

Deutsche Bunsengesellschaft. Hauptversammlung in Danzig 18.—21. Mai 1939.

Einzelvorträge zum Hauptthema:

Magnetismus und Chemie*).

R. Haul u. Th. Schoon, Berlin-Dahlem: „*Ein experimenteller Beitrag zur Frage der Elementarbereiche des Ferromagnetismus.*“ (Vorgetragen von R. Haul.)

Nach früheren Untersuchungen von Winkel und Mitarbb. führt die Aggregation von Ni-, Fe- und γ -Fe₂O₃-Aerosolen unterhalb der Curie-Temperatur zu fadenförmigen, oberhalb der Curie-Temperatur dagegen zu den normalen kugelförmigen Aggregaten. Diese Erscheinung wurde so gedeutet, daß die Primärkristallite spontan gesättigte Elementarmomente darstellen. In Erweiterung dieser Versuche wurde das magnetische Verhalten eines aerokolloid zerteilten Ferromagnetikums bei abnehmender Größe der Primärkristalle untersucht. Wenn es gelang, Teilchen herzustellen, die kleiner sind als ein Weißscher Elementarbereich, so sollte der Ferromagnetismus verschwinden. Metall-aerosole sind für solche Versuche ungeeignet, da das Kristallisationsvermögen der Metalle so groß ist, daß es bei dem verwendeten Kondensationsverfahren nicht gelingt, eine Größe von etwa 70 Å (bei Ni) zu unterschreiten. Dagegen gelang durch Herabsetzung der Reaktionstemperatur die Darstellung aerokolloider Zerteilungen von Eisen(III)-oxyd, die schließlich als praktisch „röntgenamorph“ anzusehen waren. Mit abnehmender Größe der aus der Verbreiterung der Elektroneninterferenzen zu entnehmenden, kohärent streuenden Bereiche tritt eine ziemlich sprunghafte Abnahme des Ferromagnetismus und Übergang in Paramagnetismus auf. Daß die Ursache dieser Erscheinung nicht in einem Modifikationswechsel (Übergang des ferromagn. γ -Fe₂O₃ in paramagn. α -Fe₂O₃) zu suchen ist, konnte durch Elektronenbeugungsversuche entschieden werden, die eine Zuordnung der paramagnetischen Präparate zu γ -Fe₂O₃ ermöglichen. Von einer bestimmten Kondensationstemperatur an findet nur mehr eine geringe Änderung sowohl der magnetischen Suszeptibilität als auch der Verbreiterung der Elektroneninterferenzen statt; beide Größen streben einem Grenzwert zu. Unter Zugrundelegung eines kürzlich von F. W. Jones für die röntgenographische Teilchengrößenbestimmung angegebenen Verfahrens wurde entsprechend aus der Verbreiterung der Elektroneninterferenzen die Größe der kohärent streuenden Bereiche in den paramagnetischen Präparaten zu etwa 15 Å abgeschätzt. In Analogie zu den Erscheinungen am Curiepunkt wird das Verschwinden der spontanen Magnetisierung bei dem Kleinerwerden der Teilchen, das auch im vorliegenden Falle nicht un stetig erfolgt, als kooperative Unordnungserscheinung gedeutet.

H. Bumm, Berlin-Siemensstadt: „*Magnetisch anomale Eigenschaften bei aushärtbaren Legierungen.*“

Bei aushärtbaren Legierungen durchläuft die Koerzitivkraft während der Ausscheidung oder im Anschluß an den Zerfall einen Höchstwert, dem in der Regel ein Mindestwert der Permeabilität entspricht. Im Gegensatz dazu tritt bei hochpermeablen ausscheidungsfähigen Fe/Ni/Cu-Legierungen bei geeigneter Wärmebehandlung eine anomale Permeabilitätssteigerung ein, bevor die Koerzitivkraft eine Änderung erfahren hat. Dieses Verhalten wird magnetisch, elektrisch und röntgenographisch studiert. Verfasser kommt zu dem Ergebnis, daß das Ansteigen der Anfangspermeabilität auf die beim Beginn der Ausscheidung eintretende Gittererholung zurückzuführen ist. Man kann so bei geeigneten Legierungen Anfangspermeabilitäten von 4000 erreichen. Da bei stark ausgewalzten Legierungen der Permeabilitätsanstieg mit der Feldstärke in der Walzrichtung sehr niedrig ist, hat das anomale Verhalten dieser ternären Legierungen für die Technik besondere Bedeutung gewonnen. Durch geeignete Variation der Wärmebehandlung läßt sich in weitem Umfange jedes gewünschte Wertepaar von Anstieg und Anfangspermeabilität erzielen.

Aussprache: Dahl, Berlin, hat bei kupferärmeren Legierungen in dem der wirklichen Ausscheidung vorangehenden Zustande, der durch den anomalen Widerstandsanstieg gekennzeichnet ist, eine Permeabilitätserhöhung gefunden. — Wassermann, Frankfurt a.M., fragt, ob die Ausscheidung anzeigende Verschiebung der Röntgenlinien bei dem Permeabilitätsmaximum beobachtet werden konnte. — Vortr.: Ja. — Auer, München, hob hervor, daß der Zustand der

anormalen Widerstandserhöhung noch keine wirkliche Ausscheidung bedeutet; nach seinen Messungen an Kupfer-Aluminium-Legierungen tritt dieser Widerstandsanstieg nur bei der sogenannten „Kaltvergiftung“ auf.

H. G. Müller, Berlin-Siemensstadt: „*Eine Dauermagnetlegierung mit anisotropen magnetischen Eigenschaften.*“

Durch die Entwicklung von ausscheidungsfähigen Fe/Ni/Cu-Dauermagneten sind der Technik magnetische Werkstoffe zugänglich geworden, die sich im Gegensatz zu den früher vorhandenen durch sehr gute Kaltbearbeitbarkeit auszeichnen. Bei diesen Stoffen kann man durch Walzen eine Steigerung der magnetischen Güte in der Walzrichtung erzielen. Röntgenographische Untersuchungen haben ergeben, daß diese Richtungsabhängigkeit und Gütesteigerung der magnetischen Eigenschaften im Gegensatz zu den Erfahrungen an magnetisch weichen Werkstoffen nicht durch die Textur bedingt ist. Die Erhöhung von Remanenz und Koerzitivkraft ist vielmehr auf eine weitgehende Überwindung der dem System Eisen—Nickel—Kupfer eigenen Trägheit des Ablaufs der Ausscheidung und der damit verbundenen Vermehrung der Heterogenität der ausgeschiedenen Phase durch die Kaltbearbeitung zurückzuführen. Die Ausbildung der magnetischen Vorzugslagen wird durch eine gleichfalls auf den Walzprozeß zurückgehende anisotrope Verteilung der kupferreichen unmagnetischen Phase in der ferromagnetischen Eisen-Nickel-reichen Grundmasse hervorgerufen.

Aussprache: Wassermann, Frankfurt a. M., fragt, ob die anisotrope Verteilung der Ausscheidungen nicht durch die Textur hervorgerufen und damit die Textur indirekt doch für die magnetische Anisotropie der Dauermagnete verantwortlich sei. — Vortr.: Die Textur und die anisotrope Verteilung der Ausscheidungen werden beide durch die während des Walzens wirksamen Plastizitätsvorgänge erzeugt. — Dahl, Berlin, teilt mit, daß es ihm durch eine andere Wärmebehandlung einer Fe/Ni/Cu-Legierung mit 15% Fe, 34% Ni und 51% Cu gelungen sei, die vierzählige Anisotropie der Textur zu erzeugen. Aus dem ganzen über magnetisch anisotrope Erscheinungen vorhandenen Versuchsmaterial geht hervor, daß die Verhältnisse dabei sehr kompliziert sind. Eine über die in dem Vortrag gegebene Deutung hinausgehende Erklärung könne zurzeit nicht gegeben werden. — Vortr.: Das Versuchsergebnis von Dahl dürfte durch den geringen Übersättigungsgrad seiner Legierung zu erklären sein.

A. Simon, Dresden: „*Über die magnetische Charakterisierung einiger Eisenkomplexe.*“

Die bei der Reaktion zwischen Ferrisalz und Wasserstoff-superoxyd in Gegenwart von $\alpha\alpha'$ -Dipyridyl von R. Kuhn als wahrscheinlich hochaktive Zwischenstufe angesprochene rotbraune Zwischenverbindung war von dem Vortr. als eine Monodipyridylferriverbindung isoliert und aufgeklärt worden. Sie erwies sich trotz der Koordinationszahl 2 als sehr beständig und nicht als hochaktiv. Magnetisch ergaben sich 5,91 Bohrsche Magnetonen. Es konnte gezeigt werden, daß $[\text{Fe}\alpha\alpha'\text{-Dip}]\text{Cl}_2$ ($KZ = 2$) unter keinen Umständen in eine Ferriverbindung mit 2 ($KZ = 4$) oder 3 $\alpha\alpha'$ -Dipyridylliganden ($KZ = 6$) zu verwandeln ist. Durch energetische Betrachtungen auf Grund der Termwerte wurde gezeigt, daß der Komplex $[\text{FeDip}]\text{Cl}_2$ als Ionendipolkomplex angesprochen werden muß.

In Gemeinschaft mit H. Knauer wurden nun die entsprechende Phenantrolinverbindung sowie die über das Ferrotridipyridylchlorid zu realisierenden blauen (braunen) Ferritridipyridylsalze im festen und gelösten Zustand magnetisch gemessen. Während $[\text{FePhen}]\text{Cl}_2$ sich chemisch und magnetisch dem entsprechenden Dipyridylsalz völlig analog verhält (5,91 Bohrsche Magnetonen), erweisen sich die Tridipyridyl- und Triphenantrolinferrisalze als Durchdringungskomplexe mit 1,73 Bohrschen Magnetonen, die entgegen der sonstigen Erfahrung sehr instabil sind und sich leicht in die entsprechenden Ferrokomplexe umlagern. Die Unmöglichkeit, Ferridurchdringungskomplexe aus Ferrisalzen darzustellen, wird mit der besonderen Stabilität der halbbesetzten Untergruppe im Ferrieisen in Verbindung gebracht.

Das Curie-Weißsche Gesetz ist überall mit kleinen Θ -Werten erfüllt. Es konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß die Störungen der Bahnmomente (Θ -Werte) weniger auf Wechselwirkung der magnetischen Atome als auf solchen durch die Liganden beruhen.

*) Bericht über die Hauptvorträge vgl. S. 493.

Auch bei der sorgfältigen Reinigung der Triligandferrokomplexe tritt entgegen der Theorie ein schwacher Paramagnetismus ($1/4$ bis $1/2$ Bohrsche Magnetonen) auf, der auf unsymmetrische Präzession der magnetischen Vektoren infolge der Kristallfeldwirkung zurückgeführt wird, da der Diamagnetismus in Lösung erheblich wächst. Sämtliche Messungen an festen Präparaten wurden über das ganze Temperaturintervall von 95–295° abs. in Abständen von 3–5° durchgeführt.

Aussprache: Klemm, Danzig, weist darauf hin, daß bei einem Magnetonenwert von 5,9 Magnetonen Durchdringungskomplexe auch deshalb ausgeschlossen sind, weil erfahrungsgemäß Durchdringungskomplexe nur auftreten, wenn das Moment Null oder wenig von Null verschieden ist.

H. Haraldsen u. E. Nygaard, Oslo: „Über magnetische Untersuchungen im System Chrom–Arsen.“ (Vorgetragen von H. Haraldsen.)

Durch Erhitzen feinpulverisierten Elektrolytchroms und Arsens in evakuierten, abgeschmolzenen Quarzglasröhrchen erweist es sich unmöglich, ein arsenreicheres Präparat als $\text{CrAs}_{0,85}$ darzustellen, auch wenn die Temperatur bis auf 1300° gesteigert wird. Die Untersuchung bleibt deshalb zunächst auf das Konzentrationsgebiet von 0–48,75 Atom-% Arsen beschränkt.

Während die arsenärmsten (25,0 und 28,57 Atom-% As) und das arsenreichste (48,75 Atom-% As) Präparat einen fast temperaturunabhängigen, schwachen Paramagnetismus bis hinunter zur Temperatur der flüssigen Luft besitzen, steigt die Suszeptibilität in dem dazwischenliegenden Konzentrationsgebiet auf Werte, die bei tiefen Temperaturen von der Größenordnung ferromagnetischer Stoffe sind. Dies Verhalten erinnert deutlich an das System Chrom–Schwefel zwischen 50 und 60 Atom-% Schwefel.

Der Ferromagnetismus der Chrom–Arsen-Präparate mittlerer Zusammensetzung tritt erst bei Temperaturen unterhalb 0° in Erscheinung. Das Curie-Weißsche Gesetz ist recht genau erfüllt. Die „paramagnetische“ Curie-Temperatur ergibt sich durch Extrapolation zu etwa –70°.

Die magnetische Messung zeigt im Zusammenhang mit röntgenographischen Untersuchungen, daß — entgegen der Erwartung — die Homogenitätsgebiete in diesem System verhältnismäßig schmal sind.

Es werden die Beziehungen der in dem System Chrom–Arsen vorhandenen Phasen und ihr magnetisches Verhalten mit den Verhältnissen bei den Chrom–Chalkogeniden verglichen. Als ein Ergebnis von allgemeiner Bedeutung erscheint es, daß Ferromagnetismus oft dann auftritt, wenn ein sehr stark gestörtes Gitter vorliegt.

R. Juza u. R. Langheim, Heidelberg: „Die Sorption von Sauerstoff durch aktive Kohle, beurteilt nach magnetischen Messungen.“ (Vorgetragen von R. Juza.)

Während das Sauerstoffmolekül paramagnetisch ist, war von dem auf Kohle als Oberflächenoxyd gebundenen Sauerstoff anzunehmen, daß er, ebenso wie der Sauerstoff im Kohlenoxyd oder -dioxid, seinen Paramagnetismus verloren hat. Es war somit zu erwarten, daß die Messung der Suszeptibilität von an Kohle sorbiertem Sauerstoff eine Entscheidung ermöglichen würde, in welchem Ausmaß der sorbierte Sauerstoff an der Oberfläche chemisch bzw. physikalisch gebunden ist.

Man ließ auf mit Chlor aktivierte und entgaste Zuckerkohle, deren magnetische Suszeptibilität bestimmt worden war, bei Zimmertemperatur 30 min lang Sauerstoff einwirken; hierauf wurde die magnetische Suszeptibilität von Kohle plus Sauerstoff in Abhängigkeit von der Zeit (bis zu 95 h) bestimmt. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur mit Sauerstoffdrucken von 2 bis 700 mm und bei 60, 100, 150 und 200° mit 700 mm Sauerstoff durchgeführt. Die Ausbildung der Oberflächenoxyde erfolgt bei weitem am raschesten zu Beginn der Sorption, schreitet aber während der gesamten Beobachtungsdauer fort, bei den hohen Temperaturen sehr viel schneller als bei den tiefen. Die verwendete Kohle bindet bei Zimmertemperatur innerhalb 40 h bis zu 3 cm³ Sauerstoff pro 1 g Kohle quantitativ als Oberflächenoxyd. Bei Drucksteigerung und stärkerer Belegung (bis 700 mm und 12,5 cm³ Sauerstoff pro 1 g Kohle) werden nur geringe weitere Mengen (bis insgesamt 3,75 cm³) chemisch gebunden. Bei höheren Temperaturen steigt die Geschwindigkeit und das Ausmaß der Oberflächenoxydbildung stark an. Bei der gleichen Belegungs-

dichte von 12,5 cm³ sind folgende Mengen chemisch gebunden: bei 18° 3,75 cm³, 60° 5,0 cm³, 100° 7,5 cm³ und 150° 12,5 cm³. Die Versuche gestatten auch, die Aktivierungsenergie der Kohlenoxydation zu berechnen. Der Mittelwert der Aktivierungsenergie, geltend für die Oxydationsvorgänge, die sich während der 2.–30. Stunde abspielen, ist 39 kcal. Die Aktivierungsenergie der zuerst ablaufenden Oxydationsvorgänge scheint kleiner zu sein als die der später ablaufenden.

Es wird ferner eine Apparatur beschrieben, die Messungen der magnetischen Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen in einer beliebigen Gasatmosphäre gestattet. Mit dieser Apparatur wurde bei –183° unter gleichzeitiger Druckmessung die Suszeptibilität von Kohle plus sorbiertem Sauerstoff gemessen. Für den adsorbierten Sauerstoff wurde eine von der Belegungs-dichte abhängige Suszeptibilität gefunden. Die ersten sorbierten Sauerstoffmengen haben eine größere, die bei höheren Drucken sorbierten eine kleinere Suszeptibilität als der gasförmige Sauerstoff bei der gleichen Temperatur. Der Verlauf der Suszeptibilität wird in seinen Einzelheiten besprochen und zu erklären versucht.

B. W. Asmussen, Kopenhagen: „Zur Magnetochemie komplexer Antimonverbindungen der Oxydationsstufe 4.“

Der Vortrag beschäftigt sich mit der Frage, ob in Verbindungen wie $\text{Me}_3[\text{SbCl}_4]$ oder $\text{Me}_3[\text{SbBr}_4]$, in denen Me ein Alkalimetall bedeutet, vierwertiges Antimon vorliegt oder ob es sich um ein Gemisch von drei- und fünfwertigen Ionen handelt. Austauschversuche mit künstlich radioaktivem Antimon brachten keine Entscheidung dieser Frage. Sämtliche Verbindungen dieser Art sind diamagnetisch. Dies wäre mit der Existenz von Sb^{IV+} -Ionen nur dann im Einklang, wenn man für diese einen angeregten ³P-Zustand annimmt; das ist aber aus energetischen und quantentheoretischen Gründen unmöglich. Somit muß man die Existenz von Sb^{III+} - und Sb^{V+} -Ionen nebeneinander annehmen. Dagegen spricht jedoch der röntgenographische Befund, nach dem die Antimonionen im Gitter gleichwertig sind. Dieser Befund kann auf Grund der magnetischen Daten nur so gedeutet werden, daß abwechselnd drei- und fünfwertiges Antimon vorhanden ist.

Aussprache: Müller, Jena, hat bei Sb-IV-Verbindungen ebenfalls temperaturunabhängige Suszeptibilität gefunden. Es dürfte sich hier um eine Mesomerie (Resonanz) handeln, eine Auffassung, die Farbigkeit, magnetisches Verhalten und Konstitution widerspruchlos zu erklären gestattet. — Simon, Dresden, bemerkt, daß das Antimon auch in Oxyden mittlerer Oxydationsstufe drei- und fünfwertig sein muß. — Swinne, Berlin, weist darauf hin, daß es sich auf Grund der Röntgenabsorptionskanten entscheiden lassen müßte, ob vierwertiges Antimon vorliegt oder ein Gemisch von drei- und fünfwertigem. — Klemm, Danzig, bemerkt, daß auch bei den Verbindungen des zweiwertigen Indiums und Galliums möglicherweise nicht Doppelionen In^{IV+} und Ga^{IV+} vorliegen könnten, sondern abwechselnd In^{II+} - und In^{III+} - bzw. Ga^{II+} - und Ga^{III+} -Ionen. Sicher nachgewiesen sind Doppelionen nur beim Hg_2Cl_2 .

Einzelvorträge (nicht zum Hauptthema).

K. Faltings, Hamburg: „Photochemische Untersuchungen im Schumann-Ultraviolett Nr. 8. Die photochemische Zersetzung des Äthans“¹⁾.

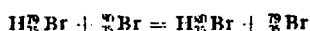
H. Sueß, Hamburg: „Über chemische Prozesse beim Einfang von Neutronen durch Brom.“

Beim Einfang eines thermischen Neutrons durch ein Br-Atom wird Energie von etwa $8 \cdot 10^6$ eV durch ein oder mehrere γ -Quanten abgegeben. Durch den Compton-Rückstoß würde, falls die Energie in einem Quant abgegeben wird, auf das Br-Atom eine kinetische Energie von etwa 6000 kcal übertragen werden, durch die das Br-Atom aus dem Molekülverband losgerissen wird. Nach Fleischmann werden im Mittel ungefähr zwei γ -Quanten emittiert. Es können sich daher beim Aussenden mehrerer γ -Quanten die Compton-Impulse bisweilen statistisch aufheben, so daß es denkbar ist, daß ein merklicher Teil der Atome beim Aktivieren organischer Bromverbindungen im ursprünglichen Molekülverband bleibt. Die Ergebnisse der Versuche von Glückauf und Fey, bei denen Brom in flüssigen organischen Verbindungen aktiviert wurde, lassen diese Möglichkeit offen. Wir haben nun gefunden, daß bei der Bestrahlung von gasförmigem Äthylbromid mit ther-

¹⁾ Vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1207 [1939].

mischen Neutronen in Gegenwart von etwas Bromwasserstoff praktisch alle aktiven Br-Atome im HBr nachgewiesen werden können. 95—100% der aktivierten Br-Atome werden sicher aus den Molekülen losgerissen und tauschen dann mit dem beigegebenen Bromwasserstoff aus.

Wenn gasförmiger Bromwasserstoff thermische Neutronen einfängt, wird, wie die Rechnung zeigt, die H—Br-Bindung infolge der geringen Masse des H-Atoms, insbesondere wenn 2 oder mehrere γ -Quanten ausgesandt werden, nicht bis zum Zerreißen beansprucht. Durch den Rückstoß eines γ -Quants von $8 \cdot 10^6$ eV wird die H—Br-Bindung mit etwa 70 kcal/Mol primär beansprucht. Da freie Br-Atome von Acetylen mit einer Geschwindigkeit abgefangen werden, die bei Zimmer-temperatur mit der Austauschreaktion:



vergleichbar ist, wurde eine Mischung von HBr und C_2H_2 thermischen Neutronen ausgesetzt. Dabei ergab sich, daß auch der Bromwasserstoff beim Aktivieren zum überwiegenden Teil in Atome zerfällt. Es muß angenommen werden, daß die nach dem Einfangen von Neutronen raschfliegenden HBr-Moleküle sich bei Zusammenstößen mit anderen Molekülen zerschlagen. Weiter ergaben die Messungen Einzelheiten über die Austausch- bzw. Aulagerungsreaktion der Br-Atome mit HBr bzw. C_2H_2 .

Es wird ein Geiger-Müller-Zählrohr zur Messung der Aktivität kleiner Flüssigkeitsmengen beschrieben, das bei den Versuchen verwendet wurde.

K. H. Geib, Leipzig: „Über den Austausch von Wasserstoffionen zwischen Schwefelwasserstoff und Methanol.“

Die Geschwindigkeit des Austausches von Wasserstoffionen zwischen Wasser und der Hydroxylgruppe anderer Substanzen, etwa Alkoholen, ist bei 0° so groß, daß sie bisher noch nicht gemessen werden konnte. Ersetzt man für die Untersuchung einer solchen Austauschreaktion das Wasser durch (flüssigen) Schwefelwasserstoff, so lassen sich Austauschversuche bei Reaktionstemperaturen um —100° durchführen. Der Verlauf des Austausches von Wasserstoffionen wurde sowohl mit $\text{CH}_3\text{OD} + \text{H}_2\text{S}$ als auch mit $\text{CH}_3\text{OH} + \text{D}_2\text{S}$ als Ausgangsstoffen untersucht, der Fortgang der Reaktion wurde dabei entweder durch Messung des D-Gehaltes in dem durch Verbrennung aus dem Alkohol erhaltenen Wasser oder durch Messung des Schwefelwasserstoffdampfdruckes festgelegt. Mit $2 \text{CH}_3\text{OH} + 1 \text{D}_2\text{S}$ als Ausgangsmischung wurden folgende Halbwertszeiten für die Austauschreaktion erhalten: bei —79° $\frac{1}{4}$ min, —97° 2,5 min, —115° 30 min. Daraus wurde eine Aktivierungsenergie von 7,5—8 kcal und eine Aktionskonstante von 10^7 — 10^8 erhalten. Durch Zusatz von HCl wird der Austausch katalysiert. Im Gleichgewicht ist bei den angewandten Temperaturen der D-Gehalt in der Alkohol-Hydroxylgruppe viel größer als der des Schwefelwasserstoffs, einem Isopenverteilungskoeffizienten von 4 entsprechend.

P. W. Schenk und H. Jablonowski, Königsberg: „Reaktionen mit Sauerstoffatomen.“

In einer Apparatur, die im wesentlichen der von Geib und Harlech zur Untersuchung von Reaktionen von Atomen bei tiefen Temperaturen entwickelten Anordnung gleicht, wurden die Umsetzungen von Sauerstoffatomen mit Schwefelwasserstoff, Stickstoffdioxid, Chlor und Brom bei der Temperatur der flüssigen Luft untersucht. Es wurde gefunden, daß Schwefelwasserstoff mit den O-Atomen nach der Bruttogleichung: $\text{H}_2\text{S} + \text{O} + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4$ reagiert. Solange wenigstens etwa 1 O-Atom auf 1 H_2S zur Verfügung steht, tritt keine Schwefelabscheidung, sondern Oxydation zu H_2SO_4 ein. Darüber hinaus wird Oxydation zu H_2SO_4 gefunden.

Mit NO_2 verläuft die Umsetzung nach $2\text{NO}_2 + \text{O} = \text{N}_2\text{O}_3$, was seinen Grund darin haben dürfte, daß im Augenblick der Reaktion das NO_2 eine so niedrige Temperatur hat, daß trotz des niedrigen, bei allen Versuchen herrschenden Druckes von etwa 0,3 mm Hg größtenteils N_2O_4 vorliegt.

Mit Chlor reagieren Sauerstoffatome unter Bildung von Chloroxyden, und zwar konnten sowohl ClO_2 als auch Cl_2O analytisch in den Reaktionsprodukten nachgewiesen werden.

Mit Brom bilden Sauerstoffatome das von R. Schwarz und M. Schmeißer kürzlich entdeckte Bromdioxid, und zwar

wird hier beim Vorliegen eines genügenden Überschusses an Sauerstoffatomen alles Brom zu Bromdioxid umgesetzt. Über den Mechanismus dieser Reaktion läßt sich aus diesen Versuchen kein sicherer Schluß ziehen. Es läßt sich nur zeigen, daß je angewandtes Br_2 maximal 2O_2 aufgenommen werden.

O. Schmitz-Dumont, Anorgan. Abt. des chem. Inst. der Universität Bonn: „Über die Polymerisation und Depolymerisation von Phosphornitrilchloriden.“

Zu den wenigen bekannten polymerisationsfähigen anorganischen Stoffen, von denen eine Polymerenreihe existiert, gehört das Phosphornitrilchlorid NPCl_2 . Das niedrigste Glied der Reihe ist das Triphosphornitrilchlorid, das sich beim Erhitzen oberhalb 250° ebenso wie die anderen Polymeren in den hochmolekularen Phosphornitrilchlorid-Kautschuk verwandelt. Dieser kautschukartige Stoff ist bereits Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen¹⁾, und seine Struktur kann als geklärt betrachtet werden. Weniger genau wurde bisher der Polymerisationsvorgang selbst untersucht. Wesentliche Punkte blieben strittig, u. a. die Frage, ob die Polymerisation zu einem echten Gleichgewicht führt.

Es konnte festgestellt werden, daß beim Erhitzen des Trimeren in einer zugeschmolzenen Quarzampulle auf 600° bei Anwendung von 1 g Substanz auf 100 cm³ Reaktionsraum die Polymerisation in homogener Gasphase ohne Bildung des Phosphornitrilchlorid-Kautschuks erfolgt. Das System enthält nach der Reaktion neben unverändertem Ausgangsmaterial beträchtliche Mengen Tetrameres neben höherpolymeren kristallinen und flüssigen Stoffen. Zu dem System gleicher Zusammensetzung gelangt man ausgehend vom Tetrameren oder vom Phosphornitrilchlorid-Kautschuk, sofern die gleichen Reaktionsbedingungen in jedem Falle eingehalten werden. Die Polymerisation führt also zu einem echten Gleichgewicht. Damit läßt sich das Trimer partiell und reversibel ohne Kautschukbildung in das Tetramere verwandeln.

Weiterhin muß mit zunehmender, im Reaktionsraum befindlicher Substanzmenge, also mit zunehmendem Druck, der im Gleichgewicht vorhandene Anteil an Höherpolymeren zunehmen, was bestätigt werden konnte. Wird eine gewisse durch die Temperatur festgelegte Substanzmenge überschritten, so bildet sich auch Phosphornitrilchlorid-Kautschuk.

Mit steigender Temperatur geht die Menge der im Gleichgewicht befindlichen höherpolymeren Formen zugunsten der niederpolymeren zurück. Die Polymerisation verläuft danach in exothermer Reaktion.

Aus dem Gesagten geht bereits hervor, daß sich der Phosphornitrilchlorid-Kautschuk thermisch vollkommen depolymerisieren lassen muß, was von verschiedener Seite bestritten wird. Durch Erhitzen im Vakuum bis auf 380° läßt sich also die vollständige Depolymerisation des Phosphornitrilchlorid-Kautschuks ohne Schwierigkeit erreichen.

G. V. Schulz, Freiburg i. Br.: „Versuche zur Thermodynamik hochmolekularer Lösungen.“

Aus Versuchen geht hervor, daß die Hypothese II — die sehr langen, fadenförmigen Moleküle sind auf Grund ihrer inneren Bewegungsmöglichkeiten osmotisch wirksamer als Kugelmoleküle — für das System Nitrocellulose—Aceton in keiner Konzentration zutrifft. Die Abweichungen von der Idealität sind also auf energetische Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der beiden Komponenten zurückzuführen — Hypothese I. Die Erhöhung des osmotischen Druckes wird durch eine energetische Wechselwirkung des gelösten Stoffes mit dem Lösungsmittel hervorgerufen. — Auf Grund geometrischer Betrachtungen läßt sich aus den gemessenen Größen ein Wechselwirkungspotential abschätzen, das mit der 3. bis 4. Potenz des Molekülabstandes abfällt.

G. Schmid und O. Rommel, Stuttgart: „Zerreißen von Makromolekülen mit Ultraschall.“ (Vorgetragen von G. Schmid.)

Lösungen von hochpolymeren Substanzen, wie Stärke, Gummi arabicum, Gelatine, Agar usw., erleiden durch Behandlung mit intensivem Ultraschall einen Viskositätsverlust.

Um die immer noch offene, interessante Frage, ob ein Zerreißen großer Moleküle in kleinere durch Ultraschall möglich

¹⁾ R. Schenck, K. H. Meyer, P. Renaud, de Fiequelemont.

ist, zu klären, war es notwendig, von den bisher verwendeten, chemisch schlecht definierten großen Molekülen abzugehen und die neuerdings vor allem durch die Arbeiten von *Staudinger* und seiner Schule viel besser erforschten Padenmoleküle des Polystyrols, der Polyacrylsäure- und der Celluloseabkömmlinge zu untersuchen.

Es wird über Depolymerisationsversuche mit derartigen Makromolekülen berichtet. Die Abnahme der spezifischen Viskosität ist bei diesen Substanzen außerordentlich viel größer, und die Viskosität nimmt nach der Beschallung nicht wieder zu, selbst wenn das Lösungsmittel vorsichtig abgedampft und die Substanz wieder frisch gelöst wird. Ebenso ändern Sauerstoffausschluß und Cavitationsvermeidung das Ergebnis nicht wesentlich. Makromoleküle können also tatsächlich unmittelbar durch intensiven Ultraschall abgebaut werden, jedoch, wie es vorläufig scheint, nur bis zu einer gewissen Grenze, z. B. bei Polystyrol nach Erreichung eines Molekulargewichtes von etwa 30000, gleichgültig wie groß das ursprüngliche Molekulargewicht war; kleinere Moleküle werden nicht mehr angegriffen.

Für eine sichere theoretische Deutung sind die Versuche noch nicht ausreichend. Eine Rechnung zeigt jedoch, daß die Reibungskräfte möglicherweise ausreichend sein könnten, wenn man annimmt, daß sich die Moleküle gegenseitig in ihrer Bewegung hindern.

K. Clusius und G. Dickel-München: „*Schmelzpunkt und Tripelpunktdruck von $H^{35}Cl$ und $H^{37}Cl$* “.

Es wird über eine Anordnung zur Messung der Schmelztemperatur und des Tripelpunktdruckes der Gase $H^{35}Cl$ und $H^{37}Cl$ berichtet. Die Ergebnisse werden mit denen für HCl und DCl verglichen. Durch diese Untersuchung werden eindeutige Rückschlüsse über den verschiedenen Einfluß von inner- und zwischenmolekularer Nullpunktsenergie auf Schmelzpunkt und Dampfdruck einer Substanz möglich.

K. Wirtz und H. Korsching, Berlin-Dahlem: „*Trennung von Flüssigkeitsgemischen mittels des Clusius'schen Trennrohrverfahrens*“.

Das Verfahren, das *Clusius* zur Trennung der Chlorisotopen benutzte, hat wohl bei allen an der Trennung von Isotopen Interessierten neue Hoffnungen erweckt. Da jedoch nicht von allen chemischen Elementen geeignete gasförmige Verbindungen erhalten werden können, wurde das *Clusius'sche* Verfahren auf Flüssigkeiten übertragen. Daß Thermodiffusion in Flüssigkeiten möglich ist, wissen wir aus dem *Ludwig-Sorret*-Phänomen. Es ließ sich leicht abschätzen, daß trotz des durch die Gefrier- und Siedepunkte beschränkten Temperaturintervalls die möglichen Temperaturgrenzen und insbes. der Temperaturgradient genügend groß sein können, um positive Ergebnisse zu erhoffen. Auch die Dimensionierung der Apparate war leicht zu finden: War für Gase der Abstand der verschiedenen temperierten Wände von der Größenordnung Zentimeter, so sollte er für Flüssigkeiten kleiner sein, u. zw., wie sich aus der bekannten Gleichung $\bar{x}^2 = 2Dt$ abschätzen ließ, etwa im Verhältnis \sqrt{D} . Die Diffusionskonstante D ist in Flüssigkeiten rd. 10^4 - bis 10^6 -mal kleiner als im Gas. In einfachen Apparaten, bestehend aus einem elektrisch geheizten Draht in einer Glascapillare bei einem Abstand von einigen Zehntel mm wurde in wenigen Stunden ein Hexan- CCl_4 -Gemisch (1:1) weitgehend getrennt.

Daraufhin wurde zunächst eine quantitative Formulierung des *Clusius'schen* Trennverfahrens in Flüssigkeiten ausgearbeitet (*Debye*), deren wichtigstes Ergebnis eine Aussage über die bis zum Erreichen des Endgleichgewichtes der Trennung etwa verstreichende Zeit ist. Diese ist $\Theta = \frac{h^2}{\pi^2 D}$, wo h die Länge des Trennrohres ist und D der Diffusionskoeffizient des betr. Stoffes. Für eine wäßrige Lösung eines Salzes wie $NaCl$ ist bei $h = 1m$: $\Theta \sim 1000$ Tage; bei Gasapparaturen sind die entsprechenden Zeiten Bruchteile von Tagen. Bei kleinen Trennzeiten $t \ll \Theta$ wächst die Trennung proportional \sqrt{t} . Aus der Theorie läßt sich ferner bei gegebenen Apparatdimensionen die thermische Diffusionskonstante D berechnen, und dann rückwärts die optimale Dimensionierung der Trennrohre für eine bestimmte Substanz angeben. Mit derart opti-

malen Trennrohren wurde gearbeitet. Die Theorie zeigt ferner, daß für $t \ll \Theta$ die erhaltene Trennung in 1. Näherung unabhängig von der Länge h des Trennrohres ist. Versuche mit Mischungen von leichtem und schwerem Wasser bestätigen dies. So wurde in einem 10 cm langen Rohr eine effektive Trennung eines 30%igen D_2O - H_2O -Gemisches von 5% gefunden, in einem 90 cm langen eine von 4,8%. Die Temperaturdifferenz betrug rund 60° . Eine 0,4 molare Lösung von $ZnSO_4$ in H_2O war in dem 10 cm langen Rohr nach 48 h unten 7mal konzentrierter als oben; im 90 cm langen Rohr betrug der Faktor 7,3. Der Gleichgewichtswert im 90 cm langen Rohr sollte erst nach 1000 Tagen erreicht sein und rd. 10mal größer sein.

Eine systematische Untersuchung dieser Sedimentation der Salze zeigte u. a., daß bei kleinen Konzentrationen die Trennung mit steigender Konzentration zunimmt, und daß ebenso wie im Gas, größere und schwerere Ionen stärker sedimentiert werden als kleinere.

Eine theoretische Diskussion der Thermodiffusion in Flüssigkeiten zeigt, daß für Teilchen, die sich im wesentlichen durch die Masse unterscheiden, das für die Trennung wichtige Verhältnis $\frac{D'}{D}$ in erster Linie von der Wurzel aus dem Massenverhältnis abhängen sollte. Unterscheiden sie sich aber hauptsächlich durch die Größe, so dürfte $\frac{D'}{D}$ dem Volumen proportional sein.

Gegenüber diesen systematischen Untersuchungen trat die Isotopentrennung in den Hintergrund. Doch wurde für die erwähnte Sedimentation der 0,4 molaren Lösung von $ZnSO_4$ in H_2O mit Hilfe der Isotopenverschiebung in der Hyperfeinstruktur der Zn -II-Linie λ 7479 geprüft, ob bei der Sedimentation eine Isotopentrennung eingetreten war. Es zeigte sich ein an der Grenze unserer Meßfehler liegender Effekt von einigen Prozenten in der erwarteten Richtung. Sollte er reell sein, so wäre grundsätzlich die Trennung aller Isotope aller Elemente im *Clusius*-Rohr gesichert.

Von ganz besonderer Bedeutung dürfte das *Clusius'sche* Verfahren in seiner Anwendung auf Flüssigkeiten für die präparative Chemie sein. Die Tatsache, daß Form- und Massenverschiedenheiten von Molekülen genügen, um verschieden starke Sedimentation im *Clusius*-Rohr hervorzurufen, eröffnet ein weites Feld von Möglichkeiten. Hier ist hervorzuheben, daß Temperaturdifferenzen in Flüssigkeiten so niedrig gehalten werden können, daß auch empfindliche Verbindungen ohne Gefahr längere Zeit in ein Trennrohr gebracht werden können. Besonders wichtig ist, daß keinerlei Substanzverluste auftreten.

Um das Verhalten schwerer und großer Moleküle zu studieren, haben wir u. a. den Bisazofarbstoff Sudan (Molekulargewicht ~ 350) in CCl_4 gelöst und in das *Clusius*-Rohr gebracht. Er zeigte nach 24 h eine Sedimentation im Verhältnis 1:2. Auch eine sehr verdünnte Lösung von Chlorophyll in Wasser zeigte eine schwache, mit dem Auge verfolgbare Sedimentation. Diese Versuche können auch in Apparaturen, die ganz aus Glas sind, ausgeführt werden und als Demonstrationsversuche dienen.

B. Bruzs, Riga: „*Überführungsenergien*“.

Vortr. kommt zu dem Schluß, daß es neben den reversiblen Überführungsenergien noch friktionelle (*Joule*) Prozesse charakterisierende Materialkoeffizienten gibt, die mit Recht die Bezeichnung einer thermodynamisch verwertbaren irreversiblen Überführungswärme tragen dürfen und die in VE. ausgedrückt rein phänomenologisch die Werte $(\delta E/\delta T)_{Res. dT} - (\delta E/\delta T)_{Konp. dT}$; $(\delta E/\delta c)_{Res. dc} - (\delta E/\delta c)_{Konp. dc}$ usw. besitzen.

Eine genauere Untersuchung der reziproken Systeme führt zum weiteren (mit Superpositions-, Lokalisations- und Kraftsatz erkläraren) Schluß, daß es sich bei der irreversiblen Überführungswärme und bei der Mitführungswärme um keine neuen thermodynamischen Zahlenwerte handelt, sondern um vorausberechenbare Größen, die nämlich in generellem, und zwar skalarem Zusammenhang mit den thermodynamischen Funktionen stehen, die die Zustände des Energieträgers definieren.

Die theoretischen Erkenntnisse werden soeben experimentell geprüft.

²⁾ Vgl. *Clusius*, diese Ztschr. 51, 831 [1938]; vgl. a. Naturwiss. 27, 110 [1939] sowie Wirtz, ebenda S. 367, 369.

H. Reinhold und K. Schmitt, Gießen: „Über eine Methode zur experimentellen Bestimmung der Dissoziationsgeschwindigkeit des gasförmigen Schwefels.“

Bei der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit des α -Ag₂S in Abhängigkeit vom Dampfdruck des Schwefels wurde gefunden, daß die Leitfähigkeit in bestimmter Weise von der Form des Leitfähigkeitsgefäßes abhängig ist. In einem Gefäß, das freie Kommunikation des Schwefeldampfes gestattet zwischen dem Raum (Temperatur = $T_{A,S}$), das den Leitfähigkeitskörper (α -Ag₂S) enthält, und dem Raum (Temperatur = T_B ; $T_{A,S} > T_B$), das den festen oder flüssigen Schwefel enthält, ist die Leitfähigkeit des Schwefelsilbers größer als in einem Gefäß, in dem beide Räume nur durch eine Capillare miteinander verbunden sind. Durch eine Reihe verschiedener Versuchsanordnungen wurde gezeigt, daß dieser Effekt auf einer verhältnismäßig kleinen Dissoziations- bzw. Rekombinationsgeschwindigkeit des Schwefeldampfes beruht. Es wurde eine Strömungsmethode ausgearbeitet, die es gestattet, beide Geschwindigkeiten durch Leitfähigkeitsmessungen zu bestimmen. Hierbei ergab sich eine Halbwertszeit der Dissoziations- (Assoziations-) Geschwindigkeit von der Größenordnung einer Minute.

T. Erdey-Grúz und O. Bajor, Institut für allgemeine Chemie der königl. ungarischen Peter-Pázmány-Universität, Budapest: „Über die Elektrocapillarkurven von hochverdünnten Amalgamen.“

Wir haben die Elektrocapillarkurven von hochverdünnten Zn-, Cd-, Tl-, Pb-, Sn-, Bi- und Cu-Amalgamen nach der Tropfengewichtsmethode untersucht. Die Elektrocapillarkurven von Amalgamen, deren Konzentration kleiner als etwa 10^{-3} Gr.-Atom/Lit. ist, fallen mit denjenigen des reinen Quecksilbers zusammen, oder zeigen nur unwesentliche Abweichungen. Im Konzentrationsintervall von etwa 10^{-3} — 10^{-1} (bei den Blei-amalgamen bei 10^{-2}) erhöht sich das Maximum der Oberflächenspannung und verschiebt sich nach negativen Potentialen. Die Verschiebung des Potentials im Maximum der Elektrocapillarkurve (ΔE_{max}) im kritischen Konzentrationsgebiet ist im allgemeinen bei gleichbleibender Lösung um so größer, je edler das im Amalgam gelöste Metall ist.

ΔE_{max} ist aber nicht nur von der Natur des Metalles abhängig, sondern wird auch durch die Ionen der Lösung beeinflusst. Bei dem Zinkamalgam ist ΔE_{max} (bezogen auf das Amalgam von der Konzentration 10^{-3} Gr.-Atom/Lit.) in der capillaraktiven KJ-Lösung um 0,21 V kleiner als in der capillarinaktiven K₂SO₄-Lösung, und die E_{max} -Werte von Zinkamalgamen, deren Konzentration größer als etwa 10^{-2} ist, unterscheiden sich in diesen beiden Lösungen nur um einige Centivolt voneinander. Bei den Amalgamen der übrigen Metalle ist der Einfluß der Capillaraktivität des Anions auf ΔE_{max} viel kleiner und wird bei Bi- und Cu-Amalgamen unmerklich. Bei den letzteren sind also die E_{max} -Werte in den Jodid- und Sulfatlösungen um denselben Betrag verschieden wie bei reinem Quecksilber.

Die Verschiebung von E_{max} beweist das Auftreten einer Doppelschicht an der Metallseite der Oberfläche, die aber nur dann zustande kommt, wenn die Konzentration des Metalles größer als etwa 10^{-3} Gr.-Atom/Lit. ist. Da die Verschiebung von E_{max} infolge der Auflösung des Metalles im Quecksilber auch von der Natur der Lösung beeinflusst wird, muß man annehmen, daß die an der Lösungsseite der Oberfläche infolge Ionenadsorption sich ausbildende Doppelschicht und die an der Metallseite entstehende sich gegenseitig beeinflussen. Diese Wechselwirkung ist bei den Amalgamen des unedlen Zinks am größten, bei den relativ edlen Bi- und Cu-Amalgamen wird sie unmerklich.

K. Schwarz, Köln: „Elektrolytische Wanderung in metallischen Oberflächen.“

Von auf Silber niedergeschlagenem Polonium ist bekannt, daß es bei Temperaturen oberhalb etwa 300° eine merkbare, mit der Temperatur rasch zunehmende Beweglichkeit in der Oberfläche besitzt, ohne dabei in das Innere einzudringen. Für die Art der Bindung der Poloniumatome an der Oberfläche erschien das Verhalten im elektrischen Felde von Interesse. Versuche an dünnen Feinsilberdrähten, die stellenweise mit Polonium beschlagen waren, zeigten eine Wanderung zur Anode. Schon bei Feldstärken von 0,1 V/cm ist die thermische

Diffusion in der Richtung der Kathode völlig unterdrückt. Die Stellung des Poloniums im Periodischen System steht mit der Wanderung zur Anode im Einklang. Gegen Veränderungen der Oberfläche, wie Anätzen, und gegen kleinste Verunreinigungen ist die Wanderungserscheinung außerordentlich empfindlich, so daß eine Beobachtung der Erscheinungen zum Zwecke der Oberflächenforschung unter Umständen wertvolle Aufschlüsse erwarten läßt.

Fr. Weibke u. U. Frhr. Quadt, Stuttgart: „Bildungswärmen und Ordnungszustände im System Gold—Kupfer.“ (Vorgetragen von Fr. Weibke).

Der Vorgang in einer galvanischen Zelle A|A-Ionen|AB, in der A das unedlere Metall und AB dessen Legierung mit einer edleren Komponente B ist, besteht bei Stromschluß in der Überführung von A von der Metallelektrode über den Elektrolyten zur Legierungselektrode. Zur Vermeidung einer Anreicherung von A auf der Oberfläche der Legierungselektrode ist es erforderlich, bei Temperaturen zu arbeiten, bei denen die Platzwechselgeschwindigkeiten innerhalb der Legierung genügend groß sind. Aus den beiden Meßgrößen, der elektromotorischen Kraft der Zelle (E) und deren Temperaturkoeffizienten ($\frac{dE}{dT}$) erhält man durch Multiplikation mit der Wertigkeit (n) des A-Ions und dem Faraday-Äquivalent (F) die Änderung der freien Energie und der Entropie, deren Zusammenhang nach Gibbs-Helmhols: $\Delta \bar{H} = -n \cdot F \cdot E + T \cdot n \cdot F \cdot \frac{dE}{dT}$ die partielle molare Bildungswärme ($\Delta \bar{H}$) der Legierung liefert. Die integrale Bildungswärme ergibt sich in bekannter Weise¹⁾ durch Integration über die partiellen Werte innerhalb der Grenzen der Homogenitätsgebiete der einzelnen Legierungsphasen.

Die Messungen der EMK im System Gold—Kupfer wurden in einer Kompensationsschaltung mit einem Spiegelgalvanometer als Nullinstrument bei Temperaturen zwischen 320 und 550° gegen Kupfer als Bezugselektrode ausgeführt; als Elektrolyt dienten Salzsäuremengen der eutektischen Gemische LiCl-KCl bzw. LiCl-RbCl mit geringen Zusätzen an gereinigtem CuCl, die Meßzellen aus Supremaxglas wurden zur Vermeidung von Störungen durch Gasinflüsse evakuiert. Die Temperaturänderung betrug etwa 10°/h, zur Erreichung konstanter reproduzierbarer Anfangswerte (Gleichgewicht) waren in den Gebieten der geordneten Mischphasen ($t \approx 370^\circ$) Zeiten von etwa 5 Tagen erforderlich. Die Messungen bei sinkender Temperatur führten, besonders bei goldreichen Proben, infolge Anreicherung von Kupfer auf der Oberfläche der Legierungselektrode zu etwas niedrigeren EMK-Werten als die bei steigender Temperatur, so daß für die Auswertung die letzten bevorzugt wurden.

A. Ölander²⁾ hat gezeigt, daß der Temperaturkoeffizient der EMK ein außerordentlich empfindliches Kriterium für den Ordnungszustand einer intermediären Phase ist. Trägt man für das System Gold—Kupfer die Temperaturkoeffizienten der EMK in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierungen auf, so erhält man für Temperaturen oberhalb 425° die für statistisch ungeordnete Legierungsphasen charakteristische stetige Abnahme von dE/dT mit steigendem Kupfergehalt der Proben. Bei Temperaturen unterhalb etwa 400° zeigen sich bei den stöchiometrischen Zusammensetzungen AuCu, Au₂Cu, und AuCu₃ Sprünge im Verlauf der dE/dT -Kurve, wie sie in mehr oder weniger geordneten intermetallischen Verbindungen zu erwarten sind. Die Auswertung der Höhe dieser Sprünge führte zu folgenden Fehlernordnungsgraden³⁾:

AuCu	0,5 %	} 370°
Au ₂ Cu	4 %	
AuCu ₃	0,4 %	

³⁾ Die Zahlenänderungen sind auf Grund neuerer Messungen des Vortr. während der Korrektur eingetragen worden.

Damit konnte unabhängig die Existenz der u. a. bereits von M. Le Blanc und G. Wöhner⁴⁾ nachgewiesenen Phase Au₂Cu,

¹⁾ Vgl. Fr. Weibke, Z. Metallkunde 29, 79 [1937].

²⁾ A. Ölander, Z. physik. Chem. Abt. A. 165, 65 [1933].

³⁾ Fehlernordnungsgrad = Anzahl sämtlicher fehlplacierter Atome im Vergleich zur Gesamtzahl der vorhandenen Gitterplätze.

⁴⁾ M. Le Blanc u. G. Wöhner, Ann. Physik 14, 481 [1932].

sichergestellt werden. Der verhältnismäßig hohe Unordnungsgrad dieser Phase erklärt im Verein mit ihrer geringen Bildungsgeschwindigkeit die Schwierigkeiten ihres Nachweises mit anderen Verfahren und die diesbezüglichen Widersprüche im Schrifttum.

Die thermodynamische Auswertung der EMK-Messungen nach *Gibbs-Helmholtz* führte für die festen ungeordneten Mischkristalle oberhalb 425° zu einer Bildungswärme von maximal 1,25 kcal/g-Atom Legierung bei etwa 55 At.-% Cu. Die bei der Entstehung der geordneten intermediären Phasen aus den ungeordneten Mischkristallen frei werdenden Umwandlungswärmen betragen:

für AuCu: 0,37 kcal/g-Atom Legierung
für Au₃Cu₂: 0,14 kcal/g-Atom Legierung
für AuCu₃: 0,22 kcal/g-Atom Legierung.

Da in Legierungen der Phase AuCu₃ auch oberhalb der Umwandlungstemperatur noch verhältnismäßig große, teilweise „geordnete“ Bereiche bestehen⁹⁾, dürfte die wahre Umwandlungswärme für diese Zusammensetzung höher liegen als der aus den experimentellen Daten ermittelte Wert (etwa 0,37 kcal/g-Atom Legierung).

A. Schneider, Stuttgart: „Die Änderung der Aktivierungswärme der Mischphase AuCu beim Übergang vom geordneten in den ungeordneten Zustand.“

Die Umwandlung der Phase AuCu vom ungeordneten in den geordneten Zustand und umgekehrt vollzieht sich über verschiedene mehr oder weniger stabile „Zwischenzustände“, die sich durch Abschrecken der Legierung nach entsprechender Wärmebehandlung erfassen und näher untersuchen lassen. Das Auftreten dieser Zwischenzustände ist mit starken Eigenschaftsänderungen verbunden; W. Köster¹⁰⁾ untersuchte u. a. die Veränderung des Elastizitätsmoduls während des Umwandlungsvorganges. Der E-Modul der ungeordneten (abgeschreckten) Legierung ist bei Zimmertemperatur etwas größer als der der geordneten; beim Anlassen nimmt er zu, bis der Zwischenzustand bei etwa 250° erreicht ist, der sich auch durch die höchste Härte auszeichnet. Beim Anlassen auf höhere Temperatur (350°) sinkt der E-Modul auf den Wert des geordneten Zustandes; der Übergang aus dem geordneten in den ungeordneten Zustand ist zwischen 380 und 405° mit einer außerordentlich starken Zunahme und anschließendem Wiederabfall des E-Moduls verbunden.

Im Anschluß an diese Beobachtungen schien es von Interesse, die Änderung der Aktivierungswärme während des gleichen Überganges zu verfolgen. Die Messung der Aktivierungswärme geschah in einer statischen Anordnung, wie sie von G. Rienäcker¹⁰⁾ angegeben ist, durch Bestimmung der Drucksteigerung beim katalytischen Zerfall des Ameisensäuredampfes bei 155—175°; die Aktivierungswärme wurde an Stelle der Aktivität gewählt, um von Veränderungen der Oberfläche usw. des Katalysators unabhängig zu sein.

In Übereinstimmung mit den Angaben von Rienäcker wurde gefunden, daß die Aktivierungswärme des ungeordneten, von 600° abgeschreckten Mischkristalls von der der geordneten Phase AuCu nicht verschieden ist; indessen liegt der hier bestimmte Absolutwert mit $19,8 \pm 0,7$ kcal um etwa 4 kcal unterhalb dem von Rienäcker ermittelten. Beim einstündigen Anlassen auf 250 und 300° durchläuft der ungeordnete Mischkristall einen Zwischenzustand, der durch eine Erhöhung der Aktivierungswärme auf 28 kcal ausgezeichnet ist. Weiteres Anlassen bei 300—360° führt nach Röntgenuntersuchungen zum geordneten tetragonalen Gitter; die Aktivierungswärme sinkt dabei auf den Ausgangswert (19,0 kcal) ab.

Der Übergang aus dem geordneten in den ungeordneten Zustand vollzieht sich nach dem Röntgenbefund zweiphasig, da das Achsenverhältnis c/a des tetragonalen Gitters vom Wert 0,93 allmählich auf den Wert 0,99 steigt, wobei gleichzeitig Linien des kubisch-flächenzentrierten Gitters auftreten. Während dieses Überganges (Anlaßtemperatur 375—405°) wird ein zweiter Anstieg der Aktivierungswärme auf $24,4 \pm 0,7$ kcal gefunden. Anlassen auf Temperaturen über 410° führt wieder zum völlig ungeordneten Gitter mit der diesem zukommenden niedrigeren Aktivierungswärme. Es besteht

somit völlige Übereinstimmung im Verlauf der Aktivierungswärme und der Änderung des E-Moduls.

Es erscheint auffällig, daß sowohl der Zwischenzustand als auch der Übergang geordnet → ungeordnet mit einer Erhöhung der Aktivierungswärme, d. h. einer Verschlechterung der Wirksamkeit des Katalysators, verbunden ist, während man üblicherweise annimmt, daß solche Übergangszustände durch erhöhte katalytische Wirksamkeit ausgezeichnet sind. Indessen ist zu berücksichtigen, daß es sich bei den industriell gebräuchlichen Mehrstoffkatalysatoren um heterogene Gebilde handelt, während hier ein homogener Katalysator Verwendung fand.

In der *Aussprache* wird die Frage der katalytischen Wirksamkeit von Übergangszuständen nach Hedvall u. a. behandelt (Ulich, Aachen; Grube, Stuttgart; Vortr.).

O. Kubaschewski u. A. Walter, Stuttgart: „Neuere Erfahrungen und Ergebnisse bei der Hochtemperaturcalorimetrie der Legierungen.“ (Vorgetragen von O. Kubaschewski.)

Die zur Bestimmung der Bildungswärmen von Legierungen angewandten Verfahren lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe umfaßt die direkten calorimetrischen Methoden. W. Biltz und Mitarbeiter bestimmten die Bildungswärmen zahlreicher intermetallischer Verbindungen aus der Differenz der Lösungswärmen der Legierung und des entsprechenden unverbundenen Metallgemisches. F. Körber und W. Oelsen wählten den Weg der direkten Vereinigung der Komponenten im Calorimeter, indem sie entweder beide Metalle im flüssigen Zustande zusammengossen oder indem sie die eine feste Komponente mit dem anderen geschmolzenen Metall übergossen. Von W. Seith und O. Kubaschewski wurde das grundsätzlich gleiche Verfahren mit gewissen Abänderungen und Verfeinerungen auf Legierungen u. a. des Magnesiums und des Natriums angewandt.

In Ausgestaltung dieses Arbeitsprogrammes wurde nunmehr ein Hochtemperaturcalorimeter entwickelt, das die Bestimmung der Bildungswärmen von Legierungen bei höheren Temperaturen bis etwa 700° gestattet. Der Vorteil der Hochtemperaturcalorimetrie liegt darin, daß auch verhältnismäßig hoch schmelzende Legierungen oder solche, deren Entstehung mit nur geringen Wärmetönungen verbunden ist, der Messung nach dem direkten Mischungsverfahren zugänglich werden. Das Gerät arbeitet adiabatisch, d. h. es wird durch eine besondere Zusatzheizung dafür gesorgt, daß während der Legierungsbildung keine Temperaturdifferenz zwischen dem Calorimetergefäß und dem umgebenden Mantel auftritt. Als Calorimeterbecher dient ein Block aus zunderbeständigem Material (Thermax), dessen Bohrung den Reaktionstiegel aus Graphit aufnimmt. Zur Feststellung der Temperaturgleichheit zwischen dem Calorimeterbecher und einem umgebenden Block aus dem gleichen Material sind gegeneinandergeschaltete Thermoelementpaare angebracht, die Bestimmung der Temperaturerhöhung während der Reaktion geschieht mittels Widerstandsthermometer. Als besonders günstig für den Ablauf der Reaktion erwies sich das Einbringen des Gemisches der Legierungskomponenten in Form unter Druck zusammengepreßter Probekörper. Diese Preßlinge reagieren in gleicher Weise wie die Schmelzen zweier Metalle ausgezeichnet durch, sofern die Temperatur des Calorimeters oberhalb des Schmelzpunktes der einen Komponente liegt. Die Wärmeverluste beim Einbringen solcher Preßlinge sind wesentlich niedriger als beim Vermischen der flüssigen Komponenten im Calorimeter und praktisch zu vernachlässigen. Als Schutzgas wurde auf die Calorimetertemperatur vorgewärmtes Argon benutzt, in einigen Fällen besonders leichter Oxydierbarkeit schützte man das Metallgemisch zusätzlich durch Einpressen in Eisenhüllen.

Es wurden die Bildungswärmen von Legierungen der folgenden Systeme gemessen: Mg—Sn, Mg—Sb, Mg—Bi, Ca—Pb, Ca—Ti, Ca—Sb, Ca—Bi. Die beobachteten Wärmetönungen waren recht beachtlich, sie lagen zwischen 5,5 kcal (Mg₃Sn) und 32 kcal (Ca₃Sb₂) pro g-Atom Legierung.

Aussprache: Biltz, Hannover, weist darauf hin, daß er eine Nachprüfung des früher von ihm erhaltenen höheren Wertes für die Bildungswärme des Mg₃Sn schon immer für erwünscht gehalten habe, da dieser sich einer Systematik nicht einordnen ließ. Es sei ein erfreuliches Zeichen, daß aus einem recht umfangreichen Vergleichsmaterial nur ein Wert herausfalle.

⁹⁾ Vgl. auch C. Sykes u. F. W. Jones, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 157, 213 [1936].

¹⁰⁾ W. Köster, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45, 31 [1939].

¹¹⁾ G. Rienäcker, Z. anorg. allg. Chem. 227, 353 [1936].