

den usw. bilden den Schluß des Werkes, für dessen Qualität die Autorität des Vf. die beste Gewähr bietet.

K. [BB. 245.]

**Die Ceresinfabrikation.** Von Ing.-Chem. Dr. phil. Béla Lach. Mit 49 in den Text gedruckten Abbildungen. Halle a. S. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp. Preis M 9,60

Das vorliegende Werk ist für die Zwecke der Praxis geschrieben. Mit Recht legt der praktisch erfahrene Vf. großen Wert darauf, seinen Lesern die moderne technische Verarbeitung des Erdwachsens vorzuführen und veraltete Arbeitsmethoden oder Apparate ganz auszuscheiden oder nur zu streifen. Nach einem einleitenden Kapitel über das Vorkommen und die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Erdwachsens werden wir ziemlich eingehend mit der Gewinnung des Rohproduktes bekannt gemacht, wobei die Schilderung der Entwicklung des galizischen Ozokeritbergbaues von großem Interesse ist. Die nachfolgenden Kapitel behandeln das Ausschmelzen des Wachsens und seine Prüfung und Wertbestimmung. Im zweiten Teile werden dann die Verarbeitung zu Ceresin, die Extraktion der Preßrückstände, die Entfärbematerialien, die weitere Behandlung des Ceresins, die Hilfstoffe der Ceresinfabrikation, die Verwendung des fertigen Produktes und die Untersuchungsmethoden derselben besprochen. In einem Anhang sind die Kosten einer Ceresinfabrik und die Kalkulation der Fabrikation zusammengestellt. Ein Verzeichnis der gegenwärtig im Betriebe befindlichen Fabriken schließt das Buch, das trotz einiger nebensächlicher Mängel allen Praktikern, die sich näher mit der Ceresinfabrikation zu beschäftigen haben, empfohlen werden kann. Das Werk bildet den 22. Band der von L. Max Wohlgemuth herausgegebenen Monographien über chemisch-technische Fabrikations-Methoden.

R—l. [BB. 264.]

### Aus anderen Vereinen und Versammlungen.

Die Polytechnische Gesellschaft zu Stettin beginnt am 13./1. unter dem Vorsitz von Dir. Dr. Goslich die Feier ihres 50jährigen Bestehens. Die am 10./1. 1862 gegründete Gesellschaft ist zu besonderer Bedeutung gelangt. Über die Feier liegt eine kleine Broschüre vor, die auch noch sonstige interessante Mitteilungen enthält.

### Jahrhundertfeier des Stärkezuckers, veranstaltet vom Verein der deutschen Stärkezucker- und Sirup-industrie.

6./12. 1911 in Berlin.

Nach der Eröffnungsrede des Vorsitzenden C. Loß, in der er besonders der Verdienste von Geheimrat Delbrück und Prof. Parow gedachte, sprach in Vertretung des Landwirtschaftsministeriums Geheimrat Küster. In den Landwirtschaftlichen Gewerben nehmen die Kartoffel verarbeitenden Industrien eine hervorragende Stellung ein. Bereits Friedrich der Große hat die Bedeutung der technischen Kartoffelverarbeitung erkannt und 1765 schon durch eine Verordnung die Kartoffelstärkefabrikation zu fördern ge-

sucht. Einen Markstein in der Geschichte dieser Industrien bedeutet die Erfindung des Verfahrens zur Herstellung von Stärkezucker durch Kiehhoff. Schon ein Jahr später erstand die erste deutsche Stärkezuckerfabrik in Sachsen-Weimar. Es ist zweifellos, daß auch Goethe einen Einfluß zugunsten dieser Gründung geltend gemacht hat. Infolge der Ungunst der politischen Verhältnisse ging in den nächsten Jahren allerdings diese Fabrik wieder ein, dennoch hat sich aber das Gewerbe durchgerungen und in den letzten 10 Jahren seine Produktion um mehr als die Hälfte zu steigern verstanden. Mit dem Wunsche, daß die Industrie auch im zweiten Säkulum wachse, blühe und gedeihe, schließt der Redner. Hierauf sprach in Vertretung des Vereins der Spiritusfabrikanten in Deutschland und in seiner Eigenschaft als Vorsteher des Institutes für Gärungsgewerbe Geheimrat Prof. Dr. Max Delbrück. Er führte aus, daß ursprünglich es der Zweck des Stärkezuckers gewesen war, den Kolonialzucker zu ersetzen. Diese Auffassung vom Stärkezucker als Ersatzmittel lasse sich nun heute nicht mehr aufrecht erhalten, auch sei in ihr die Ursache aller Kämpfe zu erblicken, die der Stärkezucker zu bestehen hatte. Diese Auffassung ist heute erschüttert und überwunden. Von einer Konkurrenz zwischen Rübenzucker und Stärkezucker kann richtig nicht die Rede sein, denn der Rübenzucker wird verwendet wegen seiner Süßkraft, der Stärkezucker wegen seiner Vollmundigkeit. Sie haben durchaus verschiedene Aufgaben zu erfüllen, und es ist daher technologisch falsch, den Stärkezucker als minderwertigen Ersatzstoff zu bezeichnen. Die große Schwester, die Rübenzuckerindustrie, kann dem kleinen Bruder Stärkezucker getrost die Hand reichen. Und so wünscht Geheimrat Delbrück der Stärkezuckerindustrie eine frohe Zukunft. Als letzter Redner sprach Prof. Dr. v. Wittmarck für die Landwirtschaftliche Hochschule Berlin. Nicht immer ist es möglich, die Geschichte einer Industrie so klar zu übersehen, wie dies beim Stärkezucker der Fall ist. So weiß man z. B. gar nicht genau, wann und woher die Kartoffel nach Preußen gebracht wurde, es steht nur fest, daß im Jahre 1589 märkische Pflanzer sie an den Wiener Botaniker Clusius sandten. Die Abteilung der Landwirtschaftlichen Hochschule für landwirtschaftlich-technische Gewerbe, zu welcher auch das Institut für Gärungsgewerbe gehört, hat die Aufgabe, diese Gewerbe zu fördern, und hat sich in letzter Zeit namentlich viel mit dem Gewerbe der Kartoffeltrocknung befaßt, aber sie unterstützt nicht nur das Neue, sondern fördert auch das Alte weiter. Im Jahre 1825 erschien eine Schrift von Gall, welche auf 38 Seiten alles, was über den Stärkezucker zu sagen war, sagen wollte. So einfach, wie es dort geschildert wird, liegen nun die Verhältnisse nicht, und es bedurfte angestrengter wissenschaftlicher und praktischer Arbeiten, um das Gewerbe auf seine heutige Höhe zu bringen. Daß es dem Gewerbe gelingen möge, immer reineren Zucker zu erzeugen, das ist der Wunsch der Wissenschaft, die stets bereit ist, die Industrie zu fördern.

Nunmehr erteilte der Vorsitzende das Wort an Prof. Dr. Parow zum Festvortrag. Die heutige Feier dient der Ehrung von Gottlieb

Sigismund Konstantin Kirchhoff, dem die Stärkezuckerindustrie der ganzen Welt ihre Existenz verdankt. Er wurde am 19./2. 1764 in Teterow in Mecklenburg als Sohn eines Postmeisters geboren. Er studierte Pharmazie. Im Jahre 1811, zur Zeit seiner großen Erfahrung, war er Adjunkt der Akademie der Wissenschaft zu St. Petersburg, wo er später Apothekendirektor wurde und 1833 verstarb. Seltens hat eine Erfahrung die Gelehrtenwelt und Handelswelt in gleich große Begeisterung versetzt, was aber dadurch verständlich wird, daß diese Erfahrung in die Zeit der Kontinentalsperre fiel, zu welcher ein Pfund Rohrzucker 4 M kostete, während der Stärkezucker für 48 Pf zu haben war. Dazu kam noch die Aussicht, sich vom Rohrzucker unabhängig zu machen. Wie kam Kirchhoff zu seiner Erfahrung? Die Herstellung des Meißener Porzellans durch Böttger in dem Jahre 1705 war die eigentliche Veranlassung. Kirchhoff war in Petersburg mit Porzellanherstellungsversuchen nach der Böttger'schen Methode beschäftigt. Zu seinen Versuchen gebrauchte er Gummi arabicum. Aber Gummi arabicum ist ein Kolonialprodukt und war daher auf dem Festlande kaum zu haben. Als Ersatz für Gummi arabicum hatte nun im selben Jahre der Franzose Vauquelin ein Stärkeumwandlungsprodukt beschrieben und empfohlen. Dieser Klebstoff, welcher 20 Jahre später von Biot als Dextrin bezeichnet wird, wurde zuerst im Jahre 1804 von dem Franzosen Lagrange hergestellt. Er hatte beobachtet, daß die Stärke unter der Einwirkung hoher Temperaturen sich umwandelt; sie nahm die Eigenschaft an, sich im Wasser zu lösen und eine kleberige Flüssigkeit zu bilden, welche sich dem Gummi arabicum ähnlich verhielt. Kirchhoff versuchte nun ebenfalls, aus Stärke einen solchen Klebstoff herzustellen. An Stelle von hohen Temperaturen ließ er aber Schwefelsäure längere Zeit auf Stärkemilch einwirken. Es entstand eine saure Lösung, durch kohlensauren Kalk neutralisierte er die Säure und das dabei entstandene unlösliche schwefelsaure Calcium trennte er durch Filtration von der Lösung. Nach dem Eindampfen der Lösung merkte er nun, daß er statt eines gunumiartigen Stoffs einen süß schmeckenden Sirup erhalten hatte. Bei wiederholten angestellten Versuchen beobachtete er dann, daß der Sirup nach einigen Tagen fest wurde. Der Zucker krallisierte aus und konnte von der Mutterlauge durch Filtersäcke und Druck getrennt werden. Die große Bedeutung seiner Erfahrung hat Kirchhoff wohl gleich empfunden und daher seiner vorgesetzten Behörde seine Beobachtungen alsbald mitgeteilt. Diese und unter ihr namentlich Prof. Nasse erkannten sofort die Wichtigkeit dieser Erfahrung für die Wissenschaft und ganz besonders für die Volkswirtschaft. 10 000 Rubel wurden als Prämie für den ausgesetzt, der nach dem Verfahren von Kirchhoff 40 Pud, das sind 800 kg Stärkezucker herstellte.

Kirchhoff ließ auf 100 Teile Stärke und 400 Teile Wasser 1 Teil Schwefelsäure, sowie 10 Teile Kohlepulver einwirken. Zunächst wurde Schwefelsäure und die Hälfte des Wassers zum Kochen erhitzt, und dann die mit dem Rest des Wassers verührte Stärke allmählich zugesetzt. Der Kochpro-

zeß selbst nahm 36 Stunden in Anspruch. Hierauf wurde das Kohlepulver zugesetzt, und die Säure mit Kalk neutralisiert. Aus dem zu Sirupkonsistenz eingedampften Produkt krallisierte dann nach einigen Tagen der Stärkezucker aus. Dieser zeichnete sich insbesondere dadurch aus, daß er an Süße den aus Runkelrübensaft gewonnenen Sirup um das Zweieinhalfache übertraf.

Über den theoretischen Vorgang der Stärkeumwandlung in Zucker waren die Meinungen sehr verschieden. Kirchhoff und Nasse vertraten die Ansicht, daß eine sofortige Oxydation der Schwefelsäure durch das Wasser eintrete. Lampladius schloß sich dieser Theorie an und fügte hinzu, daß die Oxydation bei vollständigem Luftzutritt noch wahrscheinlicher sei. Prof. Döbereiner in Jena erklärte den Vorgang für eine Zersetzung des Wassers bei Luftzutritt. Der deutsche Professor Vogel in Paris stellte fest, daß bei der Umwandlung der Stärke Zucker und ein gummiartiger Stoff zu verschiedenen Teilen entstehe. Diesen gummiartigen Stoff trennte er von dem Zucker durch Behandlung des Produktes mit 85%igem Alkohol. Ferner fand er, daß bei guter Reinigung des Stärkezuckers oder Stärkesirups der Zucker resp. der Sirup keine Schwefelsäure mehr enthält, und daß die Temperatur allein nicht genügt, um die Stärke in Zucker zu verwandeln. Entgegen der letzten Ansicht Vogels sahen andere Forscher die Hitze als die Ursache der Zuckerbildung an. Wieder andere wiesen auf die frühere Theorie von Fourry hin, nach der der Zucker schon in der Stärke vorhanden ist und nur durch die Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird. Schrader verglich die Zuckerbildung aus Stärke mit der Herstellung von Äther aus Alkohol. Der italienische Physiker Brugnatelli fand, daß nur geringe Mengen Säure zur Umwandlung von großen Mengen Stärke erforderlich sind. Die Ergründung dieser Beobachtung hielt er für eine richtige Erklärung des Zuckerbildungsprozesses für die wichtigste Aufgabe. Die Lösung des Problems endlich brachte dann der Pflanzenphysiologe Saussure, indem er den Vorgang der Stärkeumwandlung als einen Hydrationsvorgang, eine Hydrolyse erkannte. Saussure ist auch der erste gewesen, der Stärke und Stärkezucker quantitativ untersucht hat. Auf Grund seiner Analyse fand er das heute noch richtige Verhältnis zwischen Stärke und Stärkezucker, nämlich, daß das Verhältnis zwischen der angewandten Stärke und dem erhaltenen Stärkezucker wie 100 : 110,14 ist. Er stellte ferner fest, daß die Stärke sich von dem Zucker nur durch die Wassermoleküle unterscheidet, und daß der im Jahre 1810 von Proust zuerst aus dem Saft der Weinbeere hergestellte Traubenzucker in chemischer Beziehung mit dem Stärkezucker identisch ist. Weitere wichtige Beiträge für die Zuckerbildung haben unter anderem noch Döbereiner und Dubrunefort geliefert. Die Fabrikation des Stärkezuckers hat in der langen Reihe der Jahre wesentliche Verbesserungen erfahren. Zunächst verkürzte man die Kochzeit. Prof. Hermstädt in Berlin gelang es noch im Erfindungsjahre, die 36stündige Kochzeit durch Anwendung von mehr Säure auf 10 Stunden abzukürzen. Lampladius führte gleichfalls eine bedeutsame Neue-

rung ein, indem er statt des Kochens auf offenem Feuer das Kochen mit Dampf in Anwendung brachte. Das Kochen mit Dampf in offenen Gefäßen führte zur Anwendung von Druckgefäßen, und seit der Einführung der Hochdruckapparate von Manbrené und der Ausgestaltung des Hochdruckverfahrens durch Allihn und später Soxhlet ist es gelungen, neben Verwendung von geringen Mengen verd. Säure bei Anwendung von Druck und höherer Temperatur die Verzuckerung der Stärke viel vollständiger und in viel kürzerer Zeit herbeizuführen. Bei der heutigen Vollkommenheit des Verfahrens dauert der Verzuckerungsprozeß nur noch 30—45 Minuten; und dabei wird ein Saft gewonnen, der die Säfte der früheren Verfahren an Reinheit weit übertrifft. Die ersten Kochgefäße waren aus Holz, aber schon Bromölli führte Kupfergefäße ein und erzielte damit einen vollkommen rein und wohlschmeckenden Sirup.

Hierauf bespricht der Vortr. die Fortschritte in der Technik bis zum heutigen Tage. An Stelle der Filterfässer sind Filterpressen getreten, das Eindicken des Saftes geschieht in Vakuumapparaten. Schon zur Zeit der Errichtung der ersten Stärkezuckerfabrik in Tiefurt durch Karl August, Großherzog von Sachsen Weimar — die Fabrik stand unter der Leitung Döberreiners — wurde der Stärkesirup nicht nur in der Hofkonditorei in Weimar, sondern vielfach zum Einmachen von Früchten angewandt. Das badische Magazin vom Jahre 1812 bezeichnet mit Stärkesirup eingebackte Johannisbeeren schon als für Leekernäuler geeignet. Am Rhein und an der Mosel nannte man den Stärkezucker allgemein „Neuwieder Sonne“, er sollte das, was die Sonne in trüben Jahren an dem Wein versäumt hatte, wieder nachholen. Seitdem die deutsche Obstkonsernenindustrie das Geheimnis der englischen Marmeladenfabrikation entdeckt hat, verwendet auch sie den Stärkezucker mit gutem Erfolg, und es gibt heute kaum einen Zweig der Nahrungsmittelindustrie, der nicht in irgend einer Form Stärkezucker benötigte. Nachdem der Vortr. unter lebhaftem Beifall der Versammlung geschlossen hatte, sprach Dir. M. Pantel, Altdamm über: „Die wirtschaftliche Entwicklung des Stärkezucker- und Stärkesirupgewerbes.“ Er gab zunächst einen geschichtlichen Überblick über das Entstehen der einzelnen Fabriken, dann schilderte er das ständige Steigen der Produktion und des Exportes, der aber durch die Konkurrenz des amerikanischen Maiszuckers sehr erheblich gelitten hat. Außer in der Nahrungsmittelindustrie findet Stärkezucker noch bei der Herstellung von Papier und Leder Anwendung, ferner in der Textilindustrie und Färberei. Der Vortr. verwies auf die im Saal befindliche Ausstellung von Produkten, welche mit Stärkezucker hergestellt worden waren. Im Jahre 1910 haben 15 Fabriken insgesamt 733 000 dz erzeugt. Der Verbrauch, auf den Kopf der Bevölkerung berechnet, beträgt 1.01 kg. Die Festversammlung fand ihren Abschluß durch ein Festessen, welches die Teilnehmer vereinte. [K. 25.]

sammenfassenden Vortrag: „Über neuere thermodynamische Theorien.“ Der Vortr. ging zunächst auf die klassische Thermodynamik ein, um sodann die neueren charakteristischen Ausschauungen der Thermodynamik zu entwickeln. Zwei Methoden haben zur Entwicklung der Thermodynamik geführt, von denen die eine sich nur auf die beiden Hauptsätze der Wärmelehre stützt, die zweite vom atomistischen Standpunkte aus die thermodynamischen Gesetze zu ergründen sucht.

Der das Prinzip der Erhaltung der Energie ausdrückende erste Hauptsatz der Wärmelehre wurde oft für eine Definition gehalten und nicht für einen Erfahrungssatz, doch läßt sich das Energieprinzip durch Erfahrung prüfen. Wenn in einem System keine Änderungen eintreten, dann bleibt die Energie konstant, d. h.  $\Delta U = 0$ . Wir können nach der klassischen Thermodynamik die Energien selbst nicht messen, sondern nur die Änderungen der Energie angeben. Die Änderung der Energie ist nun gleich der von außen geleisteten Arbeit plus der zugeführten Wärmemenge  $\Delta U = \Sigma A + \Sigma Q$ . Diese Gleichung ist nicht eine Definition, sie besagt mehr; die linke Seite der Gleichung gibt die Differenz der Energien, die rechte Seite sämtliche Änderungen des Systems, sie besagt auch, daß die Änderung der Energie unabhängig ist vom Wege. Dieser Satz läßt sich nun durch die Erfahrung prüfen. Wir können z. B. eine Flüssigkeit auf zwei verschiedenen Wegen auf eine erhöhte Temperatur bringen, indem wir einmal die Flüssigkeit erwärmen, wobei die von außen geleistete Arbeit  $A = 0$  ist, oder indem wir durch Reibung die Temperatur erhöhen, wobei die zugeführte Wärmemenge  $Q = 0$  ist. Aus den Gleichungen  $\Delta U = \Sigma Q$  resp.  $\Delta U = \Sigma A$  ergibt sich die Äquivalenz von Arbeit und Wärme, es wurde so auch von Joule das Wärmeäquivalent berechnet. Wir können den Prozeß mit verschiedenen Flüssigkeiten, verschiedenen Reibungsvorrichtungen, verschiedenen Gewichten wiederholen, stets werden wir zu demselben Schluß kommen. Würden wir nur ein einziges Mal ein anderes Resultat finden, dann wäre das Energieprinzip durchbrochen. Als man bei den Radiumverbindungen die große Wärmeentwicklung beobachtete, da glaubte man, daß das Energieprinzip erschüttert sei. In einigen Aufsätzen fand man die Ansicht ausgesprochen, daß ja der Energiesatz, der nur formalistische Bedeutung habe, bestehen bleiben könnte, wenn man eine neue Energieart einführt. Wenn es möglich wäre, die Radiumverbindungen wieder in ihren Anfangszustand zurückzuführen, oder die Überführung in den neuen Zustand auf zwei verschiedenen Wegen zu ermöglichen, dann könnte man auch hier den Energiesatz prüfen. Bis jetzt ist dies nicht möglich, denn der erste Fall ist ganz unmöglich, die Überführung in einen anderen Zustand auf zwei verschiedenen Wegen ist uns bis jetzt bei den Radiumverbindungen auch noch nicht möglich, wenn es auch denkbar ist, daß wir einen Einfluß auf die radioaktiven Vorgänge gewinnen werden können. Nach der klassischen Thermodynamik ist es uns nicht möglich, die Energie selbst zu bestimmen, wir messen immer nur die Differenzen der Energien, es bleibt aber noch eine additive Konstante, welche wir nicht bestimmen können.

Es gibt auch daher Vertreter der puristischen Richtung, welche die Energie selbst nicht als Eigenschaft des Körpers ansehen und nur die „Umwandlung der Energie“ anerkennen. Der Vortr. bemerkt, daß dieser Standpunkt unfruchtbar ist und nur die Anschauungen kompliziert. Er weist auch auf die Relativitätstheorie von Lorenz und Einstein hin, nach welcher die additive Konstante bestimmbar ist, und zwar läßt sie sich ausdrücken durch das Produkt der Masse (in Gramm) multipliziert mit dem Quadrat der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.

Der Vortr. wendet sich nun dem zweiten Hauptsatz der Wärmelehre zu; dieser Satz drückt aus, daß es keine vollständig reversiblen Vorgänge gibt, daß wir einen Prozeß niemals vollständig rückgängig machen können, mit anderen Worten, die Welt ist in stetem Fortschritt begriffen. Man kann für jedes System eine Größe angeben, welche stets zunimmt, es ist dies die Entropie S. Die Änderung der Entropie ist also, wenn das System keinen äußeren Wirkungen ausgesetzt ist, größer als  $\Delta S > 0$ . Auch hier gestattet uns die klassische Thermodynamik nicht, die Größe S selbst anzugeben, wie bei der Energie können wir auch bei der Entropie nur die Änderungen messen. Die Gleichung  $\Delta S > 0$  sagt nichts über die Größe der Veränderung aus. Bei einem reversiblen Prozeß wird  $\Delta S = 0$ .

Nach Clausius können wir für  $\Delta S = \frac{Q}{T}$  setzen,

bei reversiblen Prozessen. Es spielt also die äußere Arbeit keine Rolle für die Änderung der Entropie. Wenn wir einen reversiblen isotherm verlaufenden Prozeß betrachten, so ist  $\Delta U - T \cdot \Delta S = \Sigma A$ ; (diese Gleichung ergibt sich aus der Kombination

der Gleichung  $\Delta S = \frac{Q}{T}$  und  $\Delta U = \Sigma A + \Sigma Q$ ).

Da beim isothermen Prozeß T konstant ist, so können wir die Gleichung umformen und dafür schreiben  $\Delta(U - TS) = \Sigma A$ .  $U - TS$  ist die von Helmholtz eingeführte freie Energie. Beim isothermen Prozeß ist die äußere Arbeit unabhängig vom Wege, beim Kreisprozeß ist die Arbeit O. Betrachten wir einen reversiblen isotherm und isobar verlaufenden Prozeß, dann können wir die äußere Arbeit ausdrücken durch  $-p \Delta V$ . Es wird dann  $\Delta(U - TS) + p \Delta V = 0$  oder, da p konstant ist,  $\Delta(U - TS + p \Delta V) = 0$ .  $U - TS + p \Delta V$  ist das thermodynamische Potential P. Die Gleichung sagt also, daß das thermodynamische Potential bei reversiblen, isothermen, isobaren Prozessen unverändert bleibt. Die Gleichung ist wichtig für den Übergang eines Körpers in einen anderen Aggregatzustand oder in eine andere Modifikation. Wenn zwei Phasen sich im Gleichgewicht befinden, dann ist der Übergang reversibel. Damit zwei koexistierende Phasen ineinander übergehen können, müssen ihre thermodynamischen Potentiale gleich sein; nur dann ist Gleichgewicht. Die Größe des thermodynamischen Potentials können wir nach der klassischen Thermodynamik nun wieder nicht in absoluten Werten angeben, das P enthält ja zwei additive Konstanten, die von U und die von S.

Die unbestimmte additive Konstante hat nun vor 6 Jahren Nernst festgelegt. Nernst stellte ein neues Wärmethoerem auf, welches in seiner weitest-

gehenden Fassung aussagt, daß die Entropie eines jeden kondensierten chemisch einheitlichen Körpers bei der Temperatur 0° absolut gleich 0 wird. An speziellen Beispielen zeigt nun der Vortragende die Bedeutung und Tragweite des Nernstschen Wärmesatzes. Nach der klassischen Thermodynamik berechnet sich die Entropie als

$$S = \int \frac{c_p dT}{T}.$$

$c_p$  ist die spezifische Wärme bei konstantem Druck. Bei dem Integral ist nur die obere Grenze der Temperatur bestimmt, die untere Grenze dagegen nicht. Nach Nernst ist diese untere Grenze 0, es ist also

$$S = \int_0^T \frac{c_p dT}{T}.$$

Die Gleichung besagt, daß die spezifische Wärme bei der absoluten 0-Temperatur 0 werden muß; denn wäre  $c_p$  eine endliche Größe, dann müßte das Integral unendlich werden. Die durch die Gleichung gegebene Folgerung von dem Verschwinden der spezifischen Wärme bei der absoluten 0-Temperatur ist auch durch Messungen von Nernst bestätigt. Eine weitere Folgerung der Gleichung ist das Verschwinden des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, auch hier sind Anzeichen für die Gültigkeit gegeben. Wie bereits früher erwähnt, ist bei der Umwandlung eines festen Körpers in einen flüssigen, oder eines krystallinen in den amorphen Zustand an der Grenzphase Gleichgewicht, wenn die thermodynamischen Potentiale gleich sind. Es ist dann  $O = U' - U - T(S' - S) + p(V' - V)$  oder  $U' - U + p(V' - V) = r$ , wobei r die Reaktionswärme bedeutet. Nach Nernst ist

$$O = c - T \int_0^T c'_p - c_p dT.$$

Man kann nach dieser Gleichung, wenn das r bekannt ist, aus der Schnelzwärme den Schmelzpunkt berechnen; es wurde so von Brømsstedt die Umwandlungstemperatur des rhombischen Schwefels in die monokline Form berechnet als  $T = 369,5^\circ$  aus den Gleichungen

$$r = 1,57 + 1,115 - 10^{-5}T^2 \text{ und} \\ c'_p - c_p = 2,3 \cdot 10^{-5}T.$$

Ermittelt wurde der Wert 368,4, es stimmt also der errechnete Wert mit dem durch direkte Messung gefundenen gut überein.

Der Satz, daß die Entropie bei der absoluten 0-Temperatur 0 wird, gilt, wie gesagt, nur für kondensierte, also feste und flüssige Körper, nicht aber für gasförmige Körper. Für ein ideales Gas läßt sich nach der klassischen Thermodynamik die Entropie ausdrücken durch die Gleichung  $S = n(c_p \ln T - R \log p + k)$ ; die Konstante K bleibt hierbei unbestimmt, nach Nernst aber kann man für diese Konstante einen bestimmten meßbaren Wert angeben. Das k ist eine chemische Konstante, die, wenn sie einmal bestimmt ist, für alle Änderungen des Systems gilt. Wir können die chemische Konstante am einfachsten angeben bei der Verdampfung; in diesem Falle haben wir Koexistenz der flüssigen Phase und der Dampfphase. Es wird

$$O = r - T(c' p \ln T - R \ln p + k) = \int_0^T c_p dT.$$

Diese Gleichung enthält nur die eine Konstante, die bestimbar ist. Das Nernstsche Wärmetheorem läßt sich von den kondensierten einheitlichen Stoffen auch ausdehnen auf kondensierte Mischungen und Lösungen, auch in diesem Falle wird die Entropie bei der absoluten O-Temperatur O. Nach der klassischen Theorie gilt für Lösungen, in denen verschiedene Molekulgattungen vorhanden sind, die mit einander reagieren können und im reziproken Gleichgewicht sind, das Massenwirkungsgesetz

$$\frac{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot c_3^{n_3} \cdots}{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot c_3^{n_3} \cdots} = K$$

Den absoluten Wert dieser Konstanten K können wir nach der klassischen Thermodynamik nicht angeben, wir kennen nur die von van't Hoff aufgestellten Gleichungen über die Abhängigkeit die Konstante von Druck und Temperatur:

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{r}{RT^2} \text{ und } \frac{d \ln K}{dp} = \frac{v}{RT}$$

Nach Nernst kann man die Konstante K absolut bestimmen aus der Gleichung

$$\log_{10} K = \frac{1}{R} \int_0^T \left( \frac{dr}{dT} \cdot \frac{dT}{T} - \frac{r}{T} \right)$$

Es muß nur die Reaktionswärme r bekannt sein. Die Gleichung gilt jedoch wieder nur für kondensierte Lösungen, nicht für gasförmige Lösungen. Der einfachste Fall ist der, wenn r = 0 wird, d. h., wenn eine thermoneutrale Reaktion vorliegt, es wird dann K = 1. Eine thermoneutrale Reaktion ist z. B. die Umwandlung enantiotroper Formen ineinander. Nur racemische Gemische sind im stabilen Gleichgewicht, optisch aktive Lösungen gehen, wie häufig beobachtet wurde, von selbst in das Racemat über. Annähernd thermoneutrale Reaktionen sind von van't Hoff in seiner letzten Arbeit über Fermentwirkungen angegeben, auch hier wird K = 1.

Der Vortr. geht nun auf den tieferen physikalisch-chemischen Sinn des Nernstschen Wärmetheorems und seine atomistische Bedeutung des näheren ein; die Gültigkeit des Satzes ist unabhängig von atomistischen Hypothesen. Da das Nernstsche Wärmetheorem ein Entropiesatz ist, so ist seine atomistische Bedeutung nur zu erklären im Zusammenhang mit der atomistischen Bedeutung der Entropie. Nach Boltzmann ist der zweite Hauptsatz der Wärmelehre, der Satz von der Vermehrung der Entropie, ein Wahrscheinlichkeitssatz. Der Vortr. geht nun auf die von Boltzmann durchgeführte Berechnung der Entropie aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung des näheren ein. Nach Boltzmann kann man graphisch ein Verteilungsbild über die in jedes Energieintervall fallenden Moleküle bekommen. Bei den Boltzmannschen Berechnungen ist jeder Schritt genau vorgeschrieben, nur die Größe des Energieintervalls nicht. Die Unbestimmtheit der Konstante K in der klassischen Thermodynamik hängt mit dieser Unbestimmtheit

des Energieintervalls zusammen. Es ergibt sich nun die Schlüffolgerung, daß, da wir nach dem Nernstschen Wärmetheorem die Konstante K bestimmen können, die Energieintervalle dadurch bestimmt sind. Dieser im ersten Augenblick befremdende Schluß erscheint sehr gewagt, aber man ist auch auf ganz anderem Wege zur Annahme solcher Intervalle gekommen, nämlich ausgehend von den Strahlungsgesetzen. Der Vortr. verweist auf einen Erfolg des Quantengesetzes, es stimmen die von Einstein, Nernst und Lindemann für die Berechnung der spezifischen Wärme angenommenen Eigenschwingungen mit den von Rubens und Holmgreen auf optischem Wege berechneten Eigenschwingungen bei Kaliumchlorid, Kaliumbromid und Natriumchlorid sehr gut überein. Die physikalische Bedeutung der Quantenhypothese ist sehr verwickelt und noch lange nicht aufgedeckt. Die naivste Erklärung, die Annahme einer sprunghaften Energieänderung, kann für die kinetische Energie nicht gelten. Man kann annehmen, daß nur bestimmte Energien, z. B. die Strahlungsenergie oder die Schwingungsenergie der Elektronen quantenhaft sind. Nach der Quantenhypothese müssen Diskontinuitäten vorhanden sein. Über deren Natur jedoch ist nichts bestimmt. Der Vortr. streift nun die Annahme von Energiequanten bei periodischen Vorgängen, z. B. bei der Strahlungsenergie, wo man die Emission quantenhaft, die Absorption normal annehmen kann, und den Begriff der Wirkungsquanten, die Sommerfeld für nichtperiodische Vorgänge angenommen hat. Die Quantenhypothese kann man bei unendlich vielen Vorgängen annehmen, beim Dopplereffekt, beim Ionisierungseffekt, beim elektrischen Leitungswiderstand, der Elektronenemission usw. Die von Hahn beobachtete Erscheinung, daß radioaktive einheitliche Substanzen  $\beta$ -Strahlen bestimmter Geschwindigkeit aussstrahlen, scheint eine Bestätigung der Quantenhypothese zu sein. Es ist zu hoffen, daß durch eingehende Beobachtungen und Forschungen die Quantenhypothese aufgedeckt werden wird, und daß wir die Vorgänge der Molekularwelt durch diese Hypothesen mit einem neuen Licht durchdringen werden. Jedenfalls bedeutet die Quantenhypothese den Grund zum Bau einer neuen Theorie. [K. 23.]

Außerordentliche Sitzung vom 6./1. 1912.

Vorsitzender: Prof. Dr. Liebermann, Berlin.

Geheimrat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, sprach: „Über die thermodynamische Bestimmung der chemischen Affinität.“ Die Versuche, die chemische Affinität der Elemente zu bestimmen, reichen weit zurück. Helmholz hat auf zwei Methoden hingewiesen, durch welche man die Affinität messen könnte, nämlich mit Hilfe des Gleichgewichtes der miteinander reagierenden Stoffe oder aus der elektromotorischen Kraft zweier Elemente. So kann man z. B. bei der Reaktion  $Ag + J_{fest} = AgJ_{fest}$  die Affinität aus der Dissoziationsspannung des Jods bestimmen. Bedeutet  $\pi$  die Dissoziationsspannung des Jods,  $p$  die des Jodsilbers, so ist  $A = RT \ln \frac{\pi}{p}$ . Einfacher ist die Bestimmung aus der elektromotorischen Kraft eines Elementes, dessen eine Elektrode aus Silber, die andere aus Platin-

jodid besteht. Es ist dann  $A = EF$ . In beiden Fällen erhält man den gleichen Wert für A. Die zwei angegebenen Wege sind jedoch nicht immer anwendbar, so z. B. kann man die chemische Affinität bei der Benzolbildung aus den Elementen nicht bestimmen, denn das Gleichgewicht ist nicht angebbar, und auch ein galvanisches Element kann man hier nicht bilden. Zuweilen ist noch ein dritter Weg möglich, die indirekte Bestimmung auf Umwegen. So z. B. läßt sich das Gleichgewicht der Reaktion  $C + O_2 = CO_2$  nicht bestimmen, aber es ist das Gleichgewicht der Reaktionen  $2 CO_2 = 2 CO + O_2$  und  $C + CO_2 = 2 CO$  bekannt, durch Kombination kann man dann die bei der Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlensäure auftretende Wärmetönung berechnen; es zeigt sich, daß diese praktisch fast vollständig in äußere Arbeit umgewandelt werden könnte, wenn unsere Maschinen vollkommen wären. Man könnte nun A ja aus der Gleichung

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

berechnen, aber man erhält bei der Integration dieser Differentialgleichung immer eine unbestimmte Integrationskonstante; die älteren Versuche, über diese Konstante hinaus zu kommen, sind gescheitert. Nach der Ansicht von Le Chatelier, die er 1888 aussprach, ist die Integrationskonstante wahrscheinlich eine Funktion der physikalischen Eigenschaften der an der Reaktion beteiligten Stoffe. Der Vortr. wendet sich nun dem Satz von Berthelot zu, welcher besagt, daß jede chemische Umwandlung, welche ohne äußere Kraft vor sich geht, auf die Reaktion hinausläuft, welche die größte Wärmetönung entwickelt. Dieser Satz erwies sich aber in vielen Fällen als unhaltbar. Dem Vortr. erschien es aber von Anfang an sehr möglich, daß dieser Satz einst in veränderter Form wieder zur Geltung kommen könnte, da nach seiner Ansicht eine Regel, die in vielen Fällen stimmt, einen richtigen Kern enthalten muß. Bei festen Körpern ist die Wärmetönung ein Maß der Affinität. Bei gasförmigen ist dagegen eine Identifizierung von A und U ausgeschlossen. Der Vortr. geht nun des näheren auf die von ihm und seinen Mitarbeitern durchgeföhrten Bestimmungen von Gasgleichgewichten ein und beschreibt hierbei die verwendeten Methoden. So wurden für die Bestimmung des Gleichgewichtes der Bildung von Wasserdampf aus den Elementen die Durchströmungsmethode, die Methode des erhitzen Katalysators, die Methode der halbdurchlässigen Wände und die Explosionsmethode angewendet. Diese letztere, die zuerst von Bunsen angewandt wurde, ist zu einer Präzisionsmethode ausgearbeitet worden, und Bjerrum hat bis  $3000^\circ$  Bestimmungen nach dieser Methode durchgeführt.

Nach einer Überlegung des Vortr. handelt es sich bei dem Gesetz von Berthelot, wenn es auf eine Reaktion angewandt wird zwischen reinen Substanzen, die im festen und flüssigen Zustande sich befinden, um ein Grenzgesetz, es ist dann

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dA}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dU}{dT}.$$

Dieses Gesetz läßt sich nun für feste und flüssige Körper anwenden und ohne weiteres prüfen. Seit 6 Jahren beschäftigt sich der Vortragende ein-

gehend mit diesen Satze, der in überaus zahlreichen Fällen geprüft wurde und sich stets bewährt. Für den Fall, daß Gase am Gleichgewicht teilnehmen, läßt sich eine vereinfachte Näherungsformel benutzen, aus welcher dann mit Hilfe der Wärmetönung die chemischen Gleichgewichte zu ermitteln sind. Der Vortr. geht sodann auf die Stabilität der organischen Verbindungen ein. Von den Verbindungen, die aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, ist Methan die beständige, Benzol hat nach den Berechnungen bei keiner Temperatur eine Existenzberechtigung; die organischen Substanzen kann man, wie der Vortr. meint, als verkappte Explosivstoffe ansehen.

Da sich das Nernstsche Wärmetheorem bisher in all den vielen Fällen, in denen es angewandt wurde, stets bewährt hat, so liegt die Vermutung nahe, daß es sich wirklich um einen völlig exakten Satz handelt, denn wie Planck sich aussprach, ist ein Satz von so allgemeiner Bedeutung entweder exakt richtig oder sehr weit von der Wahrheit entfernt. [K. 99.]

#### Chemische Gesellschaft in Frankfurt a. M.

Sitzung im großen Hörsaal des Physikalischen Vereins, am 13./1. 1912.

E. Wedekind, Straßburg: „Über Beziehungen zwischen magnetischen Eigenschaften und chemischer Natur der Elemente und ihrer Verbindungen.“ Als magnetische Stoffe gelten im allgemeinen die Metalle Eisen, Nickel und Kobalt. Der Magnetismus scheint danach auf eine kleine Gruppe nahverwandter Elemente lokalisiert zu sein, ganz im Gegensatz zu den meisten anderen physikalischen Eigenschaften, die durchweg nur graduelle Unterschiede bei den einzelnen Grundstoffen zeigen. In dieser Beziehung konnte der Magnetismus der Radioaktivität an die Seite gesetzt werden, welche ein spezielles Phänomen einiger Elemente, wie Radium, Uran, Thorium usw. darstellt. Die erste Andeutung, daß die magnetischen Eigenschaften sich über die Gruppe des Eisens hinaus erstrecken, entdeckte schon vor mehr als 50 Jahren F. Wöhler, der ein stark magnetisches Oxyd des Chrommetalles  $Cr_2O_3$  darstellte; diese Eigenschaft geht aber beim Glühen in der Luft verloren (unter Bildung von gewöhnlichem Chromoxyd). Später fand F. Heusler, daß das an sich unmagnetische Manganmetall Legierungen bildet, deren Magnetisierbarkeit hinter derjenigen des Eisens bzw. des Nickels nicht sehr zurücksteht; besonders eingehend sind untersucht die Mangan-Aluminiumbronzen. Es zeigte sich dann bald, daß bestimmte chemische Verbindungen des Mangans die Träger des Magnetismus sind. Besonders bemerkenswert durch ihre magnetischen Eigenschaften sind die Verbindungen des Mangans mit dem Antimon, Bor, Wismut usw., was um so auffallender ist, als diese Elemente diamagnetisch sind; einige kann man sogar durch einen minimalen Zusatz von Mangan so magnetisch machen, daß sie von einem gewöhnlichen Hufisenmagnet angezogen werden. Das Manganborid  $MnB$  besitzt zudem wie der Stahl permanenten Magnetismus, d. h. man kann aus diesem Material Magnetnadeln anfertigen.

Das periodische System der Elemente war dann der Wegweiser, um nach weiteren Elementen zu suchen, die in Form von bestimmten Verbindungen magnetisch sind. Ein solches fand sich denn auch in einem Metall, das dem Chrom verwandt ist, im Vanadium.<sup>1)</sup> Die magnetischen Eigenschaften werden zwar mit sinkendem Atomgewicht immer schwächer, aber das Vanadium bildet doch ein Suboxyd VO, das ungefähr halb so stark magnetisch ist, wie das gewöhnliche Eisenoxyd. Hier zeigte sich besonders eine Beziehung zur Valenz, die auch bei den Oxyden des Chroms und Mangans angedeutet ist: die Magnetisierbarkeit nimmt ab mit steigender Wertigkeit, so daß das sauerstoffreichste Oxyd V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> so gut wie unmagnetisch ist. Bei den Sulfiden des Vanadiums ist die Suszeptibilität eine lineare Funktion des Schwefelgehaltes<sup>2)</sup>, aber die Reihenfolge ist die umgekehrte, wie bei den Oxyden.

Eine weitere höchst merkwürdige Gruppe von magnetischen Verbindungen wurde unter den seltenen Erden aufgefunden; hier sind besonders die Oxyde des Neodyms, Erbiums, Terbiuns und Dysprosiums zu nennen. Die magnetischen Erdmetalle bilden durchweg gefärbte Oxyde und Salze (wie die übrigen magnetischen Grundstoffe), welche durch besonders linienreiche Spektren ausgezeichnet sind.

Die genaue Messung auch von sehr schwach magnetischen Eigenschaften ermöglichte es schließlich, die Suszeptibilität ebenso als periodische Funktion des Atomgewichtes darzustellen, wie die meisten anderen Eigenschaften der Elemente.

Die neuesten Untersuchungen gestatten die Aufstellung folgender magnetischer Reihe der Elemente (+ = paramagnetisch, — = diamagnetisch): + Fe, Co, Ni, Mn, Pd, Cr, V, Ti, Rh, Pt, Ta, U, Ru, Mg, Na, K, W, Th, Zr, Mo, Os, Sn (metallisch) +; — Cu, Cd, Pb, Si, Au, Zn, Hg, Ag, Tl, Sn (grau), As, Se, Te, J, Br, C (Diamant), Sr, S, B, P, Sb, Bi, C (Bogenkohle) —. Von besonderem Interesse ist, daß das Zinn — je nach seinem Zustande — para- oder diamagnetisch sein kann.

Jüngst hat dann noch P. Weiß eine Theorie aufgestellt und experimentell begründet, welche voraussichtlich einen tieferen Einblick in das Wesen des Magnetismus gestatten wird; er entdeckte einen universellen Bestandteil der Materie, das sogenannte Magneton, welches sich in den Atomen der magnetischen Elemente findet. Die Zahl dieser Magnetonen ist in jedem Stoff — beim absoluten Nullpunkt — ein Maß der Magnetisierbarkeit. Das Magneton wird voraussichtlich für die sich jetzt kräftig entwickelnde Magnetochemie, wie überhaupt für die magnetischen Erscheinungen eine ähnliche wichtige Rolle spielen, wie für die elektrischen Erscheinungen das unteilbare Element der Elektrizitätsmenge, das Elektron. [K. 129.]

<sup>1)</sup> Vergl. E. Wedekind und C. Horst, Berl. Berichte **43**, 262 (1912).

<sup>2)</sup> Ähnliche Regelmäßigkeiten haben sich jüngst bei den entsprechenden Chrom- und Manganverbindungen gezeigt. Die gemischten Oxyde sind dabei in der graphischen Darstellung durch scharfe Knicke in der Kurve gekennzeichnet.

### Verein österreichischer Chemiker.

Ordentliche Generalversammlung vom 27./1. 1912.

Vorsitzender: R. Wegscheider.

A. Skrabal: „Über die Bologneser Leuchsteine.“ Nach einer kurzen Einleitung, die der Geschichte der leuchtenden Erdalkalisulfide galt, sprach der Vortr. die Theorie der Photoluminescenz. Alle Strahlung, die nicht aus Wärme hervorgeht, wird als Luminescenz bezeichnet. Sie ist an Vorbelichtung (Photoluminescenz) oder an das Statthalten von mechanischen, elektrischen oder chemischen Vorgängen in den strahlenden Körpern gebunden. Da ein Temperaturstrahler erst oberhalb 360° sichtbares Licht auszusenden vermag, ist notwenigerweise jede unterhalb dieser Temperatur erfolgende Lichterscheinung Luminescenz. Die an die Vorbelichtung gebundene Luminescenz ist zuerst an gewissen Erdalkalisulfiden (Bologneser Leuchsteine, Phosphore oder Luminophore) beobachtet worden. Kräftig leuchtende Luminophore enthalten neben Erdalkalisulfiden und einem Flußmittel (Alkalialz) immer geringe Mengen eines Metallsulfides als eigentlichen Lichtträger. Man faßt heute die Luminophore als feste kolloidale Lösungen von Schwermetallsulfid in Erdalkalisulfid auf. Die Fabrikationsmethode der Leuchtmassen ist dahin gerichtet, möglichst konz. feste Lösungen bei höheren Temperaturen herzustellen und durch rasches Abkühlen der Masse den Zustand der Übersättigung herbeizuführen und aufrecht zu erhalten. Das Abklingen der vorbelichteten Luminophore erfolgt nach den für Reaktionen erster und zweiter Ordnung geltenden Gesetzen der chemischen Kinetik. Sehr wahrscheinlich verläuft bei der Erregung der Leuchsteine eine zu einem photochemischen Gleichgewicht führende Lichtreaktion, worauf die Dunkelreaktion als Leuchtreaktion (Chemiluminescenz) vor sich geht. Indem Beyer vor kurzem gezeigt hat, daß der Ozonzerfall bei 350° unter Luminescenz verläuft, erscheint die Reversibilität zwischen Licht- und Leuchtreaktion wenigstens in diesem einen Falle erwiesen. Über die Natur der Licht- und Leuchtreaktion der Luminophore — z. B. Bildung und Zerfall eines Photosulfides (?) — sind wir noch vollkommen im unklaren. Der Vortr. zeigt die Erscheinungen der Photoluminescenz an einigen von L. Vanino, München, freundlichst zur Verfügung gestellten Leuchtmassen. Der Abklingungsvorgang kann beschleunigt und der Leuchteffekt erhöht werden, wenn man die vorbelichteten Luminophore in konz. Schwefelsäure auflöst oder mit Hilfe eines Siebes über eine heiße Eisenplatte streut. Die Dauer des Nachleuchtens scheint um so kürzer zu sein, je langwelliger das Luminescenzlicht ist. Für die praktische Anwendung kommen daher vornehmlichst die violettblau leuchtenden Leuchsteine in Betracht.

[K. 179.]

### Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 19./2. 1912.

10a. C. 20 348. Verkohlung bzw. stufenweise Destillation von Holz, Torf u. dgl. Chemische Fabrik Pluder G. m. b. H., Pluder, O.-Schl. 11./2. 1911.