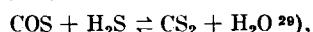
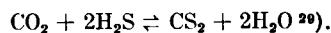


und oberhalb von 700° nach dem Schema

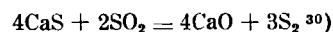


entsprechend der Gesamtreaktion

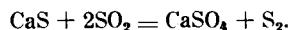


Alle diese Reaktionen finden auch in Generatoren statt und kennzeichnen das Schicksal des Brennstoffwechsels; den Reduktionen des Schwefeldioxyds ist besonders das Auftreten von elementarem Schwefel in den Schlacken zuzuschreiben.

Außerdem konnten wir bei der Zersetzung von Schwefelcalcium noch eine merkwürdige Reaktion feststellen, die mit Schwefeldioxyd stattfindet. Wirkt dieses auf Calciumsulfid bei hohen Temperaturen, so entstehen Calciumoxyd und Schwefel:



bzw. Calciumsulfat und Schwefel nach



Nach Kenntnis dieser verschiedenen Reaktionen erscheint es nicht verwunderlich, daß die Einwirkung von Wasserdampf auf Calciumsulfid nicht eindeutig verläuft, aber doch eine quantitative Umsetzung desselben zu Calciumoxyd, Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd im Temperaturgebiet in der Gegend von 1200° erreichen läßt. So einfach zunächst chemisch diese Umsetzung schien, so verwickelt ist sie in Wirklichkeit; doch hat sich beim näheren Studium dieser ganze Reaktionskomplex entwirren lassen.

³⁰⁾ Untersuchungen im Jahre 1915, nicht veröffentlicht. Vgl. E. Diepschlag u. E. Horn, Stahl u. Eisen 1931, 329. Desgl. L. Wöhler, F. Martin, E. Schmidt u. O. Fuchs, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 125, 307 [1922]; 127, 273 [1923].

Es ist nicht alles technisch wichtig geworden, was ich vorgetragen habe, aber was heute als nur theoretisch von Interesse erscheint, kann morgen in einen anderen Zusammenhang wichtiger werden, und es ist unsere Aufgabe, bei chemischen Vorgängen tiefer zu dringen, als es der Augenblick erfordert.

Ich möchte nicht schließen, ohne der großen Schar von Mitarbeitern herzlich zu danken, die mit Unterbrechungen seit nunmehr fast 17 Jahren diesen Fragenkomplex mit mir bearbeiten; ihre Namen sind in alphabetischer Reihenfolge: Becker, Brückner, Eitner, Fortkord, Hieke, Kern, Knickerberg, Koelliker, Martin Meier, Kurt Schultze und Wessemann.

Die Einzelergebnisse sind zum Teil in Diplom- und Doktorarbeiten niedergelegt, zum Teil werden sie im Zusammenhang auszugsweise veröffentlicht.

Zusammenfassung.

Es wird eine Übersicht über die während der Kriegsjahre beschrittenen Wege, aus Erdalkalisulfaten und insbesondere aus Gips Schwefel und Schwefelsäure herzustellen, gegeben.

Eigene Arbeiten, die schon 1915 begannen, stellen den Einfluß verschiedener Zusätze, wie Kieselsäure, Ton usw., auf die thermische Zersetzung von Gips fest bzw. betreffen Untersuchungen über die Zersetzung von Schwefelcalcium mit Wasserdampf allein und in Mischung mit Koks in Generatoren.

Anschließend wird von Untersuchungen aus den letzten Jahren berichtet, die die Wechselbeziehungen zwischen Brennstoffwechsel und Generatorgas aufdecken.

[A. 50.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Gesellschaft für technische Physik gemeinsam mit der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin.

Berlin, 20. Februar 1931.

Vorsitzender: Prof. Dr. Ladenburg.

Prof. R. Pohl, Göttingen: „Über das latente photographische Bild und die Lichtabsorption in einfachen Kristallen.“

Vortr. berichtet über eine Reihe von Untersuchungen, die gemeinsam mit Fesefeldt, Hilsch, Gyulai und Smakula durchgeführt wurden. Obwohl die technische Photographie mit Silbersalzen an 100 Jahre alt ist, wissen wir über das latente photographische Bild noch nicht sehr viel. 1 cm² photographischer Platte enthält $4 \cdot 10^{18}$ AgBr-Moleküle. Werden auf einen Quadratzentimeter einer modernen Platte $4 \cdot 10^{11}$ Lichtquanten eingestrahlt, so läßt sich die Platte normal entwickeln. Es besteht also ein Verhältnis von 1 : 10^7 für die Zahl der einzustrahlenden Lichtquanten zu der Zahl der vorhandenen Bromsilbermoleküle. Abgesehen von der Tatsache der Entwickelbarkeit kann man eine photographische Platte vor und nach der Belichtung nicht unterscheiden. Man hat vergeblich nach derartigen Methoden gesucht. Es gibt nun keine Zustandsänderungen eines festen Körpers, die sich nicht optisch bemerkbar machen, d. h. durch Änderung des Absorptionsspektrums. Entweder wird die Zahl der Absorptionsbanden erniedrigt, oder es werden neue Absorptionszentren geschaffen, so daß neue Absorptionsbanden auftreten. Man müßte nun erwarten, daß eine photographische Platte vor und nach der Belichtung andere Absorptionsbanden zeigt, entweder daß einige Banden verschwunden und geschwächt sind, oder daß durch die Belichtung neue Absorptionsbanden gebildet sind, also neue Absorptionszentren aufgetaucht sind. Eine Schwierigkeit kann man nur erwarten durch das ungünstige Zahlenverhältnis 1 : 10^7 . Der Größenordnung nach können wir sagen, daß die Zahl der Absorptionszentren,

die nach der Belichtung fehlen oder neu aufgetreten sind, diese kleine Konzentration haben. Durch dieses Zahlenverhältnis allein kommen gewisse Schwierigkeiten. Angenommen, durch das Licht werden Absorptionszentren, die vorher vorhanden waren, beseitigt, so können Banden um 1 Zehnmillionstel verringert werden, oder wenn neue Zentren auftreten, dann würde eine dieser Banden um 1 Zehnmillionstel ansteigen; das sind aber Größen, die wir mit unseren heutigen Methoden nicht messen können. Die durch das Licht gebildeten neuen Absorptionszentren kann man nur in dem Gebiet nachweisen, wo das Grundmaterial sonst durchlässig ist. Wenn die Absorptionsbande dort liegt, wo wir sie messen können, müssen noch besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen werden, um die neugeschaffenen Absorptionszentren nachzuweisen. Vortr. nennt diese neugeschaffenen Absorptionszentren Farbzentren. In einer gewöhnlichen technischen photographischen Platte ist die Bromsilberschicht etwa 2,5 μ dick. In einer solchen Schicht kann man unmöglich irgendwelche Farbzentren bei dieser Konzentration von 1 Zehnmillionstel nachweisen. Um Farbstoffe bei der gleichen Konzentration nachzuweisen zu können, braucht man Schichtdicken, die tausendmal größer sind, also etwa 2 bis 3 mm dick. Es ist daher nach unserer heutigen Meßtechnik sinnlos, noch nach Farbzentren in einer photographischen Platte zu suchen. Man müßte 1000 Platten nach der Belichtung aufeinanderlegen und dann nach den Farbzentren suchen, wobei dann auch eine FehlabSORPTION von der Glasplatte und Gelatineschicht auftreten würde. Man nimmt daher einen Bromsilbereinkristall von 2 bis 3 mm Dicke, so daß die Konzentration der Bromsilbermoleküle nicht größer ist als 1 : 10^7 , d. h. auf 10 Millionen Bromsilbermoleküle soll nicht mehr als ein Farbzentrum fallen. Dann kann man mit einer Photozelle die durch die Belichtung entstandenen Farbzentren nachweisen. Bevor das Bromsilberkristall belichtet wird, zeigt es bereits ein Absorptionsspektrum. Nach der Belichtung tritt eine neue Absorptionsbande auf, die dem Farbzentrum des latenten photographischen Bildes bei normaler Belichtung entspricht. Aus der Höhe und der Halbwertsbreite der Kurven lassen sich die

Zahl der Farbzentren errechnen. Nun kann man auf zwei Wegen weitergehen. Das erste ist der alte Weg der Ausnutzung des latenten Bildes für technische Zwecke nach den Methoden der chemischen Entwicklung. In den photographischen Platten ist das Bromsilber nicht als dünne zusammenhängende Schicht vorhanden, sondern in Form zahlloser kleiner Körner. Es sind etwa $5 \cdot 10^8$ Körner je cm^2 enthalten, d. h. auf ein Korn entfallen 10^{10} Bromsilbermoleküle. Ein Korn ist in erster Annäherung ein Kugelgebilde aus 10^{10} Bromsilbermolekülen. Die Zahl der in der Oberflächenschicht vorhandenen Bromsilbermoleküle beträgt etwa $2 \cdot 10^7$. Die Platte ist für die Entwicklung geeignet, wenn auf diese $2 \cdot 10^7$ Bromsilbermoleküle ein Farbzentrums entfällt. In dem Korn selbst liegen etwa 500 Farbzentren, von diesen wird eins auf der Oberfläche liegen. Man kann folgern, daß, wenn für die chemische Entwicklung nur die Farbzentren in der Kornoberfläche verantwortlich zu machen sind, die im Innern liegenden Farbzentren übereinstimmig sind. Um nun diese Verschwendungen zu verhindern und die Keimbildung, die unnötig im Innern erfolgt, zu hemmen, muß man dafür sorgen, daß die Bromsilbermoleküle an der Oberfläche stärker und langwelliger absorbieren als die Bromsilbermoleküle im Innern, d. h. es muß das Bromsilbermolekül an der Oberfläche wie ein Farbfilter wirken. Damit die Farbzentren an der Oberfläche in Richtung langerer Wellen absorbieren, muß man Fremdmoleküle an ihnen adsorbieren, die dafür sorgen, daß das Absorptionsspektrum der Bromsilbermoleküle an der Oberfläche nach längeren Wellenlängen verschoben ist. Man muß also Farbzentren in einer Lage schaffen, wo sich der chemische Entwickler sicher auswirken kann. Die Technik hat eine Reihe Methoden gefunden, derartige Adsorptionsstoffe am Bromsilbermolekül zu adsorbieren, unter anderem Schwefelverbindungen. Es sind jetzt Platten im Handel, die die alte Feinkörnigkeit, aber größere Empfindlichkeit zeigen.

Der zweite Weg, um an die Erscheinung des Absorptionsspektrums des latenten Bildes anzuknüpfen, hängt mit der Frage zusammen, welcher Elementarprozeß vorliegt, wenn aus dem Bromsilber ein Farbzentrums oder Keim gebildet wird, und woraus eigentlich das latente Bild und das Farbzentrums selbst besteht. Man sagt, daß unter der Einwirkung des Lichts ein Elektron vom Halogenion zum Silber geht und stützt sich hierbei auf die Tatsache, daß bei geringer Belichtung das Silberhalogenid elektrisch leitend wird. Vortr. verweist u. a. auf die Arbeiten von Toy. Es soll ein neutrales Silberatom entstehen, weil bei der Photolyse Silber chemisch nachgewiesen werden kann. Vortr. hält diese Annahme nicht für richtig, denn die lichtelektrischen Versuche beweisen gar nichts. Auch die Angabe, daß der Keim aus atomarem Silber besteht, ist nach Ansicht des Vortragenden nicht ganz richtig, er möchte sagen, daß eine Reihe von Substanzen gebildet werden. Er glaubt, daß man die Frage des latenten Bildes nicht bei den Silberhalogeniden auffassen sollte, sondern daß man ausgehen müsse von der Lichtabsorption in den einfachsten Kristallen, die wir kennen, also ausgehen von den Alkalihalogeniden, Steinsalz, Sylvan usw. Beziiglich der Lichtabsorption in den Alkalihalogeniden verweist Vortr. auf die Untersuchungen von Rubens, der im Infrarot die Reststrahlen gefunden hatte. Das Absorptionsgebiet der Alkalihalogenide im Ultraviolet ist aber bisher nie genau ausgemessen worden, da man nicht imstande war, genügend dünne Kristallschichten herzustellen. Doch ist dies jetzt möglich, wie Vortr. an Beispielen der einfachen Kristalle zeigt. An den Ergebnissen bei Kaliumbromid legt Vortr. dar, daß am Aufbau ihres „latenten Bildes“ entscheidend die neutralen Alkaliatome beteiligt sind. Vortr. glaubt, daß die lichtelektrische Leitung, die man in den Kristallen beobachtet, wohl verwendet werden kann, um das latente Bild zu studieren, nicht aber um den Ursprung, sondern die Existenz des latenten Bildes nachzuweisen.

H. Klumb: „Betrieb von Diffusionspumpen mit Kohlenwasserstoffen.“

Vortr. berichtet über gemeinsam mit Frl. v. Brandenstein durchgeführte Untersuchungen, die zwar noch nicht ganz abgeschlossen sind, immerhin aber schon einen Überblick über die Erfolge gestatten, die man in der Technik erwarten kann. Der Betrieb von Diffusionspumpen mit

organischen Substanzen ist schon alt. Vortr. verweist auf die Arbeiten von Gaede und auf die Untersuchungen von Birge, der unter Verwendung hochsiedender Rückstände von Petroleum versuchte, hohe Vakua zu erhalten und einer günstigen Betrieb zu gewährleisten. Die auf Anregung von Prof. Wehnelt von Frl. v. Brandenstein durchgeführten Untersuchungen zeigten, daß die von Birge verwendeten Kohlenwasserstoffe manche Nachteile aufweisen. So sind sie gegen Quecksilber empfindlich und auch sehr empfindlich gegen die Gase, die beim Anspringen der Pumpe mit den Kohlenwasserstoffen in Berührung kommen. Außerdem zersetzen sich die Kohlenwasserstoffe mit der Zeit. In den letzten Monaten ist dann von Hickmann und Sandford eine Untersuchung mit einer Reihe organischer Substanzen durchgeführt worden, die zeigte, daß Di-n-butylphthalat und Butylbenzylphthalat sich gut für den Betrieb von Diffusionspumpen eignen und man Sauggeschwindigkeiten bekommt, die mit denen guter Metallpumpen übereinstimmen. Jene Untersuchung ging aber der Frage aus dem Weg, ob man mit diesen Pumpen auch ein gutes Hochvakuum erzeugen kann. Dies wurde vom Vortr. in Diffusionsglasplumpen nachgeprüft. Es wurde mit flüssiger Luft gearbeitet und es konnte mit Di-n-butylphthalat Vakuum von 10^{-6} bis 10^{-7} erzeugt werden, so daß dieser Kohlenwasserstoff einer Quecksilberpumpe gleichwertig zu sein scheint. Di-n-butylphthalat ist auch gegen Quecksilberdämpfe unempfindlich, aber es zeigt den Nachteil, daß die Pumpe nur in einem kleinen Temperaturbereich gut arbeitet. Dieser Temperaturbereich beträgt bei einer luftgekühlten Pumpe 123 bis 130°. Nur in diesem Gebiet ist ein Vakuum kleiner als 10^{-5} zu erreichen. Bei einem Vakuum von $1-2 \cdot 10^{-2}$ kann man nur in einem sehr schmalen Bereich arbeiten. Vortr. konnte zeigen, daß bei höheren Temperaturen keine Zersetzung des Phthalats eintritt. Er glaubt also, daß es sich nur um eine Kinderkrankheit der Pumpe handelt, wenn sie in diesem nur kleinen Temperaturbereich arbeitet. Er konnte schon eine Pumpe konstruieren, die besser ist — es scheint sich um eine günstige Strahlführung zu handeln —. Untersuchungen über das Verhalten des Phthalats gegenüber Gasen zeigten, daß die Temperaturabhängigkeit nicht auf einer Zersetzung des Phthalats beruht. Vortr. glaubt festgestellt zu haben, daß man mit Pumpen, die mit Phthalsäureestern getrieben werden, ein Hochvakuum erzeugen kann und ist der Meinung, daß man noch wesentliche Fortschritte wird erzielen können.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften.

20. öffentliche Hauptversammlung, Berlin, Montag, 1. Juni vorm. 10 Uhr, im Harnack-Haus, Berlin-Dahlem.

Aus den Vorträgen: Prof. Dr. Lise Meitner, wiss. Mitglied des K. W.-I. f. Chemie, Berlin: „Über Wechselbeziehungen zwischen Masse und Energie.“

Verein Deutscher Ingenieure.

70. Hauptversammlung, Köln, 26.—29. Juni 1931.

Aus den wissenschaftlichen Verhandlungen:

Prof. Dr. Konen, Bonn: „Strahlungsprobleme.“

„Feuerungstechnik.“ Vorsitz: Direktor Dipl.-Ing. Schulte. Bearbeiter: Dipl.-Ing. Höhner. Prof. Dr.-Ing. Rosin, Dresden: „Zur Physik der Verbrennung fester Brennstoffe.“ — Dipl.-Ing. Werkmeister, Essen: „Versuche über den Verbrennungsverlauf bei Steinkohlen mittlerer Korngröße.“

„Anstrichtechnik.“ Vorsitz: Ministerialrat Dr.-Ing. Ellerbeck. Bearbeiter: Dr.-Ing. Adrian. Dir. Dr.-Ing. e. h. Goos, Hamburg: „Fortschritte in der Verwendung weißer Farben, besonders in der Schiffahrt.“ — Oberreg.-Rat Stiller, Berlin: „Fortschritte in der Gefahrenbekämpfung bei Anstricharbeiten.“

„Metallkunde.“ Vorsitz: Prof. Dr.-Ing. e. h. O. Bauer. Bearbeiter: Dipl.-Ing. Groeck. Die Leichtmetalle im Verkehrswesen (Eisenbahn und Straßenbahn). Dr.-Ing. Reuleaux, Bonn: „Die Werkstoffeigenschaften der Aluminiumlegierungen.“ — Dir. Dipl.-Ing. Roth, Lauterbach: „Die Verwendung der