

Die ermittelten Massenabsorptionskoeffizienten  $\mu/\rho$  sind in der Tabelle zusammengestellt. Aus Abb. 2, welche die Abhängigkeit des Massenabsorptionskoeffizienten von der Wellenlänge wiedergibt, lassen sich die Konstanten  $c$  und  $m$  des BRAGG-PEIRCESCHEN Gesetzes  $\mu/\rho = c \lambda^m$  bestimmen. Es ergibt sich

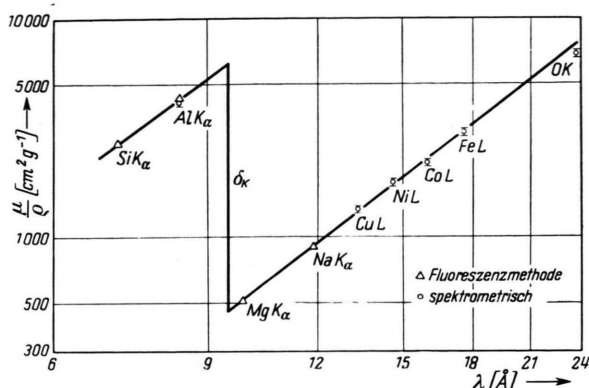


Abb. 2. Massenabsorptionskoeffizienten in Magnesium.

<sup>8</sup> M. u. L. DE BROGLIE, Physik der RÖNTGEN- und Gammastrahlen, Leipzig 1930, S. 89.

$$\mu/\rho = 9,2 \cdot \lambda^{2,9} \quad \text{für } \lambda < \lambda_{\text{Mg K}}$$

$$\mu/\rho = 0,54 \cdot \lambda^{3,0} \quad \text{für } \lambda > \lambda_{\text{Mg K}},$$

wobei  $\mu/\rho$  in  $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und  $\lambda$  in Å-Einheiten einzusetzen sind.

Daraus folgt die Größe des Absorptionssprunges  $\delta_K$  an der Mg K-Kante ( $\lambda = 9,5$  Å) mit  $\delta_K = 13,5$ . Auf Magnesium angewendet liefern innerhalb 1,5% den gleichen Wert zwei Formeln von RINDFLEISCH<sup>9</sup>, die dieser ursprünglich für den Absorptionssprung an der K-Kante schwererer Elemente ermittelt hat. Bestimmt man mit den oben für die Umgebung der Mg K-Kante ermittelten Zahlenwerten des BRAGG-PEIRCESCHEN Gesetzes den Massenabsorptionskoeffizienten für die Rubidium  $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,925$  Å), so erhält man dafür  $\mu/\rho = 6,1 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ . In Anbetracht der Tatsache, daß dies eine Extrapolation über drei Größenordnungen des Massenabsorptionskoeffizienten darstellt, stimmt dieser Wert gut mit dem von WREDE<sup>10</sup> hierfür angegebenen  $\mu/\rho = 9,8624 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$  überein.

Herrn Prof. Dr. GERTHSEN danken wir für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein stetes förderndes Interesse während ihrer Durchführung.

<sup>9</sup> H. RINDFLEISCH, Ann. Phys., Lpz. 28, 409 [1937].

<sup>10</sup> W. WREDE, Ann. Phys., Lpz. 36, 681 [1939].

## Der Einfluß des Tiegelmateri als und der Gasatmosphäre auf die Unterkühlung überhitzter Antimonschmelzen

Von W. MANNCHEN und G. HAHN \*

Institut für Physikalische Chemie der Bergakademie Freiberg/Sa.

(Z. Naturforsch. 12 a, 671—672 [1957]; eingegangen am 19. Juli 1957)

Im Anschluß an eine Arbeit von HORN und MASING<sup>1</sup> „Über die Keimbildung in Metallschmelzen“, die in keiner Weise zu einer eindeutigen Klärung der Verhältnisse führte, wurde in der vorliegenden Untersuchung der Einfluß der Überhitzung, des Tiegelmateri als und der Gasatmosphäre auf die Unterkühlung von Antimonschmelzen mit Hilfe einer automatisch arbeitenden Registrierapparatur untersucht. Die statistische Auswertung von etwa 18 000 Abkühlungskurven ergab folgende Feststellungen:

1. Über den Schmelzpunkt überhitztes Antimon zeigt beim Erstarren je nach Tiegelmateri als und Gasatmosphäre verschiedenes Verhalten die Unterkühlung betreffend. 2. Unter einer Atmosphäre aus Argon oder Stickstoff tritt in Tiegeln aus Quarz oder Supremaxglas beinahe unabhängig von der Überhitzungstemperatur keine oder nur eine unbedeutende Unterkühlung auf. 3. In Tiegeln aus Sinterkorund und gleicher Atmosphäre wird im Gegensatz zu 2. eine sehr starke, von der Überhitzungstemperatur unabhängige Unterkühlung beobachtet. 4. Besteht bei Verwendung von Quarz- oder Supremaxglastiegeln die Atmosphäre aus Wasserstoff, so zeigt sich beim Überschreiten einer scheinbar bestimmten geringen unteren Überhitzungstemperatur eine mittlere Unterkühlung von etwa 15–20 °C. 5. Wird bei Schmelzen in Sinterkorundtiegeln an Stelle einer Atmosphäre aus Argon oder Stickstoff eine aus Wasserstoff verwendet, so tritt an Stelle der sehr hohen Unterkühlung ebenfalls eine mittlere von 15–20 °C auf.

\* Vorläufige Mitteilung aus der Dissertation von G. HAHN.

<sup>1</sup> Z. Elektrochem. 46, 109 [1940].

Zur Deutung dieser Ergebnisse werden folgende Annahmen diskutiert:

### A. Unterschied zwischen dem Erstarrungsverhalten von Antimonschmelzen in Quarz- bzw. Supremaxglastiegeln einerseits und Sinterkorundtiegeln andererseits unter einer Atmosphäre von Argon oder Stickstoff

1. Der Unterschied zwischen dem verschiedenartigen Erstarrungsverhalten des Antimons in Quarz- bzw. Supremaxglastiegeln einerseits und Sinterkorundtiegeln andererseits unter einer Atmosphäre aus Argon oder Stickstoff rührt daher, daß aus dem Gefäßmaterial Quarz bzw. Supremaxglas wirksame Fremdkeime in die Schmelze gelangen, aus Sinterkorund nicht. 2. Da sowohl Quarz als auch Supremaxglas Si-haltige Materialien sind, wird angenommen, daß es sich um Fremdkeime aus Silicium handelt. 3. Die Si-Fremdkeime werden in Form von  $\text{Si}^{4+}$ -Ionen von der Schmelze aus der Gefäßwand übernommen und bleiben in dieser Form in ihr bestehen. 4. Von diesen  $\text{Si}^{4+}$ -Fremdkeimen werden in der Schmelze laufend Antimonatome deformiert



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

und polarisiert, so daß infolge Anlagerns weiterer, in abnehmendem Maße polarisierter Antimonatome sich Antimonatomketten bilden. Diese Kettenbildung auf Grund von Deformationen durch  $\text{Si}^{4+}$ -Ionen wird als der Primärakt der Keimbildung in der Schmelze betrachtet. 5. Bei erhöhter Temperatur wird diese Kettenbildung in der Schmelze durch die Wärmebewegung in dem Sinne gestört, daß sich zwar dauernd Ketten bilden, sie aber nach kurzer Zeit wieder zerfallen. Es treten Häufungen statistischer Natur auf. 6. Ist bei der Abkühlung der Schmelze die Temperatur tief genug gesunken, so bleiben die Ketten als Kristallisationszentren bestehen, während der Erstarrung lagern sich weitere Antimonatome an. Die Schmelze unterkühlt nicht. 7. Besteht der Tiegel aus einem Material, wie z. B. Sinterkorund, das nicht in der Lage ist, stark polarisierende Ionen abzugeben, so bilden sich unter Elektronenemission arteigene Ionen der Schmelze. Da deren polarisierende Wirkung geringer ist, muß die Temperatur stärker absinken, damit die gebildeten und als Kern wirkenden Ketten beständig sind. Die Schmelze unterkühlt stärker.

#### B. Der Einfluß einer Wasserstoffatmosphäre auf die Erstarrung der Antimonschmelzen

1. Es kann nicht angenommen werden, daß Antimonschmelzen in Tiegeln aus Si-haltigem Material als Folge einer Wasserstoffatmosphäre keine polarisierenden Si-Keime aus der Wandung aufnehmen. 2. Da unter diesen Bedingungen indessen wieder eine Unterkühlung auftritt, muß angenommen werden, daß durch den von der Schmelze aufgenommenen Wasserstoff die polarisierende Wirkung der Si-Keime aufgehoben wird. 3. Es

gibt mehrere Möglichkeiten, sich dieses Aufheben der deformierenden Wirkung der Si-Keime vorzustellen:

Es wird hier unterstellt: a) Silicium liegt in der Antimonschale als  $\text{Si}^{4+}$ , Neonschale, vor. b) Wasserstoff ist in der Metallschmelze bereits als Proton gelöst, d. h. er wird zunächst atomar aufgenommen, gibt dabei jedoch Elektronen ab.

Ist  $\text{Si}^{4+}$  als Elektronenakzeptor in der Schmelze vorhanden, so wird es neutralisiert und verliert seine polarisierende Wirksamkeit. 4. Es wird weiterhin angenommen, daß auch Protonen auf die Metallatome in der Schmelze deformierend und damit kettenbildend einwirken können. Diese polarisierende Wirkung der Protonen ist sehr viel schwächer als die der  $\text{Si}^{4+}$ -Ionen, die als Keime wirkenden Ketten sind unbeständiger und die Schmelze kann erst bei tieferer Temperatur erstarren, sie muß unterkühlen. (Mittlere Unterkühlung in Si-haltigen Tiegeln und Wasserstoffatmosphäre.) 5. Sind, wie es bei Antimonschmelzen in Sinterkorundtiegeln der Fall zu sein scheint, keine Elektronenakzeptoren vorhanden, so müßte der Übergang von dem zunächst in atomarer Form gelösten Wasserstoff zum Proton unter Elektronenemission erfolgen. Das Vorhandensein von Protonen mit schwach deformierender Wirkung würde dann einerseits die geringere Unterkühlung von Antimonschmelzen in Sinterkorundtiegeln und Wasserstoffatmosphäre gegenüber denen in Sinterkorundtiegeln und Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre erklären, als auch eine Erklärung für die Tatsache geben, daß Antimonschmelzen in Sinterkorundtiegeln und Wasserstoffatmosphäre etwa die gleiche Unterkühlung aufweisen wie in Si-haltigen Tiegeln und Wasserstoffatmosphäre.

### Potassium Chloride Whiskers in Electrolytic Cells

Remarks on the Note by G. MATTHAEI and G. SYRBE<sup>1</sup>

By A. E. SIMCHEN

Scientific Department, Ministry of Defence, Tel Aviv, Israel  
(Z. Naturforsch. **12 a**, 672 [1957]; eingegangen am 18. Juni 1957)

The Note mentioned in the heading described the preparation of alkali halide "whiskers" by crystallization of the halides from aqueous solutions on a solid paraffin bottom.

In this connection, it may be worthy of note that in the electrolytic cells of the Palestine Potash Works (Dead Sea, North) "whiskers" of potassium chloride

have been observed as early as 1945; they were growing in air on vulcanized rubber as support. The whiskers grew on the (not tightly closed) entries of the electrical cables into the cells and reached a length of up to 40 mm; their thickness was up to 0,2 mm. The analysis showed that they consisted of pure potassium chloride; however, it has not been investigated whether they were monocrystalline or not. The whiskers were fairly pliable and of low mechanical strength.

The liquor in the concrete-lined cells consisted of potassium chloride and potassium hydroxide (formed from saturated potassium chloride solution) of a concentration up to 120 gr/l; the working temperature was 50–70°, the outside temperature 25–40°.

<sup>1</sup> Z. Naturforsch. **12 a**, 174 [1957].