

Vereine und Versammlungen.

Deutsche Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

29. Hauptversammlung.

Göttingen am 29.—31. Mai 1924.

Die diesjährige Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft, zu der sich an 400 Mitglieder eingefunden hatten, wurde im Auditorium maximum der Universität vom 1. Vorsitzenden, Geh.-Rat Prof. Dr. Bernthsen, Heidelberg, eröffnet.

Namens des Reichspatentamtes und zugleich im Namen der Physikalisch-technischen Reichsanstalt und des Materialprüfungsamtes sprach Oberreg.-Rat Dr. Hegel. Aus seiner Ansprache ist die Mitteilung bemerkenswert, daß trotz der wirtschaftlichen Nöte der Zeit der deutsche Erfindergeist nicht ruht. Das geht am deutlichsten hervor aus der stets wachsenden Zahl der Patentanmeldungen; so liegen für das letzte Jahr an 50 000 Neuanmeldungen beim Patentamt vor, das heißt, es kommen 150 Erfindungen auf den Tag. Es sprachen dann noch Geh.-Rat Valentiners namens der hannoverschen Staatsregierung, der Rektor der Augusta Georgia, Prof. Dr. Berthollet, der Dekan der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät, Prof. Meinardus, sowie als Vertreter der Göttinger Gesellschaft der Wissenschaften, Geh.-Rat Prof. Runge. Den Willkommensgruß der Stadt Göttingen entbot Oberbürgermeister Dr. Calsow, der auch bereits vor 25 Jahren die Gesellschaft namens der Stadt hatte begrüßen können. Die Grüße des Vereins deutscher Chemiker überbrachte Dr. Buchner, Hannover, des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Dr. Brauer, Kassel, der Gesellschaft für Feinmechanik und Optik Direktor Ruhstrat, Göttingen, des Vereins deutscher Eisenhüttenleute Dr. Körber, Düsseldorf, der besonders darauf hinwies, welche Bedeutung das diesjährige Hauptversammlungsthema, Chemie der hohen Temperaturen, für die eisenzeugenden und eisenverarbeitenden Industrien hat, hängt doch von der Klärung des Verhaltens der Stoffe in hohen Temperaturen im wesentlichen die wirtschaftliche Gestaltung der Eisenindustrie ab.

Sodann wurde in die wissenschaftliche Tagesordnung eingetreten. Den Vorsitz in den vier Arbeitssitzungen führten nacheinander Geh.-Rat Prof. Dr. Tammann, Göttingen, Prof. S. Arrhenius, Stockholm, Prof. Dr. E. Cohen, Utrecht, und Prof. Dr. Bodenstein, Berlin.

A. Zusammenfassende Vorträge über das Thema: Die Chemie hoher Temperaturen.

(Vorbereitet von Geh.-Rat Prof. Tammann.)

F. Henning, Charlottenburg: „Die Methoden zur Bestimmung hoher Temperaturen“.

H. v. Wartenberg, Danzig-Langfuhr: „Reaktionen bei hohen Temperaturen“.

Die Chemie der hohen Temperaturen ist gekennzeichnet durch die große Reaktionsgeschwindigkeit, mit der die chemischen Affinitäten sich auswirken können. Die Reaktionen laufen infolgedessen sofort bis zu den jeweils stabilen relativ einfachen Endprodukten, ohne daß die fraglos vorübergehend vorhandenen zahlreichen Zwischenstufen faßbar sind, welche die unendliche Mannigfaltigkeit der Chemie bei gewöhnlicher Temperatur herbeiführen. Die Untersuchung solcher Reaktionen wird erschwert durch die Schwierigkeiten, gasdichte und chemisch widerstandsfähige Gefäßmaterialien zu finden und die Reaktionsprodukte hinlänglich rasch, ohne nachträgliche Umsetzung zur Analyse zu bringen. Man ist daher auf mehr oder weniger indirekte Methoden angewiesen, von denen besonders die Nernstsche Explosionsmethode den weitesten Spielraum nach oben zuläßt. Oberhalb etwa 3000° beginnen die Abspaltungen der Elektronen und die Ionisierungsgleichgewichte eine steigende und schließlich allein herrschende Rolle zu spielen.

O. Ruff, Breslau: „Oxyde, Metalle und Carbide im Gebiet hoher Temperaturen“.

Bei den Oxyden bespricht Votr. die Frage nach der Temperaturbeständigkeit von Verbindungen gegenüber der-

jenigen ihrer Komponenten. Er kommt zum Schluß, daß diese Beständigkeit nur bei bestimmten Elementen, gebunden an ihre Stellung im periodischen System, und nur bei erheblicher Affinität der Komponenten zueinander einen höheren Betrag erreichen kann, als denjenigen der temperaturbeständigsten Komponente.

Bei den Metallen ist vor allem der Verlauf ihrer Dampfdrucklinien von Interesse. Bei den Carbiden behandelt Votr. das Ca-C-System, als dasjenige, bei dem auch die letzten Erfahrungen im Gebiete hoher Temperaturen genutzt werden mußten, um die Bedingungen seiner Bildung und Zersetzung zu ermitteln und die bestehenden Widersprüche zu beheben.

W. Eitel, Königsberg: „Über Silicate.“

Die physikalisch-chemische Erforschung der Silicate ist die Grundlage der genetischen Mineralogie und Petrologie; insbesondere spielen die Schmelzgleichgewichte eine gewisse Rolle bei der Erforschung magmatischer Gesteine. Die Methode der statischen Schmelzpunktsbestimmung, welche die Forscher des Geophysikalischen Instituts in Washington zu hoher Vollkommenheit gefördert haben, ist der Schlüssel zur experimentell genauen Erforschung der Silicate geworden. Ausgehend von den einfachsten Schmelzerscheinungen und den polymorphen Stoffwandlungen im System SiO_2 (nach Fenners Untersuchungen) zeigt Votr., wie die Beimischung einer zweiten oxydischen Komponente, etwa Tonerde oder Magnesia, die Schmelzbarkeit beeinflusst. Das Studium solcher Erscheinungen, vor allen der Schmelzpunktniedrigung infolge Verunreinigung, ist auch von höchster praktischer Bedeutung, z. B. in der industriellen Verwendung von Silicasteinen, Dinassteinen und ähnlichen Produkten.

Von den Schmelzgleichgewichten in einfachen Zweistoffsystemen (den binären Systeme $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ und $\text{SiO}_2\text{—MgO}$ als besondere Beispiele) geht Votr. auf Schmelzerscheinungen in Dreistoffsystemen des näheren ein. Nach kurzem Hinweis auf die komplizierten Verhältnisse in Vierstoffsystemen bespricht Votr. die experimentell besonders schwierigen aber aussichtsreichen Untersuchungen über Schmelzgleichgewichte unter hohen Gasdrücken ein.

R. Lorenz, Frankfurt a. M.: „Schmelzflüssige Elektrolyte“.

In der Einleitung berichtet Votr. über neuere Fortschritte in der Kenntnis der Eigenschaften der Schmelzflußelektrolyte; besonders wichtig sind die reichen Ergebnisse der Berechnungen derselben nach dem Theorem der übereinstimmenden Zustände, welche er in Gemeinschaft mit W. Herz durchgeführt hat. Votr. geht alsdann auf die besonderen Zustandsverhältnisse der geschmolzenen Salze im Gleichgewicht mit geschmolzenen Metallen ein. Das Verhalten der Grenzfläche zwischen Metall- und Salzschnmelze ist durch die Bildung von Metallnebeln merkwürdig, wenn die Metallphase bei der herrschenden Temperatur bereits einen beträchtlichen Dampfdruck besitzt. Diese Nebel erinnern z. B. in bezug auf Färbungsintensität, Menge des verteilten Metalles in der Schmelze durchaus an die gewöhnlichen kolloidal-dispersen Systeme, so daß der vom Votr. für sie eingeführte Ausdruck Pyrosol zu Recht besteht. Die ultramikroskopische Untersuchung von aus solchen Schmelzen erstarrten Kristallmassen ergab die Anwesenheit feinsten disperser Metallteilchen, ähnlich den bekannten Erscheinungen an blauem Steinsalz oder Rubinglas. Auch die Theorie des latenten photographischen Bildes durch ausgeschiedene Silberkeime wird durch die Anwesenheit solcher Metallteilchen ultramikroskopisch bestätigt. Die Ausflockungserscheinungen in den Pyrosolen durch Zusätze, z. B. von Alkalichloriden, zu den Schmelzen stimmen mit der Deutung des Phänomens als kolloidchemischer Art überein.

Besonders eingehend hat Votr. in Gemeinschaft mit W. Fränkel die Gleichgewichte zwischen flüssigen metallischen Gemischen des Cadmiums und Bleis (oder Thalliums) mit den geschmolzenen Gemengen ihrer Chloride untersucht. Votr. fand einen Formelausdruck, der für alle Mischungsverhältnisse gültig ist. Er legte die Duhamsche Gleichung für die Dampfspannung binärer flüssiger Phasen zugrunde, welche von Margules mathematisch interpretiert und von Zawadzky an organischen Stoffen nachgeprüft ist. Votr. übertrug diese Betrachtungen auf die vorliegenden Systeme aus vier Komponenten in zwei flüssigen Phasen, indem er die genannte Rechnungs-

weise auf jede dieser Phasen anwandte und mit dem Massenwirkungsgesetz verband.

Vortr. schließt mit dem Hinweise auf die Bedeutung solcher Forschungen für die metallurgische Praxis, in der Systeme von Metallen mit Schlacken von ausschlaggebender Wichtigkeit sind, wie für die neuerdings von Tammann entworfene Theorie des Zustandes des Erdinnern.

B. Einzelvorträge.

S. Arrhenius, Stockholm: „Kinetik der Cellulose“.

Obwohl die Celluloseerzeugung jetzt eine große Rolle, besonders in den nordischen Ländern, spielt, ist quantitativ über dieses Gebiet noch sehr wenig gearbeitet worden. Erst im letzten Jahre hat Ingenieur J. Bruul in Trondhjem einige Versuche angestellt, wobei Kieferspäne in Flüssigkeiten von verschiedener Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen gekocht wurden. Das Ausgangsmaterial enthielt 52 % Cellulose, der Rest waren Inkrusten (Harze, Lignin). Die Kieferspäne wurden mit der Kochflüssigkeit in Flaschen 6–10 Stunden im Autoklaven bei einem Druck von 6–9 Atm. auf 140–170° erhitzt. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabellen zusammengefaßt, worin die Temperatur, die Kochzeit, die Zusammensetzung der lösenden Flüssigkeit, der gelöste Anteil der Inkrusten sowie der Cellulose angegeben sind. Neben den beobachteten Zahlen wurden auch Werte angegeben, die berechnet wurden nach der Formel für monomolekulare Reaktionen. Dabei wurde angenommen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration der Natronlauge sowie dem gelösten Teil der Inkrusten oder der Cellulose proportional sei. Die berechneten Werte stimmen im allgemeinen mit den beobachteten gut überein, wobei zu bemerken ist, daß die Versuchsfehler doch relativ groß sind. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist anfangs größer als später, das beruht darauf, daß sowohl die Inkrusten als die Cellulose keine ganz einheitlichen Körper sind, so daß die am leichtesten löslichen Teile zuerst in Lösung gehen. Man hat in der Praxis gefunden, daß ein Zusatz von Natriumsulfid die Auflösung der Inkrusten begünstigt, wogegen die Cellulose dadurch geschützt wird. Dieselbe Beobachtung wurde bei Verwendung von Sulfatlauge beobachtet, wenn man deren Wirkung vergleicht mit einer Natronlauge, die wie die Sulfatlauge in bezug auf Na normal ist. (Die Sulfatlauge enthält 58 % NaOH, 36,3 % $[\text{Na}_2\text{S} + 9 \text{H}_2\text{O}]$ und 5,7 % Na_2CO_3 .) Diese Einwirkung von fremden Salzen wird vielleicht als eine „Salzwirkung“ zu bezeichnen sein. Man hat auch Katalysatoren gefunden, die diesen Prozeß beschleunigen, z. B. Nickel und Quecksilber. Die Auflösung der Inkrusten geht bei 140° etwa 28 mal so schnell vor sich als die der Cellulose, bei 170° nur etwa 9 mal so schnell. Je höher die Temperatur ist, desto näher kommen sich die beiden Auflösungsgeschwindigkeiten und bei etwa 270° löst sich Cellulose ebenso schnell wie die Inkrusten.

Der monomolekulare Verlauf der Reaktion in bezug auf die Inkrusten oder die Cellulose deutet darauf, daß diese Bestandteile des Holzes mit relativ großer Geschwindigkeit in Zwischenprodukte verwandelt werden, die dann von dem Alkali mit relativ geringer Geschwindigkeit abgebaut werden. Dagegen ist es schwierig, eine Begründung der Tatsache zu geben, daß der Umsatz der von Anfang an vorhandenen Alkalimenge proportional ist. Diese Menge wird nämlich während des Verlaufs allmählich gebunden durch die sogenannten Ligninsäuren, die beim Prozeß entstehen.

E. Cohen, Utrecht: „Metastabilität der Materie als Folge von Polymorphie und ihre Bedeutung für die Chemie und Physik“.

Vortr. kommt zu den Schlußfolgerungen, daß viele, ja fast alle festen Stoffe in mehreren Modifikationen bestehen, also polymorph sind. Wir haben fast alle festen Körper als Mischungen ihrer verschiedenen Modifikationen anzusehen und die physikalischen Eigenschaften der festen Körper, die wir kennen, sind also Zufallswerte, die abhängig sind von den Mengen der in den Stoffen vorhandenen verschiedenen Modifikationen.

A. von Antropoff, Karlsruhe (nach Versuchen gemeinsam mit A. Marceau und W. Sommer): „Gleichgewichte in den Dreistoffsystemen Natriumchlorid-Natriumhydroxyd-Wasser und Kaliumchlorid-Kaliumhydroxyd-Wasser“.

Vortr. berichtet über eine Untersuchung der technisch wichtigen Systeme $\text{NaCl-NaOH-H}_2\text{O}$ und $\text{KCl-KOH-H}_2\text{O}$. Es wurden besonders die Löslichkeiten von NaCl und KCl in den Laugen von steigender Konzentration in einem Temperaturbereich von den ternären eutektischen Punkten (–32,8° im Natriumsystem und –67,4° im Kaliumsystem) bis +180° bestimmt.

K. Fajans (nach einer gemeinsamen Arbeit mit C. A. Knorr): „Atomtheoretische Deutung der Refraktionsdaten organischer Verbindungen“.

Für theoretische Zwecke muß die Molrefraktion organischer Verbindungen auf die Elektronengruppen verteilt werden, statt wie üblich, in „Atomrefraktionen“ zerlegt zu werden. Als leitendes Prinzip bewährt sich dabei die Grundannahme der Theorie von G. W. Lewis und J. Langmuir, wonach in organischen Verbindungen den Kernen von C, O, N, S und von Halogenen eine Gruppe von acht Valenzelektronen (Octet) zugeordnet wird und die einfache Bindung zwischen zwei Atomen durch zwei gemeinsame Elektronen besorgt wird. Dem Wasserstoffatom kommen nur zwei Elektronen zu, die es mit dem Atom (C, O, N und S), an welches es gebunden ist, teilt.

In den aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind alle verfügbaren Elektronen an den Bindungen beteiligt, so daß man ohne weiteres bestimmte Refraktionswerte für die C–C- und C–H-Bindungen ableiten kann. (Vgl. v. Steiger, B. 54, 1381 [1921].)

Weiterhin wird bei dem Atom des Kohlenstoffs und besonders bei solchen Atomen (Halogene, O, S und N), bei denen nicht alle Elektronen des Octets an Bindungen beteiligt sind, untersucht, wie die Refraktion des Octets durch Anlagerung der nach Entfernung der Valenzelektronen zurückbleibenden Reste (Rümpfe) anderer Atome beeinflusst wird. Es zeigt sich, daß ähnlich wie die Anlagerung von Wasserstoffkernen an die Octets der Halogene, des Sauerstoffs, Stickstoffs und Schwefels eine Erniedrigung der Refraktion (Verfestigung) bedingt, auch die Anlagerung des Kohlenstoffrümpfes an ein Octet stets eine Verfestigung herbeiführt.

O. Hönlischmid, München: „Über das Atomgewicht des Zirkoniums“.

E. H. Riesenfeld, Berlin: „Über die Verbrennungsvorgänge im Bunsenbrenner“.

Während, wie früher gezeigt, die Gleichgewichtskonzentration des Ozons derart liegt, daß maximal $2,10 \cdot 10^{-5}$ Volum Ozon entstehen, findet man in der Bunsenflamme wesentlich höhere Konzentrationen. Über die Entstehung dieser Ozonmengen sind verschiedene Theorien aufgestellt worden, z. B. hat v. Wartenberg angenommen, daß das Ozon durch die Zersetzung des primär gebildeten Wasserstoffsuperoxyds entsteht. Um möglichst hohe Ozon- und Wasserstoffsuperoxydkonzentrationen bei der Knallgasverbrennung zu erzielen, wurde ein Mikrobunsenbrenner benutzt, bei welchem der Flammendurchmesser nur etwa 0,5 mm beträgt. Es wurde die Menge des zur Verbrennung kommenden Wasserstoffs und Sauerstoffs gemessen und das gebildete Ozon und Wasserstoffsuperoxyd getrennt aufgefangen. Bei der Verbrennung von Wasserstoff in überschüssigem Sauerstoff bildeten sich Ozon und Wasserstoffsuperoxyd. Brannte aber der Sauerstoff in Wasserstoff, so konnte keine Spur von Ozon, dagegen beträchtlich größere Wasserstoffsuperoxydmengen nachgewiesen werden. Es zeigt sich also, daß unter sonst gleichen Bedingungen das Mengenverhältnis zwischen Ozon und Wasserstoffsuperoxyd im wesentlichen nur von dem Mischungsverhältnis der beiden Gase abhängt. Dies führt zur Annahme, daß das Wasserstoffsuperoxyd nicht, wie man bisher glaubte, das primäre Verbrennungsprodukt von Sauerstoff und Wasserstoff ist und bei seiner Zersetzung Ozon liefert, sondern daß durch die Flamme aktivierter Sauerstoff, je nachdem er mit Sauerstoff- oder Wasserstoffmolekülen zusammentrifft, entweder Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd bildet.

F. Paneth, Berlin: „Über Kondensation und Wiederverdampfung von aktiviertem Wasserstoff“.

Durch gemeinsam mit K. Peters ausgeführte Versuche wurde festgestellt, daß Wasserstoff beim Vorbeistreichen an einem glühenden Nernst-Stift oder beim Passieren einer erhitzten Palladiumkapillare zu einem Bruchteil in eine aktive Modifikation übergeführt wird, welche die Fähigkeit besitzt, Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur zu Schwefelwasserstoff

zu reduzieren. Es ist gelungen, diesen aktivierten Wasserstoff durch Abkühlung auf die Temperatur der flüssigen Luft zu kondensieren und nachher ohne Zersetzung wieder zu verflüchtigen. Dadurch ist gezeigt, daß er nicht identisch ist mit dem von Langmuir entdeckten einatomigen Wasserstoff, sondern daß er vermutlich jener allotropen Form des Wasserstoffs entspricht, welche zuerst J. J. Thomson im Kanalstrahl als H_2 erkannt hat, und über die bereits verschiedene, z. T. widersprechende Angaben vorliegen. Da durch die Palladiumkapillare nur reiner Wasserstoff einströmen kann und bei der Kondensation alle störenden thermischen und elektrischen Effekte ausgeschlossen werden, ist durch die Versuche bewiesen, daß sich präparativ eine aktive Modifikation des Wasserstoffs darstellen läßt, die mehr als zwei Atome im Molekül enthält.

F. Rinne, Leipzig: „Feinbauliche Diagnostik, insbesondere in Angelegenheiten der Isomerie und chemischer Umsetzungen fester Stoffe“.

Die leptographische Kennzeichnung der Materialien geschah bei den vorliegenden Untersuchungen auf dem Wege der Herstellung von röntgenographischen Drehspektrogrammen an feinzerteilten Stoffen. Viele feindisperse Minerale, wie optisch isotroper Serpentin, ferner Bol, Gymnit, Klipsteinit usw. erwiesen sich als kristallin. Andere amorph erscheinende Minerale, wie Eisensinter, sind es in der Tat. Chemisch isomere Stoffe ergaben mehr oder minder verschiedene Diagramme. So ließen sich Kalkspat, Aragonit und Vaterit als Modifikationen von Calciumcarbonat, auch organische Isomere, leicht unterscheiden, hingegen Quarz und Quarzin als gleich Chalcedon, Staßfurtit als gleich Boracit erweisen. Die Vorgänge des Brennens von Kaolin, Zeolithen, Talk, Tonerdehydrat sind röntgenographisch gut verfolgbar. Z. B. ließ sich dabei erkennen, daß Kaolin sich beim Glasen zunächst amorphisiert und dann in verschiedene feste Stoffe wie Sillimanit und Tridymit differenziert.

G. Grube, Stuttgart: „Das elektromotorische Verhalten des Arsenwasserstoffes und die Überspannung des Wasserstoffes an Arsenkathoden“.

Obwohl über die Überspannung des Wasserstoffes zahlreiche Experimentaluntersuchungen ausgeführt sind, läßt sich bisher keine einwandfreie Entscheidung treffen, welche der verschiedenen Theorien der Überspannung die richtige ist. Um zu prüfen, ob die intermediäre Bildung und Zersetzung von Hydriden das Potential der Wasserstoffentwicklung bestimmen, wurde einerseits die Überspannung des Wasserstoffes an Arsenkathoden nach der Bläschenmethode in saurer und alkalischer Lösung ermittelt, andererseits wurden die Potentiale gemessen, die annähernd 100%iger Arsenwasserstoff bei seinem Zerfall einer Arsenelektrode erteilt. Es wurde nachgewiesen, daß in Lauge die elektrolytische Wasserstoffentwicklung an Arsenkathoden über den Arsenwasserstoff erfolgt, und daß die elektrolytische Bildung des Arsenwasserstoffes bei der kathodischen Entladung des Wasserstoffes und sein freiwilliger Zerfall am Arsen reversibel verlaufen.

F. Simon, Berlin: „Über die Abweichungen der chemischen Konstanten vom theoretischen Wert“.

An Hand neuer Bestimmungen der chemischen Konstanten werden z. T. sehr erhebliche Abweichungen vom theoretischen Wert festgestellt. Diese sind um so größer, je größer der Energieunterschied zwischen einatomigem Gas und Kondensat ist.

F. Simon, Berlin: „Über die im kristallisierten Argon wirkenden Kräfte“.

Das Kristallgitter des Argons wird röntgenographisch als kubisch flächenzentriert ermittelt (dichteste Kugelpackung). Aus den bisher bekannten Zustandsgrößen des festen Argons wird auf eine Abhängigkeit des Potentials der anziehenden Kräfte mit der neunten, des der abstoßenden mit der fünfzehnten Potenz der reziproken Atomabstände geschlossen.

F. Wever, Düsseldorf: „Zur Konstitution des technischen Eisens“.

Für die Konstitution des Mischkristalles γ -Eisen-Kohlenstoff wird durch Vergleich der nach einer Präzisionsmethode gemessenen Gitterparameter mit dem spezifischen Volumen abgeleitet, daß der Kohlenstoff in Abweichung von dem normalen Isomorphismus nicht an Stelle von Eisenatomen in das flächen-

zentrierte Gitter eintritt, sondern in dessen Lücken in der Mitte der Elementarwürfel eingepackt ist. Die Ursache für diese Erscheinung wird darin vermutet, daß der Kohlenstoff den Ort innerhalb des Gitters wählt, wo er infolge seines kleinen Atomvolumens die geringste Störung verursacht.

Die allgemeine Auffassung von der Unlöslichkeit des Kohlenstoffs im α -Eisen wird erneut bestätigt.

Aus der strukturellen Gleichheit der δ - und α -Modifikation des Eisens wird geschlossen, daß vermutlich auch dem δ -Eisen ein Lösungsvermögen für den Kohlenstoff nicht zukommt.

Man wird dazu geführt, anzunehmen, daß im gehärteten Stahl der Kohlenstoff atomdispers in das α -Eisen eingesprengt ist. Da diesem ein Lösungsvermögen für den Kohlenstoff nicht zukommt, ist damit die Veranlassung zu tiefgehenden Störungen gegeben, die wiederum die innere Ursache für die Glashärte darstellen.

M. Bodenstein, Berlin: „Die Geschwindigkeit der Dissoziation der Brommolekel“.

Die Vereinigung von Brom und Wasserstoff vollzieht sich in folgenden Stadien: 1. $Br_2 \rightleftharpoons 2 Br$; 2. $Br + H_2 \rightleftharpoons HBr + H$; 3a. $H + Br_2 \rightleftharpoons HBr + Br$; 3b. $H + HBr \rightleftharpoons H_2 + Br$. Wird Jod zugesetzt, so hemmt es; es reagiert nach 3a. $H + J_2 \rightleftharpoons HJ + J$, und das J ist nicht imstande, analog dem Br nach 2 zu sich umzusetzen. So wird nicht das nach 2 verbrauchte Br regeneriert (wie in 3a und 3b), und die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses wird jetzt bestimmt durch die von 1: $Br_2 \rightarrow 2 Br$. Die von Müller, Rathenow, ausgeführten Messungen ergeben befriedigend übereinstimmende Werte der Geschwindigkeit für 1 (bei 302°). Extrapoliert man die Beobachtungen der Bromdissoziation, die bei 800–1300° gemessen ist, auf 302°, und nimmt an, daß jeder Zusammenstoß zweier Bromatome zum Umsatz führt, so ist die Geschwindigkeit der Bildung von Br_2 so gut gleich der seines Zerfalls, wie die Genauigkeit der Messung irgend erwarten läßt.

M. Born, Göttingen: „Über elektrische Deutung der chemischen Kräfte“.

Das Ziel des Vortrages ist der Nachweis, daß die Vorstellung gerichteter Valenzkräfte den Ergebnissen widerspricht, zu denen man auf Grund einer exakten Untersuchung der Bildungsenergie einfacher, den Methoden der Atomtheorie zugänglicher polarer Verbindungen gelangt. Man kann zeigen, daß die chemischen Kräfte in diesen Fällen hauptsächlich auf den elektrischen Anziehungen der Ionen beruhen, wobei in vielen Fällen Deformationen der Elektronengebäude berücksichtigt werden müssen. Diese Kräfte haben primär keine Vorzugsrichtungen; es handelt sich bei den scheinbar gerichteten Valenzkräften um Stabilitätsfragen, die nur auf Grund mechanischer und energetischer Untersuchungen geklärt werden können.

E. Müller, Dresden: „Zur elektrometrischen Bestimmung der Chloride“.

Bei der Titration eines Chlorides mit Silbernitrat ändert sich das Potential einer eintauchenden Silberelektrode in charakteristischer Weise, indem sie nach der Nernstschen Gleichung auf die Silber-Ionenkonzentration anspricht. Merkwürdigerweise zeigen einige indifferente Metalle, z. B. Platin und Palladium, denselben Potentialgang, nur mit dem Unterschied, daß er edler verläuft, so daß sie sich verhalten wie Legierungen mit Silber sehr kleiner Silberkonzentration. Die Erscheinung könnte von Bedeutung werden für elektrometrische Titration der Halogene.

F. Sauerwald: „Über neue Messungen an flüssigen Metallen“.

Es sind zunächst Ergebnisse der Messung von Dichte und Ausdehnung vom flüssigen und festen Roheisen bei hohen Temperaturen mitzuteilen, welche nach der früher an Nicht-eisenmetallen ausgebildeten und angewandten Methode des Auftriebsverfahrens in Gemeinschaft mit H. Allendorf und P. Landschütz erhalten wurden. Es ergab sich, daß das Volumen des grauen Roheisens bis etwa 830° mit der Temperatur zunimmt und dann bis zum Schmelzpunkt abnimmt. Beim Schmelzen erfolgt bemerkenswerter Weise eine Volumenzunehmung und dann im flüssigen Zustande Ausdehnung. Der abnorme Schmelzvorgang wird auf Bildung einer erheblichen Menge Fe_3C -Moleküle beim Schmelzen zurückgeführt, die sich unter Kontraktion bilden.

H. F. Hüttig, Jena: „Über die Systeme Lithiumhalogenid-Wasser“.

Aus dem gemeinschaftlich mit F. Reuscher und F. Pohle ausgeführten Untersuchungen ergibt sich, daß bei dem Lithiumchlorid und Siliciumbromid im festen Zustand ein Trihydrat, ein Dihydrat und ein Monohydrat, bei dem Lithiumjodid außerdem auch noch ein Semihydrat stabil existieren.

R. Fricke, Münster i. W.: „Über alternde Metallhydroxyde“.

Wie schon länger bekannt, zeigt eine große Zahl von amphoteren Metallhydroxyden die Eigenschaft, unter Alkalilauge, aber auch Wasser usw. mit der Zeit schwerer löslich zu werden. Die Untersuchungen des Verfassers an Aluminiumhydroxyd ergeben, daß es sich hier nicht allein um Dehydration und Kornvergrößerung, sondern vor allem um einen allmählichen Übergang in den kristallinen Zustand handelt. Das Tonerdegewinnungsverfahren nach Bayer ist durch Alterung der kristallinen Tonerde zu erklären.

J. Wüst, München (nach Versuchen gemeinsam mit Lange): „Präzisionsbestimmungen von Lösungswärmen einiger Alkalihalogenide von unendlicher Verdünnung bis zur Sättigung“.

H. G. Grimm, München (nach Versuchen mit E. Köstermann, G. Wagner und P. Beyersdorfer): „Neuartige Mischkristalle“.

A. Günther-Schulze, Berlin: „Chemische Reaktionen in der Glühbirne“.

F. Weigert, Leipzig (zum Teil nach Versuchen von G. Käppler): „Polarisierte Fluoreszenz in Farbstofflösungen“.

W. J. Müller, Leverkusen: „Über die Passivität des Eisens“.

Nach einleitenden Bemerkungen über den Stand der verschiedenen Passivitätstheorien zeigte Vortr. einen Film, der bei den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. aufgenommen worden ist und die Passivierung einer Eisenanode in n-Natriumsulfatlösung als Elektrolyt darstellt. Der Film zeigt zunächst das Immerdunklerwerden der Elektrode beim Inlösunggehen, das auf die Bildung einer Deckschicht von Ferrosulfat, in welcher die aus dem Eisen freigelegten Kohleteile eingelagert sind, zurückzuführen ist. Dann zeigt der Film den eigenartigen Verlauf der Erscheinung nach erfolgter Passivierung, die Ablösung der vorher gebildeten Deckschicht, die als starke Schlieren sichtbar wird, die Unempfindlichkeit der passiv gewordenen Anode gegen Kratzen mit einem Platindraht und die außerordentlich schnelle Umwandlung des passiven in den aktiven Zustand bei Berührung mit einem verzinnten Kupferdraht. Die weiteren Ausführungen des Vortr. bezogen sich auf die Untersuchungen des Passivierungsvorgangs, wobei durch Berücksichtigung des Zeitfaktors neue Resultate erzielt wurden. Er zeigt, daß bei einer Elektrode von 1 qcm Fläche in n-Schwefelsäure, die mit Ferrosulfat gesättigt war, die zur Passivierung notwendige Zeit je nach der Stromstärke von 850 Sekunden bei 15 Milliampère bis zu etwa 2 Sekunden bei 1 Ampère passivierender Stromstärke sich ändert. Durch Messung des Widerstands mit Wechselstrom konnte gezeigt werden, daß die scheinbare Polarisation an diesen Elektroden durch Bildung einer Deckschicht zustande kommt, welche im passiven Zustand wieder verschwinden. Es ließ sich zeigen, daß bei einem Potential von +0,6 gegen die Wasserstoffelektrode das Eisen sich passivieren läßt, und daß sich die primär gebildete Deckschicht ohne Verlust der Passivität entfernen läßt. Diese Tatsache beweist, daß weder Sauerstoffschichten, noch Sauerstofflegierungen, noch Oxydschichten der Grund der Passivität sein können, sondern daß diese, wie es die Metallelektronentheorie des Vortr. verlangt, im Metall selbst liegt. Versuche in Salpetersäure zeigen, daß hier durch Autoxydationen Oxydschichten auftreten, welche die Passivierungsphänomene nur sekundär beeinflussen. Endlich zeigte Vortr. die Passivierung von Eisen als Anode in gesättigter Kochsalzlösung, wo das Eisen im passiven Zustand dreiwertig in Lösung geht und zeigte an Hand von Diagrammen, daß auch bei Verwendung von Eisen als Anode in mit Eisenchlorür gesättigter Normalsalzsäure Passivierung eintritt. Die Tatsachen lassen sich auf Grund der Metallelektronentheorie des Vortr., nach

welcher Passivierung eines aktiv in Lösung gehenden Metalls nur dann eintritt, wenn durch Deckschichtbildung auf der Elektrode die effektiv wirksame Stromdichte einen bestimmten kritischen Wert überschreitet, erklären. Bei dieser kritischen Stromdichte tritt im Metall eine Umwandlung derart ein, daß ein oder mehrere Elektronen im Metall abgespalten werden und dadurch eine Metallschicht mit anderen Eigenschaften entsteht.

F. V. v. Hahn, Hamburg: „Das Verhalten quellbarer Stoffe in Gegenwart kapillaraktiver Substanzen“.

Zur Klärung der physikalisch-chemischen Grundlage des Kapillareffektes von Brinkmann und v. Szent-Györgyi (Permeabilitätssteigerung von Membranen durch kapillaraktive Stoffe) wurden Versuche über die Quellungsbeeinflussung von Gelatine durch oberflächenaktive Alkohole, Aldehyde, Säuren, Seifen, Alkaloidbasen und ihren Salzen unternommen, bei denen die Beloffische Kapillare als quantitative Meßmethode in Anwendung kam. Die weitaus meisten Stoffe wirkten quellend, einige lipoidlösliche Narcotica entquellend auf Gelatine. Bei Paraldehyd und Atropinchlorid wurde als Nachwirkung eine starke Entquellung beobachtet, die bei Paraldehyd auf chemische Wirkung, bei Atropinchlorid auf Dissoziationsverhältnisse zurückzuführen versucht wurde. Nach diesen Untersuchungen kann man nicht von einem Zusammenhang zwischen Kapillaraktivität und Quellung sprechen, was für die Theorie der Narcotica von Wichtigkeit ist.

E. Eyschkewitsch, München: „Über das Schmelzen des Graphits“.

Im Vortrag wird das Durchschmelzen eines in der Mitte verjüngten Graphitstabes vorgeführt. Bei elektrischer Erhitzung des Stabes bildet sich an der verjüngten Stelle die höchste Temperatur aus. Erreicht dort die Stromdichte etwa 2000 Amp. pro Quadratcentimeter, so beobachtet man, wie sich der Stab plötzlich an der heißesten Stelle in zwei Hälften teilt und wie zwischen den aneinander zugekehrten Stabhälften ein Lichtbogen erscheint.

Für die Auffassung der Erscheinung als Schmelzung spricht auch, daß die mit Hilfe eines optischen Pyrometers bestimmte Temperatur der verjüngten Stelle des Stabes im Moment der Teilung keine Abhängigkeit vom Druck erkennen läßt. Auf Grund der Versuche wird der Schmelzpunkt des Graphits zu etwa 3800° abs. Temperatur angegeben. Aus der Abhängigkeit des Kohlenlichtbogenkraters vom Druck, welche nach der von verschiedenen Seiten experimentell bestätigten Auffassung von Fajans die Dampfdruckkurve des Graphits vorstellt, kann man folgern, daß beim Schmelzpunkt (Tripelpunkt) der Dampfdruck des Graphits etwa $\frac{1}{4}$ Atm. beträgt. Unterhalb des Tripelpunktes muß die Krateroberfläche fest sein, woraus sich erklärt, weshalb Lummer das von ihm aufgefundene Schmelzphänomen unterhalb 0,2 Atm. nicht beobachten konnte.

J. Eggert, Berlin: „Zur Kinetik des Natriumthiosulfats“.

W. A. Roth, Braunschweig: „Ein neues Mikrocalorimeter zur Bestimmung von Verbrennungswärmen organischer Substanzen“.

Bei thermochemischen Messungen schien bisher nur die Anwendung von viel Substanz (0,5–1 g pro Versuch) Genauigkeit zu gewährleisten, doch sind in den letzten beiden Jahren mehrere Mikroverbrennungscalorimeter angegeben worden, bei denen die entwickelte Wärmemenge entweder mit dem umständlichen Eiscalorimeter oder mit Hilfe von Thermoelementen und einem genauen Galvanometer gemessen wurde. Beide Apparate sind nicht in jedem Laboratorium oder Betrieb vorhanden; darum konstruierte der Verfasser mit einigen Mitarbeitern eine stark verkleinerte Verbrennungsbombe der gewöhnlichen Art (aber fast ohne Platin) für Temperaturmessungen mit einem guten Quecksilberthermometer.

L. C. Glaser, Würzburg: „Über das Erhitzungsmikroskop“.

An Hand von Lichtbildern und Demonstration berichtete Vortr. über ein Erhitzungsmikroskop mit Schmelzvorrichtung und Temperaturmeßeinrichtung, das bei Bearbeitung von Konstitutionsfragen auf dem Gebiete der Silicatchemie und Schlackenchemie berufen ist, eine Lücke auszufüllen. Schwierigkeiten, Thermoelemente dem Angriff von mit Sulfiden versetzten Silicatschmelzen zu entziehen, waren der Ausgangs-

punkt für die Versuche, die mit einfachen Mitteln angestellt wurden, um die Eichung von Pyrometern und die Berechnung von Schmelzpunkten von Silicaten, Mineralien, feuerfesten Stoffen und namentlich Schlacken zu erleichtern.

R. Pohl, Göttingen (gemeinsam mit B. Gudden): „Vorführung von drei Versuchen über lichtelektrische Leitung und Phosphoreszenz“.

In der geschäftlichen Sitzung machte der Geschäftsführer, Dr. Bachmann, Mitteilung über die Entwicklung des Mitgliederstandes; die Gesellschaft zählt zurzeit 946 Mitglieder, darunter 5 Ehren- und 15 lebenslängliche Mitglieder. Durch den Tod verloren hat die Gesellschaft im letzten Jahre Prof. Goldschmidt, Geh.-Rat Prof. Beckmann und Geh.-Rat Prof. Harries. Nach dem Kassenbericht des Schatzmeisters, Dr. Buchner, hat sich die finanzielle Lage als günstiger herausgestellt, als zu erwarten war. Die Zeitschrift hat sich, wie Herr Degener mitteilen konnte, gut entwickelt. Die dann vorgenommenen Wahlen für den Vorstand ergaben: 1. Vorsitzender: Geh.-Rat Prof. Tammann, Göttingen; 2. Vorsitzender: Geh.-Rat Prof. Bernthsen, Heidelberg; Schatzmeister: Dr. Buchner, Hannover. In den ständigen Ausschüß wurden hinzugewählt: Luther, Pistor und Auerbach. Über den Ort der nächstjährigen Hauptversammlung wurde kein Beschluß gefaßt. Es liegen Einladungen vor nach Darmstadt und nach Frankfurt a. M. Die Entscheidung wurde dem engeren ständigen Ausschüß überlassen.

Die 36. Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker

wird am 27. und 28. Juni 1924 in Zofingen stattfinden. Das Programm umfaßt folgende Vorträge: B. Schmitz, Oerlikon: „Herstellung des Magnesium-Ammoniumphosphatniederschlags für die Bestimmung der Phosphorsäure bzw. Magnesia“. — A. Stettbacher, Oerlikon: „Bestimmung von Quecksilber und Arsen in Beizmitteln bei Anwesenheit schwer oxydierbarer organischer Substanz“. — R. Burri, Bern: „Weitere Erfahrungen betr. das Vorkommen von Buttersäurebazillensporen in Silofutter“. — L. Tschumi, Lausanne: „Über neue Methoden zur Kaliumbehandlung und Abänderungen der Kjeldahlschen Methode zur Stickstoffbestimmung“. — R. Burri, Bern: „Die Vitamine“. — J. Werder, Bern: „Versuche zu einer internationalen Regelung bezüglich der Verwendung von konservierenden Substanzen für Lebensmittel“. — Tonduz, Lausanne: „Die Frage der Verwendung arsenhaltiger Mittel zur Schädlingsbekämpfung in der Landwirtschaft“. — J. W. Baragiola, Zürich: „Die Geheimmittel und ihre eventuelle Unterstellung unter die Lebensmittelkontrolle“. — A. Widmer, Wädenswil: „Über den Nachweis von Obstwein in Wein“. — „Bericht der Kommission betr. Umhüllungs- und Schutzpapiere für Lebensmittel“ (Berichterstatte: J. Pritzker, Basel). Anmeldungen zur Teilnahme sind an Dr. K. Siegfried in Zofingen zu richten.

Neue Bücher.

Über den Bau der Atome. Von Niels Bohr. Berlin 1924. Verlag J. Springer. G.-M. 1,50

Vorliegende kleine Schrift ist in deutscher Sprache — und zwar in der vorzüglichen Übersetzung von W. Pauli jr. — zum erstenmal im „Bohr-Heft“ der Naturwissenschaften (Juli 1923) erschienen, welches in Beiträgen von Planck, Born, Ehrenfest, Kramers, Franck und Pringsheim, Hertz, Coster, Kratzer, Ladenburg und Reiche, Kossel und Hevesy einen Überblick über die innerhalb der zehn Jahre ihres Bestehens erzielten Erfolge der Bohrschen Theorie auf den verschiedensten Gebieten der Physik und Chemie lieferte. An letzter Stelle kam in der genannten Festschrift Bohr selber mit dem Vortrag zu Wort, den er bei der Entgegennahme des Nobelpreises im Dezember 1922 in Stockholm gehalten hatte. Der Verlag Springer hat sehr recht daran getan, diesen Artikel des Bohr-Heftes auch noch als Sonderdruck einem weiteren Kreise zugänglich zu machen, denn groß wird zweifellos die Zahl derer sein, die sich das Vergnügen verschaffen wollen, in den eigenen schlich-

ten Worten Bohrs zu lesen, wie seine beispiellos kühne und revolutionäre, aber trotzdem nach wenigen Jahren in den Grundzügen bereits widerspruchlos anerkannte Theorie sich entwickelt hat. Und nicht nur für den Physiker, auch für den Chemiker hat eine Vertiefung in die Bohrschen Gedankengänge heute höchstes Interesse; es sei nur daran erinnert, daß wir erst den Bohrschen Überlegungen über die Anordnung der rotierenden Elektronen innerhalb der Atome eine Erklärung für die Entstehung der Perioden im natürlichen System der Elemente verdanken, eine Erklärung, die nicht nur die Regelmäßigkeiten umfaßt, sondern auch für die bisher am meisten störenden Gruppen der achwertigen Elemente und der seltenen Erden eine einleuchtende Deutung bietet. Einen geradezu dramatischen Einschlag erhielt die Nobelprede Bohrs durch den Umstand, daß er die Voraussage seiner Theorie, daß das Element 72 keine seltene Erde, sondern ein Zirkonhomolog sein müsse, durch die überraschende Mitteilung stützen konnte, daß kurz vor seiner Abreise nach Stockholm in seinem Institut in Kopenhagen das Element 72 tatsächlich in Zirkonmineralien entdeckt worden sei.

Mögen dem Chemiker auch manche der physikalischen Abschnitte des kleinen Heftes schwer oder unverständlich sein — es wird bei aufmerksamer Lektüre für jeden, der Interesse für die theoretischen Grundlagen der Elementenlehre hat, genug bleiben, um die Lektüre zu einem großen und bleibenden Gewinn zu machen. Paneth. [BB. 35.]

Einflüsse auf Beton. Von Prof. Dr.-Ing. Kleinlogel. Berlin 1924. Verlag Ernst & Sohn. Geh. G.-M. 13,50, geb. G.-M. 15

Der Verfasser hat alle erreichbaren Angaben zusammengetragen über Angriffe, welche Zementbeton durch Gemische und mechanische Einflüsse erleiden kann, er hofft damit dem Praktiker ein bequemes Nachschlagebuch zu bringen. Deshalb hat er den Inhalt alphabetisch geordnet. Er hofft auch, daß dieses Lexikon durch die Praktiker noch vervollständigt wird, und hat deshalb zur bequemen Nachtragung die Blätter nur einseitig bedrucken lassen.

Ein solches Nachschlagebuch ist nicht neu. Im Handbuch für Eisenbetonbau 3. Aufl., Band V, finden sich aus der Feder von Dr. Grün und Prof. Löser bereits vorzügliche Beiträge zu dieser Frage. Auch hat der Deutsche Betonverein ein Heft „Technische Auskünfte aus dem Gebiete des Beton- und Eisenbetonbaus“, 1923, herausgegeben, in welchem die chemische Einwirkung von 134 Stoffen erschöpfend angegeben, und gleichzeitig die Abwehrmittel empfohlen werden. Diese beiden Veröffentlichungen hat Kleinlogel wohl in der Hauptsache benutzt.

Außerdem ist noch eine große Menge Material aus Patent- und Reklameschriften gesammelt und kritiklos abgedruckt. Der Leser wird z. B. ratlos vor den 20 Abdichtungsmitteln stehen und nicht wissen, welches von den mehr oder weniger Geheimmitteln er anwenden soll. Vielleicht verfällt er auf Nr. 20, dem von Kleinlogel erfundenen Stahlbeton, der übrigens bei allen möglichen Gelegenheiten in dem Buch empfohlen wird. Vielleicht verfällt er vernünftigerweise gleich auf Nr. 1 und 2, wo die Herstellung eines fetten, wasserdichten Obergusses aus Zement beschrieben wird. Leider ist, vielleicht durch einen Druckfehler, das Mischungsverhältnis des Obergusses mit 1:5 angegeben, es soll wohl 1:1½ heißen. Der Verfasser klärt den Leser auch über die neuesten Erfindungen (?), wie Siccifixzement, Schmelzzement usw., auf.

Möglicherweise hat dem Verfasser vorgeschwebt, daß sich aus seinem Buch allmählich eine Zementenzyklopädie, mit Hilfe der Praktiker, entwickelt. Ein solches Kompendium wäre sehr zu begrüßen. Bis dahin ist es aber noch ein weiter Weg. Goslich. [BB. 89.]

Lehrbuch der chemischen Technologie und Metallurgie. Von Prof. Dr. B. Neumann. Zweite, unter Mitwirkung hervorragender Fachleute neubearbeitete und erweiterte Auflage; mit 454 Abb. im Text und 7 Tafeln. Verlag von S. Hirzel in Leipzig 1923. Preis geheftet M 14,—; geb. M 20,—

Ich habe die erste Auflage des Neumannschen Lehrbuchs vor zehn Jahren freudig begrüßt, weil ich es als eine wertvolle Bereicherung unserer technologischen Literatur ansah.