

transition appears also at about 615 °C, i. e. above the β – α transition (at 570 °C in the pure Li_2SO_4). For concentrations above 1.0 mole % Cs_2SO_4 a transition was obtained at about 525 °C with increasing heat of transition for increasing concentration. For 3.0 mole % Cs_2SO_4 an additional change in the structure was obtained at about 630 °C. Fig. 3 shows the phase diagram constructed from the differential thermal curves.

Discussion

According to the previous measurements of the system $(\text{Li},\text{K})_2\text{SO}_4$ with small quantities of K_2SO_4 a structural change in the sulphate lattice below the solidus curve is to be expected for the system $(\text{Li},\text{Rb})_2\text{SO}_4$ and $(\text{Li},\text{Cs})_2\text{SO}_4$ for concentrations less than about 2 mole % Rb_2SO_4 and Cs_2SO_4 respectively. A similar effect was not observed in the system $(\text{Li},\text{Na})_2\text{SO}_4$, as the available space for the sodium ion is probably large enough and the sulphate lattice fairly intact. Fig. 4 shows a typical differential thermal curve for Li_2SO_4 with 1.0 mole % Cs_2SO_4 . The second order transition at about 760 °C can easily be detected in the heating curve, but does not appear in the cooling curve. A similar behaviour in the corresponding temperature interval is found in the system $(\text{Li},\text{K})_2\text{SO}_4$ with small quantities of K_2SO_4 , where the change in the temperature dependence of the electrical conductivity is more striking for increasing than for decreasing temperature^{1, 3}.

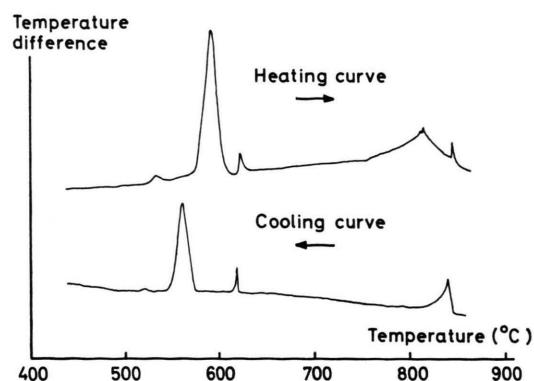


Fig. 4. Differential thermal curve for Li_2SO_4 with 1.0 mole % Cs_2SO_4 .

Usually the transition temperatures are taken as mean values from heating and cooling curves. Several measurements of a certain transition temperature show that a variation of about 5 °C from the mean value is possible. Thus, this method only gives a rough picture of the structural changes. A further discussion of the structure must wait until X-ray investigations have been performed.

This work was financially supported by the Swedish Council for Applied Research. We are indebted to Dr. A. LUNDÉN for valuable criticism of the manuscript.

Bemerkung zur Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität der Alkalifluoride

G. GRÄFF und W. SCHAUER

Physikalisches Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. 22 a, 1636–1637 [1967]; eingeg. am 2. August 1967)

The diamagnetic susceptibility of TiF and TiBr was measured by the usual cylinder-method. The anisotropy of the diamagnetic susceptibility of these molecules as measured by the molecular-beam-resonance-spectroscopy-method is compared with these values.

	ξ	$\xi_{\perp} - \xi_{\parallel}$	
	in 10^{-30} erg/Gauss ²		
H_2	– 6,6	– 0,915	(54)
NaF	– 27,2	– 1,59	(120)
KF	– 39,2	3	(1)
RbF	– 52,9	12	(6)
CsF	– 73,9	14,7	(60)
TiF	– 75,2 (13)	9,60	(480)

Tab. 1. Literaturwerte¹. Die in Klammern angegebenen Zahlen sind die einfachen Fehler in Einheiten der letzten Stelle der Meßwerte.

Mit Hilfe der Molekularstrahl-Resonanzspektroskopie ist es neuerdings möglich, die Anisotropie $\xi_{\perp} - \xi_{\parallel}$ der diamagnetischen Suszeptibilität freier zweiatomiger Moleküle zu messen. Dabei ist ξ_{\perp} bzw. ξ_{\parallel} die diamagnetische Suszeptibilität, wenn die Molekülachse senkrecht bzw. parallel zum äußeren magnetischen Feld steht. Die bisher gemessenen Werte sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Nur diese Differenz, nicht ξ_{\perp} und ξ_{\parallel} getrennt, kann man aus den Molekülspktren gewinnen. Zur Bestimmung der über alle Orientierungen des Moleküls gemittelten Suszeptibilität $\xi = \frac{2}{3} \xi_{\perp} + \frac{1}{3} \xi_{\parallel}$ muß auf andere experimentelle Methoden zurückgegriffen werden. Eine Messung an freien Molekülen in der Gasphase ist leider undurchführbar, da wegen der zu geringen Dichte der verdampften Salze der übliche Nachweis des diamagnetischen Effektes als Gewichtsdifferenz an einer Mikrowaage nicht mehr möglich ist. Um die Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität mit der gemittelten Suszeptibilität ξ vergleichen zu können, kann nur der im festen Zustand pro Molekül gemessene Wert herangezogen werden. Wir haben deshalb die dia-

¹ $\xi_{\perp} - \xi_{\parallel}$, H_2 : N. J. HARRICK u. N. F. RAMSEY, Phys. Rev. **88**, 228 [1952]. — RbF : G. GRÄFF, R. SCHÖNWASSER u. M. TONUTTI, Z. Phys. **199**, 157 [1967]; dort Literatur zu den Messungen an den anderen Fluoriden.



magnetische Suszeptibilität der Moleküle TlF und TlBr mit der konventionellen Zylindermethode gemessen.

Die Festkörpermessungen wurden bei Feldstärken von 5,10; 7,10; 9,82; 14,18 und 16,83 kG sowie bei den Temperaturen +20 °C, -80 °C und -180 °C vorgenommen. Es zeigt sich, daß die Meßergebnisse auf Grund ferromagnetischer Verunreinigungen der untersuchten Substanzen feldstärkeabhängig sind. Die nach einem von KNAPPWOST² angegebenen Verfahren auf die Verunreinigungen korrigierten Endergebnisse zeigen keine Temperaturabhängigkeit. Sie lauten:

	χ_{mol} in $10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$	$\xi = \chi_{\text{mol}}/L$ in $10^{-30} \text{ erg/Gauss}^2$
TlF	-45,3 (8)	- 75,2 (13)
TlBr	-69,1 (20)	-114,7 (33)

Tab. 2. Meßergebnisse. Die in Klammern angegebenen Zahlen sind die einfachen Fehler in Einheiten der letzten Stelle der Meßwerte.

Beide Ergebnisse erfüllen gut die von einem reinen Ionenmodell geforderte Additivität der Ionensuszeptibilitäten. Ein Vergleich mit den Suszeptibilitätswerten für Alkalifluoride und -bromide zeigt, daß einerseits die Differenzen $\chi(\text{ABr}) - \chi(\text{AF})$ ($\text{A} = \text{Alkali}$) mit der Differenz $\chi(\text{TlBr}) - \chi(\text{TlF}) = 23,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$,

² A. KNAPPWOST, Z. Elektrochem. **59**, 561 [1955].

³ W. N. LIPSCOMB, Advan. Magnetic Res. **2**, 137 [1966].

andererseits die Differenzen $\chi(\text{TlF}) - \chi(\text{AF})$ und $\chi(\text{TlBr}) - \chi(\text{ABr})$ miteinander innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Das besagt, daß die Anionen- wie die Kationensuszeptibilität unabhängig davon ist, welches Kation bzw. Anion als Partner im Kristallverband vorliegt. Wenn also die Verschiedenartigkeit der Partner keinen oder nur einen geringfügigen Einfluß auf die Ionensuszeptibilität hat, liegt die Annahme nahe, daß auch ohne Partner, d. h. für ein freies Ion, der Wert für die Festkörper-Ionensuszeptibilität eine gute Näherung darstellt. Es errechnen sich die folgenden Werte:

χ_{mol} in $10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$	Tl ⁺	F ⁻	Br ⁻
	-35,5 (10)	-9,8 (8)	33,6 (20)

Leider sind die experimentellen Fehler der Werte von $\xi_{\perp} - \xi_{\parallel}$ groß. Immerhin zeigt der Vergleich, daß die Anisotropie bei fast allen Molekülen ca. 10% der im Festkörper pro Molekül gemessenen Suszeptibilität beträgt (vgl. Tab. 1).

Rechnungen am BF³ und LiF⁴ lassen hoffen, daß Größen wie die Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität in naher Zukunft auch bei den in Tab. 1 aufgeführten Molekülen berechnet werden können.

⁴ H. J. KOLKER u. M. KARPLUS, J. Chem. Phys. **41**, 1259 [1964].

Adsorption von Natrium an Korngrenzen einer eutektischen Blei-Zinn-Legierung

WOLFGANG PISTOR

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1637-1638 [1967]; eingeg. am 7. August 1967)

Im Kristallgitter gelöste Fremdatome zeigen eine mehr oder weniger ausgeprägte Neigung, sich in gestörten Gitterbezirken anzureichern. McLEAN¹ gibt für kleine Konzentrationen c_i der Verunreinigung im Gitter einen der LANGMUIRSchen Adsorptionsgleichung ähnlichen Ausdruck der Grenzflächenkonzentration c_g an:

$$c_g = \frac{A c_i eQ/RT}{1 + A c_i eQ/RT}. \quad (1)$$

Die Konzentration ist hier als Verhältnis zwischen der Zahl der Fremdatome und der Zahl der diesen verfügbaren Gitterplätze definiert und bei Substitutionsmischkristallen gleich dem Atombruch. A ist ein Faktor, der die Änderung des Schwingungsanteils der Entropie

beim Übergang eines Fremdatoms aus der ungestörten in die gestörte Region des Kristalls berücksichtigt, und Q ist der Energiegewinn bei diesem Übergang.

Die experimentelle Prüfung dieser Gleichung durch direkte Messung der Grenzflächenkonzentration ist bislang nicht möglich. Man kann jedoch auf indirektem Wege über die Bestimmung der Grenzflächenspannung zu Aussagen über c_g gelangen. WOLF² hat bei der Adsorption einer dritten Komponente an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten einen Zusammenhang der Molenbrüche in der Grenzfläche mit der Grenzflächenspannung angenommen und experimentell bestätigt:

$$\sigma = x_g \sigma_m + (1 - x_g) \sigma_0. \quad (2)$$

Dabei ist σ_0 die Grenzflächenspannung im reinen binären zweiphasigen System und σ_m der Wert für den größtmöglichen Molenbruch x_g des dritten Stoffes in der Grenzfläche.

Neben den bekannten Verfahren zur Messung der Grenzflächenspannung von Korngrenzen¹ ist durch die Untersuchungen von CHADWICK³ und TILLER⁴ über die gerichtete Erstarrung eutektischer Schmelzen eine neue

¹ D. McLEAN, Grain Boundaries in Metals, Oxford University Press, London 1957, S. 118.

² K. L. WOLF, Physikalische Chemie der Grenzflächen, Verlag Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959, Bd. 2, S. 198.

³ G. A. CHADWICK, Progr. Materials Sci. **12**, 138 [1963].

⁴ W. A. TILLER, Liquid Metals and Solidification, American Society for Metals, Cleveland, Ohio, 1958. Zitiert nach ³.