

genstrahlen sauer wird, kann nicht durch die Anwesenheit von  $H_2O_2$  erklärt werden; *Holsapfel* zeigte, daß dieser Effekt der Ansäuerung des Wassers in dem Maße ausbleibt, wie man das Wasser entgast und an einen Gehalt an  $CO_2$  gebunden ist. Offenbar ist die Ansäuerung auf Bildung von Perkohlsäure zurückzuführen; das in Wasser gelbste  $CO_2$  wird also stärker oxydiert als das Wasser selbst. — Die chemischen Wirkungen des Ultraschalls beleuchtete Votr. an der *Landolt-Reaktion*, d. h. der Reduktion von Jodat- durch Sulfition. Die *Landolt-Reaktion* wird durch Ultraschall bis zu 50 % beschleunigt, nicht nur bei ihrer Ausführung im Ultraschallfeld, sondern auch, wenn man die Sulfit-Lösung vor dem Einbringen in die Jodat-Lösung in ein Ultraschallfeld bringt. *Landberg* zeigte, daß angesäuerte Sulfit-Lösung mit dem pH 4,4 nach relativ kurzem Einbringen in ein Ultraschallfeld den pH-Wert 3,4 hatte. — Luminol leuchtet im Ultraschallfeld auch ohne Katalysator und zwar auch wenn kein  $O_2$  vorhanden ist, sondern mit  $N_2$  begast wurde.

**Aussprache:** Votr. betont, daß chemische Wirkungen in gasfreien Flüssigkeiten nicht auftreten. *Überreiter*, Berlin: stellt sich die Wirkung des Ultraschalls als Molekularerschlagung vor. *Stranaki*, Berlin: wie hängt die Ausbeute von der Frequenz ab? Votr.: sie steigt sich mit wachsender Frequenz. — Eis kann mit  $\alpha$ - und Röntgenstrahlen qualitativ nicht zersetzt werden. N<sup>o</sup> VB21

11. Dezember 1947.

H. H. FRANCK: Die Darstellung von Magnesium auf thermischem Wege.

Bei der zur Darstellung des Mg üblichen kathodischen Abscheidung werden pro kg Mg 20–22 kWh verbraucht. Die bisher bekannten thermischen Verfahren, nämlich die in Amerika und Japan durchgeführte Reduktion des  $MgO$  mit C und die in Bitterfeld untersuchte Reduktion mit Al oder Si bei 12–1400° bringen in dem Energieverbrauch keine Verbesserung. Die Reaktion  $MgO + C \rightarrow Mg + CO$  wird bei 1800–2000° durchgeführt, schnelle Abkühlung des Reaktionsgemisches mit gekühltem  $H_2$  auf ca. 250° ist zur Vermeidung der in fallenden Temperaturgebieten rückläufigen Reaktion erforderlich. Das so erhaltene Reaktionsprodukt besteht aus etwa 70% Mg, 15%  $MgO$ , 7% C, 8% Siliciden und Carbiden und wird zur Reinigung in Brikkettform gepreßt und unter vermindertem Druck destilliert. — Votr. berichtet sodann über die von ihm und seinen Mitarb., insbesondere in neuerer Zeit durch *Wallock* untersuchte, bei 1000–1300° durchgeführte thermische Reduktion  $MgO + CaC_2 \rightarrow Mg + 2C + CaO$ , die schwach endotherm ist und bei Gewinnung von dampfförmigem Mg ca. 38 kcal. verbraucht. Unter Berücksichtigung des Aufwandes von ca. 3,5 kWh pro kg  $CaC_2$  und des Verbrauches von ca. 2,7 kg Reinearbid pro kg Mg erfordert die Reaktion 10–12 kWh pro kg Mg. Bei 800° beträgt die Ausbeute ca. 0,5%, sie steigt schnell mit der Temperatur, besonders zwischen 1000 und 1050°, und ist bei 1200° fast quantitativ. Das Pulverisieren des  $CaC_2$  zur Durchführung dieser Festkörperreaktion wird unter Benzin vorgenommen, da andernfalls infolge der  $C_2H_2$ -Bildung durch die Luftfeuchtigkeit ca. 11% an aktivem Carbid verloren gehen. Die so in Tiegel angeteigte Masse wird in einem eisernen Rohr im Silittabofen erhitzt. Bei der 2–4-stündigen Reaktion mit  $H_2$  als Transportmittel nimmt die Abhängigkeit des Mg-Druckes von der Strömungsgeschwindigkeit bei steigender Temperatur zu. Die errechneten und gefundenen Werte für die Reaktionswärme zeigen gute Übereinstimmung. Im Vakuum wird bei 2-stündiger Betriebszeit besonders reines, kristallines Mg bei 1100–1150° in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Bei Temperaturen über 1200° treten nebenbei die Reaktionen  $MgO (CaO) + C \rightarrow CO + Mg (Ca)$  auf, die bei der Abkühlung rückläufig sind. — Wird das Erhitzen unter Abpumpen vorgenommen, anschließend mit  $H_2$  bis fast zum Atmosphärendruck aufgefüllt, so tritt bei 8–900° erst bei ruckartigem Wegpumpen des  $H_2$  bis auf 1–2 mm eine fast explosionsartige Mg-Bildung ein. Votr. gab den bei den Reaktionstemperaturen 1100, 1200 und 1300° beobachteten Temperaturabfall (10, 20, 40°), den Reaktionsdruck während der Zeit des Abfalls (8–5, 18–15, 35–30 mm), die Dauer (13, 22, 20 min.) und die Ausbeute (14, 87, 99%) an. Die vorausgehende Anheizzeit betrug 1–1½ h. Aus diesen Versuchsergebnissen wird die Festkörperreaktion  $MgO + CaC_2 \rightarrow MgC_2 + CaO$  angenommen, denn  $MgC_2$ , das synthetisch nur aus Mg und Kohlenwasserstoffen zugänglich ist, zerfällt bei 8–900° in Mg + C. Dieser Zerfall würde die plötzliche Reaktion beim Abpumpen des  $H_2$  erklären, indem beim Unterschreiten der Existenzbedingungen  $MgC_2$  zerfällt.

**Aussprache:** *Fischer*, Berlin: Ist  $MgC_2$  nicht analytisch nachweisbar? Votr.: Eine analytische Methode zur Trennung von  $MgC_2$  und  $CaC_2$  ist kaum möglich. Nur röntgenographische Untersuchungen könnten über die Richtigkeit der Annahme des intermediär gebildeten  $MgC_2$  Aufschluß geben. *Reuter*, Berlin: Platzwechselreaktionen verlaufen im allgemeinen sehr langsam. Der Nachweis der gebildeten  $MgC_2$  könnte bei Durchführung des Versuches unter verschiedenen schnellem Erhitzen oder verschiedenen langer Verweilzeit unter  $H_2$  erbracht werden. Votr.: Oder die Durchmischung der Reaktionsteilnehmer müßte weniger gut erfolgen, so daß an den Grenzflächen  $MgC_2$  direkt nachzuweisen wäre. *Stranaki*, Berlin: Auch teilweises Abpumpen des  $H_2$  wäre in Erwägung zu ziehen. Votr.: Zu jeder Temperatur gehört ein Druck, bei der die Reaktion startet. *Stranaki*, Berlin:  $H_2$  hindert also nur den Ablauf der Reaktion, hemmt jedoch nicht. Wie wird der Dampfdruck bestimmt? Votr.: Nach der Strömungsmethode (*Warlenberg*), die allerdings etwas unsicher ist; doch ist eine absolute Dampfdruckbestimmung wohl nicht möglich. —Ni. —VB 28—

## Chemisches und physikalisches Kolloquium T. H. Braunschweig

24. November 1947.

Die Zusammenkunft war gleichzeitig die erste Sitzung der GDCh in der britischen Zone Ortsverband Braunschweig. Nach einer kurzen Eröffnungsrede erteilte der Vorsitzende des Ortsverbandes Braunschweig, Prof. *Kraepelin*, dem Vortragenden das Wort.

**R. SUHRMANN**, Braunschweig: Über einen neuartigen Emissionsmechanismus von Photoelektronen an Oberflächen intermetallischer Verbindungen.

Votr. berichtet über Versuche, die gemeinsam mit G. *Kressin* (Laboratorium für Elektronenforchung der Firma Telefunken) in den ersten Kriegsjahren an Legierungs-Photokathoden (*Görlich*) von Alkalimetallen mit Antimon durchgeführt wurden.

Die Verbindungsbildung der echten Metalle mit den Halbmetallen kann bei benachbarter Stellung der beiden Partner im Perioden-System zu Verbindungen mit metallischer Bindung, die der Regel von *Hume-Rothery* unterworfen sind, führen; z. B. die Komponenten des Messings Cu, Zn, Cu<sub>2</sub>Zn und Cu<sub>3</sub>Zn. Dagegen erhält man bei weit auseinander liegenden Komponenten wie den Alkalimetallen einerseits, den Halbmetallen As, Sb, Bi andererseits, Verbindungen, die ähnlich wie die Salze der betreffenden echten Metalle zusammengesetzt sind. So bilden die Alkalimetalle mit As, Sb und Bi die Verbindung  $M_3X$ , in der sich die Fähigkeit des Halbmetalls ein Valenzelektron in der p-Schale aufnehmen zu können, bemerkbar macht. Neben dieser Verbindung, die einen ausgeprägten Schmelzpunkt besitzt, existieren Verbindungen wie NaSb, bei denen weniger Alkaliatome auf ein X-Atom kommen und die zumeist ihre Zusammensetzung beim Schmelzen ändern. Man kann die genannten Verbindungen durch Verdampfen des Halbmetalls im Vakuum und Einwirken von Alkalimetalldampf auf das auf der Glaswand befindliche Kondensat herstellen. Das ursprünglich metallisch graue Kondensat verfärbt sich dabei und seine elektrische Leitfähigkeit nimmt um mehrere Zehnerpotenzen ab. Beim stärkeren Erhitzen der Verbindung im Vakuum zerfällt diese in Alkalimetall und Halbmetall. Sie stellt also eine Art Additionsverbindung dar: Die Valenzelektronen der Alkalimetallatome gehören gleichzeitig dem Halbmetallatom an, dessen äußere Elektronenschale sie zur Achterschale ergänzen ohne vom Alkaliatom vollständig abgetrennt zu sein.

Es wurde nun untersucht, wie die spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit der Sb-Schicht im Sichtbaren und Ultraviolett sich bei Einwirkung des Alkalimetalldampfes bei Zimmertemperatur und bei der „Formierungstemperatur“ der Photokathode ändert und welche Veränderung sie erfährt, wenn man das Alkalimetall bei höheren Temperaturen abheißt. Von den Ergebnissen sind nur die des Systems Sb-Cs erhalten geblieben, die des Systems Sb-K gingen durch Kriegseinwirkung verloren.

Die bei der Einwirkung von Cäsium-Dampf auf die Sb-Schicht bei der Formierungstemperatur (160°) erhaltene spektrale Empfindlichkeitskurve läßt sich in die I. ( $\lambda_1 = 431 \text{ m}\mu$ , 2,87 e-Volt) und II. ( $\lambda_2 = 334 \text{ m}\mu$ , 3,70 e-Volt) Emissionsbande und eine III. Teilkurve zerlegen, die bei 317 m $\mu$ , (3,89 e-Volt) also dicht bei der Ionisierungsenergie des Cs-Atoms (3,87 e-Volt) beginnt und kontinuierlich ansteigt. — Wirkt der Cs-Dampf bei Zimmertemperatur ein, so ist die I. Bande zunächst nicht vorhanden und auch nach längerer Einwirkung (mehrere Tage) nur schwach angedeutet. An sie schließt sich ein breites kontinuierliches Emissionsgebiet mit einem spektralen Maximum bei  $\lambda < \lambda_1$  an. Jedoch nach kurzem Erwärmen (wenige Minuten) auf die Formierungstemperatur (Aktivierungsenergie!) hat die spektrale Empfindlichkeitskurve das oben geschilderte Aussehen mit den charakteristischen Teilkurven. Nach dem Abheizen (200°) eines Teils des Cs hat die Kurve die gleiche Gestalt wie nach Einwirkung von Cs-Dampf bei Zimmertemperatur. — Da die Empfindlichkeit der Sb-Cs-Photokathoden im Sichtbaren dann ihren Optimalwert erreicht, wenn ihre Zusammensetzung der Verbindung  $Cs_3Sb$  entspricht (*A. Sommer*), ist es wahrscheinlich, daß die I. Elektronen-Emissionsbande von der Verbindung  $Cs_3Sb$  emittiert wird. Ihre Cs-Atome können am leichtesten durch Erwärmen im Vakuum entfernt werden und die die Verbindung vermittelnden Valenzelektronen der Cs-Atome können daher auch am leichtesten durch Lichteinstrahlung abgetrennt werden. Die II. Bande gehört entweder ebenfalls dieser Verbindung an (falls die drei Alkaliatome nicht gleich stark gebunden sind) oder der Verbindung  $CsSb$ , in der das Valenzelektron des Cs-Atoms offenbar fester gebunden ist. Die III. Emissions-Teilkurve kann den an Grenzflächen außerhalb des direkten Wirkungsbereiches der Sb-Gitterbausteine adsorbierten Cs-Atomen zugeschrieben werden. —W. VB 23

## Technische Universität Berlin-Charlottenburg Akademische Veranstaltungen

2. Dezember 1947.

Prof. Dr. **MICHAEL POLANYI**, Manchester: Polymerisation bei niedrigen Temperaturen.

Votr. berichtet über seine Untersuchungen an der auch in der Großtechnik bei –80 bis –100° in Gegenwart von  $BF_3$  oder bei gewöhnlicher Temperatur im gasförmigen Zustande durchgeführten Polymerisation von Isobuten. Sie ist im Gegensatz zu sonstigen Polymerisationen nicht O-empfindlich, kann also nicht über Radikale als Zwischenprodukte verlaufen. Ihre Geschwin-

5) Z. Physik 101, 337 [1936]; Nature [London], 148, 468 [1941].  
6) Physik. Ber. 23, 1708 [1942].