

liche Nebelbildung ein. Ich benutze bei diesem Versuch ein Mesothoriumpräparat von 0.4 mg (bzw. a. Ra.-El.) von der Auergesellschaft in Berlin. Nach Durchpumpen filtrierter Luft läßt sich auch dieser Versuch beliebig oft reproduzieren.

Wenn man auch auf diese einfache Weise nicht den eigentlichen Wilson-Effekt, wie er in einem schönen Vorlesungsversuch von R. Hilsch¹⁾ vor einiger Zeit veröffentlicht wurde, vorführen kann, so sind die Versuche nach meiner Meinung bei der leichten Ausführbarkeit doch geeignet, den Studierenden einmal die überraschend durchgreifende Reinigung der Laborluft durch die Gasmaskenfüllungen und die ionisierende Wirkung der Radiumstrahlen eindrucksvoll zu zeigen.

Für die Hilfe beim Erproben der Einrichtung habe ich unserm bewährten Werkmeister, Hrn. Pinzenöller, zu danken.

284. Luigi Rolla und Aldo Iandelli: Beiträge zur Kenntnis der Metalle der seltenen Erden und ihrer Legierungen. Die Legierungen des Lanthans mit Mangan.

[Aus d. Chem. Institut d. Kgl. Universität, Genua-S. Martino.]

(Eingegangen am 7. Dezember 1942.)

Gemeinsam mit Prof. R. Vogel in Göttingen haben wir eine systematische Untersuchung der Legierungen der seltenen Erdmetalle begonnen und haben in einer früheren Mitteilung über die Legierungen des Lanthans mit Zink berichtet¹⁾. Das Verhalten der Metalle der seltenen Erden zu den Übergangsmetallen bietet ein besonderes Interesse wegen der zu erwartenden Analogie zu den entsprechenden Legierungen der Alkali- und Erdalkalimetalle. Wir haben zunächst die Legierungen mit Mangan bearbeitet, weil die thermische Untersuchung auf Grund seines relativ niedrigen Schmelzpunkts geringe Schwierigkeiten zu bieten schien.

Die verwendeten Metalle waren ziemlich rein. Lanthan wurde von uns durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorids dargestellt. Es war völlig frei von anderen Elementen der seltenen Erden und enthielt insgesamt etwa 0.5% Verunreinigungen an Eisen, Silicium, Magnesium und Kohlenstoff, die von den Elektroden und dem bei der Elektrolyse verwendeten Tiegel stammten. Das Mangan, das uns Prof. P. Guareschi zur Verfügung gestellt hatte, wofür wir ihm zu Dank verpflichtet sind, war durch Elektrolyse gewonnen und bestand aus Blättchen, die nach mehreren Analysen, die Prof. Guareschi uns übermittelte, weniger als 0.2% Verunreinigungen an Nickel, Zink und Schwefel enthielten, abgesehen von einer gewissen Menge adsorbierten Wasserstoffs. Vor der Verwendung zur Herstellung der Legierungen wurden diese Blättchen unter Wasserstoff geschmolzen. Wir erhielten so ein kompaktes Metall von wahrscheinlich noch höherer Reinheit. Sein Schmelzpunkt zeigte bei mehrfachen Bestimmungen Werte zwischen 1244° und 1250° in guter Übereinstimmung mit den zuverlässigsten Werten der Literatur²⁾. Außer dem ausgeprägten

¹⁾ Eine Nebelkammer für Vorlesungsversuche, Physik. Ztschr. **40**, 594 [1939].

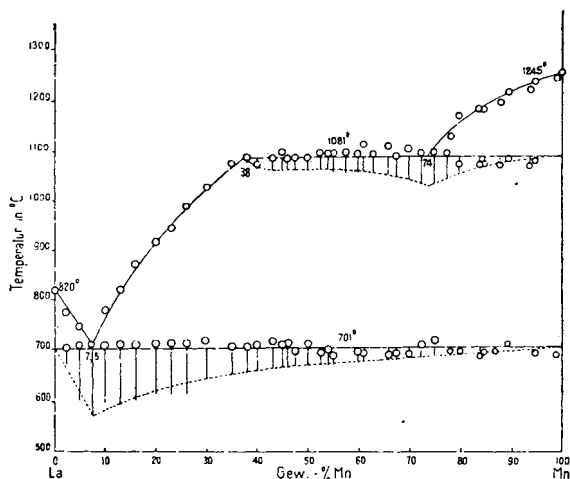
¹⁾ Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz. **12**, 1216 [1941].

²⁾ Vergl. van Arkel, Reine Metalle, S. 290.

Haltepunkt bei der Erstarrungstemperatur konnten an den Abkühlungskurven, die unter Verwendung erheblicher Metallmengen gewonnen wurden, zwei weitere ausgezeichnete Punkte beobachtet werden: der eine bei $1100\text{--}1120^\circ$, der andere viel schärfere und ausgedehntere bei 678° . Sie entsprechen den Temperaturen der Umwandlung $\gamma \rightarrow \beta$ bzw. $\beta \rightarrow \alpha$. Die beiden Temperaturen liegen sehr nahe bei den von Bradley (670°)³⁾ und Sekito (1100°)⁴⁾ gefundenen Werten. Das verwendete Mangan bestand also aus der α -Form, was durch Debye-Diagramme bestätigt wurde. Die Gitterkonstante ergab sich zu 8.90_3 \AA in hinreichender Übereinstimmung mit dem wahrscheinlicheren Wert $8.89_4 \pm 6 \text{ \AA}$.

Die Legierungen wurden in einem Tammann-Ofen unter Verwendung von Pythagoras-Tiegeln dargestellt, indem gewogene Mengen der beiden Metalle unter einer Schicht geschmolzenen Bariumchlorids oder (bei niedrigschmelzenden Legierungen) Natriumchlorids zusammengebracht wurden. Die beiden Metalle verschmolzen ohne merkliche Wärmeentwicklung im Gegensatz zu vielen anderen Lanthan-Legierungen. Die Tiegelwände wurden nur wenig angegriffen; eine Analyse der erhaltenen Legierungen schien daher in diesem Falle überflüssig.

Die Tafel und die Abbild. stellen die Ergebnisse der thermischen Analyse dar. Die Wärmetönungen sind bei diesen Legierungen recht klein, was einen größeren Fehler bei der Bestimmung der charakteristischen Temperaturen verursacht, wie aus der Abbild. leicht zu entnehmen ist.



Abbild. Thermische Analyse von Lanthan-Mangan-Legierungen.

Geht man von reinem Lanthan aus, so fällt der Schmelzpunkt der Legierungen schnell bis zu einem Minimum bei 701° für 7.5% Mangan. Die Kurve steigt dann regelmäßig bis zu 35% Mn an. Von dieser Zusammensetzung an zeigen die Abkühlungskurven zwei konstante Haltepunkte bei 1081° und bei 701° , deren Dauer wächst bzw. abnimmt. Von 75% Mangan an hat man da-

³⁾ Philos. Mag. Journ. Sci. [6] 50, 1018 [1925].

⁴⁾ Ztschr. Kristallogr. 72, 406 [1929].

Tafel.

Temperaturen der Unstetigkeiten auf den Abkühlungskurven der La-Mn-Legierungen.

Mn in %	Temp. der prim. Ausscheidung in °C	Temp. des 1. Haltepunkts in °C	Zeitdauer in Sek.	Temp. des 2. Haltepunkts in °C	Zeitdauer in Sek.
0	820				
2.4	775			703	26
5	747			710	49
7.5	—			715	65
10	780			712	53
13	818			717	53
17	870			712	51
20	914			715	50
23	942			718	50
27	985			716	44
30	1025			723	30
35	1070			709	22
38		1080	7	698	23
40		1070	11	711	19
43		1080	11	720	19
45		1095	12	713	21
46		1078	11	718	19
47.5		1080	13	695	19
50		1083	10	713	18
52.5		1091	13	690	20
54		1090	14	697	18
55		1090	15	680	16
57.5		1092	16	—	—
60		1086	16	693	14
61		1108	16	690	11
63		1082	15	—	—
66		1103	17	681	13
67.5		1084	18	689	15
70		1098	20	680	11
72.5		1085	23	705	10
75		1093	28	720	8
78	1147	1071	17	680	11
80	1163	1062	15	691	8
84	1176	1060	10	682	9
85	1175	1063	11	692	4
88	1191	1062	9	692	3
90	1210	1073	—	705	—
94	1217	1057	—	—	—
95	1230	1070	—	690	—
98	1238	—	—	678	—
100	1245				

gegen 3 ausgezeichnete Punkte, zwei bei den schon genannten Temperaturen, den dritten bei bis zum Schmelzpunkt des Mangans ansteigenden Temperaturen.

Aus dem thermischen Diagramm geht also hervor, daß Lanthan und Mangan eine Mischungslücke im flüssigen Zustand zwischen 36 und 74%

Mangan aufweisen. Die erzmikroskopische Analyse ergab, daß in dem Kurvenzug bis zu 30% Mangan ein Eutektikum vorliegt, in dem sich von 7.5% an in regelmäßig steigender Menge weiße Krystalle abzuscheiden beginnen. Von 30% an begegnet man dagegen großen Schwierigkeiten bei der Politur der Probe; diese Legierungen sind sehr bröcklig, was wahrscheinlich auf die gleichzeitige Anwesenheit eines harten (Mn) und eines weichen Metalls (La) sowie auf die leichte Oxydierbarkeit der Muster zurückzuführen ist.

Es wurde daher ein anderer Weg eingeschlagen, indem die Legierungen in Pulverform röntgenographisch untersucht wurden. Von zahlreichen Legierungen wurden Pulveraufnahmen unter Verwendung der Eisen-K-Strahlung gemacht. Die Ergebnisse bestätigen das thermische Diagramm in jeder Hinsicht.

Auf keinem der Röntgenogramme konnten andere Linien entdeckt werden als die des ursprünglichen Lanthans und Mangans. Die Intensität der Lanthan-Linien fiel kontinuierlich von den manganarmen zu den manganreichen Legierungen ab. Die Lage der Linien ist in allen Röntgenogrammen der Legierungen und in denen der beiden reinen Metalle dieselbe. Zur Bestätigung dieser Beobachtung stellten wir zwei Mischungen her: die eine aus Lanthan-Feilspänen und einer gepulverten, an Mn 10-proz. Legierung, die andere aus gepulvertem Mangan und einer an Mn 46-proz. Legierung. Auf den beiden Röntgenogrammen konnte man weder eine Verdoppelung noch eine Verbreiterung der Linien der reinen Metalle beobachten, und man muß daraus schließen, daß Lanthan und Mangan nicht instände sind, in bemerkbarem Ausmaß feste Lösungen miteinander zu bilden. Dies ist übrigens eine charakteristische Erscheinung, die man bei allen anderen bekannten Systemen der seltenen Erden wiederfindet, mit Ausnahme der Legierungen mit Eisen (und vielleicht mit Nickel).

Die Eigentümlichkeit des untersuchten Systems besteht darin, daß zum ersten Male in einer Legierung der seltenen Erden keine Bildung von Verbindungen angetroffen wird und außerdem eine starke Mischungslücke der beiden Elemente im flüssigen Zustand vorhanden ist. Auch das System Cer—Mangan, mit dessen Untersuchung wir zurzeit beschäftigt sind, verhält sich ähnlich, nur ist die Mischungslücke etwas kleiner.

In der Absicht, festzustellen, ob andere Übergangsmetalle zu einem ähnlichen Verhalten befähigt sind, haben wir in einigen orientierenden Versuchen einige Legierungen des Lanthans mit Chrom und mit Titan untersucht. Die Legierungen wurden durch Erhitzen der beiden Metalle in einem Hochfrequenzofen im Vak. unter Verwendung eines „Alsint“-Tiegels hergestellt. Unter diesen Bedingungen beginnt jedoch Lanthan bereits bei 1500—1600° einen merklichen Dampfdruck zu zeigen, und deshalb kann man die Temperatur nicht bis zum Schmelzpunkt des Titans oder Chroms steigern, ohne daß Verluste an seltenem Metall eintreten, das sich an den kälteren Wänden der Vakuumapparatur niederschlägt. Die so erhaltenen Proben enthalten daher ungeschmolzene Titan- oder Chrom-Stückchen, die in eine leicht oxydierbare⁵⁾ Legierung eingebettet sind. Die Untersuchung der legierten Anteile ergab die Anwesenheit schöner unangegriffener Chrom- oder Titan-Krystalle in einer

⁵⁾ Im Falle des Chroms z. B. zersetzte sich ein kleines Stück einer 50-atomproz. Legierung in einigen Tagen an der Luft vollständig zu einem Pulver von Lanthanoxydhydrat und Krystallen metallischen Chroms, ganz analog zum Verhalten der Mangan-Legierungen.

stark angegriffenen Grundmasse (Eutektikum?). Es ist daher wahrscheinlich, daß auch in diesen Legierungen, die wir noch genauer untersuchen wollen, keine Verbindungsbildung stattfindet und daß ihr Verhalten dem der Lanthan-Mangan-Legierungen ähnlich sein könnte.

Es ist bekannt, daß die Struktur intermetallischer Verbindungen der elektropositiveren Elemente, auch der seltenen Erden, im wesentlichen durch die Dimensionen der Atome der beiden Bestandteile bedingt wird, im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den edleren Elementen, bei denen die Valenz einen großen Einfluß ausübt. Wie F. Laves⁶⁾ im Fall des Systems K—Na in glänzender Weise gezeigt hat, wird hier das Verhalten des Systems geradezu bestimmt durch das Verhältnis der Atomradien, das in diesem Fall die Existenz eines MgZn_2 -Gitters mit höherer Koordinationszahl als der der Einzelgitter zuläßt sowie durch die allgemeine Tendenz zur maximalen Raumerfüllung. Hierdurch tritt die Bildung einer Verbindung mit verdecktem Maximum ein, deren Existenz wegen der Ähnlichkeit der beiden Metalle nicht vorausszusehen ist. Die von uns an den Lanthan-Mangan-Legierungen erhaltenen Ergebnisse zeigen indessen, daß die geometrischen Faktoren, obwohl sie von wesentlicher Bedeutung sind, nicht ausreichen, um das Verhalten der beiden Metalle zueinander zu bestimmen, sondern daß man wohl auch ihre elektronischen Eigenschaften zu berücksichtigen hat. Denn das Mangan hat ungefähr den gleichen Atomradius wie Eisen und Nickel, und auf Grund dieser Tatsache ist die Abwesenheit von Verbindungen nicht vorausszusehen, noch weniger das Vorhandensein einer Mischungslücke im flüssigen Zustand⁷⁾. Auch für das Chrom und Titan könnte man dieselbe Überlegung anstellen, wenn die vollständige Untersuchung des Systems das aus den oben erwähnten Versuchen hervorgehende Verhalten bestätigen sollte. Wenn hinreichend genaue Versuchsdaten über die Legierungen von Übergangselementen mit Metallen der seltenen Erden vorliegen werden, wird es vielleicht möglich sein, diese Tatsachen auf Grund der modernen Theorie der Metalle zu erklären.

285. Domenico Marotta:

Die Begründer der italienischen Schule der Chemie.

(Aus Rom eingegangen am 7. Dezember 1942.)

In einem der von mir gesammelten und unter Förderung der *Associazione Italiana di Chimica* anläßlich des hundertsten Geburtstages Stanislaw Cannizzaros herausgegebenen Briefe¹⁾ schreibt Cannizzaro an den Freund und Kollegen Cesare Bertagnini: „Gerne schloße ich mich einem allgemeinen Arbeitsplan unter der Leitung von Piria an; es ist dies ein schöner und fruchtbarer Gedanke, der den Aufstieg der italienischen chemischen Schule fördern könnte. In mir hätte man einen eifrigen Arbeiter bei

⁶⁾ F. Laves u. H. I. Walbaum, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **250**, 110 [1942].

⁷⁾ Vom Eisen ist das System Ce—Fe bekannt; es wurde von R. Vogel untersucht (*Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **99**, 25 [1917]); aus einer thermischen Untersuchung des Systems La—Ni von L. Mazza u. A. Iandelli (noch nicht veröffentlicht) ergibt sich ein ähnliches Verhalten, wie das von Ce—Fe; außer einem sehr nahe beim Lanthan liegenden Eutektikum zwei Verbindungen mit verdecktem Maximum und eine mit Maximum, wahrscheinlich der Formel LaNi_6 entsprechend.

¹⁾ D. Marotta: St. Cannizzaro. *Scritti vari e lettere inedite nel centenario della nascita* (Tip. Leonardo da Vinci, Roma 1926).