

bar gemacht wurden, beruht wohl auf einer Selbsttäuschung, die durch Vorgänger von Herrn Z a k a r i a s und die zu seiner Zeit im „Institut für Kolloidforschung“ befindlichen Herren behoben werden könnte.

Damit erledigen sich die auf eine Suggestion berechneten Unstimmigkeiten jenes Prospektes, für dessen Abfassung Herr Z a k a r i a s die Firma Zahrádnik vorschreibt.

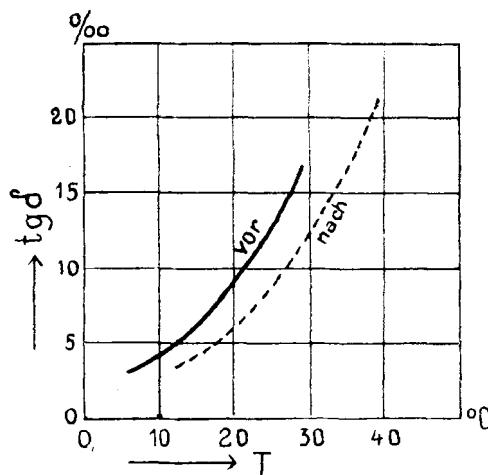
Die Z s i g m o n d y s c h e n Mebranfilter und die S ch o t t-schen Glasfilter mögen für manche Zwecke sehr dienlich sein; für die Ultrafiltration kommen die letzteren überhaupt nicht in Frage, für die Ultrafiltration hydrophiler Kolloide (Proteine, Sera, Toxine u. a.) können die ersten mit der Ultrafiltration nach B e c h h o l d - K ö n i g wohl keinen Vergleich aufnehmen; für Elektro-Ultrafiltration sind sie überhaupt nicht verwendbar.

[A. 148.]

Berichtigung.

Bei der Veröffentlichung des Artikels „Über die Angreifbarkeit von Metallen durch Isolieröl-Harzmasse“, von Dr. St. R e i n n e r, in dieser Zeitschrift Nr. 19 vom 13. Mai 1926, Seite 588 ff. ist auf Seite 590 die Abbildung 2 durch ein technisches Versehen fehlerhaft wiedergegeben.

Die Abbildung ist durch folgende zu ersetzen:



Aus Vereinen und Versammlungen.

31. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Stuttgart, den 13.—16. Mai 1926.

Erster Vorsitzender, Geheimrat Prof. Dr. T a m m a n n, Göttingen.

Prof. Dr. F. M. J a e g e r, Groningen (Holland): „Über das Atomgewicht des Siliciums und das Verhältnis der Siliciumisotope“.

Die für das Atomgewicht des Siliciums angegebenen Werte schwanken innerhalb verhältnismäßig weiter Grenzen, doch kann man wohl in der Praxis das Atomgewicht am sichersten mit 28,1 annehmen. A s t o n hat mit Hilfe seines Massenspektrographen feststellen können, daß das Silicium zwei, wahrscheinlich vielleicht auch drei verschiedene isotope Atomarten enthält. Bei Zugrundelegung der Zahl 28,1 würde das Silicium zu 90 % aus Siliciumatomen mit der Masse 28 und zu 10 % aus solchen mit der Masse 29 bestehen. Es erhebt sich dann die Frage, ob dieses Mischungsverhältnis immer daselbe, oder ob es innerhalb gewisser Grenzen veränderlich sei? In letzterem Falle könnten dann vielleicht Differenzen in dem praktischen Atomgewicht bei Bestimmung an Materialien verschiedener Herkunft erklärliech sein aus anderen Gründen als durch experimentelle Fehler. Die Frage hat aber noch ein anderes Interesse: denn auch wenn das Mischungsverhältnis der Isotope sich als konstant erwiese, würde die Überlegung dafür mehrere Ursachen angeben können. Erstens könnte die schon mehrfach gegebene Erklärung angeführt werden, nach welcher alle Materialien hier auf Erden in den Äonen der Entwicklung des Sonnensystems schon längst so

sehr durchgemischt erscheinen müssen, daß alle etwaigen ursprünglichen Verschiedenheiten im Mischungsverhältnis gänzlich ausgeglichen sind. Aber es wäre auch möglich, daß für ein solches konstantes Mischungsverhältnis der Materie inhärente Eigenschaften maßgebend wären, die z. B. ihren Grund haben könnten in der verschiedenen Stabilität der Atomkerne und Elektronensysteme. In diesem Falle würde das beobachtete konstante Mischungsverhältnis gerade in gewissem Sinne einen unmittelbaren Ausdruck darstellen für die relative Wahrscheinlichkeit, für die relative Stabilität der in Betracht kommenden Kern- und Elektronenkonfigurationen. Das Silicium wurde für diese Versuche gewählt, weil es ein auch außerhalb der Erde weit verbreitetes Element ist. Namentlich kommt es als Hauptbestandteil nicht nur in zahlreichen Gesteinsarten irdischer Herkunft vor, sondern es ist gleichfalls ein Hauptbestandteil derjenigen kosmischen Gebilde, die man Steinmeteorite oder Chondrite nennt. Ob dieselben immer dem Sonnensystem zugehört haben oder nicht, ist noch unsicher; aber es scheint doch, daß viele Untersucher dazu neigen anzunehmen, daß wenigstens ein Teil der Meteore von außerhalb des Sonnensystems stammen und gelegentlich in dasselbe hereingezogen wurden. Es wurde deshalb mit der größten jetzt zu erreichenden Genauigkeit zu bestimmen versucht, sowohl welches das Mischungsverhältnis der Siliciumisotope im Silicium von sehr verschiedener irdischer Herkunft, als auch im Silicium der Chondrite ist, wozu Meteore von sehr verschiedener Herkunft und Fallzeit benutzt wurden. Die Untersuchungen ergaben nun, daß das Mischungsverhältnis der isotypen Atomarten im Silicium von irdischer und kosmischer Herkunft, innerhalb der heutzutage höchst erreichbaren Genauigkeit der Messungen, völlig identisch ist. Zu gleicher Zeit aber ist mit diesem Resultat eine Stütze dargebracht für die Auffassung, nach der das offenbar unter allen Umständen konstante Verhältnis der Isotope in den irdischen Elementen der Ausdruck einer inneren genetischen Gesetzmäßigkeit sein dürfte.

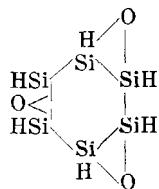
Prof. Dr. A. S t o c k, Berlin-Dahlem: „Siliciumwasserstoffe“.

Vortr. gibt eine Zusammenfassung über die Ergebnisse einer abgeschlossenen Reihe von Einzelveröffentlichungen über die Wasserstoffverbindungen des Siliciums. Die Nomenklatur der einfachen Siliciumverbindungen lehnt sich zweckmäßigerweise an die organische an; man nennt die gesättigten Hydride: Monosilan (SiH_4), Disilan (Si_2H_6) usw. und bezeichnet die übrigen Verbindungen als Substitutionsprodukte der Silane. Das Silicium neigt besonders zur Bildung von Ketten, deren Glieder abwechselnd aus Si- und O-Atomen bestehen. Für die Stammsubstanzen dieser Verbindungsklasse hat sich der Name, „Siloxane“ bewährt. Die Siloxane mit gleich vielen Si- und O-Atomen sind Polymere des Oxomonosilans $\text{SiH}_2(\text{O})$. Diese monomere Substanz wurde „Prosiloxan“ genannt. Bei der experimentellen Behandlung der vielfach selbstentzündlichen, luft- und wasserempfindlichen, nur in kleinen Mengen zu erhaltenen Verbindungen wurde das Vakuumverfahren angewandt, das die Stoffe nur mit Glas und Quecksilber in Berührung bringt. Zur Trennung und Reinigung der flüchtigen Substanzen wurde möglichst die fraktionierte Destillation oder Kondensation, zur Kennzeichnung und Erkennung der einzelnen Verbindungen die Tensionsmessung benutzt. Niedrig molekulare flüchtige ungesättigte Siliciumhydride aufzufinden ist nicht gelungen, doch neigt das Silicium durchaus zur Bildung wasserstoffärmerer Hydride. Vergleicht man die Siliciumchemie mit der Kohlenstoffchemie, so erkennt man manche Ähnlichkeit, vor allem eine weitgehende Übereinstimmung in den Formeln der Verbindungen. Diese Tatsache kann nicht überraschen, weil C und Si, entsprechend ihrer Stellung im natürlichen System und im Einklang mit der Vorstellung, die man sich vom Bau der beiden Atome macht und welche größte Ähnlichkeit in der Anordnung der äußersten (Bindungs-)Elektronen beim C und Si annimmt, in ihrer positiven (Sauerstoff-) und negativen (Wasserstoff-) Höchstwertigkeit miteinander übereinstimmen. Beide Höchstwertigkeiten haben den Wert 4; die „Grenz“-Hydride und -Oxyde sind: CH_4 und SiH_4 , CO_2 und SiO_2 . Eine weitere Ähnlichkeit liegt darin, daß Si seine Atome wie C zu längeren Ketten vereinigen kann: Si_5H_{12} , Si_6H_{14} . Hier be-

steht allerdings eine deutliche Verschiedenheit, insofern die Si-Ketten schon bei geringer Länge, von Si_3 an, anfangen, brüchig zu werden. Die nähere Betrachtung zeigt aber sehr tiefgehende Unterschiede zwischen Si- und C-Chemie. Beim C sind die Affinitäten gegenüber positiven (H-) und negativen (O-)Elementen fast genau gleich. Auf diesem Ebenmaße beruht die Vielseitigkeit der C-Chemie, die Riesenzahl beständiger C-Verbindungen, welche H und O nebeneinander enthalten, und die Rolle des C in der organisierten Natur. Beim Si dagegen übertrifft die positive Affinität, z. B gegenüber O oder Halogenen, bei weitem die negative, gegenüber H; das Si ist ein stärker positives Element als C. Der zweite in die Augen springende grundsätzliche Unterschied zwischen C- und Si-Chemie liegt in der außerordentlichen Neigung der Si-Verbindungen zur Polymerisation und Kondensation. Für die Herleitung dieser Erscheinung aus dem Atombau fehlt es heute noch an Unterlagen. Beide Eigenschaften des Si-Atoms — die überwiegende Sauerstoffaffinität und die Neigung zur Assoziation — sind die Ursache, daß das Silicium in der Natur, auf der Erdoberfläche mit ihrer oxydierenden Atmosphäre, nur in seiner höchsten Oxydstufe, in der starren Form der Kiesel säuren und der Silicate auftreten kann.

Dr. H. Kautsky, Berlin-Dahlem: „Vom Wesen einiger sechsgliedriger Siliciumverbindungen“.

Vortr. berichtet über chemische Eigenschaften der großen Gruppe von Siliciumverbindungen, die sich vom Siloxen, $Si_6O_3H_6$, ableiten. Die fortschreitenden Untersuchungen führen zu einer ganz besonderen Beachtung der Grenzflächenvorgänge in diesen eigenartigen Verbindungen. Sie weisen einen experimentellen Weg, um den Einfluß der chemischen Konstitution fester Grenzflächen auf Vorgänge an solchen wie Adsorption, chemische Umwandlungen, Energieübertragung angeregter Moleküle, Katalysen usw. zu erforschen. Zur Zeit wissen wir über Vorgänge an chemisch aktiven Oberflächen nur äußerst wenig. Sie sind unter anderm auch vom Standpunkte biologisch-chemischer Fragen von Interesse. Zur Ausführung solcher Untersuchungen mangelte es bisher an reaktionsfähigen definierten Stoffen mit vergleichbaren stark entwickelten Grenzflächen. Bei dem Siloxen und in ganz gleicher Weise bei seinen Derivaten haben wir es mit äußerst reaktionsfähigen festen Substanzen zu tun, die sehr mannigfaltig, stufenweise quantitativ chemisch umgewandelt werden können, ohne dabei ihren eigentümlichen morphologischen Bau zu verändern. Dieser ermöglicht es, daß sämtliche Moleküle der Substanzen in unmittelbarer Beziehung zum umgebenden Medium stehen. Das Siloxen bildet sich aus Calciumdisilicid $CaSi_2$ und Salzsäure und hat die Zusammensetzung $Si_6O_3H_6$ mit folgender Strukturformel:



Es hat alle Eigenschaften hochpolymerer Stoffe. Eine sehr feste Verknüpfung sämtlicher Moleküle in den Elementarlamellen muß vorhanden sein, möglicherweise durch den Sauerstoff des Siloxens in Form von Si-O-Si-Verbindungen. Daß die Anordnung der Moleküle anisotrop ist, zeigt sich in der Doppelbrechung und dem Pleochroismus der Blättchen, besonders aber auch darin, daß Fluoreszenz und Chemilumineszenz polarisiert sind. Die Reaktionsfähigkeit des Siloxens beruht auf seinen stark reduzierenden Wirkungen. An der Luft entzündet es sich, Wasser wird unter Wasserstoffentwicklung zersetzt. Alle chemischen Umsetzungen gehen rasch vor sich ohne Veränderung des festen Baus. Will man nicht die unwahrscheinliche Annahme machen, daß so ganz verschiedene Stoffe, wie Brom, Wasser (von dem sie oft nicht einmal benetzt werden), Ammoniak, Essigsäureanhydrid, Amilin, Schwefelsäure usw. (ohne Quellung hervorzurufen) sich in größeren Mengen in den Siliciumverbindungen sehr rasch echt lösen, so muß man zu der Auffassung greifen, daß sämtliche Moleküle der Siliciumverbindungen schon in Grenzflächen liegen und in unmittelbarer Beziehung zum umgebenden Medium stehen. Die Ge-

schwindigkeit und Richtung der Diffusion, die die Reaktionsgeschwindigkeit regelt, gibt auch einen Anhalt über den Bau der Blättchen der Siliciumverbindungen. Man kann vielleicht biologisch interessierende Fragen näher kommen, wenn es gelingt, an Grenzflächen reaktionsfähiger Verbindungen organische Synthesen unter normalen Bedingungen auszuführen, die endotherm verlaufen, bei denen also die durch Lichtabsorption oder die durch Oxydation der Grenzflächen zugeführte Energie zur Bildung neuer energiereicher Stoffe verbraucht wird, wie es z. B. der Fall ist bei biologischen Grenzflächenreaktionen wie der Reduktion der Kohlensäure (Assimilation) (O. Warburg), beim Aufbau des Glykogens aus Milchsäure im Muskel (Meyerhoff) usw.

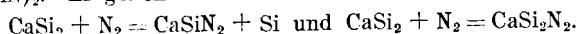
Prof. Dr. Fr. Körber, Düsseldorf: „Silicide des Eisens“.

Nachdem die Erkenntnis der Bedeutung des Siliciumgehaltes zunächst für das graue Gußeisen, späterhin auch für besondere Guß- und Stahlqualitäten zum Allgemeingut der Metallurgen geworden war, gewann die Herstellung und Verwendung siliciumhaltiger Eisenlegierungen einen immer größeren Umfang. Damit kam der Konstitutionserforschung derselben, insbesondere der Frage der Verbindungsbildung zwischen beiden Elementen, und einem planmäßigen Studium des Einflusses des Siliciums auf die Eigenschaften von Eisen und Stahl eine stets wachsende Bedeutung zu. Man kann die Existenz der drei Silicide $FeSi_2$, $FeSi$ und Fe_2Si annehmen. Von einzelnen Forschern sind auch noch angegeben worden Fe_3Si , Fe_3Si_2 , Fe_5Si_2 , $FeSi_3$. Das Monosilicid $FeSi$ kann als sicher erwiesen gelten. Das Vorhandensein eines Silicids Fe_2Si ist nach Tammann unwahrscheinlich. Die bei der thermischen und magnetischen Analyse in guter Übereinstimmung festgestellten Umwandlungen, die entsprechenden Gefügeänderungen und der röntgenographische Befund im Verein mit dem Auftreten wohl ausgebildeter Kristalle der Zusammensetzung Fe_3Si_2 lassen das Vorhandensein dieser Verbindung gesichert erscheinen. Für das Auftreten irgendwelcher anderer eisenreicher Silicide haben die Untersuchungen keine Stütze gebracht. Es wird nun der Einfluß des Siliciums auf die Umwandlungen des Eisens besprochen und die Konstitution der eisenreichen ternären Legierungen des Systems Eisen, Silicium, Kohlenstoff, die von großer technischer Bedeutung sind. Leider gestatten die schlechten mechanischen Eigenschaften der hochsiliciumhaltigen Legierungen es nicht, ihre ausgezeichnete chemische Widerstandsfähigkeit für praktische Zwecke voll auszunutzen. Die Silicide sind sämtlich durch eine große Härte und durch große Sprödigkeit ausgezeichnet. Eine Bearbeitung durch spanabhebende Werkzeuge und erst recht eine Formgebung durch Schmieden od. dgl. kommt für Legierungen mit mehr als etwa 5% Si praktisch nicht in Frage. Auch der Herstellung von Gußstücken stellen sich mit steigendem Siliciumgehalt große Schwierigkeiten entgegen, da infolge der stark wachsenden Sprödigkeit die unvermeidlichen Wärmespannungen leicht zu Rißbildung führen. Doch kann durch Kohlenstoffzusatz eine beträchtliche Herabminderung der Sprödigkeit erzielt werden, die es gestattet, auch höher siliciumhaltige und damit säurebeständige Gußstücke bis zu 20% Si (Thermisilid) von beträchtlichem Ausmaße für die Zwecke der chemischen Industrie herzustellen. Im übrigen finden die als Ferrosilicium bekannten Legierungen, die bis zu etwa 12% Si im Hochofen, in höheren Gehalten bis über 90% Si im Elektroofen hergestellt werden, lediglich Verwendung zu metallurgischen Zwecken, vornehmlich als Desoxydationsmittel bei der Stahlerzeugung, und als Legierungszusatz bei der Herstellung siliciumhaltiger Stahl- und Gußeisensorten. In der Elektrotechnik haben Eisen-Siliciumlegierungen bis zu rund 4% Si etwa seit Beginn dieses Jahrhunderts eine ausgedehnte Verwendung gefunden, nachdem vornehmlich durch die Untersuchungen von E. Gummlich deren besondere Eignung für Dynamo- und Transformatorenbleche, aber auch für die Zwecke der Hochfrequenztechnik erkannt worden ist. Es zeigte sich bei diesen Untersuchungen, daß im Vergleich zu dem bis dahin allein gebräuchlichen siliciumfreien Material, entsprechend dem höheren spezifischen Leitungswiderstand, der Wirbelstromverlust stark verringert, und gleichzeitig die Koerzitivkraft und der Hystereseverlust vielfach kleiner, die Maximalpermeabilität aber größer war. Die Überlegenheit des „legierten“ Bleches gegenüber dem normalen Transformatorenblech

kommt am deutlichsten in der Erniedrigung der Verlustziffer, d. h. der Summe der Wirbelstrom- und Hystereseverluste auf weniger als den dritten Teil zum Ausdruck. Es hat sich dabei gezeigt, daß die Verbesserung der magnetischen Eigenschaften nicht etwa auf eine direkte Wirkung des Siliciums zurückzuführen ist; die Wirkung ist nach Guimlich vielmehr eine indirekte, indem das Silicium verhindert, daß der in dem technischen Eisen unvermeidliche Kohlenstoff in Lösung geht, und sogar den Zerfall des Eisencarbides unter Abscheidung von magnetisch wenig schädlicher Temperkohle begünstigt. Dem Siliciumzusatz zu derartigen Materialien für die Zwecke der Elektrotechnik ist mit etwa 4% eine Grenze gesetzt, weil ihre Verarbeitung zu dünnen Blechen und Drähten durch die starke Abnahme der Kaltbildsamkeit, Abnahme der Formänderungsfähigkeit unter gleichzeitiger Zunahme der Härte und Festigkeit, bei Siliciumgehalten über 2% sehr erschwert wird. Die Steigerung der Festigkeit des Eisens durch Siliciumzusatz ist vor allem auch mit einer wesentlichen Steigerung der Elastizitätsgrenze verknüpft, während bei einem Zusatz bis zu 2% Si die Formänderungsfähigkeit und die Zähigkeit nur unwesentlich abnehmen. Diese günstige Wirkung wird in der Spezialstahlindustrie bei der Erzeugung von Federstählen nutzbar gemacht, indem Stählen mit mittlerem Kohlenstoffgehalt je nach dem besonderen Verwendungszwecke Siliciumgehalt von 0,5 bis über 2% gegeben werden. In neuester Zeit ist in dem Streben nach hochwertigen Baustoffen für die Zwecke des Eisenhochbaues auch dem kohlenstoffarmen Flußstahl mit einem höheren Siliciumgehalt bis zu etwa 1% große Aufmerksamkeit geschenkt worden. In dem hochsilizierten Flußstahl liegt ein Werkstoff von sehr beachtlichen Eigenschaften vor, der bei wesentlich gesteigerten Werten der Zugfestigkeit und besonders der Streckgrenze eine hohe Formänderungsfähigkeit und Zähigkeit besitzt.

Prof. Dr. L. Wöhler, Darmstadt: „Silicium und Stickstoff“.

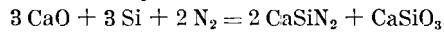
Es ist seit langem bekannt, daß die Siliciumnitride den Stickstoff als Ammoniak abgeben können. Das Ausgangsmaterial Sand und Kohle ist ebenso wohlfeil wie das des Kalkstickstoffs (Kalk und Kohle), die Vorbereitung im elektrischen Ofen ähnlich, der Aufwand etwa gleich. Es ist daher auffällig, daß über diese Bildung einfacher Silicide noch so wenig Klarheit herrscht. Vortr. erwähnt die verschiedenen Arbeiten von Schützenberger und Colson, Friederich und Sittig, Weiß und Engelhardt sowie von Funk zur Darstellung von Siliciumnitriden. Die Frage der direkten Bindung von Stickstoff durch Silicium ist bisher wissenschaftlich eindeutig noch praktisch gelöst, während die Analogie zu Kohlenstoff die Synthese des Silicocyanids SiN oder gar die noch einfacheren elementaren Synthesen der Silicoblausäure SiHN hätte erwarten lassen. Erfolgreicher waren die Bemühungen, eine dem Kalkstickstoff analoge Siliciumstickstoffverbindung durch Calciumsilicid zu bewirken. Allerdings verlaufen die Reaktionen beim Silicium komplizierter als beim Kohlenstoff, denn während es anscheinend nur ein Calciumcarbid CaC_2 gibt, entstehen zwei Calciumsilicide CaSi_2 und CaSi , welche beide Stickstoff absorbieren, aber in sehr ähnlichen Vorgängen zwei verschiedene Produkte erzeugen: das dem Stickstoff analog zusammengesetzte Calciumsilicocyanamid CaSiN_2 und das Calciumsilicocyanid $\text{Ca}(\text{SiN})_2$. Es wurden nun zunächst die reinen Calciumsilicide dargestellt und zwar erhielt Vortr. beim Zusammenschmelzen der Komponenten zunächst das Silicid Ca_2Si_2 , während das von Tamara als einziges in der Schmelze nachgewiesene Silicid CaSi_2 erst bei fallender Temperatur durch Zerfall des Ca_2Si_2 erhalten wurde. Wahrscheinlich bildet sich auch noch ein drittes Carbid, Ca_3Si , während das von Hackspill angegebene Silicid Ca_3Si_2 nicht beobachtet werden konnte. Die beiden reinen, darstellbaren Silicide des Calciums, Ca_2Si_2 und CaSi_2 , wurden nun der Einwirkung des Stickstoffs ausgesetzt. Bei Einwirkung auf das Disilicid entsteht zur Hälfte Calciumsilicocyanamid CaSiN_2 unter Abscheidung von Silicium (ganz ähnlich der Kalkstickstoffbildung), zur andern Hälfte entsteht Calciumsilicocyanid $\text{Ca}(\text{SiN})_2$. Es gehen also die Reaktionen vor sich



Die beiden Produkte sind im siedenden Wasser unlöslich.

Das Calciumsilicocyanamid aber löst sich in heißer verdünnter Salzsäure zunächst ohne Kieselsäureabscheidung. Es lag nahe, in der Lösung Silicoharnstoff $\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ oder Silicocyanamid SiN NH_2 zu vermuten. Es hat sich gezeigt, daß aus dem Calciumsalz sich zuerst unlösliches Silicocyanamid bildet, die Bildung von Silicoharnstoff aber nicht nachgewiesen werden kann.

Das Ca_2Si_2 nimmt auch direkt Stickstoff auf unter Bildung von $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_2$, das aber unter weiterer Stickstoffaufnahme salzsäure-lösliches Silicocyanamid bildet. Wie bei der Kalkstickstoffreaktion wirkt auch bei der Silicostickstoffbindung Zusatz von Calciumchlorid beschleunigend auf die Azotierung. Da auch aus Kalk und Silicium sich Silicid bildet, so versteht es sich, daß die Aufnahme von Stickstoff auch durch dieses Gemisch stattfindet. Ein Gemenge von 95% Ferrosilicium und Kalk läßt sich bis zu einem Gehalt von 21% Stickstoff azotieren, so daß schon ein bei 800° entstehendes Produkt fast nur aus Calciumsilicocyanamid besteht:



Schon Salmiak läßt aus dem letzten Produkt durch hydrolytische Spaltung fast den ganzen Stickstoff entweichen, was für die Ergänzung des verlorenen Ammoniaks bei der Darstellung des Solvaysodoprozesses von Interesse wäre. Ebenso wie durch Salzsäure wird auch durch Kohlensäure das Produkt quantitativ aufgeschlossen, ebenso durch Essigsäure und Oxalsäure und zwar viel leichter als Kalkstickstoff, was für seine direkte Anwendbarkeit zu Düngerzwecken besonders günstig erscheint. Indessen ist im Hinblick auf das Haber-Bosch-Verfahren die Aussicht auf technische Verwendung des Siliciumstickstoffs gering.

Prof. Dr. O. Ruff, Breslau: „Bildung und Zersetzung des Siliciumcarbids“.

Die Bildung und Zersetzung des Siliciumcarbids ist schon vielfach untersucht worden, doch sind die ermittelten thermischen Daten zum Teil noch unsicher und unzureichend. Um genauere Zahlen zu erhalten, hat Vortr. (gemeinsam mit M. Konischak) die Dissoziationsdruckkurve des Siliciumcarbides in Argon bestimmt unter Verwendung von Graphittiegeln, die mit Vanadincarbid glasert waren. Es sind dann neue Dampfdruckkurven aufgenommen worden unter Verwendung eines Tiegels von Siliciumcarbid, der dadurch dicht gemacht wurde, daß man solange Silicium darin verdampfen ließ, bis der Tiegel dicht war. Es wurde die logarithmische Dissoziationsdruckkurve des Siliciumcarbides aufgenommen sowie die Partialdruckkurve des Siliciums im Siliciumcarbid. Auch die Frage, ob es noch mehrere Siliciumcarbide gibt, wurde erörtert und dabei festgestellt, daß bei hohen Temperaturen es keine anderen Siliciumcarbide außer SiC gibt. Über das Auftreten anderer Carbide bei tiefen Temperaturen läßt sich Bestimmtes nicht aussagen, aber man kann wohl behaupten, daß das Auftreten eines anderen Carbids sehr unwahrscheinlich ist.

Dr. F. Singer, Berlin-Charlottenburg: „Die physikalischen Eigenschaften keramischer Massen“.

Keramische Massen sind nicht einheitlich. Man hat nur dann ein Steinzeug gleicher Qualität vor sich, wenn alle Rohmaterialien und Darstellungsprozesse gleich bleiben. Die exakte Untersuchung von Ein- und Mehrstoffsystemen und ihre Schmelzverhältnisse bilden nur bedingt die Grundlage der wissenschaftlichen Untersuchungen der keramischen Massen, die sich grundsätzlich von den Schmelzsystemen durch ihren Sinterungszustand unterscheiden. Schmelzsysteme sind in ihrer flüssigen Phase durch vollständige chemische und physikalische Homogenität charakterisiert. Die kristalline Phase wird hier um so eher unberücksichtigt gelassen, als die Glasindustrie in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle bestrebt ist, nur die flüssige amorphe Phase ohne die kristallisierte feste stabil zu erhalten. Während also für Schmelzsysteme vollständige chemische und physikalische Homogenität der flüssigen Phase in ihrer gesamten Ausdehnung gefordert wird, kann man die Sinterungssysteme der Keramik als solche mit unvollständiger physikalischer und chemischer Homogenität der flüssigen Phase in dem Sinne auffassen, daß die zuerst aufgestellte Forderung zwar nicht für die gesamte Masse, wohl aber für bestimmte kleine Raumteile dieser Masse bestehen bleibt. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Massen dieser Raum-

teile weichen naturgemäß voneinander ab, wenn auch in den meisten Fällen nur wenig. Zwischen ihnen, und diese verkittend und verbindend, liegen die kristallinen Teile des Grundstoffes. Demnach versteht man unter Sinterung das Ergebnis lokaler Schmelzprozesse, deren Beginn durch die Lage der Eutektika in den wirksamen Schmelzsystemen der Massebestandteile als auch der ungewollten Verunreinigungen gegeben ist. Gesinterte Massen enthalten also neben bereits erschmolzenen glasigen Stoffen noch nicht gelöste Kristallite des Ursprungsmaterials und neugebildete Kristalle. In welcher Weise diese letzteren für das entstandene Produkt charakteristisch sind, wird durch eine Reihe von Lichtbildern veranschaulicht, die besonders dadurch interessant sind, daß als erstes Lichtbild ein Dünnschliff eines altrömischen Steinzeuges gezeigt wird; die folgenden veranschaulichen, daß gewöhnliche Produkte heute noch weder einen graduellen noch prinzipiellen Fortschritt gegen Steinzeug der römischen Zeit zeigen. Die prinzipielle Entwicklung wird durch eine Serie von Lichtbildern veranschaulicht, in denen gezeigt wird, wie durch besondere Gestaltung der Kristallisationsausscheidungen (Mullit) die physikalischen Eigenschaften beeinflußt werden. Diese physikalischen Eigenschaften werden in zahlreichen Tabellen durch hunderte von exakten Ziffern belegt. Von besonderem Interesse ist hierbei die Qualitätsentwicklung keramischer Massen, speziell von Steinzeug in dem letzten Jahrzehnt. Es ist gelungen, die mechanischen Festigkeiten etwa zu verdreifachen, so daß die als spröde bezeichneten Werkstoffe, wie Steinzeug, beispielsweise in der Druckfestigkeit hinter Gussisen nicht mehr zurückstehen. Der Vortrag veranschaulichte, wie sich die keramische Technik wissenschaftliche Forschungen zunutze macht und für die Entwicklung der Industrie tätig ist.

Prof. Dr. V. Rothmund, Prag: „Dampfdruck und Basenaustausch bei Zeolithen und Permutiten“.

Die Gruppe von Silicaten, die man unter dem Namen Zeolithen zusammenfaßt, zeichnet sich durch zwei Eigentümlichkeiten aus: durch ein anderes Verhalten bei der Wasserabgabe, als bei den meisten Kristallwasser enthaltenden Verbindungen beobachtet wird, und durch ihre Fähigkeit, ihre Basen beim Zusammenbringen mit Salzlösungen auszutauschen. Beide Erscheinungen sind auf die große Neigung dieser Stoffe, feste Lösungen zu bilden, zurückzuführen, bei denen sich aber in bemerkenswertem Unterschied von den meisten anderen festen Lösungen der Gleichgewichtszustand sehr rasch einstellt, so daß sie ein geeignetes Objekt für die Untersuchung dieser sonst dem Experiment so schwer zugänglichen Systeme bilden. Darin liegt ihre große Bedeutung für die theoretische Chemie, während ihre vielleicht noch nicht genügend gewürdigte praktische Wichtigkeit allein auf der zweiten der erwähnten Eigentümlichkeiten, dem Basenaustausch beruht. Nicht alle von den Mineralogen als Zeolith bezeichneten Stoffe zeigen die genannten Eigentümlichkeiten. Auch sind dieselben nicht auf die Zeolithen beschränkt. Aber sie sind so charakteristisch für die Zeolithen und bei ihnen am eingehendsten untersucht, daß es berechtigt erscheint, von einem zeolithischen Basenaustausch zu sprechen. Der Wassergehalt der Zeolithen entspricht keinem stöchiometrischen Verhältnis und ändert sich mit dem Wassergehalt der Luft. Diese Änderung ist aber nicht der Verwitterung eines Salzhydrates analog, sondern von dieser dadurch scharf unterschieden, daß nicht eine neue wasserärmere Phase entsteht, sondern die Eigenschaften sich stetig mit dem Wassergehalt ändern, wie das von Rinne speziell für die optischen Eigenschaften nachgewiesen wurde. Man erkennt dies sofort daran, daß der Kristall bei der Wasserabgabe klar und homogen bleibt. Damit steht im engsten Zusammenhang die Änderung des Dampfdrucks bei gegebener Temperatur mit dem Wassergehalt, die ebenfalls kontinuierlich vor sich geht. Zeolithen sind als feste Lösungen von Wasser anzusehen, doch ist Wasser nicht der einzige Stoff, der in dieser Weise in die Zeolithen eindringen kann, es läßt sich das Wasser auch durch Sauerstoff, Luft, Wasserstoff oder organische Stoffe ersetzen. Die Erscheinung erinnert an Absorptionsvorgänge, trotzdem hält es Vortr. nicht für richtig, sie als Absorption zu bezeichnen, da sie nicht auf die Oberfläche beschränkt ist. Auf Grund der für den Basenaustausch gefundenen Tatsachen läßt sich die Gleichgewichtsbedingung ableiten, die an die Stelle des Massenwirkungsgesetzes zu treten

hat. Auf die praktischen Anwendungen der Austauschfähigkeit von Silicaten wurde man aufmerksam, als man sich die Frage vorlegte, wieso gewisse Salze im Boden festgehalten werden, wobei es sich zeigte, daß der Boden einen in Salzsäure löslichen Bestandteil enthält, der sich genau so verhält wie die Zeolithen. Durch diese Eigenschaft ist der Boden befähigt, die für die Ernährung der Pflanzen wichtigen Kationen, namentlich diejenigen des Ammoniums, Calciums, Kaliums und Eisens aus ihren Lösungen aufzunehmen und bei der Einwirkung von anderen Lösungen, wie solchen von Natriumsalzen, wieder abzugeben, während reines Wasser ohne Einwirkung bleibt. Der Basenaustausch in den zeolithischen Bestandteilen des Bodens ist somit eine Grundbedingung für das Leben der Pflanze. Man hat daher auch versucht, dem Boden künstliche Zeolithen zuzuführen und durch diese Düngung eine Wachstumsverbesserung erzielt. Die ausgedehnteste Verwendung haben die Permutite für die Wasserkochung gefunden, indem man das harte Wasser über Natriumpermutit fließen läßt, der sein Natrium gegen das im Wasser gelöste Calcium, Magnesium, Eisen usw. austauscht. Die Umkehrbarkeit des Vorganges ermöglicht die technische Anwendung, da der Permutit nach Behandeln mit starker Kochsalzlösung in Natriumpermutit zurückverwandelt werden kann. Die Verhältnisse liegen hier besonders günstig, weil das Calcium eine große Neigung hat, in den Permutit einzutreten, und die Verdünnung hier günstig wirkt. Den Bemühungen verschiedener Gesellschaften, namentlich der deutschen Permutitfiltergesellschaft ist es gelungen, das Verfahren so auszubilden, daß es weitgehende Anwendung finden konnte. Außerdem sind eine Reihe von anderen Verwendungen der Permutite vorgeschlagen worden. So läßt sich durch seine Einwirkung die Melasse von Kali und Betain befreien. Auch zum Entkalzen von tierischen Häuten können sie verwendet werden. Gold läßt sich aus verdünnten Lösungen wie etwa dem Meerwasser gewinnen unter Verwendung von Zinnpermutit. Endlich hat man auch Ultramarin aus den Zeolithen durch Einwirkung von Sulfiden gewinnen können, und diese Darstellung gewährt den Vorteil, daß man es durch Variation der Versuchsbedingungen viel besser als sonst in der Hand hat, den gewünschten Farbton hervorzubringen.

Prof. Dr. G. Keppler, Hannover: „Physikalisch-chemische Probleme der Glastechnik und Keramik“.

Glas ist eine stark unterkühlte Schmelze, die bei gewöhnlicher Temperatur eine außerordentlich hohe Zähigkeit besitzt und dadurch den festen Zustand vortäuscht. Daraus folgt, daß die Maximaltemperatur, die im Herstellungsgang des Glases erreicht wird, wesentlich höher liegt als die Temperatur, die für das betreffende System die Grenze fest flüssig kennzeichnet, mit anderen Worten, die Gläser sind immer vollkommen durchgeschmolzen. Für die Erzeugnisse der Keramik liegt die maximal erreichte Brenntemperatur unterhalb der Grenze fest flüssig. Ferner dürfte nur in seltenen Fällen, vermutlich nur bei praktisch quarzfreien Tonen, deren Gemenge also von vornherein in feinster und sehr gleichmäßiger Verteilung vorliegen, durch den Brand das Gleichgewicht erreicht werden. In den allermeisten Fällen, vor allem bei den Kunstmassen, unterbleibt die vollständige Auflösung einzelner Bestandteile, vor allem des Quarzes, und damit die Einstellung des Gleichgewichtes. Einerlei nun, ob das Gleichgewicht und damit die maximal mögliche Menge der Schmelze für die Brenntemperatur erreicht ist oder nicht, das keramische Produkt enthält bei der Maximaltemperatur des Brandes unten immer viel „Festes“. Seine Sonderart, vor allem sein Herstellungsgang fordert, daß die Menge der Schmelze nicht zu stark in den Vordergrund tritt, weil sonst die innere Reibung in der Masse zu klein wird und damit die Formbeständigkeit verloren geht.

Für die Keramik ist sowohl die Natur der Rohmaterien mit ihren mit den Fundorten schwankenden Eigenschaften, wie die Ausbildung neuer fester Individuen aus der Masse von größerer Bedeutung als beim Glas. Die Keramik bietet schon bei der Formgebung eine Reihe physikalisch-chemischer Probleme. Die Plastizität, Bindefähigkeit und alle damit zusammenhängenden Eigenschaften sind noch nicht voll aufgeklärt. Auch die Ursachen für die oft mangelnde Eignung von Tonen für das Gießverfahren sind nicht befriedigend er-

forscht. Die Methoden der Trocknung würden eine Förderung erfahren, wenn wir über die Tensionen feuchter Tonmassen besser Bescheid wüßten. Eine grundlegende und durchsichtige Behandlung der keramischen Masse ist nur möglich, wenn man die in Betracht kommenden Drei- und Mehrstoffsysteme genau kennt.

Von ähnlicher Bedeutung ist die Aufklärung dieser Systeme über das Glas. Mit großem Interesse wird neuerdings die Frage nach der „Konstitution des Glases“ besprochen. Es hat eine Zeit gegeben, in der man die Gläser als einheitliche Verbindungen bestimmter Atomgruppierungen aufgefaßt hat. Diese Anschauung hat der Vorstellung Platz gemacht, daß wir eine gegenseitige Lösung einer größeren Zahl von Molekülen vor uns haben. G e h l h o f f versuchte, Einblick in die Konstitution des Glases zu erhalten durch die Ionisation. Er fand, daß die elektrische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur weniger stark zunimmt, als die Zähigkeit des Glases fällt, und glaubt, daraus schließen zu dürfen, daß die Ionisation des Glases mit steigender Temperatur abnimmt. Vortr. scheint es fraglich, ob dieser Schluß berechtigt ist, denn die Beweglichkeit der im Strom wandernden Ionen ist nicht direkt und einzig mit der Viscosität des Gesamtglases verbunden. Man hat der Frage nach der Konstitution des Glases deshalb auch besonderes Interesse von wissenschaftlicher Seite zugewandt, weil bei verschiedenen Versuchen gewisse Unstetigkeiten in der Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet sind. Wiederholte Erhitzung oder die Tatsache, ob das Glas im Hafen oder in der Wanne geschmolzen ist, verändert die Eigenschaften. Gerade diese Erscheinung spricht dafür, daß die in einem Glase vorhandenen Verbindungen nicht unveränderlich und unabhängig von der Temperatur sind, sondern daß das Glas seine chemische Konstitution als Folge komplizierter, oft träge der Temperatur folgender Gleichgewichte bei jeder Erhitzung und Abkühlung ändert. Auch der Versuch, im Glas ein kolloides System zu sehen, ist gemacht. Aber den Glaszustand selbst mit Kolloideigenschaften in Verbindung bringen zu wollen, hält Vortr. für abwegig, denn das widerspricht der Tatsache, daß gute Gläser optisch leer sind.

Dr. E. Jänecke, Heidelberg: „Die Konstitution von Zement“.

Im wesentlichen ist die Konstitution des Portlandzementklinkers in bezug auf die Rolle, die Kalk, Tonerde und Kieselsäure darin spielen, geklärt. Wir verdanken dies namentlich den Untersuchungen, die im Carnegie-Institut in Washington am System Kalk, Tonerde und Kieselsäure durchgeführt wurden, insbesondere sind hier zu nennen die Arbeiten von R a n k i n, der ein Zustandsdiagramm für das System $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ aufgestellt hat, welches bisher als maßgebend galt. Vortr. nahm, als er vor 15 Jahren an das Studium des Portlandklinkers vom Standpunkt der Phasenlehre herantrat, im Portlandzementklinker das Vorhandensein einer chemischen Verbindung, des Alits, an, die jedoch von vielen Forschern angezweifelt und auch von R a n k i n nicht gefunden wurde. L e C h a t e l i e r und T ö r n e b o h m hatten in der Schmelze vom Portlandzementklinker mehrere Gefügebestandteile gefunden, und T ö r n e b o h m hatte diesen, da er die chemische Zusammensetzung nicht kannte, die Verlegenheitsnamen Alit, Belit, Celit und Felit gegeben. Die Bestandteile Celit und Felit sind so wenig scharf charakterisiert, insbesondere der Felit, daß wohl kaum gesagt werden kann, was diese Verbindungen sind. Celit ist vermutlich eine eisenhaltige Verbindung. Genauer bekannt sind aber die beiden anderen Stoffe, besonders der Alit. Vortr. hatte bei den Zementtagen in den Jahren 1912—1914 die Auffassung vertreten, daß der Alit identisch sei mit der chemischen Verbindung $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; eine Ansicht, die auf scharfen Widerspruch stieß. Nun ist kürzlich eine Arbeit von D y c k e r h o f f erschienen, der die Untersuchungen von R a n k i n genau nachprüfte und sie in allen Punkten bestätigt fand bis auf die von Jänecke gefundenen Verbindungen Alit $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. D y c k e r h o f f bestätigt die Existenz dieser Verbindung, deren optischen Charakter er genauer feststellte als es seinerzeit Jänecke möglich war. Es ist demnach festgestellt, daß der Alit eine einheitliche Verbindung ist, und als Hauptbestandteil des Zements angesehen werden muß. Es läßt sich jetzt also sagen, der Zement besteht je nach der Art der Herstellung neben glasartigem aus

den Verbindungen Alit, Dicalciumsilicat, Tricalciumsilicat, Tricalciumaluminat, der Verbindung $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ und möglicherweise auch freiem CaO. Das Dicalciumsilicat ist jedenfalls der Belit T ö r n e b o h m s. Neuerdings ist ein Zement ganz anderer Art aufgetaucht, der besonders gute hydraulische Eigenschaften aufweist. Er wird hauptsächlich in Frankreich hergestellt, da zu seiner Herstellung Bauxit notwendig ist. Von besonderem Interesse ist es, daß es gelungen ist, die Verwendung des Bauxits zu umgehen und den kieselsäurearmen Zement unter Verwendung von Ton herzustellen (D. R. P. 409 665, Bad. Anilin- und Soda-Fabrik D. R. P. Anm. K. 93 773, Krupp, Aktiengesellschaft).

Der Zement enthält nun aber nicht nur Kalk, Tonerde und Kieselsäure, sondern besonders auch noch Eisenoxyd, und es ist deswegen zu untersuchen, welche Veränderungen im System $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ hierdurch hervorgerufen werden. Das Eisenoxyd verhält sich in vieler Beziehung ganz anders als die Tonerde. Es bildet sich keine dem Alit entsprechende Verbindung, auch die Kalk-Eisenoxyd-Verbindungen sind nicht dieselben. Das Eisen im Zement wird in erster Linie dazu beitragen, das Schmelzen zu erleichtern und damit die Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Komponenten leichter herzustellen. So ist z. B. von G l a s e n a p p gefunden, daß die Anwesenheit von Eisenoxyd die Bildung von Alit sehr befördert, während aus den reinen Komponenten sich bekanntlich der Alit ($8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) erst bei verhältnismäßig hoher Temperatur und längerem Erhitzen bildet. In gewissem Umfang wird das Eisenoxyd Tonerde isomorph in den Verbindungen vertreten können. Genaue Untersuchungen hierüber sind noch nicht bekannt. Die Kalkeisenverbindung, die vermutlich im Zement vorkommt, hat die Formel $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ und ist vielleicht der Celit T ö r n e b o h m s. Ein vollständiges Ersetzen der Tonerde durch Eisen wird jedenfalls nicht möglich sein, da die hydraulischen Eigenschaften der Eisenverbindungen nicht so gut sind wie die der tonerdehaltigen. Sonstige Bestandteile spielen im Zement keine Rolle; das in geringen Mengen vorhandene Magnesiumoxyd wird als solches im Zement enthalten sein. Zum Schluß führt Vortr. einige Photographien von Dünnschliffen vor, die darstellen, daß $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ eine einheitliche Verbindung ist.

Prof. R. S c h w a r z, Freiburg i. Br.: „Das Siliciumdioxyd und seine Hydrate“.

Durch die physikalisch-mineralogischen Arbeiten der letzten Jahre, insbesondere durch die Untersuchungen von F e n n e r, sind die entwickelten Verhältnisse bei den verschiedenen polymorphen Formen des Siliciumdioxyds geklärt. Die drei bekannten Kristallarten Quarz, Tridymit und Cristobalit existieren jeweils in einer α - und β -Form, so daß man im ganzen von sechs kristallisierten SiO_2 -Modifikationen sprechen kann. Der amorphe Zustand des Siliciumdioxyds wird allein durch das Quarzglas, besser Kieselglas, in reinem Zustand repräsentiert, denn die sogenannte amorphe Kieselsäure, wie sie z. B. bei der Hydrolyse von Siliciumhalogeniden entsteht, enthält stets Wasser und gibt die letzten Reste davon erst bei hohen Temperaturen ab. Das nun zurückbleibende Dioxyd ist aber, wie die Untersuchung von K y r o p o u l o s beweist, keineswegs amorph, sondern kristallisierter Cristobalit. Befreit der wasserhaltigen amorphen Kieselsäure in Gelform besteht seit den Untersuchungen von B e m m e l e n s über die Beziehungen zwischen Wassergehalt des Gels und Dampfdruck der Gasphase, ganz besonders auch seit der Bestätigung und Erweiterung seiner Resultate durch Z s i g m o n d y und dessen Schüler die Ansicht, daß definierte Kieselsäuren nicht existenzfähig seien, daß es sich vielmehr stets um das Dioxyd handle, dem in Abhängigkeit von Vorgeschichte und Versuchsbedingung wechselnde Mengen imbibierten Wassers adsorptiv anhaften. Zur Entscheidung der Frage nach der Existenz von definierten Hydraten wurden vom Vortr. eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt, die die Existenz folgender Hydrate sicher gestellt haben: H_2SiO_3 (Metakieselsäure), $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$ (Granatsäure), $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (Dikieselsäure), $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ (Trisäure). Da die bisherigen Methoden eine klare Entscheidung über die genetischen Zusammenhänge der einzelnen Hydratstufen nicht ergaben, hat Vortr. Untersuchungen durchgeführt, bei der die Entwässerung im Vakuum vorgenommen wurde unter Messung des zu jeder Temperatur gehörenden Wasserdampfgleichgewichtes. Aus den

Entwässerungskurven läßt sich nun der Schluß ziehen, daß in den durch Zersetzung der kristallisierten Natriumsilicate entstandenen Kieselsäurepräparaten zwei verschiedene Arten von Wasser vorliegen: einmal das bei 0° durch Evakuieren leicht zu entfernende Absorptionswasser, zweitens eine bestimmte Menge fest gebundenen Wassers. Weiter ergaben die Untersuchungen, daß Siliciumdioxyd und Wasser sich chemisch in stöchiometrischen Verhältnissen zu binden befähigt sind, mithin Siliciumdioxydhydrate oder definierte freie Kiesel säuren existieren.

Prof. Dr. W. Eitel, Königsberg: „Die Gleichgewichte in Systemen aus Kieselsäure, Tonerde, Kalk und Natron“.

Die Grundlagen der Glastechnik, aber auch der keramischen und der Zementindustrie sind bestimmt durch die physikalisch-chemischen Vorgänge, die in den Gemengen der Rohmaterialien bei höheren Temperaturen einsetzen und teils zu Schmelzgleichgewichten, teils aber auch nur zu Sinterungsvorgängen Anlaß geben. In der keramischen Industrie sind es besonders die Reaktionen zwischen Kieselsäure und Tonerde, in der Glasindustrie vor allen Dingen die bei der Schmelzung von Natron-Kalk-Silikatgläsern einsetzenden Erscheinungen, die von Interesse sind; in der Zementtechnik sind von grundlegender Bedeutung die Zustandsbedingungen, die bei der Entstehung des Klinkers unter den Gemengen von Kalk, Tonerde und Kieselsäure entstehen. Bei der wissenschaftlichen Erforschung der Grundlagen der verschiedenen Silicatindustrien muß man naturgemäß von den einfachsten Systemen ausgehen, um von da die Richtlinien für die verwickelteren Vorgänge zu gewinnen. Man muß, bevor man zu einer Nachprüfung der wirklich in technischen Rohstoffen stattfindenden Vorgänge kommt, die Erscheinungen an den reinen Bestandteilen und ihren Gemischen untersuchen. Es liegen eine Reihe von solchen wichtigen Untersuchungen vor, insbesondere von amerikanischen Forschern, die uns eine gute Übersicht über die Systeme geben (Shepherd, Rankin, Bowen, Greig). Entgegen allen früheren Angaben, daß reine Tonerde-Silikatschmelzen, auch Kaoline, Porzellane usw. nach scharfem Brennen eine dem natürlichen Sillimanit entsprechende Kristallart liefern, stellen die genannten Forscher fest, daß allein ein Silicat $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Mullit genannt) bei gewöhnlichem Druck stabil sein kann. Es muß daher auch der natürliche Sillimanit beim Erhitzen auf mindestens 1540° gleich den bekannten Mineralien Disthen und Andalusit sich in Mullit und eine SiO_2 -reichere Schmelze spalten. Es knüpfen sich daran interessante Betrachtungen über die relative Stabilität der natürlichen Tonerdesilicate. Ein weiterer wesentlicher Fortschritt liegt in der Kenntnis des Systems $\text{Na}_2\text{O}\text{Si}_2\text{O}_5$ (Morey, Bowen). Den Glastechniker muß besonders das Eutektikum von Quarz mit $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ interessieren. Durch Zusatz von CaO, der bei der Herstellung von Natron-Kalkgläsern wesentlich ist, müßte die Temperatur des binären Eutektikums erniedrigt werden. Morey und Bowen haben gezeigt, daß drei ternäre Verbindungen auftreten, nämlich $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ und $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Diese haben bezeichnenderweise alle sehr flache Schmelzpunktsmaxima, sind also in der flüssigen Phase durch weitgehende Dissoziation bemerkenswert. Nur die Verbindung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ ist kongruent schmelzbar. Besonders wichtig ist aber die Lage des ternären Eutektikums bei 725° und 5,2 % CaO; 73,6 % SiO_2 ; Gemenge in dieser Gegend kristallisieren nur außerordentlich schwer, und alle technisch verwertbaren Zusammensetzungen sind hier gelegen. Eine geringe Abweichung von diesen Konzentrationen führt sofort in das Gebiet leicht einsetzender Entglasung unter Ausscheidung von Kieselsäure, Wollastonit oder $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$. Besonders merkwürdig aber erscheint die Tatsache, daß in dem untersuchten Gebiet der Natron-Kalksilicate keinerlei einfache Beziehungen ersichtlich sind zwischen Kristallisationserscheinungen und den physikalischen Eigenschaften der Schmelzen gleicher Zusammensetzung; durch E. R. Washburn wissen wir nämlich über die Änderung der Viscosität und der Oberflächenspannung von geschmolzenen Natron-Kalk-Silikatgläsern verhältnismäßig gut Bescheid, und es ist erstaunlich, daß auf den Viscositätskurven z. B. bestimmter Schmelzen die Kristallisationsvorgänge in diesen keinerlei Diskontinuitäten hervorrufen. Auch für die Lichtbrechungs- und Dispersionsverhältnisse gelten keine einfachen

Beziehungen zum Kristallisationsdiagramm. Die Untersuchungen von Dyckerhoff haben die Bestätigung der von Jänecke früher angegebenen Verbindung $8\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ gebracht, wodurch eine Korrektur des Diagramms von Rankin notwendig wird, die für die Theorie der Portlandzementklinker von großem Interesse ist. Von größtem wissenschaftlichen Interesse ist das System Anorthit-Albit-Nephelin, weil in diesem die triklinen Feldspäte der Kalk-Natronreihe enthalten sind, sowie die so überaus merkwürdigen Mischkristalle der Anemousitreiche und die natürlichen kalkhaltigen Nepheline, zudem die eigentümlichen Mischkristalle Anorthit-Carnegieit. Bei den Plagioklasen verweist Vortr. auf die interessanten Verhältnisse des Volumenismorphismus in diesen. Der auffallende Unterschied in der chemischen Bruttoformel der beiden Endglieder hat wesentlich dazu beigetragen, unsere Erfahrungen über die Mischkristallbildung zu erweitern. Im Verein mit den Ergebnissen raumgittertheoretischer Betrachtungen besteht keinerlei Schwierigkeit, den hohen Grad der Isomorphie in der Plagioklasreihe durch Atomaustausch verständlich zu machen. Im großen und ganzen ist bei einer künftigen eingehenderen Untersuchung des quaternären Systems $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$ nicht zu erwarten, daß sich komplexe Verbindungen des quaternären Typus neu ergeben werden; es ist eher nur eine eingehendere Kenntnis der besprochenen Kristallisationsräume für die verschiedenen Feldspäte und Feldspatvertreter erwünscht, wie sie insbesondere bei der Theorie der magmatischen Differentiationsvorgänge in der Erdkruste wertvoll sein müßte. Die praktische Bedeutung solcher Untersuchungen wäre aber auch nicht zu unterschätzen; so wissen wir zwar durch eingehende Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften der tonerdehaltigen Natron-Kalk-Silikatgläser schon bemerkenswerte Einzelheiten, z. B. über die Änderung der Viscosität der Natron-Kalkgläser durch systematisch gesteigerte Zusätze von Tonerde. Es fehlt aber noch eine eingehendere Bearbeitung der dabei geltenden phasentheoretischen Gesichtspunkte von der Art, wie die Arbeit von Morey und Bowen dies für die Natron-Kalkgläser erschloß. Manche Erscheinungen der Glashafenkorrosion ließen sich z. B. daraus erklären und müßten von großer Bedeutung werden für die Praxis der Glasschmelzkunst. Anderseits müßte die Erforschung der Erscheinungen in einem solchen typischen Fall der keramischen Technik eine starke Anregung für die bisher nur empirisch verfahrende Herstellung von hochfeuerfesten und chemisch widerstandsfähigen plastischen Massen geben.

Prof. Dr. E. Baur, Zürich: „Über die Phasen im ternären System Eisenchlorid-Eisenoxyd-Wasser“.

Vortr. berichtet über die Ergebnisse der Untersuchungen, die er mit seinen Schülern durchgeführt hat. Im binären Randsystem Eisenchlorid-Eisenoxyd kann eine Verbindung beider auftreten, das Eisenoxychlorid FeOCl . Nachdem die Existenz dieser Verbindung jetzt bekannt ist, besteht keine Schwierigkeit seiner Darstellung mehr. Vortr. entwickelt das Diagramm des ternären Systems im Bereich höherer Temperaturen und verweist darauf, daß das System Interesse bietet und spezielle hydrogenetische Fragen zu lösen vermag.

Prof. Dr. A. v. Antropoff, Bonn: „Die Stellung des Siliciums im periodischen System und seine physikalischen und chemischen Eigenschaften“.

Die Form des Systems, die von L. Meyer und Mendeleyeff gegeben ist, ist nicht unzulänglich, desgleichen die graphische Darstellung der Eigenschaften der Elemente, nach Werner. Vortr. entwickelt unter Zugrundelegung der Arbeiten von Tomson und Bohr eine graphische Darstellung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente, wie Atomdurchmesser, Schmelzpunkte, Siedepunkte, Atomfrequenzen, mechanische Eigenschaften, Kristallformen, elektrische Leitfähigkeiten, Elektronenanordnung, Ionisationspotentiale, Ionenradien, Isotopie. Auch das Vorkommen der Elemente in der Erde und im Kosmos wird in Verbindung mit dem periodischen System erklärt. An Hand dieser graphischen Darstellungen werden die Beziehungen des Siliciums zu den anderen Elementen dargelegt.

Dr. K. Davies, Düsseldorf: „Der Einfluß des Siliciums auf die magnetischen Eigenschaften der Stähle“.

Es ist das Verdienst von E. Gummlich von der physi-

kalisch-technischen Reichsanstalt darauf hingewiesen zu haben, welche Bedeutung die siliciumlegierten Bleche für die Technik haben, wobei er zuerst annahm, daß die günstige Wirkung auf den hohen spezifischen Widerstand des Werkstoffs zurückzuführen sei. Durch die Einführung der mit Silicium legierten Bleche spart die deutsche Technik jährlich rund 50 Mill. Goldmark, die sonst in schädlichem Wirbelstrom und Hystereseverlusten in den Transformatoren und elektrischen Maschinen verloren gehen würden. Vortr. zeigt an Kurven den Einfluß von Silicium, Mangan, Kohlenstoff und Phosphor auf die Verlustziffern von Dynamoblech. Diese Verlustziffern sind gewonnen durch die statistische Auswertung von etwa 1000 Chargen. Das Abfallen der Wattverluste durch Phosphor und Silicium ist in weitem Umfang unter sonst gleichen Umständen auf die starke Kornvergrößerung zurückzuführen, die durch Silicium auftritt. Für die Technik wichtig ist die Eigenschaft der legierten Siliciumstähle nicht zu altern. Silicium verbessert auch die anderen magnetischen Eigenschaften dadurch, daß es die Ausbildung des stabilen Eisen-Kohlenstoffsystems fördert. In fester Lösung und auch als Eisencarbid wirkt der stets vorhandene Kohlenstoff magnetisch sehr ungünstig; nach Siliciumzusatz tritt der Kohlenstoff aber in Form des magnetisch indifferenten Graphits auf. Nach den vom Vortr. in dem Jahre 1920 auf der Bismarckhütte durchgeführten Untersuchungen sind die Wattverluste von der Kornvergrößerung abhängig, und es wird durch das Silicium das Korn sehr vergrößert. Unlegiertes Eisen hat bei etwa 900° den Umwandlungspunkt zwischen α - und γ -Eisen. Infolgedessen stellt sich bei jeder Wärmebehandlung die 900° überschreitet, immer wieder ein feinkörniges Gefüge ein, dessen Korngröße nur von der Geschwindigkeit, mit der 900° überschritten wird, abhängig ist. Mit steigendem Zusatz von Silicium wird die Umwandlungstemperatur erhöht, und die Intensivität der Umwandlung merklich geschwächt bis bei etwa 1,5% Si keine Umwandlung mehr erkennbar ist. Das γ -Gebiet ist in Fortfall gekommen, die kristallographisch identischen α - und δ -Formen des Eisens gehen unmittelbar ineinander über. Damit hängt die Kongröße des Enderzeugnisses nur von Walzdruck und Rekristallisationstemperatur ab. Diese unter anderm nach Arbeiten von Wever und Giani festgestellte Abnahme der Intensität der Umwandlung mit dem Siliciumgehalt und die dadurch beeinflußten magnetischen Eigenschaften der Siliciumstähle sind in der Praxis ohne Kenntnis der Vorgänge schon von vielen Hüttenvereinen empirisch so aufeinander eingestellt worden, daß auf ein möglichst grobes Korn hingearbeitet wurde, man also dementsprechend niedrige Wattverluste erhielt. Jede Änderung aufeinanderfolgender Walz-, Wärme- und Glühvorgänge ändert die Endkorngröße, eine Normalisierungsglühung ist nicht möglich. So erklären sich die bei sonst gleicher Zusammensetzung immer wieder in gleichem Sinne beobachteten Wattverlustunterschiede verschiedener Blechformate und der Widerstand der Walzwerke gegen die Biegungsprüfung, die um so schlechter ausfällt, je größer das Korn und je kleiner mithin die Wattverluste sind. Über den Mechanismus des Einflusses der Kornvergrößerung auf die Wattverluste gehen die Ansichten noch auseinander. Nach Jensen sind die Zwischensubstanzen das Maßgebende, und durch Abnahme der Zwischensubstanzen soll die Kornvergrößerung zunehmen. Nach Ansicht des Vortr. wird die Kornvergrößerung bewirkt durch die Unterbrechung des magnetischen Flusses an den Korgrenzen. Die Erkenntnis des Einflusses der Korngröße auf die Wattverluste wurde dadurch erschwert, daß bei höheren Glühtemperaturen wieder ein Teil des als Graphit ausgeschiedenen Kohlenstoffs in Lösung geht. Ein bei 1000° geglühtes Blech kann also trotz sehr groben Korns schlechte Wattverluste haben, weil noch Kohlenstoff in Lösung oder als Carbid ausgeschieden ist. Man bezeichnet diese Erscheinung in der Praxis als „Überglühung“. Wird eine solche aber vermieden, so ist der Wattverlust direkt von der Korngröße abhängig. In der Querrichtung der Blechdicke ist dagegen eine größere Kornzahl anscheinend nicht ungünstig, vielleicht weil die Korgrenzen ähnlich wie die Luftsichten der Lamellenpakete die Ausbildung der Wirbelströme verhindern. Ein ideales Transformatorenblech würde demnach aus mehreren Lagen ganz flacher Einkristalle bestehen, so daß der nutzbare Kraftlinienstrom durch möglichst wenig Korgrenzen gestört wird. Gleichzeitig soll entweder überhaupt

kein Kohlenstoff vorhanden sein oder wenigstens in der magnetisch unschädlichen Graphitform vorliegen. Auch von allen übrigen Verunreinigungen, vor allem Oxyden, die magnetisch sehr ungünstig wirken, sollen die Bleche möglichst frei sein. Endlich muß jede Kaltverarbeitung, wie sie schon durch Stanzen und Beschneiden eintritt, und die bei den durch Siliciumzusatz entstandenen großen Kristallen eine meist mikroskopisch deutlich sichtbare, den Kraftlinienfluß hindernde Kornverteilung bewirkt, ferngehalten oder durch geeignete nachträgliche Glühbehandlung zum Verschwinden gebracht werden. Wie schädlich die Unterbrechung des magnetischen Flusses wirkt, zeigen die Erfahrungen der Praxis, daß jede Kaltbearbeitung die magnetischen Eigenschaften schädigt. Die Sprödigkeit von 4% Silicium enthaltenden Transformatorenmaterial kann behoben werden durch Nachbehandeln bei erhöhter Temperatur und zwar entweder durch Ausnutzung der Walzwärme oder durch Erwärmung auf 200—300°, wie dies Pomp angegeben hat. Man kann dann das Material anstandslos verarbeiten.

Dr. H. Brancz, Berlin: „Zur Chemie des Kalkstickstoffs“.

Vortr. berichtet über gemeinsam mit Dr. H. Heimann, Berlin, im Zentrallaboratorium der Bayerischen Stickstoffwerke durchgeführte Untersuchungen über das Dissoziationsgleichgewicht in dem System $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{CaCN}_2 + \text{C}$.

Die Frage des Dissoziationsdruckes der für die technische Durchführung der Kalkstickstoffbildung grundlegenden Reaktion $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{CaCN}_2 + \text{C}$ und des ihr zugrunde liegenden Systems spielt in der wissenschaftlichen Literatur eine große Rolle, ohne daß es bisher gelungen ist, eine eindeutige Klärung dieser Frage herbeizuführen. Vortr. hat es daher unternommen, dieses Gleichgewicht in einer einfachen Apparatur einer erneuten Prüfung zu unterziehen. Dazu benutzte er künstlich aus einem 99,8%igen synthetischen Calciumcyanamid + Kohlenstoff + Carbid + Kalk dargestellte Systeme, deren Drucke in Abhängigkeit zum Temperaturlauf gemessen wurden. Es gelang, für bestimmte Temperaturintervalle und bestimmte Zusammensetzungen der Systeme die Monovarianz eindeutig, zweifelsfrei festzustellen. Dabei wurden die experimentell festgestellten Gleichgewichtspunkte von beiden Seiten der Temperaturkurven eindeutig erreicht. Oberhalb einer bestimmten Temperatur erleiden die Systeme eine Veränderung, über deren Natur Definitives noch nicht auszusagen ist, die aber jedenfalls die Monovarianz des Temperaturdruckverhältnisses aufhebt. Parallel zu dieser Veränderung der Systemnatur geht — wie durch die gleichzeitig aufgenommenen Abkühlungskurven der Systeme festgestellt wurde — eine Veränderung der physikalischen Struktur des Systems. Die Anwendung der van't Hoffischen Reaktionsisochore auf den monovarianten Ast der Dissoziationskurve ergibt für die Wärmetönung der Azotierreaktion Werte, die mit den gleichfalls im Zentrallaboratorium der Bayerischen Stickstoffwerke A.-G. auf einem völlig andern Weg bestimmten Werten gut übereinstimmen.

Dr. Crotagino, Staßfurt: „Eine Löslichkeitsregel“.

Die von dem Vortr. entwickelte Regel ist theoretisch zwar nicht zu begründen, berührt sich aber mit den Arbeiten von Begg und Bodländer und Fajans. Es wurde empirisch die Regel gefunden, daß die Salze echter starker Säuren des Kaliums im Gegensatz zu denen des Natriums schwer löslich sind, und daß diese Eigenschaft in der Richtung Rubidium Cäsium zunimmt. Die Auswertung der Regel und ihre Umkehrung ermöglichen Einblick in Konstitutionsfragen, Deutung von Ausnahmen und Berührung mit dem Problem der Ammoniaklöslichkeit der Ammoniaksalze von Weitz.

Prof. Dr. Förster, Dresden: „Über die Form elektrolytisch abgeschiedener Metalle“.

Daß die Abscheidung der Metalle an der Kathode ein Kristallisierungsprozeß ist, ist allgemein bekannt. Wir haben zu unterscheiden den Typus der ungeordneten Kristallabscheidung, wenn z. B. Silber an Platin abgeschieden wird, und den Typus der geordneten Kristallabscheidung, wenn große Kristallflächen vorhanden sind und diese unter dem Einfluß der elektrolytisch abgeschiedenen Metallatome weiter wachsen. Bei der elektrolytischen Abscheidung auf der Kathode bilden, wie man weiß, die niedergeschlagenen Metallatome zahlreiche Kristallchen, die jedes einzelne meist nur zu kleinen Kristall-

individuen auswachsen, da neu hinzutretende Atome sehr bald immer wieder neue Einzelkristalle bilden, die sich auf oder zwischen die zuerst entstandenen lagern. Das gleichzeitige Eintreten des Fortwachsens vorhandener und der Entstehung anderer Kristalle kennzeichnet die bisher bekannte Art der kathodischen Kristallabscheidung. Bei Versuchen über die elektrolytische Zinnabscheidung aus den neuerdings in Amerika bei der elektrolytischen Raffination dieses Metalles angewandten kresolsulfonsauren Stammlösungen zeigte es sich, daß auf glatten Weißblechkathoden das Zinn sich in den eisblumenartigen Kristallanordnungen abscheidet, die hervortreten, wenn man Weißblech mit Säuren anätzt. Hier liegt also der Fall vor, daß die vom Strom abgeschiedenen Zinnatome sich vollständig nach den schon in der Unterlage gegebenen Kristallisationsrichtungen anlagern und die Bildung einzelner neuer Kristallchen von eigener Wachstumsorientierung ganz unterbleibt. Man kann mehrere Millimeter starke Zinn-Niederschläge erhalten, ohne daß sich an der von der Unterlage bestimmten Art der Kristallanlageung Wesentliches ändert. Nur wenn man die Stromdichte stark erhöht, treten die sonst bei der Metallabscheidung üblichen Einzelkristallchen auch hier auf; durch Vermehrung der Konzentration der Kresolsulfonsäure und zugleich der Schwefelsäure im Elektrolyten kann man aber diese ungeordnete Kristallisation wieder unterdrücken, d. h. die Art des Elektrolyten vermag die Geschwindigkeit zu steigern, mit der die abgeschiedenen Zinnatome sich ausschließlich an die vorhandenen Kristalle nach deren Orientierung anlagern. Wendet man aber statt glattem Weißblech Stanniol an, oder rauht man das Weißblech durch Abschmirlgeln stark auf, zerstört man also auf mechanischem Wege durch Walzen die ganze Kristallstruktur oder durch das Abschmirlgeln die Oberflächen vorhandener Kristalle, so scheidet sich auch aus kresolsulfonsaurer Lösung das Zinn in zahlreichen Einzelkristallchen ab, ganz wie man sie an elektrolytisch abgeschiedenem Kupfer, Zink, Eisen kennt, die man stets auf gewalzter Unterlage niederzuschlagen pflegt. Die Erscheinung, daß Zinn sich nach der Orientierung der im Weißblech bestehenden Kristallanordnung an diese anschmiegt und in ihr verwächst, ist nicht an die Besonderheit der Kresolsulfonsäure als Elektrolyt gebunden; sie tritt auch in der Sulfostannatlösung wie der Pyrophosphatlösung, ja sogar in stark mit Schwefelsäure und Leim versetzten Stannosulfatlösung hervor. Zunächst wurde versucht, ob auch andere Metalle ähnlich wie Zinn bei der elektrolytischen Abscheidung sich der Kristallanordnung, die in der Kathode vorgebildet ist, anpassen können. Herrn Klemm ist es gelungen, für Cadmium diese Erscheinung festzustellen, doch ergab sich hier bisher die Neigung zur Bildung ungeordneter Einzelkristalle als sehr viel größer, die Wachstumsgeschwindigkeit nach der Anordnung der Kathode als sehr viel geringer als beim Zinn.

Prof. Dr. v. Wartenberg, Danzig: „Der Anodeneffekt bei der Schmelzflußelektrolyse“.

Der Anodeneffekt (A-E.) entsteht dadurch, daß die Anoden-gase in großen platzsperrenden Blasen die Anode abschließen. Die Entstehung der Blasen wird durch die gemessene praktisch völlige Unlöslichkeit von Chlor usw. in den Halogensalzschmelzen begünstigt. Nach Arndt wird die kritische Stromdichte, bei der der Anodeneffekt einsetzt, durch Zusatz von Oxyd stark erhöht. Die graphische Darstellung der Versuche von Arndt läßt erwarten, daß in oxydfreien Schmelzen der Anodeneffekt schon bei minimalen Stromdichten eintritt. Daß auch unter Abschluß von Flammengasen geschmolzene Salze trotzdem erst bei etwa 3 A/qcm den Effekt zeigen, röhrt daher, daß auch trockene Luft mit den Halogensalzschmelzen reagiert. Es wurden für Calciumchlorid und Bariumchlorid die zugehörigen Gleichgewichte gemessen. Schmilzt man im HCl-Gas, so tritt der A-E. in der Tat schon bei 0,02 A/qcm auf. Die sehr viel schwerer durch Luft angreifbaren Fluoride zeigen deshalb erfahrungsgemäß den A-E. auch viel leichter. Die den A-E. hindernde Wirkung des Oxydzusatzes wurde bisher einer Änderung der Oberflächenspannung zugeschrieben. Die Messung desselben ergab aber keinen Unterschied zwischen reinen und oxydfreien Schmelzen. Es wurde deshalb versucht, den Lenardischen Wasserfalleneffekt zur Erklärung heranzuziehen nach Analogie der Cohnschen Versuche mit wässrigen Lösungen, bei denen Blasen in reinem Wasser negativ geladen sind und deshalb als kleine Blasen von der Kathode abgestoßen werden, während

sie in wasserstoffhaltigem Wasser sich positiv laden und daher als große Blasen an der Kathode haften bleiben.

Prof. Dr. Grube, Stuttgart: „Die elektrolytische Darstellung und das elektromotorische Verhalten der komplexen Cyanide des einwertigen Nickels und Kobalts“.

Kupfer tritt wie Eisen, Nickel und Kobalt gern zweiwertig auf. Die Einwertigkeit des Kupfers findet sich besonders ausgeprägt beim Kupfer-Kalium-Cyanid. Es wurde untersucht, ob die Eisenmetalle Nickel und Kobalt auch derartige einwertige Verbindungen liefern können. Bezüglich des Nickels ist von Bellucci und Corelli 1914 nachgewiesen worden, daß man durch Reduktion des zweiwertigen Kalium-Nickel-Cyanids ein einwertiges Kalium-Nickel-Cyanid erhalten kann, aber man erhält nach den von diesen angegebenen Verfahren nie reine Lösungen. Vortr. hat die elektrolytische Reduktion in Zellen mit Diaphragma angewandt. Es geht bei richtiger Wahl der Bedingungen die Reaktion bei tiefer Temperatur gut vor sich. Es wird K_2NiCy_4 elektrolytisch reduziert zu K_2NiCy_3 . Das Reduktionsmaterial ist abhängig von der Alkalität der Lösung. Man kann die Wasserstoffentwicklung sehr reduzieren, wenn man die Darstellung möglichst neutraler Lösungen anstrebt, die ziemlich lange haltbar sind und eine schöne rote Farbe aufweisen. Beim Kobalt liegen die Verhältnisse etwas anders. K_4CoCy_6 ist an sich so stark reduzierend, daß es beim Erwärmen in wässriger Lösung in das dreiwertige Kobalt-Kalium-Cyanid übergeht. Wenn man die Menge des verbrauchten Wasserstoffs mißt, so stellt man fest, daß immer die $1\frac{1}{2}$ fache Menge dessen verbraucht wird, als für den Übergang des dreiwertigen in das zweiwertige Kobalt notwendig war. Es beweist dies, daß in der Lösung auch einwertiges Kobalt vorhanden sein mußte. Es ist das einwertige komplexe Kobaltsalz allerdings nicht kristallisiert zu erhalten, aber die Wasserstoffentwicklung gibt den Beweis für das Vorhandensein des einwertigen Kobalts.

A. Fürth, Wien: „Über eine neue Meßmethode in der Wechselstromelektrolyse“.

Die Methode dient zur Messung der Momentan-Potentialwerte, die ein Wechselstrom, der durch einen Elektrolyten geht, an den Elektroden erzeugt, sowie zur Messung der Momentanwerte der Stromstärke dieses Wechselstroms, mithin auch zur Aufnahme von Momentan - Stromstärke - Potentialdiagrammen. Als Meßinstrument dient ein Binantenelektrometer. Die Messungen erfolgen gegen eine Vergleichselektrode bekannten Potentials, die nicht im Stromkreis liegt. Die Messung der Momentan-Potentialwerte wird durch eine Schaltvorrichtung ermöglicht, die mit dem Wechselstrom zwangsläufig synchron arbeitet und das Meßinstrument innerhalb jeder Periode nur in einem einzigen Punkt der Zeit-Potentialkurve einschaltet. Durch Verschiebung der Schaltvorrichtung an einer Teilkreisscheibe kann die Zeit-Potentialkurve punktweise aufgenommen werden. Die Messung der Momentanstromstärke erfolgt auf dieselbe Weise, indem jedesmal der Spannungsabfall an einem im Stromkreis liegenden Widerstand bekannter Größe gemessen wird.

Dr. Frankenburg, Ludwigshafen: „Über die chemische Bindung des Stickstoffs an Lithium und den Mechanismus dieser Reaktion“.

Für die Aufklärung der katalytischen Vorgänge bei der Synthese des Ammoniaks bieten alle Erscheinungen Interesse, bei denen der im allgemeinen reaktionsträge molekulare Stickstoff sich als chemisch wirksam erweist. In dieser Hinsicht erscheint besonders ein Studium der zwischen metallischem Lithium und Stickstoff verlaufenden Reaktion, die zu der festen Verbindung Li_3N (Lithiumnitrid) führt und bereits bei tiefen Temperaturen vor sich geht, als wünschenswert. Auf Veranlassung von Dr. Mittasch wurde eine Untersuchung dieser Reaktion unternommen. Über die bei der Vereinigung von metallischem Lithium mit Stickstoff auftretenden Erscheinungen ist aus der Literatur folgendes bekannt. Ein von Krusten befreites Stückchen Lithium überzieht sich an der Luft sogleich mit einer dünnen Haut von grauem Nitrid, worauf die Reaktion zum Stillstand kommt, im Stickstoff geht jedoch der Prozeß bis zur völligen Umwandlung des Metalls in schwarzgraues Nitrid bereits bei Zimmertemperatur quantitativ vor sich, wobei das gebildete Nitrid äußerlich völlig die Form des ursprünglichen Metallstückes beibehält. Die Beobachtungen des Vortr. erstreckten sich hauptsächlich auf die Kinetik dieser Reaktion.

Die Versuche wurden mit frischem, im Hochvakuum geschmolzenen und entgasten Lithium sowie auch zum Teil mit im Hochvakuum sublimiertem Lithium ausgeführt; letzterer Prozeß, der zu völlig reinem metallischem Lithium führt, läßt sich infolge der hohen chemischen Aggressivität dieses Metalls nur in ziemlich komplizierter Weise durchführen. Da das Lithium alle anderen Substanzen angreift, wurde für die Reinigung V₂A-Stahl für den Ofen verwendet. Der zur Verwendung gelangende Stickstoff wurde sorgfältig von den letzten Spuren Sauerstoff und Feuchtigkeit befreit. Der Fortschritt der Reaktion zwischen Lithium und Stickstoff wurde statisch durch Beobachtung der Druckabnahme des letzteren messend verfolgt. Anfangs ist die Geschwindigkeit der bei Zimmertemperatur verlaufenden Reaktion außerordentlich gering, steigt jedoch rasch mit der Zunahme des gebildeten Nitrides an und erreicht einen Maximalwert, von dem ab sie dann ganz allmählich mit fortschreitender Aufzehrung des Metalls bis zum Werte Null absinkt. In dem nach dem Typus einer Autokatalyse verlaufenden Stadium läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der gebildeten Menge des Lithiumnitrids darstellen, sie wächst proportional der Oberfläche des Reaktionsproduktes an. Eine naheliegende Deutung hierfür ist die, daß die anfänglich gebildete, das Lithium vor weiterem Angriff schützende Nitridhaut sich allmählich in keimförmigem Wachstum in ein gasdurchlässiges Aggregat kleiner Lithiumnitrid-Kristallchen verwandelt; es gelingt, diese Keime sichtbar zu machen. Nach vollendetem Bildung der gasdurchlässigen Kruste ist der weitere Verlauf der Reaktion durch die allmähliche Abnahme der Oberfläche des Lithiums sowie die zunehmende Dicke der Nitridkruste geregelt. Das Tempo der Stickstoffaufnahme ist hierbei eindeutig durch die Geschwindigkeit bestimmt, mit welcher er durch die Nitridkruste zum Metall zu dringen vermag. Dies geht sowohl aus dem kleinen Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit als auch daraus hervor, daß es gelingt, auf Grund der über die Struktur der Nitridschicht erhältlichen Daten mittels der Gleichung für die Strömung eines Gases durch enge Capillaren die Reaktionsgeschwindigkeit in befriedigender Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert zu errechnen. Die zahlenmäßigen Daten für die Feinstruktur der Nitridkruste werden gewonnen mittels Bestimmung: 1. der „scheinbaren“ und der „wahren“ Dichte des Lithiumnitrids sowie seiner Gesamtoberfläche. 2. der Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und 3. der Breite der röntgenographischen nach Debye-Scherrer erhaltenen Interferenzstreifen.

Vortr. erörtert dann die Ermittlung der Aktivierungswärme. Die Deutung der Aktivierungswärme als einer, durch Aufnahme eines Oszillationsquants herbeigeführten innermolekularen Lockerung der N₂-Moleküle führt zusammen mit der röntgenographischen Ermittlung der Gitterstruktur des Li₃N, die eine starke „Schrumpfung“ des ursprünglichen Li-Gitters infolge der außerordentlich engen Annäherung von je drei Li-Atomen an ein N-Atom bei der Bildung des Li₃N-Molekülgitters erweist, zu einem Bild für den Mechanismus der Elementarprozesse bei der chemischen Bindung des Stickstoffs an Lithium. Aus dem Vergleich dieser Reaktion mit der katalytischen Ammoniak-Synthese werden sich gewisse Anhaltspunkte für deren Verlauf gewinnen lassen.

Dr. Klinckhardt, Breslau: „Eine neue Methode zur Bestimmung wahrer spezifischer Wärmen bei hohen Temperaturen“.

Die Mehrzahl der bisherigen Messungen spezifischer Wärmen bei hohen Temperaturen wurde unter Verwendung eines Calorimeters ausgeführt und lieferte daher mittlere Wärmen zwischen der hohen Temperatur und Zimmertemperatur. Zwar existieren bereits einige, auf der Verwendung von Wechselstrom oder sehr kurzen Stromstößen beruhende Methoden (Corbino, Pirani u. a.), die sich zur Messung wahrer spezifischer Wärmen von Metallen eignen, doch beträgt die von diesen erreichte Genauigkeit nur etwa 10 %, die für thermische Berechnungen kaum ausreichend ist. Vortr. beschreibt eine neue Methode zur Bestimmung der wahren spezifischen Wärmen bei hohen Temperaturen, die sich einer Heizung durch Kathodenstrahlen bedient, ähnlich wie dieselben bereits von Wehnelt nebst Mitarbeitern zur Bestimmung der Verdampfungswärme einiger Metalle benutzt wurde. Bei Verwendung eines guten Hochvakuums gelingt es, recht brauchbare Ergebnisse zu erhalten;

ten; die erzielte Genauigkeit beträgt etwa 1 %. Untersucht wurde bisher die Temperaturkurve der spezifischen Wärme des Nickels, die den magnetischen Umwandlungspunkt des Nickels bei 320° deutlicher erkennen läßt, als dies nach den bisherigen Messungen der Fall ist. Auch für andere Stoffe als Metalle, läßt sich diese Methode anwenden, so wurde sie z. B. für Salmiak benutzt. Es ist hier aber die Streuung der Werte größer als bei Metallen.

Dr. E. Donath, Breslau: „Präzisionsmessungen von Verdampfungswärmen bei kleinen Drucken und niedrigen Temperaturen“.

Zur Verwendung gelangte ein Metallblockcalorimeter, in dem eine bestimmte Gasmenge kondensiert wurde. Die Wärmekapazität des Metallblocks wurde durch elektrische Heizung bestimmt. Die untere Anwendbarkeitsgrenze der Methode liegt bei einem Dampfdruck von etwa 1 mm; die obere, nur durch ein Anwachsen der Korrekturen bedingt, liegt bei der erreichten Genauigkeit von etwa 0,1 % bei einem Dampfdruck von etwa 150 mm. Es wurde vorläufig die Verdampfungswärme des Ammoniaks zwischen 167 und 189° abs. gemessen. Aus dem erhaltenen Temperaturkoeffizienten und der bekannten spezifischen Wärme des Kondensats konnte die mittlere spezifische Wärme des Ammoniakdampfes in obigem Intervall berechnet werden. Es ergibt sich in genügender Übereinstimmung mit der klassischen Theorie der Wert C_p = 8,4 ± 0,55 cal.

Dr. Bonhoeffer, Berlin: „Über die Natur des aktiven Stickstoffs“. (Nach gemeinsamen Versuchen mit G. Kaminsky, Berlin)

Der Vortr. ist zur Aufklärung der Natur des aktiven Stickstoffs der Vorstellung von Strutt nachgegangen, wonach die Anregungsenergie aus der Rekombination freier Atome entnommen wird. Die Untersuchungen ergaben, daß reiner Stickstoff nicht aktivierbar ist, daß zur Aktivierung ein Zusatz von Verunreinigungen notwendig, entweder nach Tie die eine definierte Menge Sauerstoff oder nach Strutt andere Verunreinigungen, wie Schwefelwasserstoff oder Methan. Mit gereinigtem Stickstoff ergab sich niemals Aktivierung, es steht dies im Einklang mit den Angaben von Strutt, daß reiner Stickstoff nicht nachleuchtet. Die Intensitätsverteilung im Spektrum des Stickstoffnachleuchtens ist unabhängig von der Verunreinigung. Es beweist dies, daß die Verunreinigungen keinen Anteil am Anregungsakt haben können. Versuche über die Abhängigkeit des Nachleuchtens von der Konzentration des aktiven Produktes bei gleichem Stickstoffgesamtdruck (Verdünnungseffekt) zeigen, daß die Anregung des strahlenden Stickstoffmoleküls nicht in der Entladungsbahn, sondern später als Chemilumineszenz (analog den Prozessen von Haber und Zisch) erfolgt. Von allen bisher vorgebrachten Deutungen erklärt die Struttsche Annahme, daß die Anregungsenergie aus der Rekombination freier Atome entnommen wird, die beobachteten Erscheinungen am zwanglosen. Die neuerdings vorgeschlagene spezielle Vorstellung, daß die Energie der rekombinierenden Atome im Dreierstoß auf ein Stickstoffmolekül übertragen wird, ist mit Ergebnissen im Widerspruch, die Vortr. bezüglich des Einflusses des Stickstoffgesamtdruckes auf die Intensität des Nachleuchtens (Stickstoffzusatz zu einem abgeschlossenen Volumen leuchtenden Gases) erhalten hat.

Dr. J. Eggert, Berlin-Friedenau: „Über die Vorgänge bei der Belichtung der Silberhalogenide“.

Vortr. erörtert die Absorptionsgebiete der Silberhalogenide und die Messung der absorbierten Energie an lichtempfindlichen Silberschichten. Er bespricht dann das Wesen der physikalischen und chemischen Veränderungen belichteter Silberhalogenide vom Standpunkt der neueren Anschauungen und erörtert die Analogie der Reaktion zum inneren Photoeffekt und zur elektrolytischen Leitfähigkeit und Silberhalogenide, um dann einzugehen auf die Regressions- und Koagulationsvorgänge an der belichteten Substanz. Die Abhängigkeit der Lichtreaktion von der Zeit und von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung wird besprochen und sodann die Beziehungen der Erscheinungen zum photographischen Prozeß dargelegt.

Georg-Maria Schwab, Würzburg: „Thermische Spaltung von Methan am Glühdraht“. (Gemeinsam mit Erich Pietsch, Würzburg.)

Bei höheren Temperaturen ist neben Kohlenstoff und Wasserstoff nur verschwindend wenig Methan im Gleichgewicht.

Es wurde die Geschwindigkeit des Zerfalls an glühendem Platin gemessen, das aus besonderen Gründen einseitig mit Erdalkalioxyd bedeckt war. Inmitten eines Kolbens von etwa 1 l Inhalt war ein Platinband von 20×2 mm ausgespannt, das elektrisch geheizt und dessen Temperatur pyrometrisch gemessen wurde. Nach Evakuieren wurde das Methan eingefüllt, das Band angeheizt und die Druckänderung mit dem McLeodischen Manometer verfolgt. Die Drucke lagen in der Größenordnung einiger 10^{-2} mm. Es ergab sich, daß der Zerfall monomolekular, d. h. direkt proportional der Methankonzentration verläuft. Das wird dahin gedeutet, daß stets ein aliquoter Teil (bei 12 000° etwa jede 10⁴te) derjenigen Moleküle zerfällt, die auf den Glühdraht treffen. Aus den auf 1 qcm Oberfläche bezogenen Geschwindigkeitskonstanten werden demgemäß die Stoßausbeuten berechnet. Sie steigen zwischen 1100° und 1200° gemäß der

$$\text{Arrheniusschen Gleichung an: } \log \varepsilon = \frac{21000}{T} + 4,55$$

Daraus berechnet sich die Aktivierungswärme des Vorgangs zu rund 55 000 cal. Der Versuch einer Abschätzung, wieviel Freiheitsgrade des Stoßsystems diese Reaktionsenergie tragen müssen, um die beobachtete Häufigkeit zu liefern, führt auf einen Wert zwischen 6 und 9. Vortr. hält zunächst die Zahl 6 für wahrscheinlicher in Anbetracht der Rauheit der festen Oberfläche. Aus dem Wert der Aktivierungswärme schließt er folgendes: Alle denkbaren Primärvorgänge, die zu atomarem Kohlenstoff führen, sind zu stark endotherm, um mit 55 cal aktiviert zu werden. Ein Vorgang, für den diese Energie ausreicht, ist nur: $\text{CH}_4 = \text{C}_{\text{fest}} + 2 \text{H}_2 - 19$ cal. Vortr. nimmt also an, daß der Zerfall ohne Zwischenstufe so verläuft, daß der Methanmoleköl der Kohlenstoff (fest oder adsorbiert; der Energieunterschied dürfte gering sein) von der Unterlage entzogen wird, während der Wasserstoff molekular entweicht. Das Wesen der vorliegenden Katalyse liegt demnach darin, daß sie neben die über stark endotherme Zwischenstufen laufenden homogenen Vorgänge die Möglichkeit einer mit geringer Aktivierungswärme und daher rascher verlaufenden heterogenen Reaktion setzt.

Dr. E. Elöd, Karlsruhe: „*Studien über Ammoniakzerfall*“. (Nach Versuchen gemeinsam mit G. Bredig und W. Banzholzer.)

Der kinetische Verlauf der Ammoniakzersetzung wurde mit strömenden Gasen bei Temperaturen von 500—700° unter Anwendung von Katalysatoren untersucht und zwar einerseits bei Ammoniak allein, andererseits unter Verwendung von Stickstoff bzw. Argon, bzw. Wasserstoff als Zusatzgas zum Ammoniak. In den Versuchsreihen wurden sowohl der Partialdruck des Ammoniaks bzw. der Zusatzgase, wie auch die Verweilzeit der Gase im Reaktionsraum bei gleichbleibenden bzw. veränderlichen Partialdrucken in weiten Grenzen variiert. Die angewandten Katalysatoren: Tonerde, Tonscherben, sowie Kupfer bzw. Eisen auf Tonscherben als Träger beschleunigen den Ammoniakzerfall auch bei Temperaturen, bei denen ohne Verwendung eines Katalysators unter den gewählten Versuchsbedingungen die Geschwindigkeit der Ammoniakzersetzung sonst praktisch kaum messbar gering wäre. Chemisch reine Tonerde katalysiert die Ammoniakzersetzung nicht, dagegen gewöhnliche, Eisen in Spuren enthaltende Tonerde, sowie Tonscherben in geringem Maße. Am stärksten wirkt von den untersuchten Katalysatoren Eisen (auf Tonscherben als Träger). Die Unterschiede in der Wirksamkeit der angeführten Katalysatoren zeigen sich sowohl beim Arbeiten mit Ammoniak allein, wie auch bei gleichzeitiger Gegenwart der erwähnten Zusatzgase. Durch Zusatz von Stickstoff bzw. von Argon wird die Geschwindigkeit des Ammoniakzerfalls in keiner Weise beeinflußt und ist auch vom Partialdruck dieser Gase unabhängig (bei gleicher Verweilzeit des Ammoniaks im Reaktionsraum!). D. h. alle Versuche, bei denen Stickstoff oder Argon dem Ammoniakgas zugesetzt wurden, führen zum gleichen Zerfallsgrade, zu dem man gelangte, wenn unter sonst gleichen Versuchsbedingungen ohne Zusatzgas mit Ammoniak allein gearbeitet wurde. Dagegen beeinflußt die Anwendung von Wasserstoff als Zusatzgas den Ammoniakzerfall ganz wesentlich und verringert die Wirkung der Katalysatoren. Die Erhöhung des Wasserstoffpartialdruckes bewirkt in erhöhtem Maße die Verhinderung des Ammoniakzerfalls trotz gleicher Verweilzeit des Ammoniaks im Reaktionsraum. Eine Gesetzmäßigkeit im Sinne des Massenwirkungsgesetzes liegt nicht vor. Bei gleichbleibendem Partialdruck des Ammoniaks und des

Wasserstoffs (z. B. 0,5 : 0,5) bewirkt die Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches eine weitere starke Herabsetzung der Geschwindigkeit des Ammoniakzerfalls. Im Gegensatz hierzu ist bei einem analogen Arbeiten mit einem Gasgemisch aus Ammoniak und Stickstoff oder Argon die Veränderung der Strömungsgeschwindigkeit solcher Gasgemische ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit des Ammoniakzerfalls. Die geschilderte Wirkung des Wasserstoffs (Vergiftung des Katalysators) liegt höchstwahrscheinlich in Gründen mehr physikalischer Natur (Adsorption, Diffusion usw.). Der Temperaturkoeffizient der untersuchten Reaktion ist klein, jedoch verschieden, je nachdem, ob mit Ammoniak allein oder mit Gasgemischen gearbeitet wird.

Dr. E. Hauser, Frankfurt a. M.: „*Zur Frage nach der Entstehung der Interferenzen bei der Dehnung des Kautschuks*“.

In den letzten Jahren sind viel Arbeiten erschienen, um die Struktur des Kautschuks vom physikalisch-chemischen und kolloid-chemischen Standpunkt aus zu klären. Auch wurde der Vorschlag gemacht, die Veränderungen bei der Dehnung des Kautschuks röntgenographisch zu untersuchen. Vor etwa einem Jahre sind die Arbeiten von Katz, Amsterdam, erschienen, wonach gedehnter Kautschuk ein ausgesprochenes Faserdiagramm besitzt. Katz kommt zu dem Schluß, daß der Kautschuk im gedehnten Zustand kristallinisch sein muß. Vortr. hat nun gemeinsam mit Dr. H. Mark, Berlin, die Ursachen der Interferenzerscheinungen bei der Dehnung des Kautschuks untersucht, und zwar war er sich darüber klar, daß in erster Linie die Erscheinungen vom quantitativen Standpunkt aus studiert werden müssen. Die Tatsache, daß im gedehnten Zustand der Kautschuk Anlaß zum Auftreten von Interferenzen gibt, läßt den Schluß zu, daß eine Kristallphase vorhanden sein muß. Da der Kautschuk im ungedehnten Zustand keine Interferenzen zeigt, liegt die Annahme nahe, daß bei der Dehnung der amorphe Zustand in den kristallinischen übergeht. Es wurden nun vom Vortr. eine größere Anzahl von Kautschukproben untersucht. Sie wurden auf verschiedene Dehnung gebracht, und es hat sich hierbei ergeben, daß die Lage der Interferenzen innerhalb der Fehlergrenze (auf etwa 1/2 %) vom Dehnungsgrad abhängig ist, die Dehnungen wurden von 80 bis auf 700 % durchgeführt. Die Intensität der Interferenzen wächst mit dem Dehnungsgrad, und zwar annähernd proportional zum Dehnungsgrad. Außerdem zeigten alle gedehnten Kautschuke einen verwachsenen amorphen Ring, und die Lage dieses Ringes bleibt bei verändertem Dehnungsgrad unverändert, nur die Intensität des amorphen Ringes nimmt mit dem Dehnungsgrad ab. Die Halbwertsbreite der Interferenzen ändert sich bei zunehmender Dehnung nicht. Hieraus geht hervor, daß es sich nicht um ein Wachsen der einzelnen Kristalle handeln kann, sondern um die Entstehung immer neuer Kristallindividuen. Es läßt also die Feststellung die Arbeitshypothese zu, daß man es bei der Entstehung der Interferenz bei der Dehnung des Kautschuks mit einem Kristallisationsvorgang zu tun hat. Eine weitere Stütze dieser Ansicht sieht Vortr. in den Untersuchungen, bei welchen der Kautschuk verschiedenartig beansprucht wurde. Durch Untersuchungen von in einer Ebene allseitig gedehntem, zweiseitig gedehntem, torquiertem und allseitig gepreßtem Kautschuk wurde festgestellt, daß die Geometrie der Interferenzflecke völlig durch die Annahme wiedergegeben werden kann, daß bei der mechanischen Beanspruchung eine kristallisierte Phase entsteht, die sich mit einer kristallographischen Achse parallel zu einer Hauptspannungsrichtung einstellt. Bei allseitig homogenem komprimierten Kautschuk konnten keine Interferenzerscheinungen erhalten werden. Aus aufrechten und schießen Aufnahmen von gedehnten Kautschuk-(Latex-)filmen wurde eine mögliche rhombische, quadratische Form errechnet. Sie gibt sämtliche gefundenen Interferenzen mit befriedigender Genauigkeit wieder. Der ihr entsprechende Elementarkörper enthält acht (C_5H_8)-Gruppen. Hierdurch ist gezeigt, daß sich die Interferenzen ihrer Lage nach durch das Vorhandensein eines homogenen dreidimensionalen Diskontinuums wiedergeben lassen. Es wurden dann weitere Untersuchungen durchgeführt, welche ergaben, daß beim Erwärmen des gedehnten Kautschuks die Intensität der Interferenzen mit steigender Temperatur abnimmt und bei etwa 60° schließlich gleich Null wird. Daselbe Verhalten findet man, wenn man gedehnten Kautschuk

in eine Atmosphäre von Benzol oder eines anderen flüchtigen Kautschuklösungsmittels bringt. In beiden Fällen tritt gleichzeitig ein Rückgang der Spannung ein. Läßt man den gespannten Kautschuk längere Zeit lagern, so daß er sich entspannt, durchleuchtet ihn dann, so wurden bei bestimmten Proben trotz der fast völlig zurückgegangenen Spannung Interferenzen erhalten, bei anderen jedoch nicht. In der Kautschukindustrie ist in der Mastikation noch ein Vorgang, der auch mit Entspannung verbunden ist. Im allgemeinen zeigt stark mastizierter Kautschuk nach der Entspannung keine Interferenzen. Man kann gedehnten Kautschuk auch entspannen, ohne daß die Interferenzen verschwinden, indem man den Kautschuk in gedehntem Zustand kühlte. Kühlte man gedehnten Kautschuk, bis er seine Spannung verloren, und durchleuchtet ihn, so erhält man die Interferenzen in unveränderter Lage und Intensität. Kühlte man ungedehnten Kautschuk und dehnt ihn bei tiefer Temperatur, so erhält man vom gedehnten Produkt Interferenzen von geringer Intensität, deren Lage jedoch normal ist. Beim isothermen Entspannen gehen auch die vorhandenen Interferenzen wieder zurück. Welche Schlüsse kann man ans diesen Untersuchungen auf die innere Struktur des Kautschuks ziehen? Vortr. diskutiert nur die Annahmen, die den Verhältnissen der Praxis weitgehend gerecht werden. Die Tatsache, daß ungedehnter, oder nicht komprimierter Kautschuk keine Kristallinterferenzen gibt, läßt den Schluß zu, daß in ihm entweder gar keine kristallisierte Phase vorliegt, oder aber, daß dieselbe sich in einem Zustand befindet, in welchem sie keine Kristallinterferenzen liefert. Vortr. nimmt das letztere an. Daß es Kristalle gibt, die trotz makroskopisch ungestörter Struktur keine Röntgeninterferenzen geben, konnte z. B. am Benzophenon gezeigt werden, welches bei Aufnahmen 1° unterhalb seines Schmelzpunktes, bei 46°, auch nach sehr ausgiebiger Belichtung, keine Interferenzen zeigte. Vortr. glaubt, daß im Kautschuk die Moleküllaggregat in bestimmter Größe präformiert sind und sich im gequollenen Zustand befinden. Wird der Kautschuk einseitig beansprucht, dann treten die Interferenzen auf dadurch, daß die gequollenen Kristalle entstehen. Im Zusammenhang mit dem Quellungsgleichgewicht steht die Elastizität des Kautschuks. Zum Schluß betont Vortr., daß in einem Kautschukforschungsinstitut die Röntgenchemie viel mitzusprechen hat, wenn man auf der Höhe bleiben will.

Prof. Dr. A. Reis, Karlsruhe: „Über die Erschließung der chemischen Konstitution aus Röntgeninterferenzversuchen“.

Für chemische Folgerungen aus Kristallstrukturbestimmungen sind seit kurzem ausreichende Voraussetzungen gegeben durch die Vervollkommenung der Interferenzmethoden, durch die an Substanzen verschiedenen Baues gewonnene Erfahrung und durch die Weissenberg'sche Theorie des Kristallbaues. Von den bisherigen Aussagen über Kristallstrukturen sind nur wenige hypothesenfrei aus Interferenzbeobachtungen hergeleitet, und manche Gitterbeschreibungen sind nachweislich fehlerhaft. Der exakte Weg zur Erschließung des Kristallbaues aus Interferenzbeobachtungen führt über die Lokalisierung aller Gitterbestandteile auf ihren Symmetrieelementen und über ihre willkürfreie Zusammenfassung zu Gitterbausteinen; er ist unabhängig von der Kenntnis der „Parameter“, d. h. der zahlenmäßigen Festlegung der Atomabstände, soweit diese nicht durch Symmetrieelemente gegeben sind. Nun begegnet gerade die Parameterbestimmung aus den Intensitäten der Interferenzstrahlen großen Schwierigkeiten, während die Ermittlung der Symmetrieelemente für alle Gitterbestandteile durch Aufsuchung der Auslöschungen mit großer Sicherheit durchgeführt werden kann. Daher liefert nur die Angabe der Symmetrieelemente für alle Gitterbestandteile eine korrekte Beschreibung der Interferenzergebnisse, in der kein gesichertes Resultat weggelassen, und keine unbewiesene Annahme eingeschmuggelt ist. Die Angabe der Symmetrieelemente für alle Gitterbestandteile und die darauf beruhende Feststellung der Gitterbausteine liefert aber auch die wesentlichsten Voraussetzungen für das Verständnis der chemischen Konstitution einer kristallisierten Substanz. Vortr. erörtert die Unterscheidung zwischen Molekülgittern und Radikalgittern (Atomgittern), sowie die Bestimmung des Molekulargewichts oder Radikalinhaltts und weist darauf hin, daß zahlreiche strittige Konstitutionsfragen auf dem Gebiet der Komplexverbindungen

durch eine Radikalinhalttsbestimmung beantwortet werden könnten. Er wendet sich dann der Erforschung des Molekülbau zu. Die Symmetrieeigenschaften eines Moleküls (Radikals, Atoms) sind für die Kenntnis seines Baues grundlegend und können nicht nur für die Raumformel, sondern auch für die Strukturformel eindeutige Aussagen ergeben. Schon die grösste Feststellung, die Anzahl der unter sich gleichwertigen Bauteile, reicht oft zur Beantwortung wichtiger Fragen aus. So ist für den Pentaerythrit, dessen Kohlenstoffskellet auf chemischem Wege nicht zuverlässig festgestellt ist, röntgenographisch die Strukturformel $C(CH_2OH)_4$ zwingend bewiesen worden. Die röntgenographische Bestimmung der räumlichen Anordnungen in kristallisierten Stoffen hat nicht nur unerwartete neue Einzelergebnisse erbracht, sondern auch Veranlassung gegeben, eine theoretische Grundlage der Stereochemie zu schaffen, die auf der Symmetrielehre aufgebaut ist und außer der Lehre von den Stereoisomeren auch die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution, physikalischen Eigenschaften und Kristallbau umfaßt.

Dr. K. Weissenberg, Berlin-Dahlem: „Zur theoretischen und experimentellen Begründung einer allgemeinen Stereochemie“.

Wenn man versucht, die ganze Struktur der Materialien zu überschauen, so kann man hierbei von zwei Gesichtspunkten ausgehen: man kann sich auf den rein experimentellen Standpunkt stellen und die verschiedenen Typen nach ihren Merkmalen unterscheiden, oder man kann vom begrifflichen Standpunkt ausgehen. Vortr. sucht, vom begrifflichen Standpunkt ausgehend, eine allgemeine Stereochemie zu entwickeln. Die geometrische Grundlage einer alle Phasen und Aggregatzustände erfassenden Stereochemie wurde durch ein Tabellenwerk gegeben, welches erschöpfend alle möglichen Atomkonfigurationen nach ihrer Symmetrie geordnet aufzählt. Zur Verbindung der Geometrie mit der Physik bzw. Chemie wurden zwei Gesetze streng abgeleitet, die die physikalisch-chemischen Grundlagen bilden: 1. Die symmetrischen Konfigurationen sind stets durch Extremwerte der potentiellen Energie —, d. h. als Maxima, Minima oder Sattelpunkte — ausgezeichnet, wobei die Minima der potentiellen Energie bei hinreichend tiefen Temperaturen die stabilen Konfigurationen kennzeichnen. 2. Wie alle Dynaden einer Atomkonfiguration Teile derselben sein müssen, so sind auch ihre Atomgruppen Teile der Symmetriegruppen. Unter einer Dynade ist eine Atomgruppe verstanden, in welcher jedes Atom durch stärkere Kräfte an sie gebunden ist als an alle in ihr nicht enthaltenen Atommengen. Die größten endlichen Dynaden werden Mikrobausteine genannt. Es wurde nun der Kristallbau und der Molekülbau erörtert. Es ergab sich für den Kristallbau, daß die Anzahl der Mikrobausteine in den verschiedenen Kristallen pro reduzierte Volumeneinheit (Elementarkörper) im allgemeinen verschieden ist. Für jeden bestimmten Gittertypus (Hauptgitter) ist sie jedoch eine universelle Konstante. Dieser Satz wurde bei 400 Substanzen experimentell geprüft und ausnahmslos bestätigt gefunden. Ein Vergleich der Avogadroschen, d. h. durch seine Hypothese bestimmten Moleküle in Dampf und Lösung mit den Mikrobausteinen des Kristalls ergab folgendes: Jedes chemische Individuum zeigt beim Übergang von Dampf zu Lösung, und von einer Lösung zur anderen bestimmte Veränderungen; seine Avogadroschen Moleküle weisen im allgemeinen für die Substanz charakteristische Polymerisations-, Dissoziations- und Isomerieerscheinungen auf. Im Rahmen dieser Mannigfaltigkeit stellen die Mikrobausteine der Kristalle in allen Modifikationen keine neuen Atomkonfigurationen vor, sie sind vielmehr bereits in irgend einem Dampf- oder Lösungszustand der Substanz präformiert. Man kann nunmehr aus den Polymerisations- und Dissoziationserscheinungen einer Substanz in Dampf und Lösung den Kristallbau (Röntgenogramm) und seine Kohäsionsverhältnisse bis auf Alternativen voraussagen. Diese Voraussagen fanden ihre experimentelle Bestätigung. Eine wesentliche Einschränkung der Alternativen wurde dadurch erzielt, daß — auf Grund einfacher, modellmäßiger Vorstellungen — die Bauprinzipien angegeben werden konnten, nach denen die Moleküle bzw. Ionen der Substanz in Dampf und Lösung zum Kristallverband zusammen treten. Für die Kristallisation unsymmetrischer Moleküle wurden so die folgenden Symmetrien als maßgebende Kristallbauprinzipien abgeleitet (Symmetriezentrum und diagonale Drehachse einerseits, diagonale Schraubenachse und Gleit-

spiegelebene andererseits). Es wurde ferner gezeigt, daß Spiegel-ebene und Translation zwischen zwei unsymmetrischen Molekülen unwahrscheinlich sind, was experimentell bestätigt wurde. Für Molekül- und Radikalgitter konnten Regeln formuliert werden, und zwar für Molekülgitter: Die Symmetriegruppe eines Kristalls ist gleich der Kombination aus der Symmetrie eines Mikrobausteins mit der Symmetrie der genannten Bau-prinzipien. Für Radikalgitter: Die Symmetriegruppe eines Kristalls ist gleich der Kombination aus den Symmetriegruppen seiner verschiedenen Mikrobausteine. Vortr. erörtert nun den Molekülbau, und zwar insbesondere die Abweichungen von der v a n t ' H o f f schen Theorie der Methanderivate. Er kommt zu dem Satz, daß die Konfiguration des regulären Tetraeders selbst bei Methanderivaten mit vier gleichen Substituenten nicht universell ist, und daß diese zunächst nur für den Kristallzustand gültige Behauptung auf alle Aggregatzustände ausgedehnt werden muß. Die Methoden zur Bestimmung der Anzahl, Konstitution und Konfiguration von Isomeren, welche auf der Annahme des regulären Tetraeders beruhen, sind demnach unsicher, und es erwächst somit die Aufgabe, das Isomerieproblem für alle Aggregatzustände von neuen Gesichtspunkten aus einheitlich zu entwickeln. Nach den vom Vortr. abgeleiteten Sätzen läßt sich die Spiegelbildisomerie, die Autoracemisierung und die Walden-sche Umkehrung voraussagen, es bleibt aber offen, welche Atomkonfigurationen stabil, und welche instabil sind. Gerade die Entscheidung über die Stabilität der Konfigurationen bietet erst die Möglichkeit, die Anzahl und Art der zu erwartenden Isomeren zu berechnen. Diese Konkretisierung erfolgt durch folgende Regel, die jedoch kein Gesetz, sondern nur eine statistische Bevorzugung angeben soll: Von den mit dem materiellen Inhalt einer Atomkonfiguration verträglichen Symmetrien entsprechen nur diejenigen den Minimas der potentiierten Energie, bei welchen strukturchemisch verschiedene Atome allgemeinsten Lagen einnehmen, und strukturchemisch gleichwertige in geometrisch gleichwertige Lagen kommen.

Dipl.-Ing. P. Rosb a u d, Berlin-Dahlem: „Neuere Struktur-bestimmungen von Silicaten“.

Die vom Vortr. gemeinsam mit Dr. H. M a r k durchgeföhrten Untersuchungen sollen einen Beitrag zur Erkenntnis der Polymorphie der Kristalle geben. Es wurden auf röntgenographischem Wege die Strukturen verschiedener Silicate untersucht, so des Disthen, Andalusit, Sillimanit, Mullit und Pseudobrookit. Hierbei ergab sich, daß der trikline Elementarkörper des Disthen vier Moleküle im Elementarkörper enthält. Andalusit kristallisiert rhombisch bipyramidal in der Raumgruppe V_h^{12} der einfach primitive Elementarkörper enthält vier Moleküle. Ebenso enthalten die Basiszellen des Mullit, Sillimanit und Pseudobrookit je vier Moleküle. Aus den kristallographisch-geometrischen Ergebnissen lassen sich gewisse Einschränkungen für die Strukturformel der Aluminiumsilicate geben. Die Untersuchungen ergaben, daß die Zusammensetzung der kristallisierten Phase im Mullit nicht die Zusammensetzung $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ haben kann, wie die amerikanischen Forscher es angeben, sondern daß Tonerde und Kieselsäure nur im Verhältnis 1:1 stehen, man also die Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ anzunehmen hat.

Neue Bücher.

Die Glasfabrikation. Von Robert Dralle. Zweite, gänzlich umgearbeitete und verbesserte Auflage, herausgegeben von Dr. G. K e p p e l e r, o. Prof. a. d. Techn. Hochschule Hannover. 1. Band. Oldenbourg, München 1926.

Geh. M 60,—; geb. M 64,—

Die vor 15 Jahren erschienene erste Auflage des „Dralle“ war seit längerer Zeit vergriffen. In wenigen Gebieten der Technik haben sich die wissenschaftlichen Grundlagen und Methoden gerade während dieses Zeitraumes so stark verändert, und hat besonders die ausländische Literatur (England, Amerika) einen so plötzlichen Aufschwung genommen wie in der Wissenschaft von der Glasschmelzkunst und Technik des Glases. Die Feststellung, wie weit der Herausgeber der neuen Auflage dieser Entwicklung Rechnung getragen hat, bildet nicht allein den Maßstab für die Beurteilung seines Werkes; andere Anforderungen waren noch zu erfüllen. Denn die ursprüngliche

Entwicklung des D r a l l e s c h e n Buches, dessen Wert für die Glasindustrie unbestritten ist, durfte nicht beibehalten werden; ein anderer, mehr systematischer Aufbau war notwendig, um den Stoff zu bewältigen. K e p p e l e r s Verdienst ist es, daß er dieses unentbehrliche Werk des Glashütten-Ingenieurs und Hütten-Chemikers mit glücklicher Hand so umgestaltet hat, daß es nach den eigenen Worten des Herausgebers sowohl „den werdenden Fachmann mit geringen Vorkenntnissen“ sicheren Fußes in ein neues Gebiet einführt, als auch „dem anspruchsvolleren Leser“ die neuen Errungenschaften der Wissenschaft und Technik des Glases vermittelt. Die technische Wissenschaft ist kein Selbstzweck, sondern ein Werkzeug des schaffenden Technikers. K e p p e l e r und seine Mitarbeiter H. M a u r a c h, H. M u h l e r t, O. W o l f f und A. W e n d l e r, haben ein solches Werkzeug zustande gebracht, dessen Gebrauch sich in der Fortentwicklung besonders unserer deutschen Glasindustrie bald fühlbar machen wird. In der fruchtbringenden Auswirkung in der Praxis beruht aber schließlich der Wert eines technischen Buches.

Der erste Band „Allgemeines“ behandelt die physikalischen und chemischen Grundlagen der Glaserzeugung, die Rohstoffe und ihre Aufbereitung, die Vorgänge beim Einschmelzen, Läutern und Kühlen; die Brennstoffe, die Gaserzeugung, die Überwachung des O f e n b e t r i e b e s; die feuerfesten Erzeugnisse, Öfen und Maschinen zur Verarbeitung von Glas. Im zweiten Buche sollen „die einzelnen Zweige der Glasindustrie“ vom prinzipiellen und vergleichenden Standpunkt dargestellt werden. 714 Abbildungen im Text und 16 Tafeln mit Konstruktionszeichnungen unterstützen das Verständnis und beleben die Anschauung, besonders durch zahlreiche Photographien aus dem Hüttenbetriebe und schöne Mikrophotogramme von Entglasungen usw. Es würde unmöglich sein, im Rahmen dieser Besprechung auf eine kritische Auseinandersetzung mit den Anschauungen der Verfasser im einzelnen einzugehen. Selbstverständlich wird derjenige, der dieses oder jenes Sondergebiet theoretisch und praktisch beherrscht, Lücken entdecken und hier oder da Widerspruch erheben, wo er anderer Ansicht ist. Die Aussprache darüber wird am besten in den glastechnischen Fachzeitschriften von Fall zu Fall erfolgen. Dem Wunsche des Herausgebers, ihn auf „Mängel, Auslassungen und Überflüssiges aufmerksam machen zu wollen“, werde ich gelegentlich gern nachkommen. Dem C h e m i k e r und c h e m i s c h e n T e c h n i k e r bietet der Abschnitt über die Natur des Glases und sein Verhalten gegen Wasser und Reagenzien, die Entglasung, die Wärmefestigkeit usw. wertvolle Belehrung; ebenso die Abschnitte über die Glasrohstoffe und ihre Verarbeitung (Mischen) und die Vorgänge im Schmelzofen. Der p h y s i k a l i s c h - c h e m i s c h e T e c h n i k e r wird die Zusammenfassung der besonders in der angelsächsischen Literatur verstreuten Forschungsergebnisse über die glastechnisch wichtigen Stoffsysteme zu schätzen wissen.

Meine besondere Anerkennung möchte ich dem Abschnitt W e n d l e r s über die Glasverarbeitungsmaschinen zollen, die hier meines Wissens zum ersten Male systematisch dargestellt sind. Wer jemals die erdrückende Fülle der Patentliteratur dieses Gebietes durchgeblättert hat, ohne imstande zu sein, die industriell lebensfähigen Gedanken von hoffnungslosen Phantasiegebilden der Erfinder zu unterscheiden, dem wird dieses Kapitel ein zuverlässiger Führer sein. Überrascht war ich, offengestanden, wie kurz die T h e o r i e des G l a s o f e n b a u e s behandelt ist. Man findet sie in dem Kapitel „Öfen“ unter dem Abschnitt „Schmelzöfen“ als letzte Unterabteilung, mit der Überschrift: „Berechnung der Hauptabmessungen“, auf 9 Seiten des 766 Seiten umfassenden Werkes zusammengedrängt. Statt dessen hätte ich mir ein schönes umfassendes Kapitel darüber gewünscht, wie Glasöfen gebaut werden müssen oder sollten. Aber diese Wissenschaft fehlt uns eben in der Glasindustrie mehr als alles andere, und man kann von dem Herausgeber eines Handbuches nicht verlangen, daß er sie selbst schafft, wenn sie nicht vorhanden ist. Vielleicht wäre es aber doch nützlich, die Theorie des Industrieofenbaues und ihre Prinzipien einstweilen an der Hand der Nachbarindustrien zu entwickeln, von denen die Glasindustrie ohne Zweifel vieles lernen könnte. E. Zschimmer. [BB. 6.]