

98,1 und 99,3 %, die wir durch die Gewichtszunahme des Reaktionsproduktes ermittelten. Evtl. absorbiertes Wasser war vorher vorsichtig durch Trocknen bei 120 °C (30 min) entfernt worden. Röntgenographisch ergab sich hinsichtlich der Verbrennungsprodukte: im Tiegel liegt praktisch ausschließlich die monokline α - Bi_2O_3 -Tiefemperaturmodifikation vor. An den Armaturteilen der Verbrennungsbombe wurde auch neben Spuren von α - Bi_2O_3 , die tetragonale β - Bi_2O_3 -Hochtemperaturmodifikation beobachtet. Der Anteil an β - Bi_2O_3 beträgt jedoch, bezogen auf die Gesamtmenge der Verbrennungsprodukte, sicher nicht mehr als 5–10 %. Schätzt man die Umwandlungswärmen $\beta \rightleftharpoons \alpha$ mit maximal – 5 Kcal/Mol und schließt – sicher erlaubterweise – andere Oxydationsstufen als Bi(III)-oxyd aus, so ergibt sich aus der Verbrennungswärme des Wismuts die Bildungswärme von α - Bi_2O_3 zu $\Delta H_B = -138,1 \pm 1,0$ Kcal/Mol in guter Übereinstimmung mit den Bestwerten der Literatur: $-137,9^1$) bzw. $138,0 \pm 4,0$ Kcal/Mol²).

Eine direkte Verbrennung von Bi_2Se_3 führt auch in Gegenwart von Benzoesäure⁴) und erhöhtem O_2 -Druck (35 atm) nur zu unvollständiger Verbrennung (40 bis maximal 84 %), da unverbranntes Bi_2Se_3 teilweise tropfenförmig und von Oxyd umhüllt zusammen geschmolzen ist und sich vollständiger Verbrennung entzieht. Dieser nachteilige Effekt läßt sich vermeiden durch Mischung von Bi_2Se_3 mit hochgeglühtem α - Al_2O_3 . Umgesetzt werden unter diesen Bedingungen zwischen 87 und 98 %. Reaktionen zwischen Bi_2O_3 , Bi_2Se_3 und Al_2O_3 konnten röntgenographisch nicht nachgewiesen werden. Als Verbrennungswärme des Bi_2Se_3 finden wir: $\Delta H_V = -296,5 \pm 2,2$ Kcal/Mol (aus 7 Einzelmessungen). Durch Röntgenanalyse lassen sich als Reaktionsprodukte erwartungsgemäß und eindeutig identifizieren: SeO_2 , α - Bi_2O_3 und wenig β -

Bi_2O_3 . Die Hauptunsicherheit bei der Umrechnung der Verbrennungswärme auf die Bi_2Se_3 -Bildungswärme liegt (vgl. analoge Überlegungen für Al_2Se_3 ⁴)) in der nicht völligen Definiertheit der Verbrennungsprodukte. Unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen halten wir folgenden Wert für innerhalb der Fehlergrenze gesichert: $\Delta H_B(\text{Bi}_2\text{Se}_3) = -13,9 \pm 1,5$ Kcal/Mol.

Damit ergibt sich unter Extrapolation auf Bi_2Te_3 , – die sicherer erscheint als eine getrennte Messung nach gleicher Methode, – folgende Reihe der heutigen Bestwerte für die Bildungswärmen der Wismutchalkogenide: Bi_2O_3 : $-138,1 \pm 1,0$ Kcal/Mol; Bi_2S_3 : $-43,8^1$) Kcal/Mol; Bi_2Se_3 : $-13,9 \pm 1,5$ Kcal/Mol; Bi_2Te_3 : -8 ± 3 Kcal/Mol. – Für die unter Zersetzung schmelzende Phase BiSe liegt damit die Wärmetönung bei der Bildung aus den Komponenten bei $12,4 \pm 2$ Kcal/Mol.

Eingeg. am 21. April 1955 [Z 191]

Berichtigung

In dem Beitrag „Mischindikator für komplexometrische Titrations“, diese Ztschr. 67, 178 [1955], wurde versehentlich die Umschlagsweise des Mischindikators Eriochromschwarz-Methylorange unrichtig angegeben. Versetzt man die alkalische Lösung des Eriochromschwarz-Indikators mit Methylorange bis eine satt grüne Farbe entsteht, so beobachtet man bei einer Magnesium-Titration mit Versenat und Indizierung mit dem Mischindikator den Farbwechsel weinrot \rightarrow graubraun \rightarrow grün. (Zu Beginn der Titration wird Eriochromschwarz von Mg^{2+} gebunden, nach Erreichen des Äquivalenzpunktes durch Versenat wieder verdrängt).

K. Gerlach
[Z 187]

Versamlungsberichte

Physikalische Gesellschaft Württemberg - Baden - Pfalz

15. bis 17. April 1955 in Ulm

A. SITTKUS, Freiburg/Breisgau: Beobachtung der radioaktiven Schwaden von atomiechnischen Versuchen.

In Freiburg wird die Radioaktivität von Regenwasser verfolgt, die durch radioaktive Schwaden von Atombomben entsteht. Eine Standardatombombe liefert eine γ - und β -Aktivität, die nach einem Monat etwa 1,3 Mega-Curie beträgt. Von den Spaltprodukten gelangen bei Explosionen in größeren Höhen 0,02 % direkt auf die Erdoberfläche. Der Rest bleibt längere Zeit in der Atmosphäre. Würde sich die Aktivität gleichmäßig über die Atmosphäre verteilen, so erhielte man eine β - und γ -Aktivität von 10^{-12} Mikro-Curie pro cm^3 (das sind 0,2 Atome pro cm^3); von dem verdampften Plutonium wird eine α -Aktivität von 10^{-16} Mikro-Curie pro cm^3 (8 Atome pro cm^3) erwartet. Demgegenüber ist die Toleranzdosis für eingeatmete Luft (10^{-8} Mikro-Curie für β - und γ -Strahlung und 10^{-12} Mikro-Curie für α -Strahlen) noch deutlich höher.

Wenn durch Regen eine Atmosphärenschicht von 2 km Dicke ausgewaschen wird, sollte das Regenwasser Aktivitäten von $2 \cdot 10^{-7}$ Mikro-Curie pro cm^3 (β und γ) und $5 \cdot 10^{-11}$ Mikro-Curie (α) enthalten. Die Toleranzdosen für dauernden Gehalt in Trinkwasser sind 10^{-7} Mikro-Curie pro cm^3 (β und γ) und 10^{-8} Mikro-Curie pro cm^3 (α).

Die obigen Abschätzungen werden durch die Messungen im Ganzen bestätigt. Die insgesamt durch Regen in den Boden gelangte Aktivität berechnet sich aus der Aktivität der vorausgehenden Regenfälle für den 1. 8. 1953 zu insgesamt 0,2 Mikro-Curie pro cm^3 . Dies entspricht dem zehnten Teil der medizinischen Toleranzdosis für Dauerbestrahlung. Möglicherweise kann eine solche Konzentration sich bei Weideflächen schon schädlich auswirken. Aus den Ergebnissen folgt, daß im Augenblick von einer Gefährdung noch nicht gesprochen werden kann, daß eine solche aber bei einer weiteren Häufung von Atombombenversuchen durchaus möglich erscheint.

Aus dem Intensitätsabfall der gesammelten Aktivitäten mit der Zeit lassen sich die Explosionszeiten im allgemeinen gut festlegen. Meistens sind die Produkte einer Explosion noch nach mehreren Umläufen um die Erde beobachtbar.

G. HUCKERT, E. PLÖTZE und A. RUBIN, Saarbrücken: Physikalische Messungen zur Bestimmung von Adsorptionshüllen in zweiphasigen, heterogenen Gemengen.

Vortr. untersuchen das System Kaolinkristallite – polare Flüssigkeiten (Wasser und Alkohole) und gewinnen aus der Messung von Dampfdruck, Dichte und Zähigkeit (in Abhängigkeit von der

Konzentration der flüssigen Phase) Aussagen über den Charakter der adsorptiven Bindung. Die Meßergebnisse sind:

Die Dampfdruckkurve des Wassers, die bei höheren Konzentrationen nur einen leichten Gang mit der Konzentration zeigt, beginnt bei ca. 3 % Wasser bereits merklich von der Linearität abzuweichen, um kontinuierlich in den steilen Abfall bei kleinsten Konzentrationen überzugehen.

Die pyknometrische Dichtebestimmung des Wassers ergibt einen Anstieg der Dichte auf $\rho = 1,2$ g/ cm^3 bei ebenfalls 3 %. (Unter Zugrundelegung der Dimensionen der Wassermolekel nach Stuart wäre ein ρ_{max} von 1,92 möglich).

Viscositätsbestimmungen liefern ein Maximum bei 3 % Wasser; bis zu 50 °C ist dies Maximum temperaturunabhängig. Äthyl- und Amylalkohol sowie Glykol zeigen dasselbe Maximum, das bei Glykol besonders scharf ausgebildet ist.

Die Ergebnisse lassen auf starke adsorptive Bindungskräfte schließen, und die Vortr. nehmen daher an, daß eine Adsorption von Alkohol-Ionen vorliegt (die Kristallite sind zum Teil negativ geladen).

Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß eine Störung des Ionisationsgleichgewichtes durch Zugabe von Natronlauge die Maxima erniedrigt.

Die Viscositätsbestimmung an den genannten Alkoholen zeigte andererseits eine Abnahme der Maxima mit größerem Kapillardurchmesser (Strukturviscosität). Daraus schließen die Vortr., daß neben der Ionenadsorption auch Adsorptionshüllen durch Anlagerung von Molekeln gebildet werden; denn die relativ feste adsorptive Ionenbindung sollte keine Strukturviscosität zulassen.

A. MEZ und Wilhelm MAIER, Freiburg/Br.: Ultraschallabsorption und Assoziation in Phenol-Lösungen.

Messung der Ultraschallabsorption an Lösungen von Phenol und Alkoholen in organischen Lösungsmitteln ergibt ein Maximum der Absorption bei kleinen Konzentrationen (ca. 3 Mol %) nur dann, wenn die Lösung eine assoziierende Substanz enthält. Das Auftreten des Maximums wird daher durch eine zusätzliche Absorption infolge Relaxation von Assoziationsgleichgewichten erklärt. Für die Lösung von Phenol in Tetrachlorkohlenstoff gelingt es, die Zusatzabsorption von der „Grundabsorption“ zu trennen, weil beide eine voneinander verschiedene Temperaturabhängigkeit besitzen. Die Konzentrationsabhängigkeit der Zusatzabsorption stimmt gut mit derjenigen überein, die sich für die Relaxation des Assoziationsgleichgewichtes zwischen monomerem und dimerem Phenol aus UR-spektroskopischen Daten errechnet.

A. FAESSLER, B. KERN und G. RITTMAYER, Freiburg/Br.: Zur Fokussierung der Röntgenstrahlen mit gebogenem Kristall.

Untersuchungen mit einem fokussierenden Spektrographen nach Johann (planparalleler Kristall, kreiszylindrisch gebogen) haben gezeigt, daß die Abweichung der Biegung von der ideal kreiszylindrischen Form einen zwei- bis dreimal größeren Fokussierungsfehler verursacht als die Tatsache, daß bei diesem Spektrographen die Fokussierungsbedingungen prinzipiell nicht streng erfüllt sind. Das wird zurückgeführt auf solche Netzebenen, die nicht parallel (bzw. senkrecht) zur Oberfläche liegen und zur Reflexion (bzw. Transmission) mit einer ihrer Besetzung entspr. Intensität beitragen.

Es ist daher fraglich, ob der fokussierende Spektrograph nach Johannsson (kreiszylindrisch geschliffener und gebogener Kristall), der zwar prinzipiell die Fokussierungsbedingungen streng erfüllt, dessen Kristall aber ebenso schwierig zu biegen ist, eine merklich bessere Fokussierung erwarten läßt als das Johannsche Verfahren.

A. SEEGER und H. STEHLE, Stuttgart: Elektronentheoretische Berechnung von Fehlordnungsenergien in Metallgittern.

Es werden die Bildungsenergien ΔE von Fehlstellen, die durch Kaltverformung, Teilchenbestrahlung und Abschrecken erzeugt werden können, in den Metallen Cu, Ag und Au berechnet und mit experimentellen Werten, die man für Selbstdiffusion aus der Diffusionskonstanten für Schottkysche Fehlstellen erhält, verglichen. Sie betragen bei Cu 0,9 eV, bei Ag 0,8 eV und bei Au 0,67 eV. Die Bildungsenergie für die Fehlstellen setzt sich hierbei aus 4 Anteilen zusammen, die den folgenden Faktoren Rechnung tragen:

Bei Entstehen einer Fehlstelle werden die ihr benachbarten Atome ihre Lage ändern, was einem Energiebeitrag ΔE_R entspricht. Die Wechselwirkung der abgeschlossenen d-Schalen der Metallionen ist im Innern des Kristalles größer als an der Oberfläche und wird durch Wanderung der zugehörigen Metallionen an die Oberfläche um ΔE_{dd} geändert. Der Expansion des Elektronengases wegen der Vergrößerung des zur Verfügung stehenden Volumens durch Anlagerung von Metallionen an der Oberfläche kommt ein Energiebeitrag ΔE_{xp} zu. Der Fehlstelle ist ein mit r rasch abfallendes Störpotential ΔE_s , welches auf das Elektronengas abstoßend wirkt, zuzuordnen.

Die beiden letzten Energiebeiträge ΔE_{xp} und ΔE_s stellen die Umlagerungsenergie im Elektronengas dar und liefern den Hauptbeitrag zur Leerstellenenergie.

W. KOSSEL und K. WALZ, Tübingen: Zur Statistik des Kristallwachstums.

Vortr. liefern einen experimentellen Beleg dafür, daß der Aufbau von Kristallen nicht stetig, sondern durch stoßweise Materialanlagerung vor sich geht, wie die Molekulartheorie des Wachstums fordert. Es wird das kathodische Wachsen von 3 bis 5 μ dicken Ag-Fäden in einer $AgNO_3$ -Lösung als Elektrolyt bei geringsten Stromstärken (10^{-9} A) oszillographisch aufgenommen. Nach Erreichen einer bestimmten Spannung setzt schlagartig das Kristallwachstum ein, wobei dann der Stromfluß sich in durch Ruhezeiten getrennte Einzelstöße auflöst. Es wächst nur die Fadenspitze (Wachstumsgeschwindigkeit 10 bis 100 μ /min) Mit steigender Stromstärke erhöht sich die Zahl der Stromstöße pro Zeiteinheit und bei Strömen größer 10^{-6} A gehen die Stöße in grobe statistische Schwankungen über.

K. EPPLER, Stuttgart: Ultraschallabsorption in Flüssigkeitsmischungen.

Für 15 verschiedene Flüssigkeitsmischungen wird die Ultraschallabsorption bei verschiedenen Frequenzen von 7 bis 20 MHz in Abhängigkeit von der Konzentration der dem Lösungsmittel beigegebenen Flüssigkeit zwischen 15 und 50 °C aufgenommen. Es werden Mischungen mit 1 oder 2 nicht assoziierten Komponenten untersucht. Hierbei treten bei Konzentrationen von einigen Mol-% der assoziierten Komponente Schallabsorptionsmaxima auf (Mischung $C_{10}H_{18}-nC_3H_7OH$, $CCl_4-nC_3H_7OH$, $C_6H_5Cl-nC_3H_7OH$, $C_6H_5Cl-(CH_3)_2COH$ u. a. Alkohole \rightarrow assoziierte Komponente). Das Maximum wird mit zunehmender Temperatur kleiner und verschwindet bei 25 °C. Die Beobachtungen lassen sich durch die Annahme erklären, daß diejenigen Übermolekeln der assoziierten Komponente das Schallabsorptionsmaximum erzeugen, die nur von Molekeln des Lösungsmittels umgeben sind. Bei Mischungen mit schwacher Wechselwirkung liegt das Absorptionsmaximum stets bei kleinen Alkohol-Konzentrationen.

W. BÖSENBERG und K. SEILER, Nürnberg: Diffusion von Antimon, Arsen und Indium in festem Germanium.

Es wird die Diffusion von Sb, As und In in festem Ge untersucht, welchem während des Ziehens des Kristalles aus der Schmelze die genannten Fremdstoffe so beigegeben werden, daß eine pn-Schicht entsteht, der eine bestimmte Kapazität zukommt. Die Störstellenverteilung zeigt anfänglich einen steilen Abfall. Durch Glühen der Probe bei 870 °C diffundieren die Störstellen in das Kristallinnere. Die damit verbundene Verflachung des ursprünglich steilen Störstellenprofils wird mit Hilfe von Impedanzmessungen verfolgt.

Für Sb, As und In mit einer Konzentration zwischen 10^{-5} und 10^{-7} Atomteilen in festem Ge werden so die folgenden Diffusionskoeffizienten gemessen:

$$D_{Sb} = 1,2 \cdot \exp(-2,3 \text{ eV/kT}) \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{As} = 2,1 \cdot \exp(-2,4 \text{ eV/kT}) \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{In} = 20 \cdot \exp(-3,0 \text{ eV/kT}) \text{ cm}^2/\text{s}$$

Die gleichen Werte ergeben sich beim Eindiffundieren dünner Aufdampfschichten der genannten Metalle ins Innere von Ge-Einkristallen. Bei genügend hoher Temperatur entsteht zwischen Ge und aufgedampftem Metall eine Zone flüssiger Phase, aus welcher das Metall ins Ge eindiffundiert. Hierbei wird der zwischen Metall und Ge befindliche, sich mit der Diffusion des Metalles in das Ge verbreiternde pn-Übergang durch Abtragen der Oberfläche untersucht. Die zwischen 2 und 3 eV liegenden Aktivierungsenergien lassen vermuten, daß die Diffusion von Sb, As und In in festem Ge über Leerstellen im Gitter stattfindet.

E. KNELLER, Stuttgart: Neue Ergebnisse zur technischen Magnetisierungskurve von Nickel.

Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität und der Koerzitivkraft von Nickel wurde in Abhängigkeit vom Spannungszustand und von Fremdkörpereinschlüssen untersucht. Demnach ist die spontane Magnetisierung abhängig von Fremdkörpereinschlüssen, wohingegen Schwankungen in der Richtung der spontanen Magnetisierungen auf den Spannungszustand der Kristallite zurückgeführt werden können. Die vom Werkstoffzustand abhängige Temperaturabhängigkeit der Koerzitivkraft kann qualitativ nach der Néel'schen Theorie verstanden werden. Es wird gezeigt, daß der mit der Kristallenergie zunehmende Anteil der Koerzitivkraft bei reinem massiven Material eine Funktion der Kristallitgröße ist.

R. SCHÖFER und W. HEYWANG, Karlsruhe: Hystereserscheinungen an Bariumtitanat-Keramik.

Beim Anlegen einer Wechselspannung an eine Kapazität, deren Dielektrikum aus keramischem Bariumtitanat besteht, werden Besonderheiten im Hystereseverhalten des Strom-Spannungsdiagrammes beobachtet. Die dabei auftretende Einschnürung der Hystereseschleife verschwindet bei längerer, hinreichend hoher Wechselspannungsbelastung, insbes. in der Nähe der Umwandlungspunkte. Da die Einschnürung abgeschwächt ist, wenn kurz zuvor durch Temperaturänderung ein Umwandlungspunkt überschritten wurde, kann sie als kennzeichnend für einen „gealterten“ Zustand angesehen werden. Aus der Diskussion des Verlaufes der freien Energie in Abhängigkeit von der Polarisierung wird für den Fall des Einkristalls die Hystereseschleife verifiziert.

A. BURGER, Karlsruhe: Ionenbeweglichkeit in Wasserdampf-haltigem Stickstoff.

Es wird die Beweglichkeit b positiver Ionen mit Hilfe einer Laufzeitmethode in einem Wasserdampf-Luft-Gemisch und einem Wasserdampf-Stickstoff-Gemisch gemessen. Die Driftgeschwindigkeit der Ionen ist stets kleiner als die thermische Geschwindigkeit, so daß das thermische Gleichgewicht zwischen positiven Ionen und Gasmolekeln gewahrt bleibt. Trägt man die reziproke Beweglichkeit in Abhängigkeit vom %-Gehalt Wasserdampf (oder dem Partialdruck des Wasserdampfes) in Luft oder in Stickstoff auf, so erhält man eine lineare Beziehung gemäß $1/b \sim p$ erst bei einem Wasserdampfgehalt größer 5 %. Bei kleinerem Wasserdampfgehalt sinkt die Beweglichkeit rascher. Wendet man die Formeln von Langevin und Blanc für die Beweglichkeit (als Funktion der Masse der beiden beteiligten Gasarten) auf die Meßergebnisse an, dann kann die Abnahme der Beweglichkeit mit steigendem Wasserdampfgehalt nur durch eine Zunahme der Masse der wandernden positiven Ionen erklärt werden. Die Berechnungen ergeben eine Massenzahl von ~ 120 , was der Anlagerung von 6 H_2O -Molekeln an ein Stickstoff-Ion entspricht und zur Bildung eines stabilen Komplexes führt. Aus der Proportionalität der Stoßzeit der Ionen mit den Gasmolekeln und der Laufzeit

kann man schließen, daß zur Bildung eines solchen Komplexes 5000 Stöße notwendig sind. Bei einem ungesättigten Wasserdampf-Stickstoff- (oder Luft) Gemisch ist somit die Bildung stabiler Molekelkomplexe, bestehend aus einem Stickstoff-Ion und 6 H₂O-Molekeln nach etwa 5000 Stößen möglich.

K. SCHÜTT, Karlsruhe: Die Ionenbeweglichkeit im Argon-gefüllten Zählrohr.

Bei Zählrohrenentladungen können bei der Neutralisation der positiven Ionen an der Zählrohrwand freie Elektronen auftreten, wenn das Ionisierungspotential des Füllgases das Doppelte der Elektronen-Abblösearbeit der Kathode übersteigt. Dadurch wird eine Folge von Nachimpulsen hervorgerufen. Aus dem zeitlichen Abstand des ersten Nachimpulses vom Primärimpuls, welcher durch die Wanderungszeit der Ionen bestimmt ist, kann man die Beweglichkeit der Ionen ermitteln.

Bei einem Proportionalzählrohr mit Argon-Füllung wurden die Nachimpulse im Druckbereich 20–80 Torr oszillographisch untersucht. Der erste Nachimpuls zeigte eine Aufspaltung. Es waren also beim Entladungsmechanismus zwei verschiedene Ionenarten beteiligt, welche aus der Druckabhängigkeit in der Ausbeute identifiziert werden konnten. Für die Beweglichkeiten fand man die Zuordnung:

$$\begin{array}{l} 1,6 \frac{\text{cm/s}}{\sqrt{\text{cm}}} \quad (18^\circ\text{C}, 760 \text{ Torr}) \text{ für Ar}^+-\text{Ionen} \\ 1,92 \frac{\text{cm/s}}{\sqrt{\text{cm}}} \quad (18^\circ\text{C}, 760 \text{ Torr}) \text{ für Ar}_2^+-\text{Ionen} \end{array}$$

H. O. KNESER, Stuttgart: Druck- und Schubviscosität von Flüssigkeiten (nach Versuchen von K. Eisele und G. Clausnitzer).

Die Schallabsorption in Flüssigkeiten wird im Wesentlichen durch die innere Reibung bestimmt. Dabei ist die „anomale“ Absorption dadurch deutbar, daß man neben der Schubviscosität den Beitrag einer endlichen Druckviscosität annimmt. Bei ebenen Schallwellen kann man die Einflüsse beider nicht trennen.

Es wurde daher aus der Absorption von reinen Schubwellen das Verhalten der Schubviscosität bei höheren Frequenzen untersucht. Vortr. benutzten dazu die Dämpfung von Stahlzylindern, welche in der Flüssigkeit Torsionsschwingungen ausführten. Bis etwa 100 kHz ergab sich für Wasser, Quecksilber und MnSO₄-Lösungen von einer Konzentration, bei der die anomale Schallabsorption besonders groß ist, dieselbe Schubviscosität wie mit den üblichen quasistatischen Viscosimetern. Äthyl-cyclohexan jedoch zeigte bei hohen Frequenzen eine Erniedrigung der Schubviscosität um etwa 50 %, welche man durch eine Schubverformung der Molekelstruktur erklären kann. Im Gegensatz zu elektrolytischen Lösungen sind hier also beide Viscositäten für den Frequenzgang der Schallabsorption verantwortlich.

K. KEHRER, Tübingen: Oberflächenwanderung auf heißen Metallen im elektrischen Felde (Gleichstromeffekt).

An 1/10 mm starken Wolfram-Einkristall-Drähten wurde die bekannte Erscheinung einer Oberflächenstruktur näher untersucht, welche beim Glühen mit Gleichstrom im Hochvakuum auftritt. Um die (110)-Richtung als Drahtachse werden durch die Oktaeder- und Dodekaederflächen des Kristallgitters dachgiebelartige und schuppenförmige Stufen mit einer von der Stromrichtung abhängigen Orientierung aufgebaut. Zwischen 1700 und etwa 2600 °K ist der Abstand der Strukturelemente der Temperatur umgekehrt proportional. Restgase, besonders Sauerstoff, hemmen die Umkristallisation sehr stark. So konnte die Ausbildungszeit der Struktur durch Getterung von 3 Tagen bis auf 4 Stunden verringert werden. Die Erscheinung läßt sich darauf zurückführen, daß die Atome von heißen Metalloberflächen zeitweilig geladen sind und daher bei ihrer Wanderung vom elektrischen Felde geleitet werden.

E. KRÖNER und H. FRANZ, Stuttgart: Berechnung der inneren Spannungen bei Ausscheidungsvorgängen in Al-Cu-Legierungen.

Beim Härten von Al-Cu-Legierungen (Dural) treten innere Spannungen auf, welche man näherungsweise als Spannungsfelder von bestimmten Versetzungsanordnungen auffassen kann. Die zugehörige Verzerrungsenergie läßt sich zuverlässig berechnen. Beim Härten tritt ein Übergang vom Zustand I (Guinier-Preston-Zonen I) zum Zustand II (Guinier-Preston-Zonen II) auf. Zustand I besteht aus statistisch verteilten Zonen von flächenhaft gruppierten Cu-Atomen im Al-Gitter. Etwa zehn solcher Zonen können sich mit einem gegenseitigen Abstand von vier Netzebenen anordnen und bilden damit eine Guinier-Preston-Zone II. Die treibende Kraft für diesen Übergang gibt die Erniedrigung der freien Energie, welche zum größten Teil aus der Erniedrigung der Verzerrungsenergie besteht.

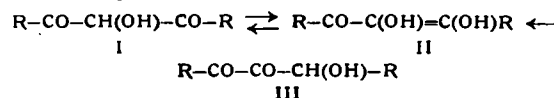
Für die Berechnung der Verzerrungsenergie wurden die kürzlich vom Vortr. eingeführten räumlichen Spannungsfunktionen verwendet und die Analogie zwischen Versetzungslinie und elektrischem Strom zu Hilfe genommen. Eine scheibenförmige Anordnung von Cu-Atomen im Al-Gitter stellte sich als diejenige mit dem geringsten Bedarf an elastischer Energie heraus. Sie bildet an ihrem Rand eine geschlossene Versetzungslinie. Im weiteren Verlauf der Rechnung wurde zunächst die Energie bestimmt, welche man bei Annäherung von zwei solchen Versetzungen aus großer Entfernung gewinnt und schließlich jene bei der Zusammengruppierung von mehreren Versetzungen zu einer Guinier-Preston-Zone II. [VB 673]

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

Am 24. Februar 1955

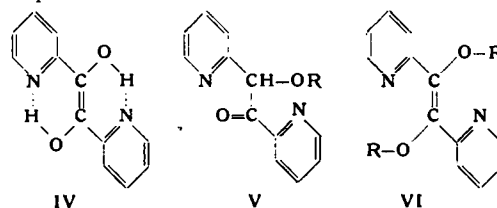
B. EISTERT, Darmstadt-Ludwigshafen: Neue Versuche mit Enolen und Endiolen.

Die 3-Carbonyl-endiole-(1,2) II sind die Enol-Formen von α-Oxy-β-dicarbonyl-Verbindungen I, mit denen sie im reversiblen Gleichgewicht stehen können; die Umwandlung der isomeren β-Oxy-α-dicarbonyl-Verbindungen III in II ist dagegen nur mit Alkalien (über Endiolate) oder Säuren (über Oxonium-Salze) irreversibel möglich:

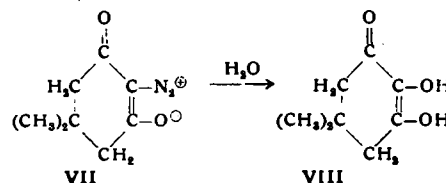


Oxy-brenztraubenaldehyd III (R = H), der mit Triose-Reduktionen nicht identisch ist, gibt nach Versuchen mit F. Haupter in konz. Schwefelsäure zunächst ein UV-Spektrum ohne ausgesprochene Absorptionsbanden, das sich später in das Spektrum des Triosereduktion-Enoloxonium-Kations [HO-CH=C(OH)-CH=OH]⁺, λ_{max} = 294 mμ, umwandelt.

Endiole ohne benachbarte Carbonyl-Gruppe sind i. allgem. im freien Zustande nur existenzfähig, wenn a) ihre Ketolisierung sterisch behindert ist (z. B. Mesitoin-Endiol), oder b) die Endiol-Struktur durch Chelatisierung stabilisiert ist. α-Pyridoin IV ist ein doppelt-chelatisiertes Endiol. Umsetzungen in neutraler Lösung ergeben aber Derivate der Ketol-Form V; das Aufbrechen eines Chelat-Rings genügt also, um das Endiol-System instabil zu machen. Durch „topochemische“ Umsetzung von festem IV mit Isocyanaten oder Carbonsäurechloriden gelang jedoch die Herstellung von Bis-O-Derivaten VI¹⁾. Nach Versuchen mit W. Schade enthalten die Bis-Ester VI (R = Benzoyl usw.) eine besonders locker gebundene Acyl-Gruppe, die schon beim Kochen mit Alkohol auf diesen übertragen wird, wobei das Acyl-Derivat der Ketol-Form V zurückbleibt. p-Toluolsulfochlorid liefert mit IV „topochemisch“ bzw. in Pyridin in einer Redox-Reaktion α-Pyridil, p-Toluolsulfinsäure und HCl. Mit Kupfer(II)-acetat liefert IV einen violetten 1:1-Komplex, der durch Chelatbildung mit Cu²⁺ stabilisiert ist; erst überschüssiges Kupferacetat zerstört den Komplex.



Nach Versuchen mit R. Wollheim ergibt Verkoehen von 2-Diazo-dimidon VII mit Säure das „Oxydimidon“ VIII, das sich als Cu(II)-Komplex isolieren und daraus mit H₂S gewinnen läßt:



Versuche mit G. Werner in der Reihe der 1,1,2,2-Tetraacyl-äthane IX ergaben, daß man ihre Bis-Enolformen als vinylenhomologe Endiole auffassen darf: Das 1,4-Diphenyl-2,3-dibenzoyl-butadien-diol-(1,4) X (R = C₆H₅) bildet sich nicht freiwillig aus seiner Tetraketo-Form; es entsteht z. B. durch

¹⁾ B. Eistert u. H. Munder, Chem. Ber. 88, 215 [1955].