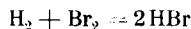


vorgeschriebenes Mindestmaß von (in diesem Falle kinetischer) Energie ausgezeichnet sind.

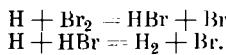
Dieser Gedanke findet sich ausgebaut und vertieft bei K. F. Herzfeld¹⁾, dem es in neuerer Zeit gelungen ist, auf Grund seiner Theorie — freilich leider nur in diesem einen Falle — die sehr merkwürdigen reaktionskinetischen Beobachtungen von Bodenstein und Lind an der Reaktion



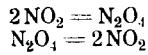
zu deuten. Neben der kritischen Geschwindigkeit oder Energie, die ein Molekül oder Atom besitzen muß, um beim Zusammenstoß chemisch reagieren zu können, führt er nämlich den sehr nützlichen Begriff der Reaktionshemmung ein, dessen Inhalt aus dem beigefügten Schema von Herzfeld (für Reaktionen zweiter Ordnung) zu ersehen ist.

Anzahl der Hemmungen	Charakter der Reaktion	Beispiel	Reaktion tritt ein bei
Keine Hemmung	Beide Atome frei	$2Br \rightleftharpoons Br_2$	jedem Zusammenstoß
Eine Hemmung	Ein Atom frei, eins gebunden	$H + Br_2 \rightleftharpoons HBr + Br$	jedem Zusammenstoß
Zwei Hemmungen	Beide Atome gebunden	$H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HBr$	bei einem Bruchteil d. Zusammenstoß

Diese sehr plausible Betrachtungsweise schiebt, wie man erkennt, die Eigenschaft chemischer Aktivität zum Teil auf die freien Atome; sie hat den Vorteil, daß es mit ihrer Hilfe gelingt, bei Reaktionen, deren einfacher Charakter, etwa bei dem Bromwasserstofffall, das Auftreten verwickelter kinetischer Erscheinungen nicht zuläßt, atomare Prozesse (die natürlich thermodynamisch möglich sein müssen) als Zwischenreaktionen heranzuziehen, in ähnlicher Weise, wie es mit Molekularreaktionen bei der Landoltreaktion geschah. Für das genannte Bromwasserstoffbeispiel kommen als mögliche Atomreaktionen folgende Vorgänge in Betracht: Die Spaltung $H_2 = 2H$, ferner



Ein dritter Weg, die chemische Aktivität einzelner Moleküle zu deuten, ist, angeregt durch die Vorstellungen Bohrs über die Quantenzustände der Atome, sowie durch die Experimentaluntersuchungen von Frank, ganz neuerdings von Polanyi versucht worden (1920). Die Ansätze scheinen vorderhand aber noch zu formal zu sein, um eine Besprechung an dieser Stelle zu rechtfertigen. Aber auf eine Tatsache muß mit Nachdruck hingewiesen werden, die Polanyi²⁾ und gleichzeitig Lewis durch eine einfache und sinnfällige Betrachtung aufgedeckt haben, nämlich die Tatsache, daß die chemischen Umsetzungen ganz bedeutend viel schneller zu erfolgen scheinen, als sie der Berechnung nach vor sich gehen dürfen. Betrachten wir mit Polanyi ein gasförmiges System, das sich im chemischen Gleichgewicht befindet, etwa Stickstoffdioxyd bei gewöhnlicher Temperatur, so spielen sich nebeneinander mit gleicher Geschwindigkeit die Reaktionen:



ab. Der erste Vorgang ist exotherm, der zweite endotherm, und eine schon seit langem bestehende Vorstellung macht die naheliegende Annahme, daß die Energieabgabe im ersten und die Energieaufnahme im zweiten Falle durch Emission und Absorption von Strahlung stattfindet. Aus der letzten Größe, also der Strahlungabsorption durch NO_2 , läßt sich nach Messungen von Leithäuser und Warburg berechnen, welches die Größe der Reaktionsgeschwindigkeit unter diesen Voraussetzungen sein muß. Wie schon angedeutet, ergibt sie sich aus dieser Rechnung mindestens 10^8 mal langsamer, als sie nach einer Messung von Keutel (auf Anregung von Nernst) tatsächlich ist. Ebenso liegen die Verhältnisse bei dem Fall:

$$J_2 = 2J_1$$

Polanyi zieht aus diesem Ergebnis den folgenden Schluß:

„Chemische Reaktionen können unter Energieverbrauch ablaufen, ohne daß die nötige Energie durch Stoß oder durch Wärmestrahlung zugeliefert wurde; Energie kann demnach über den leeren Raum auch in anderer Weise als durch Wärmestrahlung übertragen werden. Es ist anzunehmen, daß die chemische Energie stets in solcher bisher unbekannter Energieübertragung ihren Ursprung hat.“

Aus dieser wichtigen Betrachtung scheint sich ferner zu ergeben, daß die früheren Resultate von Krüger, Goldschmidt und Herzfeld im Kern nicht das richtige treffen, denn sie basieren mehr oder weniger alle auf den Voraussetzungen, denen durch die Polanyische Überlegung der Boden entzogen ist.

Alles in allem können wir, unsere Betrachtungen zusammenfassend, sagen, daß die klassische Reaktionskinetik, wie wir an mehreren Beispielen zeigen, wohl befähigt ist, der Chemie noch heute wertvolle Aufschlüsse über Reaktionsmechanismen zu geben. Über die eigentlichen molekularen Vorgänge aber vermag sie offenbar ebensowenig etwas auszusagen, wie die klassische kinetische Theorie der Materie.

¹⁾ K. F. Herzfeld, Ann. d. Physik 59 635 [1919].

²⁾ Polanyi, Ztschr. f. Physik; Bd. III, S. 31 [1920].

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist es der Quantentheorie vorbehalten, die hier obwaltenden Verhältnisse zu klären, Fragen, die aber erst dann spruchreif werden dürften, wenn wir über die Wirkungsweise der Quanten am Molekül im Bohrschen Sinne eingehender orientiert sind.

[A. 63.]

Holzimprägnierung.

Von Ing. WILLY KINBERG, Prag.

(Eingeg. 25.4. 1921.)

In der Ztschr. f. angew. Ch., Jahrgang 34, Heft 19, erschien eine Abhandlung, betitelt: „Aufgaben und Ziele der Imprägnierung von Holzmaschen für Überlandzentralen“ von Dr.-Ing. Friedr. Moll, die Erläuterungen über die Theorie und Praxis der Holzkonservierung bringt. Derartige Veröffentlichungen aus der berufenen Feder eines Theoretikers oder Praktikers sind immer zu begrüßen und nur eine kleine, zweifellos nicht beabsichtigte Unklarheit, gibt Anlaß zu meiner Erwiderung.

Der Verfasser bespricht das Mischungsverfahren Quecksilbersublimat und Fluornatrium und sagt wörtlich: „Das Quecksilbersublimat ist zwar unser wirksamstes Schutzmittel, wird aber von der Holzfaser fest angezogen, so daß es verhältnismäßig wenig in die Tiefe eindringt. Im Gegensatz zu ihm dringt das Fluornatrium sehr weit in die Tiefe ein. Durch Mischung beider kann die Wirkung des reinen Quecksilbersublimats in sehr wirkungsvoller Weise durch die Tiefenwirkung des Fluornatriums ergänzt werden.“ Die Äußerung ist vollkommen richtig, sobald es sich um Kiefernholz handelt, nicht aber wenn Fichten- und Tannenholz in Betracht kommen. Das Kiefernholz hat bekanntlich einen 3—5 cm starken Splint, welcher durch Kyanisierung allein nicht vollkommen geschützt wird, weil die Sublimatlösung nicht entsprechend der Splintstärke eindringt. Dadurch verbleiben große Teile des Splintes bei dem Kiefernholz ungeschützt und diese werden, da sie nicht genügend natürliche Schutzstoffe enthalten, um Pilzangriffe andauernd Stand zu halten, durch Fäulnis zerstört. Nachdem nun das Fluornatrium angeblich tiefer als das Sublimat in das Splintholz der Kiefer eindringt, war es ein guter Einfall des Erfinders, Dr. Bub, Quecksilbersublimat- und Fluornatriumlösungen im Gemisch zu verwenden, denn das erstere sorgt für einen dauernden Schutz der äußeren, das letztere für einen guten Schutz der inneren Splintteile, und bietet dadurch eine Sicherheit gegen Fäulnis bei nicht gut abgelagertem Holze, bei welchem tiefe Luftrisse nach der Imprägnierung als vor der Imprägnierung entstehen können, oder wenn das konservierte Holz äußerlich mechanisch verletzt wird.

Wenn der Verfasser an anderer Stelle sagt: „Dies geschieht in dem von der deutschen Reichspostverwaltung zurzeit allein benutzten Verfahren der „verbesserten Kyanisierung“, so ist diese Äußerung auch wieder auf das Kiefernholz bezogen, vollkommen richtig. Es ist eine „verbesserte Kyanisierung des Kiefernholzes“. Ist eine allgemeine Fassung der zitierten Äußerungen vom Verfasser beabsichtigt, was ich allerdings nicht annehmen kann, so bin ich mit Ihnen durchaus nicht einverstanden, denn was für das Kiefernholz gilt, ist nicht für das Fichten- und Tannenholz maßgebend und eine derartige Verallgemeinerung würde irreführend sein.“

Bestimmt ist man beim Kiefernholz nicht auf „verbesserte Kyanisierverfahren“ angewiesen, sondern man kann dieses Holz ebenso gut mit Mischungen von Chlorzink und Teeröl resp. Fluornatrium und Teeröl, ja sogar bedeutend besser mit reinem Teeröl gegen Fäulnis schützen, indem man das Kiefernholz mit diesen Imprägnierungsmitteln unter Druck imprägniert und dabei hat man noch dazu den Vorteil, daß man keine Patentlizenzen zu bezahlen braucht.

Beim Fichten- und Tannenholz sind Imprägnierungen unter Druck, ohne besondere Vorbehandlung des Holzes, nicht zweckmäßig, weil die Imprägnierungsmittel bei Anwendung von noch so hohen Drucken nur 3—5 mm tief eindringen. Werden aber diese Holzarten in Sublimatlösung entsprechend lange eingelagert, dringt die Sublimatlösung 10—15 mm tief in das Holz ein, d. h., bis dorthin, wo die Kernholzablagerungen vorhanden sind und das Holz, im Gegensatz zum inneren Splint des Kiefernholzes, wirksame natürliche Schutzstoffe enthält. Träten nun bei Fichten- und Tannenholz nach der Imprägnierung Luftrisse auf, welche tiefer in das Holz gehen, als die Trockenrisse vor der Kyanisierung, so werden allerdings ungeschützte Holzteile freigelegt, aber dieses verkernte, harzreiche Holz bietet besseren, natürlichen Widerstand gegen Pilzangriffe als das weniger gut geschützte innere Splintholz der Kiefer. Dieser Umstand trägt zum guten Resultat mit dem kyanisierten Fichten- und Tannenholz zweifellos bei. Sowohl beim Kiefern- als beim Fichten- und Tannenholz ist man bestrebt, das Holz derart lange vor der Kyanisierung zu lagern, daß keine tieferen Luftrisse nach der Konservierung entstehen können als vorher, daß also keine ungeschützten Stellen des Holzes durch die Trocknung nach der Imprägnierung des Holzes freigelegt werden. Dieses ist das ABC bei der Konservierung im allgemeinen, ganz besonders aber bei der Kyanisierung.

Bei Verwendung der Mischungskyanisierung kann man möglicherweise die Lagerung des Kiefernholzes vor der Konservierung abkürzen, was immerhin einen kleinen Vorteil bedeuten kann, aber bei Fichten- und Tannenholz ist dieses nicht statthaft, weil das Fluornatrium nicht annähernd so tief in diese Holzarten eindringt wie das Sublimat und man den Kernholzablagerungen keine zu großen Widerstandskraft gegen

Pilzangriffe zumuten darf. Sie sollen vielmehr, wie das Fluornatrium in dem inneren Splintholze bei der Mischungskyanisierung des Kiefernholzes, als weitere Sicherheit gegen Fäulnis dienen. Man könnte vielleicht erwidern: „Man erhöht beim Fichten- und Tannenholz das Aufnahmek quantum an Imprägniermitteln per cbm, also ist es eine Verbesserung des Kyanverfahrens“. Hierauf erwidere ich: „Eine solche Verbesserung kann man durch eine minimale Erhöhung des Aufnahmek quantum an Sublimat viel besser erreichen, denn dieses Mehrquantum Sublimat verteilt sich auf größere Imprägniertiefe als das Fluornatrium und ist außerdem durch Witterungseinflüsse sehr schwer auslaugbar, während das beim Fichten- und Tannenholz äußerlich vorhandene, leicht auswaschbare Fluornatrium in wenigen Jahren verschwunden sein wird“. Man wird außerdem einwenden, daß das Fluornatrium im Lande vorhanden ist, während Quecksilber- und Quecksilbersublimat eingeführt werden muß und, daß Deutschland seine Einfuhr zu reduzieren hat, indem es weniger Sublimat wie bisher verbraucht und diesen Minderverbrauch mit Fluornatrium ersetzt. Gewiß hat dieses eine Berechtigung, aber man darf dann nicht von einer „verbesserten Kyanisierung“, sondern von einer „Verbilligung der Kyanisierung“ sprechen, und zwar beim Kiefernholz nicht unbedingt, beim Fichten- und Tannenholz unbedingt auf Kosten der Qualität.

Aus diesen Erläuterungen geht hervor, daß das Mischungsverfahren beim Fichten- und Tannenholz nicht eine Erhöhung der Imprägnertiefe veranlaßt und daß man bei diesen Holzarten nicht von einer „verbesserten Kyanisierung“, wohl aber, bei gleicher Sublimataufnahme, von einer „unwirtschaftlichen Kyanisierung“ sprechen kann.

Ich fasse meine Ansichten über die verschiedenen Imprägniermethoden wie folgt zusammen:

1. Das reine Kyanverfahren ist, unter Annahme gleicher Abfagerungszeit vor der Imprägnierung, beim Kiefernholz nicht so gut wie beim Fichten- und Tannenholz, weil die inneren Splintteile des Kiefernholzes nicht solche Mengen natürlicher Schutzstoffe gegen Fäulnis enthalten, wie die verkernten Teile des Fichten- und Tannenholzes und somit dort eine Sicherungsquote bei mechanischer Verletzung der Holzoberfläche fehlt, welche beim Fichten- und Tannenholz vorhanden ist.

2. Man ist vielleicht in der Lage, die Kyanisierung des Kiefernholzes zu verbessern, wenn das Kiefernholz, bei gleicher Sublimataufnahme, noch mit Fluornatrium konserviert wird und ist mit Hilfe der „Gemischkyanisierung“ in der Lage, das Kiefernholz ebenso gut zu kyanisieren, wie das Fichten- und Tannenholz, bei gleicher Sublimataufnahme und reiner Kyanisierung konserviert werden.

3. Wenn man bei der Konservierung des Holzes freie Wahl hat, soll man das Kiefernholz unter Druck mit

- a) Fluornatrium und Teeröl im Gemisch,
- b) Chlorzink und Teeröl im Gemisch,
- c) reinem Teeröl nach dem Rüpingverfahren

bis auf den Kern imprägnieren. Hat man aber bereits ausgedehnte Kyanisierungsanlagen, welche benutzt werden müssen, und man ist auf Kiefernholz angewiesen, kann man das Kiefernholz auch mit der „Gemischkyanisierung“ vielleicht ebenso gut gegen Fäulnis schützen, wie bei der Imprägnierung nach Verfahren a und b, jedoch nicht so gut, wie nach dem Verfahren c. Die definitive Antwort, ob die Gemischkyanisierung des Kiefernholzes ebenso gut ist, wie die Druckimprägnierung nach Verfahren a und b, kann erst gegeben werden, wenn die Gemischkyanisierung einige Jahre in Verwendung gestanden, so daß man in der Lage ist, eine annähernd richtige Auswechslungskurve zu bestimmen. Das Fichten- und Tannenholz soll man nur mit reinem Quecksilbersublimat nach dem Kyanverfahren konservieren.

Ich bin bestrebt, ein objektives Urteil abzugeben. Ist es mir nicht gelungen, so bitte ich dieses nicht irgendwelchen materiellen Interessen zuzuschreiben, denn solche können meine Überzeugung nicht beeinflussen. Ich bin Leiter eines Imprägnierunternehmens, welches in der Lage ist, das Kiefernholz nach Verfahren a, b und c und das Fichten- und Tannenholz nach dem reinen Kyanverfahren zu konservieren, so daß keine Veranlassung vorliegt, meine Überzeugung von irgendeiner Stelle aus zu beeinflussen, oder dieses zu versuchen. Weder meine Firma, noch ich, haben die „Gemischkyanisierung“ zu fürchten, es ist, wie erwähnt, nur mein Bestreben, aufklärend zu wirken.

[A. 70.]

Personal- und Hochschulnachrichten.

Ehrungen: Von der Bergakademie zu Clausthal wurden zu Ehrendoktoren ernannt der Technologe und Metallograph, bisherige o. Prof. an der Berliner Technischen Hochschule, seit 1. 4. Direktor des neugegründeten Kaiser-Wilhelm-Instituts für Metallforschung in Neubabelsberg Geh. Rat E. Heyn und der Ordinarius der physikalischen Chemie an der Göttinger Universität Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. Tammann. — B. Kitto und R. Peele von der Columbia-Universität New York wurden zu Ehrenmitgliedern des Instituts für Bergbau u. Metallindustrie gewählt. — Die technische Hochschule Breslau verlieh Prof. Dr. E. Kloepfel, stellvertretendem Vorstandsmitglied der Farbenfabriken vorin. Friedr. Bayer & Co., die Würde eines Dr.-Ing. h. c.

Es wurden berufen (ernannt): Dr. A. Skita, a. o. Prof. der chemischen Technologie an der Universität Freiburg i. B. nach Kiel; Prof. F. Gowland Hopkins auf den neuen Lehrstuhl der Biochemie an der Universität Cambridge; H. D. Steenbergen, Chemiker des städtischen Untersuchungsamtes in Tilburg (Holland), zum Direktor der Warenprüfungsanstalt in Eindhoven.

Dr. H. Freiherr von Liebig, a. o. Prof. der Chemie an der Universität Gießen, wurde am 30. 3. von seinen amtlichen Verpflichtungen entbunden.

Dr. E. Ramann, o. Prof. für Bodenkunde und Agrikulturchemie an der Universität, Vorstand der chemisch-bodenkundlichen Abteilung der Forstlichen Versuchsanstalt und Dozent an der Technischen Hochschule in München, beging am 30. 4. seinen 70. Geburtstag.

Gestorben sind: Prof. A. W. Reinold, früher Prof. der Physik am Royal Naval College, Greenwich, am 11. 4. im Alter von 77 Jahren.

Dr. R. H. Vernon, Assistent der Chemie an der Universität Cambridge, am 9. 4. im Alter von 36 Jahren.

Aus anderen Vereinen und Versammlungen.

Verein Deutscher Gießereifachleute, E. V.

Vom 20.—22./5. 1921 hält der Verein Deutscher Gießereifachleute in Berlin in den Gesellschaftsräumen des Zoologischen Gartens seine diesjährige Hauptversammlung ab. Das Programm sieht u. a. einen Besuch der Werkzeugmaschinenfabrik, Eisen- und Metallgießerei der Firma Ludwig Loewe & Co., A.-G., Berlin NW, Hüttenstraße 17—19, vor.

Die technische Tagesordnung weist folgende Vorträge auf:

1. Regierungsbaumeister Fränkel, Berlin über: „Der Gebläsebeton unter besonderer Berücksichtigung seiner Anwendung bei Gießereien.“
2. Stahlwerksdirektor Ingenieur Dr. Erdmann Kothny, Traisen, N.-Österr. über „Ein neues Formkastensystem“.
3. Professor Dr. Guertler, Berlin über: „Verbesserung des Gußeisens durch Zusatz neuerer Elemente“.
4. Zivilingenieur J. Melertens, Berlin: „Bericht über die Tätigkeit der Arbeits- und Fachausschüsse“.
5. Geheimer Bergrat Professor B. Osann, Clausthal über: „Ausblicke auf die Anwendung des Flammofens im Gießereibetrieb“.
6. Professor Dr. A. Kessner, Berlin: „Der technische Lehrfilm. Vorführung eines Films mit Trickzeichnungen über die Roheisenherzeugung“.

Anmeldungen zur Hauptversammlung sind baldigst zu richten: Au die Geschäftsstelle des Vereins Deutscher Gießereifachleute, Berlin-Charlottenburg 2, Gervinusstraße 20.

Bücherbesprechungen.

Die natürlichen und künstlichen Asphalte. Ihre Gewinnung, Verwendung, Zusammensetzung und Untersuchung. Herausgegeben unter Mitwirkung von Prof. H. Burchart und Prof. G. Dalén, ständigen Mitarbeitern des staatlichen Materialprüfungsamtes in Berlin-Dahlem von Prof. Dr. J. Marcusson. Mit 36 Figuren und 55 Tabellen. Leipzig 1921. Wilhelm Engelmann.

Preis geh. M 26,—, geb. M 34,— + 50% Verlegerzuschl.

An guten Büchern über die Asphalte hatten wir keinen Überfluß. Die wenigen, die es gab, waren zum Teil veraltet, zum Teil nur für spezielle Fälle bestimmt, wie z. B. die Schrift von Schmidt und Herrmann „Die Prüfung von Stampfaspalh und anderen Straßendecken mit bituminösen Bindemitteln“. Das vorliegende Buch will universell sein, so zwar, daß sowohl die natürlichen wie die künstlichen Asphalte Berücksichtigung finden, und daß Vorkommen, Entstehung, technische Verwendung und Prüfung aller Asphaltarten erschöpfend behandelt werden. Der Herausgeber, der sich für die ihm fernerliegenden Kapitel der mechanischen Asphaltprüfung und der Pappenprüfung der Mitarbeit zweier hervorragender Fachleute versichert hat, hat in den letzten Jahren auf dem Asphaltgebiete eine Reihe von grundlegenden Experimentalarbeiten veröffentlicht, die natürlich weitgehend verwertet sind. Von sonstiger Literatur ist neben der deutschen besonders die neuere amerikanische berücksichtigt. Was die Prüfungsmethoden anlangt, so sind sowohl die des Materialprüfungsamtes wie die des technischen Laboratoriums der Stadt Charlottenburg beschrieben. — Bis zum Erscheinen der zweiten Auflage wird wohl die Frage der Umwandlung des Erdöls in Asphalt hinreichend geklärt sein, dann sei der Herausgeber gebeten, auch über die Mitwirkung des Schwefels bei der Asphaltbildung ausführlichere Mitteilungen zu machen. — Die Ausstattung des Buches ist vornehm.

Fürth. [BB. 58.]

Verein deutscher Chemiker. Hauptversammlung zu Stuttgart, 19.—22. 5. 1921.

Fachgruppe für Photochemie und Photographie.

Vortrag Dr. K. Kieser, Beuel: „Die Gradation photographischer Entwicklungspapiere“.