

Lokomotiven. Endlich werden noch einige Spezial-einrichtungen von Lokomotiven, die ausschließlich mit Ölfeuerung arbeiten, beschrieben. Das Buch gibt eine sehr gute Übersicht über den jetzigen Stand der Ölfeuerung für Lokomotiven und ist allen an der Verwendung des Heizöles interessierten Technikern zu empfehlen. Es hätten vielleicht noch einige Schwierigkeiten der Verwendung von Öl zur Heizung von Lokomotiven erwähnt werden können, wie sie sich besonders in Amerika in der dort ausgedehnten Praxis herausgestellt haben, so daß die Heizer durch das starke Geräusch der Brenner manchmal so in ihrer Gehörfähigkeit beeinträchtigt werden, daß sie für manche Dienstzweige nicht mehr brauchbar sind, ferner die häufig vorkommenden Augenverletzungen durch heißen Sand, der zum Reinigen der Feuerrohre von Zeit zu Zeit mit in die Feuerung eingeführt wird, u. dgl., doch sind solche besonderen Erscheinungen für Deutschland, wo im wesentlichen nur die Ölzusatzeuerung in Betracht kommen wird, weniger von Belang.

Graefe. [BB. 26.]

**P. Heermann. Mechanisch- und Physikalisch-technische Textiluntersuchungen.** Berlin 1912. Jul.

Springer. Geb. M 10,—

Der durch seine im gleichen Verlag erschienenen Werke: „Coloristische und textile chemische Untersuchungen“ (1903) und: „Fürbereichschemische Untersuchungen“ (1. Aufl. 1907, 2. Aufl. 1911), aufs beste bekannte Vf. schließt gewissermaßen den Ring der textilen Untersuchungen durch dieses neueste Buch, das großes Interesse verdient. Auf 259 Druckseiten werden Mikroskopie, Hygrometrie, Garnnumerierung, Messen und Wiegen der Fasern, Garne und Gespinste, Festigkeitsprüfungen, Gewebeanlagen (Bindungen usw.) und noch eine größere Anzahl von einzelnen wichtigen Bestimmungen genau erklärt und beschrieben, wobei an guten und das Verständnis erleichternden Illustrationen nicht gespart ist. Von besonderem Interesse sind diese Ausführungen, weil dabei die im Kgl. Preußischen Materialprüfungsamt in Groß-Lichterfelde gebräuchlichen Verfahren und Apparate zugrunde gelegt sind.

Weitere 70 Druckseiten bringen die Lieferungsbedingungen verschiedener militärischer und Verkehrsämter, eine Zusammenstellung, die gewiß vielen willkommen sein wird. Ein ausführliches Sachregister beschließt den Band, dessen Anschaffung allen Interessenten aufs beste empfohlen werden kann.

P. Krais. [BB. 152.]

## Aus anderen Vereinen und Versammlungen.

### Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte.

Bitte des Archivs der Gesellschaft um Einsendung von Briefen, biographischen Aufzeichnungen und Nekrologen von Naturforschern und Ärzten.

Nachdem das Archiv den Auftrag übernommen hatte, alles Aktenmaterial der früheren Verhandlungen deutscher Naturforscher und Ärzte zu sammeln und zu ordnen, lag es als selbstverständliche Nebenaufgabe mit im Plane, auch biographisches Material über die Träger aller dieser Ereignisse, die deutschen Naturfor-

scher und Ärzte, zu sammeln. Andere Betätigungsarten deutschen Geisteslebens, namentlich nach der künstlerischen Seite hin, haben schon längst ihre Stelle, wo gewissenhaft alles zusammengetragen wird, was sich auf das Leben und Schaffen der betreffenden Kreise und ihrer einzelnen Vertreter bezieht. Für die Naturforscher und Ärzte fehlte bisher eine solche Sammelstätte. Das Archiv unserer Gesellschaft soll sie in Zukunft bilden.

Wir richten daher an alle Naturforscher und Ärzte Deutschlands das Ersuchen, in ihrem Besitz befindliche Briefe von Verstorbenen und Verwandten und Freunden, desgleichen biographische Aufzeichnungen und Nekrologie, dem Archiv schenkweise oder leihweise in Verwahrung zu geben. Täglich werden ja alte Briefschaften vernichtet, die irgendwo als unnützer Ballast im Wege liegen; namentlich die Herren Ärzte als Familienberater, auch über ihren Beruf hinaus, können in dieser Hinsicht viel Gutes stiften und den Untergang unschätzbaren Aktenmaterials verhindern.

Ebenso wichtig ist die Sammlung der in der Tagesliteratur erschienenen Lebensberichte bei festlichen Gelegenheiten und beim Todesfall (Nekrologie).

Die Archivleitung richtet an alle Naturforscher und Ärzte die Bitte, in ihrer Bibliothek nachzusehen, was von solchen Gelegenheitschriften noch vorhanden und entbehrliech ist.

*Im Namen der Archivleitung der Gesellschaft  
Deutscher Naturforscher und Ärzte:*

Prof. Sudhoff,  
Leipzig, Thalstraße 33.II.

### Deutsche Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

19. Hauptversammlung zu Heidelberg, 16. bis 19./5. 1912.

Aus dem Vorstandbericht sei erwähnt, daß die Potentialkommission nach den Beschlüssen der Gießener Hauptversammlung aufgelöst, und Dr. Auerbach als Mitglied in die Maßeinheitskommission eingetreten ist. Der Druck der Potentialsammlung ist beendet, und es ist beabsichtigt, das Werk durch Ergänzungen auf dem Laufenden zu halten. Die Maßeinheitskommission hat in der Berichtszeit keine Sitzungen abgehalten, doch haben die Mitglieder teils mündlich, teils schriftlich an den Verhandlungen des Ausschusses für Einheiten und Formelzeichen teilgenommen. Dieser Ausschuß hat seine Arbeiten weiter fortgesetzt und über seine Organisation, ferner über das bisher Erreichte und noch zur Verhandlung stehende eine umfassende Darstellung gegeben. Es sei ferner erwähnt, daß der Bunsengesellschaft jetzt dauernd das Recht verliehen ist, einen Vertreter mit beratender Stimme zu den Versammlungen des Konsil der internationalen Assoziation der chemischen Gesellschaften zu entsenden.

Als Ort der nächsten Hauptversammlung wird Breslau, als Zeit 3.—6./8. 1913 bestimmt.

Zusammenfassende Vorträge über  
die neuere Entwicklung der Spek-  
tralanalyse

Geh. Hofrat Prof. Dr. Wolf, Königsstuhl:  
„Anwendung der Spektralanalyse auf kosmische Pro-  
bleme.“

Geheimrat Prof. Dr. v. Kries, Freiburg: „Be-  
deutung der Photochemie für die Theorie des Sehens.“

Prof. Dr. R u n g e, Göttingen: „Bedeutung  
der Spektroskopie für die Atomistik.“

Geh. Hofrat Prof. Dr. H a n t z s c h, Leipzig:  
„Zusammenhang zwischen Absorptionsspektren und  
chemischer Konstitution.“

Prof. Dr. K a u f f m a n n, Stuttgart: „Zu-  
sammenhang zwischen Lumineszenzspektren und che-  
mischer Konstitution.“

E i n z e l v o r t r ä g e .

Prof. Dr. T r a u t z - Heidelberg: „Geschwin-  
digkeit von Gasreaktionen.“

Geh. Hofrat Prof. Dr. B e c k m a n n, Berlin:  
„Analysenbrenner und Polymerisationslampe aus  
Porzellan.“ (Vgl. auch S. 1515.)

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. P a u l, München:  
„Zur Chemie der Silbertherapie.“

Prof. Dr. H i n r i c h s e n, Berlin: „Zur  
Kenntnis des Systems Schwefel-Kautschuk.“ Das System  
Kautschuk-Schwefel hat eine hervorragende praktische Bedeutung, da die Vulkanisation darauf beruht. Der Vortr. berichtet nun über die im Kgl. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde ausgeführten Versuche zur Erklärung der Vulkanisation. Man unterscheidet eine Kalt- und eine Heißvulkanisation, im ersten Falle wird der Kautschuk mit Chlorschwefel zusammengebracht, im zweiten Falle mit fein verteilem Schwefel im Autoklaven erhitzt. Beim Zusammenbringen von Kautschuk mit Chlorschwefel tritt zunächst eine Adsorption ein. Bei überschüssigem Chlorschwefel bildet sich dann mit dem gelösten Kautschuk eine chemische Verbindung. Auch bei der Heißvulkanisation ist das erste Stadium eine Adsorption, erst dann tritt chemische Bindung ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Adsorption ist größer als die der chemischen Reaktion; mit steigender Temperatur nimmt dann die Reaktionsgeschwindigkeit zu. Bei der Vulkanisation mit fein verteilem Schwefel ist eine höhere Temperatur erforderlich als bei Anwendung des wirksameren Chlorurs. Die Ansicht, daß die Vulkanisation erst oberhalb des Schmelzpunktes des Schwefels auftritt, ist nicht richtig, sie erfolgt bei jeder Temperatur, wenn auch nur sehr langsam. Es gelang, dies nachzuweisen, und man kann auf diese Weise auch die Nachvulkanisation beim Lagern erklären. Besonders in Gegenwart von Katalysatoren und im Lichte werden beträchtliche Mengen von Schwefel gebunden. Nach Ansicht der Technik ist die Entschwefelung, die Regeneration von vulkanisiertem Kautschuk unausführbar, vom Standpunkte des Gleichgewichtes muß man aber annehmen, daß die Umkehrung der Reaktion, die Entfernung des bei der Vulkanisation gebundenen Schwefels möglich ist. Es gelang, dies in der Tat nachzuweisen. Bei Einwirkung von Metall auf vulkanisierten Kautschuk bei Gegenwart von alkoholischen Alkalien im Autoklaven gelang es, den Schwefelgehalt herabzudrücken. So ging der ur-

sprüngliche Gehalt von 4,35% Schwefel bei 4 Atm. auf 2,06%, bei 6 Atm. auf 1,96, bei 8 Atm. auf 1,01 und bei 10 Atm. auf 1,47% herab. Das Endprodukt steht dem natürlichen rohen Kautschuk näher als dem vulkanisierten.

Privatdozent Dr. K r u y t, Utrecht: „Über  
den Zusammenhang einiger physikalischer Konstan-  
ten des Schwefels.“

Prof. Dr. E b l e r, Heidelberg: „Über die Be-  
stimmung des Radiums in Mineralien und Gesteinen.“ Der Vortr. berichtet über ein Verfahren und demonstriert eine Versuchsanordnung zur genauen Mengenbestimmung des Radiums in Mineralien und Gesteinen, darauf beruhend, daß man die Menge Radiumemanation ermittelt, die sich im Laufe einer gemessenen Zeit aus der völlig entemanierter zu untersuchenden Substanz bildet. Zur Ausführung der Bestimmung wird die zu untersuchende Substanz für sich allein oder mit einem geeigneten Schmelzmittel (Kaliumcarbonat; Borax; Phosphorsalz u. ä.) im Platinschiffchen durch Schmelzen vollständig von der Radiumemanation befreit und sodann in einer Quarzröhre, deren Enden durch Schlitte und Hähne verschlossen werden können, eine genau gemessene Zeit (je nach dem ungefähren Radiumgehalte und der verwendeten Menge zwei bis dreißig Tage) in der verschlossenen Röhre stehen gelassen. Diese Quarzröhre, die durch einen elektrischen Ofen auf hohe Temperaturen gebracht werden kann, ist durch Capillaren und Schlitte mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden, die gestattet, den ganzen luftförmigen Rohrinhalt in einen kleinen mit Quecksilber gefüllten Gasometer abzupumpen. Dieses wird nach Ablauf einer gewissen Zeit ausgeführt, während die Substanz mit dem ev. Schmelzmittel im Schiffchen in der Quarzröhre wieder geschmolzen wird. So bringt man die gesamte in der gemessenen Zeit in der Schmelze und dem Rohr angesammelte Radiumemanation in den Gasometer und von da leicht in eine evakuierte Ionisierungskammer, in welcher alsdann in bekannter Weise die Radiumemanationsmenge durch Bestimmung des Sättigungsstromes ermittelt wird. Ein Vergleichsversuch mit der Emanationsmenge aus einer bekannten Radiummenge ergibt sodann den Radiumgehalt in absolutem Gewichtsmaße.

Diese spezielle Ausführungsform der Radiumbestimmungen nach der Emanationsmethode hat den Vorteil, daß man mit den zu untersuchenden Materialien keinerlei Aufschließungsprozesse durchzuführen hat. Man vermeidet dadurch einerseits Minusfehler, welche bei den chemischen Operationen unvermeidlich sind, und andererseits Plusfehler, welche durch Einschleppung radiumhaltiger Reagenzien sehr leicht entstehen können. Auch daß keine Sperrflüssigkeit zum Übertreiben der entbundenen Emanation (wie bei den Auskochmethoden) oder ein fremdes Gas zum Überspülen (wie bei der J o l y schen Schmelzmethode) der Emanation benutzt wird, sondern nur die von vornherein in der Röhre befindliche Luft im Vakuum übergepumpt wird, schließt Fehler, die einerseits in der Löslichkeit der Emanation in den Sperrflüssigkeiten und andererseits in der Möglichkeit der Einschleppung fremder Emanation durch Sperrflüssigkeiten und Überspülgase liegen können, vollständig aus.

Standardpräparate von Radium-Bariumsalz

(Radium-Bariumcarbonat) für die Vergleichsmessungen zum Eichen der Ionisierungskammern kann man sich aus Radium-Bariumpräparaten, die bei etwa 10 mg Gesamtgewicht etwa 1 mg Radium enthalten, selbst bereiten, indem man mittels einer guten Mikrowage eine Atomgewichtsbestimmung eines solchen Radium-Bariumsalzes ausführt, bei der lediglich die Gewichtsabnahme infolge eines Glühprozesses festzustellen ist. Als besonders geeignet haben sich hierfür die Oxalate des Bariums und Radiums erwiesen, die man in Oxyde überführt. Noch nicht abgeschlossene Versuche mit Radium-Bariumsalzen hochmolekularer organischer Säuren (Benzoylcampnocarbonsäure) scheinen derartige Atomgewichtsbestimmungen noch mit größerer Genauigkeit auszuführen zu gestatten. Es läßt sich schon mit den Oxalaten leicht eine Genauigkeit der Radiumgehaltes bis auf etwa 0,5% erreichen.

Prof. Dr. G. Bredig, Karlsruhe: „Katalytische Wirkung der Wasserstoffionen in alkoholischen Lösungen.“

H. C. S. Snelthage, Karlsruhe: „Über spezifisch katalytische Wirkung der undissozierten Säuren.“

Prof. Dr. Jordis, Erlangen: „Über die Fällungen in Metallsalzlösungen durch Alkalihydroxyd- und Carbonatlösungen.“ Die Untersuchungen schließen sich an die früheren Versuche des Vortr. über die Ausfällungen von Metallsalz- und Natriumsilicatlösungen an. Es wurde die Ausfällung von  $\text{FeCl}_3$  mit Hydroxyden und Carbonaten untersucht, und es zeigte sich, daß bei der Ausfällung die Reaktion stufenweise erfolgt. Der Vortr. veranlaßte nun Zuber, die Ausfällungen der Ferrisalze, und Griessbach, die Ausfällungen der Kupfersalze zu untersuchen. Ausgegangen wurde von 0,1 normalen Lösungen, und es wurde berechnet, wieviel nötig war, um eine völlige Ausfällung zu erreichen.

Es zeigte sich, daß bei  $1/10\text{-n}$ . Lösungen von Ferrisalzen man etwa 90% der berechneten Menge von  $1/10\text{-n}$ . Lösungen von Natronlauge, Ammoniak, Kaliumnatrium- oder Ammoniumcarbonat zusetzen muß, um die Ausfällung vollständig zu erreichen. Es spielt die Wassermenge bei diesen Reaktionen eine Rolle, manchmal braucht man über 100% der Theorie an Fällungsmitteln. Der Punkt, wo die Reaktion beendet ist, ist sehr scharf erkennbar. Es wurden sämtliche Fällungen und Läugen quantitativ untersucht, und es zeigte sich deutlich der individuelle Unterschied in der Wirkung der verschiedenen Laugen und Carbonate. Beim Kupfer läßt sich der Reaktionsvorgang ablesen aus den Kurven, welche das Verhältnis Alkali : Cu :  $\text{SO}_4$  :  $\text{CO}_3$  angeben. Die blauen Fällungen sind immer basische Produkte. Die Bodenkörper sind ganz verschieden, es beginnt jenseits von einem Molekül wieder die Auflösung.

Prof. Dr. Drucker, Leipzig: „Über die elektrolytische Dissoziation von Bromkatium.“

Prof. Dr. Le Blanc, Leipzig: „Leitfähigkeit fester Salzvermische.“

Geh. Reg.-Rat. Prof. Dr. Tammann, Göttingen: „Über die Änderung der Eigenschaften metallischer Körper bei ihrer Bearbeitung und die Überführung der bearbeiteten Metalle in ihren natürlichen Zustand.“ Bei der Bearbeitung ändern sich die Eigenschaften metallischer Körper; so wird durch

das Erhitzen die Elastizitätsgrenze erhöht, beim Kupfer von 200 auf 2000 kg. Der Elastizitätsmodul, der Torsionsmodul werden verändert, und auch das Volumen ändert sich in sehr merkwürdiger Weise. So wächst zunächst die Dichte beim Schmieden, dann nimmt sie ab, und das Volumen dementsprechend zu, besonders stark tritt dies bei Nickel und Eisen auf. Auch die elektrischen Eigenschaften ändern sich, der Widerstand wächst bis 20%, die elektromotorischen Kräfte ändern sich nur wenig. Wir haben also im bearbeiteten Metall eine ganze Reihe von Änderungen, können aber durch Erwärmen des bearbeiteten Metalles wieder die ursprünglichen Eigenschaften erhalten. Man hat gesagt, daß bei der Bearbeitung ein Übergang in härtere Phasen stattfindet; man wollte durch Annahme neuer Phasen alles erklären, dies steht aber im Widerspruch mit den Zustandsdiagrammen, denn man darf nicht neue Phasen annehmen, wo keine Umwandlungspunkte auftreten. Die Änderungen, kann man jedoch verstehen bei Berücksichtigung krystallographischer Gesichtspunkte. Wenn auf einen Krystall deformatiende Kräfte einwirken, dann können diese entweder eine „Translatation“ bewirken, bei der die optische Orientierung sich nicht ändert, oder eine „einfache Verschiebung“ mit Änderung der optischen Orientierung. Diese Änderungen treten an den Gleitflächen auf. Die Elastizitätsgrenze eines Krystalles ist unabhängig von der Richtung der Kraft zur Gleitrichtung. Wir können die Metalle als Konglomerate von Polyedern betrachten. Denken wir uns nun ein solches belastet und beobachten die Änderungen. Es ist zu erwarten, daß die Gleitung zuerst in den Polyedern eintritt, deren Orientierung am günstigsten ist; bei weiterer Belastung treten schließlich in allen Polyedern Verschiebungen auf; man kann diese nun direkt verfolgen. Nimmt man einen Metallwürfel, schleift und poliert eine Fläche und verfolgt den Vorgang unter dem Mikroskop, so sieht man senkrecht zur Druckrichtung die Gleitlinien auftreten. Man kann nun sehr wohl das Diagramm einer Materialprüfungsmachine verstehen, wie der Vortr. dies an einer Zeichnung zeigt. Fragen wir uns nun, warum beim Erhitzen des Metalles der ursprüngliche Zustand wieder auftritt. In einem gezogenen Draht beobachten wir eine lamellare Struktur, entstanden durch Zerteilung der Polyeder in Lamellen, beim Erhitzen treten große Krystallite auf, die Lamellen verschwinden. Diese Rekristallisation ist eine Folge der Oberflächenspannung, die an den Gleitflächen wirkt, was aus Versuchen über die Kontraktion von Blattmetallen folgt. Die Lamellen schrumpfen und kleben zusammen. Die Schrumpfung tritt bei um so höherer Temperatur auf, je dicker die Lamellen sind, und je weniger Gleitflächen vorhanden sind. Vortr. bespricht nun, wie sich bei der Bearbeitung das Volumen ändern kann. Durch Polyederverschiebung können sich Lücken schließen oder bilden, es können sich durch Zwillinglamellen Kanäle bilden (diese Hohlräume sind z. B. beim Kalkspat von Gustav Rose genauer untersucht worden). Außerdem tritt an den Gleitflächen eine Lockerung des Molekularzusammenhangs auf. Große Volumenzunahme können wir bei solchen Metallen erwarten, in denen einfache Schiebungen eintreten; bei Translationen werden

die Volumzunahmen nur klein sein; je größer der Winkel ist, um den Zwillingslamellen der Gleitflächen umklappen, desto größer werden die Kanäle sein. Vortr. verweist auf die Versuche von Kahlbaum, der bei Kupfer und Zink keine Änderung, bei Silber und Gold etwa 0,5%, Aluminium und Blei 0,1%. Eisen 0,25% und Nickel 0,9% Volumenzunahme fand. Dementsprechend fand O. Müggel am Kupfer, Silber und Gold nur Translations, am Eisen und Nickel aber Bildung von Zwillingslamellen. Es lassen sich vom Standpunkte der krysallographischen Theorie alle Eigenschaftsänderungen erklären und die Unstimmigkeiten mit dem Zustandsdiagramm vermeiden.

In der Diskussion verweist Prof. Le Blanc auf die von Smith gegebene chemische Theorie der Eigenschaftsänderungen der Metalle und fragt an, ob diese zu der Anschauung des Vortr. im Gegensatz stehe, oder ob sich die beiden Theorien ergänzen. Prof. Tammann hält die chemische Theorie nicht für nötig, es lassen sich nach der von ihm aufgestellten Theorie wahrscheinlich alle Erscheinungen erklären. Geheimrat Prof. Quincke greift auf seine vor 40 Jahren unternommenen Versuche über die Festigkeit der Drähte zurück. Zwischen den Lamellen auch der reinsten Metalle treten Kanäle auf, diese sind am engsten an den Stellen, wo das Metall am raschesten abgekühlt wurde. Die Bildung der Lamellen hängt sicher von der Geschwindigkeit der Erstarrung ab. Bei allen Körpern haben wir allotrope Modifikationen anzunehmen, je langsamer abgekühlt wird, desto mehr von der Modifikation der höheren Temperatur verwandelt sich in diejenige der niedrigeren Temperatur. In jeder scheinbar homogenen geschmolzenen Flüssigkeit haben wir zwei Modifikationen. Die Festigkeit und Struktur der Metalle wird von den Schaummassen bestimmt. Quincke ist ganz mit der Ansicht einverstanden, daß durch Verschiebung, wie Prof. Tammann annimmt, Hohlräume entstehen, aber es muß auch berücksichtigt werden, daß die Verunreinigungen und die Geschwindigkeiten mitspielen. Prof. Rungé meint, daß man die paradoxe Volumvermehrung bei Druckbelastung erklären könnte, indem durch Belastung die Teilchen aus der dichtesten Packung austreten. Prof. Tammann betont, daß die Gleitungen nie bei hydrostatischem Druck auftreten, nur bei scherenden Kräften. Der hydrostatische Druck bewirkt keine Eigenschaftsänderung. Prof. v. Kowalski bemerkt, Kahlbaum habe vor 12 Jahren gefunden, daß bei reinem Kupfer eine Eigenschaftsänderung bei reiner Volumdeformation auftritt. Prof. Tammann betont aber, daß Kahlbaum selbst dann davon zurückgekommen sei. Dr. Gürler verweist auf eine Arbeit über die Zerreißfestigkeit bei wechselnder Temperatur und die Annahme von amorphen Zwischenkrystallen von größerer Festigkeit. Prof. Tammann bemerkt hierzu, daß nur in einem speziellen Falle sich zwischen den Krystallen eine festere Zone fand, sonst ist das Innere des Krystalliten immer fester als der Zusammenhang der Polyeder.

Dr. Gürler, Berlin: „Die Verfolgung polymorpher Umwandlungen metallischer fester Lösungen mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit.“ Das Zustandsdiagramm ist jetzt als notwendige Grund-

lage in der Metallographie anerkannt. Man kann nicht nur aus dem Zustandsdiagramm die Eigenschaften erklären, sondern auch umgekehrt aus den Eigenschaften das Zustandsdiagramm aufsuchen. Man hat mit gutem Erfolg den Wärmeinhalt benutzt, aber die Anwendung ist schwierig, denn der wirkliche Inhalt ist nicht bekannt, wir beobachten immer nur Differenzen und können nicht bestimmen, ob die Reaktion zu Ende ist. Auch kann der relative Temperaturkoefizient nicht aufgestellt werden. Der Vortr. zeigt nun, wie durch die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit bzw. des Widerstandes die Umwandlungen in metallischen festen Lösungen genau verfolgt werden können, und erläutert dies an verschiedenen Kurven. Der Vorteil des Verfahrens ist, daß man das Gleichgewicht einstellen kann.

In der Diskussion sagt Prof. Jordis, daß ähnliche Kurven von van Beemelen gegeben wurden. Prof. Tammann hält es für sehr interessant, die elektrische Leitfähigkeit zu verfolgen, sieht aber nicht ein, wie man dies als allgemeine Methode zur Aufstellung der Zustandsdiagramme empfehlen kann. Dr. Gürler betont, daß die von ihm entwickelten Methoden deshalb wichtig sind, weil sie vom mechanischen Maße unabhängig sind.

Prof. Dr. Cohen, Utrecht: „Neues über Zinnpest und Forcierkrankheiten.“ Der Vortr. bringt einige Erscheinungen der Metastabilität der Metalle zur Sprache. So hat vor Jahren Haßlinger, Wien, an einem Weißblechzylinder nach dem Stehenlassen an einem warmen Ort Zustandsänderungen beobachtet, die glatte Oberfläche ist körnig geworden. Nach dem Tode Haßlingers sandte Prof. Goldschmidt, Prag, die Objekte an den Vortr. Dieser hat den Zylinder mit Stanniol bedeckt, nach einigen Tagen zeigten sich an diesem Löcher und trübe Stellen. Diese Umwandlung steht mit der Zinnpest nicht in Zusammenhang. Man muß sich den Vorgang so vorstellen, daß das Stanniol, das metastabil ist, bei der Berührung mit der stabilen Form in diese übergeht. Die Stabilisierung wird durch Temperaturerhöhung beschleunigt. In der Technik führt dies zu unliebsamen Erscheinungen. Der Vortr. berichtet über einzelne derartige Fälle, so kann der gezogene Draht eines Elektromagnets einer elektrischen Bogenlampe brechen, desgleichen ein dehnbarer Silberdraht. Die Erscheinungen sind auch von Le Chatelier an Aluminium und von Charpy an Stahl beobachtet worden, nach erstrem ist die Instabilität bei allen Metallen zu finden, sie ist die Ursache von mißlichen Erscheinungen, die man bisher meist auf rein chemische Gründe zurückgeführt hat.

In der Diskussion meint Prof. Tammann, man könne die Erscheinungen durch Unebenheit an der Oberfläche und durch Oberflächendrucke erklären. An den erhabenen Stellen stabilisiere der Druck auf die Lamelle, in tiefen Stellen bleibt die Beweglichkeit erhalten. Prof. Dr. Riesenfeld bemerkt, daß dann die chemische Natur der Unterlage für die Erscheinung ohne Einfluß wäre, was wohl nicht gut anzunehmen ist, so daß die Ansicht von Prof. Cohen wohl die richtige sei. Dr. Marc gibt zur Stütze der Cohen'schen Ansicht noch ein Beispiel an, die Umwandlung des Selens aus der

b-Form in die a-Form, die durch Silberzusatz beschleunigt wird. Prof. Dr. Rungé fragt, wie man nach der Tammanischen Ansicht, daß die Infektion an bestimmten Stellen durch Druck erzeugt wird, durch das Relief die Ausbreitung mit der Zeit erklären kann. Prof. Tamman antwortet darauf, daß die Geschwindigkeit der Krystallisation von der Zeit abhängig ist. Er weist ferner darauf hin, daß nach einem Versuch beim Eisen die Verfestigung auf Oberflächenenergie zurückführbar ist, und daß die Verfestigung mit den Gleitflächen steigt. Prof. Cohen hält die Tammanische Erklärung nicht für gut. Bei Metallen, welche nicht isomorph sind, tritt die Erscheinung nicht auf. Er bemerkt noch, Le Chatelier, der die Erscheinungen am Aluminium beobachtet hat, habe betont, daß manche Erscheinungen in der Technik sich bei besserer Beachtung besser erklären lassen werden. Die Frage Prof. Dr. Krügers, ob vielleicht die Erscheinung durch Diffusion von Mischkrystallen erklärt werden könnte, widerlegt Prof. Cohen mit dem Hinweis, daß dies bei der Einwirkung zwischen Zinn und Zinn nicht möglich sei.

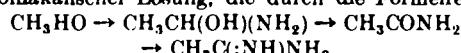
Prof. Dr. Sackur, Breslau: „Der osmotische Druck konzentrierte Lösungen von Kohlendioxyd.“

Dr. Wilke-Heidelberg: „Physikalisch-chemische Untersuchungen auf dem Gebiete der Nervenphysiologie.“

Dr. v. Hevesy, Budapest: „Radioaktive Methoden in der Elektrochemie.“ Die außerordentlich große Empfindlichkeit radioaktiver Reaktionen macht diese zu sehr geeigneten Indicatoren bei physikochemischen Messungen. Der Vortr. ermittelte den Potentialsprung Metall/Elektrolyt mit Hilfe eines solchen radioaktiven Indicators. Taucht man etwa eine Kupferplatte in eine  $\text{CuSO}_4$ -Lösung, die zwei radioaktive Substanzen, z. B. RaB und RaC aufgelöst enthält, so scheidet sich etwas RaB und RaC auf der Kupferplatte aus, und das Verhältnis, in welchem sich diese beiden ausscheiden, ist eine Funktion des Potentialsprunges Cu/CuSO<sub>4</sub>. Durch Anwendung verschiedener Metalle bzw. Ionenkonzentrationen ist es gelungen, die Zusammensetzung des RaB, RaC-Gemisches als Funktionen des Potentialsprunges Metall/Elektrolyt (bezogen auf die Kalomelektrode) zu ermitteln und nunmehr lassen sich beliebige Potentialsprünge messen durch Bestimmung der Zusammensetzung des auf dem Metalle ausgeschiedenen radioaktiven Gemisches. Mit Hilfe dieses Verfahrens verfolgte der Vortr. den Vorgang der Selbstdefinition des Potentials Metall/reines Wasser. Es ergab sich, daß alle Metalle, wenn sie in reines Wasser getaucht werden, im ersten Augenblitche wasserzerstörend wirken, wie das die Nernstsche Theorie der galvanischen Stromerzeugung voraussehen ließ.

Prof. Dr. Fichter, Basel: „Die elektrolytische Oxydation des Ammoniaks.“ Es ist anzunehmen, daß bei der elektrolytischen Oxydation des Ammoniaks nicht sofort die salpetrige Säure und die Salpetersäure entsteht, sondern daß die Oxydation über Zwischenstufen verläuft; anzunehmen ist, daß zunächst  $\text{NH}_2\text{OH}$ , dann  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$  entsteht und dann erst die salpetrige Säure und die Salpetersäure. Bei Anwendung von mit Ammoniak und Ammoniumcarbaminat gesättigten Lösungen erhält man an Platinanoden ein Gasgemisch, daß aus Stickstoff

mit 4,8% Stickoxydul besteht. Das Stickoxydul entstammt der freiwilligen Zersetzung der Hypnotrope, während der Stickstoff sich aus Ammoniumnitrit bildet. In stark ammoniakalischer Lösung verläuft die Oxydation des Ammoniaks so langsam, daß die Zwischenstufen noch in anderer Richtung reagieren können. In verdünnteren Lösungen, z. B. in kaltgesättigter Lösung des käuflichen Ammoniumcarbonats geht die Oxydation sehr rasch vor sich, und das Anodengas besteht aus reinem Sauerstoff. In der konzentrierten, stark ammoniakalischen Lösung bilden sich bei der Elektrolyse mit Gleichstrom an der Anode aus dem Ammoniumcarbaminat kleine Mengen Harnstoff, 0,6—0,7 g in 100 Ampere-Stunden. Es läßt sich dies am besten deuten durch die Annahme, daß das Hydroxylamin reduzierend auf das Carbaminat wirkt und daraus Formamid bildet, welches seinerseits an der Anode der Oxydation zu Harnstoff unterliegt. Durch die Oxydation des Ammoniaks würde demnach ein Reduktionsmittel entstehen, und dadurch der Widerspruch aufgeklärt, daß Harnstoff an der Anode aus Carbaminat sich bildet, trotzdem beide Stoffe denselben Oxydationsgrad darstellen. Die Formamidhypothese ist außerdem imstande, viele Beobachtungen aus der Literatur über Bildung des Harnstoffes aus allerhand organischen, auch stickstofffreien Stoffen, bei der Oxydation in ammoniakalischer Lösung mit den elektrolytischen Versuchen unter einen Gesichtspunkt zu bringen. Sie erklärt auch die Bildung von Harnstoff bei der elektrolytischen Oxydation von Methylalkohol in ammoniakalischer Lösung, die durch die Formelreihe



wiedergegeben ist.

In der Diskussion bemerkt Prof. Dr. Nernst bezüglich der Angabe des Vortr. über die Bestimmung des  $\text{N}_2\text{O}$ , daß dies wohl nachweisbar sei; der selben Ansicht sind auch Prof. Roth und Schall, wenn auch zugegeben werden muß, daß der Nachweis recht schwierig ist. Prof. Bredig fragt, ob der Vortr. die Bildung von Hydrazin beobachtet hat; als er versuchte, die Raschig'sche Hydrazinsynthese elektrolytisch nachzuarbeiten, hat er nur Spuren von Hydrazin erhalten können. Prof. Fichter bemerkt dazu, daß er Hydrazin nicht gefunden habe. Auf die Frage, welcher Teil des Stromes auf den  $\text{N}_2\text{O}$  entfallen, kann Prof. Fichter keine näheren Angaben machen.

Privatdozent Dr. Weigert, Berlin: „Zur Kinetik der photochemischen Reaktionen.“

Prof. Dr. Bodenstein, Hannover: „Gleichgewicht des Calciumcarbids.“

Prof. Dr. v. Wartenberg, Berlin: „Über Siliciumwasserstoff.“

Dr. Bergius, Hannover: „Die Anwendung des hohen Druckes bei chemischen und chemisch-technischen Vorgängen.“ Mit Hilfe einer durch die Untersuchung von Vorgängen unter hohem Druck sehr geeigneten Apparatur wurde eine Reihe von Reaktionen untersucht, bei denen der hohe Druck eine Rolle spielt. So konnte die Bildung des Calciumsuperoxyds aus Kalk und komprimiertem Sauerstoff realisiert werden, nachdem vorher die Dissoziationsverhältnisse des Calciumsuperoxyds festgelegt waren. Ferner gelang es, Kohlenstoff bei

Temperaturen von etwa 340° mit flüssigem Wasser zur Reaktion zu bringen, so daß die Wassergasreaktion mit flüssigem Wasser durchgeführt ist. Von allgemeinem Interesse sind die Versuche über Steinkohlenbildung. Mit geeigneten Arbeitsmethoden gelingt es, den natürlichen Steinkohlenbildungsvorprozeß im Laboratorium nachzubilden und auf diese Weise einen Weg zu finden, um das Alter der Steinkohle auf chemischem Wege zu berechnen.

Prof. Dr. R o t h , Greifswald: „Über physikalische Unterschiede zwischen Zis- und Transisomeren.“

Prof. Dr. A b e l . Wien: „Über katalytische Reaktion auslense.“

J. R. K a t z , Amsterdam: „Die Gesetze der Oberflächenadsorption nach einer Theorie von van der Waals.“

Prof. Dr. M e y e r , Breslau: „Zur Realisierung der Thomsen-van der Waals-schen Kurve.“

Dr. S a m t e r , Berlin: „Über physikalische Chemie und Patentwesen.“ Aus der historischen Entwicklung der Chemie, nämlich, daß sich zuerst die anorganische Chemie, dann die organische und als letztjüngstes Kind die physikalische Chemie entwickelt hat, ergibt sich auch das Verhältnis zum Patentwesen. Das Patentgesetz vom Jahre 1877 hat hauptsächlich die anorganischen Verhältnisse berücksichtigt, mit der Entwicklung der Farbenindustrie kam dann eine Umgestaltung der patentrechtlichen Begriffe. Der Vortr. legt nun dar, wie auch die physikalische Chemie auf das Patentwesen von Einfluß ist, und dies mehr berücksichtigt werden sollte. Vor allem wäre daher zu fordern, daß in den beteiligten Kreisen eine genügende Kenntnis der physikalischen Chemie verbreitet wird.

#### Verband keramischer Gewerke in Deutschland.

35. Hauptversammlung zu Berlin, 28./6. 1912.

Geheimrat Dr. H e i n e c k e , Charlottenburg: „Über gewisse Arten von Tonen für feinkeramische Zwecke.“ Der Vortr. berichtet über Versuche, gewöhnlichen Ziegelton dekorationsfähig zu gestalten. So ist es ihm gelungen, aus gewöhnlichem Ton mit etwa 5% Kalk durch verschiedene Zusätze Majolika und Terrakotta zu erhalten. Beim Überziehen des gereinigten Scherbens mit Zinnglasur verfährt der Vortr. in der Weise, daß er erst die Glasur schwach anbrannte, dann malte und bis zum Ausschmelzen ausbrannte. Es gehen auf diese Weise die Farben anders ein als in die rauhe gepulverte Glasur, und man kann ev. Korrekturen vornehmen. Der Vortr. bespricht dann die verwendeten Glasuren, es kommen in Betracht Feldspat, Kalk, Sand und Blei. Borsäure kann man nicht verwenden, weil sich das Zinnoxyd darin löst, auch Alkali ist nicht angängig. Um gut brennbare Tone zu erhalten, setzt der Vortr. feingeschlammtes Kaolin zu und erhält so einen Scherben, der sich gut polieren läßt. Beim Brennen ist nur sorgfältig auf die Temperatur zu achten, sie darf nicht zu niedrig sein, da sonst das Material nicht dicht genug wird, aber auch nicht zu hoch, da sonst das lästige Aufkochen sich bemerkbar macht. Dieses beruht auf Sauerstoffabspaltung, denn da das Eisenoxyd sich nicht mit dem Silicat verbindet, wird erst Sauerstoff abgespalten, und Eisenoxyd vereinigt sich dann mit dem  $\text{SiO}_2$ . Um

ein recht dichtes Material zu erhalten, muß der freie Quarz vorher entfernt werden. Der Vortr. berichtet dann über Versuche mit Zusätzen von Quarz und von Quarz und feuerfestem Ton zum gewöhnlichen Ziegelton, auch Kalkzusätze wurden versucht. In allen Fällen erhielt man gute Materialien, die sich sehr gut dekorieren ließen, wie der Vortr. durch Vorführung zahlreicher Proben beweist. Endlich streift der Vortr. Versuche der Krystallbildung und die hierbei erzielten schönen Effekte. Es ist nur beim Brennen darauf zu achten, daß in den Zügen nicht Kohle sich ansammelt, da die entwickelte Kohlensäure die Krystallisation verhindert.

Prof. Dr. K e p p e l e r , Hannover: „Über einige Eigenschaften der Tone.“ Der Vortr. hat verschiedene Tone nebeneinander untersucht und speziell ihr Verhalten bei der Verflüssigung durch Alkali beobachtet. Er zeigt das verschiedene Verhalten der verschiedenen Tone und ihren Wasserbedarf zur Verflüssigung. Dieser wird sehr stark beeinflußt durch die Humussäuren, und an Kurven zeigt Redner den Wasserbedarf der Tone in Abhängigkeit von Lauge bei Gegenwart von Humussäuren. So dann erörtert der Vortr. eingehend die Plastizität der Tone und geht hierbei auf den Begriff der Kolloide des Näheren ein. Er vergleicht die Verhältnisse bei Ton und feingepulvertem Quarz; im Ton haben wir weiche Teilchen, die jedem Druck nachgeben; diese Weichheit der Teilchen ist für die Plastizität notwendig. Anders liegen die Verhältnisse beim Quarz, hier wird durch Druck nur eine Verschiebung der Teilchen bewirkt, der Zwischenraum zwischen denselben vergrößert, und es reicht dann das Wasser nicht mehr, die Teilchen reiben trocken aneinander. Eine Erhöhung der Plastizität ist nur möglich bei Körpern, die an und für sich etwas plastisch sind. Zum Schluß geht der Vortr. noch auf die Brennvorgänge ein und erörtert das Wachsen der Tone, welches auf die Tonsubstanz selbst zurückzuführen ist und nicht etwa auf den Quarzgehalt, wie man dies öfters tut.

In der Diskussion wendet sich Dr. K o s m a n n gegen die Ansicht des Vortr. von der Plastizität der Tone, nach seiner Ansicht ist diese nur darauf zurückzuführen, daß im Ton ein Hydrosilicat vorliegt. Hydrosilicate sind immer plastisch. Beim Quarz handelt es sich nur um eine mechanische Bindung des Wassers. Prof. K e p p e l e r kann dem nicht zustimmen, bei der Bindung des Wassers in Quarz und Ton ist nur die Oberfläche maßgebend. Im übrigen seien nicht nur Hydrosilicate plastisch, auch Gips z. B. zeigt diese Eigenschaft, solange die Krystalle klein sind.

Dr. U h l i z s c h , Bonn: „Bericht über Krankheits- und Todesfälle in keramischen Betrieben in den Jahren 1901/11.“

[K. 988.]

#### Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 2./9. 1912.

- 12d. H. 57 117. Filtermassewaschapparat mit Kreislauführung der zu reinigenden Masse. R. Haag, Stuttgart. 6./3. 1912.
- 12o. E. 15 581. In reinem Chloroform unlösliches