

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  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Tiefemperaturmodifikation vor. An den Armaturteilen der Verbrennungsbombe wurde auch neben Spuren von  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , die tetragonale  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Hochtemperaturmodifikation beobachtet. Der Anteil an  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  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  $\text{Bi(III)-oxyd}$  aus, so ergibt sich aus der Verbrennungswärme des Wismuts die Bildungswärme von  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  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/Mol<sup>2</sup>).

Eine direkte Verbrennung von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  führt auch in Gegenwart von Benzoesäure<sup>4</sup>) und erhöhtem  $\text{O}_2$ -Druck (35 atm) nur zu unvollständiger Verbrennung (40 bis maximal 84 %), da unverbranntes  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  teilweise tropfenförmig und von Oxyd umhüllt zusammen geschmolzen ist und sich vollständiger Verbrennung entzieht. Dieser nachteilige Effekt läßt sich vermeiden durch Mischung von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  mit hochgeglühtem  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Umgesetzt werden unter diesen Bedingungen zwischen 87 und 98 %. Reaktionen zwischen  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  konnten röntgenographisch nicht nachgewiesen werden. Als Verbrennungswärme des  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  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:  $\text{SeO}_2$ ,  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und wenig  $\beta$ -

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Die Hauptunsicherheit bei der Umrechnung der Verbrennungswärme auf die  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Bildungswärme liegt (vgl. analoge Überlegungen für  $\text{Al}_2\text{Se}_3$ <sup>4</sup>)) 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  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , – die sicherer erscheint als eine getrennte Messung nach gleicher Methode, – folgende Reihe der heutigen Bestwerte für die Bildungswärmen der Wismutchalkogenide:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ :  $-138,1 \pm 1,0$  Kcal/Mol;  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ :  $-43,8^1$ ) Kcal/Mol;  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ :  $-13,9 \pm 1,5$  Kcal/Mol;  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ :  $-8 \pm 3$  Kcal/Mol. – Für die unter Zersetzung schmelzende Phase  $\text{BiSe}$  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  $\text{Mg}^{2+}$  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  $\gamma$ - und  $\beta$ -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  $\beta$ - und  $\gamma$ -Aktivität von  $10^{-12}$  Mikro-Curie pro  $\text{cm}^3$  (das sind 0,2 Atome pro  $\text{cm}^3$ ); von dem verdampften Plutonium wird eine  $\alpha$ -Aktivität von  $10^{-16}$  Mikro-Curie pro  $\text{cm}^3$  (8 Atome pro  $\text{cm}^3$ ) erwartet. Demgegenüber ist die Toleranzdosis für eingeatmete Luft ( $10^{-8}$  Mikro-Curie für  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung und  $10^{-12}$  Mikro-Curie für  $\alpha$ -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  $\text{cm}^3$  ( $\beta$  und  $\gamma$ ) und  $5 \cdot 10^{-11}$  Mikro-Curie ( $\alpha$ ) enthalten. Die Toleranzdosen für dauernden Gehalt in Trinkwasser sind  $10^{-7}$  Mikro-Curie pro  $\text{cm}^3$  ( $\beta$  und  $\gamma$ ) und  $10^{-8}$  Mikro-Curie pro  $\text{cm}^3$  ( $\alpha$ ).

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  $\text{cm}^3$ . 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/ $\text{cm}^3$  bei ebenfalls 3 %. (Unter Zugrundelegung der Dimensionen der Wassermolekel nach Stuart wäre ein  $\rho_{\text{max}}$  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.