

man die gleich trübe Säure zum Ansetzen der Testproben verwendet, nachdem man sie zuvor HNO_3 -frei gemacht hat.

Das Verfahren läßt sich auch über das Schwefelsäuregebiet hinaus verallgemeinern auf andere Fälle, in denen kleine Mengen von Salpetersäure oder Stickoxyden in technischen Substanzen bestimmt werden sollen. Dabei kommen nun z. T. Abweichungen in der Farbtiefe gegenüber den nach obiger Vorschrift hergestellten Vergleichsproben vor, besonders bei Gegenwart von Salzsäure oder Chloriden. Zweckmäßig fügt man deshalb zu den jeweiligen Vergleichs-

proben auch die betreffende technische Substanz hinzu, deren HNO_3 -Gehalt erfaßt werden soll. So ist es leicht möglich, einige Milligramm Nitrat im technischen Salmiak oder im Abfallkochsalz des Kalisalpeterkonversionsbetriebes nachzuweisen. Dazu wägt man z. B. 0,2 bis 1 g technischen Salmiak ab, löst in wenig Wasser, fügt 2 cm³ Eisenbisulfatlösung hinzu und läßt dann langsam 20 cm³ konzentrierte Schwefelsäure zulaufen. Die Lösung wird heiß, es entweicht HCl. Nach etwa 2 min wird abgekühlt und mit den auf gleiche Weise hergestellten Proben von bekanntem Salpetergehalt verglichen. [A. 12.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Münchener Chemische Gesellschaft.

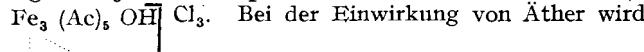
Sitzung am 23. Januar 1936 in der Technischen Hochschule.

Vorsitzender G. Scheibe, später O. Hönigschmid.

Etwa 50 Teilnehmer.

H. Funk: „Über die Einwirkung von wasserfreiem Eisen-III-Chlorid auf wasserfreie Essigsäure und Ameisensäure.“

Die bisherigen Untersuchungen der Einwirkung von Eisessig auf wasserfreies FeCl_3 von Rosenheim, Benrath und Weinland ergaben Reaktionsprodukte verschiedener Zusammensetzung, die neben Kristalleisessig einen unerwarteten Gehalt an Kristallwasser aufwiesen. Zur Klärung der Verhältnisse wurden die Versuche unter völligem Wasserausschluß wiederholt und ein Produkt der durch mehrere Analysen belegten Zusammensetzung $[\text{Fe}_3(\text{Ac})_6]\text{Cl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ erhalten. Der Kristalleisessig haftet ziemlich fest, läßt sich jedoch durch organische Lösungsmittel (Äther, Alkohole, Aceton und Dioxan) verdrängen. Hierbei wird, mit Ausnahme von Äther, auch bei völligem Ausschluß von Wasser ein Acetat-Rest gegen OH ausgetauscht. Zur Erklärung dieses Verhaltens wurde die zunächst noch nicht beweisbare Möglichkeit diskutiert, daß vielleicht die OH-Gruppe im Komplex schon vorgebildet und der außenstehende Kristalleisessig innerkomplex als Anhydrid gebunden ist, etwa im Sinne folgender Formel (mit koordinativ 8wertigem Fe_3 -Kern, entsprechend der Theorie von Reihlen):



dann Eisessig, sonst Essigsäureanhydrid abgespalten. — Bei der Einwirkung wasserfreier Ameisensäure auf FeCl_3 entsteht ein Komplex der Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{HCOO})_2]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, der aus Analogiegründen ebenfalls als trimolekular und infolge seiner Unlöslichkeit in Wasser als nicht dissoziert anzusehen ist. Das Kristallwasser entsteht durch Zersetzung von Ameisensäure durch die frei werdende Salzsäure. Die äquivalente Menge CO konnte nachgewiesen werden.

P. Hölemann: „Über die Refraktion des atomaren Jods.“

Es ist anzunehmen, daß sich die Molekularrefraktion der homöopolaren Verbindungen in erster Näherung additiv aus den Atomrefraktionen der freien Elemente zusammensetzt. Da die zur Nachprüfung dieser Beziehung erforderliche Atomrefraktion negativer Elemente noch in keinem Fall bekannt ist, wurde zunächst das am leichtesten zugängliche atomare Jod untersucht. Die zur interferometrischen Bestimmung des Brechungsindex verwandte Apparatur bestand im wesentlichen aus einem mit wechselnden Mengen Joddampf beschickten Quarzrohr, das in einem elektrischen Ofen bis 1000° erhitzt werden konnte. (Temperaturschwankung innerhalb des Ofens ± 5°.) Die Gasdichte wurde nachträglich durch potentiometrische Titration des Jods ermittelt, wobei Absorptionseffekte durch Anwendung mehrerer Gefäße mit verschiedenen großer Oberfläche eliminiert werden konnten. Die bei verschiedenen Drucken und Temperaturen erhaltenen Refraktionswerte setzen sich aus denen des molekularen und atomaren Jods zusammen und wurden auf den temperatur- und dichte-unabhängigen Wert des letzteren extrapoliert. Die so ermittelte

Atomrefraktion des Jods beträgt für $\lambda = 6563 \text{ Å}$ 13,4, nach Extrapolation auf $\lambda = \infty$ 12,4 ± 0,3. — Die mit diesem Wert durchgeföhrten Berechnungen und Vergleiche ergaben: 1. Die Atomrefraktion zeigt in der Reihe J, X, Cs beim Xenon ein deutliches Minimum. 2. Die Reaktion $J + \Theta = J'$ und $\text{Cs}^+ + \Theta = \text{Cs}$ ist mit einer Steigerung der Atomrefraktion verbunden, die bei der ersten Reaktion (Bildung einer Edelgasschale) bedeutend kleiner ist als bei der zweiten. 3. Die aus organischen Verbindungen berechnete Bindungsrefraktion des Jods (13,8) stimmt annähernd mit dem gefundenen Wert überein. 4. Der Vergleich der aus den Ionen- und Atomrefraktionen berechneten mit den gefundenen Molekularrefraktionen ergibt für KJ erwartungsgemäß eindeutigen Aufbau aus Ionen, für Hg_2 eine Zwischenstellung zwischen Ionen- und Atombindung und für HJ eine homöopolare Bindung.

Verein der Freunde des K.W.I. für Silikatforschung.

Wissenschaftliche Tagung am 13. Januar im Harnackhaus, Berlin-Dahlem.

F. Weidert und K. Rosenhauer, Berlin: „Über die spektrale Absorption von Neodymgläsern.“

In einer früheren Arbeit¹⁾ des erstgenannten Vortr. über Didymgläser wurde gezeigt, daß deren Absorptionsspektrum von der Zusammensetzung des Grundglases stark abhängt und der Gedanke ausgesprochen, daß färbende glasbildende Oxyde als Indicatoren zur Erforschung von Konstitutionsfragen des Glases benutzt werden können. Dementsprechend wurde eine große Anzahl verschieden zusammengesetzter Versuchsgläser erschmolzen, denen als Indicator reines Neodymoxyd zugesetzt wurde, weil dieses im sichtbaren Gebiet eine große Anzahl sehr schmaler und charakteristischer Absorptionsbanden besitzt, die zum Studium solcher Fragen ganz besonders geeignet erscheinen.

Die spektralen Durchlässigkeitmessungen wurden an der im Orange gelegenen Gruppe sehr intensiver Absorptionsbanden durchgeföhr. Es wurde eine Beleuchtungsapparatur entwickelt, mittels der auch bei schlierigen Gläsern einwandfreie Messungen der sehr detailreichen Absorptionsbanden bei großer spektraler Reinheit ausgeführt werden können.

Die Feinstruktur einer Absorptionsbande kann als Maß für die Stärke der Störung angesehen werden, der das Farbzentrums durch das umgebende Glas als Lösungsmittel ausgesetzt ist. Die spezifische Wirkung der einzelnen glasbildenden Oxyde konnte auf Grund der Solvationstheorie (Weyl) ge deutet werden.

Geht man von einem Kieselsäureglas aus und setzt steigende Mengen Alkalien zu, so wird die Bande verwaschen. Die Alkalien unterscheiden sich untereinander derart, daß mit steigendem Ionenradius die Störungswirkung geringer wird. Kalium- und Rubidiumgläser geben daher die strukturreichsten Spektren. Lithiumgläser zeigen verwaschene Absorptionsbanden. Natrongläser nehmen eine entsprechende Mittelstellung ein. Führt man in ein Kalisilikatglas mit Neodym vergleichbare Mengen verschiedener Erdalkalien ein, so zeigt sich die gleiche Gesetzmäßigkeit; die Struktur der Neodymbande nimmt zu in der Reihenfolge von MgO zu BaO über die verschiedenen Zwischenwerte.

Es scheint ein Zusammenhang zu bestehen zwischen der Stabilität des Glases und der Schärfe der Absorptionsbande.

¹⁾ Z. wissenschaftl. Photographie 21, 254 [1922].

Gläser, die leicht zur Entglasung neigen, besitzen relativ unscharfe Absorptionsbanden.

T. v. Takáts, Budapest: „Über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Silicate.“

Frühere Untersuchungen über die glastechnisch wichtigen Reaktionen von Silicaten mit Gasphasen wurden fast ausschließlich mit Schmelzflüssigkeiten durchgeführt. Aus der Wirkung von Ofengasen auf Glas im Kühlofen ist bekannt, daß Gläser auch unterhalb der Erweichung mit $\text{SO}_2\text{-O}_2$ -Gemischen zu reagieren vermögen. Eine derartige Reaktion läßt die Glasoberfläche an Alkali verarmen und verbessert damit die Resistenz eines Glases. So erklärt sich, daß Gläser beim Verlassen des Kühlofens häufig mit einem leicht abwaschbaren Kühlbeschlag (Natriumsulfat) bedeckt sind. Um zu untersuchen, unter welchen Bedingungen diese Reaktion verläuft, wurde eine Reihe definierter Silicate bei Temperaturen von 300° bis 550° im $\text{SO}_2\text{-O}_2$ -Gemisch exponiert. Die Untersuchung der aufgenommenen SO_3 -Menge erfolgte analytisch. Schon bei 300° setzt eine merkliche Reaktion ein, deren Geschwindigkeit mit der Temperatur ansteigt. Für die umgesetzte Menge ist nicht allein die Basizität des Glases maßgebend, sondern auch seine molekulare Beweglichkeit. Hochschmelzende Moleküllarten reagieren schwerer als niedrig schmelzende. Von den Natronsilicaten reagierte das Disilicat am stärksten. Vergleicht man die Alkalimetasilicate miteinander, so besitzt das Lithiummetasilicat das geringste Reaktionsvermögen, Kalisilikat das größte.

A. Dietzel und G. Bulle, Berlin: „Über das Trübwerden gekühlter Gläser beim Wiedererhitzen.“

Bei gewissen Glassorten wirken die Kühlgase zersetzend auf die Glasoberfläche ein, so daß bei nachträglichem Erhitzen auf eine Temperatur in der Nähe des Erweichungsgebiets oder darüber eine Trübung entsteht, die auf der Ausscheidung von relativ kleinen, aber sehr zahlreichen Kristallchen beruht. An Hand des Systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ konnte gezeigt werden, daß durch die Alkaliverarmung der Oberfläche die Zusammensetzung mancher Gläser sich in ein Gebiet mit großer Kristallisationsgeschwindigkeit verschiebt. Ein anderer Grund für das Trübwerden von Gläsern beim Erhitzen ist die Rißbildung in der Quellungshaut, die sich auf einem Glase bei längerer Lagerung ausbildet.

W. Weyl, Berlin-Dahlem: „Beeinflussung der spektralen Absorption einiger Eisenverbindungen durch Fluoride.“ (Ein Beitrag zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Fluormengen.)

Die charakteristischen Färbungen des Eisenrhodanids, -salicylates, -sulfosalicylates und acetylacetonats werden bei Anwesenheit von Fluorionen zerstört, da diese das Eisen in den farblosen Komplex FeF_6^{4-} überführen. Die spektroskopische Untersuchung dieser Reaktionen ergab, daß in gleicher Weise die Fluorionen sich zunächst in lockerer Bindung an die Eisenkomplexe anlagern. Die Störwirkung durch die starken elektrischen Felder der kleinen Fluorionen bedingt eine Verbreiterung der Absorptionsbande und eine Verschiebung nach kurzen Wellen. Diese spektralen Veränderungen komplizieren die Entfärbung der Eisenlösung und erlauben nicht, daß bei colorimetrischen Messungen über einen größeren Konzentrationsbereich selbst bei monochromatischer Beleuchtung ein einfacher Zusammenhang zwischen Extinktion und Fluoridgehalt erwartet werden darf. Trotzdem ist bei geeigneter Anordnung unter Verwendung einer Eichkurve die colorimetrische Bestimmung von Fluorionen auf dieser Grundlage möglich.

W. Büsse, O. Cosmann, F. Köberich, C. Schustarius, Berlin-Dahlem: „Die Dehydratation des Gipses auf Grund röntgenographischer, dilatometrischer und dielektrischer Messungen.“

Durch statische und dynamische Versuche wurde der Vorgang des Wasseraustritts einerseits und der entsprechenden Gitterveränderung andererseits studiert, um die Reaktionskinetik dieser Umwandlung klarzustellen. Als empfindliche Methode für das Verschwinden des Wassers diente unter anderem die Messung der Dielektrizitätskonstante. Bei Temperatursteigerung erfolgte kurz vor der Umwandlung in Halhydrat eine erhebliche Steigerung der Dielektrizitätskonstante. Diese wurde darauf zurückgeführt, daß das Wasser nach dem Austritt aus dem Kristallverband noch eine gewisse kurze Zeit

in ungebundenem Zustand vorhanden ist. Dabei vermag es durch seine Orientierungspolarisation einen wesentlich höheren Beitrag zur Dielektrizitätskonstante zu liefern als in Form des Hydratwassers. Die Gitterveränderungen beim Wasseraustritt wurden teilweise röntgenographisch, also statisch, teilweise durch Aufnahme von Ausdehnungskurven, d. h. dynamisch, verfolgt. Eudiotensimetrische Messungen vervollständigen die Vorstellung über die Stabilitätsgebiete der einzelnen Hydratstufen.

H. Pfeilschifter, Berlin-Dahlem: „Farbwechsel der Kobaltsalze.“

Durch eingehende spektroskopische Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß der bekannte Farbwechsel der Kobaltsalze aus zwei Einzelschritten besteht. Die Dehydratation des Kobalts bedingt eine Vertiefung der Rotfärbung. Bei geeigneter Wahl des Anions kann sich an diese Dehydratation eine Umladung anschließen, derart, daß das Zentralion unter Bildung eines komplexen Anions Halogen aufnimmt. Auf Grund dieser Vorstellungen wird die Wirkung von verschiedenen Salzen auf die Farbe einer wäßrigen Kobaltchloridlösung gedeutet und auf die Analogie mit den Kobaltgläsern verwiesen.

H. zur Strassen, Berlin-Dahlem: „Über den Verlauf der Reaktion von Kalk-Magnesia-Silikaten im festen Zustande.“

Der zeitliche Ablauf einer Reaktion zwischen zwei festen Phasen wird nicht durch die eigentliche Reaktion an der Phasengrenze bestimmt, welche sehr schnell verläuft, sondern durch die nachfolgende Diffusion der noch unverbrauchten Reaktionsteilnehmer durch das entstandene Reaktionsprodukt. Die Umsetzung von Mg_2SiO_4 mit Kalk gestattet den Mechanismus des Diffusionsvorganges näher zu verfolgen, da sie über mehrere definierte Zwischenphasen verläuft. Durch Platzwechsel der Kationen wird zunächst die Hälfte der Mg-Ionen gegen Ca ausgetauscht, hierauf von dem Rest wieder die Hälfte und erst dann erfolgt die Bildung des Endproduktes. Der Reaktionsmechanismus wird im Zusammenhang mit den bisherigen Anschauungen besprochen.

Deutsche Keramische Gesellschaft. Sächsische Bezirksgruppe.

Tagung in Dresden
am 30. November und 1. Dezember 1935.

Vorsitzender: Dr.-Ing. H. Lehmann, Dresden.

Prof. Dr.-Ing. H. Menzel, Dresden: „Vom Borax als Hilfsstoff der Keramik und vom Kernit als Rohstoff der heutigen Borax- und Borsäureerzeugung.“

Borax und Borsäure spielen in der keramischen, Glas- und Emaille-Industrie als Hilfsstoff keine unbedeutende Rolle. Verwitterungerscheinungen, die den theoretischen Kristallwassergehalt von 10 Mol verändern, bedingen eine strenge Betriebskontrolle. Lehmann und Schulze¹⁾ haben das Verwitterungsverhalten aus der Praxis heraus studiert. Menzel²⁾ und Mitarbeiter haben die Entwässerungsvorgänge an Borax von der wissenschaftlichen Seite eingehend untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die Wasserabgabe bis zu einem Restgehalt von 2 H_2O führt. Dieses 2-Hydrat ist amorph.

Wird der Borax im verschlossenen Gefäß kurz auf etwa 50° angewärmt und auf 20° abgekühlt, so bildet sich bei der Wasserabgabe das 5-Hydrat, das auch röntgenographisch nachgewiesen wurde. Da Lehmann und Schulze ebenfalls zum röntgenographisch erkannten 5-Hydrat kamen, ist anzunehmen, daß die Handelsware bei ihrer Herstellung thermischen Einflüssen, wie bereits beschrieben, ausgesetzt war, so daß von vornherein Keime und Grenzflächen des 5-Hydrates erzeugt waren, die der Verwitterung die Richtung gaben.

Durch die Auffindung eines neuen wertvollen Rohmaterials, des Minerals Kernit (Rasorit) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, hat die technische Boraxerzeugung eine eingreifende Umwälzung erfahren³⁾.

¹⁾ H. Lehmann u. M. Schulze, Ber. dtsch. keram. Ges. 16, 8 [1935].

²⁾ H. Menzel, Z. anorg. allg. Chem. 224, 1 [1935].

³⁾ Vgl. H. Menzel, Natürlicher u. künstlicher Kernit, diese Ztschr. 48, 705 [1935].