

„chemische Wärme“ kann sogar relativ erheblich größer sein als die gewöhnliche „physikalische“ spezifische Wärme, und so kommt es, daß, wenn man den Temperaturgang der spezifischen Wärme untersucht, bei tieferen Temperaturen die spezifische Wärme des Gemenges größer ist als bei höheren.

Ganz besonders interessante Einblicke in die molekularen Verhältnisse gestatten die Untersuchungen, die sich auf den Einfluß des Druckes erstrecken. Dies ist in einer Arbeit von Dolezalek zusammen mit seinem Schüler F. Speidel vorgenommen, in welchem die Kompressibilität der oben charakterisierten drei Kategorien von binären Mischungen untersucht ist. Gefordert wird von der Theorie wieder Additivität, wenn alle vorhandenen Molekülarten berücksichtigt werden. In der Tat läßt sich die Kompressibilität bei dem als Paradigma dienenden Gemisch Benzol-Äthylchlorid als geradlinig verlaufend aus den Kompressibilitäten der Komponenten berechnen.

Bei Ätherchloroform — als Verbindungsgemisch — erhält man eine konvex gegen die Abszissenachse gekrümmte Kurve, bei Benzol-Tetrachlorkohlenstoff — Assoziationsgemisch — ist die Kurve gegen die Abszissenachse konkav. Beide Arten von Krümmungen lassen sich aus der Theorie voraussehen, doch möge der Leser hier lieber auf die Originalarbeit verwiesen werden, da eine übersichtliche Darstellung der Gedankengänge an dieser Stelle zu viel Raum beanspruchen würde.

Dolezalek hat, ohne dies jedoch intensiver zu verfolgen, in einer seiner ersten Arbeiten die Anwendung seiner Theorie auf die Frage der Gaslöslichkeiten versucht, was hier nur erwähnt werden möge. Ebenso möge nur erwähnend hingewiesen werden auf die Ausdehnungsmöglichkeit der Anschauungen auf feste Gemische und Lösungen, d. h. insbesondere Metallegierungen, was im ausgedehnten Maße in Amerika vorgenommen ist.

In welcher Weise hängt nun die Dolezaleksche Theorie mit anderen modernen Anschauungen auf demselben Gebiete zusammen? Welche Einwände lassen sich gegen sie erheben, und was läßt sich sonst darüber sagen?

Zunächst muß erwähnt werden, daß der Gedanke, für die Abweichungen der Eigenschaftskurven von den Mischungsregeln Assoziationen und Verbindungsbildung heranzuziehen, schon mehrfach vor Dolezalek als Vermutung ausgesprochen wurde. Der Name Ostwalds ist hier vorweg zu nennen, und auch v. Zawitzki hat den Gang seiner Messungen so gedeutet. Dolezalek gebührt jedoch das Verdienst, über diese qualitative Vermutung hinaus als erster wirklich quantitative Angaben über den Molekularzustand gegeben zu haben, indem er unter erlaubten vereinfachenden Annahmen in eleganter mathematischer Form vorging. Er hat sich dabei mehr von chemisch-visuellem Instinkt, als von den grundlegenden thermodynamischen Erkenntnissen leiten lassen, wenn auch ein gelegentlicher Ausblick auf die Thermodynamik nicht fehlt.

Noch zu seinen Lebzeiten hat jedoch sein Assistent, Dr. Cassel, auf den engen Zusammenhang der Dolezalekschen Anschauungen mit den thermodynamischen Prinzipien hingewiesen. Es zeigt sich nun, daß, wie sich aus der zweckmäßigen Verwendung des thermodynamischen Potentialbegriffes ergibt, der Gedanke der Additivität — wenigstens für die thermodynamischen Eigenschaften — mit dem Gedanken des Massenwirkungsvorgangs innerlich verknüpft ist. Insofern ist auch ein enger Zusammenhang — nicht Identität — mit der Theorie der Lösungen vorhanden, die von Planck gegeben und in seiner Thermodynamik ausführlich dargelegt ist. Infolgedessen richtet sich auch ein Teil der Angriffe, und zwar gerade der gewichtigste, gleichzeitig gegen die Plancksche und die Dolezaleksche Theorie, was bei hinreichender Heranziehung der Thermodynamik mehr zum Ausdruck kommen würde. Es mangelt jedoch an Platz, ausführlich darauf einzugehen, und es sei deshalb nur ein schwerwiegender Einwand erwähnt, der noch bei Lebzeiten von Dolezalek, und zwar schon in früheren Stadien der Entwicklung der Theorie von Washburn gemacht worden ist. Dieser Forscher wies darauf hin, daß bei Flüssigkeiten, die nur eine begrenzte Mischbarkeit zeigen, also zwei Phasen nebeneinander bilden, ein Widerspruch gegen die Theorie vorhanden ist. Der Partialdampfdruck jeder Komponente muß nämlich nach thermodynamischen Gesetzen über jeder Phase der gleiche sein, da sonst automatisch Entmischung eintreten würde. Andererseits wird aber von der Theorie, und zwar sowohl von der Dolezalekschen wie von der Planckschen, ein eindeutiger Zusammenhang der Partialdampfdrucke mit den Konzentrationen verlangt, der offenbar bei partiell mischbaren Flüssigkeiten nicht vorhanden ist. Doch scheint es, als ob aus diesem Dilemma auch ein Ausweg gefunden werden kann.

Die frühesten Einwände gegen Dolezaleks Vorstellungen sind jedoch von seiten molekular-kinetisch orientierter Forscher erfolgt, und der Kernpunkt der Kontroverse, die immer noch nicht ausgetragen ist, läßt sich vielleicht folgendermaßen formulieren.

Während die Dolezaleksche Theorie behauptet, daß jede Wärmetönung und jede Volumenveränderung beim Mischen auf eine Veränderung der Molekülzahl und damit eine Änderung des Molekularzustandes zurückzuführen ist, argumentiert der kinetische Gedankengang — vorwiegend von Laars und van der Waals — etwa so: Selbst bei monomoligen und keine Verbindung eingehenden Flüssigkeiten ist es denkbar, daß eine Wärmetönung eintritt, denn die Kräfte, welche den flüssigen Aggregatzustand bedingen, und in den bekannten Konstanten der van der Waalschen Gleichung ihren Ausdruck finden, sind bei allen Stoffen verschieden. Nur in ganz wenigen Ausnahmen erfüllen diese Konstanten die Bedingungen gewisser mathematischer

Verhältnisse, so daß dann auch nach der kinetischen Theorie keine Mischungswärme zu erwarten ist.

Diesen Gedankengängen im wesentlichen folgend, ist das von R. Kremann verfaßte Buch: „Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische“ geschrieben. Jedoch bemüht sich auch dieser Forscher den Verdiensten Dolezaleks in weitem Maße gerecht zu werden.

In diesem Zusammenhang möge auf folgendes hingewiesen werden. Wenn schon reine Flüssigkeiten als ein Gemisch von Einzel- und Doppelmolekülen — unter Umständen noch höheren Komplexen — aufgefaßt werden müssen, so treten ganz ersichtlich bei Betrachtungen der Temperatureinflüsse auf irgendwelche Eigenschaften zunächst einmal die Änderungen der Molekularkonstitution mit der Temperatur, wie sie sich durch den Gang der Massenwirkungskonstante mit der Temperatur ausdrücken, also chemische Ursachen in den Vordergrund. Die Frage nach dem Temperaturgang der Eigenschaften der Monomole für sich und der Bimole für sich, ist eine andere, rein physikalische. Die Dolezaleksche Anschauung will die Möglichkeit oder auch die Wahrscheinlichkeit eines solchen physikalischen Temperatureinflusses nicht leugnen. Vor der Hand aber scheint es nicht angebracht, darüber viel zu theoretisieren, nachdem man weiß, daß man es, auch bei reinen Flüssigkeiten, mit mehreren Sorten von Molekülen zu tun haben kann.

Letzten Endes aber ist der Kern der Frage vielleicht überhaupt ein ganz anderer, nämlich der nach der Natur der Valenzkräfte. Sind die Kräfte, welche sich beim Eingehen chemischer Verbindungen betätigen, und jene, welche beim Übergang eines Dampfes in den flüssigen Aggregatzustand oder bei der Kristallbildung wirksam sind, dieselben, oder sind sie generell verschieden? Diese Frage, die heute mehr als je das Denken der Physik und Chemie beherrscht, würde mit ihrer Beantwortung auch auf dem Gebiet der Lösungen eine Entscheidung und vermutlich eine nahe Verwandtschaft der entgegenstehenden Anschauungen bringen.

Zur Orientierung und zum tieferen Eindringen in den Inhalt der Theorie mögen die folgenden Originalabhandlungen genannt werden, die auch im wesentlichen bei der Abfassung dieses Referats benutzt wurden:

F. Dolezalek, Ztschr. f. physik. Chem. 64, 727 [1908]; 71, 191 [1910]. — W. Deutschmann, Dissertation Berlin 1911. — A. Schulze, Ztschr. f. Elektrochem. 18, 77 [1912]. — F. Dolezalek und A. Schulze, Verh. d. d. physik. Ges. 14, 1091 [1912]; Ztschr. f. physik. Chem. 83, 45 [1913]. — Dolezalek und F. Speidel, Ztschr. f. physik. Chem. 95, 385 [1920]. — Dolezalek und M. Schulze, Ztschr. f. physik. Chem. 97, 388 [1921]. [A. 106.]

Auslandsrundschau.

Eine erfreuliche Äußerung einer bisher deutschfeindlichen amerikanischen technischen Zeitschrift.

Von Dr. Franz Meyer, Heidelberg.

Die angesehene amerikanische Zeitschrift „Chemical and Metallurgical Engineering“ hatte meinen in der „Chemischen Industrie“ unter der Überschrift: „Das Land der großen Gegensätze“ veröffentlichten Vortrag über amerikanische Reiseeindrücke in einem gerade nicht sehr freundlichen Ton besprochen. Da die Besprechung mehrere Irrtümer infolge fehlerhafter Übersetzung und Unterstellungen enthält, die nur darauf zurückzuführen sein konnten, daß der Kritiker gegen alles Deutsche voreingenommen ist, hatte ich mich in einem Privatbriefe an einen Schriftleiter der Zeitschrift, den ich vor vielen Jahren in seiner Eigenschaft als alter Züricher Korpsstudent in New York kennen gelernt habe, mit dem Ersuchen gewandt, die Irrtümer und die daraus gezogenen falschen Schlußfolgerungen richtigzustellen.

In seiner Antwort vom 15. Mai bekennt sich der betreffende Herr zu der Urheberschaft. Er sendet mir damit einen Durchschlag eines Leitartikels, den er als Berichtigung für die nächste Ausgabe seiner Zeitschrift geschrieben hat. Da der Aufsatz, im Gegensatz zu der Besprechung, nach Inhalt und Ton geeignet ist, die Wiederherstellung der früheren guten Beziehungen zwischen den amerikanischen und deutschen Chemikern zu fördern, veröffentliche ich ihn in möglichst wortgetreuer Übersetzung:

„In unserer Ausgabe vom 8. März besprachen wir „Eines deutschen Chemikers Ansicht über die Verhältnisse in Amerika“. Es handelte sich um einen Vortrag, den er in Deutschland nach seinem Besuch der Vereinigten Staaten gehalten hat, und jetzt schreibt er uns, um gegen unsere Besprechung zu protestieren. Er sagt, daß wir einige seiner Beobachtungen falsch übersetzt haben. Wir haben den Vortrag verlegt, aber wir sind bereit, uns berichtigen zu lassen, da er ein durchaus vertrauenswürdiger Charakter ist.

Die Irrtümer waren nicht von ausschlaggebender Bedeutung. Sein Protest richtet sich mehr gegen den Ton unserer Besprechung und gegen die Bemerkungen, die wir über die sonderbaren Wege der deutschen Denkungsweise machten. Sein Standpunkt ist, daß die Deutschen fordern, auf Grund ihrer Verdienste in voller Gerechtigkeit (fairness) und ohne das Vorurteil beurteilt zu werden, das, wie er glaubt, hier durch „englische und französische Lügen“ hervorgerufen wurde. Der Krieg ist vorüber, und wir sind entschlossen, den Deutschen gegenüber so großmütig zu sein, wie wir können. Wir

sind alle Nachbarn auf derselben Erde, und wir müssen irgendwie miteinander auskommen. Wie die übrige Welt sind sie — und wir auch — von der Diktatur des Proletariats bedroht, welche die Herrschaft der Unfähigen und den Zusammenbruch der Zivilisation bedeutet, und der, wie wir in Rußland sehen, die Anarchie und Unordnung folgt.

Die Schwierigkeit in der Beurteilung von Deutschland und der Deutschen liegt in einem geographischen Unterschied der Ansichten. Außerhalb jenes Landes überwiegt die Meinung, daß Deutschland und die Deutschen als Schuldige vor den Schranken des Weltgerichts stehen. Das Schuldurteil auszusprechen, würde nur böses Blut machen, und wir haben nicht den Wunsch, dies zu tun. Die deutsche Ansicht scheint gerade die entgegengesetzte zu sein, nämlich die, daß sie, wie andere, an dem großen Kampf teilgenommen haben, daß sie große Tapferkeit gezeigt haben, und daß sie nicht schuldiger als irgend ein anderer Kriegsteilnehmer sind. Sie fordern nicht Vergeltung, während wir uns darüber wundern, daß sie sich nicht schämen. Später, wenn wir mehr wissen als jetzt, mögen wir imstande sein, die Biologie der Meinungen als eine Aufgabe der ruhigen wissenschaftlichen Forschung zu diskutieren. Wenn jemand dies heute tun will, wird er erregt (emotional), und es ist besser, die Frage unbesprochen zu lassen.

Wir saßen einmal mit dem verstorbenen Theodore Roosevelt zusammen bei Tisch. Eine anwesende Dame, die sich auf sozialem Gebiet betätigte, versuchte, die Unterhaltung auf eine der wirtschaftlichen Seiten der Prostitution zu lenken und ihn zu veranlassen, sich darüber zu äußern. Die Situation wurde recht ungemütlich. „Gnädige Frau,“ sagte T. R., als ihre Fragen kategorisch wurden, „ein alter Franzose hat einmal gesagt, daß einige Gegenstände mit Sicherheit nur in Ausdrücken der Statistik diskutiert werden können. Ich glaube, er hatte recht.“

Unser Beruf hat es mit der reinen und der angewandten Chemie zu tun, und wir machen keinen Unterschied, ob sie britischen, französischen, italienischen, deutschen oder amerikanischen Ursprungs ist. Wir nehmen unsere Hüte ab vor dem großen Werk, das die deutschen Chemiker geleistet haben. Sie haben unendlich viel zu dem Wissen und dem Verständnis der Menschheit beigetragen. Lassen Sie uns hier Schluß machen und nicht den „Äpfelkarrn unwerfen“, indem wir darüber sprechen, was die Deutschen vor dem Kriege und während desselben getan haben.“

Wenn man sich erinnert, daß „Chemical and Metallurgical Engineering“ während des Krieges äußerst deutschfeindlich war, und daß die Zeitschrift noch lange nach dem Waffenstillstand die Deutschen als „Hunnen“ beschimpft hat, so ist die Berichtigung ein entschiedener Schritt zur Besserung, und es freut mich, daß mein Protest den Schriftleiter zu diesen Äußerungen veranlaßt hat. Hoffentlich bleibt er mit seinen Mitarbeitern jetzt auf dem rechten Wege! Aus einer früheren Nummer (5. April) ist der folgende, ebenfalls bemerkenswerte Aufsatz derselben Zeitschrift, in welcher unter der Überschrift „Ein neuer Gesichtspunkt“ folgendes an den Schriftleiter gerichtete Schreiben des Herrn Harold Almquist in Domnarfoet, Schweden, veröffentlicht wird, das wegen der darin enthaltenen Wahrheiten und der herzerfrischenden Offenheit, mit der sie den Amerikanern gesagt werden, jedem Deutschen Freude machen muß.

„Ich habe gerade die Ausgabe Ihrer Zeitschrift vom 14. Dezember 1921 gelesen, und ich bin aufs höchste erstaunt über den Ton des Aufsatzes „Haber, Nernst und die Annehmlichkeiten des Lebens“. Dieser Aufsatz ist in der Tat eine Beleidigung der hervorragenden (eminent) Männer, die Mitglieder der Svenska Akademien sind, einer Institution, deren Stellung über dem von dem Kriege herrührenden Völkerraß keinesfalls angezweifelt werden kann. Wenn die Svenska Akademien es für richtig gehalten hat, den Nobelpreis den großen Erfindern Haber und Nernst zu erteilen, so können Sie versichert sein, daß dies nicht geschehen ist, weil ihre Erfindungen zum Teil im Kriege benutzt worden sind, sondern weil diese Erfindungen der Menschheit in ihrer Arbeit für den Fortschritt gedient haben und weiter dienen werden.“

Ihre Zeitschrift zeichnet sich durch ihre oft wiederholten haßerfüllten Aufsätze gegen Deutschland aus. Wenn Deutschland in den großen Krieg durch das angriffslustige Rußland hineingezwungen wurde, so kann ich nicht einsehen, warum die Deutschen nicht das Recht zu kämpfen haben sollten! Aber die Deutschen waren Ihnen in allen Zweigen der angewandten Chemie weit überlegen, und das ist vielleicht der Grund für Ihren Feldzug gegen sie zu jeder geeigneten und ungeeigneten Zeit. Ich erinnere mich, daß Sie vor einigen Monaten einen Aufsatz gegen Deutschland veröffentlichten, weil dieses Land den Versuch machte, die drei Betriebschemiker zu fassen (und nur zum Teil hierbei Erfolg hatte), die von den Amerikanern mit Geld gekauft waren, um Geheimverfahren für einige für sie wertvolle Farbstoffe zu stehlen und mit diesen Vorschriften und Proben den Ozean zu kreuzen. Ich bin persönlich davon überzeugt, daß es besser für Sie gewesen wäre, diese schmutzige Sache überhaupt nicht zu erwähnen. Wenn Sie in der Chemie solche Meister sind, warum haben Sie die Leute veranlaßt, ihr Land und ihre Firma zu betrügen?“

Der Schriftleiter von „Chemical and Metallurgical Engineering“ hat hierzu nur folgendes zu sagen:

„Es sollte unnötig sein, zu betonen, daß unsere Bemerkungen in seiner Weise beabsichtigen, eine Beleidigung der hervorragenden „gentlemen“, die Mitglieder der Svenska Akademien sind, zu sein. Unser Korrespondent gibt eine neue und bisher nicht veröffentlichte Erklärung der Ursache des letzten Krieges. Augenscheinlich hängt viel von dem Gesichtspunkt ab.“

Ich bin Herrn Harold Almquist dankbar für seinen freunlichen Brief, ich danke aber auch dem Schriftsteller von „Chemical and Metallurgical Engineering“ dafür, daß er den Mut gehabt hat, ihn zu veröffentlichen.

Das Haber-Bosch-Verfahren und das Ausland.

Von französischer Seite werden immer wieder Versuche gemacht, die Ammoniaksynthese und die zugehörigen Verfahren auf französische, angeblich ältere Erfindungen zurückzuführen, um damit die Verdienste der deutschen Erfinder herabzusetzen. So enthält auch die Aprilnummer der sonst gut geleiteten, reichhaltigen, sehr beachtenswerten Zeitschrift „Chimie et Industrie“ in einem Leitartikel ihres Herausgebers C. Matignon folgende Bemerkungen:

„Es sei mir erlaubt, daran zu erinnern, daß ich zuerst, im Jahre 1910, ein Patent genommen habe zur Erlangung des Reaktionsgemisches Stickstoff und Wasserstoff durch Mischung von Generatorgas und Wassergas in geeigneten Verhältnissen mit Ersatz des Kohlenoxyds durch 1 Vol. Wasserstoff. Dieses Patent ist, wie ich schon gesagt habe, in der Folge auf indirektem Wege über die Société des Nitrures in die Hände der Badischen gelangt, sogar schon ehe diese ihre erste Fabrik in Oppau einrichtete mit der Darstellung des Wasserstoffs durch teilweise Verflüssigung von Wassergas.“

Wir erfahren hierzu von zuständiger Stelle, daß an der Behauptung von einem Übergang eines angeblichen Patents von Matignon zur Darstellung von Stickstoff- und Wasserstoffgemischen in den Besitz der Badischen durch Vermittlung der Société des Nitrures nichts Wahres ist.

Personalien des Auslandes.

Prof. Dr. Hans v. Euler-Chelpin, Vorstand des Chemischen Instituts der Universität Stockholm, hat den Ruf an die Universität Wien als Nachfolger von Prof. Schlenk angenommen.

Ing. Aleš Linsbauer, I. technischer Adjunkt der Zuckerfabrik in Groß-Pawlovitz, ist zum a. o. Prof. der chemischen Technologie an der tschechischen Technischen Hochschule in Brünn ernannt worden.

Sebastiano Condelli wurde die Dozentur für allgemeine und F. Ferrari die Dozentur für angewandte Chemie an der Universität Pisa übertragen.

Es wurden berufen: H. R. Moody, Prof. für industrielle Chemie und chemisches Ingenieurwesen am College of the City New York, als Nachfolger Prof. C. Baskerville's zum Direktor der chemischen Abteilung des Colleges; Dr. E. W. Washburn, Prof. der keramischen Chemie und des Ingenieurwesens an der Universität Illinois, zum Vorsitzenden der Abteilung für Chemie und chemische Technologie am National-Untersuchungsrat der Vereinigten Staaten als Nachfolger von Dr. F. G. Cottwell; Robert Robinson, Prof. der Chemie an der Universität St. Andrews, auf den Lehrstuhl für organische Chemie an die Universität Manchester.

Ing. Emil Portheim, Chef der Farbenfabrik Kinzelberger & Co. in Prag; Dr. Georg Vortmann, emerit. o. Prof. der analytischen Chemie der technischen Hochschule in Wien, ist von der deutschen Technischen Hochschule in Prag in Anerkennung der Verdienste um die technischen Wissenschaften die Würde eines Ehrendoktors der technischen Wissenschaften verliehen worden.

Gestorben sind: Der Radiologe Prof. Antonia Coppola in Castellamare bei Neapel an einem Carzinom, das sich infolge seiner anhaltenden Beschäftigungen mit den X-Strahlen herausgebildet hatte. — Cösta Grotenfelt, Prof. für Ackerbaukunde an der Universität Helsingfors, am 5. Mai, 66 Jahre alt. Er schrieb unter andern ein Werk „Die Haltbarkeit bei Vollmilch, Sahne, Magermilch und Butter“ in schwedischer, finnischer und englischer Ausgabe, ferner eine Anleitung zum Bau von Arzneipflanzen in Finnland. — Dr.-Ing. Jos. Belser, Direktor der Nitriumwerke A.-G., Bodio (Schweiz).

Neue Bücher.

Methode Rustin. (Selbstunterrichtsbriefe.) Physik. Von F. Bussler. Potsdam. Bonneß und Hachfeld. 11. Auflage.

17 Briefe à M 8

Die große Zahl der Auflagen beweist, daß diese Unterrichtsbriefe einem vielfach gefühlten Bedürfnis entgegenkommen. Da die Darstellung meist recht klar ist, so dürften sie bei vielen Schülern das Ziel der Einführung in die Grundlehren der Physik erreichen, natürlich soweit das durch Wort und Abbildung ohne Experimente überhaupt möglich ist. Für unerlässlich halte ich es aber bei einer Neuauflage, zwischen Massengramm und Gewichtsgramm klar zu unterscheiden. Auch die Abbildung des Extremthermometers auf S. 19, die sehr undeutlich ist, sollte durch eine bessere ersetzt werden.

L. Henkel. [BB. 227.]