

serer Sinne wahrnehmbar sind“ (S. 52). Er erinnert z. B. an die „kleinen Körperchen“, die dem Magneteisen, dem Bernstein usw. entströmen. Es liegt nahe, die Radioaktivität und Emanation von heute mit jenen Vermutungen von einst zu verbinden! Vielleicht wird man nunmehr fragen, welche konkreten Stoffe bezeichnet Boyle als „Elemente“? Die Antwort fällt negativ aus. Wiederholt spricht er aus, daß „die Teilchen von Gold und Quecksilber . . . nicht primäre Gebilde aus den kleinsten Teilchen der Materie, sondern anerkanntermaßen gemischte Körper sind“ (S. 9). . . . „Dieses Quecksilber wie dieser Schwefel (sind) selbst zu sehr zusammengesetzte Körper“ (S. 22). „ . . . an der Festigkeit von Gold und Silber zeigt (es sich), daß selbst Körperchen, die nicht von elementarer, sondern zusammengesetzter Beschaffenheit sind . . . durch das Feuer nicht aufzulösen sind“ (S. 50). Die Metalle, z. B. Gold, Quecksilber und Silber, sind also für Boyle keine Elemente, sie konnten es auch nicht sein, da Boyle sowohl theoretisch von der Einheitsmaterie durch Strukturänderung ausgehend (s. o.), als praktisch — auf Grund von Berichten — die Möglichkeit einer Verwandlung des „Quecksilbers von Zinn“, oder des „künstlich aus Silber gewonnenen“ Quecksilbers oder des „Quecksilbers von Blei“ . . . „in vollkommenes Gold“ nicht ausschließt (S. 73). Er läßt auch die Möglichkeit der Existenz des vielgerühmten „Alkahest“ zu (S. 27, 96) und gibt selbst zu, daß sie eigentlich „alle Elemente verwirft“ (S. 100). Erkenntnistheoretisch hatten Jungius und Boyle mit dem Begriff „Element“ eine große Tat vollbracht. Wie wirkte sie sich nun praktisch, in der Experimental-

forschung der Nachzeit aus? Nur zwei Beispiele: In dem Lehrbuch eines Landsmannes von Boyle steht im Jahre 1746 folgendes: „Gold, the purest of all metals, is by nature generated of a most pure fixed mercury, and a small quantity of clean fixed sulphur“ (Lewis, A Course of Practical Chemistry, London, 1746, S. 15). Und ein Landsmann von Jungius schreibt noch im Jahre 1792: „Die bisher bekanntgewordenen chemischen Elemente werden in drei Ordnungen geteilt, 1. Salze (Säuren, Alkalien), 2. Erden, 3. Elemente, welche weder schicklich unter die Salze noch unter die Erden gerechnet werden können“ (J. B. Richter, Anfangsgründe der Stöchiometrie, I, S. 8—13 [1792]). — Die Entwicklung der Chemie zur Wissenschaft vollzog sich langsam, sehr langsam, und zwar unabhängig von Boyles Elementarbegriff. Der eine lange Weg führte über die Lehre Stahls durch die Phlogiston-Chemiker Cavendish, Priestley und Scheele zur Entdeckung der Gase, der zusammengesetzten Natur der peripatetischen „Elemente“ Wasser und Luft, zu der antiphlogistischen Chemie eines Lavoisier und zur Atomtheorie eines Dalton. Der andere Erkenntnisweg ging von dem paracelsischen Element „Salz“ aus, — über Rouelle, Wenzel und Richter (Stöchiometrie) mündete er hinein in die Lehre Berzelius' von den konstanten und multiplen Proportionen der anorganischen und organischen Verbindungen. Viele „Väter“ brauchte die Chemie, um zur Wissenschaft herangebildet zu werden; viele neue Experimente, neue quantitative Erfahrungen und neue Denkmittel mußten noch hinzukommen, um die Chemie, bzw. die chemische Gedankenwelt, zurückzulenken zu Jungius und Boyle! [A. 190.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten.

Die Feier seines fünfzigjährigen Bestehens.

Nachdem am 3. Februar d. J. der von der Deutschen Superphosphat-Industrie G. m. b. H., Berlin, veranstaltete zweite Superphosphattag im ehemaligen Herrenhause Vertreter der Agrikulturchemie und der praktischen Landwirtschaft zur Teilnahme an Vorträgen vereinigt hatte, die der Werbung für Superphosphat auf wissenschaftlicher Grundlage dienten, fand am 4. 2. die Feier des fünfzigjährigen Bestehens des V. D. D.-F. im Kaiserhof in Berlin statt. Kommerzienrat Klamroth, Halberstadt, wurde zum Ehrenvorsitzenden ernannt. In seiner Festrede schilderte er, wie im Jahre 1880 infolge von Absatzstockungen auf Anregung von Hermann Käsemacher, Stettin, der Zusammenschluß der Superphosphat erzeugenden Firmen erfolgte. An derartigen Krisen hat es auch in der Folgezeit nicht gefehlt, aber die Grundsätze des Vereins und seiner führenden Persönlichkeiten, die Fabrikation auf wissenschaftlicher Basis aufzubauen und den Absatz der Produkte durch Vereinbarungen mit den Versuchsstationen und den Vertretern des Handels unter Kontrolle zu stellen, haben sich in kritischen Zeiten bewährt. Vor allem auch in den Nöten der Kriegsjahre und der Nachkriegszeit, die der Verein dank der energischen und aufopferungsvollen Mitarbeit geeigneter Männer aus den Reihen seiner Mitglieder, in erster Linie seines damaligen Vorsitzenden Dr. Pietrkowski, überwinden konnte. Die vom Vorstand des Vereins herausgegebene Festschrift bringt auf mehr als 400 Seiten eine Schilderung der Geschichte des Vereins.

Der zweite Festredner, Dr. Krügel, Hamburg, Geschäftsführer des V. D. D.-F., berichtete: „Aus Chemie und Technik der Superphosphatindustrie in den letzten 25 Jahren.“

Besondere Erfolge sind bei der Fabrikation der Schwefelsäure im Bleikammerverfahren erzielt durch Verringerung des Kammerraumes, Ersatz der Kammern durch Türme und durch Verwendung neuartiger Gasmischapparate. Diese Neuerungen

kommen namentlich der Verwertung kalter, armer und in ihrem Gehalt schwankender Schwefeldioxydgase zugute. Einen erheblichen Erfolg bedeutete die Anwendung des Cottrell-Verfahrens bei der Entstaubung der Ofengase im elektrostatischen Feld, das vielleicht auch noch zur Beschleunigung der Säurebildung in der Kammer nutzbar gemacht werden kann. Bei der Fabrikation des Superphosphates läßt ein Rückblick erkennen, welche große Anzahl von Dampfkesseln, Dampfmaschinen, Dynamos und Motoren nebst Mühlen und sonstigen Apparaten und eine wie große Belegschaft damals nötig war, um etwa 100 000 t Superphosphat im Jahre herzustellen. Die Transportfrage für die Rohstoffe und die Fabrikate war nur in den größten Werken einigermaßen befriedigend gelöst. Heute ist die Technik der Entlade- und Beladungsanlagen mit Greifern und elektrisch angetriebenen und automatisch regulierten Hängebahnen weit vorgeschritten. In der Phosphatmüllerei ist man von der aus anderen Industriezweigen übernommenen Kugelmühle und von der Griffmühle gänzlich abgekommen; an ihre Stelle traten die Ringwalzenmühlen, die eine für den Aufschluß mit Säure weit geeignetere Struktur des Phosphatmehlkornes hervorbringen. Das Aufschließen bestand früher aus einer Aneinanderfolge umständlicher Operationen durch die Hand des Arbeiters, heute wird Zufuhr und Abmessung des Phosphatmehles und der Säure ebenso automatisch erledigt wie die Ausführung der vorgeschriebenen Anzahl der Aufschlußoperationen. Eine von Dr. Bruhn, Hamburg, ersonnene, von der Krupp A.-G. gebaute Aufschlußapparatur kann wohl als die nicht mehr zu übertreffende Mechanisierung des Betriebes bezeichnet werden. Vervollkommen sind ferner die Einrichtungen, die zur Kondensation der sauren fluorhaltigen Aufschlußgase dienen. Neben den Absorptionsanlagen nach Kestner oder nach Lütjens und Ludwig sind durch Patente Möller-Kreth einfache, aber sehr wirksame Kondensationsvorrichtungen bekannt geworden, mit denen eine höchst konzentrierte Kieselflußsäure gewonnen werden kann. So primitiv und lästig für den Betriebsleiter wie für den Arbeiter noch vor zwei Jahrzehnten das Ausräumen des Aufschlußproduktes aus den Superphosphatkellern war, so voll-

kommen mechanisiert ist, nunmehr die Arbeit des Entleerens und gleichzeitigen Zerkleinerns der frischen und noch heißen Masse. Unter den dauernd bewährten Apparaturen seien die von Keller, Milch, Beskow genannt. Der in der Technik der Superphosphatherstellung erzielte Fortschritt steigerte gleichzeitig die Weltproduktion von 6 084 000 t (1905) auf 11 375 000 (1913) und 14 834 000 (1928). Daß die Produktions- und Verbrauchsmengen in unserem Lande sanken, war eine Folge des Krieges und mancher Irrtümer in der Beurteilung des Wertes des Nährstoffes Phosphor. Obwohl fast 100 Jahre vergangen sind, seit Rohphosphat und Schwefelsäure erstmalig zu Superphosphat vereinigt wurden, ist die Zusammensetzung eines normalen Superphosphates bis in alle Einzelheiten heute noch nicht einwandfrei festgestellt. Namentlich lassen neuere Untersuchungen die schon früher geäußerten Zweifel, ob das Calciumsulfat im Superphosphat als Gips mit zwei Molekülen Kristallwasser oder wasserfrei vorhanden ist, wieder auftauchen. Auch scheint die Bedeutung des Superphosphates, solange nur die Phosphorsäure darin als wertbestimmend angesehen wird, keineswegs voll erkannt zu sein. Es liegen Anzeichen vor, daß außer dem Träger der wasserlöslichen Phosphorsäure, dem Monocalciumphosphat, auch Nebenbestandteile, wie das Calciumsulfat durch seinen Schwefelgehalt, und seltenere Elemente, die wie Mangan, Jod, Titan u. a. m. in Spuren darin vorkommen, günstige physiologische Wirkungen im Aufbau der Pflanze äußern.

Der Abend sah die Festteilnehmer noch viele Stunden in den Sälen des Kaiserhofes gesellig vereint.

## Deutsche Gesellschaft für Metallkunde.

Berlin, 23. Januar 1930.

Vorsitzender: Dr. G. Masing.

Dr. A. E. van Arkel, Eindhoven: „Das Wesen der Rekristallisationskeime.“

Die Rekristallisation geht so vor sich, daß in einem bearbeiteten Metallstück beim Erhitzen sich kleine Kristalle bilden, die anwachsen, bis sie zusammenstoßen und das ganze Gefüge ausgebildet haben. Die Frage der Rekristallisation zerfällt in die Frage nach der Geschwindigkeit, mit der die Keime anwachsen, und in die Frage nach der Zahl der Keime, die sich nach bestimmter Deformation bei bestimmter Temperatur bilden. Die Zahl der Keime ist von der vorangegangenen Verformung abhängig und steigt mit zunehmender Verformung. Die Rekristallisation ist nicht nur von der Dehnung, sondern auch vom Ausgangsmaterial abhängig, dies zeigt Vortr. am Beispiel von Aluminium-Einkristallen und feinkörnigem Aluminium. Werden diese beiden Proben um 10% gedehnt, so treten beim Aluminium-Einkristall nur wenige Keime auf, beim feinkörnigen Ausgangsmaterial ist die Zahl der Keime um so größer, je feinkörniger das Material ist. Vortr. hat die einfache Regel gefunden, daß, wenn zwei Metallproben von gleichem Material, aber verschiedener Kristallkorngröße so weit verformt werden, daß nach dem Erhitzen Rekristallisation eintritt, gleich viele Keime in beiden Proben sich ausbilden, wenn beide so weit gedehnt wurden, daß gleiche Verfestigung erreicht wird. Die Dehnung kann also verschieden groß sein, die Verfestigung aber die gleiche. Wenn z. B. bei Einkristallen nach Dehnung um 6% beim Erhitzen auf 600° keine Rekristallisation auftritt, dann ist bei dem feinkörnigen Material die Grenze der Keimbildung schon bei  $\frac{1}{2}\%$  Dehnung. Die bei der Verformung gebildeten Kristalle verhalten sich als Keime. Ein kleiner undeformierter Kristall kann sich wie ein Kristallkeim verhalten, wenn er in einer deformierten Umgebung liegt. Die vor der Dehnung entstandenen Kristalle wachsen weiter, die nach der Dehnung erhaltenen nicht, d. h. der Kristall verliert die Fähigkeit als Keim zu wirken, wenn er nach der Rekristallisation deformiert ist. Man kann einen Überblick über die Rekristallisationserscheinungen gewinnen, wenn man annimmt, daß die Zahl der Keime sich durch die Verformung ändert. Die Hypothese, daß die Kristallkeime an den maximal beanspruchten Stellen des Materials entstehen, und an diesen Stellen sich spontan neue undeformierte Kristalle bilden können, hat sich als fruchtbar erwiesen, und die Versuche stehen dieser Annahme nicht entgegen. Aus den Betrachtungen der Energieniveaus des deformierten und des nicht deformierten Metalls kommt Vortr. zu der Anschauung der Bearbeitungs-

rekristallisation und Oberflächenrekristallisation. Die Rekristallisation wäre demnach das Ergebnis der Oberflächenenergie. —

Dr. Dehlinger, Stuttgart: „Atomistische Grundlagen der Rekristallisation.“

Vortr. beschränkt sich auf den Beginn der Rekristallisation und das Gebiet der Bearbeitungsrekristallisation unter der Annahme, daß so hohe Verformungsgrade angenommen wurden, daß das ganze Material gleichmäßig von der Rekristallisation erfaßt ist. Er versucht, die Erscheinung der Rekristallisation durch die Messung der Bewegung der einzelnen Atome zu erfassen. Wenn man ein Kupferblech um 70% seiner ursprünglichen Dicke herabwält und eine gewisse Zeit auf bestimmte Temperatur erhitzt, dann wächst bei tieferer Temperatur die Korngröße mit der Zeit. Statt der Korngröße kann man auch die elektrische Leitfähigkeit nach der Rekristallisation messen. Die Geschwindigkeit der Rekristallisation ändert sich bei einer bestimmten Temperatur sehr rasch. Unterhalb dieser Grenztemperatur wächst die Rekristallisation nur sehr langsam, von einer bestimmten Grenztemperatur ab wird das ganze Gefüge sehr rasch verändert. Durch Verformung treten im Metall Änderungen des Kristallgitters auf, die rückgängig gemacht werden können durch die bei der Verformung auftretende Atombewegung. Bei bestimmten Verformungen treten Gitterverzerrungen auf. Die Atome liegen in einer bestimmten Verknüpfung, Verhakung; in einem bestimmten Temperaturgebiet lösen sich diese Verhakungen ungleich auf. Je dichter die Verhakungen liegen, desto höher ist die Energieschwelle, die ein Atom überwinden muß, um diese Verhakung zu lösen. Bei Gleichgewichtsverteilung werden bei einer hohen Temperatur alle Verhakungen sofort gelöst. Diese Grenztemperatur ist um so höher, je größer die Zahl der Verhakungen ist. Mit Hilfe der Hypothese der Einführung der Verhakungen kann man die Rekristallisation und ihre Erscheinungen erklären, so auch die Rekristallisationsgeschwindigkeit, doch sind noch viele Messungen und Berechnungen erforderlich, um zu einem klaren Bild zu kommen. —

Geh.-Rat Prof. Dr. G. Tammann, Göttingen: „Bemerkungen zur Rekristallisation.“

Beim Erhitzen eines harten Metallstücks kehren zuerst die elastischen, dann die anderen Eigenschaften wieder, die dem weichen Kristall eigen waren. Diese Erholung vollzieht sich sehr rasch, und es tritt dann die Bildung eines feinen Kristallgefüges auf. Im nächsten Stadium vergrößern sich die einzelnen Kristalle auf Kosten des andern, wodurch ein ungleichmäßiges Korngefüge entsteht, dessen Größe um einen Mittelwert schwankt. Der umgekehrte Vorgang, das Härten eines weichen Metallstücks durch plastische Deformation ist auf Unterbrechung der Gleitlinien zurückzuführen. Die kristallinen Teile eines harten Metallstücks sind aus drei Atomgruppen aufgebaut, 1. den Atomen, die sich nicht verändern, weil sie nicht auf Gleitebenen liegen, 2. den Atomen, die auf Gleitebenen liegen und sich durch Reibung verändern, und 3. den Atomen, die auf der Schnittfläche zweier Gleitebenen liegen und also doppelt verändert werden können. Ein deformierter Kristall hat gewisse Ähnlichkeiten mit einem Mischkristall, aber die drei Atomgruppen sind anders verteilt als im Mischkristall und anders geordnet. Den Beginn der Bildung der Rekristallisationskeime kann man nicht erfassen, weil sich die neuen Keime sehr rasch ausbilden. Erhitzt man harte Metallblättchen stufenweise und erhält die Temperatur eine Zeitlang unverändert, so tritt ein neues Korn auf; aber nur bei sehr vorsichtigem Arbeiten kann man die erste Änderung der Walzstruktur erkennen. Bei starker Verformung treten viele neue Körner auf. Die Bildung der Rekristallisationszentren scheint noch im harten Zustand, aber im ersten Anfang des Erweichens vor sich zu gehen, an den Stellen, wo die Atome besonders stark verändert sind, also im Schnittpunkt zweier Gleitebenen. Von besonderer Bedeutung ist die Zwischensubstanz. Bei der Rekristallisation verschieben sich die Grenzen zwischen zwei Kristalliten, dann hört dies plötzlich auf. Die Richtung, nach der die Kristallite sich ändern, wird bestimmt durch die Orientierung der beiden Kristalle gegeneinander. Bei der Rekristallisation kommt nicht die Gaußsche Verteilung in Frage, es gilt vielmehr die Maxwell'sche Verteilung, denn die Wahrscheinlichkeit besonders großer Korngrößen tritt viel häufiger auf als bei der Gaußschen Verteilung.