

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Bunsengesellschaft 42. Hauptversammlung vom 12.-15. Mai 1937 in Graz

Zusammenfassende Vorträge zum Hauptthema:

Physikalische Chemie und Hüttenwesen.

O. Boehler, Wien: „Überblick über Österreichs Hüttenwesen.“

Die Geschichte des österreichischen Hüttenwesens reicht in vorgeschichtliche Zeit zurück. Das norische Eisen war bereits im Altertum infolge seiner großen Reinheit und seiner Güte besonders geschätzt. Goldfunde in Norika verursachten eine Senkung des Goldpreises in Rom. Im Mittelalter wurden bedeutende Gold- und Silbervorkommen hauptsächlich von den Fuggern ausgebeutet. Auch die Vorkommen von Blei, Steinsalz, Magnesit, Graphit und Talk sind bemerkenswert und werden heute in starkem Maße ausgebeutet, während der Abbau der ehemals reichen Kupfervorkommen seit einigen Jahren stillgelegt ist. Österreich besitzt keine nennenswerten Vorkommen an Steinkohle, dagegen reiche Tertiärkohlenvorkommen in Steiermark, bei Leoben, Fohnsdorf und in der Gegend um Köflach. Bei den letzteren, lignitischen Braunkohlen erzielt man durch das *Fleißner-Trocknungsverfahren* bei einer Verminderung des Wassergehaltes der Kohlen von 35 auf etwa 13% eine Heizwertsteigerung von 3500 auf etwa 5000 Calorien.

Im Altertum wurde der Hüttenberger Erzberg auf Eisen ausgebeutet. Die Eisenerzeugung erlosch mit der Völkerwanderung und wurde nach der germanischen Besiedlung durch *Karl den Großen* wieder aufgenommen, wobei nunmehr der steirische Erzberg ausgebeutet wurde. Ein besonderer Förderer der Eisenindustrie der Steiermark war *Erzherzog Johann*. Durch Berufung einer Reihe hervorragender Berg- und Hüttenmänner an das Johanneum in Graz und an die Berg- und Hüttenmännische Lehranstalt in Leoben, die 1861 zur Bergakademie und 1904 zur montanistischen Hochschule erhoben wurde, wurde die steirische Montanindustrie außergewöhnlich gefördert. Für die Edelstahlindustrie war *Friedolin Reiser* besonders bedeutungsvoll, dem es gelang, die Monopolstellung des englischen Edelstahles zu brechen. *Reiser* konstruierte 1859 mit *Pierre Martin* den ersten Martinofen, der allerdings nicht lange in Betrieb blieb.

Die Anzahl der Hochöfen in Österreich beträgt derzeit 6, der Martinöfen 30, der Elektroöfen 20. Die österreichische Eisenproduktion der Jahre 1935 und 1936 ist in nachstehender Tabelle wiedergegeben.

Roheisen.	1935	1936
	t	t
Inländisches Erz	535 634	705 434
Koks	155 907	195 248
Stahlroheisen	187 072	297 900
Gießereiroheisen	6 098	216
Ausfuhr Stahlroheisen	10 260	20 510
Ausfuhr Gießereiroheisen	260	572
 Stahl.		
Martinstahl	300 306	390 400
Edelstahl	63 689	78 998

R. Schenck, Marburg: „Systematik der metallurgischen Vorgänge mit besonderer Rücksichtnahme auf die Beteiligung von Gasen.“

In letzter Zeit sind die Vorgänge der Sublimation und Verdampfung von Metallen und Metalloxyden technisch besonders bedeutend geworden. Das Wälzverfahren bedient sich dieser Vorgänge zur Anreicherung von Erzen, wobei theoretisch die Kenntnis der Verdampfungsdaten von Metallen und Metallverbindungen wichtig ist. Da gewöhnlich mehrere Metalle im Erz enthalten sind, ist die isotherme Reduktion dieser Metalle von der Bindung der einzelnen Bestandteile, von ihren Affinitätsbeziehungen untereinander sowie von Komplexbildungen abhängig.

Über die Affinitäts- und Gleichgewichtsverhältnisse klärt der reduktive isotherme Abbau mit Wasserstoff auf. Auf

diese Weise wurden die Gleichgewichtsverhältnisse einer großen Anzahl von Sulfiden ($Sb_2S_3-Cu_2S$, ferner an den Sulfiden des Sn, Bi, Ni, Fe, W und Mo) bestimmt und die Schwefeltensionen aus dem Massenwirkungsgesetz berechnet. Die Bestimmung der Schwefeltension von Platin- sowie von Kupfersulfid wurde von *Biltz* und *Juza*, jene von Wolfram- und Molybdänsulfid von *Paravano* durchgeführt.

Über carbidischen Bodenphasen läßt sich der Kohlenstoffdampfdruck aus dem Methan-Wasserstoff-Gleichgewicht errechnen. Die Kenntnis der indirekten Reduktion der Eisenoxyde verdanken wir *Le Chatelier*, die Bestimmung der Gleichgewichtslage *Bauer* und *Glaßner*. Von Wichtigkeit ist die Verschiebung der Gleichgewichtslage bei Mischkristall- oder Verbindungsbildung des zu reduzierenden Bestandteiles, wobei der Verbrauch an Reduktionsmittel ansteigt. Beim reduktiven Abbau einer Reihe natürlicher Eisenerze findet man aus letzterem Grunde je nach der Komplexität des Erzes Anteile, die sich leichter reduzieren lassen, neben Anteilen, die schwieriger reduzierbar sind. Von metallurgischer Wichtigkeit ist die Reduzierbarkeit flüchtiger Metalle, wie Zn, Cd, Mg, Mn sowie der Alkalimetalle aus ihren Oxyden, wobei die Reduzierbarkeit von den Verdampfungsdaten der Metalle abhängig ist. Dabei ist bemerkenswert, daß der Ersatz des Wasserstoffes durch Kohlenoxyd an der Gleichgewichtseinstellung wenig ändert.

Die Verwendung von Kohlenoxyd beschränkt sich nicht allein auf Reduktionen; die Kenntnis der Carbonyle, auf deren Verwendung der *Mond-Prozeß* der Nickeldarstellung sowie die Herstellung des Carbonyleisens beruhen, verdanken wir besonders den Arbeiten von *Mittasch*.

Neben der indirekten Reduktion ist die Bestimmung der Gleichgewichte der direkten Reduktion von Eisen- und anderen Erzen wichtig. Weiter sind von Interesse die Röstreaktionen der Sulfide, Arsenide, die Reaktionen zwischen Carbenen und Oxyden, Nitriden und Hydriden, die als umkehrbare Reaktionen mit der Katalysenforschung in engem Zusammenhang stehen. Die Kenntnis der Sulfatisierungsreaktionen aus Metalloxyd, Sauerstoff und Schwefeldioxyd, der Gleichgewichte zwischen Sulfaten und Sulfiden ist bei der Gewinnung des Silbers (*Ziervogel-Prozeß*), des Bleis, des Kupfers sowie bei den Verblasevorgängen geboten.

F. Körber, Düsseldorf: „Forschungsarbeiten zur physikalischen Chemie der Metall-Schlacken-Reaktionen.“

Bei einem metallurgischen Schmelzvorgang treten vier Reaktionsgruppen auf, wobei Metallbad, Schlacke, Gas und Zustellung in wechselseitige Reaktion treten können. Die Schlacke wirkt hierbei als Filter und Regler auf das Metallbad, welche die unerwünschten Begleitelemente des Metallbades aufzunehmen hat. Für die Praxis von Wichtigkeit ist die Erforschung 1. der doppelten Umsetzungsreaktionen zwischen Metallschmelze und Schlacke, 2. der Gleichgewichte zwischen der Schlacke und dem Metallbad. Diese Fragen können durch systematische Verfolgung der Gesamtreaktionen in zeitlicher Abhängigkeit von dem technischen Produktionsvorgang oder in Verfolgung von Einzelreaktionen im Laboratorium gelöst werden. Die thermodynamische Behandlung der Fragen ist infolge des Fehlens vieler thermischer Daten nur in den seltensten Fällen möglich. Die Erfassung der Zustandsdiagramme Metall-Schlacke ist von besonderem Interesse; so ist z. B. in einer flüssigen Chromsilicat-Schlacke Metall gelöst, welches sich beim Erstarren der Schlacke in Form feiner Metallflitter ausscheidet, wodurch beträchtliche Metallverluste entstehen können. Die Erforschung einfacher isothermer Austauschreaktionen führte zur Aufstellung einer Reihe Mn, Fe, Co, Ni, in welcher das linksstehende Metall die rechtsstehenden Metalloxyde aus saurer Silicatschmelze zu reduzieren vermag. Bei diesen einfachen Austauschreaktionen ist das Massenwirkungsgesetz meist nicht erfüllt. Wird einer Eisenschmelze mit saurer Silicatschlacke Mangan in steigenden Mengen zugeführt, so wird das Mangan so lange vollkommen verschlackt, bis die Schlacke aus Mangansilikat besteht; erst dann gelangt Mangan in nennenswerter Menge in die Schmelze. Der Oxyd-

gehalt des Eisens wird bei Gegenwart von saurer Schlacke durch kleine Manganmengen stark herabgedrückt, worauf die seit langem bekannte Anwendung der Desoxydationsmittel beruht. Des weiteren werden an Hand von zahlreichen Diagrammen die technisch wichtigen Gleichgewichtsverhältnisse der Reaktionen zwischen Eisenschmelzen, Eisen-Mangan-Silicaten und fester Kieselsäure dargelegt und auch der Einfluß von in der Eisenschmelze gelöstem Kohlenstoff diskutiert. Beimengungen fremder Oxyde zur Schlacke wirken meist verdünnend und führen zu verstärkten Schlackenreaktionen, verstärkter Reaktion des Si und Mn, während hochschmelzende Oxyde von der Schlacke nur langsam aufgenommen werden, diese zähe machen und zu Krustenbildungen führen, wodurch der Stoffumsatz der Metall-Schlackenreaktionen erschwert oder verhindert wird. Die Erforschung der Reaktionen der Metalle mit basischen Schlacken soll im Angriff genommen werden, doch ist hier die Frage des Tiegelbaustoffes noch nicht vollkommen gelöst.

M. Bodenstein, Berlin: „Physikalische Chemie der hüttenmännischen Zinkgewinnung.“

Die Reduktion des Zinkoxyds in der Muffel verläuft in zwei Phasen: 1. $ZnO + CO = ZnD + CO_2$, 2. $CO_2 + C = 2CO$, wobei Reaktion 2 als die langsamere, geschwindigkeitsbestimmend für den Gesamtumsatz und für die technische Reaktionstemperatur ist. Für die Geschwindigkeit der Zinkbildung ist weiter die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenoxyds zum Zinkoxyd von Einfluß. Die von Schubart gemessenen Gleichgewichte der Reaktion $ZnO + C \rightleftharpoons ZnD + CO$, die auf Grund von Druckmessungen berechnet wurden, haben sich, wie die Arbeiten von Maier und Ralsten ergaben, nicht als richtig erwiesen, und es werden die Fehlermöglichkeiten bei der Untersuchung von Schubart besprochen.

In der Praxis ist die Zinkgewinnung aus der Retorte die unwirtschaftlichste Metallgewinnung. Man hat versucht, die Verluste durch Fließarbeit in stehenden Retorten zu verhindern, doch erst der New Jersey Zinc Co. gelang es, sich von den kleinen Dimensionen der Zinkmuffel frei zu machen und zu großen Carborundumkammern überzugehen. Das Backen der Beschickung wird durch Brikettierung des Erzes mit 50—60% einer bituminösen Kohle vermieden, wobei die Briketts dann verkohlt werden und wie die Beschickung eines Hochofens durch die Kammer gleiten. Das Problem der Erzeugung von flüssigem Zink in der Muffel durch Arbeiten bei höheren Drucken ist nicht aktuell, da die Schwierigkeit, die letzten Anteile von Zinkdampf zu kondensieren, durch diese Arbeitsweise nicht umgangen wird. Dagegen bestünde die Möglichkeit, in zwei Muffeln zu arbeiten, derart, daß in der ersten Muffel Reaktion 1 bei etwa 1030° durchgeführt wird, während das entstehende Kohlendioxid in einer zweiten Muffel bei höherer Temperatur wieder mit Kohle reduziert wird. Nach der Vervollkommenung der Zinkproduktion durch die New Jersey Zinc Co. ist die Durcharbeitung dieses Verfahrens allerdings fraglich.

E. Bierbrauer, Leoben: „Chemische Verfahren zur Aufbereitung mineralischer Rohstoffe.“

Die rein mechanischen Aufbereitungsverfahren beruhen auf dem Vorhandensein genügend großer physikalischer Unterschiede, in erster Linie der Dichte, zwischen Erz und Taubem, sowie auf einer gewissen Grobkörnigkeit der Verwachsung. Bei zu großer Zerkleinerung des Erzes (Korngröße unter 0,3 mm) wird die Schwerkraft durch Grenzflächenkräfte überlagert, die die Trennung der Bestandteile ungünstig beeinflussen. Nichtmetallische Mineralien lassen sich nach dem gebräuchlichen mechanischen Aufbereitungsverfahren nicht trennen. Auch die technisch besonders wichtige Trennung verschiedener Metallsulfide, wie Kupferkies-Pyrit, Bleiglanz-Zinkblende, ist auf mechanischem Wege nicht durchführbar.

Die Notwendigkeit, neue Rohstoffquellen zu erschließen und auch fein verwachsene und komplexe Erze zu verhütteten, ergab für die Aufbereitung Probleme, die auf dem Wege der mechanischen Arbeitsweise nicht zu lösen waren. Eine grundlegende Neuerung brachte die Flotation, bei welcher sich schwer benetzbare Körper in der Phasengrenzfläche Wasser-Luft ansammeln, wobei die Benetzbarkeit der Körper durch

die chemische Zusammensetzung der Stoffe bedingt und durch Oberflächenreaktionen leicht beeinflußbar ist. Mit Hilfe der Flotation lassen sich Bleiglanz-Zinkblende-Erze trennen, wobei die Konzentrate 70—80% Blei neben 3—6% Zink bzw. 50 bis 60% Zn neben 2—4% Pb enthalten. Das Ausbringen für Blei und Zink beträgt 80—90% und darüber. Die Trennung von Kupferkies-Pyrit-Erzen gelang aus einem bloß 0,9% Cu enthaltenden Erz, wobei ein Kupferkonzentrat mit 31,5% Cu bei 91%igem Metallausbringen erhalten wurde. Auf diesem Wege werden in Utah täglich 35 000 t Erz flotiert. Phosphorite lassen sich ebenfalls im Wege der Flotation von kieseliger Gangart trennen, wobei Fettsäuren oder Seifen als Sammler Verwendung finden. Von besonderem Interesse ist, daß sich auch Salze, wie Steinsalz und Sylvan, durch Flotation trennen lassen. Ein Gemisch, welches 42,9% KCl neben NaCl enthielt, wurde auf ein Konzentrat von 95,9% KCl bei 99%igem Ausbringen angereichert. Die bei der Flotation notwendige Feinmahlung sowie die weitere Behandlung der Konzentrate stellt eine wirtschaftliche Belastung dar, die nur von wertvollen Erzen (Nichteisenmetalle) getragen werden kann. Für Eisenerz ist die Flotation aus diesem Grunde praktisch nicht anwendbar. Die flotativen Trennungsvorgänge werden bei Annäherung an einen kolloidalen Dispersitätsgrad des Erzes durch unspezifische Erscheinungen überlagert, so daß die Anwendung des Verfahrens nur innerhalb gewisser Korngrenzen möglich ist.

Für die Aufbereitung armer kieselsaurer Eisenerze sind in dem Kruppschen Rennverfahren aussichtsreiche Ansätze geschaffen worden. Es handelt sich hierbei um einen in einem Drehrohrofen durchgeföhrten Eisenreduktionsprozeß, der so geführt wird, daß das Eisen in der zu einer teigigen Schlacke zusammenschmelzenden Gangart in Form von kohlenstoffarmen Luppen gewonnen wird. Durch Magnetscheidung des zerkleinerten Austragsgutes erhält man ein hochwertiges Eisenkonzentrat, das nunmehr dem Hochofen zugeführt werden kann. Das Verfahren ist von dem Verwachungsgrad der Erze unabhängig, und unter diesem Gesichtspunkt gewinnt das Rennverfahren eine über die Eisenerze hinausgehende Bedeutung. Auch das Verfahren der magnetisierenden Röstung von Eisenerzen, das darauf hinzielt, schwachmagnetische Eisenoxide oder Hydroxyde durch reduzierende Röstung in die ferromagnetische Fe_3O_4 -Stufe überzuführen, welche sodann durch Magnetscheidung von der Gangart getrennt wird, hat Bedeutung. — Das Verfahren der Mineral Separation, nach welchem fein zerkleinertes, armes Kupfererz mit Kochsalz und Holzkohle in schwach reduzierender Atmosphäre bei $600—700^\circ$ geäugt und das in der Kohle aus verflüchtigtem Kupferchlorid gebildete Kupfer durch Flotation konzentriert wird, gestattet die Herstellung von Konzentraten mit 70% Kupfer bei 90%igem Ausbringen und ist ebenfalls von dem Verwachungsgrad des Erzes unabhängig.

W. Savelsberg, Clausthal: „Anwendung der physikalischen Chemie im Metallhüttenwesen.“

Die ersten Erfolge errang die physikalische Chemie auf dem Gebiete der Elektrometallurgie, bei der elektrolytischen Gewinnung der Metalle Kupfer, Nickel und Zink. Betrachtungsweisen der physikalischen Chemie wiesen Wege zur Laugenreinigung, zur Verbesserung der Ausbeute und des Reinheitsgrades bei der Elektrolyse. Die Begriffe der elektrolytischen Spannungsreihe und des pH wurden auch für die Trennung von Metallen aus ihren Lösungen von Bedeutung. Die Kenntnis der Metall-Stein-Speise-Schlacke-Gleichgewichte unter Berücksichtigung des Massenwirkungsgesetzes führt zur Erkenntnis, daß man Verschlackungsverluste niemals ganz verhindern, jedoch durch geeignete Maßnahmen (Stein-Speiseschmelzen) bedeutend vermindern kann.

Für die Raffination wiesen die durch die Metallkunde aufgeklärten intermetallischen Systeme neue Wege. Das alte Verfahren des Seigerns mit steigender oder fallender Temperatur wurde ergänzt durch das Ausfällen einer Verunreinigung aus der Metallschmelze mittels Zusatz eines zweiten Metalles in solcher Menge, daß sich die Verunreinigung mit dem zugesetzten Metall als feste Phase abscheidet. Bei dem Verfahren des Auslösens bildet sich eine zweite flüssige Metallphase über dem Metallbad aus, die die Verunreinigungen aufnimmt.

Am besten untersucht sind die Gleichgewichte, die sich bei der Einwirkung von Gasen auf Metalle einstellen. Die Kenntnis der Röstreaktions-Gleichgewichte haben für das Verblasen im Konservier und für die Sinterröstung Bedeutung. Hervorzuheben ist die günstige Wirkung eines Kalkzuschlages bei der Sinterröstung von Bleiglanz, die auf der intermediären Bildung von Gips und dessen Reaktion mit dem Schwefel des Bleiglanzes beruht. Neue Gesichtspunkte ergeben sich für die Raffination der Metalle in flüssigem Zustand bei Verwendung von Wasserdampf und Kohlensäure.

Einzelvorträge

aus den Gebieten: *Hüttenkunde und Metallkunde, Elektrochemie, Kinetik u. Photochemie, Schweres Wasser u. a.*

W. Guertler, Berlin: „Die wirtschaftliche Gewinnung reiner Tonerde nach dem alkalischen Verfahren aus Ton und ähnlichen Substanzen.“

Das verbreitetste Verfahren zur Gewinnung reiner Tonerde ist das von Bauxit ausgehende alkalische Bayer-Verfahren. Zur Beseitigung des Kieselsäuregehaltes setzt man auf $1\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ zu und enthält unlösliches Calciummorthosilicat, welches beim Auslaugen des gebildeten Natriumaluminats zurückbleibt. Dieselbe Reaktion kann man nach Cowles auf Ton anwenden, wobei es eine Modifikation des Verfahrens gestattet, die beim Auslaugen zurückbleibenden außerordentlich großen Mengen von Calciummorthosilicat zur Herstellung von Zement restlos zu verwenden. Die erhöhten Kosten der Tonerdegewinnung werden dadurch wieder ausgeglichen, wobei ein Zement besonderer Splitterfestigkeit und Bodensäurebeständigkeit anfällt. Eine neueste Weiterentwicklung des Verfahrens unter Verwendung eines alkalischen deutschen Tones hat zu einer weiteren Verbilligung durch Einsparung an Soda geführt. Für je 1 t Tonerde fallen 10 t Zement an. Unter Berücksichtigung der verbilligten Zementherstellung und der Alkaliersparnis bei Verwendung alkalireicher Tone kostet das Al_2O_3 gleich viel wie die nach dem Bayer-Verfahren aus Bauxit (landfremder Rohstoff) hergestellte Tonerde.

Aussprache: Auf die Frage nach der Höhe des Alkaligehalts im alkalischen Ton bzw. des Schlammes, der in die Zementfabrikation geht, antwortet Vortr.: Im alkalischen Ton sind 3—4 %, in seltenen Fällen bis zu 7 % Alkali enthalten. Der Alkaligehalt des Schlammes ist zu vernachlässigen.

W. Claus, Berlin: „Die Entmischungsvorgänge bei der Erstarrung von Kupfer-Blei- und Kupfer-Blei-X-Legierungen (Zweistoff- und Mehrstoff-Bleibronzen).“

Die Zweistoff-Bleibronzen zeigen in flüssigem Zustand im Konzentrationsbereich von etwa 37—93 % Pb eine Mischungslücke, verbunden mit Schichtenbildung aus zwei flüssigen Phasen. Diese Erscheinung, die auch bei Mehrstoff-Bleibronzen auftritt, kann bei ungünstigen Abkühlungsbedingungen bei gegossenen Werkstücken zu einem Zerfall der in den Gießformen erstarrten Metallmasse in zwei in ihren Eigenschaften vollkommen verschiedene Schichten führen. Durch Legierungstechnische und thermische Maßnahmen lassen sich diese Entmischungsvorgänge in praktisch erträglichen Grenzen halten.

Weiter tritt bei den genannten Bleibronzen die umgekehrte Blockseigerung in starkem Maße in Erscheinung, die in einer Verschiebung von Restschmelzen der sekundär erstarrten Legierungsbestandteile in Zonen erster Erstarrung besteht. Diese Verschiebung wird durch Freiwerden von Wasserstoff während der Erstarrung der Restschmelze hervorgerufen, wobei die Restschmelze nach außen gepreßt und der Guß gleichzeitig stark porös wird. Der wesentliche Schädigungsfaktor bei den Bleibronzen ist auf diese Gasporosität zurückzuführen, die noch nicht wirksam bekämpft werden kann.

H. Krainer, Kapfenberg: „Zusammenhang zwischen der Umwandlungsgeschwindigkeit des Austenits und dem Desoxydationsverfahren.“

Die isotherme Umwandlung des Austenits in Perlit verläuft wie eine Reaktion erster Ordnung, mit der Einschränkung, daß diese erst nach einer gewissen Anlauf- oder Keimzeit ein-

setzt. Die Keimzeiten der Austenitumwandlung sind abhängig: 1. Von dem Herstellungsverfahren des Stahles, dem Rohmaterial und dem Schmelzverfahren, 2. von der Legierung des Stahles und 3. von der Wärmebehandlung des Stahles. An einer Reihe von Stählen sonst gleicher Zusammensetzung wurde der Einfluß des Desoxydationsmittels auf die Keimzeiten untersucht. Es kamen die Stähle A mit Aluminium, B mit Calcium-Silicium, C mit Zirkon, D mit Titan-Aluminium und E mit Calcium-Silicium-Aluminium desoxydiert zur Untersuchung. Bei der Ar_4 -Umwandlung tritt eine Verschleppung des Haltepunktes bis 300° bei den Stählen A, B und C auf, während der Haltpunkt der Stähle D und E nur 70° tiefer liegt. Während die Festigkeiten aller Stähle bei gewöhnlicher Abkühlung ziemlich gleich waren, zeigten die mit Preßluft abgeschreckten Stähle Festigkeiten zwischen 95 und 195 kg/mm^2 , wobei die Stähle D und E die niedrigste, B und C die größte Festigkeit aufwiesen. Diese Unterschiede blieben auch beim Rückglühen auf 600° weitgehend bestehen. Es konnte festgestellt werden, daß die Keimzeiten, die für eine Reihe von mechanischen Eigenschaften des Stahles (die Einhärtung, die Durchvergütung usw.) von ausschlaggebendem Einfluß sind, von der Art des Oxydationsmittels weitgehend abhängig sind. Auch die Zusammensetzung, Verteilung und Menge der nichtmetallischen Einschlüsse, die von der Art des Desoxydationsmittels abhängig ist und deren Menge von dem FeO-Gehalt des Stahlbades vor der Desoxydation bestimmt wird, ist von Einfluß auf die Eigenschaften des Stahles. Damit ist ein Hinweis für die Richtung weiterer Forschungen zur Qualitätssteigerung der Stähle durch geeignete Wahl des Desoxydationsmittels gegeben.

H. Grubitsch, Graz: „Über die Auflagestärke und Biegefähigkeit feuerverzinkter Bleche.“

Die Zinkauflage feuerverzinkter Bleche ist in erster Linie von der Dicke der entstehenden Legierungsschichten abhängig. Die Dicke der Legierungsschichten wächst innerhalb des praktisch für die Feuerverzinkung in Betracht kommenden Temperaturgebietes von 430 — 480° mit steigender Temperatur und steigender Tauchdauer sehr stark an. Bei verschiedenen Tauchzeiten, jedoch gleicher Tauchtemperatur verhalten sich die Dicken der Legierungsschichten und damit auch angenähert die Zinkauflagen wie die Quadratwurzeln aus den Tauchzeiten. Bei 480° erreicht die Zinkauflage einen Höchstwert und sinkt bei höheren Tauchtemperaturen wieder stark ab. Zur zahlenmäßigen Kennzeichnung der Biegefähigkeit wurde der Ausdruck für die reziproke Biegefähigkeit D/d gewählt, welcher dasjenige Vielfache der Blechdicke d angibt, um das sich das Blech samt dem zu prüfenden Überzug um 180° biegen läßt, wobei der Überzug eben die ersten Anrisse zeigt. Die reziproke Biegefähigkeit und die Auflagestärke der Überzüge verlaufen bei gleichen Tauchzeiten in Abhängigkeit von der Tauchtemperatur in homologen Kurvenzügen. Ein strenger Zusammenhang zwischen der reziproken Biegefähigkeit und der Legierungsschichtdicke bzw. Zinkauflage, derart, daß einer bestimmten Auflage eine genau definierte Biegefähigkeit, unabhängig von der Tauchdauer und der Tauchtemperatur, zuzuordnen wäre, besteht nicht. Die Größe und der Glanz der am Verzinkungsbelag auftretenden Zinkblumen ist von der Tauchdauer und der Tauchtemperatur stark abhängig, wobei optimale Tauchbedingungen beobachtet wurden, deren Überschreiten zu rauen, kleinblumigen und glanzlosen Überzügen führt.

W. Leitgeb, Berlin: „Dampfdruck, thermische Dissoziation und Affinität in der Metallurgie.“

Die Siedepunkterhöhung eines Metallbades bei Zusatz eines zweiten Metalls ist nicht auf einheitliche Faktoren zurückzuführen. Es ist nicht möglich, aus der Siedepunkterhöhung auf das Atomgewicht des zugesetzten Metalls zu schließen. Beim System Mg—Sb zeigt die Siedekurve ein Maximum, welches bei 1800 — 200° über dem Siedepunkt des Sb liegt. Die thermische Dissoziation der Schläckenbestandteile übt einen wesentlichen Einfluß auf den Schmelzpunkt der Schläcke aus. Bei der Anwendung der thermischen Dissoziation für metallurgische Zwecke ist vielfach nachteilig, daß die thermische Zersetzung einer Metallverbindung mit einer starken Verdampfung des frei werdenden Metalls bzw. der Verbindung verbunden ist.

Die Umsetzungen in der Pyrometallurgie werden von der Affinität der einzelnen Bestandteile zueinander bestimmt, wobei die Theorie in den meisten Fällen noch keine quantitativen Aussagen machen kann. Der Versuch, der zur Aufstellung von Affinitätsdiagrammen führt, muß entscheiden.

Aussprache: Fröhlich, Hanau, fragt an, ob man sich ein bestimmtes Bild über das Zustandekommen der Dampfdruckmaxima bei Legierungen machen kann. — Bodenstein, Berlin, erwidert, daß es sich bei den Dampfdruckkurven um Materialeigenschaften handelt, für die wir keine Erklärung besitzen, sondern die man einstweilen als gegeben betrachten muß.

E. H. Schulz u. F. Hartmann, Dortmund: „Über die Viscosität von Schlacken und ihre Bedeutung bei der Stahlerzeugung.“

Die Entwicklung eines brauchbaren Viscositäts-Meßgerätes für Schlackenschmelzen führte zur planmäßigen Durchforschung der Viscositäten von Schlacken, die in den technischen Grenzen bei der Eisen- und Stahlerzeugung anfallen. Die Viscosität wurde mittels eines federnd aufgehängten Stabes gemessen, welcher in einen mit gleichförmiger Geschwindigkeit rotierenden Tiegel eintaucht, der mit der zu untersuchenden Schlacke gefüllt ist, wobei der Stab von letzterer je nach der Viscosität mehr oder weniger aus der Ruhelage abgelenkt wird. Es wurden die Viscositätsänderungen an typischen Industrieschlacken bei steigenden Zusätzen von Flußspat, Kalk, Bauxit, Kieselsäure, Magnesia untersucht, wobei festgestellt wurde, daß die Schlackenreaktionen in weitgehendem Maße von der Viscosität der Schlacke abhängen. In keinem Fall ergab sich ein einfacher Zusammenhang zwischen der Viscositätsänderung und der Menge des zugesetzten Fremdoxydes. Die Viscositätskurven zeigten unregelmäßigen Verlauf, wobei besonders die Erkenntnis von Wichtigkeit ist, daß der „Verflüssigungsbereich“, das ist der Abstand zwischen hoher und niederer Zähigkeit einer Schlacke, sich mit steigendem Zusatz eines Stoffes erheblich und ohne Regel ändert. Der Ablauf der Schlackenreaktionen wird durch hohe Viscosität weitgehend gehemmt. Die Beeinflussung der Entkühlungsgeschwindigkeit beim basischen Stahlherstellungsverfahren, die Geschwindigkeit der Rücksilicierung, Rückphosphorung und Rückschwefelung bei halbsäuren Schlacken steigt außerordentlich stark mit der Verringerung der Schlackenviscosität an, wobei für letztere auch der Einfluß der Lösung des Herdbaugestoffs von Bedeutung ist.

R. Schenck, N. G. Schmahl u. K. Meyer, Marburg a. d. Lahn: „Die Bindungsfestigkeit des Kohlenstoffs in carbidischen Legierungen.“

Die Bindungsfestigkeit von Kohlenstoff in carbidischen Legierungen wird durch den Kohlenstoff-Dampfdruck über diesen definiert. Ein Relativwert ist aus den Gleichgewichtskonstanten der Zerfallsreaktionen kohlender Gase, wie Methan, Kohlenoxyd, erreichbar, während die Absolutzahlen nur ganz angenähert zur Verfügung stehen. Die Ergebnisse einer Reihe von systematischen Zementierungsversuchen werden an Hand von Gleichgewichtsdiagrammen mit Methan in der Gasphase besprochen. Aus dem Versuchsmaterial ergibt sich, daß schon geringe Beimengungen von Mangan zu Eisen die Bindungsfestigkeit des Kohlenstoffs erheblich erhöhen. Auch ein Legierungszusatz von Wolfram zeigt ähnliche Erscheinungen, während bei anderen Legierungen, wie z. B. Mangan mit Nickel, die Bindungsfestigkeit des Kohlenstoffs stark abnimmt. Von den Systemen Fe—Mn—C und Fe—W—C werden vollständige Zustandsdiagramme in Dreieckskoordinaten gegeben. Wird der Dampfdruck des Kohlenstoffs in einer Legierung kleiner als derjenige des elementaren Kohlenstoffs, so kann Temperkohle nicht entstehen.

Aussprache: Scheil, Stuttgart, fragt an, wie der Bodenkörper untersucht wurde und ob röntgenographische Untersuchungen zur Stützung der Ergebnisse durchgeführt wurden. — Vortr.: Der Bodenkörper wurde durch Gewichtskontrolle untersucht; die Gasaufnahme und -abgabe stimmt mit der Rückwaage überein. Röntgenuntersuchungen sind noch vorgesehen. — Schenck, Marburg, weist auf die Raummodelle Fe—Mn—C und Fe—W—C hin. Die Untersuchung der Gleichgewichte ist sehr schwierig durchzuführen, da Präzisionsbestimmungen von CH_4 neben H_2 notwendig wären. Bei 1 at und 800° spielen sich die Vorgänge in der Gasphase innerhalb eines Konzentrationsbereiches bis zu 7% CH_4 ab, so daß die Messungen

mit einer Genauigkeit von 0,1 % durchgeführt werden mußten, wozu die Ausbildung besonderer mikro-gasanalytischer Methoden erforderlich war. Die Bestimmung der Bindefestigkeit oder Reaktionsfähigkeit des Kohlenstoffs in carbidischen Legierungen hat für die Entwicklung von Werkstoffen für Katalysenapparaturen Bedeutung.

R. Schenck u. W. Knepper, Marburg a. d. Lahn: „Zur Kenntnis sulfidischer Erze.“

Durch Ermittlung der Reduktionsgleichgewichte $\text{MeS} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Me} + \text{H}_2\text{S}$ lassen sich die Schwefeldampfdrücke der Schwermetallsulfide indirekt bestimmen. Für den isothermen Abbau sind nur Silbersulfid, Antimonsulfid und Wismutsulfid im Temperaturbereich zwischen 300 und 600° brauchbar. Zusatz von anderen Metallen oder Sulfiden beeinflußt die Lage der $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ -Gleichgewichte, wenn sie mit dem Grund-sulfid Mischkristalle oder Verbindungen bilden. So wird der Schwefel des Silbersulfids bei Zugabe von Gold bereits bei 400° vollkommen aus dem Sulfid ausgetrieben. Dagegen ist die vollständige Reduktion des Silbersulfids bei Gegenwart von Bleisulfid nicht durchführbar, da Bleisulfid bis zu 3,4 Gew.-% Silbersulfid zu lösen und vor der Reduktion zu schützen vermag. Damit ist das regelmäßige Auftreten von Silbersulfid in Bleiglanz erklärt. In ähnlicher Weise kann Zinksulfid bis zu 1,1 Gew.-% Antimonsulfid in Lösung halten. Die Gegenwart von Kupfersulfid bei dem isothermen Abbau von Silbersulfid führt zu einem ständigen Abfallen der H_2S -Konzentration, die durch die Bildung von Mischkristallen bedingt ist.

H. Nowotny u. F. Halla, Wien: „Röntgenographische Untersuchungen im System Mn—As.“

In den binären ferromagnetischen Legierungen aus den Elementen $\text{X} = \text{Mn}$, Fe, Co, Ni, Cu und $\text{Y} = \text{As}$, Sb treten zwei Phasen auf, XY mit Nickelarsenid- oder verwandter rhombischer Struktur und X_3Y mit tetragonalem Gitter. In der vorliegenden Arbeit wird dies für das System Mn—As bestätigt und die Dimensionen der Elementarkörper werden angegeben.

Aussprache: Grimm, Heidelberg: Wenn die gefundenen Atomradien nicht mit den Konstanten übereinstimmen, so sagen Sie, daß die Bindungsart geändert ist. Es ist nicht erlaubt, die Atomradien für Eisen oder Antimon als konstant anzunehmen, diese verändern ihre Werte. — Vortr.: Daß der Radius des Eisens oder Antimons nicht konstant ist, zeigt eben, daß die Bindung anders ist als im reinen Eisen.

J. Heyes, Düsseldorf: „Die photoelektrische Bestimmung von Kupfer.“

In Fortsetzung der Arbeiten über die photoelektrische Mangan- und Chrombestimmung in der Preßluft-Acetylen-Flamme¹⁾ wurde eine verbesserte Apparatur entwickelt und die Anwendung auf Kupfer erweitert. Bei diesen Bestimmungen arbeitet man mit Lösungen, was von gewissem Vorteil ist. Die zur Bestimmung des Kupfers benutzte Linie liegt bei 3247 Å im UV. Die Intensitätsmessung erfolgt mittels Photoelements, wobei die Justierung mit einer Kupferflamme so vorgenommen wird, daß die gesuchte Linieneinstellung dem maximalen Photostrom bei Verschiebung der Wellenlängentrommel entspricht. Der zur Bestimmung des Kupfers verwendete Konzentrationsbereich der Lösung reicht bis höchstens 50 mg Cu/l. Bei höheren Konzentrationen ist die Abhängigkeit Intensität—Konzentration nicht mehr linear.

Aussprache: Seith, Stuttgart: Die Anwendung der photographischen Platte ist bei Serienanalysen von Vorteil, während die Anwendung der beschriebenen Methode bei Einzelbestimmung schneller zum Ziel führt.

W. Oelsen, Düsseldorf: „Die Bildungswärmen binärer und ternärer Legierungen und ihre Bedeutung für die metallurgischen Reaktionen.“

Die Bildungswärmen von Legierungen werden durch Zusammengießen der flüssigen Komponenten bestimmt²⁾, wobei die Bildungswärmen der binären Antimonlegierungen mit Fe, Co, Ni in der genannten Reihenfolge zunehmen und

¹⁾ Jansen, Heyes u. Richter, Z. physik. Chem. Abt. A 174, 291 [1935]; W. Schuhknecht, diese Ztschr. 50, 299 [1936].

²⁾ F. Körber, Stahl u. Eisen 56, 1401 [1936].

im Falle Sb—Ni nahezu so groß sind wie die Bildungswärme von NiS. Diese Reihe ist entgegengesetzt der Reihe der Bildungswärmen der Oxyde und der Spannungsreihe. Des weiteren wurden die Bildungswärmen der Dreistoffsysteme Fe—Al—Si und Fe—Ni—Al für den ganzen Konzentrationsbereich angegeben. Die Bestimmung der Bildungswärmen der Legierungen bei verschiedenen Temperaturen ist ein gutes Mittel, um Einblicke über Dissoziationen und Assoziationen in Metallschmelzen zu bekommen.

A. Rose, Düsseldorf: „Untersuchung von Umwandlungsvorgängen bei erhöhter Abkühlungsgeschwindigkeit (Beitrag zur Frage der Stahlhärtung).“

Für die thermische Analyse bei erhöhter Abkühlungsgeschwindigkeit wurde auf Grundlage der Arbeit von Wever u. Engel³⁾ ein neues Verfahren entwickelt. Das Verhalten der Kohlenstoffstähle in Abhängigkeit von der Abkühlungsgeschwindigkeit ist dadurch gekennzeichnet, daß die Gleichgewichtslinien GP, PS und GS des Eisen-Kohlenstoff-Diagrammes bei Abkühlungsgeschwindigkeiten von 50°/s bis zu etwa 200°/s um rund 100° nach unten verschoben werden, wobei der Punkt S nach niederen Kohlenstoffgehalten rückt. Oberhalb 0,4% C findet eine voreutektoidie Ferritausscheidung, oberhalb von 0,9% C eine Zementitausscheidung nicht mehr statt. Steigt die Abkühlungsgeschwindigkeit über 250°/s, so sinkt die Perlitlinie auf 450°, wobei sich S zu ungefähr 0,3% C verschiebt. Die nunmehr auftretende Martensitumwandlung verläuft in der Fortsetzung der erniedrigten GP-Linie. Die Härte nimmt mit steigender Abkühlungsgeschwindigkeit allmählich zu, um mit dem Auftreten der Martensitumwandlung einen Höchstwert zu erreichen.

Aussprache: Körber, Düsseldorf, führt aus, das Arbeitsziel dieser Untersuchungen sei, die Einflüsse von Zusätzen wie Ti, V usw. auf die Härtungsvorgänge zu studieren. Weiter sollen die Einflüsse der metallurgischen Vorgänge auf die Härtungsbedingungen eines Stahles sowie die Einflüsse des Desoxydationsmittels auf die Umwandlungsfreudigkeit festgestellt werden.

Robert Müller, Leoben: „Mineralaufschluß mit heißen Säuredämpfen.“

Mineralaufschlüsse mit Säuren werden gegenwärtig fast ausschließlich durch Laugung des Rohmaterials in flüssigen Säuren vorgenommen. Um möglichst konzentrierte Laugen bei Verwendung großstückigen Materials zu erhalten, hat Vortr. die Einwirkung von heißen Säuredämpfen auf Rohstein studiert und einen Aufschluß von Magnesit mit Salzsäure, von Rohphosphat mit Salpetersäure bzw. Salzsäure ausgearbeitet. Die Durchführung erfolgt technisch in säurefesten, 10 m hohen Türmen, in welche der Rohstein in grobstückiger Form, wie er vom Bruch kommt, eingefüllt wird. Die Säuredämpfe (HCl wurde in einem koksgefüllten Ofen durch Einblasen von Wasserdampf und Chlor hergestellt) und Wasserdampf (beim Phosphataufschluß) treten im unteren Teil des Turmes mit einer Temperatur von 120—300° ein. Man erhält Aufschlußlaugen (mit 40—50% Wassergehalt und der Dichte 1,4—1,6 bei MgCl₂) von dem Charakter von Salzschnmelzen, die in der Kälte erstarrten. Der Angriff des Gesteins erfolgt im heißesten Teil des Turmes am stärksten, ist also ein reiner Gasangriff, wobei das Reaktionsprodukt erst später Wasserdampf absorbiert. Infolge der hohen Salzsäurekonzentration verläuft die Reaktion $MgO + 2HCl \rightleftharpoons MgCl_2 + H_2O$ praktisch vollkommen nach rechts. Bei den herrschenden hohen Temperaturen löst sich die überschüssige Salzsäure fast gar nicht in der Lauge, so daß diese fast neutral läuft, während der Salzsäureüberschuß in den höheren Partien des Turmes vollständig gebunden wird. In ähnlicher Weise läßt sich der Aufschluß von Rohphosphat mit Salzsäure oder Salpetersäure durchführen. Die Vorteile des neuen Verfahrens liegen im großen Durchsatz, der Gewinnung wasserarmer neutraler Laugen, der Einsparung von Eindampfkosten, im Fortfall der Zerkleinerungseinrichtungen und im kontinuierlichen Betriebe.

Aussprache: Grimm, Heidelberg: Wie benehmen sich die Gefäßwände? Vortr.: Mit Schamottesteinen aus Donawitz haben wir gute Erfahrungen gemacht.

³⁾ Mitt. KWI-Eisenforschg. Düsseldorf 12, 93 [1930].

J. Klärding, Dortmund: „Die Bedeutung physikalisch-chemischer Gleichgewichtsuntersuchungen für die Erzreduktion.“

Der Einfluß einer Reihe von Faktoren auf die Reduktion der Eisenerze, wie die chemische Zusammensetzung, die Verteilung von Eisenträger und Gangart, die Möllerung und Wirkungsweise der Zuschläge bei höheren Temperaturen wird besprochen. Der Einfluß von Fremdoxyden läßt sich durch geeigneten Zuschlag aufheben. Es ist zweckmäßig, das frei vorliegende Eisenoxyd bei niedriger Temperatur zu reduzieren und sodann das restliche Oxyd unter Zuschlag von Kalk bei höheren Temperaturen zu behandeln, da die zu benutzende Kalkmenge des Zuschlages, entsprechend der geringeren Menge verschlackter Kieselsäure bei einer Vorreduktion bei niedriger Temperatur, bedeutend geringer gehalten werden kann. Eisenoxydulsilicat läßt sich erst über 1000° durch Kalk aufspalten.

Aussprache: Sävelsberg, Clausthal: Diese Arbeit zeigt, wie weit man die Verschlackung des Eisens verhindern kann. Ich möchte die Anregung geben, die Bedingungen einer vollkommenen Verschlackung des Eisens zu untersuchen, was für einige metallurgische Prozesse wichtig wäre.

F. Regler, Wien: „Röntgenographische Feingefügeuntersuchungen an Brückenträgerwerken.“

Mit Hilfe des Reglerschen Kegel-Rückstrahlverfahrens wurde der Ermüdungszustand von lang beanspruchten Brückenträgerwerken untersucht. Über die Höhe des Ermüdungszustandes geben sowohl die radiale Linienbreite als auch das Aussehen der Diagramme Aufschluß, wobei eine für die einzelnen Stahlsorten unterschiedliche charakteristische „Bruchlinienbreite“ beobachtet wurde. An Diagrammen mit hoher Linienbreite zeigte ein Teil der Aufnahmen ausgeprägte Fasertextur. Brückenträger, deren Material im Röntgenogramm Fasertextur oder Bruchlinienbreite aufweist, müssen, wie Erfahrungen aus der Praxis lehren, abgerissen oder einer schwächeren Verkehrsbelastung unterzogen werden.

Aussprache: Heyes, Düsseldorf: Wieso treten diese Fasertexturen nur in Brückenteilen auf und nicht bei anderen Versuchen? — Vortr.: Es hat den Anschein, daß bei Wechselbeanspruchung ein Punktediagramm, bei gleichartiger Beanspruchung Faserstruktur entsteht.

H. Fromherz, München: „Zur Kenntnis der oligodynamischen Wirkung des Silbers.“⁴⁾

W. J. Müller, Wien: „Zur Lokalstromtheorie der Metallpotentiale“⁵⁾.

Bei Abwesenheit oxydierender Lösungsbestandteile, die an den Lokalkathoden depolarisierend wirken können, ergibt sich eine einwandfreie Berechnungsart des Metallpotentials durch gleichzeitige Bestimmung von Potential und Differenzeffekt von Thiel und Eckell, wobei letzterer mit dem vom Vortr. 1929 aufgefundenen Korrektionskoeffizienten identisch ist. Bei Anwesenheit von oxydierenden Substanzen gilt diese einfache Beziehung nicht.

O. Klein u. E. Lange, Erlangen: „Die Normal-Voltapotentiale der wichtigsten chemischen Zwei-Phasen-Systeme.“

Vortr. unterscheidet zwischen dem im Innern eines Metalles herrschenden „Galvanopotential“ und den äußeren Potentialdifferenzen, die er „Voltapotentiale“ nennt, wobei das Galvanopotential + dem Oberflächenpotential das Voltapotential ergibt. Die unmittelbare Bestimmung der Voltapotentiale Me/Me⁺-Salzlösung führt infolge der schwer zu vermeidenden Verunreinigungen der Metalloberfläche zu unsicheren Werten. Aus der bekannten EMK von Vier-Phasen-Systemen, deren Endglieder aus demselben Metall bestehen, lassen sich die Voltapotentiale berechnen. Auf diese Weise wurden für die wichtigsten elektrochemischen Zwei-Phasen-Systeme die Normal-Voltapotentiale Me/Me⁺-Salzlösung (Aktivität = 1) mit einer Genauigkeit von durchschnittlich 0,1 V bestimmt.

⁴⁾ Erscheint demnächst ausführlich in dieser Zeitschrift.

⁵⁾ Vgl. a. diese Ztschr. 46, 197, 531 [1933]; 48, 467 [1935].

E. Lange u. K. Nagel, Erlangen: „Normalelemente und Bleisammler als nahezu ideale Ketten.“

Für die vollkommene und umkehrbare Umwandlung chemischer und elektrischer Arbeit sind folgende grundsätzliche Voraussetzungen zu erfüllen: Daß an allen elektrochemisch wirksamen Phasengrenzflächen die potentialbestimmenden Ionen ungehemmt übergehen können, während die nicht potentialbestimmenden Ionen vollkommen gehemmt sein sollen, und daß im Innern aller Phasen genügende Beweglichkeit mindestens eines Ions gegeben ist, ohne daß Diffusion eintreten darf. Als Beispiel werden Aufbautypen idealer Ketten, und zwar für den Typus des Normalelementes mit dem Reaktionsschema $ij + kl = il + kj$ bzw. für den Typus des elektrochemischen Sammlers mit dem Reaktionsschema $ij_2 + il_2 = 2ilj$ angeführt und der Potentialverlauf an den Beispielen des Cadmium-Normalelementes und des Bleisammlers durch alle Phasen hindurch verfolgt.

K. Schwarz, Köln: „Zur Theorie der Elektrolysenerscheinungen in festen Metallen.“

Untersuchungen der Elektrolysenerscheinungen in festen Metallen, die bei erhöhter Temperatur an den Systemen Fe—C, Pb—Au und Au—Pt durchgeführt wurden, ergaben Überführungszahlen, die um einige Zehnerpotenzen kleiner sind als jene in flüssigen Legierungen. Qualitativ ergibt sich, daß das Ion mit der größeren Ladungsdichte zur Kathode wandert. Im Falle Fe—C, wobei der Kohlenstoff zur Kathode wandert, wurde das Eisen dreiwertig, der Kohlenstoff vierwertig angenommen. Im System Pb—Au wandert das Blei zur Kathode, weshalb Vortr. das Au als ungeladen ansieht. Mit Hilfe dieser Erscheinungen glaubt Vortr. ein Mittel gefunden zu haben, die Wertigkeit der Metalle in festem Zustand zu bestimmen.

In der sehr lebhaft geführten Aussprache wurden Bedenken gegen die Dreivertigkeit des Eisens und die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs in den Eisen-Kohlenstoff-Legierungen erhoben. — Vortr. meint, daß die Messungen größere Versuchsfehler aufweisen und daß vielleicht auch andere Deutungen möglich wären.

M. Karschulin, Zagreb: „Die periodische Auflösung des Eisens in Salpetersäure.“

Taucht man Armco-Eisen in 36,6%ige Salpetersäure ein, so tritt eine pulsierende Gasentwicklung auf, begleitet von der Bildung und Auflösung einer braunen Schicht, die sich auf der Eisenoberfläche ausbildet. Diese braune Schicht wurde bereits früher als Ferronitroso-Komplex $\text{Fe}(\text{NO})^{\cdot\cdot}$ identifiziert. Bei Druckabnahme oder Temperaturerhöhung sowie bei Zusatz von Cl-Ion geht die periodische Auflösung in eine stetige über, während der Zusatz von $\text{SO}_4^{\cdot\cdot}$ -Ionen die periodische Auflösung nicht wesentlich beeinflußt. Die Ursache dieser Erscheinungen liegt in der braunen Schicht, deren abwechselnde Bildung und Zerstörung ausschließlich für die periodische Auflösung des Eisens verantwortlich zu machen ist, während die Bildung passivierender Oxydschichten in diesem Fall nicht möglich erscheint.

Aussprache: W. J. Müller weist darauf hin, daß die Erscheinungen vielleicht auch durch Bedeckungspassivität erklärt werden können. Bei der anodischen Auflösung von Eisen in Schwefelalkalien treten periodische Erscheinungen auf, ebenso bei der anodischen Auflösung von Eisen in Salpetersäure bestimmter Konzentration, wobei bei ganz bestimmten Stromdichten Strom-Zeitkurven auftreten, die in der Passivierungsperiode die für die Bedeckungspassivität charakteristischen Kurvenformen zeigen. — Vortr.: Bei der Annahme von Bedeckungspassivität ist die Bildung dreiwertigen Eisens anzunehmen, während die braune Schicht als zweiwertiger Komplex identifiziert werden konnte.

J. Lange u. E. Herre, Jena: „Van der Waalssche Kräfte in Elektrolytlösungen.“

Vortr. weist in Verfolg früherer Arbeiten auf Grund von Leitfähigkeits- und Gefrierpunktmessungen starker Elektrolyte in wäßriger Lösung ($0,005 < c < 0,1$) nach, daß die Assoziation gleichgeladener Ionen diejenige entgegengesetzt geladener Ionen häufig bei weitem überwiegt. Da diese Assoziationen gleichgeladener Ionen unmöglich elektrostatischer Natur sein können, werden sie auf quantenmechanische Kräfte zurückgeführt.

H. I. Antweiler, Bonn: „Interferometrische Beobachtungen über Strömungsanomalien an Kathoden.“

Auf Stromstärke-Spannungskurven, die man bei der Reduktion von Kationen zwischen einer großen, praktisch unpolarisierbaren Anode und einer Quecksilber-Tropfkathode erhält, beobachtet man bei bestimmten Potentialen ein übermäßig starkes Ansteigen der Stromstärke, die bei weiterer Potentialerhöhung wieder auf normale Werte zurückgeht. Die Erhöhung der Stromstärke wird auf einen Rühreffekt der Diffusionsschicht an der Quecksilberkathode zurückgeführt. Die Erscheinungen am Quecksilbertropfen wurden mittels einer interferometrischen Schlierenapparatur untersucht und an Hand eines Filmes vorgeführt. Man beobachtet zwei typisch verschiedene Strömungsbilder, je nachdem das Abscheidungspotential des Kations positiver oder negativer als das elektrocäpillare Nullpotential des Quecksilbers liegt. Im ersten Falle ($\text{Cu}^{\cdot\cdot}, \text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}$) bilden sich um den Quecksilbertropfen Schlieren, die, obwohl spezifisch leichter als die Lösung, nach unten fließen; im zweiten Falle ($\text{Ni}^{\cdot\cdot}, \text{Mn}^{\cdot\cdot}$) beobachtet man nur eine Durchwirbelung der Diffusionsschicht um den Quecksilbertropfen, wodurch der vorgenannte Rühreffekt verursacht wird.

G. Schmid, Stuttgart: „Einwirkung von Ultraschall auf Passivität und Überspannung“⁶⁾.

Ultraschall treibt gelöste Gase aus Flüssigkeiten aus, wobei aus noch nicht genau erforschten Gründen in den Gasbläschen eine Aktivierung des darin enthaltenen Sauerstoffes eintritt. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, daß Vorgänge, bei denen Gase in Reaktion treten, durch Ultraschall in besonderer Weise beeinflußt werden: Das Abscheidungspotential von Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor wird durch geringe Ultraschall-Intensitäten schwach polarisiert, bei starken Intensitäten stark depolarisiert; dazwischen liegt ein Potentialsprung von 700—800 mV, bei Chlor von 1,2 V. Die Depolarisation geht in manchen Fällen so weit, daß das Gas bei einer Spannung, die unter dem reversiblen Gleichgewichtspotential liegt, abgeschieden wird, weshalb Vortr. von einer „Saugwirkung“ des Ultraschalles spricht. An Magnesiumkathoden wird zum Unterschied von anderen Metallen auch bei hoher Schallintensität eine Erhöhung der Wasserstoffüberspannung beobachtet, doch ist es bisher nicht gelungen, Mg unter Zuhilfenahme des Ultraschalls in nennenswerter Menge elektrolytisch aus wäßriger Lösung abzuscheiden. Ferner wurde die Einwirkung von Ultraschall auf die Passivität von Eisen und Chrom untersucht. Mechanische Deckschichtenpassivität wird durch Ultraschall aufgehoben. Ebenso kann die chemische Passivität von Eisen und Chrom in konz. Salpetersäure, bei Chrom allerdings nur unter Anwendung großer Schallintensitäten, verhindert werden, während es nicht gelang, die Passivierung einer Eisenanode in Natronlauge auch nur zu verzögern. Es scheint demnach, daß in letzterem Fall eine mechanisch aufsitzende Deckschicht keine Rolle spielt.

O. Reitz, Leipzig: „Die Bromierung des Acetons in leichtem und schwerem Wasser, ein Beitrag zur allgemeinen Säurekatalyse.“

Die Bromierungsgeschwindigkeit von leichtem und schwerem Aceton, d. h. die Geschwindigkeit seiner Enolisierung, die als langsamster Vorgang reaktionsbestimmend ist, wird in leichtem und schwerem Wasser durch Beobachtung der Extinktion mit Hilfe einer Selensperrschichtzelle und eines Zernike-Galvanometers gemessen. Das schwere Aceton wurde durch mehrmaligen Austausch von gewöhnlichem Aceton mit schwerem Wasser bei Gegenwart von Säure und bei etwas erhöhter Temperatur gewonnen. Die Reaktion ist ein Beispiel für die allgemeine Säurekatalyse, bei der das Säuremolekül an sich als Protonenüberträger im Sinne der Brönstedschen Theorie⁷⁾ wirkt. Außer der vorliegenden Reaktion zeigt die Mutarotation der D-Glucose allgemeine Säurekatalyse, im Gegensatz zur Rohrzuckerinversion, zur Verseifung von Methyl-

⁶⁾ Vgl. hierzu Schmid, „Ultraschall und chemische Forschung“, diese Ztschr. **49**, 117 [1936].

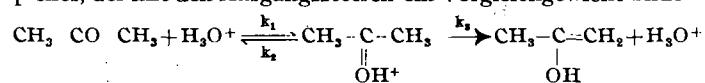
⁷⁾ Vgl. Z. physik. Chem. Abt. A. **102**, 109 [1922] u. **115**, 337 [1925]; Chem. Reviews **5**, 231 [1928]; Trans. Faraday Soc. **24**, 630 [1928].

und Äthylacetat, Äthylorthoformiat und Acetal, die spezifische Wasserstoffionenkatalyse aufweisen.

Man hat nun in neuerer Zeit geglaubt, die Brönstedsche Theorie dahin auslegen zu können, daß bei der allgemeinen Säurekatalyse die Bildung des intermediären Anlagerungskomplexes der langsamste, also geschwindigkeitsbestimmende Vorgang sei, während bei spezifischer H⁺-Ionenkatalyse die Lage des Vorgleichgewichts, d. h. die Konzentration des aus Substrat und H⁺-Ion gebildeten Anlagerungskomplexes ausschlaggebend für die Geschwindigkeit sein sollte. Gestützt schien diese Annahme dadurch, daß alle bisher bekannten Beispiele spezifischer Wasserstoffionenkatalyse in schwerem Wasser einen schnelleren Reaktionsverlauf aufwiesen als in leichtem, wo hingegen sich die Beispiele allgemeiner Säurekatalyse umgekehrt verhielten. Diese Regelmäßigkeit konnte nun beim Aceton nicht bestätigt werden, wie die folgende Tabelle zeigt.

	k^{25° in Mol · min ⁻¹	$\frac{k_D^+}{k_{D^+}}$
Leichtes Aceton:		
1. CH ₃ · CO · CH ₃ in (H ₂ O, HCl)	1,70 · 10 ⁻³	} 2,1
2. CH ₃ · CO · CH ₃ in (D ₂ O, HCl)	3,54 · 10 ⁻³	
Schweres Aceton:		
3. CD ₃ · CO · CD ₃ in (H ₂ O, HCl)	0,22 · 10 ⁻³	} 2,1
4. CD ₃ · CO · CD ₃ in (D ₂ O, HCl)	0,46 · 10 ⁻³	

Da die Bromierung genau so schnell verläuft, wie der Austausch eines Wasserstoffatoms zwischen Aceton und Wasser vor sich geht, so kann gefolgert werden, daß Austausch, Bromierung und Enolisierung über denselben Mechanismus verlaufen. Eine Deutung der Ergebnisse wird möglich auf Grund der von K. J. Pedersen⁸⁾ entwickelten Vorstellungen über das Vorhandensein eines Anlagerungskomplexes, der mit den Ausgangsstoffen ein Vorgleichgewicht bildet:



Für die Deutung werden weiterhin eigene Messungen über die Isomerisierung des Nitromethans⁹⁾ herangezogen.

In H₂O-D₂O-Gemischen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigen D₂O-Gehalten zunächst langsamer zu, als der erwarteten Linearität entspricht.

Aussprache: G.-M. Schwab, München, fragt, ob die Krümmung der zuletzt erwähnten Kurven eine Berechnung der Konzentration des Anlagerungskomplexes ermöglicht hätte. Vortr. verneint diese Frage.

W. Birnthalter, E. Lange, H. Sattler, Erlangen: „Isotopenwirkungen in den Lösungs- und Verdünnungswärmen einiger Salze und in den Hydratationswärmen von CuSO₄.“

Die Lösungswärme von Salzen in H₂O bzw. D₂O setzt sich zusammen aus dem in beiden Fällen gleichen Energieaufwand der Gitterenergie des Salzes und einer ähnlich großen Energieabgabe, der Summe der Solvationswärmen des Anions und Kations. Letztere bedingt die Isotopenwirkung und muß bei der Messung der Lösungswärmen zum Ausdruck kommen. Da die Hydratationswärme stark von der Wertigkeit der Ionen abhängt, so lag es nahe, nach weitgehender Klärung des Verhaltens einwertiger Salze¹⁰⁾ nunmehr die Isotopenwirkung der Lösungswärmen mehrwertiger Salze zu untersuchen.

Es wurden Isotopenwirkungen bis zur Größe von —1,6 kcal/Mol gefunden. Auf Grund des Additionsgesetzes konnte durch Kombination mit früheren Meßergebnissen die Isotopenwirkung aller aus den bisher untersuchten Ionen herstellbarer Salze erhalten werden. Dabei wurden die bei kleinen Salzkonzentrationen gemessenen Isotopenwirkungen gleich denen bei unendlicher Verdünnung gesetzt. Die Begründung dazu ergab sich aus der Messung der Verdünnungswärmen. Diese sind in D₂O ausnahmslos negativer als in

⁸⁾ Z. B. J. physic. Chem. **38**, 581, 601 u. 999 [1934].

⁹⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 582 [1936].

¹⁰⁾ Z. ges. Naturwiss. Naturphilos. Gesch. Naturwiss. Med. **1**, 441 [1936]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 662 [1936]; diese Ztschr. **49**, 544 [1936].

H₂O. Die größten Abweichungen für die Verdünnungswärmen in D₂O von denen in H₂O (bis zu 0,2 kcal/Mol) werden bei den Sättigungskonzentrationen gemessen. Die spezifische Isotopenwirkung in den Schichten der Hydrathülle des Ions wurde gesondert für den Fall der schrittweisen Hydratation eines geeigneten Anhydrids, CuSO₄, untersucht.

Theoretisch hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die (erste) Lösungswärme, wie oben ausgeführt, in Gitterenergie und Hydratationswärme zu zerlegen. Letztere besteht aus drei Anteilen: 1. einem rein elektrostatischen Teil, der aus der Bornschen Formel¹¹⁾ errechnet werden kann, aber für die Deutung der Isotopenwirkung nicht ausreicht; 2. einem (meist kleinerem) van der Waalschen Anteil (vgl. die Arbeiten von Fajans), der sich auf die Kräfte zwischen Ionen und Wasser-dipolen bezieht, und 3. einem Anteil, der für die Beschaffung des für das Ion notwendigen Raumes im Lösungsmittel charakteristisch ist.

O. Kratky u. F. Schoßberger, Wien: „Über den micellaren Aufbau des Kautschuks.“

Zur Deutung des Aufbaus von Faserstoffen nahm man früher die Existenz individueller Micellen, etwa nach Art der Kristallite eines Polykristalles, an. Derartig streng abgegrenzte Bündel von Hauptvalenzketten sind u. a. für die Cellulose diskutiert worden. Dagegen wurde die Quellbarkeit der Faserstoffe ins Feld geführt.

Demgegenüber vertritt die neuere Forschung den Standpunkt, daß die Hauptvalenzketten sich nicht allein auf einen kristallisierten Bereich, sondern auf viele derartige Bereiche erstrecken. Die durchgehenden, gittermäßig geordneten Ketten seien durch statistisch verteilte Fehlstellen getrennt. Diese Auffassung ermöglicht eine Vorstellung von der Verwachsung des ganzen Gebildes.

Für die Kenntnis des micellaren Aufbaus scheint nun ein an sich bereits bekannter Effekt wichtig zu sein, nämlich das Phänomen der höheren Orientierung: es treten bei geeigneter mechanischer Behandlung charakteristische Gitterbilder auf, je nachdem man senkrecht oder parallel zur Dehnungsrichtung durchstrahlt; diese lassen auf eine Orientierung nicht nur in der Längsrichtung, sondern auch senkrecht dazu schließen.

Im Sinne der alten Theorie erklärt sich dieser Tatbestand auf der Basis schachtförmiger Micellen. Aber auch die neue Theorie kann den Effekt deuten, und zwar durch die Annahme einer verschiedenen Häufigkeit der an sich schon statistisch verteilten Fehlstellen in Richtung der beiden kristallographischen Achsen senkrecht zur Faserachse.

Ist nun die Ausbildung von schachtförmigen Anordnungen eine typische Eigenschaft natürlicher Wachstumsvorgänge oder läßt sie sich auch im Laboratorium erzeugen? — Frühere Versuche ließen keine eindeutige Antwort zu. Darum wurden verschiedene Kautschukproben in verschiedenen Lösungsmitteln (Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlor-kohlenstoff) aufgelöst und dann Filme aus den verdünnten Lösungen gegossen. Da auch diese die höhere Orientierung zeigen, so muß die Fähigkeit zu Bildung schachtförmiger Anordnungen als eine vom nativen Zustande unabhängige Eigenschaft der micellaren Struktur angesehen werden. In diesem Zusammenhang wird auf die Arbeiten von P. A. Thiessen¹²⁾ verwiesen, der zu ähnlichen Vorstellungen über den Aufbau der Seifen und auch des Kautschuks gekommen ist.

T. Pinter, Zagreb: „Über die Prüfung des Theorems der korrespondierenden Zustände durch die Gleichung der geraden Mittellinie.“

Mathematische Behandlung des Theorems der übereinstimmenden Zustände und Prüfung der Ergebnisse an 30 von Young untersuchten Flüssigkeiten.

Aussprache: R. Swinne, Berlin, weist darauf hin, daß er vor rund 25 Jahren ähnliche Berechnungen in der Z. physik. Chem. Abt. A. **79**, 82 und 84 [1912; 1913] veröffentlicht habe.

E. Guth u. H. Mark, Wien: „Zur statistischen Theorie der Kautschukelastizität.“ (Vorgetragen von H. Mark.)

Schon in qualitativer Hinsicht unterscheidet sich der Kautschuk in seiner Elastizität von normalen Substanzen, wie

¹¹⁾ Z. Physik **1**, 45 [1920]. Vgl. Bjerrum u. Larsson, Z. physik. Chem. Abt. A. **127**, 369 [1927]. ¹²⁾ Diese Ztschr. **49**, 568 u. 640 [1936].

etwa dem Stahl: 1. kann die Dehnung leicht auf mehrere hundert Prozent getrieben werden; 2. zeigt Kautschuk ein anomales thermoelastisches Verhalten und 3. können weitere kleinere Unterschiede festgestellt werden.

K. H. Meyer, Susich und Valko¹³⁾ konnten zeigen, daß die rücktreibende Kraft gedehnten Kautschuks auf der Wärmebewegung und nicht auf der potentiellen Energie des Systems beruht. Damit wurde die Kautschukelastizität auf einen Entropieeffekt (im Gegensatz zur Wirkung von Anziehungskräften zwischen den Molekülen) zurückgeführt. Diese Deutung wurde später von Meyer¹⁴⁾ und Ornstein¹⁵⁾ durch den Nachweis erhärtet, daß die innere Spannung gedehnter, schwach vulkanisierter Kautschukproben direkt proportional mit der Temperatur zunimmt. Guth und Mark¹⁶⁾ und W. Kuhn¹⁷⁾ haben diese kinetische oder statistische Theorie der Kautschukelastizität weiter ausgebaut.

Vortr. hat diese Vorstellungen nunmehr weiterentwickelt durch Untersuchung der Realisierungsmöglichkeiten des gestreckten und ungestreckten Zustandes. Es läßt sich eine Wahrscheinlichkeitsfunktion W angeben (in Abhängigkeit von der Zahl n der Glieder des einzelnen kettenförmigen Makromoleküls, der Länge l des Einzelgliedes, des Valenzwinkels α und des Abstandes r der Enden des Moleküls), die es schließlich gestattet, bei qualitativ guter Übereinstimmung mit den Erfahrungstatsachen auch einigermaßen quantitativ die Dehnungskurve sowie das thermoelastische Verhalten des Kautschuks wiederzugeben. Will man den Kautschuk dehnen, so muß Arbeit geleistet werden, denn der gestreckte Zustand hat eine geringere Anzahl von Realisierungsmöglichkeiten (geringere Wahrscheinlichkeit). Die isotherme Dilatation des vulkanisierten Kautschuks ist der isothermen Kompression eines idealen Gases vergleichbar, während das Verhalten schwach vulkanisierten Kautschuks mehr einem realen Gase entspricht. Das Verschwinden der Röntgeninterferenzen beim Rückgang der Dehnung entspricht einem Schmelzvorgang. Rein qualitativ gesehen wird „Kristallisation“ erst möglich, wenn den Makromolekülen durch Dehnung die Möglichkeit gegeben worden ist, in einen geordneten Zustand überzugehen; denn je größer ein Molekül ist, um so unwahrscheinlicher ist an sich ein Zustand der Ausrichtung nach einem Ordnungsprinzip. Die Schwankungsbreite der Wahrscheinlichkeitsfunktion ist bei kurzen Ketten sehr viel geringer.

Die Dehnungsgleichung läßt sich also als Zustandsgleichung interpretieren. Aus der Größe des aus rein thermodynamischen Zustandsgrößen zusammengesetzten Elastizitätsmoduls hat Kuhn (l. c.) das Molekulargewicht des Kautschuks berechnet. Beim Übergang zum realen Kautschuk wird man die an der idealen Zustandsgleichung anzubringenden Verbesserungen mit der Van der Waalsschen Zustandsgleichung in Parallel setzen. Die Van der Waalsschen Kräfte sind hier durch die Wechselwirkungen der einzelnen Kettenglieder und der Ketten untereinander gegeben. In Analogie zum „Kovolumen“ geht die „Kolänge“ in die Formeln ein. Neuere Untersuchungen von P. A. Thießen bestätigen diese Vorstellungen bestens.

F. F. Nord, H. Leichter u. G. Umbach, Berlin: „Beobachtungen bei der Kryolyse des Caseins.“

In Fortsetzung früherer Arbeiten¹⁸⁾ über die Beziehungen zwischen Tieftemperaturwirkungen und Kolloidchemie wurde die Frostwirkung am unzerlegten, nicht ganz fettfreien Casein (nach Hammersten) studiert. Ein Maß für die Veränderung der Teilchengröße ergab sich aus den Brechungsindizes vor und nach der Kälteeinwirkung und den Schwärzungunterschieden der Absorptionsspektren im sichtbaren Wellenbereich, sowie in dem charakteristischen Absorptionsgebiet, das alkalische Caseinlösungen für pH-Werte von 6,8–7,2 bei 2760 Å aufweisen.

Wie früher bei den lyophilen Kolloiden, so konnte auch am lyophoben Casein die Regel von der rein physikalischen Wirkung des Frostes im Sinne einer Desaggregation—Aggregation kolloider Teilchen bestätigt werden. Dadurch ergeben

sich auch die mit Hilfe der Ultrazentrifuge¹⁹⁾ ermittelten, so genannten Normalzahlen der Eiweißkörper²⁰⁾ als von der jeweiligen Vorbehandlung abhängig.

Wenn caseinhaltige Lebensmittel nach einer Kühlhaltung unterhalb von -17° beim Auftauen eine herabgesetzte Haltbarkeit gegenüber nicht so tief gekühlten Lebensmitteln aufweisen, so findet das in einer Auflockerung des Caseinmoleküls und damit Schaffung einer leichter angreifbaren Oberfläche infolge des veränderten Dispersitätsgrades eine rein physikalisch-chemische Deutung.

Aussprache: H. Mark fragt nach dem Mechanismus der Desaggregation unter Hinweis auf den Zustand des gebundenen Wassers in lyophilen Kolloiden. F. F. Nord erwidert, daß nach den bisherigen Messungen bis hinab zu -179° dem gebundenen Wasser kein Einfluß auf die Veränderung des Dispersitätsgrades zukommt.

M. Fischer und C. A. Knorr, München: „Über die Hydrierung von Acetylen und Äthylen mit Palladium als Katalysator.“

Die Kinetik der katalytischen Hydrierung von Äthylen und Acetylen läßt sich nach einer Methode von Knorr²¹⁾ bequem untersuchen, indem man die Widerstandsänderungen des zuvor anodisch polarisierten, als Katalysator verwendeten Palladiumdrahtes feststellt.

Zunächst wurde die Beladungsgeschwindigkeit des Drahtes mit Wasserstoff studiert. Zwischen 36 und 720 mm Hg ist sie dem Wasserstoffdruck direkt proportional. Der Beladungsvorgang ist — wenigstens gegen sein Ende — eine Reaktion erster Ordnung.

Die Entladung des Drahtes erfolgte einerseits durch Entbindung des Wasserstoffs ins Vakuum, andererseits durch Hydrierung von Äthylen und Acetylen. Dabei stellte sich heraus, daß der Wasserstoff vom Draht in zwei verschiedenen Phasen aufgenommen wird: der im Palladium homogen gelöste Anteil wird relativ schnell ans Vakuum abgegeben, der in einer zweiten Pd-H-Phase eingebaute Wasserstoff aber nur sehr langsam. Demgegenüber findet die Entladung durch Acetylen und Äthylen mit großer Geschwindigkeit statt. Während die Entladung durch Äthylen bis hinauf zu einer Atmosphäre dem Äthylendruck nahezu proportional erfolgt, ist sie für Acetylen vom Druck unabhängig. Daraus folgt, daß das Acetylen wesentlich stärker vom Katalysator absorbiert wird als das Äthylen. Das legt die Möglichkeit einer praktischen Trennung von C=C- und C≡C-Verbindungen durch selektive Hydrierung nahe; sie sollte auf Grund der Experimente nunmehr versucht werden.

Beladungs- und Entladungskurven werden im Bilde gezeigt. Die Geschwindigkeit der Entladung durch Acetylen und Äthylen erfährt mit wachsender Zeit eine zunehmende Hemmung, die durch erneute Wasserstoffbeladung, nicht aber durch Evakuieren, beseitigt werden kann. Bezeichnet man mit $\frac{dH}{dt}$ die zeitliche Abnahme der Menge des vom Pd aufgenommenen Wasserstoffs, so muß sich die Hemmung $\frac{d^2H}{dt^2}$ darstellen lassen durch das Gesetz $\frac{d^2H}{dt^2} = -a \frac{dH}{dt} - b$, wobei a und b Konstanten sind. Die experimentelle Bestätigung der Gleichung besagt, daß die Hemmung linear mit dem durch die Entladung bedingten Stoffumsatz zunimmt.

Aussprache: G.-M. Schwab, München, erklärt, daß sich ganz analoge Verhältnisse am Nickelkatalysator feststellen lassen.

J. W. Breitenbach und W. Jorde, Wien: „Über die Kinetik thermischer Polymerisationsreaktionen.“

Die Arbeiten von H. Mark²²⁾, K. Heß, H. Staudinger und deren Mitarbeitern²³⁾ haben ergeben, daß sich die Bildung hochpolymerer Verbindungen am ehesten durch einen Kettenmechanismus deuten läßt. Die von Mark und Dostal (l. c.) entwickelten Vorstellungen über die Teilprozesse der Keim-

¹³⁾ Kolloid-Z. 59, 208 [1932].

¹⁴⁾ Helv. chim. Acta 18, 570 [1935].

¹⁵⁾ Vgl. diese Ztschr. 49, 548 [1936].

¹⁶⁾ Mh. Chem. 65, 93 [1934].

¹⁷⁾ Diese Ztschr. 49, 548, 858 [1936].

¹⁸⁾ F. F. Nord, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 519 [1935]; Naturwiss. 24, 481 [1936].

¹⁹⁾ Vgl. z. B. diese Ztschr. 50, 348 [1937]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 48, 323 [1937].

bildung, des Wachstums, des Kettenabbruchs, über das Auftreten von Isomerisationen und über das Vorhandensein einer anfänglichen Induktionsperiode werden besprochen.

Von allen Substanzen, die in diesem Zusammenhang untersucht werden können, ist das Styrol für eine experimentelle Bearbeitung am besten geeignet. Denn 1. läßt sich die Untersuchung schon bei bequem erreichbaren Temperaturen durchführen; 2. ist die Analyse des entstehenden Produktgemisches relativ einfach; 3. ist das Styrol gegen katalytische Einflüsse geringer Verunreinigungen weniger empfindlich als etwa die ebenfalls untersuchten Substanzen Vinylacetat und Acrylsäureäthylester und 4. verläuft die Reaktion — jedenfalls die Hauptreaktion — unabhängig von den Einflüssen der Gefäßwände homogen in der flüssigen Phase. Die Zahl der Kettenglieder ist gleich der Anzahl der im Molekülkomplex vereinigten Moleküle des Ausgangsmaterials. Der Einfluß von Luft und Hydrochinon auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird quantitativ verfolgt. Während Gasspuren keinen merklichen Einfluß ausüben, verläuft die Polymerisation unter Luft schneller als unter Stickstoff oder im Hochvakuum.

Durch Variation der Versuchsbedingungen, insbesondere durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel (besonders Toluol), gelingt die Feststellung der Reaktionsordnung und der Konstanten der einzelnen Teilreaktionen.

G.-M. Schwab und K. Jockers, München: „Anorganische Analyse durch Chromatographie“^{24).}

G.-M. Schwab und H. Martin, München: „Verhalten von Katalysatoren an Übergangspunkten.“

Untersucht werden sollte die Änderung der katalytischen Aktivität beim Durchgang durch den Schmelzpunkt des Katalysators und beim Durchgang durch Umwandlungspunkte der festen Phase allein. Auf diesem Wege sollten Zusammenhänge zwischen Aktivität und Raumbau bei gleichbleibender Natur des Kontaktes aufgedeckt werden. Da die Aktivität in den untersuchten Fällen schon beträchtlich unterhalb des Schmelzpunktes weitgehend verlorengeht, so sind zurzeit keine bestimmten Aussagen über das Verhalten aktiver Zentren am Schmelzpunkt möglich.

Auch am Umwandlungspunkt fest—fest konnte bei wiederholter Hin- und Rückumwandlung keine Änderung der Aktivität und der Aktivierungswärmen der beiden Modifikationen festgestellt werden. Nach den Arbeiten von Hedvall²⁵⁾, der sich auf die Arbeiten von Tammann, Hüttig, W. Jander und Tubandt stützt, konnte angenommen werden, daß während der Umordnung instabile Zustände von stark erhöhter Aktivität auftreten. Die gefundene Einflußlosigkeit der Modifikationsänderung auf die katalytischen Konstanten vor und nach der Umwandlung kann dadurch erklärt werden, daß im vorliegenden Falle keine wesentlichen Änderungen der Bindungsart und Gitterabstände auftreten; außerdem liegt ein Bestehenbleiben des Grundkristalls im Bereich des Möglichen.

H. Schmid, Wien: „Über katalytisch-polare Stoffe.“

Die Diazotierung von Anilin wurde in schwefelsaurem, salzaurem und bromwasserstoffsaurem Medium untersucht. Dabei ergibt sich allgemein eine Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Wasserstoffionen. Während indessen die Reaktionsgeschwindigkeit durch Vermehrung der H_2SO_4 -Konzentration in dem untersuchten Konzentrationsbereich durchweg herabgesetzt wird, durchläuft sie bei kontinuierlicher Steigerung der HCl - bzw. HBr -Konzentration ein ausgesprochenes Minimum. Das legt die Annahme zweier sich überlagernder katalytischer Effekte nahe, für deren Deutung einerseits die Hemmung durch H^+ -Ionen, andererseits die Beschleunigung durch Cl^- bzw. Br^- -Ionen in Frage kommt. So gelangt man zu einer Gleichung für die beobachtete Gesamtgeschwindigkeit v der Reaktion:

$$v = \frac{k_1}{(K_-)} \cdot f_1(c) + k_2 \cdot (K_+) \cdot f_2(c)$$

²³⁾ Vgl. z. B. Z. physik. Chem. Abt. B. **34**, 181 [1936].

²⁴⁾ Die Originalarbeit erscheint demnächst in dieser Zeitschrift. Vgl. auch diese Ztschr. **50**, 222 [1937].

²⁵⁾ Z. B. Chem. Reviews **15**, 139 [1934]; Göteborgs kungl. Vetensk.-Vitterh.-Samhälles Handl. Ser. B (5) **4**, 33 [1935]. Vgl. auch Fischbeck u. Salzer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 158 [1935].

wobei k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskoeffizienten, $f_1(c)$ und $f_2(c)$ Funktionen der Konzentrationen der Reaktionspartner und (K_-) und (K_+) die Konzentrationen des negativen und positiven Katalysators bedeuten. Derartige Zwittersubstanzen, die wie HCl und HBr aus positiven und negativen Katalysatoren bestehen, werden als „katalytisch polare Stoffe“ bezeichnet.

Das Geschwindigkeitsgesetz der Diazotierung läßt die Folgerung zu, daß der Mechanismus über undissoziertes „Anilinnitrit“ und „Anilinhalogenid“ verläuft, wobei die Dissoziationsgleichgewichte dieser Körper den zeitbestimmenden Teilreaktionen vorgelagert sind²⁶⁾.

A. Kruis, L. Popp und K. Clusius, München: „Über Umwandlungen in festen Hydriden und Deuteriden.“

In Fortsetzung früherer Arbeiten²⁷⁾ wurde nunmehr das Verhalten von Schwefelwasserstoff und Methan studiert. Wie H_2S , so existiert auch D_2S in drei festen Modifikationen. Deuteromethan zeigt ein komplizierteres Verhalten als gewöhnliches Methan. Es hat im Gegensatz zum Methan, das nur einen Umwandlungspunkt aufweist, zwei Umwandlungspunkte, wobei die Natur des zweiten zunächst noch ungeklärt ist. Die experimentellen Daten bringt die Tabelle.

Die Erhöhung der Umwandlungstemperaturen und -energien sowie die Erniedrigung der Schmelzpunkte für Deuteride wird aus der kleineren Nullpunktenergie und der geringeren Anharmonizität der Gitterschwingungen (vgl. 1. c.) erklärt.

	CH_4	CD_4	H_2S	D_2S
Schmelzpunkt	90,6	89,3	187,6	187,1° abs.
Schmelzwärme	224,0	215,7	568,3	565,8 cal/Mol
Tripelpunktsdruck .	87,5	78,9	173,7	163,0 mm Hg
Umwandlungstemperatur $I \rightleftharpoons II$..	20,44	26,3	126,2	132,8° abs.
Umwandlungswärme $I \rightleftharpoons II$...	15,7 (20—21°)	58,7 (25—29°)	108,7	124,5 cal/Mol
Umwandlungstemperatur $II \rightleftharpoons III$. .	—	—	103,6	107,8° abs.
Umwandlungswärme $II \rightleftharpoons III$.	—	—	362,1	402,9 cal/Mol

A. Musil, Wien: „Zur Theorie binärer Flüssigkeitsgemische.“

Auf Grund der theoretischen Vorarbeiten von Duhem-Margules, G. N. Lewis, Hildebrandt und besonders van Laar²⁸⁾ wurde ein weiterer Ausbau der Aktivitätstheorie binärer Flüssigkeitsgemische versucht. Es besteht ein Zusammenhang zwischen den Energie- und Entropieänderungen und den Dampfdrücken binärer Mischungen von nichtelektrolytischen Flüssigkeiten, der sich aus den Konstanten der Margulesschen Differentialgleichung berechnen läßt.

K. Wirtz, Berlin: „Austauschgleichgewichte der Wasserstoffisotope zwischen Wasser und vielatomigen Molekülen.“

Vortr. erörtert zunächst die für die Berechnung von Austauschgleichgewichten der H-Isotope in vielatomigen Molekülen maßgebenden Daten sowie die entsprechenden Faktoren in der quantenstatistischen Beziehung für die Gleichgewichtskonstante und stellt sodann die Frage, wieviel wahrscheinlicher die Bindung eines D-Atoms an das O-Atom im Wassermolekül als an ein C-Atom des Benzols ist. Die Berechnung dieser Fragestellung wird durch die Rechnung und Erfahrung erwiesen. Man kann von einem „Verteilungsquotienten“ jener Isotope zwischen einer aromatischen C—H-Bindung und dem Wassermolekül oder einer alkoholischen Hydroxylbindung und dem Wasser usw. sprechen. Vortr. hat diese Überlegungen auf einige wichtige Austauschgleichgewichte dieser Art angewendet. Als Beispiel wird das Gleichgewicht Benzol-Wasser näher behandelt. Die bei 20° und 100° für die ver-

²⁶⁾ Vgl. H. Schmid, diese Ztschr. **48**, 604 [1935]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 579 [1936] u. **48**, 337 [1937]; Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 421 [1937].

²⁷⁾ K. Clusius, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39**, 598 [1933].

²⁸⁾ Siehe z. B. Lewis-Randall: Thermodynamik. Julius Springer, Wien.

schiedenen Bindungen berechneten Verteilungsquotienten der beiden Wasserstoffisotopen H und D stimmen mit den vorliegenden Beobachtungen überein. Die berechnete Reaktionswärme beträgt für den Austausch zwischen Wasser und der Hydroxylbindung praktisch null, zwischen Wasser und aliphatischen C—H-Bindungen —176 cal sowie zwischen Wasser und aromatischen C—H-Bindungen —404 cal.

O. Redlich, Wien: „Molekelschwingungen und Streuspektrum von Deuteriumverbindungen.“

Da die Zahl der bekannten Schwingungsfrequenzen nicht zur Bestimmung aller Koeffizienten in der zur Beschreibung der intramolekularen Kräfte verwendeten Potentialmatrix ausreicht, ist die Möglichkeit sehr wertvoll, die Schwingungsfrequenzen einer isotopen Molekel auf Grund der Identität der Kraftfelder solcher Moleküle zur Bestimmung jener Koeffizienten mit heranziehen zu können. Jedoch wird diese Möglichkeit durch gewisse Beziehungen zwischen den Schwingungsfrequenzen isotoper Moleküle, die Vortr. und unabhängig vom ihm Teller gefunden haben und die in einer Produktformel zum Ausdruck gebracht werden, eingeschränkt. Die Gültigkeit und Anwendbarkeit jener Produktformel wird an einer Reihe von Beispielen (Chloroform, Bromoform, Deuterobenzol) auf Grund von Messungen des Vortr. und seiner Mitarbeiter gezeigt. Im Anschluß hieran werden nach Hinweisen auf die Schwierigkeiten der zahlenmäßigen Berechnung jener Potentialmatrix mittels der bisher entwickelten Methoden gewisse Vereinfachungen angegeben, so daß sich die gesamte Rechenarbeit nunmehr ins wesentlichen auf die Auflösung der Säkulardeterminante reduziert, die jene Potentialmatrix mit den Schwingungsfrequenzen verknüpft. Der Fall isotoper Moleküle mit verschiedener Symmetrie (z. B. C_6H_6 und $p-C_6H_4D_2$) wird besonders behandelt. Die abgeleiteten Beziehungen werden zunächst auf einige Schwingungen von $p-C_6H_4D_2$ angewandt. Ferner werden die vorliegenden Messungen und Schwingungsanalysen für Deuterobenzole kurz erörtert und darauf hingewiesen, daß endgültige Ergebnisse erst nach Vervollständigung der experimentellen Daten zu erwarten sind.

G. Schmidt, Dessau: „Die Anwendung des Polarisationsphotometers der Firma Zeiss nach Pestemer in der photographischen Absorptionspektralphotometrie.“

Es werden die Einrichtung und die Vorteile eines neuen Polarisationsphotometers²⁹⁾ beschrieben und seine Anwendung zur Extinktionsmessung an einigen neuen Beispielen aufgezeigt.

M. Pestemer, Graz: „Über den Einfluß von Substituenten auf die Ultraviolettabsoption des mit anderen Chromophoren konjugierten Benzolchromophors.“

Die Untersuchung der Ultraviolettabsoption von Körpern der im Titel gekennzeichneten Art sollte die Frage klären, welchen Gruppen man bestimmte Absorptionsbanden zuordnen hat³⁰⁾.

J. Löbering, Innsbruck: „Bildung und Zerfall der Polyoxymethylene.“

Gegen die bisherigen Anschauungen über die Polymerisation und Depolymerisation von Polyoxymethylenen sprechen gewisse Beobachtungen³¹⁾, die die Einordnung der Hin- und Rückreaktion in ein Gleichgewichtsschema notwendig machen: Gelöstes Monomer $\xrightleftharpoons[k_2]{k_1}$ gelöstes Polymer $\xrightleftharpoons[k_2]{k_1}$ ausgefallenes Polymer. Polymerisations- und Depolymerisationsreaktion können ausschließlich in der Lösung vor sich gehen, und alle Polyoxymethylen müssen — wenigstens bis zu einem gewissen Grade — löslich sein. Die Gültigkeit dieser Vorstellungen wird durch Versuche über die Kinetik der Depolymerisation von Polyoxydimethyläther bewiesen.

²⁹⁾ Vgl. Pestemer u. Schmidt, Mh. Chem. **69**, 399 [1936] u. S.-B. Akad. Wiss. Wien. Abt. II b **145**, 1069 [1936].

³⁰⁾ Eine ausführliche Darstellung der Ansichten des Vortr. findet sich in dieser Ztschr. **50**, 343 [1937].

³¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1844 u. 2147 [1935].

E. Abel, Wien: „Zur Frage der aktiven Oxalsäure.“

Das gesteigerte Reduktionsvermögen wäßriger Oxalsäurelösungen bei geeigneter Vorbehandlung findet sein Analogon in der photochemischen Aktivierung von Oxalat-Jod-Lösungen, die — wenn vorbelichtet — Jod viel schneller reduzieren als die normale Dunkelreaktion erwarten läßt. Die Abhängigkeit der Erscheinung vom Jod- und Oxalatgehalt, sowie das Abklingen der Aktivität wird unter dem Gesichtspunkt der Bildung eines aktiven, langlebigen Zwischenstoffes untersucht, über dessen Natur vorerst nichts Endgültiges ausgesagt werden kann.

K. Weber, Zagreb: „Über die Rolle des Redoxpotentials bei Inhibitorwirkungen.“

Tritt bei Reaktionen in Lösungen eine Hemmung durch Zusatz geringer Mengen von Fremdstoffen auf, so lassen sich einfache Beziehungen zwischen inhibitorischer Wirkung und dem Oxydations-Reduktions-Potential des negativen Katalysators feststellen, was durch die Annahme einer reversiblen Redoxreaktion für die Desaktivierung der aktiven Träger der Reaktion erklärt werden kann. Experimentell gestützt ist der gefundene Zusammenhang auf Versuche über die Fluoreszenzauslösung durch Fremdstoffzusätze, über das Ausbleichen von Küpenfarbstoffen im Licht und über die Desaktivierung aktiver Oxalsäure.

E. Schwarz v. Bergkampf, Berlin: „Die Zusammensetzung des Generatorgases im Gleichgewichtszustand.“

Thermodynamische Behandlung des Generatorgas-Gleichgewichtes unter Heranziehung älterer Arbeiten von F. Hoffmann (1912) und W. A. Ostwald³²⁾ und Aufstellung eines Vergasungsdiagrammes zur Verfolgung des Stoffflusses und des Reaktionsverlaufes in den Gaserzeugern.

Th. Förster, Leipzig: „Der Einfluß einer Doppelbindung auf die Festigkeit in der Nähe befindlicher Einfachbindungen.“

Die von J. v. Braun³³⁾ schon vor 20 Jahren aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten über die leichte Spaltbarkeit einer zur Doppelbindung in β-Stellung befindlichen Einfachbindung ist von O. Schmidt³⁴⁾ seit 1933 an einem umfangreichen Zahlenmaterial weiterhin bestätigt worden. Vortr. versucht eine quantenmechanische Deutung auf Grund der Arbeiten von Heitler und London³⁵, Hund³⁶, Mulliken³⁷ und besonders Slater³⁸). Die neue Vorstellung wird entwickelt am Beispiel des α-Butylens, das entsprechend der Doppelbindungsregel primär in Methyl und Allyl zerfällt. Die Theorie fordert nun, daß das Allyl als Überlagerung zweier verschiedener Valenzstrukturen aufgefaßt werden kann, bei denen die freie Valenz sowohl am einen wie am anderen Ende des Radikals auftritt, die also in einem Zustand wechselseitiger Resonanz als gleichzeitig existierend anzunehmen sind. Wie am Benzol besonders klar hervortritt, haben derartige Systeme eine erhöhte Stabilität. Die bei solchen Resonanzen auftretende Energieerniedrigung bezeichnet man als Resonanzenergie. Das Auftreten eines außergewöhnlich stabilen Radikals bedeutet aber eine geringere Reaktionsenergie³⁹⁾, d. h. erhöhte Zerfallswahrscheinlichkeit des Ausgangsmaterials. Die Größe der Energieerniedrigung läßt sich unter Zuhilfenahme der Slatterschen „Austauschintegrale“ berechnen und ergibt sich zu etwa 14 cal. Diese Herabsetzung reicht bei weitem aus, um den Zerfall des Butylens in Allyl und Methyl selbst noch bei höheren Temperaturen zu begünstigen.

Im Sinne der Doppelbindungsregel liegt eine derartige Zerfallsbegünstigung stets vor, wenn eine Doppelbindung durch eine dazwischen liegende Einfachbindung getrennt ist. Aber nicht nur bei einem monomolekularen Zerfall, sondern auch bei einer bimolekularen Reaktion ist die Regel anwendbar, da hier in dem Zwischenzustand höchster Energie sich der Einfluß der Resonanz bereits bemerkbar macht, lange bevor die ursprüngliche Bindung selbst gelöst ist.

³²⁾ Z. Dampfkessel u. Maschinenbetrieb **43**, 389 [1920].

³³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 79 [1918] u. **55**, 3536 [1922].

³⁴⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39**, 969 [1933]. Neueste Veröffentlichung ebenda **43**, 238 [1937].

³⁵⁾ Z. Physik **44**, 477 [1927].

³⁶⁾ Ebenda **78**, 1, 565 [1931].

³⁷⁾ J. chem. Physics **1**, 492 [1932].

³⁸⁾ Physic. Rev. **88**, 1109 [1931].

³⁹⁾ Vgl. E. Hückel, Z. Physik **88**, 632 [1933].

Aussprache: E. Hückel schlägt vor, den Ausdruck „Mesomerie“ an Stelle von „Resonanz“ zu setzen, da es sich bei der besprochenen Erscheinung nicht um verschiedene, sondern um eine und dieselbe Modifikation handele. — O. Schmidt hebt hervor, daß die Doppelbindungsregel von Förster zu eng aufgefaßt werde, wenn ein Deutungsversuch sich nur auf die 3—4-Bindung beschränke; auch bei der in größeren Molekülen vorhandenen 5—6-Bindung (α -Hexylen) sei der Einfluß einer Störung festzustellen, und zwar betrage die Energiedifferenz zwischen 3—4- und 5—5-Bindungen weitere 5 kcal.

Exkursion auf den steirischen Erzberg.

Zum Abschluß der Tagung besichtigten die Teilnehmer den steirischen Erzberg. Der Erzberg wird derzeit im Tagbau auf 60 Etagen mit einer Etagenhöhe von 10—16 m abgebaut. Das Taube wird mit Baggern abgeräumt. Es arbeiten 2500 Leute am Berg und fördern täglich 18000 t Verhau, entsprechend 4500 t Erz bei einem Erzausbringen von 25%. Der Verhau wird mittels Sturzschächten zu Tal gebracht und Erz vom Tauben von Hand aus sortiert. Das Erz ist ein sehr reiner, insbesondere fast schwefel- und phosphorfreier Spateisenstein mit einem durchschnittlichen Eisengehalt von 23—25% neben 2% Mangan. Durch Rösten wird die Kohlensäure des Spateisensteins ausgetrieben, wobei der Eisengehalt auf 48—50% steigt. Die gerösteten Erze sind selbstgehend und benötigen bei der Verhüttung nahezu keine Zuschlüsse. Das Erz wird zum Teil durch einen Tunnel nach Vordernberg gebracht und von dort den Hochöfen in Donawitz zugeführt, ein anderer Teil wird in Eisenerz geröstet, wo in Kürze ein Hochofen angeblasen wird. Ein Teil des gerösteten Stückes wird nach Deutschland, in die Tschechoslowakei, nach Ungarn und nach Italien ausgeführt. Die Bergleute arbeiten in Akkord; ein Hauer fördert 12—13 t Verhau in der Schicht, wobei die Bohrarbeit, Sprengen und Abführen des Erzes inbegriffen sind. Die Sprengarbeit ist seit 1780, der Etagenbau seit 1880 am Erzberg eingeführt. Anlässlich der Besichtigung wurde eine Großsprengung mit 1000 kg Dynamit vorgenommen.

NEUE BUCHER

Katalytische Umsetzungen in homogenen und enzymatischen Systemen. Von W. Frankenburger. 444 S. mit 22 Abb. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1937. Preis br. RM. 34,80, geb. RM. 36,—.

Das Buch füllt eine Lücke im deutschen Schrifttum aus. Sein Studium dürfte recht nützlich und in vielen Fällen auch lehrreich sein.

Es werden in drei größeren Abschnitten die homogenen Gaskatalysen, die homogenen Flüssigkeitskatalysen und die mikroheterogenen (enzymatischen) Katalysen behandelt.

Insbesondere gegen den 1. Teil muß eine Anzahl Bedenken erhoben werden. So wird bedauerlicherweise in der Einleitung kein scharfer Unterschied zwischen der Ordnung einer Reaktion und ihrer Molekularität gemacht, sondern beide Begriffe werden häufig verwechselt. So wird z. B. S. 17 die Verseifung des Esters durch Wasser als monomolekular angegeben, während in Wirklichkeit der Prozeß bimolekular ist und lediglich die Geschwindigkeitsgleichung der konstanten Wasserkonzentration wegen der einer Reaktion 1. Ordnung ist. Auf S. 124 wird bei der Behandlung des N_2O -Zerfalls „vom Übergang des monomolekularen Umsetzungstyps in den bimolekularen mit abnehmendem Druck“ gesprochen. In Wirklichkeit ist der N_2O -Zerfall natürlich stets ein monomolekularer Prozeß. Lediglich die Reaktionsordnung der Zerfallsgeschwindigkeit wird durch den Gesamtdruck beeinflußt.

S. 18 werden als Beispiele für bimolekulare Reaktionen der N_2O - und Cl_2O -Zerfall angeführt. Das erstere zerfällt jedoch monomolekular, das letztere über eine Kettenreaktion.

Bei der Behandlung der Halogen- und insbesondere der Jodkatalyse (S. 110ff.) wird die chemische Deutung dieser Prozesse völlig abgelehnt. Durch Rollefson wurde jedoch gezeigt, daß zum mindesten die meisten Jodkatalysen durch chemische Reaktionen zu deuten sind.

In der Tabelle (S. 123) der monomolekularen Reaktionen fehlen beim N_2O Angaben über den Druckeinfluß und ferner

jegliche Daten über das NO_2Cl und F_2O , obwohl bei beiden gerade die katalytischen Einflüsse von Fremdgasen untersucht wurden. Auf S. 130 ist für das N_2O als Strukturformel $\begin{matrix} & \text{O} \\ \text{N} & - \text{N} \end{matrix}$ angegeben, auf S. 132 die gestreckte Formel $\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{N}$, während man im allgemeinen $\text{N}\cdot\text{N}\cdot\text{O}$ annimmt.

Die Abschnitte II und III zeichnen sich durch zahlreiche Literaturangaben und eine, soweit die heutigen Kenntnisse es gestatten, vollständige Behandlung der hier insbesondere in neuerer Zeit ausgeführten Untersuchungen aus.

H.-J. Schumacher. [BB. 48.]

Lösungsspektren mit Spektren der Vitamine, Hormone, des Lignins und der chemischen Kampfstoffe und Einführung in die Absorptionsspektrophotometrie für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner, Biologen und Studierende. Von Dr. H. Mohler. Verlag Gustav Fischer, Jena 1937. Preis br. RM. 5,—, geb. RM. 6,50.

Das vorliegende Buch bringt zunächst die Grundlagen der Absorptionsspektrophotometrie und bespricht kurz die verschiedenen heute üblichen Verfahren. Sodann werden an Hand von ausgewählten Beispielen die Typen der Spektren besprochen und die Einflüsse, durch die Spektren verändert werden können. Den wertvollsten Teil des Buches bildet die Zusammenstellung der Absorptionsspektren von Naturstoffen, wie Vitamine, Hormone, Lignin, ferner die Besprechung von Problemen der Lebensmittelchemie, die mit der Methode der Absorptionsspektren behandelt werden können. Schließlich folgt ein Abschnitt über die Absorptionsspektren der chemischen Kampfstoffe, mit denen sich der Verfasser in den letzten Jahren eingehend befaßt hat. Das Buch ist ausgezeichnet geeignet, dem Chemiker als erste Einführung in dieses neue Anwendungsbereich physikalischer Methoden auf die Chemie zu dienen und dem Anfänger zu zeigen, in welcher Richtung er von der Methode Erfolg erhoffen kann.

G. Scheibe. [BB. 66.]

Zinn. Berg- und hüttenmännische Gewinnung, Verarbeitung und Verwendung. Von C. I. Mantell, ins Deutsche übertragen und bearbeitet von Dr.-Ing. W. Lidle. Verlag Wilhelm Knapp, Halle a. d. S. 1937. VIII u. 323 Seiten mit 113 Abb. und 52 Tabellen. Preis geh. RM. 25,—, geb. RM. 26,50.

Metalle, die wir nicht oder nur noch spärlich als Erze im deutschen Boden haben, erfordern unsere besondere Beachtung, wenn sich, wie beim Zinn, die Möglichkeit ergibt, durch einen Kreislauf von technischer Verwendung und Wiedergewinnung ein Metall mit derart wertvollen Eigenschaften nicht entbehren zu müssen. Nur eine Monographie, welche, wie die vorliegende, das Metall von jedem Gesichtspunkt aus behandelt, neben der Verhüttung die Metallverwendung bringt, neben die praktischen Verfahrensschilderungen die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Zinns und seiner Verbindungen gesetzt hat, kann dem gerecht werden, was gerade für uns Deutsche beim Zinn wichtig ist. Gerade weil Zinn ein wertvolles Sparmetall ist, müssen wir uns genau darüber unterrichten, besonders über seinen Kreislauf, welcher durch die Abfall- und Altstoffverwertung gegeben ist. Das Buch zeichnet sich durch eine Fülle des Stoffes auf allen Gebieten aus, durch schöne Abbildungen aus allen Ländern, durch die Wiedergabe von Wirtschaftszahlen, Stammbäumen, Legierungszusammensetzungen, Zustandsschaubildern, Patentschriftenangaben, Normentabellen, Korrosionstabellen usw. Leider sind die irrtümlichen Angaben über die thermischen Eigenschaften der Zinnoxyde aus dem Original unberichtigt übernommen. Für die Feuerverhüttung haben gerade diese besondere Bedeutung.

Kohlmeyer. [BB. 63.]

Festschrift zum 80. Geburtstage von Hofrat Professor Dr. Hans Molisch. Herausgegeben von der Zeitschrift „Mikrochemie“. 454 Seiten mit 1 Bildnis, 1 Tafel, 79 Abbildungen im Text und zahlreichen Tabellen. Verlag Emil Haim & Co. Wien u. Leipzig 1936. Preis geh. RM. 28,—.

Zum 80. Geburtstag von Hofrat Professor Dr. Hans Molisch (6. Dezember 1936) überreichte die „Mikrochemie“ dem Jubilar einen Festband, zu welchem frühere Schüler und Freunde dieses Wegebereiters und Mitbegründers der