

kann der Fall eintreten, daß die Löslichkeitsgrenze der Komponente überschritten werden muß. Dann muß für die Ermittlung des  $\eta_1^M$ -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 $H_2O$	$\eta_M$ in cP n. M.-R. ber.	$\eta_M$ in cP gefunden	Differenz in %
1 <sup>a)</sup>	44,5 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 18,0 K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Sylvinitlösung	1,96	1,51	8
2	33,2 MgCl <sub>2</sub> + 16,6 MgSO <sub>4</sub>	4,52	4,04	12
3	20,0 MgCl <sub>2</sub> + 20,0 MgSO <sub>4</sub>	3,57	3,38	5,5
4 <sup>a)</sup>	1,0 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 1,2 K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 0,5 MgCl <sub>2</sub> + 0,5 MgSO <sub>4</sub> Chlormagnesiumlösung	5,01	5,05	0,9
5a	21,45 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 20,45 MgSO <sub>4</sub>	2,07	2,70	30
5b	20,45 MgCl <sub>2</sub> + 20,45 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,4 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,49	2,70	7,5
6a	9,0 K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 27,0 MgSO <sub>4</sub>	3,25	2,68	21
6b	9,0 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 9,0 MgCl <sub>2</sub> + 18,0 MgSO <sub>4</sub>	2,90	2,68	8,5
7a	19,4 K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 5,9 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,20	1,14	5
7b	5,9 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 5,9 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 13,5 K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,15	1,14	1
8a	9,0 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 27,0 MgSO <sub>4</sub>	3,35	3,04	10
8b	9,0 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 18,0 MgSO <sub>4</sub> + 9,0 MgCl <sub>2</sub>	3,08	3,04	1,3
9a <sup>a)</sup>	26,2 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 12,3 K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 12,3 MgCl <sub>2</sub> + 16,5 MgSO <sub>4</sub> Hartsalzlösung	6,92	3,47	100
9b	26,2 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 24,6 MgCl <sub>2</sub> + 12,3 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 4,2 MgSO <sub>4</sub>	4,23	3,47	20
9c	9,7 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 28,8 MgCl <sub>2</sub> + 12,3 K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 16,5 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,38	3,47	2,6
9d	22,0 Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 28,8 MgCl <sub>2</sub> + 4,2 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 12,3 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,34	3,47	3,7

<sup>a)</sup> 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 MgSO<sub>4</sub>. 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 MgSO<sub>4</sub> umgesetzt worden ist (vgl. 9c u. 9d). Hierbei ist es gleichgültig, ob das Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> umgesetzt wird oder nicht.

gültig, ob das Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> umgesetzt wird oder nicht.

Mit der Ermittlung der wahren Lage des homogenen Gleichgewichts reziproker 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“<sup>1)</sup>.

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

<sup>1)</sup> 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 (C<sub>31</sub>H<sub>64</sub>) 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. Schoon<sup>2)</sup>

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