation bedingte Anstieg tritt erst bei einer um etwa 20° höheren Temperatur auf. — Eucken antwortet auf eine Anfrage von Wirtz, daß bei nicht mit Hysterese verbundenen Umwandlungen keine sprunghaften Änderungen der spezifischen Wärme gefunden worden seien. — Schäfer berichtet über einen Versuch, das Verhalten des festen ortho- und para-Wasserstoffs bezüglich seiner Rotationsenergie quantenmechanisch zu berechnen. Wenn man die Achsen der Nachbarmoleküle gleichgerichtet annimmt, ergibt sich für das einzelne Molekül eine beträchtliche Rotationshemmung. Die Abnahme des Hemmungsgrades in Umwandlungsgebieten ist also durch Abnahme des Orientierungsgrades bedingt. Aus der Rechnung erhält man die Verschiedenheiten der Dampfdrücke und der spezifischen Wärmenden beim absoluten Nullpunkt für ortho- und para-Wasserstoff. Der Anteil der Rotationsenergie an der Gesamtenergie beträgt etwa 5%, was auf eine Anfrage von Debye mitgeteilt wird.

W. Gerlach, München: „Ferromagnetische Umwandlungen.“

Als „Curie-Temperatur“ (CT) soll die Temperatur verstanden werden, bei der für die physikalischen Eigenschaften, welche durch die natürliche, spontane Magnetisierung der Ferromagnetika beeinflußt werden, ein Maximum der Anomalie auftritt. Demnach kann keine genaue Curie-Temperatur angegeben werden, so daß allgemeiner von einem Übergangsgebiet gesprochen werden muß. Die Frage, ob die ferromagnetische Umwandlung Temperaturhysterese zeigt, kann mit Sicherheit verneint werden. Bisher beobachtete Fälle von Hysterese sind durch Strukturumwandlungen des ferromagnetischen Körpers zu erklären. Ein Einfluß von Kaltbearbeitung ist bislang nicht sicher, da jedoch eine Änderung der Gitterkonstanten für die CT notwendig von Bedeutung sein muß, ist ein wenn auch geringer Einfluß von Kaltbearbeitung und Druck wahrscheinlich. Aus rein magnetischen Messungen ist, da die CT nur durch Extrapolation der Magnetisierungskurve gewonnen werden kann, nicht auf einen diskontinuierlichen Curie-Punkt zu schließen. In der spezifischen Wärme tritt jedoch ein scharfes Maximum bei der CT auf; die Größe und Form der Anomalie ist stark vom Reinheitsgrad des Materials abhängig. Gleichfalls scharfe Maxima zeigen der elektrische Widerstand, Thermokraft, Thomson-Koeffizient und Wärmeleitvermögen. Ein Einfluß der magnetischen Umwandlung auf Emissionsvermögen, Elastizität und thermische Ausdehnung besteht. Alle Untersuchungen über Änderungen der Gitterstruktur bei der CT führten bisher zu negativem Ergebnis. Für sehr reines Ni liegen die Maxima sämtlicher Anomalien bei der gleichen Temperatur, so daß die CT als physikalisch reell betrachtet werden muß. Ein wirklicher Knick oder Sprung ist jedoch niemals vorhanden. Der Träger des magnetischen Moments unterhalb wie oberhalb der magnetischen Umwandlung ist wahrscheinlich das Elektron. Warum das Moment in beiden Gebieten ungleich ist, ist bisher nicht sicher geklärt. Zu vermuten ist, daß die Änderung der magnetischen Eigenschaften dem Aufhören der weitreichenden magnetischen Ordnung entspricht. Danach bleibt aber noch eine Wechselwirkung zwischen benachbarten Bezirken übrig, die erst allmählich abgebaut wird.

Aussprache. Bitte! Abweichungen in der Lage der Anomalie bei Legierungen entstehen dadurch, daß in einzelnen Bereichen verschiedene Konzentrationsverhältnisse vorliegen, deren Curie-Punkte sich überlagern. Der elektrische Widerstand ergibt nahezu die niedrigste auftretende CT, die Magnetisierungskurve die höchste. Die Untersuchung von Lithiumferrioxyden ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ bis $\text{Li}_2\text{O} \cdot 9\text{Fe}_2\text{O}_3$) ergab, daß die CT unabhängig von der jeweiligen Kristallstruktur ist. Bei Eisenoxyden aus Oxyhydraten erweist sich dagegen die Lage der CT sehr von der Vorgeschichte des Oxyhydrats abhängig; dies Verhalten wird durch Auftreten verschiedener Modifikationen erklärt. — Fricke und Eucken halten es für unsicher, nur aus dem Verlauf der Magnetisierungskurven auf das Vorhandensein verschiedener Modifikationen zu schließen. — Thiesen weist auf die Möglichkeit hin, reine Eisenoxyde aus der Zersetzung von Eisenpentacarbonyl und aus Äthylaten herzustellen. Solche Präparate würden vermutlich übersichtlicheres Verhalten

zeigen. — Becker schlägt vor, die ferromagnetische Substanz als eine Mischung aus magnetischen und nicht magnetischen Teilchen aufzufassen. Diese Beschreibung vereinfacht die theoretische Behandlung der Magnetisierungserscheinungen weitgehend. — Voigt regt an, zu Untersuchungen über die CT Gadoliniummetall zu verwenden, welches extrem rein herzustellen sei, und dessen Curie-Punkt in der Nähe der Normaltemperatur liegt, wodurch viele experimentelle Schwierigkeiten wegfallen.

P. Debye, Berlin: „Die quasikristalline Struktur von Flüssigkeiten.“

Es gibt eine Anzahl Experimente, welche etwas über die Ordnung in Flüssigkeiten aussagen. Schickt man Licht, dessen Wellenlänge groß ist im Vergleich zum Atomabstand, in ein Gas, so wird die Spektrallinie etwas verbreitert, beim festen Körper wird sie in ein Duplett und bei der Flüssigkeit in ein Triplette bei gleichzeitiger Verbreiterung aufgespalten, d. h. zur Beschreibung der Flüssigkeit ist der feste Körper als Ausgangspunkt besser geeignet. Durch die Aufspaltung wird bewiesen, daß die Bewegung eines Moleküls in der Flüssigkeit eng mit der seiner Nachbarn gekoppelt ist. Zur Untersuchung der relativen Lage der Moleküle dient das Streuexperiment mit Röntgenlicht, dessen Wellenlänge der Feinheit der zu untersuchenden Struktur angepaßt ist. Besonders einfach ist der Verlauf der Streuintensität als Funktion des Winkels gegen den Primärstrahl bei Atomen. Hier findet man eine stetige Abnahme mit zunehmendem Winkel mit einer Einsenkung bei 90° infolge Polarisationswirkung. Beobachtet man jetzt die Streuung an Flüssigkeiten, so findet man keine glatte Kurve, sondern Wellungen, deren Auf- und Abschwellen durch die gegenseitigen Abstände der Atome bedingt wird. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom in der Nähe ist, nimmt also in wohldefinierten Abständen zu oder ab, was als Struktur bezeichnet wird. Bei mehratomigen Molekülen kommt die räumliche Anordnung der Schwerpunkte und die räumliche Orientierung der Molekülabstände hinzu. Es müssen daher Versuche unternommen werden, die dieser Orientierung Rechnung tragen, also Messungen der DK und der elektrischen Doppelbrechung. Es zeigt sich, daß ein Molekül in der Flüssigkeit sich schwerer orientiert als im Gaszustand, da die Moleküle aneinandergekoppelt sind und eine Drehungsbehinderung auftritt. Diese Rotationsbehinderung kann rechnerisch erfaßt werden unter dem Ansatz, daß die Dipolachsen nicht mehr im Raum frei drehbar sind, sondern eine Energie aufzubringen haben, wenn sie um ihre von den Molekülen der Umgebung festgelegte Achse rotieren wollen. Die Struktur liefert die Erklärung dafür, daß die bei Ultraschallwellen beobachtete Absorption größer ist als die aus der Viscosität berechnete. Es kommt also der Struktur eine gewisse Relaxationszeit zu.

Aussprache: Stewart spricht über den Zusammenhang zwischen Dichte, Ordnungszustand und Orientierung. Wird ein Gas bis zum 200fachen der Dichte unter normal komprimiert, so verhält es sich immer noch wie ein ideales Gas. Jedes Molekül ist unabhängig voneinander, erst beim weiteren Komprimieren auf Flüssigkeitsdichte setzen sehr starke Abweichungen ein. Neben dem Debyeschen Behinderungspotential muß noch das innere Feld berücksichtigt werden. Das innere Feld spricht auf Ordnung an, und das Behinderungspotential gibt Aussagen über die Van der Waalschen Kräfte. — Frank nennt als Beispiel einer Behinderung ein Chlorbenzolmolekül in Benzolmolekülen. Wird ein äußeres Feld angelegt, so will das Chlorbenzolmolekül sich orientieren und wird dabei von den Benzolmolekülen behindert. Wenn die Kopplung sehr stark ist, bedeutet das einfach, daß das Chlorbenzolmolekül größer geworden ist. Außerdem muß bei nicht kugelförmigen Molekülen die räumliche Erfüllung in Betracht gezogen werden, welche die Wirkung der induzierten Dipole entscheidend beeinflußt. — Schottky hält es für bemerkenswert, daß, da in flüssiger Phase eine gewisse Ordnung wie im Kristall ist, sich die Eigenschaften so sprunghaft ändern. — Müller weist darauf hin, daß sich für gewisse Fälle die Dipolmomente für die Struktur der Flüssigkeit verantwortlich machen lassen.

Kast, Halle: „Anisotrope Flüssigkeiten.“

Hierbei handelt es sich um langgestreckte Moleküle, deren potentielle Energie von ihrer Orientierung abhängig ist. Oberhalb einer gewissen Temperatur ist jede Orientierung der Moleküle gleichberechtigt, unterhalb davon ist eine Orientierung stärker bevorzugt. Verfolgt man die Ordnung dieser Systeme vom Schmelzpunkt ab, bei der die parallele Anordnung makroskopisch sichtbar wird, so folgt das Gebiet der anisotropen (kristallinen) Flüssigkeiten, beim Klärpunkt tritt der scharfe

Übergang zur isotropen (quasikristallinen) Flüssigkeit auf. Die anisotropen Phasen scheiden sich in eine smektische (bz-Form), bei der die Enden der benachbarten parallelen Moleküle aufeinanderliegen und in eine nematische Phase (pl-Form), bei der sie beliebig verschiebbar sind. Die Ordnung der Moleküle kann durch Doppelbrechung bestimmt werden. Die Drehwirkung beim Anlegen elektrischer oder magnetischer Felder beschränkt sich nur auf die Gruppen, nicht auf die Einzelmoleküle, daher wird der Sättigungswert weit vorher erreicht. Man schließt daher auf eine Beschränkung der Parallelisierung auf kleine Moleküllgruppen, die aufeinander keine Wechselwirkung ausüben, die gegen die Wärmebewegung ins Gewicht fällt. Die matischne Schmelzen zeigen gegen den Klärpunkt eine immer stärkere Abnahme der Anisotropie, die dicht vor dem Umwandlungspunkt so steil wird, daß man nicht ohne weiteres sagen kann, ob die Anisotropie dort kontinuierlich auf Null fällt oder etwa sich nach anfänglichem Abfall noch ein diskontinuierlicher Sprung anschließt. Beim Übergang der smektischen Schmelze in die nematische oder direkt in die anisotropie findet sicher ein Sprung statt, nachdem die Abnahme innerhalb des smektischen Gebietes linear verlief. Aus den Wahrscheinlichkeitsberechnungen *Franks* folgt, daß trotz stetig veränderlicher molekularer Verhältnisse unstetige makroskopische Umwandlung möglich ist. Am Klärpunkt tritt eine Umwandlungswärme auf, die durch gegeneinander gekoppelte Calorimeter gemessen wird. Die energetisch wichtige Differenz $c_{\text{anis}} - c_{\text{pl}}$ beträgt 4,2 cal/mol. Beim sog. Funkelphänomen, beobachtbar als unregelmäßige, lokale und zeitliche Aufhellungen der nematischen Schicht, die zwischen gekreuzten Nicols dunkel erscheint, handelt es sich um Orientierungsschwankungen ganzer Moleküllgruppen.

Aussprache: Weygand trägt seine neuesten Untersuchungen an höheren Phenoläthern über den Einfluß des Molekülbaues vor. Die Schmelz- und Klärpunkte der hergestellten homologen Reihen zeigen ein Alternieren der Klärpunkte mit wachsender Zahl der C-Atome. Bei gerader Zahl der Kettenglieder liegt der Klärpunkt stets relativ höher als bei ungerader, außerdem sinken die Kurven der Klärpunkte der Verbindungen mit geradzahligen und mit ungeradzahligen Kohlenwasserstoffketten jede für sich mit wachsender Zahl der C-Atome, und zwar bei gerader Zahl stärker als bei ungerader, wo sie an sich schon tiefer liegen. Die Molekülverlängerung stört infolge der Instabilität der Kette die Tendenz zur Parallelstellung. Verzweigungen rücken den Klärpunkt zu tieferen Temperaturen, während Doppelbindungen ohne wesentlichen Einfluß sind.

E. Jenckel, Frankfurt a. M.: „Untersuchungen über den Glaszustand und den Transformationspunkt der Gläser“¹⁾.

Über die Natur der inneren Gleichgewichte, deren langsame Einstellung das Einfrieren bewirkt, liegen zwei Deutungen vor. F. Simon charakterisiert sie als Festhalten der Ordnung bei der Transformationstemperatur. *Smekal* nimmt ein Einfrieren der räumlichen Orientierungsmöglichkeiten des Moleküls beim Transformationspunkt an, wodurch wegen der nichtlinearen Kohäsionskräfte Spannungen entstehen. Die letztere Auffassung ist die wahrscheinlichere, da die Messungen der Volumenänderung mit der Zeit bei Erhitzung oder Abkühlung eine stets momentan verlaufende (intermolekulare) und eine zeitlich temperaturabhängige Nachwirkung (räumliche Orientierung) aufzeigen. Das gleiche tritt bei der elastischen Verformung unter dem Einfluß einer Spannung auf. Sprödigkeit ist kein notwendiges Merkmal für den Glaszustand, ebensowenig wie das Vorhandensein einer Netzstruktur, deren Auftreten bei Silicatgläsern durch die Eigenart ihres chemischen Aufbaues bedingt wird. Die Auffassung *W. Kuhns* von der Trennung der Molekülbeweglichkeiten in Makro- und Mikro-Brownsche Bewegung hält Vortr. für nicht berechtigt.

Aussprache: Kuhn entwickelt daraufhin seine bekannte Theorie der statistischen Knäuelung und Entknäuelung²⁾. Er nimmt eine Überlagerung verschiedener Bewegungsmechanismen beim Dehnen eines idealen Kautschuks an, deren verschiedene Temperaturabhängigkeit die Festlegung der Kautschukelastizität auf ein bestimmtes Temperaturgebiet erklären. — Debye weist auf die Analogie der Flüssigkeiten mit den Gläsern hin. Der bei den Flüssigkeiten eingeführte Begriff der Relaxationszeit wird bei tieferen Temperaturen sehr groß. — K. H. Meyer nimmt das Vorhandensein zweier Glassorten an, das gewöhnliche Glas geht beim Erhitzen in eine gewöhnliche Flüssigkeit über, während die andere Sorte, z. B. Polystyrol, in eine Schmelze übergeht, die mikro-

skopisch in einer Richtung fest und in zwei anderen Richtungen beweglich ist. Dadurch treten unterschiedliche Viscositätsarten auf, entweder durch reines Fließen oder verbunden mit Drehung gegeneinander bedingt.

W. Wittstadt, Berlin: „Ordnung und Unordnung im Kautschuk.“

Kautschuk stellt ein Gemisch verschieden langkettiger Moleküle dar. Zur Feststellung ihres Ordnungszustandes ist die Röntgenmethode am besten geeignet. Im Verlauf der Dehnung geht Kautschuk aus einem ungeordneten Zustand über in ein wohldefiniertes und stets gleich gefundenes Gitter, ein Vorgang, der einer Kristallisation entspricht. Diese verläuft jedoch nicht vollständig, da neben scharfen Kristallinterferenzen ein amorpher Halo auf dem Röntgenbild noch das Vorhandensein amorpher Schmelze anzeigt. Das gleiche Gitter wird beim kalt gelagerten Kautschuk gefunden, das Auftreten von *Debye-Scherrer-Ringen* beweist die ungeordnete Lage der Kristallite im Gegensatz zum geordneten Kristallit im gelehnten Kautschuk. Zur Beobachtung der Vorstufen der Kristallisation dient die Doppelbrechung, da schon eine kleine Dehnung eine meßbare Anisotropie hervorruft. Die beim Dehnen und Entspannen in Erscheinung tretenden Wärmeeffekte sind als Schmelzwärme zu deuten. Die Kristallisationstemperatur kann durch allseitigen Druck beim ungedehnten Kautschuk erhöht werden, hier wird der Schmelzpunkt unter normalem Druck bei 20—23° gefunden. Es muß angenommen werden, daß im gelehnten Kautschuk Gleichgewichtszustände zwischen Kristall und Schmelze vorliegen, deren Lage von der Temperatur und der Größe der Dehnung abhängig ist. Die Einstellung geht infolge der Zähigkeit des Systems erst nach längerer Zeit vor sich.

Aussprache: K. H. Meyer berichtet über seine Untersuchungen am Guttapercha, welches schneller kristallisiert als Kautschuk. Es kann als Lösung auskristallisiert werden und wird als sprödes Pulver erhalten. Läßt man einen Guttaperchafilm auskristallisieren, dann kristallisieren aus dem zuerst ungeordneten Film Gruppen heraus, wodurch ein Nicht-Gleichgewichtszustand entsteht, weil durch die Festlegung der Bündel eine weitere Kristallisation nicht mehr erfolgen kann. Die Schmelzwärme dieser Kristalle läßt sich zu 4 cal/g messen. Dehnt man den Film, so tritt die Kristallisation früher auf, die Geschwindigkeit der Kristallisation wird durch die Vorordnung also erhöht, ihr Anteil wächst mit steigender Spannung, von Gleichgewichtszuständen ist aber in keinem Fall die Rede, desgleichen wechselt die Größe der Kristallite. — Hengstenberg sieht keinerlei Anhaltspunkte für die Änderung der Kristallitgröße beim gelehnten Kautschuk. — Thießen führt das Auftreten eines Schmelzintervallus an gelehnt kristallisiertem Kautschuk auf Mischkristalle zurück. — W. Kuhn entwickelt eine andere Ansicht über die Kristallite. Geknäulte Kettenmoleküle werden an verschiedenen Stellen parallel gelagert sein, an diesen bevorzugten Stellen wird Kristallisation eintreten, wobei also die Größe der langkettigen Moleküle ohne Einfluß ist, entscheidend ist nur die Größe der Vorordnung. — Brill erklärt das Schmelzintervall nach Kuhn infolge verschiedener Gitterorientierung, denn eigentlich dürfte im Röntgenbild die Schärfe der Ringe nicht variieren.

Physikalische Gesellschaft zu Berlin und Deutsche Gesellschaft für technische Physik

Sitzung am 22. Juni 1938
in der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg.

P. ten Bruggencate, Potsdam: „Untersuchungen über außergalaktische Nebel.“

Vortr. berichtet zusammenfassend über unsere heutige Kenntnis von den außergalaktischen Nebeln, d. h. also Nebeln, die nicht unserm eigenen Milchstraßensystem angehören, sondern andere Milchstraßensysteme darstellen. Diese Nebel treten hauptsächlich in zwei Formen auf, als sogenannte elliptische Nebel und als Spiralnebel; ob Zusammenhänge zwischen diesen beiden Formen vorhanden sind, ob z. B. zwischen ihnen nur ein zeitlicher Unterschied in der Entwicklung besteht, läßt sich heute noch nicht einwandfrei entscheiden. Tatsache ist aber, daß auch die Spiralnebel oft einen Kern besitzen, der mit den elliptischen Nebeln Ähnlichkeit hat, und daß manchmal erst nach längerer Belichtung die spiraligen Randpartien dieser Nebel deutlich hervortreten.

¹⁾ Vgl. a. Jenckel, diese Ztschr. 51, 177, 216, 563 [1938].
²⁾ S. diese Ztschr. 49, 858 [1936].