

kann der Fall eintreten, daß die Löslichkeitsgrenze der Komponente überschritten werden muß. Dann muß für die Ermittlung des η_M^L -Wertes die zugehörige Zähigkeitsisotherme über die Löslichkeitsgrenze hinaus extrapoliert werden. Hierbei könnte der Einwand erhoben werden, daß in die Berechnung der Mischungsviskosität eine gewisse Unsicherheit eintritt. Da aber bei mehreren Komponenten in einem System die Molenbrüche relativ klein werden, wird auch der Anteil der Unsicherheit entsprechend vermindert, und ferner hat man bei der Extrapolation immer gewisse Richtlinien durch die Zähigkeitsisothermen von den Komponenten, deren Löslichkeit relativ groß ist.

Tabelle 3.

Vergleich der nach der M.-R. berechneten Zähigkeiten von Lösungsgemischen mit den gefundenen Werten.

Nr.	Komponenten der Mischung, ausgedrückt in Molen Salz auf 1000 Mol H_2O	η_M in cP n. M.-R. ber.	η_M in cP gefunden	Differenz in %
1 ^{a)}	44,5 Na ₂ Cl ₂ + 18,0 K ₂ Cl ₂ Sylvinitlösung	1,96	1,81	8
2	33,2 MgCl ₂ + 16,6 MgSO ₄	4,52	4,04	12
3	20,0 MgCl ₂ + 20,0 MgSO ₄	3,57	3,38	5,5
4 ^{a)}	1,0 Na ₂ Cl ₂ + 1,2 K ₂ Cl ₂ + 0,5 MgCl ₂ + 0,5 MgSO ₄ Chlormagnesiumlauge	5,01	5,05	0,9
5a	21,45 Na ₂ Cl ₂ + 20,45 MgSO ₄	2,07	2,70	30
5b	20,45 MgCl ₂ + 20,45 Na ₂ SO ₄ + 1,4 Na ₂ Cl ₂	2,49	2,70	7,5
6a	9,0 K ₂ Cl ₂ + 27,0 MgSO ₄	3,25	2,68	21
6b	9,0 K ₂ SO ₄ + 9,0 MgCl ₂ + 18,0 MgSO ₄	2,90	2,68	8,5
7a	19,4 K ₂ Cl ₂ + 5,9 Na ₂ SO ₄	1,20	1,14	5
7b	5,9 Na ₂ Cl ₂ + 5,9 K ₂ SO ₄ + 13,5 K ₂ Cl ₂	1,15	1,14	1
8a	9,0 Na ₂ Cl ₂ + 27,0 MgSO ₄	3,35	3,04	10
8b	9,0 Na ₂ SO ₄ + 18,0 MgSO ₄ + 9,0 MgCl ₂	3,08	3,04	1,3
9a ^{a)}	26,2 Na ₂ Cl ₂ + 12,3 K ₂ Cl ₂ + 12,3 MgCl ₂ + 16,5 MgSO ₄ Hartsalzlösung	6,92	3,47	100
9b	26,2 Na ₂ Cl ₂ + 24,6 MgCl ₂ + 12,3 K ₂ SO ₄ + 4,2 MgSO ₄	4,23	3,47	20
9c	9,7 Na ₂ Cl ₂ + 28,8 MgCl ₂ + 12,3 K ₂ Cl ₂ + 16,5 Na ₂ SO ₄	3,38	3,47	2,6
9d	22,0 Na ₂ Cl ₂ + 28,8 MgCl ₂ + 4,2 Na ₂ SO ₄ + 12,3 K ₂ SO ₄	3,34	3,47	3,7

^{a)} Gemessen von Dr. B. Wandrowsky, nach einer privaten Mitteilung.

In Tabelle 3 sind einige nach der M.-R. berechnete Zähigkeiten von Lösungsgemischen mit den gemessenen Werten verglichen. Die Beispiele 2—4 erfordern keine Umformung des MgSO₄. Dagegen zeigen die Beispiele 5—9, daß eine hinreichende Übereinstimmung der berechneten Zähigkeiten mit den gemessenen erst dann erreicht wird, wenn die Komponenten in dem System in der oben angegebenen Weise einer doppelten Umsetzung unterworfen werden. Besonders deutlich wird dies am Beispiel 9 der Hartsalzlösung, von der vier mögliche Darstellungen (a, b, c, d) durchgerechnet wurden. Wie man sieht, wird erst dann eine Übereinstimmung der berechneten Zähigkeit mit der gemessenen erreicht, nachdem alles MgSO₄ umgesetzt worden ist (vgl. 9c u. 9d). Hierbei ist es gleichgültig, ob das Na₂SO₄ in K₂SO₄ umgesetzt wird oder nicht.

Mit der Ermittlung der wahren Lage des homogenen Gleichgewichtsreziproker Salzpaares in wäßriger Lösung ist wohl zum erstenmal die Möglichkeit geschaffen, eine Aussage über die Struktur konzentrierter Salzlösungen mit mehreren miteinander reagierenden Komponenten bei beliebigen Temperaturen zu machen. [A. 48.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Physikalische Gesellschaft zu Berlin und Deutsche Gesellschaft für Technische Physik.

Sitzung am 24. Mai 1939 in der T. H. Berlin.

G. Joos, Göttingen: „Elektronenspektren fester Körper“¹⁾.

Spektren mit scharfen Linien werden i. allg. nur an Elementen erhalten, bei denen Elektronensprünge durch die Nachbaratome nicht gestört werden können, also besonders bei den seltenen Erden, wo Sprünge in den unaufgefüllten inneren Schalen, abgeschirmt gegen den Außenraum durch ihre äußere Elektronenschale, stattfinden können. In gewisser Weise analoge Verhältnisse liegen auch bei der Eisenreihe vor; hier ist zwar nicht eine unaufgefüllte Schale im Atominnern vorhanden, aber es sind Übergänge innerhalb der äußersten Schale möglich, die nur in einer Änderung der Anordnung der Elektronen in dieser Schale bestehen. Es handelt sich hierbei also um sog. „verbotene“ Übergänge, die erst im metallischen Zustand möglich werden, wenn auch mit kleiner Intensität. Vortr. beschreibt zunächst Einzelheiten der Untersuchungstechnik, die im wesentlichen auf der Messung des Absorptionsspektrums einer dünnen Schicht des zu untersuchenden Körpers beruht; wenn die Herstellung genügend dünner Schichten nicht mehr möglich ist, kann man auch die zu untersuchende Substanz in ein anderes Material einlagern oder in Reflexion untersuchen. Wichtig ist ferner die Verwendung sehr tiefer Temperaturen, wobei in manchen Fällen noch scharfe Linien erhalten werden können, wo bei höheren Temperaturen die entsprechenden Spektren schon kontinuierlich sind. Die erste restlose Aufklärung eines Spektrums gelang beim Neodym, bei dem die Vielheit der Spektrallinien sich als Wiederholung einer bestimmten Liniengruppe identifizieren ließ. Die Abstände dieser Gruppen sind als Überlagerungsschwingungen der Umgebung des betreffenden Atoms zu deuten. Beim Ersatz von Wasser durch schweres Wasser bleiben gewisse Linien unverändert (z. B. die Nitratlinien des untersuchten Neodymsalzes), andere fallen weg (Wasserlinien). Die diesen Abständen entsprechenden Linien müßten im Ultrarot auftreten und konnten dort auch tatsächlich nachgewiesen werden. Die Untersuchung von Chrom ergab

¹⁾ Vgl. a. Joos, diese Ztschr. 51, 164 [1938].

entsprechend der erheblich größeren Wechselwirkung zwischen den Nachbaratomen schon etwas verwaschene Linien. Vortr. beschäftigt sich dann genauer mit den physikalischen Fragen, die mit diesen Erscheinungen zusammenhängen, also z. B. mit der Frage, welchen Veränderungen der eigentliche Term eines Atoms bei Einlagerung des Atoms in ein Gitter unterliegt, welchen Einfluß Druckänderungen haben, welche Abhängigkeit der Linienintensitäten von Kristallrichtung und -temperatur auftritt, und geht dann auf die hierüber vorliegenden theoretischen Arbeiten ein. Schließlich wird auf den Zusammenhang mit dem magnetischen Verhalten, u. a. den Gang der Curietemperatur mit der Temperatur, hingewiesen. Auf dem vom Vortr. u. Mitarb. beschriebenen Wege scheint eine Aufklärung auch komplizierterer Spektren möglich zu werden.

Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Colloquium am 16. Mai 1939.

C. Stüber: „Umwandlungen bei langkettigen Paraffinen.“

Beim n-Triakontan (C₃₁H₆₄) beobachtet man, wie bei vielen anderen langkettigen Paraffinen, eine reversible Umwandlung bei 59,4° (optische und dielektrische Untersuchungen). Die Rückumwandlung beim Abkühlen erfolgt mit einer gewissen Verzögerung.

Die Umwandlung ist mit einer sehr starken Volumenänderung und einem Energiesprung verbunden; sie zeigt eine thermische Hysterese von etwa 0,3°. Für den spezifischen Ausdehnungskoeffizienten und die spezifische Wärme ergeben sich unterhalb des Umwandlungspunktes ein starker Anstieg und oberhalb ein ebensolcher Abfall.

Die Lage des Umwandlungs- und des Schmelzpunktes von n-Triakontan wird nicht irgendwie systematisch beeinflusst durch den Charakter des Lösungsmittels — ob polar oder nicht-polar —, aus dem man die Kristalle isoliert.

Die optischen Untersuchungen stehen im Einklang mit der beim n-Triakontan bei Zimmertemperatur von Th. Schoon²⁾

²⁾ Th. Schoon, Z. physik. Chem. Abt. B 89, 385 [1938].

bzw. R. Kohlhaas³⁾ gefundenen monoklinen bzw. rhombischen Kristallform.

Das n-Hentriakontan ($C_{31}H_{64}$) zeigt eine ähnliche reversible Umwandlung (62,2°) wie das n-Triakontan.

Beim n-Tetrakosan ($C_{34}H_{70}$) beobachtet man bei kapazitiven Messungen eine reversible Umwandlung bei 47,6° (thermische Hysterese etwa 0,6°). Die optische Untersuchung läßt eine Umwandlung beim Erhitzen bei 47,4°, beim Abkühlen jedoch erst bei 42,3° erkennen. Die Diskrepanz zwischen den kapazitiven und optischen Befunden und auch den Messungen anderer Autoren bezüglich der Lage des Umwandlungspunktes und der Frage, ob ein oder zwei Umwandlungen existieren, wird diskutiert.

Das n-Eikosan ($C_{30}H_{62}$) zeigt optisch und kapazitiv beim Erhitzen keine Umwandlung, jedoch das geschmolzene und dann erstarrte Präparat beim Abkühlen (30,4°).

Die gewonnenen Resultate werden im Zusammenhang mit der über die Umwandlungs- und Polymorphieerscheinungen bei den Paraffinen bereits vorliegenden Literatur und dem Rotationsproblem der Kettenmoleküle im festen Zustand besprochen.

E. Beger: „Erkennung der Lage polarer Gruppen in molekularen Schichten.“

Die Art der Orientierung der einzelnen Molekülschichten zur Unterlage bei Schichten von Bariumstearat konnte mit Hilfe polymerer Adsorption von Pinacyanolchlorid nachgewiesen werden. Dieser sowie andere Farbstoffe der Polymethingruppe zeigen nach Scheide⁴⁾ in Lösung mit zunehmender Konzentration bestimmte Polymerisationserscheinungen, die der Micellbildung in Kolloiden analog verlaufen. Lösungen gleicher Konzentration werden in Berührung mit Flächen verschiedener Polarität verschieden stark adsorbiert. Extinktionsmessungen an Aufbaufilmen nach Blodgett⁵⁾ ergeben für Y-Schichten nach polymerer Adsorption von Pinacyanolchlorid, daß nach der Aufwärtsbewegung des Trägers eine hydrophobe, nach Abwärtsbewegung eine hydrophile Gruppe von der Unterlage weg gerichtet ist. Y-Schichten zeigen also einen kristallähnlichen inneren Aufbau mit gegeneinander gerichteten Carboxylgruppen.

Mit Hilfe polymerer Adsorption von Farbstoffen wird der Polaritätsgrad natürlich gewachsener Kristalloberflächen untersucht.

Institute of Metals.

31. Hauptversammlung in London am 8. und 9. März 1939.

J. N. Greenwood und H. K. Worner, Melbourne (Australien), Univ.: „Typen von Kriechkurven für Blei und seine Legierungen.“

Für den Vorgang des Kriechens von reinem und handelsüblichem Blei bei Zugbeanspruchungen von 350 und 500 lbs./in² lassen sich verschiedene Kurventypen aufstellen, je nachdem, ob die Härtung (durch den Zug) vor der beschleunigten Zunahme der Kriechgeschwindigkeit einsetzt oder später. Im ersteren Falle tritt Rekristallisation ein, ohne daß das Rekristallisationsgefüge eine völlig einheitliche Orientierung aufweist; das Auftreten des zweiten Kurventyps ist mit interkristallinen Zerstörungen verbunden. Außerdem kann es vorkommen, daß die Kaltbearbeitungshärtung während des Versuches zurückgeht, man beobachtet dann eine stetige Zunahme der Kriechgeschwindigkeit. Das trat auch bei niedriglegiertem Blei gelegentlich ein; es war indessen bisher nicht möglich, die Wirkung der einzelnen Zusätze näher zu definieren. Zu diesen Sonderfällen kommt schließlich noch die übliche Erscheinung der Zughärtung, wie sie für Metalle unterhalb ihrer Rekristallisationstemperatur charakteristisch ist.

Auf Grund theoretischer Überlegungen wird dargelegt, daß man den Kriechvorgang in zwei Teile zerlegen kann, in das Fließen einer viscosen (nichtmetallischen) Komponente und in das Gleiten des kristallinen Anteils. Unter normalen Bedingungen kommt dem ersten Teilvorgang die größere

Bedeutung zu; man kann in erster Näherung die Proportionalitätsgrenze als Maß für den kritischen Zug ansehen, oberhalb deren die kristalline Komponente wirksam wird.

W. O. Alexander, Birmingham: „Anlaßcharakteristika und Löslichkeitsgrenzen von Kupfer und Kupferlegierungen mit Zusätzen an Chrom.“

Chrom hat auf Kupfer und dessen Legierungen eine stark kornverfeinernde Wirkung; so wird z. B. die Korngröße einer 7%igen Aluminiumbronze nach dem Anlassen auf 700° von 0,1 mm durch 0,25% Chrom auf 0,01 mm herabgesetzt. Auch die Erweichungstemperaturen werden durch Chrom günstig beeinflusst, ihre Erhöhung beträgt etwa 200°. Die zur Erreichung dieser Effekte benötigten Mengen sind gering; sie betragen bei 700° für Kupfer 0,3%, für Messing 0,04% und für Aluminiumbronze 0,15%; bei höheren Anlaßtemperaturen werden stärkere Zusätze benötigt. Am wenigsten deutlich ließ sich die Wirkung eines Chromzusatzes an Kupfer-Nickel-Legierungen beobachten.

Durch mikroskopische und chemische Untersuchungen wird der Betrag der Löslichkeit von Chrom in den genannten Kupferlegierungen näher ermittelt; sie beträgt z. B. für reines Kupfer bei 1000° etwa 0,4%, bei 700° 0,1% und bei 400° 0,02%. Die Festlegung der Sättigungslinien durch chemisch-analytische Versuche war möglich, weil das im Kupfer bzw. seinen Legierungen gelöste Chrom in Salpetersäure löslich ist, das übrige Chrom dagegen nicht. Die kornverfeinernde Wirkung des Chroms wird auf dessen Anreicherung in den Korngrenzen des Grundmetalles zurückgeführt.

J. W. Cuthbertson, Manchester, Univ.: „Die elastischen Eigenschaften einiger Gleitmetalle bei gewöhnlicher und höherer Temperatur.“

Es werden die Ergebnisse von Messungen des Elastizitätsmoduls bei verschiedenen Temperaturen für Zinn und Legierungen auf Zinn- und Bleibasis mitgeteilt. Dazu werden die Prüfstäbe Biegebeanspruchungen ausgesetzt und die Durchbiegungen mittels eines eigens entworfenen Interferometers bestimmt. Die untersuchten Materialien kriechen schon bei verhältnismäßig geringen Beanspruchungen; sie gehorchen indessen dem Hookeschen Gesetz, sofern die Last genügend schnell einwirkt.

Zwischen den E-Modul/Temperatur-Kurven der hoch zinnhaltigen Legierungen bestehen nur geringe Unterschiede; mit steigendem Antimon Gehalt nimmt der E-Modul zu, u. zw. in selbst erschmolzenen Proben stärker als in Handelslegierungen. Bleizusätze wirken sich schon sehr bald aus, sie führen zur Zerstörung durch Kriechen beim Schmelzpunkt des Pb-Sn-Eutektikums oder in seiner Nähe. Cadmium ist nur von untergeordnetem Einfluß. Die Kurven für die Legierungen auf Zinnbasis weisen bei 120–160° Richtungsänderungen auf, die indessen beim reinen Zinn nicht beobachtet wurden.

Hoch bleihaltige Legierungen haben geringere Werte für die elastischen Konstanten als die Babbittmetalle, auch werden sie — mit Ausnahme des Bahnmetalls — schon in der Nähe von 180° infolge Kriechens zerstört. Der E-Modul von Bahnmetall ist bei Zimmertemperatur niedriger als der irgendeiner anderen Probe, dagegen werden die elastischen Eigenschaften bei Temperatursteigerung sehr gut; Umschmelzen und Oberflächenkorrosion bewirken Verschlechterung.

Besonders günstig in elastischer Hinsicht und vom Standpunkt der Kriechgeschwindigkeit verhält sich eine Zinnlegierung mit 3,5% Cu, 7–9% Sb und bis zu 1% Cd, sofern sie von anderen Beimengungen frei ist.

R. Hargreaves, Cambridge, Univ.: „Der Dampfdruck von Zink in Messingen.“

Zur Bestimmung des Dampfdrucks von Zink in Messingen mit und ohne Zusätze von Nickel und Aluminium wird eine Versuchsanordnung entwickelt, bei der die Probe auf der einen Seite im Innern eines evakuierten Quarzrohres erhitzt wird, während auf der anderen ungleich erhitzten Seite des Rohres die Kondensation des verdampften Zinks visuell verfolgt werden kann. Mit Hilfe der an Verdampfungs- und Kondensationsstelle gemessenen Temperaturen läßt sich aus der bekannten Dampfdruckkurve des Zinks dessen Dampfdruck über den untersuchten Legierungen bestimmen. Die Temperatur der beginnenden Kondensation des Zinkdampfes ließ sich

³⁾ R. Kohlhaas u. K. H. Soremba, Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral. Petrogr.) 100, 47 [1938].

⁴⁾ G. Scheide, Kolloid-Z. 82, 1 [1938]; s. a. diese Ztschr. 50, 212 [1937], 51, 405 [1938].

⁵⁾ K. Blodgett, J. Amer. chem. Soc. 57, 1007 [1935].