

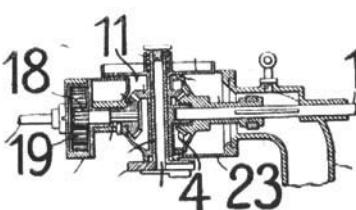
Ernst Lehfeld, Wandsbek. **Benzin-Wasch- und Reinigungs-Vorrichtung.** Den Gegenstand der Erfindung bildet eine mit Benzin o. dgl. im Kreislauf arbeitende, die Nachteile der bekannten Vorrichtungen vermeidende Vorrichtung, wie sie in chemischen Waschanstalten zum Waschen und Reinigen von Bekleidungsstücken sowie sonstigen Textilstoffen aller Art Anwendung findet. Anspr. und Zeichn. (D. R. P. 442 499, Kl. 8 a, Gr. 5, vom 22. 4. 1925, ausg. 2. 4. 1927.) *on.*

Walter Frodermann, Aschersleben. **Verfahren zur Herstellung von Drucktypen und Druckstöcken durch Pressen von nichtmetallischen, formbaren Stoffen, wie Holz, Cellulose o. dgl.** — Gemäß der Erfindung wird ein Verfahren geschaffen, welches es ermöglicht, widerstandsfähige Typen und Druckstöcke schnell und dabei billig und wirtschaftlich herzustellen. Anspr. (D. R. P. 442 936, Kl. 151, Gr. 3, vom 27. 6. 1925, ausg. 11. 4. 1927.) *on.*

Dr.-Ing. Alexander Markmann, Bad Salzbrunn (Schles.). **Mischmaschine, insbesondere für Teigherstellung im Hausgebrauch.** Die Erfindung betrifft eine verbesserte Ausgestaltung der im Hauptpatent¹⁾ behandelten Teigmischmaschine, bei der eine Reibkeule mittels Hebelantriebes an einer Behälterwandung reibend hin und her geführt wird. Hierdurch wird die genaue Einstellung der Reibkeule erleichtert, und die Handhabungsfähigkeit und Wirksamkeit ist verbessert. Anspr. und Zeichn. (D. R. P. 443 175, Kl. 341, Gr. 19, vom 22. 12. 1925, ausg. 14. 4. 1927.) *on.*

Firma Felix Lasse, Leipzig-Plagwitz. **Offsetdruckverfahren**, dad. gek., daß man mit einem auf der Druckfläche in beliebiger Musterung gerauhten oder uneben gestalteten Gummituch umdrückt. — Das neue Verfahren hat sich besonders beim Drucken von Blechtafeln bewährt und Ersparnisse an Farbe und Material und Zeitaufwand gezeitigt. Weiterer Anspr. (D. R. P. 444 124, Kl. 15 k, Gr. 3, vom 23. 5. 1926, ausg. 16. 5. 1927.) *on.*

Dr. August Zehnder, Chailly b. Lausanne (Schweiz). **Maschine zum Mischen, Schlagen, Rühren, Durchtreiben und für ähnliche Arbeiten, mit wahlweisem Antrieb des Misch-, Schlag- und Rührgerätes durch ein Zahnradgetriebe** oder ein Reibradgetriebe, dad. gek., daß diese Getriebe in einem mit der Antriebswelle (1) gleichachsigen, um deren Achse verdrehbaren, geschlossenen Getriebekopf (23) angeordnet sind und dieser Kopf zugleich die Verbindung des Zahnrad-



getriebes (4, 11) mit einem an sich bekannten Innenverzahnungsgetriebe (18, 19) zum Antrieb verschiedener anderer Arbeitsgeräte vermittelt. — Man erhält dadurch eine gedrängte Bauart der Maschine mit mehreren Antriebs- und Arbeitsgelegenheiten und kann durch Verdrehen des Getriebekopfes die Arbeitsbahn des Misch-, Schlag- und Rührgerätes nach Bedarf in eine mehr oder weniger schräge Lage bringen. (D. R. P. 444 214, Kl. 341, Gr. 19, vom 25. 3. 1925, Prior. Schweiz vom 25. 3. 1924, ausg. 17. 5. 1927.) *on.*

E. Barbet & Fils & Cie, Paris. **Regelungsvorrichtung für Rektifizierapparate für flüssige Gasgemische**, insbesondere Luft, dad. gek., daß für den Zufluß des zu rektifizierenden Gasgemisches ein einstellbarer Regler vorgesehen ist, der von dem Druck im unteren Teil der Kolonne gesteuert wird, daß für den Zufluß der den unteren Teil der Kolonne beheizenden Flüssigkeit ein weiterer einstellbarer Regler vorgesehen ist, der durch den Druckunterschied zwischen der Zufuhrstelle der zu rektifizierenden Flüssigkeit und dem unteren Teil der Kolonne gesteuert wird, und daß zur Regelung der Fördermenge der Stickstoffkompressionspumpe Ventile vorgesehen sind, die vom Druck des komprimierten Stickstoffs gesteuert werden. — Es besteht hier keine Gefahr mehr, daß der Arbeiter durch einen schlechten Gang der Kompressionsvorrichtungen überrascht werden kann; der Gang der Vorrichtung ist selbsttätig regelmäßig. Weitere Anspr. und Zeichn. (D. R. P. 445 108, Kl. 17 g, Gr. 2, vom 7. 7. 1920, Prior. Frankr. vom 9. 7. 1918, ausg. 3. 6. 1927.) *on.*

¹⁾ D. R. P. 441 480.

Versammlungsberichte.

32. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Dresden, 26—29. Mai 1927.

Vorsitzender: Direktor Dr. Mittasch, Ludwigshafen a. Rh.

(Fortsetzung aus Heft 27, Seite 793.)

Prof. W. A. Roth, Braunschweig: „Leitvermögensgefäß und Tauchelektroden mit bromiertem Feinsilber an Stelle von Platin“.

Es ist anzustreben, das teure Einfuhrgeut Platin möglichst durch billige, einheimische Stoffe zu ersetzen. Bisher hat man das Leitvermögen von Lösungen, für den Praktiker und Theoretiker eine sehr oft gebrauchte Größe, fast ausnahmslos zwischen Platin-Elektroden gemessen, die man, um zu sparen, meist dünn nahm und mühsam fixieren mußte. Vortr. fand, daß schwach bromiertes und dann leicht platinisiertes Feinsilber ebenso genaue Messungen gestattet wie das teure Platin. Da man ohne wesentliche Mehrkosten dickes Silber benutzen kann, werden die Apparate handlicher und einfacher als mit Platin-Elektroden. Es gibt sogar eine Reihe von Fällen, wo an den Silberelektroden die Nebenreaktionen ausbleiben, die genaue Messungen an Platin-Elektroden verhindern, so daß der „Ersatz“ direkte Vorteile bietet.

Prof. C. Drucker, Leipzig: „Versuche mit Diffusions-Elektroden aus Palladium“.

Die vor etwa 25 Jahren von Nernst und Lessing zuerst quantitativ untersuchte Wanderung der elektrochemischen Wasserstoffpolarisation durch Palladiumblech wurde mittels einer weiter ausgebildeten Versuchsanordnung für die Messung der aktuellen Acidität solcher Lösungen verwendet, die nicht mit strömendem Wasserstoff behandelt werden dürfen. Man erhält mit Folien von 0,02 bis 0,004 mm Dicke gut reproduzierbare Werte der elektromotorischen Kräfte. Es konnten in dieser Weise Blutserum, Lösungen von Bicarbonat und auch, doch wegen gewisser Komplikationen mit geringerer Sicherheit, Sulfatlösungen untersucht werden. Vermutlich wird sich die Anordnung auch für Lösungen von Ammoniak und anderen flüchtigen Basen eignen. Die Form der Apparate läßt sich so einrichten, daß man nur wenige Kubikzentimeter Flüssigkeit braucht.

R. Fricke und L. Havestock, Münster i. W.: „Verdünnungsarbeiten und Verdünnungswärmen im Gebiet sehr konzentrierter Lösungen“ (vorgelesen von R. Fricke).

Es wurden mittels eines Differentialverfahrens die Dampfdrücke der wässrigen Lösungen von 14 Stoffen bis zu den höchst erreichbaren Konzentrationen, teilweise auch im übersättigten Gebiet, gemessen, und zwar jeweils bei zwei Temperaturen, entweder bei 0° und 15° oder bei 0° und 10°. Die Temperaturkonstanz war $\pm \frac{1}{100}^{\circ}$, bei 0° besser, die Genauigkeit der Messungen etwa $\pm \frac{1}{100}$ mm Hg.

Aus den Messungsdaten wurden die differentialen Verdünnungsarbeiten und (an Hand der Kirchhoffschen Gleichung) die differentialen Verdünnungswärmen berechnet. Für Stoffe mit positiver Verdünnungswärme zeigte sich, wenn genügend hohe Konzentrationen erreichbar waren, stets, daß in sehr konzentrierten Gebieten $U < A$ war, in den verdünnteren natürlich $A > U$. (A = Verdünnungsarbeit, U = Verdünnungswärme.) Die Kurven für A und U schneiden sich also hier bei einer bestimmten Konzentration ($A = U$). Dieser Befund wurde gemacht bei $ZnCl_2$, $Th(NO_3)_4$, $NaOH$, Natriumacetat-, $BeSO_4$ - und Glycerinlösungen. (Er war schon bekannt für die wässrigen Lösungen von Schwefelsäure und Phosphorsäure.) Für die Verdünnungsarbeiten und -wärmen bei der Destillation eines Moles Wasser aus einem unendlich großen Volum der Lösung in ein ebenso großes Volum einer nur wenig höher konzentrierten fand sich Entsprechendes, so daß die obengenannten Lösungen alle einen Konzentrationspunkt besitzen, in dem sie im Sinne von W. Nernst „ideal konzentriert“ sind, und ein je nach der gegenseitigen Neigung der A - und U -Kurve und der geforderten Genauigkeit verschiedenen

großes Gebiet, in dem sie praktisch ideal konzentriert sind. Die Dampfdruckkurven dieser Lösungen waren, ähnlich wie die quellender Gele, S-förmig gekrümmt, was für Natronlauge schon Debye gefunden hatte. Die Lösungen anderer Stoffe, wie NH_4NO_3 , K_2HgJ_4 , AgNO_3 und Harnstoff, zeigten bis zu den erreichbaren sehr hohen Konzentrationen zunehmend negative Verdünnungswärmen und im Verhältnis zu den vorher genannten Lösungen relativ geringe Dampfdruckdepressionen.

Dr. Erich W. Lange, München: „*Verdünnungswärmen einiger starker Elektrolyte in großer Verdünnung und ihre Anwendung zur Prüfung der Theorie von Debye und Hückel*“.

Nach der Theorie von Debye und Hückel ergibt sich für die Verdünnungswärme einer Lösung mit unendlich viel Lösungsmittel ein Grenzgesetz, und an Hand der experimentellen Daten der Gefrierpunktserniedrigung konnte festgestellt werden, daß dieses bei 1-1-wertigen Elektrolyten unterhalb m/100 und bei 1-2- bzw. 2-2-wertigen Elektrolyten unterhalb m/400 Konzentration annähernd zutrifft. Die bis jetzt gemessenen Verdünnungswärmen gehen jedoch durchweg von wesentlich höheren Konzentrationen aus. Nun lassen sich die Daten der Gefrierpunktserniedrigung nach den Ansätzen von Debye und Hückel auch noch bis in Konzentrationen von einigen Zehntel Mol pro Liter wiedergeben, wenn man in geeigneter Weise den Ionenradius berücksichtigt. Für Verdünnungswärmen ist dies aber selbst bei kleineren, bis jetzt in einigen Untersuchungen erreichten Konzentrationen nicht der Fall. Es läßt sich zeigen, daß die Verdünnungswärmen auch durch Berücksichtigung des Ionenradius, also im Gültigkeitsbereich der erweiterten Theorie, stets ein positives Vorzeichen aufweisen müßten. Das trifft aber bekanntlich bei mittleren Konzentrationen für eine ganze Reihe von Salzen nicht zu; z. B. haben Nernst und Orthmann beim KNO_3 , ausgehend von $1/10$, und beim $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, ausgehend von $1/30$ molaren Lösungen, noch eindeutig negative Verdünnungswärmen gemessen. Infolgedessen war es von Wichtigkeit, zur Prüfung der Theorie Verdünnungswärmen, ausgehend von den noch wesentlich kleineren Konzentrationen, zu messen, etwa von solchen, wo sich hinsichtlich der Gefrierpunktserniedrigung das Grenzgesetz bewährt hat. Zu Messungen von Verdünnungswärmen in solch kleinen Konzentrationen von m/100 für 1-1-wertige und m/400 für 1-2- bzw. 2-2-wertige Elektrolyte wurde ein adiabatisches Vakuum-Zwillingskalorimeter gebaut, bei dem als wichtiger Teil eine Thermosäule von 1000 Eisen-Konstantan-Elementen in Form einer Zwischenwand zwischen den beiden Kalorimeterhälften Verwendung fand. Die Empfindlichkeit entsprach für 1 mm Skalenausschlag des Spiegelgalvanometers ungefähr 1 Millionstel Grad oder bei einer Wärmekapazität von etwa 900 cal 0,9.10⁻³ cal. Die Ausnutzung dieser hohen Temperaturrempfindlichkeit bei der Messung von Wärmestufen erfordert natürlich besondere Vorsichtsmaßregeln, die einerseits in möglichst weitgehender Geringhaltung der Wärmeleitung zwischen Kalorimeter und der stets auf derselben Temperatur wie das Innere gehaltenen Umgebung und andererseits in weitgehendster Ausschaltung oder wenigstens Symmetrie der störenden Wärmebeträge (Energie infolge Rührung, Öffnen der Pipetten usw.) in den beiden Kalorimeterhälften bestanden. Zur Zeit der Abfassung dieses Referates beträgt die erreichte Genauigkeit der Einzelmessung von Verdünnungswärmen etwa 3.10⁻⁶ Grad oder ungefähr 3.10⁻³ cal. Sie dürfte sich aber noch steigern lassen; denn bei Zufuhr definierter elektrischer Energiebeträge von durchschnittlich $1/50$ cal waren die Ausschläge auf $\pm 2\%$ entsprechend $\pm 0,4.10^{-6}$ Grad reproduzierbar. Die Ergebnisse der bisherigen orientierenden Messungen von Verdünnungswärmen sind folgende: Beim LiBr scheinen die gefundenen positiven Verdünnungswärmen unterhalb der Konzentration m/100 mit den nach dem Grenzgesetz berechneten innerhalb der Meßgenauigkeit übereinzustimmen. Die bei größeren Konzentrationen negativen Verdünnungswärmen von KCl - und KNO_3 -Lösungen werden im Konzentrationsgebiet m/100 bis m/2000 deutlich positiv. Über die Größe kann man einstweilen mit Sicherheit nur sagen, daß die Größenordnung die richtige ist. Bei dem 1-2-wertigen Salz Na_2SO_4 , das in gewöhnlichen Konzentrationen negative Verdünnungswärmen hat, wurde ebenfalls Vorzeichenwechsel beobachtet. Besonders interessant waren die Messungen am

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Hier tritt Vorzeichenwechsel erst in ziemlich geringen Konzentrationen auf, aber im Gebiet m/450 bis m/9000 wurden auch positive, grüßenordnungsmäßig richtige Verdünnungswärmen festgestellt. Die Verdünnungswärmen von MgSO_4 wurden im Gebiete m/400 bis m/8000 positiv gefunden, über den Betrag kann noch nichts mit Sicherheit gesagt werden. Die bis jetzt vorliegenden, nur orientierenden Messungen werden sich wohl bald noch genauer gestalten lassen. Sie zeigen aber bereits, daß bei allen untersuchten Salzen in genügend kleiner Konzentration die Verdünnungswärmen, wie es das Grenzgebiet von Debye und Hückel verlangt, positiv sind, und scheinen auch die aus dem Gesetz sich ergebende Größenordnung des Betrages zu bestätigen.

Prof. K. Fajans, München: „*Refraktometrische Aussagen über den Zustand starker Elektrolyte in konzentrierten Lösungen*“ (Nach Versuchen von H. Kohner).

Für die Lösungen einer Reihe starker Elektrolyte wurde die Abhängigkeit der Molrefraktion von der Konzentration untersucht. Es zeigte sich, daß die bei steigender Konzentration stattfindende Annäherung der Ionen von einer analogen Abnahme oder Zunahme der Refraktion begleitet wird, wie sie früher für die Vereinigung der freien Ionen zu Kristallen oder gasförmigen Molekülen festgestellt wurde. Aus dem Charakter und der Stärke dieser Effekte kann geschlossen werden, daß sie durch Kombinationen solcher entgegengesetzten geladener Ionen herbeigeführt werden, die ohne Zwischenschaltung von Wassermolekülen in einem direkten Kontakt miteinander treten. Im Falle der Salzsäurelösung läßt sich über den Charakter dieser Ionenkombination folgendes aussagen: Die Existenz von undissoziiertem HCl in Lösung ergibt sich aus dessen meßbarem Dampfdruck über der Lösung. L. Ebert hat daraus durch Vergleich mit der Löslichkeit von Alkylchloriden in Wasser eine untere Grenze für die Konzentration von undissoziiertem HCl abgeleitet. Aus einem analogen Vergleich ergibt sich nun auf Grund der Partialdruckmessungen an HCN über Blausäurelösungen von G. Bredig und M. Shirado eine obere Grenze für die Konzentration von undissoziiertem HCl für verschiedene konzentrierte Salzsäurelösungen. Daraus kann gefolgt werden, daß in Lösungen bis etwa 5 Mol $\text{HCl}/1000$ g H_2O der Rückgang der Refraktion mit steigender Konzentration (nach Messungen von Hütting und Kückenthal) zu einem sehr geringen Teil auf die Bildung von undissoziiertem HCl und überwiegend wahrscheinlich auf die des komplexen Kations H_2Cl^- zurückzuführen ist. Mit weitersteigender Konzentration verschiebt sich das Gleichgewicht stark zugunsten des HCl . Daß analog auch in Lösungen von Salzen die optisch sich bemerkbar machenden Kombinationen von nahe benachbarten Ionen als undissoziierte Moleküle bzw. komplexe Ionen aufzufassen sind, folgt für die Alkalihalogenide auch aus der Abstufung ihrer osmotischen Koeffizienten in konzentrierten Lösungen.

Prof. O. Ruff, Breslau: „*Über Iridiumfluoride*“.

Beim Erhitzen von fein gepulvertem Iridium auf 360 bis 400° in einem Strom von reinen Fluorgas entsteht im wesentlichen Iridium hexafluorid neben geringen Mengen Iridium pentafluorid. Mit steigender Temperatur nimmt die Menge des Iridium (5)-fluorids zu. Das IrF_5 , bei Zimmertemperatur ein grüngelbes Gas, bei tieferen Temperaturen ein intensiv gelber fester Körper, erreicht den Dampfdruck von 1 Atm. bereits unterhalb seines Schmelzpunktes; es sublimiert. An der Luft zersetzt es sich durch deren Feuchtigkeit sofort unter starker Entwicklung eines weißen Rauches. Es entsteht Fluorwasserstoff, Ozon (und Iridumpentafluorid). Während es bei -190° beständig ist, zersetzt es sich bei Zimmertemperatur in einem Glasgefäß allmählich in IrF_3 und Fluor. Licht beschleunigt diese Reaktion. Auch das grauweiße, feste IrF_5 zerstellt sich allmählich in Glasgefäß weiter; es wird grauswarz, schließlich violett (Oxyde oder Oxychloride). Ebenso zersetzt es sich beim Erhitzen auf 100 bis 200° unter Bildung von dunkelviolettem Oxyd. Voraussetzung für die Darstellung der Iridiumfluoride war der Besitz eines in der Hitze fluorbeständigen Gefäßmaterials, wie es die nach dem Verfahren von Ruff und Riebeth hergestellten Flussspatgeräte darstellen. Zur Aufnahme des Iridiums dienten kleine Flussspat-schiffchen in Flussspatröhren. Die bei etwa 1280° gebrannten

CaF_2 -Geräte lassen sich bequem an der nassen Schmiegelscheibe, bei einiger Vorsicht auch mit Sand auf der Stahlscheibe und mit dem Schleifkonus bearbeiten. Die verwendeten Röhren hatten eine Länge von etwa 11 cm, eine lichte Weite von 1 cm. Die übrige Apparatur bestand aus Glas. Die Verbindung von Glas und Flußpat geschah mit Hilfe von Schliffen, die mit Asbestpapier und Wasserglas gekittet wurden. Die Heizung geschah wegen der Empfindlichkeit des CaF_2 gegen Flammengase durch eine elektrische Heizwicklung. An den Ofen schlossen sich zwei U-förmige Vorlagen, von denen die erste mit CO_2 -Schnee-Alkohol, die zweite mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Infolge des Ausschließens von jeder Spur HF und Wasser zeigte das Glas vor und hinter dem CaF_2 -Rohr nicht die geringste Ätzung. Die Apparatur wurde vor und nach jedem Versuch mit trockenem Stickstoff ausgespült; schließlich wurden die gekühlten Vorlagen abgeschmolzen. Nicht geringe Schwierigkeiten bereitete die quantitative Analyse der entstandenen Fluoride. Infolge der Reaktionsfähigkeit und Flüchtigkeit des IrF_5 ist das einfache Umsetzen mit Wasser oder Lauge nicht möglich, während eine Verwendung vor Glasapparaten wegen ihrer Angreifbarkeit nicht in Frage kommt. Es wurde zur Bestimmung der Umastz mit festem Na_2CO_3 gewählt. Dieser verläuft bei genügend tiefer Temperatur unter Bildung von Natriumfluorid, niederen Iridiumfluoriden und ozonreichen Sauerstoff. Jedoch bereits bei -78° verläuft diese Reaktion zwischen den festen Stoffen so heftig, daß eine momentane Zersetzung unter Entweichen einer dicken, schwarzblauen Wolke von Iridiumoxyd, wahrscheinlich auch Iridiumfluorid und Fluorwasserstoff, eintritt. Die praktische Ausführung der Zersetzung geschah in der Form, daß das im Vakuum umsublimierte Produkt in einen mit überschüssiger Soda beschickten, mit flüssiger Luft gekühlten Platin-Tiegel eingeschüttet und unter Rührung sehr vorsichtig erwärmt wurde. Die zunächst gelbe Mischung nahm allmählich eine schwache Rosafärbung an. Nach der Beendigung des Umsatzes wurde die Substanz auf schwache Rotglut erhitzt, wobei — wie bekannt — unlösliches Iridiumoxyd und Natriumfluorid entsteht. Das Iridiumoxyd wurde in einen Porzellanfilteriegel abfiltriert und nach dem Reduzieren zu Iridium als Metall gewogen. Im Filtrat wurde das Fluor in bekannter Weise als CaF_2 bestimmt. Die Analyse ergab ein Verhältnis der Atomzahlen von $\text{Ir} : \text{F} = 1 : 6,08$. Einfacher gestaltete sich die Analyse des IrF_5 . Die Analyse ergab $\text{Ir} : \text{F} = 1 : 5,02$.

In Wasser löst sich das IrF_5 mit rotvioletter Farbe unter Entwicklung von Ozon und Sauerstoff. Die Lösung, die sauer reagiert, ist mehrere Tage beständig, nimmt aber allmählich unter Abscheidung eines schwarzen Niederschlages eine blauviolette Färbung an. Dieselbe Farbe zeigt die Lösung des IrF_5 in Wasser. Auch diese setzt allmählich einen schwarzen Niederschlag ab, hält sich jedoch längere Zeit. Daß es sich hierbei nicht um Scheinlösungen handelt, geht daraus hervor, daß aus ihnen mit NH_4OH oder NaOH ein violettes, in Wasser wenig und in Säuren stark lösliches Hydroxyd von violetter Farbe zu fällen ist.

Prof. G. Grube, Stuttgart: „Die elektrolytische Gewinnung des Magnesiums aus magnesiumoxydhaltigen Fluoridschmelzen“.

Um festzustellen, ob die elektrolytische Gewinnung des Magnesiums aus den ternären Schmelzen MgF_2 , BaF_2 und NaF , die etwas MgO lösen, möglich ist, wurde zunächst das ternäre Schmelzdiagramm MgF_2 — BaF_2 — NaF nach der Methode der thermischen Analyse ermittelt. In dem binären System BaF_2 — NaF treten keine Verbindungen und keine Mischkristalle auf, sondern nur ein eutektischer Punkt bei 825° und 30% NaF . MgF_2 und NaF bilden miteinander die bei 1030° unzersetzbare Verbindung MgNaF_3 , die mit NaF ein Eutektikum bei 815° und 30% MgF_2 , mit MgF_2 ein solches bei 985° und 71% MgF_2 bildet. Das binäre System BaF_2 — MgF_2 konnte nicht vollständig festgelegt werden, da die Schmelzen zwischen 20—40% MgF_2 glasig erstarrten, doch konnte aus dem Verlauf der beiden bei 930° auftretenden eutektischen Horizontalen geschlossen werden, daß aller Wahrscheinlichkeit nach die Verbindung BaMgF_4 existiert. Demgemäß weist das ternäre System drei ternäre eutektische Punkte auf, nämlich Punkt 1 bei 750° mit dem ternären Eutektikum BaF_2 , NaF und MgNaF_3 , Punkt 2 bei 800° mit dem ternären Eutektikum BaF_2 , BaMgF_4

und MgNaF_3 , und Punkt 3 bei 850° mit dem ternären Eutektikum MgF_2 , MgNaF_3 und BaMgF_4 . Die Löslichkeit des Magnesiumoxydes in den geschmolzenen eutektischen Mischungen ist nur gering, sie beträgt höchstens 1%. Bei der Elektrolyse der Lösungen von MgO in den ternären Schmelzen, die immer 50° über dem Schmelzpunkt durchgeführt wurden, zeigte sich, daß bei Punkt 1, in dem die Schmelze freies NaF enthält, praktisch nur Natrium abgeschieden wird. Dagegen läßt sich an den Punkten 2 und 3, an denen das NaF in der Schmelze mit BaF_2 bzw. MgF_2 chemisch verbunden ist, das Magnesium mit einer Stromausbeute von mehr als 50% leicht abscheiden.

Prof. John Eggert, Berlin: „Die photochemische Einwirkung des Broms auf Malein- und Fumarsäureester“. (Nach Versuchen von F. Wachholz und R. Schmidt.)

In der Dissertation von F. Wachholz wurde die photochemische Einwirkung des Broms auf die Äthylester der Malein- und Fumarsäure in Tetrachlorkohlenstofflösung untersucht. Sowohl bei Umlagerung der Formen als auch bei Addition von Brom werden je absorbiertes Lichtquant zahlreiche Elementarreaktionen ausgelöst (300 bzw. 10), und zwar unter Auftreten von Regelmäßigkeiten (bei Variation aller Versuchskomponenten), die einen merkwürdigen Reaktionsverlauf erwarten lassen. Die wahrscheinlichste Deutung besteht in der primären Bildung von Bromatomen nach Absorption der Quanten, die anstatt durch Rekombination zu verschwinden, von den ungesättigten Estern unter Radikalsbildung außer Kurs gesetzt werden.

Überraschenderweise reproduzieren sich die relativ einfachen Abhängigkeiten, die der Äthylester zeigte, bei Methyl-ester nur in beschränktem Maße, nämlich bei hohen Esterkonzentrationen (R. Schmidt). In verdünnten Lösungen verringert sich die Quantenausbeute der Umlagerung und der Bromaddition (anstatt konstant zu bleiben), und auch die bisher unwirksame Größe der Lichtintensität wird von Einfluß. Durch diese beim Äthylester bereits gesuchten, aber erst beim Methyl-ester aufgefundenen Effekte wird die Annahme des primären Bromzerfalls durch das Licht in Atome gestützt.

Eine weitere Bestätigung erfährt diese Hypothese durch Versuche, bei denen das Brom räumlich getrennt von der Esterlösung belichtet wird, und schließlich durch die Ausführungen des nachfolgenden Vortrags.

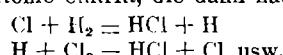
Dr. Fr. Wachholz, Berlin: „Die Umladung von Malein- und Fumarsäure durch Bromatome“.

Im vorangehenden Vortrage wird sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Umlagerung der Maleinester in Fumarester durch photochemisch erzeugte Bromatome bewirkt wird. Im Anschluß an diese Arbeiten wurde versucht, Bromatome, die auf anderem Wege gebildet waren, auf Maleinsäure einwirken zu lassen. Da bei der elektrochemischen Erzeugung von Bromatomen, wie schon früher gezeigt wurde, keine nennenswerte Umlagerung beobachtet wird, ging man dazu über, die Bromatome mit Hilfe einer geeigneten chemischen Reaktion darzustellen. In der Tat zeigte sich, daß die Reduktion von HBrO_3 oder HOBr durch die verschiedensten Reduktionsmittel zu einer Umlagerung der gleichzeitig in wässriger Lösung anwesenden Maleinsäure mit wechselnder Ausbeute führt. Ferrosulfat erwies sich als das Reduktionsmittel mit größter Ausbeute; es wurde quantitativ, d. h. um Anschluß an die photochemischen Arbeiten zu finden, auf die Anzahl der pro entstehendem Br-Atom gebildeten Fumarestermolekülen untersucht, wobei sich ergab, daß unabhängig von dem bromhaltigen Oxydationsmittel pro Bromatom etwa 1500 Umlagerungen stattfinden. Jedes absorbierte Lichtquant der entsprechenden Photoreaktion liefert bei gleicher Temperatur etwa 400 Umlagerungen. Wenn man von der relativ geringen Diskrepanz dieser beiden Zahlenwerte zunächst absieht, erkennt man, daß durch diese Befunde die Annahme des primären Zerfalls der Brommolekülen beim Belichten weiter an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Prof. M. Polanyi, Berlin: „Chemisch induzierte Kettenreaktion in Chlorknallgas und Chlormethangemisch“.

Die von Bodenstein entdeckte merkwürdige Erscheinung, daß im Chlorknallgas ein absorbiertes Lichtquant bis zu 10^3 HCl -Moleküle erzeugt, hat Nernst durch die Hypothese

zu erklären versucht, daß primär eine photochemische Spaltung von Cl_2 in freie Atome eintritt, die dann nach dem Schema



Kettenreaktion einleiten. Hiernach wäre zu erwarten, daß auch chemisch freigesetzte Cl-Atome, wie sie bei der Reaktion



entstehen, die Chlorwasserstoffbildung in Form einer Kettenreaktion einzuleiten vermögen.

Es wurde diese Frage geprüft und das Eintreten der Kettenreaktion bestätigt gefunden. In ein Chlorknallgasgemisch, das etwa 5 mm Wasserstoff und 0,1 mm Chlor enthielt, wurde ein Wasserstoffstrom hineingeblasen, in dem Natriumdampf von $1/1000$ bis $1/10000$ mm Partialdruck enthalten war. Es setzte Chlorwasserstoffbildung ein, die stets das Vielfache des Chlor-natriumumsatzes betrug und bis 150 mal größer war als dieser.

Ohne Zusatz von Natriumdampf tritt bei den verwendeten Versuchstemperaturen von 180 bis 240°C eine HCl-Bildung nicht ein.

Der primäre Chlornatriumumsatz war so klein, daß er das Gas nur um wenige Grade erhitzten konnte. Auch die Erhitzung, die durch die Chlorwasserstoffbildung eintritt, erwies sich als belanglos.

An Stelle von Natriumdampf kann auch Kaliumdampf genommen werden. Die Länge der Reaktionskette, die durch die Umsetzung eines Kaliumatoms eintritt, ist nicht merklich von der Kettenlänge verschieden, die ein Natriumatom induziert.

Die Umsetzung von Methan mit Chlor kann ebenfalls durch Kaliumdampf eingeleitet werden. Auch diese verläuft in Kettenform, und zwar entstehen auf je 1 primär gebildetes KCl-Molekül etwa 30 Moleküle Methylchlorid.

Die Länge der Reaktionsketten ist vom Gesamtdruck und vom Druck der reagierenden Komponenten (H_2 , Cl_2) abhängig, und zwar steigt sie bei wachsendem Druck an. Es ist also durchaus anzunehmen, daß auch die erheblich längeren Ketten, die man bei Lichtwirkung auf Chlorknallgas von höherem Druck erhalten hat, von gleicher Art sind, wie die hier beobachteten. Es scheint, daß die Länge der Ketten davon abhängt, wieviel Stöße die freien Atome zu erleiden haben, bis sie an die Gefäßwand gelangen, wo sie sich zu inaktiven Molekülen vereinigen.

Dr. H. Fromherz, München: „Beeinflussung der Lichtabsorption von Silberbromid durch adsorbierte Ionen“.

Silberbromid ist, wie seit langem bekannt, in Gegenwart von Silbernitrat (Silberkörper) lichtempfindlicher als in Gegenwart von Kaliumbromid (Bromkörper); und zwar handelt es sich nach Fajans, Frankenburg und Steiner nicht nur um eine Erhöhung der allgemeinen Empfindlichkeit, sondern auch um spektrale Sensibilisierung, d. h. eine Erweiterung des Empfindlichkeitsgebietes nach längeren Wellen. Diese spektrale Sensibilisierung machte es schon sehr wahrscheinlich, daß die Rolle des Silbernitrats nicht allein die eines chemischen Akzeptors für das bei der Einwirkung des Lichts entstehende Brom ist. Es wurde angenommen, daß die in Gegenwart des Silbernitrats an der Oberfläche des Silberbromids adsorbierten Silberionen den Energieverbrauch des primären, im Licht stattfindenden Vorganges (Übergang eines Elektrons von einem Bromion zu einem Silberion) vermindern. In diesem Falle ist auch eine entsprechende Veränderung des Absorptionsspektrums zu erwarten.

Um dies zu prüfen, wurden quantitative Absorptionsmessungen auf photographischem Wege am Silberkörper und am Bromkörper einerseits von wässrigen kolloidalen Lösungen von Silberbromid und andererseits von eignen hergestellten Bromsilbergelatineemulsionen auf Platten ausgeführt. Die allmähliche Koagulation des Hydrosols und die dadurch bedingte Änderung der Teilchengröße hat infolge der Streuung des Lichts in trüben Medien eine dauernde Veränderung der Lichtschwächung zur Folge. Um diesen störenden Einfluß auszuschalten, wurden die Messungen in einem Zeitpunkt ausgeführt, wo die Koagulationsgeschwindigkeit genügend gering und die Teilchengröße des Silberkörpers und des Bromkörpers gleich war. Sowohl bei den wässrigen Solen als auch bei den Gelatineemulsionen zeigen die Messungen, daß beim Silberkörper eine Erweiterung des Absorptionsgebietes um etwa 200 Å nach längeren Wellen gegenüber dem des Bromkörpers stattfindet.

Dieses Ergebnis entspricht also den aus den Sensibilisierungsversuchen gezogenen Schlüssen.

Dr. Bennewitz, Charlottenburg: „Zur Kenntnis der absoluten elektrolytischen Lösungstension“.

Der Nullpunkt des Potentials Elektrode-Elektrolyt wird mit Capillarelektrometer oder Tropfelektrode zu $\epsilon_H = -0,277$, durch andere Methoden zu $\epsilon_H = +0,4$ bis 0,5 V gefunden. Letzterer pflegt als durch ϱ -Potentiale hervorgerufen gedeutet zu werden.

Vortr. berichtet über eine Anzahl neuer Methoden, die sämtlich zu $\epsilon_H = +0,475$ führen, und bei denen die Wirksamkeit von ϱ -Potentialen schwer verständlich wäre.

1. Schabmethode. Regeneration der Elektrodenoberfläche durch Schaben unter dem Elektrolyten führt zu Stromstößen, die bei $\epsilon_H = 0,475$ ihr Vorzeichen wechseln, also durch den Nullpunkt gehen. Methode direkt nur bei Ag verwendbar, unsicher bei Hg.

2. Erweiterung der Methode. Durch Bestimmung der Polarisationskapazität lassen sich die aus der Schabmethode erhaltenen Stromstöße dazu verwerten, auch in Nicht-Nulllösungen den Nullpunkt durch Extrapolation zu ermitteln. Prüfung an Ag; Neubestimmung an Cu.

3. Bei Auffassung des Lösungsdruckes als Dampfdruck ist die obere Grenze der Verdampfungsgeschwindigkeit, also hier die der Lösungsgeschwindigkeit festgelegt. Die Meßresultate stehen in völligem Widerspruch zu $\epsilon_H = -0,277$, lassen sich jedoch mit +0,475 verstehen.

4. Die Hg-Capillarkurve, stromlos durch reine Konzentrationsänderungen aufgenommen, zeigt eine Parabel mit dem Scheitel bei +0,475 V.

5. Die Verschiebung des Nullpotentials mit der Temperatur läßt sich erstens durch Thermoketten, zweitens direkt durch die Schabmethode bestimmen. Beide Verfahren liefern daselbe. Damit wird die Deutung durch ϱ -Potentiale höchst unwahrscheinlich.

Dr. Bennewitz, Charlottenburg: „Über die spezifische Wärme der Elektrolyte“.

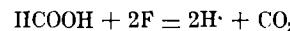
Aus dem Virialtheorem lassen sich Systeme von Massenpunkten ableiten, die eine negative spez. Wärme besitzen. Es sind das (unter gewissen Beschränkungen) solche, die dem Gravitationsgesetz oder dem Coulombischen Gesetz gehorchen.

Erstes führt zu kosmogenen Vorgängen, die die Kontraktion und Erhitzung entstehender Sternnebel betreffen. Letzteres erlaubt eine Anwendung auf Ionen in Lösungen.

Die spez. Wärme von Elektrolyten wird additiv aus ihren Bestandteilen errechnet; bei größerer Verdünnung sind die Bedingungen dafür erfüllt, daß der von den Ionen rührende Bestandteil negativ ausfällt — in Übereinstimmung mit dem lange bekannten experimentellen Befund —; bei höheren Konzentrationen verschwindet dieser Effekt allmählich. Um quantitativen Vergleich zu erzielen, hat man die Hydratation der Ionen zu berücksichtigen. Überschlägliche Ansätze für einfache und vielfache Hydratation führen zur Abgrenzung der auftretenden Faktoren, wodurch gute Annäherung an das Experiment erzielt wird.

Prof. Dr. Erich Müller, Dresden: „Zur elektrolytischen Oxydation der Ameisensäure“.

Die anodische Zersetzungsspannung einer Lösung: m- H_2SO_4 , m-Ameisensäure zeigt an Platin-, Palladium- und Rhodiumanoden ein merkwürdiges Verhalten. Wie die vorgeführte Kurve zeigte, erfolgt ein erster Stromdurchgang in der Nähe des Wasserstoffpotentials bis zu einem Maximum, dann ein jäher Abfall der Stromstärke und ein zweiter Anstieg in der Nähe des Sauerstoffpotentials. Die im tiefen und hohen Potentialgebiet stattfindenden elektrolytischen Vorgänge führen zu denselben Produkten und lassen sich gleichmäßig durch die Gleichung:



wiedergeben. Es wurde die Ansicht ausgesprochen, daß im tiefen Potentialgebiet der Vorgang unter der katalytischen Mitwirkung des Anodenmetalls erfolgt, im höheren aber nicht, weil hier die Anode mit Oxyd überzogen ist. Der plötzliche Rückgang der Stromstärke im tiefen Potentialgebiet nach Überschreiten eines bestimmten Potentials soll dem vollendeten Oxydbezug zu verdanken sein.

Eine weitere Verfolgung der Verhältnisse ergab:

1. Der erste Stromdurchgang läßt sich wesentlich verstärken, wenn man die Anode mit den fein verteilten Metallen überzieht.

2. Geht man am Rhodium nach Aufnahme der Zersetzungsspannung mit der Spannung wieder zurück, so nimmt die Kurve eine völlig andere Form an. Erst wenn man die Elektrode in der verwendeten Ameisensäure erhitzt hat, gelingt es, die erste Kurve zu reproduzieren. Damit scheint die Auffassung von der Oxybildung erwiesen. An Platin und Palladium liegen die Verhältnisse etwas anders.

3. An rhodinierten Anoden treten in besonders ausgeprägter Weise im tiefen Potentialgebiet Potentialschwankungen auf. Auch am palladierten Palladium sind diese Schwankungen zu beobachten, nicht aber am platinierter Platin.

Es wird eine Theorie der elektrolytischen Oxydation der Ameisensäure auf Grundlage der modernen Atomtheorie aufgestellt, die die Erscheinungen zu deuten vermag, die sich aber im Auszug nicht wiedergeben läßt.

Dr. Friedrich Müller, Dresden: „Beitrag zur Anodischen Oxydation von freier Propionsäure“. (Nach Versuchen mit H. Schawab.)

Nach den bisherigen Literaturangaben soll Propionsäure und ihre Homologen nur in Form ihrer Salze, nicht als freie Säure in wässriger Lösung elektrolytisch oxydiert werden. Da von den Homologen Ameisensäure eine Ausnahme bildet und, wie Schreiner im hiesigen Institut zeigte, Essigsäure ebenfalls in freier Form anodisch oxydiert wird, erschien eine Untersuchung der Propionsäure lohnend. Die Versuche wurden mit glattem Platin als Anodenmaterial bei Propionsäurekonzentrationen von 2 molar, 5 molar und 10 molar (dazu Schwefelsäure von der Gesamtkonzentration 2 n) und Stromdichten von 0,03 A/cm² und 0,09 A/cm² mit Diaphragma ausgeführt. Als Ergebnis zeigte sich, daß im Gegensatz zu den Literaturangaben eine beträchtliche Gesamtoxydation stattfindet, die bei 10 m Propionsäure und 0,09 A/cm² Stromdichte fast quantitativ ist. Die Hauptprodukte der elektrolytischen Oxydation sind Kohlensäure und Propionsäureäthylester, daneben finden sich in geringen Mengen Kohlenoxyd, Äthylen und Brenztraubensäure. Die Oxydation vollzieht sich in der Hauptsache nach zwei Hauptrichtungen: über Alkohol bzw. Propionsäureäthylester einerseits, über Milchsäure und Brenztraubensäure andererseits. Für die letztere Richtung spricht auch das Ergebnis der unter gleichen Bedingungen an Propionsäure, Milchsäure und Brenztraubensäure aufgenommenen Isodensen. Auch Milchsäure und Brenztraubensäure werden als freie Säure an glattem Platin oxydiert, letztere fast quantitativ zu Kohlensäure, erstere mit 60 bis 70% Gesamtoxydation, davon 30 bis 50% zu Kohlensäure.

Dr. W. Stollenwerk, Hohenheim: „Über Adsorptionsrückgänge des kolloiden Eisenhydroxyds“.

Ein Gel des Eisenhydroxyds, an dem Phosphorsäure adsorptiv gebunden war, zeigte z. Z. der Herstellung eine Löslichkeit von 0,23 mg P₂O₅/Liter, dagegen nach einem halben Jahr von 3,1 mg. Bei der Untersuchung der Gründe für diesen Adsorptionsrückgang ergaben sich folgende Gesetzmäßigkeiten:

1. Mit steigender Konzentration des Adsorptivs steigt der Adsorptionsrückgang.

2. Der Adsorptionsrückgang ist um so größer, je alkalischer das Adsorptiv ist. Er ist am geringsten beim Mono-, am stärksten beim Trinatriumphosphat.

Der Grund für die Erscheinung war folgender:

Je stärker die Konzentration des Adsorptivs war, um so mehr freie Hydroxylionen entstanden nach der Adsorption der PO₄-Ionen. Diese bedingten eine starke Dispersion des Eisenhydroxyds, die u. U. zur Solbildung führte. Da das so erhaltene Sol sich als negativ-elektrisch geladen zeigte, andererseits die Solbildung nur langsam verläuft, mußte das ursprünglich adsorbierte negative PO₄-Ion allmählich wieder an die Lösung abgegeben werden.

Dr. I. M. Kolthoff, Utrecht: „Die Elektrolytadsorption an reiner, aschenfreier Kohle“.

Die Resultate der Veröffentlichungen, die bis jetzt über die Elektrolytadsorption an Kohle vorliegen, sind nicht eindeutig zu interpretieren, weil man immer mit aschenhaltiger Kohle, die

auch eine Permutitwirkung ausübt, gearbeitet hat. Daher hat Vortr. eine systematische Untersuchung mit reiner, aschenfreier, bei 900 bis 960° aktivierter Zuckerkohle angestellt. Die starken anorganischen Säuren werden rein molekular adsorbiert, etwa in der Reihenfolge



H₃PO₄ wird praktisch nicht adsorbiert. Das Verhalten der Säuren ist mit dem Gibbschen Theorem in Übereinstimmung. Sie werden apolar adsorbiert. Von diesem Standpunkt aus ist einfach zu verstehen, daß stark capillaraktive Nichtelektrolyte, wie Phenol, die starken anorganischen Säuren praktisch vollständig von der Kohle verdrängen können. Auch können die starken anorganischen Säuren und capillaraktive Nichtelektrolyte einander gegenseitig verdrängen. Die Alkali- und Erdalkalisalze der starken anorganischen Säuren werden aus wässriger Lösung nur hydrolytisch adsorbiert; d. h. die capillaraktive Säure wird adsorbiert und eine äquivalente Menge Base bleibt gelöst. Diese wichtige Tatsache ist schon von Barrell und Miller festgestellt worden. Hat man ein Alkalisalz einer capillaraktiven organischen Säure, so findet neben einer hydrolytischen vorwiegend eine molekulare Adsorption statt. Die starken anorganischen Basen werden negativ adsorbiert; viele Alkalioide, die an der Oberfläche Wasser-Luft stark capillaraktiv sind, werden an der Kohlenoberfläche nicht festgelegt. Die aliphatischen Amine und die einfachen aromatischen Basen, wie Piperidin, Pyridin, werden merkbar adsorbiert. Ihre Salze werden vorwiegend molekular und zu einem geringen Teil hydrolytisch adsorbiert, wobei die Reaktion der Lösung alkalisch wird. Im Zusammenhang mit der Theorie über die Orientierung der Moleküle werden die Erscheinungen der hydrolytischen Adsorption gedeutet.

Prof. A. Lottermoser, Dresden: „Physikalisch-chemische Untersuchungen an der Antimonsäure“.

Vortr. hat mit Dipl.-Ing. Buchholz den Zustand von Lösungen der nach Delacroix dargestellten Antimonsäure und seine Änderungen mit der Zeit untersucht. Die Lösung der Säure wurde gewonnen durch Eintröpfeln von Antimonpentachlorid in Wasser von 0°, Waschen des ausgeschiedenen Niederschlages mit Eiswasser bis zur Chlorfreiheit und Auflösen des Niederschlages in Wasser zu Lösungen verschiedener Konzentration. Diese Lösungen wurden je bei 25, 50, 75 und 100° der Leitfähigkeitsmessung in Abhängigkeit von der Zeit unterworfen. Jede Lösung strebt einem individuellen Endzustand zu, der mit steigender Temperatur immer schneller, bei tiefer Temperatur, 0°, in absehbarer Zeit nicht erreicht wird. Daß in jeder Lösung diese Endzustände Gleichgewichten entsprechen, die wahrscheinlich aus einfachmolarer Säure, Isopolysäure und aggregierten kolloiden Säuren sich zusammensetzen, geht daraus hervor, daß eine konzentrierte Lösung, die ausgealtert war, beim Verdünnen denselben Endzustand strebt, wie die direkt gealterte, gleich verdünnte Lösung, daß eine bei 25° gealterte Lösung beim nachträglichen Erwärmen und Aufbewahren bei 75° dem Endzustand strebt, den die direkt auf 75° gehaltene gleichkonzentrierte Lösung zu erreichen strebt, und umgekehrt.

Verfolgt man die Titration frischer Antimonsäurelösungen mit LiOH, NaOH und KOH konduktometrisch, so findet man, wenn man konzentriertere Lösungen bei 0° titriert, zwei Knickpunkte, die etwa einem Verhältnis von 1 Mol Alkali auf 3 Mol Säure und 1 Mol Alkali auf 2 Mol Säure entsprechen und bei allen verwendeten Alkalien übereinstimmen. Mit steigender Verdünnung der Säure rücken die Knicke zusammen und mit steigender Temperatur schließlich zu einem Verhältnis der Reagenzien etwa 1:1. Bei gealterten Lösungen dagegen treten bei 0° zwar auch zwei Knickpunkte auf, aber sie haben für die verschiedenen Alkalien verschiedene Lage namentlich LiOH zeigt starke Abweichung. Hier liegt der erste Knickpunkt schon bei sehr geringen Alkalimengen, ein Beweis dafür, daß LiOH gegenüber den Alkalien in bedeutend geringerem Maße befähigt ist, die in den gealterten Lösungen vorhandenen aggregierten Antimonsäuremoleküle aufzuspalten. Damit wird ein Anschluß gefunden zu dem von H. Schmidt gefundenen abweichenden Verhalten von LiOH bei der Titration der höchstens in kolloide Lösung zu bringenden Phenylstibinsäure.

Dr. F. Rosbaud, Frankfurt: „Röntgenographische Untersuchungen an Kautschuk und verwandten Substanzen“. (Nach Versuchen mit E. A. Hauser.)

An einer Reihe von Kautschukpräparaten wurden röntgenographische Aufnahmen gemacht; es ergab sich, daß dabei erhaltene Punktdiagramme hinsichtlich Lage der Interferenzen mit denen von gelehnter Rohkautschuk übereinstimmen. Aufnahmen von Kautschukfraktionen nach Pummer ergaben bei Total- und Gel-Kautschuk normale punktförmige Interferenzen, bei Sol-Kautschuk wurden bis jetzt keine festgestellt. Wohl aber zeigten Kaltvulkanisate sowohl von Total-, als auch von Sol- und Gel-Kautschuk, im gelehnten Zustand aufgenommene deutliche punktförmige Kautschukinterferenzen. Aufnahmen an lange gelagertem (gefrorenem) unbearbeiteten als auch totalgewalztem Kautschuk zeigten bereits im ungedehnten Zustand Debye-Scherrer-Ringe, deren Lage hinsichtlich ihrer Ablenkungswinkel mit der der punktförmigen Interferenzen übereinstimmt. Bei vorsichtiger Dehnung von gefrorenem Kautschuk ergeben sich Punktinterferenzen, die auf den noch sichtbaren Debye-Scherrer-Kreisen liegen. An nach H. Feuchter hochgerecktem Kautschuk (bis zu 10 000%) zeigten sich außerordentlich intensive Punktinterferenzen; von amorpher Substanz ist dabei nichts mehr zu sehen.

Dr. Franz Skalupy, Berlin: „Über die Carbide des Wolframs und ihre Anwendung“.

Vortr. berichtet über neue Versuche zur weiteren Klärung des Systems Wolfram-Kohlenstoff, und zwar werden behandelt: Die Bildung von Wolframicarbiden aus Wolframpulver und Kohlenstoff unter verschiedenen Versuchsbedingungen und die Entstehung von Wolframicarbiden an glühenden Wolframdrähten in kohlenstoffhaltiger Atmosphäre auf Grund analytischer, metallographischer und röntgenographischer Untersuchungen. Durch Zusatz von Eisen und Nickel erhält man ein Hartmetall, das den bisherigen Hartmetallen überlegen ist. Ersetzt man das Nickel durch Kobalt, so lassen sich aus diesem Hartmetall Werkzeuge aller Art herstellen. Das Metall von der Krupp A.-G. in Essen ist unter dem Namen Wigia herausgebracht worden. Die vorgeführten Kurven zeigen die Überlegenheit des neuen Metalls gegenüber den früheren Schnelldrehstählen. Das neue Metall dürfte nicht nur für die Technik brauchbar sein, sondern auch bei physikalisch-chemischen Apparaturen und Versuchsanordnungen mit Nutzen Anwendung finden.

Deutscher Kälteverein.

Ordentliche Mitgliederversammlung in Karlsruhe

31. Mai—2. Juni 1927.

Vorsitzender: Geh. Rat Prof. Dr. Dr.-Ing. Lorenz. Danzig.

Prof. Dr. M. Jakob, Berlin: „Die Wärmeleitfähigkeit von Eis bis -120°“.

Unter den chemisch und physikalisch definierten Stoffen ist die Wärmeleitfähigkeit des Eises erstaunlich schlecht bekannt. Die in technischen Größen, kg cal qm und Stunde, angegebenen Werte schwanken zwischen 0,77 (G. Forbes, 1872/73) und 2,05 (Neumann, 1862). Die von den einzelnen Untersuchern erhaltenen Werte schwanken selbst oft um 150%; einige haben auf die Struktur des Eises nicht geachtet, andere haben die Messungen sowohl parallel wie senkrecht zu den Kristallachsen vorgenommen. Es schien angezeigt, zu versuchen, mehr Klarheit über die Wärmeleitfähigkeit des Eises zu schaffen, denn diese ist nicht nur für viele Zweige der Technik von Bedeutung, sondern sie ist auch wichtig für die Erklärung der Gletscherbildung. Die Apparatur des Vortragenden bestand aus einem elektrischen Heizrohr und zwei Kupferplatten, durch die die im Heizkörper erzeugte Wärme geschickt wird. Zwischen die beiden Kupferplatten wird eine Wasserschicht gebracht, welche zum Frieren gebracht wird, indem durch einen doppelwandigen Heber in einen Aluminiumklotz flüssige Luft gespritzt und die untere Kupferplatte gekühlt wird. In den Kupferplatten sind feine Bohrungen für die Einführung von Thermoelementen. Die erhaltenen Werte aus 31 Versuchen lassen noch keinen endgültigen Schluß auf die Wärmeleitzahl des Eises zu, Vortr. nimmt aber an, daß die Zahl 1,4 bis 1,5 bei Temperaturen von 0 bis -120° auf etwa 5% genau ist.

Privatdozent Dr. F. Simon, Berlin: „Ein neues Verfahren zur Erzeugung sehr tiefer Temperaturen“.

Das vom Vortr. gemeinsam mit Dr. Lange ausgearbeitete Verfahren zur Erzeugung tiefer Temperaturen beruht auf der Verwendung von Adsorptionsstoffen. Beim Absaugen der von diesen adsorbierten Gase wird der Umgebung Wärme entzogen. In einem kleinen Gefäß befindet sich Adsorptionskohle. Ist diese mit Kohlensäure von 1 Atm. gesättigt, und pumpst man dann die Kohlensäure ab, so fällt die Temperatur, um wieder zu steigen, wenn man wieder Gas einläßt. Die Versuche werden in der Weise ausgeführt, daß man in ein Gefäß Adsorptionskohle füllt; das Gefäß steht durch ein Neusilberrohr mit der Außenluft in Verbindung. In den Zwischenraum bringt man Gas oder pumpst das Gas ab. Bringt man in das Gefäß entgaste Kohle und dann Helium, so wird von 10 g Kohle (aktive Kohle von Leverkusen) 8 Liter Helium bei 13° adsorbiert. Die Temperatur fiel in einem Bad von flüssigem Wasserstoff auf -269°. In einer Versuchsreihe wurden dann die verschiedenen Adsorptionskohlen untersucht, und es zeigten sich hierbei große Unterschiede. Am besten ist die Kohle, bei der man mit einer geringen Druckerniedrigung große Temperaturniedrigung bekommt und noch genügend Gas in der Kohle adsorbiert ist. Die Versuche zeigen aber auch, daß es keinen Zweck hat, mit dem Druck sehr stark herunterzugehen. Versuche mit Silikagel zeigen, daß dieses gut als Adsorptionsmittel geeignet ist; als bestes Adsorptionsmittel erwiesen sich Zeolith. Die einfache Apparatur gestattet es, Helium direkt zu verflüssigen. Der Nachteil des Verfahrens besteht nur darin, daß es nicht kontinuierlich ist; für wissenschaftliche Zwecke, wo man ja nur eine geringe Menge von Gasen verflüssigen will, genügt es vollkommen.

Privatdozent Dr. F. Merkel, Dresden: „Der Wärmeübergang in Luftkühlern“.

Die Wärmeübertragung in Luftkühlern wird oft von den Wasserausscheidungen an den Kühlflächen beeinflußt. Wenn die Temperatur der Kühlfläche kälter ist als die Sättigungs temperatur der vorbeistreichenden Luft, tritt eine Ausscheidung von Wasser ein. Vortr. berechnet, welche fühlbare Wärme der Luft ständig je Quadratmeter Wasser oder Eisoberfläche entzogen wird und welche Kälteleistung hierzu erforderlich ist. Es läßt sich der Einfluß der Wasserausscheidung auf die Kälteleistung berechnen. Bei Temperaturen über 0° bleibt das sich ausscheidende Wasser flüssig und läuft dann von der Kühlfläche ab, unter 0° scheidet sich das Wasser als Reif ab und bleibt auf der Kühlfläche liegen. Eis und Wasser wirken als Isolierung der Kühloberfläche. Bei der flüssigen Ausscheidung stellt sich ein Gleichgewicht ein; über eine gewisse Dicke hinaus bleibt der Tau nicht liegen, sondern läuft ab. Bei der Eissbildung wird die Schicht aber immer dicker, die Isolierungswirkung wird immer größer, die Kälteleistung nimmt ab, der Reif muß von den Kühloberflächen entfernt werden. An Kurven zeigt Vortr. den zeitlichen Verlauf der Wasser- bzw. Eisscheidung. Wärme- und Wasserübergang an der Reisoberfläche sind eine Funktion der Temperatur dieser Oberflächen. Mit sinkendem spezifischem Gewicht nimmt die Wärmeleitfähigkeit des Eises stark ab. Vortr. zeigt, wie man die mittlere Niederschlagsgeschwindigkeit durch einfache Gleichungen errechnen kann, und wie die Kälteleistung durch die Ausscheidung sinkt. Mit steigender Größe des Kompressors genügt schon eine kleinere Schichtdicke, um eine Leistungsminderung hervorzubringen; je größer der Kompressor, desto rascher sinkt die Leistung um einen bestimmten Betrag. Man muß also den Reif schneller vom Luftkühler entfernen. Quantitative Aussagen über diese Vorgänge werden wir erst machen können, wenn genauere Angaben über die Wärmeleitfähigkeit des Eises vorliegen.

Dipl.-Ing. Wagner, Wiesbaden: „Aus dem Anwendungsbereich mehrstufiger Kältemaschinen“.

Es ist vorteilhaft, den Vorgang der Kälteerzeugung in mehrere Stufen zu zerlegen. Es fragt sich, welche Vorteile von den mehrstufigen Kältemaschinen zu erwarten sind, wobei man unterscheidet zwischen den Einkolben- und Mehrkolbenverdichtern und den mehrstufigen Kompressoren mit und ohne Zwischenkühlung. Heute haben sich die mehrstufigen