

Über die Entwässerung von Braunkohlen-generatorteeren durch Filtration.

Von HANS TROPSCH, Mülheim-Ruhr.

(Eingeg. 9.4. 1923.)

Vor kurzem zeigte Fritz Frank mit Rosenthal, Avenarius und Marckwald in dieser Zeitschrift¹⁾, daß die Entwässerung von technischen Braunkohlen-teeren leicht gelingt, wenn man diese filtriert. Die Verfasser wenden diese Arbeitsweise an, nachdem sie zur Erkenntnis gekommen sind, daß sich das Wasser mit dem Teer in Emulsion befindet, und daß der Emulsionsträger der in Form von Kohlenstaub und Ascheteilchen vorliegende Flugstaub ist. Die Trennung von Teer und Wasser suchen sie dann außer durch Filtration auch noch durch Zusatz von Stoffen wie Fullererde, die die Emulsion stören, zu erreichen.

Es ist nun interessant, daß derselbe Gedankengang die Technik bereits vor Jahren zu demselben Entwässerungsverfahren für Braunkohlen-generatorteer geführt hat. In einer mitteldeutschen Teerdestillation wurde während des Krieges Braunkohlen-generatorteer in heizbaren Filterpressen filtriert und eine glatte Abtrennung des Wassers aus dem warmgehaltenen filtrierten Teer erzielt, während der nicht filtrierte Teer keine Neigung zeigte, das Wasser abzuscheiden. Die Teerfiltration ist gleichzeitig (Nov. 1917) und unabhängig von diesen technischen Versuchen von C. H. Borrman, Essen, zum Patent angemeldet worden²⁾, als Verfahren zur Entwässerung von Braunkohlen-generatorteer, „dadurch gekennzeichnet, daß man den Teer in bekannter Weise filtriert und aus dem Filtrat das Wasser mechanisch abtrennt“. Nach einer mir vom Anmelder freundlichst gegebenen Auskunft hatte die Patentanmeldung, die sich ebenfalls auf technische Großversuche stützte, eine große Anzahl von Einsprüchen zur Folge und wurde am 1. 5. 1918 versagt, da in Gattermann „Praxis des organischen Chemikers“, 4. Aufl., Seite 41, bereits der Vorschlag gemacht worden ist, die Scheidung zweier sich nicht ineinander lösenden Flüssigkeiten nach ihrem spezifischen Gewicht durch Absitzenlassen dadurch zu erleichtern, daß man die Flüssigkeiten zusammen filtriert, wobei auf dem Filter die festen, die Emulsion bewirkenden Teilchen zurückbleiben. Dieses Hilfsmittel wird in der genannten Literaturstelle als allgemeiner Anwendungsfähig und als stets wirksam hingestellt.

Auch das von Fritz Frank beschriebene Verfahren zur Entwässerung von Generalorteenen durch Zusatz von Stoffen wie Fullererde, die die Emulsion stören, wird bereits in der Technik angewandt. Es sei hier auf das D.R.P. 338828 der Rüterswerke A.-G. und E. Theobald³⁾ verwiesen, in dem die Entwässerung von Teeren, Mineralölen usw. durch Zusatz von feinverteilten, in Wasser vollständig oder fast unlöslichen Stoffen beschrieben ist. In der Patentbeschreibung wird erwähnt, daß dabei nach kurzer Zeit eine Trennung des Gemisches und eine deutliche Schichtenbildung eintritt, so daß man einen wesentlichen Teil des Wassers mechanisch abziehen kann, während die vollständige Entwässerung durch nachfolgende Filtration erreicht wird.

[A. 72.]

Neue Apparate.

Viscosistalagmometer.

Nach Dr. v. HAHN.

Zum Viscosimetrieren und Stalagmometrieren von Flüssigkeiten im gleichen Apparat bei allen Temperaturen.

Während man bisher das Viscosimetrieren und Stalagmometrieren von Flüssigkeiten in getrennten Apparaten vornehmen mußte, oder, wie im Traubeschben Apparat nur bei Zimmertemperatur vornehmen konnte, ermöglicht der neue Apparat die Vornahme beider Operationen hintereinander an der gleichen Flüssigkeitsmenge bei allen Temperaturen.

Der Apparat besteht aus einem U-Rohr, dessen einer Schenkel, ähnlich wie bei dem Viscosimeter von Ostwald, durch eine Kapillare gebildet wird, an deren oberem Ende eine Glaskugel angeblasen ist, die oben und unten eine Marke trägt. In dem neuen Apparat wird die Kapillare jedoch nicht in die Verdickung des U-Rohres allmählich übergehend eingesetzt, sondern wird scharf abgesetzt eingeblassen. In den so gebildeten Hohlraum mündet eine dritte Röhre, die ebenfalls die Länge der Schenkel hat und oben durch einen Hahn geschlossen werden kann.

Die Wirkungsweise ist die folgende. In den weiten Schenkel füllt man 15 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit ein. Dann schließt man den Hahn und drückt durch Blasen in das weite Rohr die Flüssigkeit durch die Kapillare in die Kugel hinauf, bis sie über die obere Marke dieser gekommen ist. Zum Viscosimetrieren läßt man nun bei

geschlossenem Hahn die Flüssigkeit unter dem Druck der eigenen Schwere durch die Kapillare fließen und bestimmt, in welcher Zeit das Volumen der Kugel ausgeflossen ist. Nach den bekannten Formeln kann man aus dieser Zeit die Viscosität der Flüssigkeit errechnen. Zum Stalagmometrieren öffnet man nach Füllen der Kugel den Hahn; dadurch sinkt das Flüssigkeitsniveau unter das untere Kapillarend so weit, daß die Flüssigkeit aus der Kapillare austropft. Man zählt nun die Tropfen, die sich durch Ausströmen des Kugelinhals bilden. Aus dieser Zahl kann man die statische Oberflächenspannung der Flüssigkeit errechnen. Der Apparat kann während der Messungen in jedes Temperaturbad eingehängt werden; er wird im allgemeinen aus Glas hergestellt, für Messungen bei den höchsten Temperaturen jedoch aus Quarz.

Das neue gesetzlich geschützte Viscosistalagmometer ist durch die Möglichkeit des Viscosimetrierens und Stalagmometrierens der gleichen Flüssigkeitsmenge bei allen Temperaturen gekennzeichnet.

Alleiniges Herstellungs- und Vertriebsrecht besitzt die Firma Janke & Kunkel, Akt.-Ges., Fabrik chemischer Apparate, Köln a. Rh.

Aus Vereinen und Versammlungen.

28. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie in Hannover am 10. – 13. Mai 1923.

A. Zusammenfassende Vorträge über das Thema: Zur physikalischen Chemie des kristallisierten Zustandes.

Prof. Dr. B. Gross, Greifswald: „Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen über den Kristallbau“. In der Chemie, ebenso wie in der Kristallographie, hatte die Annahme kleinster unteilbarer Partikelchen die größten Erfolge gezeitigt, auch wenn sie als bloße Arbeitshypothese aufgefaßt und eine volle Verschmelzung der beiden Vorstellungskreise nur gelegentlich versucht wurde. Der Chemiker dachte sich den Kristall aus Molekülen aufgebaut, wie sie ihm im Reagenzglasversuch in der Flüssigkeit oder im physikalischen Experiment im Gaszustand entgegentraten; der Kristallograph und Mathematiker arbeitete die Anordnungsmöglichkeiten der kleinsten Partikel im Kristall bis zur vollständigen, heute noch gültigen Abgeschlossenheit aus, ohne sich um die chemische Bedeutung der logisch und geometrisch aufgeföhrten Gebäude zu kümmern. Die heute gebrauchten geometrischen Ableitungen sind bereits 1891 von A. Schönflies und beinahe gleichzeitig von dem russischen Kristallographen Fedorow gegeben, doch die einzigen Vorläufe zur chemischen Füllung der geometrischen Formeln sind wohl von Groth und von Barlow gemacht worden. So bleibt uns heutzutage noch die Arbeit des Verschmelzens von Chemie und Kristallographie, eine Arbeit, die bisher nur teilweise von Erfolg gekrönt ist. Über die Natur der zum Gitteraufbau verwendeten Partikeln sagt die abstrakte geometrische Ableitung nichts aus und doch hat Groth bereits beträchtliche Zeit vor der Röntgenanalyse des Gitters angenommen, daß die Punkte eines Punktsystems mit einzelnen Atomen besetzt seien. Im Anschluß an die Grothsche und die Barlow'sche Betrachtungsweise suchen wir heute in die Geheimnisse des Gitterbaus einzudringen und der Vortr. gibt einen kurzen Überblick über die neuerdings bekannt gewordenen Gitter. Für den Chemiker ist die interessante Grundeigenschaft aller kristallinen Atomanhäufungen bemerkenswert, daß die Analyse ein stöchiometrisches Verhältnis der einzelnen Komponenten ergibt, das genau mit dem valenzchemisch für das Molekül geltenden Verhältnissen übereinstimmt, doch stößt man in allen gut untersuchten Fällen auf Schwierigkeiten, wenn man versucht, Molekülverbände im Gitter wieder zu finden. Es werden die Verhältnisse am Chlornatriumgitter erörtert, ferner am Beispiel des Kupferkieses und des Zirkongitters. Auch das Calcit-, das Rutil- und Dolomitgitter werden erörtert. Des näheren werden dann die Braggschen Arbeiten erörtert. Es ist bemerkenswert, daß mit dem Braggschen Prinzip durchaus nicht alles gesagt ist und es ist in dieser Hinsicht besonders auf die Schwierigkeiten bei den Kohlenstoffmodifikationen hinzuweisen. Der Überblick über das bisher an Strukturdeutungen Geleistete läßt von der bloßen Vermehrung des Tatsachenmaterials in Form neuer Gittertypen nicht altzuviel erhoffen. Vielleicht werden hier zwei andere Wege zum Ziele führen; der erste ist die Feststellung der mit einem Gitterteil verbundenen Ladungsgröße auf Grund verfeinerter Intensitätsmessungen, die weitere Aufschlüsse bringen kann; der zweite Weg, der vielleicht gewagt erscheint, ist eine gänzlich geänderte Betrachtungsart, z. B. die bereits in Angriff genommene Messung der vektoriellen Kristallbindungskräfte im Kohäsionsversuch, die das Geheimnis der Atomaggregierungsweise im festen Zustand entschleiern helfen kann.

Diskussion: Prof. Reis, Karlsruhe, bemerkt, es sei von Prof. Groß Bezug genommen worden auf einige Überlegungen, die er vor einigen Jahren veröffentlicht habe. Um Mißverständnisse zu vermeiden, möchte er hierzu erklären, daß naturgemäß die kurzen Ausführungen des Vortr. sich nicht decken könnten mit den von Reis veröffentlichten Überlegungen. Es spielen die Abstände unmittelbar benachbarter Atome eine entscheidende Rolle, aber es muß unbedingt die Gesamtheit der Erscheinungen in Rechnung gestellt werden. Was

¹⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 36, 141 [1923].

²⁾ Patentanmeldung B 84008 IV/12r, ausgelegt am 31. I. 1918.

³⁾ C. 1921 IV. 674.

den Unterschied zwischen Molekül- und Ionengitter betrifft, so kann man nicht unbedingt den Schluß ziehen, daß alle Verbindungen, die nicht Molekülgitter bilden, Ionengitter bilden, und man darf daraus nicht die Möglichkeit schöpfen, die damals entwickelten Anschauungen ad absurdum zu führen. Im Vorkommen von Übergangstypen sieht Reis keine Widerlegung seiner Anschauungen, sondern eine Ergänzung seiner Überlegungen, die er erwartet habe. Es lassen sich durch seine Überlegungen die Gitter von Zirkon und Kupferkies auch erklären. 1919 lagen die Verhältnisse so, daß Physiker und Kristallographen die neu aufgekommenen Gitter studierten und allgemeine Konsequenzen daraus zogen. Die allgemeine Behauptung, daß der kristalline Zustand jede Bedeutung verloren habe, wurde von den Chemikern bestritten, aber man konnte sich schwer ein Bild machen, wie die Kluft auszufüllen sei. Da haben die von Reis entwickelten Anschauungen eine brauchbare Brücke gegeben und geholfen, die Erscheinungen zu klassifizieren.

Prof. Fajans, München, führt aus, daß die Regel von Bragg, daß jedem Atom ein bestimmter Radius der Entfernung zukomme, nur in besonderen Fällen gelte, sonst aber nicht. An Hand der Kurven für die Fluoride, Jodide und Chloride von Ag und Na erklärt er das näheren. Man müsse immer den Bindungstypus unterscheiden, die homopolar gebundenen Atome sitzen näher aneinander als die heteropolar gebundenen. Redner geht dann auf die Deformation ein, die auftritt, wenn bei kleinen Entfernungen die Atome unmittelbar aneinander kommen. Die Berücksichtigung der Deformation bringt eine vollständige Klärung über normale und inverse Reihen, wie sie Prof. Biltz anführt.

Prof. Groß erklärt, daß er über Deformation sich nicht geäußert habe, daß er aber bei seinen Untersuchungen über Diamant und Graphit die starke Deformation gezeigt habe. Die Bragg'sche Beziehung stimme sehr gut in den von Bragg untersuchten Fällen, in anderen Fällen aber zeige sich ein kaum glaublicher Kontrast. Bezüglich des Einwandes von Prof. Reis möchte er sagen, daß es nicht richtig sei, die geometrischen Bedingungen zum Begriff Ion zu verdichten; das ist herbeigeführt worden durch den Mangel eines Ausdrucks für diese Art von Baugruppen, es muß aber der Ionencharakter sich erst experimentell nachweisen lassen. Er verweist auf die Gitter von Rutil und Anatase.

Geh. Rat Nernst kann nicht zugeben, daß man aus der Valenztheorie nicht für die Kristalle vorausgesagt hätte, er verweist auf Kekulé und van't Hoff und darauf, daß er die Eigenschaften von Argon vorausgesagt habe. Er möchte das Valenzschema als heuristisches Prinzip empfehlen, vielleicht werden wir in kurzer Zeit dank der Arbeiten von Bohr eine ganz richtige Valenztheorie haben.

Prof. Rinne meint, man könne sehr wohl über die Struktur Voraussagen machen, so könne man, wenn man die Struktur einer Reihe von Alkalihalogenen kennt, über die Struktur des Rubidiums prophetezen.

Prof. Roth, Braunschweig, führt als das schönste Beispiel für eine genaue Vorhersage einer Mikrostruktur von chemischer Seite vor Auffindung der Röntgenstrahlenmethode den Graphit an. Für ihn hat man aus rein chemischen Reaktionen vorhergesagt, daß die Kristalle aus unendlich viel aneinandergesetzten Benzolringen bestehen, also genau das, was erheblich später aus röntgenspektrographischen Untersuchungen gefolgt worden ist.

Prof. Biltz, Hannover, führt aus, daß sich regelmäßig Komplexität decke; was wir chemisch als komplexe Salze betrachten, erweist sich auch in den Kristallgittern als komplex, dies konnte vom Redner in dem Fall der Ammoniakate gezeigt werden.

Dirk Coster, Kopenhagen: „Qualitative und quantitative Analyse mittels Röntgenstrahlen“. Wenn man das durch einen schmalen Spalt tretende Röntgenlicht an einer Kristalloberfläche reflektiert und das reflektierte Licht photographiert, so bekommt man auf der photographischen Platte nebst einer kontinuierlichen Schwärzung einige scharfe „Spektrallinien“, welche charakteristisch sind für das Element, das sich in der Antikathodenoberfläche der benutzten Röntgenröhre befindet. Jedes Element hat sein eigenes charakteristisches Röntgenspektrum, an welchem es unzweideutig zu erkennen ist. Das charakteristische Röntgenspektrum der verschiedenen Elemente ist in ähnlicher Weise aufgebaut, die Wurzel aus der Frequenz einer bestimmten Röntgenlinie wächst proportional mit der Ordnungszahl des emittierenden Elementes. Hieraus geht hervor, daß die Röntgenspektroskopie gute Dienste leisten kann bei der Identifizierung eines chemischen Elementes. Aber auch für die quantitative Analyse ist sie zu benutzen und führt dabei viel schneller zum Ziele als die rein chemischen Methoden. Will man z. B. wissen, wieviel von einem bestimmten Element in einem bestimmten Mineral anwesend ist, so kann man das folgende Verfahren anwenden: Man mischt eine bekannte Menge eines im periodischen System benachbarten Elementes bei und bestimmt das Röntgenspektrum der Mischung. Aus einem Vergleich der Intensität der Röntgenlinien des gefragten Elementes mit der des zugesetzten Elementes, kann man auf den Gehalt des ersten Elementes schließen. Wenn der Gehalt weniger als 10% beträgt, kann man in dieser Weise leicht den Gehalt auf 20–10% genau abschätzen. Das Verfahren wurde benutzt beim Abschätzen des Hafniumgehaltes der verschiedenen Zirkonmineralien und der verschiedenen Hafniumpräparate bei der Reindarstellung des Hafniums.

Diskussion: Dr. Stintzing, Gießen, weist darauf hin, daß er die Ergebnisse von Arbeiten über die quantitative Röntgen-

analyse in einer Gießener Habilitationsschrift niedergelegt habe. Die Methode ist der Coster'schen analog, geht jedoch weiter, indem der Probestoff grundsätzlich mit einem Vergleichsstoff bekannter Menge in einem Einbettungsstoff den Kathodenstrahlen ausgesetzt wird. Man kann auf diese Weise die absoluten Mengen so variieren, wie es die Intensitätsverhältnisse erwünscht erscheinen lassen. Der Gehalt an Probestoff wird aus dem Verhältnis der Intensitäten der Linien von Probe- und Vergleichsstoff gefunden. Durch Anwendung eines Bindemittels, wie Wasserglas, das ein Verdampfen ausschließt, werden die drei Stoffe zu einer festen Pastille verbunden. Vorteilhaft ist die Anwendung einer größeren Anzahl von Filmen hintereinander zur Intensitätsmessung. Auf die Frage Custers, ob verschiedene Aufnahmen verglichen wurden, erwidert Dr. Stintzing, daß der Intensitätsvergleich auf ein und derselben Platte und durch ein und dieselbe Aufnahme erfolgt, so daß man unabhängig ist von Unregelmäßigkeiten der Röntgenapparatur.

Die Frage von Prof. Swinnea, ob von Coster Versuche mit der Absorptionsmethode angestellt wurden, wird von Coster verneint.

H. Braune, Hannover: „Diffusion in Kristallen“. Die Atome, die das Raumgitter eines Kristalls bilden, sind an ihre Gleichgewichtslagen nicht vollständig fest gebunden, sondern können unter dem Einfluß der thermischen Bewegung gelegentlich ihren Platz mit Nachbaratomen vertauschen, so daß im Laufe freilich im allgemeinen sehr langer Zeiträume jedes Atom schließlich an alle Gitterpunkte eines Kristalls gelangen kann. Dieser Platzwechsel tritt, wenn es sich um Mischkristalle mit örtlich variabler Konzentration des einen Bestandteils handelt, als Diffusion in Erscheinung. Der Vortr. spricht sodann eigene Versuche über die Diffusion von Gold in Gold-Silber-Mischkristallen bei verschiedenen Temperaturen, die ein Urteil ermöglichen über die Zeitspanne, während deren im Mittel ein Goldatom an den gleichen Silberpunkt gebunden bleibt.

F. Körber: „Röntgenanalyse und Festigkeitslehre (Materialkunde)“. Bei der Mehrzahl der in der technischen Materialprüfung üblichen Verfahren erleidet der Werkstoff, das Metall, eine bildsame Verformung, bei der eine tiefgreifende Änderung der mechanischen Eigenschaften eintritt. Anderseits macht die Technik von dieser Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften beim Kaltwalzen und Kaltziehen weitgehenden Gebrauch. Daher ist eine wichtige Aufgabe der Forschung, die bei der Kaltverformung auftretenden Vorgänge zu studieren.

Vortr. entwickelt zunächst kurz die Auffassung von G. Tammann über die kristallographischen Vorgänge bei der Kaltreißung; alle Erscheinungen und Änderungen des Metalls werden durch das Auftreten von Gleitungen längs Ebenen geringsten Schubwiderstandes erklärt. Sodann wird die Erweiterung dieser Translationstheorie der bildsamen Verformung gegeben, wie sie der Vortr. vor etwa einem Jahre entwickelt hat: Im Gebiete starker Formänderungen tritt eine Drehung der Kristallelemente ein, bei der die hauptsächlichen Gleitebenensysteme bestrebt sind, sich immer mehr in eine solche Lage zur Richtung der äußeren Kraft einzustellen, daß zu einer Verschiebung längs derselben ein Höchstwert der durch die äußere Kraft hervorgerufenen Spannung notwendig ist. Damit würde eine Erklärungsmöglichkeit für die Verfestigung stark kalt gereckten Metalls gegeben sein. Diese Auffassung wurde seinerzeit gestützt durch die Ergebnisse der Röntgenanalyse an stark kalt gezogenen Drähten aus Metallen mit kubischem Raumgitter, durch die festgestellt wurde, daß eine Drehung der Netzebenensysteme der verschiedenen Kristallelemente in eine solche Lage erfolgt, daß die Drahtachse Symmetrieachse wird. Diese Lage höchster Symmetrie zur äußeren Kraft bedingt einen Höchstwert der Schubfestigkeit auf den Gleitebenen, da eine Drehung aus dieser Lage auf wenigstens einer der Gleitebenen des Systems eine Abnahme des Schubwiderstandes zur Folge haben würde. Auch für kubische Raumgitter soll also derselbe Mechanismus der Formänderung und Verfestigung durch Drehung der Gleitebenen Geltung besitzen, der für nichtreguläre Kristalle inzwischen durch die Untersuchungen des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Faserstoffchemie nachgewiesen worden ist. Zur Stütze für diese Auffassung wird eine Reihe neuerer experimenteller Feststellungen angeführt.

Sodann berichtet Vortr. über die vorläufigen Ergebnisse einer neuen ausgedehnten Versuchsreihe, die im Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung in Angriff genommen worden ist. Als Endlage, der die Einzelkristallite in einer stark kaltgewalzten Folie zustreben, wird mit Hilfe von orientierten Röntgenaufnahmen mit monochromatischem Licht (Duby) und von Dreiaufnahmen (Schiebold) um ausgezeichnete Richtungen der Folie folgende Lage gefunden: In die Walzrichtung fällt eine [111]-Richtung, so daß sich eine Schar der Oktaeder-Ebenen senkrecht zur Walzrichtung einstellt, während die anderen drei Scharen um je $19,5^\circ$ gegen dieselbe geneigt sind. In der Querrichtung liegt eine [110]-Richtung (Normale der Rhombendodekaeder-Fläche) und in der Folien-Normalen demgemäß eine [112]-Richtung (Normale der Ikositetraeder-Fläche). Dabei ist eine Zwillingsbildung nach der (112)-Ebene, die mit der Walzebene übereinstimmt, zu beobachten. Auch bei einer Dickenabnahme der Folie von 99% ist diese Einstellung nicht vollständig erreicht, vielmehr zeigen die angegebenen kristallographischen Lagen noch eine recht erhebliche Streuung um die ideale Endlage, der sie mit steigender Verzerrung immer weiter zustreben. Diese ideale Einstellung des Raumgitters der einzelnen Kristallite bedeutet eine Lage höchst-

möglicher Symmetrie zu den Hauptrichtungen der Folie und gemäß dem früher entwickelten eine Lage höchsten Schubwiderstandes, also höchster Festigkeit, womit die Theorie der Drehverfestigung eine wichtige weitere Stütze erfahren hat. Einblick in den Mechanismus, nach dem der Übergang aus dem geglühten Ausgangszustande in den Endzustand nach stärkster Verzerrung übergeht, gewähren die röntgenanalytischen Untersuchungen, die mit Laue- und Debye-Aufnahmen diese Vorgänge in den einzelnen Stadien verfolgen. Bei den untersuchten Einkristallproben tritt bei schwachen Verformungen offenbar eine Unterteilung des Ausgangskristalls in viele kleine Bereiche ein, die mit sehr großer Annäherung ihre ursprüngliche Einstellung beibehalten. Im Gebiete starker Formveränderungen wird sowohl bei den Ein- wie bei den Vielkristallproben das Raumgitter allmählich in die symmetrische Lage zu Walzrichtung und -ebene hineingedrängt. Die Prüfung der mechanischen Eigenschaften gleichartig behandelter Folien bestätigt, daß mit diesen Vorgängen eine dauernde Verfestigung des Metalls verknüpft ist, ganz im Sinne der den Betrachtungen zugrunde liegenden Vorstellungen.

G. Tammann, Göttingen: „Resistenz kristallisierter Stoffe gegen flüssige Reagenzien“. Von maßgebender Bedeutung für das chemische Verhalten fester Körper ist die innere Diffusion. Bei gewöhnlicher Temperatur schwingen in den schwer schmelzbaren Stoffen um die einzelnen Atome nicht die Moleküle um gewisse Gleichgewichtslagen. Bei erhöhten Temperaturen beginnen die Moleküle als solche ihren Platz zu vertauschen. Dementsprechend treten chemische Schutzwirkungen einer inaktiven Atomart oder Gemische von Atomen auf eine aktiver nur im Gebiet des Fehlens innerer Diffusion auf. In diesem Gebiet können thermodynamische Gleichgewichte des betreffenden festen Körpers mit anderen, in denen innere Diffusion besteht, sich nicht einstellen, wohl aber werden gewisse Endzustände schnell erreicht, beispielsweise in Mischkristallreihen, bestimmte Einwirkungsgrenzen. Auf diese Endzustände dürfen die Regeln der Gleichgewichtslehre nicht angewandt werden, ihre qualitative und quantitative Deutung ist aber auf Grund der Atomistik möglich.

W. Biltz, Hannover: „Zur Stereochemie kristallisierter Stoffe“. Zur Aufgabe der Stereochemie gehört es, den Zusammenhang zwischen der Gitterstruktur reagierender Stoffe und der chemischen Affinität der Reaktion zu ermitteln. Als Beispiel solcher Reaktionen wird die Bildung kristallisierter Ammoniakate aus kristallisierten Salzen und gasförmigem Ammoniak untersucht. Vom Verfasser sind mit seinen Mitarbeitern seit 1909 etwa 170 Ammoniakate gemessen worden. Die in Verwandtschaftstafeln und Valenzisobaren dargestellten Ergebnisse lassen zwei Klassen von Ammoniakaten unterscheiden, die eine gegensätzliche Abhängigkeit der Ammoniakaffinität von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der ammoniakfreien Salze zeigen. Auf Grund von Röntgenmessungen Scherrers, der bekannten thermischen Eigenschaften der Salze, der Gitterstrukturen und Gitterenergien und eigener Messungen der Volumeneigenschaften der Salze wird die beobachtete Affinität der Ammoniakbildung als Resultante einer spezifischen Affinität des addierenden Zentralatoms bzw. des addierenden Moleküls und der räumlichen Änderung des Gitters bei der Reaktion dargestellt.

B. Einzelvorträge.

A. Stock, Berlin: „Über Tensionsthermometer“. Vorführung einer für das chemische Laboratorium besonders geeigneten Form des Tensionsthermometers. Die Tensionsthermometrie bestimmt die Temperaturen zwischen Zimmertemperaturen und -200° durch Messung des Dampfdruckes niedrig siedender Stoffe (Schwefelkohlenstoff, Schwefeldioxyd, Ammoniak, Kohlendioxyd, Chlorwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Äthylen, Methan, Sauerstoff). Das Tensionsthermometer zeichnet sich vornehmlich dadurch aus, daß es eine sehr genaue und sichere Temperaturbestimmung ermöglicht, daß es sich schnell einstellt, daß es unempfindlich gegen die Laboratoriumsluft ist und daß es im Laboratorium mit überall vorhandenen Mitteln ohne Schwierigkeit hergestellt und jederzeit auf seine Zuverlässigkeit geprüft werden kann.

Diskussion: Geh. Rat Nernst möchte zur Aufklärung eines Mißverständnisses bemerken, daß die von Stock erwähnte Arbeit von Born zu einem anderen Zweck vorgenommen wurde. Es hat sich gezeigt, daß die verwendeten Thermometer alle nach einiger Zeit unbrauchbar wurden; Prof. Stock meint, daß bei der verlangten allerhöchsten Genauigkeit die Störungen wohl dadurch auftreten, daß der Quecksilbermeniskus eine andere Form annimmt, offenbar wird die Oberflächenspannung am Glas verändert.

Prof. Roth, Braunschweig, führt aus, Stock habe mit Recht betont, daß die elektrischen Temperaturmessmethoden in chemischen Laboratorien häufig große Schwierigkeiten machen, weil die Kontakte der Meßbrücken u. dgl. leiden. Platin-Iridiumdrähte, die stets guten Kontakt geben, können wir uns nicht mehr kaufen, und alle Ersatzstoffe, wie Konstantan, Nickelin usw. versagen, sobald Schwefelwasserstoff in der Luft vorhanden ist, also in allen chemischen Laboratorien. Nun hat Redner kürzlich gefunden, daß der Kruppsche V₂A-Draht gegen Schwefelwasserstoff, sogar gegen Ammoniumsulfid gänzlich unempfindlich ist. Die Drähte aus diesem nichtrostenden hochlegierten Chrom-Nickelstahl werden in gut kalibrischem Zustande von der Westfälischen Drahtindustrie Hamm geliefert. Mit V₂A-Draht bezogene Meßbrücken gaben nach langer Behandlung mit konz. Ammoniumsulfidlösung ebenso guten Kontakt wie vorher.

K. Fajans, München: „Deformation organischer Anionen durch Schwermetallkationen nebst titrimetrischer Anwendung nach Versuchen von O. Hassel“. Es wird eine neue Methode zur Titration von Silberionen einerseits, von Halogenionen usw. anderseits beschrieben, bei der organische Farbstoffe (Fluorescein und seine Halogensubstitutionsprodukte, wie Eosin, Erythrosin usw.) als Indikatoren dienen. In einer kolloidalen Silberhalogenidlösung bedingt ein Überschuss von Silberionen über den Äquivalenzpunkt hinaus einen Farbenumschlag des in sehr großer Verdünnung zugefügten Alkalialzes des Farbstoffes. Der Umschlag wird rückgängig gemacht durch einen Überschuss von Halogenionen, und zwar beim Fluorescein durch Chlor-, Brom- und Jodionen, beim Eosin durch Brom- und Jodionen, beim Erythrosin nur durch die Jodionen. Die Farbenumschläge spielen sich in der Oberfläche der festen Silberhalogenide teilchen ab und hängen einerseits mit der Adsorption an diesen Teilchen der im Überschuss vorhandenen Ionen und der Farbstoffanionen, anderseits mit der Deformation der Elektronenhülle dieser Anionen durch die Silberionen zusammen.

E. Tiecke, Berlin: „Kristallinische Struktur und Lumineszenzfähigkeit von Calciumwolframat und von Borsticke“. Mit Hilfe der bei phosphoreszenzchemischen Problemen zuerst bei Sulfidphosphoren mit Erfolg von Herrn Dr. A. Schleede in Anwendung gebrachten röntgenographischen Untersuchungsmethode (Debye-Scherrer) konnte für das in der Röntgentechnik als Material für Verstärkungsschirme wichtige wolframsaure Calcium das Auftreten und die Steigerung der Fluoreszenzfähigkeit mit der fortschreitenden Ausbildung der Kristallstruktur festgestellt werden. Auch wurden die chemischen Bildungsbedingungen der Präparate höchster Wirksamkeit ermittelt.

Gemeinsam mit Frau Dr. H. Tomashkek konnte für den früher vom Vortr. experimentell behandelten „flammenerregbaren“ Borsticke ebenfalls durch Interferenzaufnahmen die Ausbildung der Lumineszenzfähigkeit als abhängig von dem Übergang vom amorphen in den kristallinischen Zustand erwiesen werden.

Dr. Arthur Schleede, Berlin: „Über die Schwärzung des Zinksulfids durch Licht“. Es konnte festgestellt werden, daß Zinksulfid durch Glühen mit schmelzbaren Halogeniden (besonders Chloriden und Bromiden) Schwärzungsfähigkeit unter der Einwirkung von Licht erlangt. Die Schwärzungsfähigkeit ist relativ gering, wenn das Ausgangssulfid sorgfältig rein dargestellt wird, und kann bedeutend verstärkt werden, wenn gefärbte Sulfide in phosphoreszenzchemischer Größenordnung hinzugefügt werden (1/20000 bis 1/10000). — Ein durch Glühen mit Halogenid schwärzungsfähig und phosphoreszenzfähig gemachtes Zinksulfid verliert durch Auswaschen seine Schwärzungsfähigkeit nahezu vollkommen, ohne daß die Phosphoreszenzfähigkeit beeinträchtigt wird. Damit kann als endgültig bewiesen angesehen werden, daß ein Zusammenhang zwischen Schwärzungsfähigkeit und Phosphoreszenz (Deutung der Phosphoreszenz als Chemilumineszenz nach Loebe, Schmideskamp und auch Perrin) nicht besteht. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß die schwärzungsfähige Konfiguration durch Zusammenkristallisieren von Sulfid und Halogenid entsteht. — In der Arbeit wurde die Literatur über phosphoreszenzfähiges Zinksulfid und über Lithopone berücksichtigt. (Veröffentlichung findet in der Zeitschrift für Elektrochemie statt.)

Dr. Arthur Schleede, Berlin: „Röntgenographische Beobachtungen an lumineszenzfähigem Zinksilicat“. Kristallisiertes Zinksilicat, das geringe Mengen Mangan enthält, ist stark lumineszenzfähig. Durch Schnelzen und verschiedene schnelles Abkühlen ist es nun gelungen, drei verschiedene Emissionsfarben herauszupräparieren, und zwar zeigt der am langsamsten abgekühlte Teil rote Lumineszenz. Durch längeres Erhitzen auf niedrigere Temperaturen (900°) gehen die rot und gelb lumineszierenden Teile in grün über. Die röntgenographische Untersuchung nach der Methode von Debye und Scherrer ergab für jede Emissionsfarbe ein anderes Diagramm. Es wird dadurch wahrscheinlich, daß allgemein die an ein und demselben Grundmaterial auftretenden Emissionsbanden (und auch zugehörigen Erregungsbanden) an verschiedene Kristallformen gebunden sind, doch wird eine Auswertung erst möglich sein, wenn es gelingt, dieselbe Erscheinung an einfachen zusammengesetzten lumineszenzfähigen Körpern (wie den Sulfidphosphoren) zu bestätigen. Dann würde sich vielleicht ein Ausblick eröffnen, aus der gegenseitigen Lagerung der Atome und den auftretenden optischen Erscheinungen Rückschlüsse auf den Atombau zu ziehen.

A. Starke, Danzig: „Ozonherzeugung mit Hochfrequenzwechselströmen“. Bei Verwendung von Wechselströmen bei der Erzeugung von Ozon durch stille elektrische Entladungen kann die in den einzelnen Ozonapparaten gesteckte Energie proportional der Wechselzahl verbraucht werden. Es ließ sich zeigen, daß hierbei die Energieausbeute und Konzentration des Ozons sich gegenüber den gewöhnlichen benutzten 500 Perioden nicht ändert bis zu Periodenzahlen von 10 000. Es läßt sich bei geeigneter Konstruktion des Ozonrohres hierdurch erreichen, daß man mit dem 20. Teil der Apparatur technisch auskommt.

Diskussion: Dr. Eschbach, Berlin, führt aus, daß die bekannte und ohne weiteres verständliche Tatsache, daß durch Erhöhung der Frequenz des verwendeten Wechselstromes die dadurch erzeugte Ozonmenge vermehrt wird, schon längst dazu geführt habe, bei größeren Ozonanlagen mit der Frequenz höher zu gehen, wobei man

zunächst bei 500 Perioden stehen blieb, da die Erzeugung von Wechselstrom höherer Frequenz unwirtschaftlich ist. Im Versuchslaboratorium der elektrochemischen Abteilung von Siemens & Halske sind seit längerer Zeit Versuche im Gange, die die Erzeugung von Ozon durch Hochfrequenzwechselstrom zum Ziele haben. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Ausbeuten von Ozon pro Kilowattstunde sind zwar im allgemeinen von derselben Größenordnung wie die vom Vortr. angegebenen Zahlen, lassen aber im Gegensatz zu den Befunden des Vortr. erkennen, daß mit zunehmender Frequenz die Ausbeute abnimmt, was übrigens im Gebiet niederer Frequenz schon beobachtet wird. Es sei bemerkt, daß zur Messung der Leistung rein elektrische Methoden benutzt wurden, daß sich diese im Gegensatz zu der Behauptung des Vortr. durchaus einwandfrei ausbilden lassen und weit zuverlässiger und genauere Resultate ergaben als die zum Vergleiche herangezogene kalorimetrische Methode des Vortr., die bei diesen Versuchen schwankende und viel zu hohe Zahlen lieferte. Die Methode der drei Stommesser und namentlich eine elektrometrische Methode mit Fadenelektrometer gaben durchaus übereinstimmende Werte, und namentlich letztere Methode ist bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln sehr zweckmäßig und einfach in der Handhabung.

Die Frage von Dr. Schiawab, Berlin, ob gelegentlich der Untersuchungen Erfahrungen gemacht wurden über die Abhängigkeit der Ozonausbeute von anderen Faktoren, z. B. der Spannung, beantwortet Dr. Starke dahin, daß er mit der Spannung nicht sehr hoch gegangen sei. Dr. Schiawab hat bemerkt, daß die Ozonkonzentration bis zu einer bestimmten Spannung konstant bleibt und dann schnell abfällt. Bezuglich des Verhaltens in Anwesenheit von Wasser, nach dem Dr. Schiawab weiter fragt, ist, wie Dr. Starke bemerkt, schon oft beobachtet worden, daß durch Feuchtigkeit die Ozonkonzentration herabgeht.

Geh.-Rat Bernthsen erkundigt sich nach dem Einfluß der Luftgeschwindigkeit auf die Ausbeute und nach der Wirtschaftlichkeit. Dr. Esmaar erklärt, daß bei der Berechnung der wirtschaftlichen Verhältnisse der Ozonerzeugung zu beachten ist, daß die Hochfrequenzmaschinen einen viel geringeren Wirkungsgrad besitzen als die Niedrfrequenzmaschinen, wodurch die Herstellungskosten des Ozons bei Verwendung von Hochfrequenz sich wesentlich höher gestalten dürften.

Prof. E. Cohen, Utrecht: „Die experimentelle Bestimmung der fiktiven Volumänderung im Lösungsgleichgewicht“.

A. Günther-Schulze: „Der normale Kathodenfall an Graphit in Gasgemischen“. In reinen Gasen wurden an Graphit folgende Werte des normalen Kathodenfalls (in Volt) gefunden: Hg 452, O 371, CO 394, Ar 158, H 223. Der Kathodenfall in Mischungen von Hg-Ar folgt genau der einfachen arithmetischen Mischungsregel; in den Mischungen H-Ar und O-CO liegt er niedriger, in den Mischungen Hg-O, Hg-H, Hg-N, O-Ar, O-H und O-N dagegen höher als der Mischungsregel entspricht.

F. A. Henglein, Danzig-Langfuhr: „Über gesetzmäßige Raumfüllung in Kristallen“. Bei anorganischen kristallisierten Verbindungen war bis vor kurzer Zeit über Gesetzmäßigkeiten ihrer Molekularvolumina nichts bekannt. Die Entdeckung von Laues über den Aufbau der Kristalle hat für diese Frage besondere Beachtung geweckt. Die jetzt bekannten Gesetzmäßigkeiten lassen sich in folgenden Satz zusammenfassen: Die Molekularvolumina bestimmter Gruppen anorganischer Verbindungen von gleicher Kristallstruktur stehen in bezug auf ihre Ionen zu konstanten Größen derselben und infolgedessen auch untereinander in linearer Beziehung; die konstanten Größen sind nicht durch ihren absoluten Wert, sondern durch ihre Reihenfolge festgelegt. An einer großen Zahl von Verbindungen läßt sich dieses Gesetz zeigen. Eine unmittelbar praktische Anwendung des Gesetzes bildet die Bestimmung der Kristallstruktur auf dem Molekularvolumen. Mathematisch ergeben sich verhältnismäßig einfache Ausdrücke für die Gesetzmäßigkeiten. Aus den empirischen Gesetzmäßigkeiten folgt, daß die Raumerfüllung in Kristallen offenbar relativ einfachen Gesetzen unterliegt und da die Molekularvolumina eine Folge der Wirkungen der Atomkräfte im Kristall darstellen, dürften vielleicht auch deren Wirkungsgesetze verhältnismäßig einfach sein; über diese ist aber heute so gut wie nichts bekannt.

Diskussion: Prof. Biltz macht einige historische Bemerkungen zu der von ihm aufgestellten Linearbeziehung, er möchte aber davor warnen, die Linearbeziehung zu überspannen. Durch Ausnahmen werden wir aufmerksam gemacht auf besondere konstitutive Eigenschaften, ein solcher Fall liegt z. B. vor bei den Halogenverbindungen des Al, wo ganz bestimmte Abweichungen bestehen. Prof. Gerlach, Frankfurt, weist darauf hin, daß beim Berylliumoxyd bezüglich der Kristallform noch Zweifel bestehen; Dr. Henglein erklärt, daß er mit einer Untersuchung von Beryllium-Oxyd, Sulfid und Selenid beschäftigt ist und vielleicht dabei zu neuen Tatsachen kommen wird. Gerlach vermutet, daß beim Beryllium zwei verschiedene Modifikationen bestehen. Prof. Cohen, Utrecht, hält es für fraglich, ob man im Volumeter die wirkliche Dichte des Körpers erhält, Henglein erklärt, er mußte die Dichtebestimmung in der von ihm angegebenen Weise durchführen wegen der leichten Verfärbbarkeit der Körper, er hält aber die Methode für genügend zuverlässig. Reg.-Rat Dr. Auerbach, Berlin, möchte wissen, wie sich der Vortr. eine theoretische Vorstellung über die Zusammensetzung der Molekularvolumina aus den beiden Faktoren, Kationen und

Anionen machen kann. Vielleicht wird hier die Quantentheorie befreien sein, den Schleier zu lüften. Dr. Schiawab, Berlin, führt bezüglich der Ansicht des Vortr. daß die Kopp'sche Regel nur für organische Substanzen gelte, aus, daß die Kopp'sche Regel nicht für den kristallinen Zustand gelte, aber für anorganische Flüssigkeit ebensogut Gültigkeit besitzt wie für organische, wenn man sie quantentheoretisch diskutiert, sogar herab bis zum tiefsiedenden Wasserstoff. Es ist sogar möglich, auf diese Weise in der anorganischen Chemie Strukturbestimmungen vorzunehmen, z. B. konnte Redner so für Ozon eine Struktur berechnen, die mit den chemischen Vermutungen übereinstimmt, nämlich eine offene Kette $O=O=O$. Geh.-Rat Nernst meint, wenn man bei Flüssigkeiten das Molekularvolumen beim absoluten Nullpunkt bestimmen könnte, würde man eine konstante Größe erhalten. Er bittet den Vortr. zu motivieren, weshalb der feste Aggregatzustand einfacher sein soll. Henglein vertritt die Auffassung, daß ein Kristall eher Gesetzmäßigkeiten aufweist, als eine Flüssigkeit. Hierzu bemerkt Prof. Rinne, daß man im Kristall die Verhältnisse durch röntgenographische Untersuchungen kontrollieren kann, der Kristall ist der Untersuchung besser zugänglich als der amorphe Körper, sonst aber ist der eine so gut wie der andere. Es ist also nur ein praktischer Weg, wenn wir den Kristall untersuchen.

Prof. Dr. A. Cohen, Göttingen: „Eine Wirkung der elektrostatischen Ladung elektrolytisch entwickelter Gasblasen“. Aus der Elektrophorese und aus dem Sprudel-Effekt läßt sich der Sinn und die Größe der Ladung, welche Gasblasen in Flüssigkeiten tragen, entnehmen. Diese Ladung wurde als die Ursache erkannt, weshalb in gewissen Flüssigkeiten elektrolytisch entwickelte Blasen an der Elektrode haften und zu beträchtlicher Größe anwachsen, aus anderen Lösungen dagegen ohne zu haften schon als kleine Bläschen aufsteigen. Es ließ sich nun vermuten, daß die elektrostatische Ladung der Gasblasen sich auch geltend machen würde bei der Absorption der Gase durch Metalle, wie Palladium. Man kann so auf eine bisher nicht bemerkte Abhängigkeit der Wasserstoffabsorption an Palladiumkathoden von der Natur und der Konzentration der Lösung, aus der der Wasserstoff wird, schließen, was qualitative und quantitative Bestätigung findet. Es wird demonstriert, daß aus zehnmal normaler Schwefelsäure, in der die Wasserstoffblasen positiv geladen sind und daher elektrostatisch an die Kathode gepreßt werden, nahezu aller Wasserstoff absorbiert wird, während aus tausendsteln normaler Schwefelsäure, in der der Wasserstoff in gleichem Sinne wie die Elektrode geladen ist, eine kräftige Gasentwicklung stattfindet.

E. Weitz, Halle a. S.: „Elektroaffinität ringförmiger Ammoniumradikale“. Die Zersetzungsspannung der quatern. $\gamma\gamma$ -Dipyridiniumsalze nimmt beim Übergang von wässrigen über alkoholische zu acetonischen Lösungen bedeutend ab, parallel damit wird die Oxydierbarkeit der in dem betreffenden Medium gelösten freien Dipyridiniumradikale geringer. Diese Abstufung der Elektroaffinität wird im Sinne der Werner'schen Auffassung der Ammonsalze folgendermaßen erklärt: In den (freien oder gebundenen) Pyridiniumradikalen nehmen die drei am Stickstoff sitzenden C-haltigen Reste, obwohl der eine „doppelt gebunden“ ist, nur drei Koordinationsstellen ein, erst wenn durch Aufnahme eines leicht addierbaren „Neutralteils“ (H_2O oder Alkohol) auch die vierte Koordinationsstelle besetzt ist, entstehen Giebilde, die den echten, metallisch-unedlen Ammonradikalen ($R_1 R_2 R_3 R_4$) vergleichbar sind. Je größer die Additionsfähigkeit des Pyridinstickstoffs, desto „stärker“ die Pyridiniumbase und desto unedler das Pyridiniumradikal.

F. Rinne, Leipzig: „Kristallstereochemische Konstruktionen unter Verwendung der Atombereiche“. Es handelt sich bei letzteren nicht um die Körperlichkeit der Atome, wie sie durch deren äußere Elektronenbahnen markiert würde, sondern gewissermaßen um den Bezirk um ein Atom herum, den es sich kinetisch erkämpft und nach Möglichkeit von Eindringlingen frei hält. Als Kompensationsbereiche sind diese Atomhöfe hinsichtlich Form und Größe außer vom physikalischen vom chemischen Felde, also von der Atomumgebung, abhängig. Dennoch kann man sich ihrer, insbesondere bei Gliedern einer Reihe analoger Bauart, zu feinbaulichen Kristallkonstruktionen im Vertrauen auf Annäherung an den wirklichen Bestand sehr wohl bedienen. Der Vortr. führte das des näheren an Beispielen komplexer Alkalihalogenide aus, bei denen röntgenographische Untersuchungen die theoretisch entwickelten Bauweisen bestätigten und somit den Wert des Grundgedankens bekräftigten.

Diskussion: Prof. Fajans, München, bemerkt hinsichtlich der absoluten Größe der Ionen, daß nach den gezeigten Bildern das Natrium groß, das Chlor klein sei. Aber nach den Überlegungen von Bragg ist das Chlor sogar größer als das Kalium, sicher also größer als das Natrium. Prof. Rinne betont, daß nicht Atome, sondern nur die Atombereiche gezeigt wurden, also der Bezirk, den die Atome sich kinetisch erkämpfen und frei von Eindringlingen halten. Im übrigen sind hier dem Chemiker Anregungen gegeben, darüber nachzudenken, wie die Tatsachen zu erklären sind. Prof. Biltz weist auf die gelegentlich der Besprechung dieses Themas auf einer früheren Hauptversammlung der D. B. G. gewählten Kennworte Raumbeanspruchung und Raumfüllung hin. Im Vortrag war von Raumbeanspruchung die Rede, Fajans spreche von der Raumfüllung. Die gezeigten Bilder legen dar, warum beim Caesium Polyhaloidverbindungen vorhanden sind, nicht aber beim Natrium. Mit der Zunahme des Gewichtes der

Alkalimetalle wächst die Beständigkeit der Polyhalogenverbindungen. Prof. Reis, Karlsruhe fragt, ob die Stellung des Wasserstoffatoms durch röntgenographische Befunde sichergestellt ist. Prof. Rinne erklärt, es sei klar, daß dem II die einzähnige Lage, dem F die zweizähnige Lage zuzuordnen ist. Die symmetrische Stellung der beiden F-Atome im Gitter ist nachgewiesen, so gut als es ging. Dr. Hütting, Jena, macht auf einen Mischkristalltypus aufmerksam, der recht häufig zu sein scheint, und bei dem für die eine Komponente eine ruhende Gleichgewichtslage überhaupt nicht augebbar ist. Es handelt sich um Kristallgitter, die zumindest aus zwei Arten von Atomen oder Atomgruppen bestehen, von denen die eine bestimmte Gitterpunkte besetzt hält, während die andere innerhalb des Kristallgitters nach Art einer Flüssigkeit oder eines Gases frei beweglich ist und sich immer über das ganze Gitter ausbreitet, so daß man es gewissermaßen mit Aggregaten zu tun hat, die eine Mittelstellung zwischen dem festen kristallinischen Zustand einerseits und dem gasförmigen Zustand andererseits einnehmen. Es sei betont, daß die maximale Menge der freibeweglichen Komponente, die in dieser freibeweglichen Art in dem Gitter aufgenommen werden kann, durch Koordinationszahlen bzw. Valenzzahlen gegeben ist, wir also mit Recht die sozusagen gesättigten Verbindungen als echte chemische Verbindungen ansprechen. Als Beispiel sei das U_3O_8 genannt. Wenn man diesem im Vakuum bei höherer Temperatur allmählich den Sauerstoff entzieht und sich der Formel UO_2 nähert, so erhält man kontinuierliche homogene Produkte mit einem zwischen den Formeln U_3O_8 und UO_2 liegenden Sauerstoffgehalt. Die von anderer Seite aufgestellten Röntgenuntersuchungen des U_3O_8 bestätigen diese Anschauung oder widersprechen ihr zumindest nicht, insofern als sie genau für diesen in dieser Art abbaubaren Sauerstoff keine bestimmte Stellung im Kristallgitter angeben können. Dieser Typus von Gittern scheint dort häufig vorzukommen, wo eine unter gewöhnlichen Umständen gasförmige oder doch zumindest leicht flüchtige Komponente an dem Aufbau des Gitters teilnimmt.

Bennewitz, Berlin: „Nullpunktsenergie und Schmelzpunkt“ (gemeinsam mit F. Simon). An Hand der üblichen Vorstellung vom Schmelzvorgang läßt sich durch eine eingehendere Betrachtungsweise am Beispiel des festen Wasserstoffs die Existenz einer Nullpunktsenergie wahrscheinlich machen.

Diskussion: Dr. Herzfeld, München, meint, man müsse sehr vorsichtig sein, wenn man Daten, die aus der kinetischen Gastheorie abgeleitet sind, vergleicht mit Daten, die sich auf die Kristallgitter beziehen. An einem Beispiel erörtert er dies näher. Dr. Bennewitz erklärt, die Lindemannsche Regel sei eine Bestätigung dafür, daß man mit ziemlicher Sicherheit so rechnen könne, wie er es getan hat. Bei Stoffen, die bei höherer Temperatur sieden, ist die Abweichung von anderer Größenordnung. Natürlich muß man mit Molekulargrößen vorsichtig sein. Wasserstoff unterscheidet sich durch die Quantentheorie von den anderen, bei höherer Temperatur siedenden Elementen.

Franz Simon, Berlin: „Thermische Daten des festen Wasserstoffs und seine chemische Konstante“ (gemeinsam mit F. Langen). Es wird eine Apparatur beschrieben, die es mit einfachen Mitteln erlaubt, Temperaturen bis zu 9° abs. erreichen. Es werden die spezifische Wärme und Schmelzwärme des festen Wasserstoffs, die spezifische Wärme und Verdampfungswärme des flüssigen und der Trippelpunktsdruck gemessen und daraus die Dampfdruckkurve des festen Wasserstoffs und die chemische Konstante berechnet.

C. Drucker, Leipzig: „Über die Ermittlung von Leitfähigkeitsgrenzwerten und Ionenbeweglichkeiten, Angriff des Zinks durch Chlorammoniumlösung“. Die „Lagerfestigkeit“ der Leclanché-Elemente, welche in großen Mengen für Telephonie und Telegraphie wie auch als „Taschenbatterien“ zur Kleinbeleuchtung verwendet werden, wird durch die Selbstentladung der Elemente im Ruhezustand infolge einer spontanen Auflösung des Zinks in der verwendeten Salmiaklösung geschädigt. Es wurde darum die Abhängigkeit dieses Effektes von der Beschaffenheit der benutzten Materialien untersucht und gezeigt, unter welchen Bedingungen die beste Haltbarkeit zu erwarten ist.

Diskussion: Dr. Spittalski, Moskau, bedauert, daß die umfangreiche Arbeit nicht in Zusammenhang gebracht wurde mit den Arbeiten über die Auflösbarkeit des Zinks, es sei besonders hervorgehoben die Arbeit von Zentnerschwer, der zeigte, wie die Auflösbarkeit des Zinks von sehr vielen Faktoren abhängig ist. Prof. Drucker erklärt, daß ihm diese Arbeiten sehr wohl bekannt seien, die Ergebnisse stimmen, wo eine Analogie vorhanden ist, mit den von ihm erhaltenen Resultaten überein. Die Frage, ob Versuche über den Einfluß von Amalgamation gemacht wurden, beantwortet der Vortr. dahin, daß die Amalgamation eine Schutzwirkung für das Zink darstelle. Zum Hinweis von Dr. Albrecht, Nürnberg, der Elemente mit einer größeren Lagerfestigkeit hergestellt hat unter Verwendung von Magnesium, mit dem die Zink-Braunstein-Elemente haltbarer seien als mit Salmiaklösung, bemerkt Prof. Drucker, daß die Elemente mit Salmiaklösungen deshalb oft unwirksam werden, obwohl das Zink äußerlich nicht durchgefressen ist, weil die sich bildenden Zink-Salmiak-Oxychloride eine Verstopfung bewirken.

Hans Kautsky, Berlin: „Über das Wesen der Chemiluminescenz“ (gemeinsam mit Zocher). Chemiluminescenz kann hervorgerufen sein durch ein Reaktionsprodukt, welches unmittelbar nach

seiner Entstehung emittiert oder dadurch, daß Reaktionsenergie vom Reaktionsort auf andere in der Nähe befindliche emissionsfähige Teilchen übertragen wird, die dadurch zum Leuchten gebracht werden. Von dieser Auffassung ausgehend, ließ sich eine Chemiluminescenz synthetisieren durch Oxydation von ungesättigten Siliciumverbindungen in Gegenwart von adsorbierten fluoreszierenden Farbstoffen, wobei Chemiluminescenz in der Farbe der charakteristischen Fluorescenz der Farbstoffe beobachtet wurde.

Diskussion: Die Frage von Geh.-Rat Nernst, warum das Leuchten nach den Zusätzen aufhört, beantwortet der Vortr. damit, daß der Farbstoff zerstört wird. Prof. Rinne erinnert an ähnliche Erscheinungen in der Natur, z. B. das Meeresleuchten. Ist vielleicht versucht worden, ob man die kleinen Lebewesen durch Permanganat oxydieren kann? Es ist das ein biologisches Problem von großem Interesse. Dr. Kautsky verweist auf in Amerika vorgenommene Untersuchungen über die Biolumineszenz von Kleinklebewesen, wie kleinen Krebsen usw.

K. Herzfeld, München: „Thermodynamik der Mischkristallbildung“ (gemeinsam mit H. G. Grimm). Wenn man zwei Salze zusammenschmilzt oder gemeinsam aus Lösungen auskristallisiert läßt, so bilden sich häufig „Mischkristalle“. Doch ist die Mischbarkeit nicht unbeschränkt, steigt aber mit steigender Temperatur und abnehmenden Differenzen der Gitterabstände der zu mischenden Salze. Die Bornsche Gittertheorie gestattet in einfachen Fällen, die Bildungswärme der Mischkristalle zu berechnen. Aus dieser lassen dann thermodynamische Formeln die Mischbarkeit vorhersagen, ebenso die Abscheidung aus gemischten Lösungen.

Diskussion: Prof. Tammann verweist auf eine von dem Amerikaner Eustace Cuy gefundene empirische Beziehung zwischen den Schmelzkurven und den Kristallgittern. Was nun das von dem Vortr. verwendete Wort „Verteilungskoeffizient“ betrifft, so stamme dieses aus der Gleichgewichtslehre, die gezeigten Kurven haben aber nicht die Bedeutung von Gleichgewichtskurven. Von Interesse ist die Frage, ob die aus wässrigen Lösungen erhaltenen Mischkristalle identisch sind mit den aus Schmelzen erhaltenen. Viele Mischkristalle aus wässrigen Lösungen sind wahrscheinlich gar keine wirklichen Mischkristalle, sondern grobe Konglomerate. Der Umstand, daß das mechanische Gemenge der Salze dieselbe Lösungswärme hat wie die Mischkristalle aus der Lösung, spricht dafür, daß es keine wahren Mischkristalle sind. Dr. Herzfeld erwähnt, daß die von ihm angegebenen Zahlen einer im Institut von Prof. Rinne ausgeführten Arbeit entnommen wurden und daß es sich um homogene Ausscheidungen aus der Lösung handelte. Prof. Rinne betont, daß man bei diesem Zusammensetzen sehr vorsichtig sein müsse, weil sich häufig mechanische Gemenge bilden. Man wird oft in die Lage kommen, etwas als isomorphe Mischung anzusehen, was es in Wirklichkeit nicht ist.

H. Remy, Hamburg: „Elektroendosmose und elektrolytische Wasserüberführung“. Die Elektroendosmose von Elektrolytlösungen durch verschiedene Diaphragmen wurde in ihrer Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration untersucht zu dem Zwecke, ein Urteil über den Einfluß der durch diese bedingten Flüssigkeitsverschiebung auf die Werte zu gewinnen, die man bei Bestimmung der elektrolytischen Wasserüberführung durch die Ionen unter Verwendung von Diaphragmen erhält. Gleichzeitig wurde nach einem für die Ermittlung der rein elektrolytischen Wasserüberführung möglichst geeigneten Diaphragmenmaterial gesucht. Ein solches darf weder nennenswerte Elektroendosmose, noch Wasserdurchlässigkeit, noch Neigung zur Adsorption von Ionen besitzen. Als geeignetes Diaphragmenmaterial erwies sich Pergamentpapier, dessen Elektroendosmose in 1-normalen Lösungen ganz vernachlässigt werden kann. Gelatine ist weit weniger geeignet. Ton, Zsigmondymembran, Schwefel und Tierkohle sind wegen ihrer hohen Elektroendosmose völlig unbrauchbar. Unter Verwendung von Pergamentdiaphragmen wurde die elektrolytische Wasserüberführung für eine größere Zahl von Elektrolyten bestimmt. Die erhaltenen Werte gestatten ein Urteil über die relative Wasserumhüllung der verschiedenen Ionen. Aus den Versuchen folgt unter andern, daß die Wasserstoffionen, wenn auch schwach, hydratisiert sind und daß die Größe der Wasserhüllen der Ionen in wässriger Lösung nicht durchweg mit deren Vermögen, in festen Salzen Kristallwasser zu binden, parallel läuft.

Kurt Peters, Berlin: „Über eine Bestätigung des Faraday'schen Gesetzes am Lithiumhydrid“. Reinstes kristallisiertes Lithiumhydrid wurde bei Temperaturen von etwa 600° elektrolysiert, wobei das Lithium an der Kathode, der Wasserstoff aber wie ein Halogen am positiven Pol zur Abscheidung kommt. Durch verschiedene Kunstgriffe gelang es, die großen experimentellen Schwierigkeiten, die der exakten Prüfung dieser wichtigen Frage entgegenstanden, zu überbrücken. Es wurden Stromausbeuten erzielt, die eine vorzügliche Übereinstimmung mit Faraday's Gesetz ergaben.

Diskussion: Es wird von einer Seite darauf hingewiesen, daß nach vorgenommenen Untersuchungen im Lithiumhydrid der Wasserstoff vagabundierend vorhanden ist, während die anderen Alkalihydride zwei Arten von Verbindungen bilden. Dem wird aber vom Vortr. widersprochen. Peters bemerkt weiter, daß die Verbindung, die röntgenographisch noch näher untersucht werden soll, deshalb noch von Interesse ist, weil beim Lithiumhydrid die Kossel'sche Überlegung stimmt und deshalb Li wie H durch Aufnahme von Elektronen in die Heliumkonfiguration übergehen. Prof. Schall

stellt die Frage nach der Löslichkeit des Lithiums in LiH und ob die Menge des abgeschiedenen Li genau dem Faraday'schen Gesetz entspricht. Peters erklärt, daß eine genaue Untersuchung wegen der Kostspieligkeit des Materials nicht möglich war. Die Abscheidung ist exakt, es ist aber bisher nicht gelungen, ganz reines Li abzulösen. Zum Hinweis von Prof. Hein, Leipzig, auf eine amerikanische analoge Arbeit über Calciumhydrid bemerkt Peters, daß da die Stromausbeuten nicht besser waren als die Ergebnisse von Moers, zu deren Ergänzung die Arbeit unternommen wurde.

Neue Bücher.

Handbuch der Reichs-, Privat- u. Kleinbahnen, verbunden mit einem Verzeichnis der Eisenbahnen-Neu-, Um- und Ergänzungsbauten zum Gebrauch der Eisenbahnbüroden und -Dienstes stellen unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Bedürfnisse der Eisenbahn-Lieferanten-Firmen, 490 S. Verlag techn. Zeitschriften H. Apitz, Berlin.

Grundpreis M 4

Die vorliegende Übersicht der Verwaltungsbehörden der Deutschen Reichsbahn und ihrer Geschäftsbeziehungen der deutschen Privateisenbahnen wird allen, die am Absatz ihrer Erzeugnisse bei der Eisenbahn beteiligt sind, die Anknüpfung ihres Geschäftsverkehrs wesentlich erleichtern. Diesem Zwecke dienen namentlich auch die in dem Handbuch mit aufgeführten Namen der Dienststellenvorstände unter Angabe ihres Amtcharakters sowie das schon im Titel erwähnte Verzeichnis der Neubauten. Das Buch kann deshalb allen Interessenten empfohlen werden.

Scharf. [BB. 59.]

Wärmestrombilder (Sankey-Diagramme) aus dem Eisenhüttenwesen. Nach eigenen Versuchen oder Versuchen der angeschlossenen Werke gesammelt und herausgegeben von der Wärmestelle Düsseldorf des Vereins deutscher Eisenhüttenleute. 28 Seiten und 2 Tafeln mit 14 Abbildungen. Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf 1922.

Die Wärmestelle Düsseldorf wurde vom Verein deutscher Eisenhüttenleute als Überwachungsstelle für Brennstoff- und Energiewirtschaft auf Eisenwerken gegründet und hat sich als solche außerordentlich gut gehwährt. Unter den zahlreichen in den letzten Jahren ins Leben gerufenen Wärmelüberwachungsstellen nimmt sie eine führende Stellung ein. Durch Sammlung und Herausgabe der Wärmestrombilder aus dem Eisenhüttenwesen hat sie der Allgemeinheit ein wertvolles Material zugänglich gemacht, das die oft recht verwickelten Vorgänge in klare, übersichtliche Form gießt. Das Wärmestrombild, eines der lebendigsten Ausdrucks- und Lehrmittel der neuzeitlichen Wärmewirtschaft, ist bei allen, in allen Betrieben, in denen Wärme erzeugt und verbraucht, Kohle verstoht, Gas verbrannt und Dampf verwertet wird, ebenso dem Fachmann wie dem Laien die Augen zu öffnen über die Zusammenhänge zwischen Erzeugung, Verbrauch und Verlust der heute so kostbaren Energie.

C. Engelhard. [BB. 230.]

Anleitung zur mikroskopischen Bestimmung und Untersuchung von Erzen und Aufbereitungsprodukten besonders im auffallenden Licht. Von Dr. Hans Schneiderhöhn, Prof. der Mineralogie und Petrographie an der Universität Gießen. Herausgegeben im Auftrag des Fachausschusses für Erzaufbereitung der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V. Mit 154 Abbildungen und einem Anhang „Bestimmungstabellen“. Selbstverlag der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V. Berlin 1922. 278 Seiten.

Bücher von einer solchen Vollkommenheit der Ausstattung sind leider eine große Seltenheit geworden. Es ist eine Lust, sich in das Buch zu vertiefen, zumal auch der Inhalt der Ausstattung vollkommen entspricht. Die genaue Charakterisierung der mikroskopischen Kennzeichen der verschiedenen Erze erachtet eine vollkommen neue und ganz gewiß höchst erfolgreiche Methode der Erzuntersuchung. Darüber hinaus kann aber auch jeder, welcher aus dem Gefügeaussehen von Kristallgemengen auf die physikalisch-chemische Vorgeschichte derselben zu schließen versteht, eine ungeahnte Fülle von Aufklärung über die Entstehungsgeschichte unserer wichtigsten Erze und über die zwischen ihnen bestehenden Phasengleichgewichte herauslesen.

Guertler. [BB. 271.]

Die Untersuchung der Fette und Öle. Zweite Auflage des Laboratoriumsbuches für die Industrie der Fette und Öle. Von Prof. Dr. J. Marcusson, Mitglied des Staatlichen Materialprüfungsamtes Berlin-Dahlem. Mit 20 Abbildungen und 22 Tabellen. Halle a. S. 1921. Wilh. Knapp.

Wie in den „Laboratoriumsbüchern“ im allgemeinen, so sind auch in dem vorliegenden in erster Linie die Konventionalmethoden der Untersuchung, in zweiter Linie solche Analysenverfahren beschrieben, die allgemein im Gebrauche sind und bei einiger Übung zuverlässige Werte ergeben. Der Verfasser hat die 2. Auflage benutzt, um einige von den in der 1. Auflage angeführten Methoden durch moderne zu ersetzen. Ein besonderer Abschnitt ist in der neuen Auflage der Fetthärtung gewidmet. Die Angaben über das Härtungsverfahren selbst (Temperatur und Druck) haben wohl keine allgemeine Gültigkeit. Die angeführten Untersuchungsverfahren werden viel Interesse finden.

Fürth. [BB. 190.]

Handelsdüngerrecht. Von Ottmar Kollmann, Oberamtmann im Bayrischen Ministerium für Landwirtschaft. Vorschriften über den Verkehr mit Handelsdünger, die Kaliwirtschaft und die Schwefelsäurewirtschaft mit Erläuterungen nebst einer Übersicht über die Handelsdüngerwirtschaft. Verlag Paul Parey, Berlin SW 11.

Grundzahl, geb. 6,5

Das vorliegende Buch, das etwas weitgreifend für Gerichte, Rechtsanwälte, landwirtschaftliche und Bergbehörden, Landwirte, landwirtschaftliche Versuchsstationen, Schulen, Berufsvertretungen und Genossenschaften, Dünger-, Kali- und Schwefelsäureindustrie, Düngerhandlungen, Handelschemiker und Handelskammern, Statistiker und Volkswirte bestimmt ist, gliedert sich in zwei Hauptteile: die Handelsdüngerwirtschaft und das Handelsdüngerrecht. Der Abschnitt über Handelsdüngerwirtschaft, der 34 Seiten umfaßt, behandelt das Wesen der Düngung, die wichtigsten Arten der Handelsdünger, die Verfassung d. Handelsdüngerwirtschaft, die Handelsdüngerpreise, die Statistik der Handelsdüngererzeugung, den Verbrauch und Bedarf an Handelsdüngern und die volkswirtschaftliche Bedeutung der Handelsdüngerwirtschaft. Der Abschnitt über das Handelsdüngerrecht, der dem Buche den Namen gegeben hat, enthält als Unterabschnitt: allgemeines Handelsdüngerrecht, die Kaliwirtschaft, die Schwefelsäurewirtschaft und umfaßt 95 Seiten. Nach einer Übersicht über die Entwicklung des Handelsdüngerrechts und kurzer Darstellung des geltenden Handelsdüngerrechts folgen die Vorschriften über den Handel mit Düngemitteln und ihre Herstellung, denen einige allgemeine Vorschriften, wie Höchstpreisgesetz, Verordnung gegen Preistreiberei usw. angefügt sind. Weiter werden die Bestimmungen über Einfuhr und Ausfuhr von Handelsdüngern, sowie die Vorschriften für das Entnehmen und Einsenden von Untersuchungsproben der Düngemittel mitgeteilt. In dem zweiten Unterabschnitt des Kapitels Handelsdüngerrecht wird in sehr ausführlicher Weise, auf 171 Seiten, die Kaliwirtschaft dargelegt, in dem dritten Unterabschnitt auf 12 Seiten die Schwefelsäurewirtschaft. Ein Anhang enthält die Ausabmetarife der Eisenbahnfrachten für Handelsdünger.

Es ist zu begrüßen, daß ein derartiges Buch geschrieben worden ist, das vielen Interessenten von Nutzen sein wird.

Das Kapitel „Wesen der Düngung, Begriff der Handelsdünger“ gibt zu einigen Bemerkungen Veranlassung. Die Tätigkeit, die der Pflanze die Nährstoffe zuführt, heißt nicht „Düngung“, sondern düngen. Die Tabelle über die Bedeutung der einzelnen Nährstoffe für die Pflanzen (die übrigens von Heinrich stammt und an dieser Stelle ziemlich überflüssig ist) bezieht sich nicht auf das Nährstoffbedürfnis der Pflanzen, sondern auf ihr Dünghedürfnis. Nährstoffbedürfnis und Dünghedürfnis sind ganz verschiedene Begriffe. Auch wäre es angezeigt gewesen, den Begriff des Handelsdüngers schon an dieser Stelle schärfer zu präzisieren. Dünger oder Düngemittel ist jeder Stoff, der durch Ernährung der Nutzpflanzen oder durch Einwirkung auf den Boden zur Erhöhung der Erträge der Kulturböden geeignet ist. Künstliche Düngemittel sind, mit Ausnahme der Wirtschaftsdünger, alle Stoffe, die zum Zweck der Pflanzenernährung oder einer auf die Nährstoffaufnahme hinzielenden Bodenverbesserung in Erwerbsicht hergestellt oder in Verkehr gebracht werden. Manche Angaben über Preise, Statistik (die statistischen Angaben gehen meist nur bis zum Jahre 1920) sind naturgemäß inzwischen überholt. Es wäre zu empfehlen, wenn in der künftigen Auflage das Wesentliche der heute gültigen Bestimmungen mehr herausgearbeitet würde. Meines Erachtens könnten auch manche Angaben, die wenig oder gar nichts mit dem Handelsdüngerrecht zu tun haben, in Fortfall kommen. Auch sei für die künftige Auflage darauf hingewiesen, daß einige grammatischen Fehler stehen geblieben sind, wie z. B. auf S. 40 in den beiden letzten Zeilen.

Für die Schulen dürfte das Buch weniger geeignet sein, Statistiker und Volkswirte werden nicht auf ihre Kosten kommen. Für die übigen Interessenkreise kann es empfohlen werden.

Prof. Dr. O. Lemmermann. [BB. 210]

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Von E. Abderhalden. Urb. u. Schwarzenberg, Lieferung 74.

Diese Lieferung bringt zum Bande „Methoden zur quantitativen Bestimmung des Stoffwechsels des Gesamtorganismus von Organen und von Zellen“ Arbeiten aus den Federn zweier auf dem Gebiete des menschlichen und tierischen Stoffwechsels wohl bekannter Autoren. A. Loewy, Berlin, behandelt zunächst in zwei Artikeln Stickstoffwechselversuche und den Wasserstoffwechsel des Menschen. Beide Artikel bauen sich auf der großen eigenen Erfahrung des Verfassers auf. Insbesondere sind die Abschnitte über die Wahl und Zusammenstellung der Versuchskost und über die Abgrenzung von Fäces und Harn, die bei derartigen Arbeiten immer sehr große Schwierigkeiten bereiten, sehr erschöpfend. Auch auf die Methodik des Nucleinstoffwechsels sei besondere hingewiesen. Zu befürchten ist vielleicht, daß der Artikel die Schwierigkeiten, die sich der Ausführung gerade derartiger Versuche am Menschen entgegenstellen, in nicht genügend scharfer Weise heraushebt. Dies dürfte aber gerade wünschenswert sein, um diejenigen, die infolge der Unterschätzung der Schwierigkeiten Unheil anrichten könnten, etwas abzuschrecken. W. Völtz, Berlin, behandelt als dritten Beitrag den Stoffwechsel der Tiere. Auch dieser Autor verfügt über umfassende eigene Erfahrungen, und man findet infolgedessen eine überschauende Dar-