



Abb. 10. Äthylen-Darstellung.

Apparatur ist ebenfalls in Abb. 10 wiedergegeben. Das Gasgemisch  $C_2H_2 + H_2$  ( $500 \text{ cm}^3$ ) wurde im Gasometer gesammelt, ging von dort zur Pumpe und über den Kontakt

wieder in den Gasometer zurück. In 20 h war die Äthanbildung beendigt, die Gasmenge hat auf  $\frac{2}{3}$  des Ausgangsvolumens abgenommen.  
[A. 61.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Kaiser Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie.

Colloquium am 13. April 1937 in Berlin-Dahlem.

Ernst Jenckel: „Über die Änderung der Viscosität und des Volumens des Selen- und des Kolophoniumglases mit der Zeit.“

Das sogenannte Transformationsintervall der Gläser ist wohl zuerst von Simon als Einfriertemperatur gedeutet worden. Später jedoch ist dem Transformationsintervall von anderer Seite eine reelle physikalische Bedeutung zugesprochen worden. Es wurden jetzt neue Versuche mit den oben genannten Stoffen angestellt, bis keine weitere Eigenschaftsänderung zu beobachten war.

Diese Versuche haben folgendes ergeben: Die Viscosität ändert sich bei Selenglas bis herauf zu  $10^{14}$  absoluten Einheiten auf einer logarithmischen Geraden ohne irgendeinen Knick, der dem Transformationsintervall entspräche. Das gleiche gilt für das Volumen des Selen- und Kolophoniumglases, im Dilatometer unter Quecksilber bestimmt, das schon früher von Tammann und Kohlhaas angegeben worden ist. Nach einer Temperatursteigerung nimmt das Volumen praktisch augenblicklich um einen gewissen Betrag zu, weiterhin nimmt es aber noch mit der Zeit zunächst rascher, später langsamer zu, um schließlich einen konstanten Endwert zu erreichen. Ebenso verhält sich das Glas beim Abkühlen. Bei höherer Temperatur erfolgt die zeitliche Volumenänderung sehr viel schneller als bei tieferer. Im einzelnen gehorcht sie der Gleichung:

$$\ln(v - v_B) = -\alpha \sqrt{Z} + \ln(v_A - v_B)$$

in der  $v$  das Volumen zur Zeit  $Z$ ,  $v_A$  und  $v_B$  die Volumina nach sehr kurzer und nach sehr langer Zeit und  $\alpha$  eine nur von der Temperatur abhängige Konstante bedeuten. Der Wert für  $\alpha$ , die eigentliche Geschwindigkeitskonstante, ändert sich mit der Temperatur ebenso wie die reziproke Viscosität auf einer logarithmischen Geraden.

Wie sich aus diesen Versuchen ergibt, ist das Transformationsintervall nur als Einfriertemperatur aufzufassen. Bei vielen Gläsern, insbesondere den Silicatgläsern, erfolgt

das Einfrieren praktisch bei der Viscosität von etwa  $10^{13}$  absoluten Einheiten. Es ist aber nicht mehr so sehr erstaunlich, daß andere Gläser schon bei höheren Temperaturen entsprechend kleineren Viscositäten einfrieren, wie z. B. das Polystyrol und wohl auch viele andere Hochmolekulare.

Ernst Jenckel und Alfons Schwittmann: „Viscositätsmessungen an einigen Gläsern in der Nähe der Einfriertemperatur.“

Die Viscosität wurde durch Messung der Fließgeschwindigkeit eines belasteten Glasfadens bestimmt.

Die Messungen an einer Reihe technischer Gläser, deren Einfriertemperaturen in verschiedenen Laboratorien bestimmt waren, ergaben bei dieser Temperatur den jeweilig gleichen Wert der Viscosität.

An Gläsern der Reihe  $Na_2O \cdot SiO_2$  stimmt die Temperatur jener Viscosität zwischen 34 und 17 %  $Na_2O$  gut mit den Knicken auf der Volumenkurve nach Turner überein. Von 17 % ab zu geringeren  $Na_2O$ -Gehalten liegen die aus der Viscosität bestimmten Temperaturen bis um  $150^\circ$  höher als die aus den Volumenkurven erhaltenen. Diese Abweichung ist nicht ganz geklärt; sie ist wahrscheinlich auf die Entstehung sehr kleiner Kristalle zurückzuführen, obwohl zwischen 17 und 12 % eine sichtbare Entglasung auch nach langem Erhitzen und häufigem Abkühlen nicht erreicht werden konnte. Die Temperaturkoeffizienten der Viscosität gehen, wenn auch nicht proportional, so doch einigermaßen parallel denjenigen des Volumens. Dieses Verhalten läßt sich auch aus der Viscositätsformel von Andrade verstehen.

Messungen an einigen Boratgläsern zeigten, daß die Viscosität und damit die Einfriertemperatur mit dem Schmelzpunkt ansteigen.

Colloquium am 27. April 1937 in Berlin-Dahlem.

W. Savelberg, Clausthal: „Röstreaktionen bei Arseniden<sup>1)</sup>.“

Der Begriff der Röstreaktion, die dem Metallhüttenmann geläufig ist als Reaktion vom Typus:  $2MeO + MeS \rightleftharpoons 3Me + SO_2$ , ist von Schenck erweitert worden auf die Gleichgewichte in den

<sup>1)</sup> Vgl. Metall u. Erz 88, 379/388 [1936].

Systemen  $\text{Me}-\text{S}-\text{O}$ , die sich bei der Abröstung der sulfidischen Erze einstellen und die er, beginnend mit dem System  $\text{Cu}-\text{S}-\text{O}$ , mit einer Reihe von Mitarbeitern eingehend untersucht hat. Das System  $\text{Cu}-\text{S}-\text{O}$  erwies sich als übersichtlich, die Reaktion  $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons 6\text{Cu} + \text{SO}_2$  ist eindeutig temperatur- und druckabhängig, die drei möglichen Bodenphasen sind neben der Gasphase nur beständig, wenn von den beiden äußeren Bedingungen (Druck und Temperatur) eine konstant gehalten wird; ändert man auch die zweite Bedingung, so muß eine der Bodenphasen verschwinden. — Ähnlich ist es in allen anderen untersuchten Systemen, die jedoch teilweise erheblich kompliziert werden durch das Auftreten basischer Sulfate und infolge der gegenseitigen Löslichkeit mehrerer Bodenphasen ineinander. — In dem System  $\text{Pb}-\text{S}-\text{O}$  haben die Gleichgewichtsmessungen endlich die Vorgänge geklärt, die die günstige Wirkung des Gips- bzw. Kalkstein-Zuschlages bei der Bleisinter-Röstung bedingen; sie beruht auf der Reaktion:  $\text{CaSO}_4 + \text{PbS} + \text{O}_2 = \text{CaO} + \text{PbO} + 2\text{SO}_2$ .

Die mit der physikalisch-chemischen Betrachtungsweise bei der Aufklärung der Röstreaktionen der Sulfide erzielten Erfolge veranlaßten nun, auch die Röstreaktionen der Arsenide in gleicher Weise zu untersuchen. Bei den technisch wichtigen Arseniden des Nickels und Kobalts (den Speisen) ist es bisher noch nicht gelungen, das Arsen auf trockenem Wege restlos zu entfernen. Die eigenen Untersuchungen ergaben, daß die beim Rösten von arsenhaltigen Produkten stets beobachtete Bildung von Arseniaten auf dem Zerfall des zunächst gebildeten Arsентrioxides in Gegenwart der Basen beruht nach:  $5\text{As}_2\text{O}_3 = 3\text{As}_2\text{O}_5 + 4\text{As}$ ; bei Gegenwart von Kupfer z. B. reagiert Arsентrioxid nach  $18\text{Cu} + 3\text{As}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{Cu}_3\text{As} + \text{Cu}_4\text{As}_2\text{O}_7$ . Da dieses System außer der Gasphase 4 Bodenphasen enthält, ist es nonvariant; bei Änderung einer Bedingung verschwindet eine Phase, und zwar bei Temperaturerhöhung das Arseniat, bei Druckabnahme auch noch das Arsenid, so daß immer mehr metallische Phase erscheint. — Das technisch wichtigere System  $\text{Ni}-\text{As}-\text{O}$  ist wesentlich komplizierter; es weist mehrere basische Arseniate auf:  $5\text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_6$  und  $10\text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ . Temperatursteigerung führt nicht zum Metall, sondern zu dem höchst basischen Arseniat, das 60% Ni enthält. — Auch mit anderen Metallen wurden qualitative Versuche durchgeführt, die eine große Reaktionsfähigkeit u. a. der Edelmetalle (Silber und Platinmetalle) ergaben; lediglich Gold blieb unangegriffen.

Die eigentlichen Messungen der Gleichgewichte scheiterten zunächst an Apparatur-Schwierigkeiten; das zunächst verwandte Quarz-Spiral-Manometer versagte nach einigen Messungen, weil das Quarzglas mit dem Arsентrioxid und dem gebildeten Arsепentoxyd reagierte unter Bildung einer Heteropolysäure; piezo-elektrische Messung und Beobachtung des „Taupunktes“ erwiesen sich als undurchführbar. Schließlich wurden zwei gleichartige Reaktionsgefäße aus schwer schmelzbarem Glase über je ein mit einer Gold-Zinn-Legierung gefülltes U-Rohr auf die beiden Schenkel eines Quecksilbermanometers geschaltet, so daß der Druckunterschied zwischen den beiden Gefäßen, von denen das eine lediglich mit Arsентrioxid, das andere mit Metall + Arsентrioxid beschickt war, unmittelbar abgelesen werden konnte. Allerdings reagierte das Arsентrioxid mit der Gold-Zinn-Legierung in geringem Grade.

Gleichzeitig durchgeführte Versuche über die Entfernung von Arsen aus technischen Speisen führten zu einem Verfahren, bei dem statt im Luftstrom in einem Strome von Schwefelkohlenstoff erhitzt wird; Schwefelkohlenstoff oxydiert das Arsen und reduziert das Arsenat unter Bildung des flüchtigen Arsентrioxides, etwa nach:  $7\text{Ni}_5\text{As}_2 + 16\text{SO}_2 = 8\text{Ni}_5\text{S}_2 + 11\text{NiO} + 7\text{As}_2\text{O}_3$ .

#### Berichtigung.

#### Physikalische Gesellschaft zu Berlin und Deutsche Gesellschaft für technische Physik.

Prof. W. Grotrian: „Zur Deutung der physikalischen Vorgänge beim Ausbruch der Nova Herculis.“

In der letzten Zeile der Fußnote 1 auf S. 315 muß es statt „0,31 Lichtjahre“ „3,25 Lichtjahre“ heißen.

## NEUE BUCHER

**Dechema-Werkstoffblätter.** Bearbeitet von Dr. E. Rabald, Mainz. Kurzreferate über Werkstoff-Fragen in der chemischen Technik aus dem Schrifttum des In- und Auslandes. Beilage zu den Zeitschriften des Vereins Deutscher Chemiker: B. „Die Chemische Fabrik“. 104 Seiten gr. 4° u. 8 Seiten Register. Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin 1936. Preis kart. RM. 10,—.

Zum zweiten Male erscheinen die Werkstoffblätter der „Chemischen Fabrik“ als Sammelband des Verlags Chemie. Sie führen in gründlicher Weise die Literaturübersicht von Rabalds „Werkstoffe, physikalische Eigenschaften und Korrosion“ weiter. In mehr als 3500 Kurzreferaten wird das gesamte Werkstoffschrifttum der Welt berücksichtigt. Die Referate behandeln das Verhalten der Werkstoffe gegenüber korrodierenden Einflüssen; ferner geben sie einen Überblick über Bearbeitungs- und Verarbeitungsmöglichkeiten sowie über die Eigenschaften der Werkstoffe für ihre Verwendung in der chemischen Technik und im Apparatebau. Wichtig ist auch die Berücksichtigung wirtschaftlicher Gesichtspunkte. Das ausführliche Register ist nach den angreifenden Reagenzien geordnet, so daß es ein leichtes ist, sich in dem umfangreichen Material zurechtzufinden.

Wünschen auf größere Ausführlichkeit der Referate ist der Bearbeiter so weit entgegengekommen, daß er die schwerer zugängliche Literatur ausführlicher brachte. Die Werkstoffblätter können und sollen ja nicht die Originalliteratur ersetzen, sondern eine Hilfe sein, rasch und zweckmäßig das Einschlägige zu finden. Chemiker, Ingenieure und sonst Interessierte werden sich gern der Kurzreferate bedienen.

H. Berger. [BB. 57.]

**„Grundriß der anorganischen Chemie.“** Von Prof. Dr. H. Remy. Mit 31 Abbildungen und 2 Tafeln. 311 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1937. Preis geh. RM. 6,80, geb. RM. 8,80.

Mit diesem Grundriß dürfte uns endlich das dringend erwünschte kurze Lehrbuch der anorganischen Chemie beschert sein, das ebenso dem Anfänger im Chemiestudium wie dem Kreis der Nichtchemiker, die die große Experimentalvorlesung hören, ohne Einschränkung empfohlen werden kann.

Dieses nur 300 Seiten umfassende und zu einem erschwinglichen Preis anzuschaffende Büchlein bildet eine vorzügliche Ergänzung zu dem in der anorganischen Vorlesung gehörten Stoff. Es wird das Verständnis für unsere Wissenschaft fördern und dürfte dazu berufen sein, jene „Kompendien“ und „Repetitorien“, die insbesondere der Medizinstudent heute fast ausschließlich zur Erlangung eines notwendigen Examenswissens benutzt, zu verdrängen.

Die ansprechende Kürze des Grundrisses beruht keineswegs auf einer Dürftigkeit des Inhaltes, sondern vielmehr darauf, daß der Verfasser die stofflichen Angaben auf das richtige Maß beschränkt und die allgemeinen Begriffe und Gesetzmäßigkeiten in sehr präziser und klarer Form zu beschreiben versteht. Trotz seiner Kürze gibt das Buch dem Anfänger alles wirkliche Wesentliche. Die Darstellung ist leicht faßlich. An den Rand gesetzte Stichworte tragen dazu bei, die Übersicht zu erleichtern. Auch die Anordnung des Stoffes ist didaktisch sehr geschickt.

Ein 84 Seiten umfassender erster Teil bringt die allgemeinen Grundlagen. Hier bedient sich der Verfasser in origineller Art bei den einzelnen Kapiteln historisch abgeleiteter Überschriften wie „Kraft und Stoff“, oder „Von der Luft und dem Feuer“. Es folgen im zweiten Teil die Nichtmetalle, im dritten die Metalle. Ihre Besprechung erfolgt nach der sich aus dem Periodischen System ergebenden Gruppen-einteilung. Eine prägnante zusammenfassende Übersicht über jede einzelne Gruppe wird den einzelnen Abschnitten angefügt und gibt so die Möglichkeit zur Betonung der großen Zusammenhänge. Auf diese Art und durch häufige Hinweise auf die natürliche Systematik im speziellen Teil wird der Leser auf induktivem Wege Schritt für Schritt zum Periodischen System geführt. Die eingehende Besprechung des Systems und seiner Bedeutung wird in Gemeinschaft mit einem Kapitel über Radioelemente und Atombau in dem letzten vierten Teil des Buches vorgenommen.

Man kann den Verfasser zu diesem Grundriß, der sich würdig an die Seite seines vor einigen Jahren erschienenen