

Durchführung dieser Reaktion flüssiges NO_2 . Aus den Gasen der NH_3 -Oxydation mit Luft läßt sich nach Abscheidung des überschüssigen Wassers durch Tieftkühlung nur festes N_2O_4 abscheiden, da der Dampfdruck von N_2O_4 beim Schmelzpunkt von $-10,4^\circ$ noch etwa $\frac{1}{5}$ at beträgt, während der Partialdruck der Stickoxyde in diesen Gasen etwa $\frac{1}{10}$ at erreicht. Man kann die so gewonnenen festen Stickoxyde auftauen und dann mit Sauerstoff und Wasser in hochkonzentrierte Salpetersäure überführen. Eine zweite Möglichkeit besteht in der Absorption des NO_2 der NH_3 -Verbrennungsgase in tiefgekühlter hochkonzentrierter Salpetersäure und Austreiben und Verflüssigen des NO_2 durch Abkühlung. Dieses Verfahren kann auch unter Druck (5 at) ausgeführt werden. Dabei ergeben sich Schwierigkeiten bei der Abscheidung des überschüssigen Reaktionswassers, das sofort einen Teil der Stickoxyde in verd. HNO_3 umwandelt. Falls die Kompression erst nach der Oxydation und Abscheidung des Reaktionswassers erfolgt, macht die Abführung der Oxydationswärme $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ zusammen mit der Kompressionswärme Schwierigkeiten. Endlich kann man NH_3 mit der theoretisch erforderlichen Menge O_2 verbrennen und bekommt auf diese Weise hochkonzentriertes NO_2 , das sich leicht verflüssigen läßt. Zur Vermeidung von Explosionen und zur Beherrschung der sehr hohen Reaktionswärme muß das $\text{NH}_3\text{-O}_2$ -Gemisch mit NO verdünnt werden, oder NH_3 muß in mehreren Stufen zugegeben werden unter jedesmaliger Abführung der Reaktionswärme, oder man verdünnt mit Wasserdampf, der mittels geeigneter Kühlvorrichtungen fast HNO_3 -frei wieder abgeschieden werden kann. Die genannten Verfahren zur Gewinnung von flüssigen Stickoxyden und hochkonzentrierter Salpetersäure kennzeichnen die Entwicklung, die die NO_2 -Absorption in den letzten 10—15 Jahren genommen hat.

Dr. habil. W. Laatsch, Halle a. d. S.: „Der Bau der Sorptionskomplexe deutscher Bodentypen“¹¹⁾.

Die Ton- und Humusteilchen unserer Acker- und Waldböden besitzen die Fähigkeit des Ionenaustausches. Sie sind damit Träger pflanzenaufnehmbarer Nährstoffe; denn die Pflanzenwurzeln können Kationen, welche an Ton- und Humus-

¹¹⁾ Vgl. auch Hofmann, Endell u. Wilm, diese Ztschr. 47, 539 [1934].

teilchen elektrostatisch gebunden sind, durch Kohlensäureausscheidung verdrängen und mit dem Bodenwasser aufnehmen. Die Fruchtbarkeit der Böden hängt jedoch nicht allein von der vorhandenen Menge aufnehmbarer Nährstoffe und dem Gehalt an Nährstoffträgern, sondern auch von einer größeren Zahl anderer Faktoren ab, unter denen die Bodenstruktur und die Pufferleistung die größte Rolle spielen. Böden mit guten Struktureigenschaften (lockerer Körnungsmaßstab) und großem Widerstand gegen Reaktionsänderungen zeichnen sich stets durch hohen Gehalt an austauschbar gebundenen Basen aus; Ca- und Mg-Ionen herrschen vor. Einen schnellen Einblick in diese Zusammenhänge gestattet die Elektrodialyse. Die Menge der dialysierbaren Basen und ihre Löslichkeit läßt sich nach Odén, Kötting u. a. durch Amperekurven veranschaulichen, welche ein gutes Bild vom Basenhaushalt verschiedener Bodentypen geben, sofern man alle Bodenhorizonte analysiert (Beispiele). Von der Menge austauschbarer Basen, die der Boden zu tragen vermag, gewinnt man nach Matson eine Vorstellung, wenn das elektrodialysierte Material mit steigenden Mengen einer Base versetzt und elektrometrisch titriert wird. Aus dem Verlauf der Titrationskurven ergibt sich einmal die Basenaustauschkapazität und zum anderen die Pufferleistung der dialysierten Ton-Humus-Komplexe in den verschiedenen pH-Bereichen (Beispiele). Die Kurven gestatten Rückschlüsse auf die qualitative Beschaffenheit der Sorptionskomplexe.

Röntgenographische Analysen haben ergeben, daß die ionenaustauschenden Tonteilchen der Ackerböden verschiedene kristalline, wasserhaltige Tonerde- und Eisentonerdesilicate darstellen, welche in Abhängigkeit von ihrer individuellen Struktur große Unterschiede in ihrer Quellbarkeit, ihrem Ionenaustauschvermögen und ihrer Zersetzung aufweisen. Vergleicht man nun die Titrationskurven elektrodialysierter, reiner, chemisch einheitlicher Tonsubstanzen mit den Kurven einzelner Bodentypen, so läßt sich die qualitative Beschaffenheit der betreffenden Bodenkomplexe genauer beurteilen (Beispiele).

Von größter Bedeutung für die nachhaltige Bodenfruchtbarkeit ist das Vorhandensein leicht verwitterbarer, basenreicher Silicate unter den feineren Korngrößen des Bodens. Ihr Nachweis durch die Dialyse und die elektrometrische Titration des dialysierten Materials wird erläutert. Aus den angeführten Analysen ergeben sich Ausblicke auf eine künftige Melioration reiner Sandböden durch silikatische Humusträger.

III. Fachgebiet Physikalische Chemie.

(Deutsche Bunsen-Gesellschaft)

Sitzung am 9. Juni 1938.

Vorsitzender: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck, Marburg.

Prof. Dr. W. A. Roth, Braunschweig: „Ausgewählte Probleme und Methoden der modernen Thermochemie.“

Es wird gezeigt, zu welchen Zwecken man genaue thermochemische Daten benötigt. Die Messungen der „klassischen“ Zeit (Jul. Thomsen und Marcellin Berthelot) genügen unseren Ansprüchen nicht mehr. Nach einer Zeit der Überschätzung, dann der Unterschätzung erlebt die Thermochemie jetzt eine zweite Blüte. Namentlich durch Anwendung elektrischer Methoden und Instrumente kann man jetzt weit genauer messen als früher; uns sind Temperatur- und Konzentrationsgebiete zugänglich, die den Klassikern verschlossen waren. Die modernen Meßmethoden werden eingehend und kritisch durchgesprochen. Die Wichtigkeit einer sicheren analytischen Rückendeckung wird betont. Möglichst direkte Messungen sind anzustreben und lassen sich öfter durchführen, als man früher annahm. Die Lücken in unseren thermochemischen Kenntnissen werden aufgezeigt. Namentlich in der Silicatchemie liegen erst die ersten Ansätze zur exakten thermochemischen Durchforschung vor; viele ältere Messungen müssen nachkontrolliert werden. Vortr. geht näher auf die Thermochemie der Eisenmetallurgie ein, namentlich auf die Schlackenbildungswärme. Für viele theoretische Berechnungen ist eine Extrapolation von Lösungswärmen und dgl. auf unendliche Verdünnung erforderlich. Auf dem Gebiete der äußerst verdünnten Lösungen liegen noch viele Widersprüche und Unsicherheiten vor. — Wenn auch in den letzten Jahrzehnten, namentlich in Amerika und in Deutschland, viel geschafft worden ist, so bleibt doch noch sehr viel zu tun.

Prof. Dr. W. Jost, Leipzig: „Verbrennungsvorgänge in Gasen.“

Es werden die Fragen behandelt: Wann explodiert ein erwärmtes Gasgemisch (insbes. ein Brennstoff-Dampf-Luft-Gemisch), wann und wie pflanzt sich eine an einer Stelle eines explosiven Gemischs eingeleitete Verbrennung in das unverbrannte Frischgas hinein fort und wie lassen sich diese Vorgänge beeinflussen. Dabei wird als Grenzfall der Flammenfortpflanzung die Detonation gestreift, die rapide, mit dem Fortschreiten einer mit Überschallgeschwindigkeit laufenden Stoßwelle gekoppelte Umsetzung, deren Geschwindigkeit von reaktionskinetischen Größen nicht mehr abhängt, sofern nur überhaupt Detonation eintritt.

Die vorliegenden Experimente über das Einsetzen einer Explosion lassen folgendes erkennen: Betrachten wir etwa als Beispiel Versuche von Townsend u. Mitarb., die für Äthan-Luft-Gemische und Drücke von 1 at aufwärts jeweils die Mindestdrücke bestimmten, bei denen bei vorgegebener Temperatur gerade noch von selbst Explosion einsetzt, und die gleichzeitig für jede Temperatur die Induktionszeiten bestimmten, die bis zum Einsetzen der Explosion verstrichen waren. Dabei treten Gebiete auf, in denen Induktionszeiten von Minuten, ja Stunden bis zur Selbstzündung vergehen. In solchen Fällen kann sicher nicht die durch die Reaktionswärme bedingte Temperatursteigerung des Gasgemischs die Ursache der Explosion gewesen sein, vielmehr muß das Gemisch während des allergrößten Teils der Induktionszeit praktisch auf konstanter Temperatur sich befinden haben. Man hat zwei Grenzfälle für die Entstehung einer Explosion zu berücksichtigen, die man als Wärmeexplosion und Explosion durch Kettenverzweigung zu bezeichnen pflegt; Ketten-

explosionen treten am augenfälligsten bei Niederdrücken (unterhalb 1 at) hervor. Es läßt sich einsehen, daß im Fall von Kettenreaktionen (auch wenn keine Kettenexplosion vorliegt) eine Beeinflussung des Einsetzens der Explosion im positiven oder negativen Sinne wohl möglich ist (Antiklopfmittel!).

Die Vorgänge bei der Fortpflanzung der Explosion in einem an einer Stelle gezündeten Gemisch liegen sehr viel komplizierter, doch läßt sich qualitativ einsehen, worauf es dabei ankommt; man erkennt ferner, daß — im Gegensatz zur spontanen Entstehung einer Explosion in einem erhitzten Gemisch — die Fortpflanzung einer Explosion gegen geringe Zusätze ziemlich unempfindlich ist, was im Hinblick auf die Explosionsgefahr von Gemischen bei Fremdzündung und deren Beeinflussung wichtig ist.

Bei der Verbrennung im Otto-Motor laufen beide Vorgänge nebeneinander ab: Umsatz des explosiven Gemisches durch eine fortschreitende Flamme, daneben als unerwünschte Reaktion spontane Umsetzung in dem heißen, adiabatisch komprimierten Gemisch, deren Geschwindigkeit u. U. bis zur Selbstzündung sich steigern kann. Wird der Umsatz als Folge der fortschreitenden Flamme überholt von dem durch spontane Reaktion im komprimierten unverbrannten Gemisch herührenden Umsatz, so hat man Klopfen. Auf Grund des Vorangegangenen läßt sich übersehen, durch welche Faktoren das Klopfen günstig oder ungünstig beeinflußt werden kann.

Dr. J. Löbering, Innsbruck: „*Kinetik und Viscosität, zwei Probleme bei den Hochpolymeren.*“

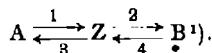
In welcher Weise müssen sich Grundmoleküle zusammenlagern, damit die typischen Eigenschaften der natürlichen und künstlichen Polymerisationsprodukte zustande kommen?

Besonders aufschlußreich waren Viscositätsmessungen. Sie berühren die Fragen nach der Gestalt, dem Lösungszustand der Teilchen und schließlich nach dem Molekulargewicht der Teilchen. Eine andere mittelbare Methode ist die Anwendung der chemischen Kinetik. Sie führte vorläufig vielleicht zu handgreiflicheren praktischen Ergebnissen. Hierzu seien zwei Beiträge kurz mitgeteilt:

I. Der Übergang in die neue Phase beim Polymerisationsprozeß.

Die eigentliche chemische Reaktion — soweit sie in homogenem Medium verläuft — kann in drei Abschnitte zerlegt werden: 1. Keimbildung, 2. Wachstumsreaktion, 3. Reaktionsabbruch.

Für die meisten natürlichen und auch technisch ausgebildeten Polymerisationsprozesse ist aber das Entstehen eines festen Produktes aus einer flüssigen oder gasförmigen Phase charakteristisch. Während des Gesamtprozesses findet hier ein Übergang vom homogenen zum heterogenen Medium statt. Augenscheinlich tritt er im System Polyoxymethylenkonz. Formaldehydlösung zutage. Für das hier statthabende Reaktionsspiel stellen wir als allgemeines Gesamtschema auf:



A = ausgefallenes Polymeres, Z = gelöstes Polymeres, B = gelöstes Monomeres.

Fallweise degeneriert es zu: $A \xleftarrow[3]{1} Z \xleftarrow[4]{2} B$, wenn Polymerat entsteht, und $A \xleftarrow[3]{1} Z \xrightarrow[2]{2} B$ beim Auflösungsprozeß.

Der gelöste Anteil an polymerisiertem Produkt kann als stabiler und instabiler Zwischenstoff fungieren. Das Verhältnis, in dem die einzelnen Teilkonstanten zueinander stehen, bestimmt den Verlauf des Prozesses und die Art der entstehenden Polymerate. Die wirkliche Polymerisationsreaktion mit ihrer dreifachen Unterteilung ist in der Konstante k , zusammengefaßt. Die im hier betrachteten System oft regellos anmutenden Erscheinungen können unter Annahme dieses Mechanismus widerspruchsfrei erklärt werden.

II. Der Einfluß von UV- und Röntgenstrahlen auf die Viscosität von Lösungen Hochpolymerer.

Die bisherigen Untersuchungen mit einem Differentialviscosimeter¹⁾ haben gezeigt, daß nach Bestrahlung mit UV

¹⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 48, 638 [1937]; s. a. diese Ztschr. 50, 498 [1937].

²⁾ Eine nähere Beschreibung des Apparates erfolgt an anderer Stelle.

1. Die Viscosität stark herabgesetzt wird,
2. im Zusammenhang damit der Gültigkeitsbereich des Hagen-Poiseuilleschen Gesetzes verschoben wird.

Die Veränderungen scheinen irreversibel zu sein, sie sind nur bis zu einem bestimmten Betrag möglich. Sie wurden u. a. beobachtet bei: Gelatine in Wasser, Agar in Wasser, Zellwolle in Aceton, Zellwolle in Methylchlorid. Sie treten nicht ein bei Paraffin in CCl_4 und verschiedenen Lösungen Niedermolekularer. Die Stoffe werden aus den bestrahlten und unbestrahlten Lösungen in anscheinend gleicher Beschaffenheit durch Eindampfen wiedererhalten. Eine Erklärung der Erscheinung soll jetzt noch nicht gegeben werden.

Aussprache:

Kern, Freiburg i. Br.: Die Versuche über die Einwirkung von Röntgenstrahlen oder ultraviolettem Licht auf Lösungen von makromolekularen Verbindungen lassen sich durch einen irreversiblen Abbau der Makromoleküle im Sinne von Staudinger erklären. — Schulz, Freiburg i. Br.

Dr. H. Tollert, Berlin: „*Strukturuntersuchungen an Gemischen wässriger Salzlösungen mit Hilfe von Viscositätsmessungen.*“

I. Über den Nachweis von Molekülverbindungen höherer Ordnung.

Mit Hilfe des Prinzips von P. Job konnte viscosimetrisch nachgewiesen werden, daß im System $NaCl + KCl$ keine Verbindung höherer Ordnung in wässriger Lösung existiert, dagegen besteht sie im System $MgCl_2 + KCl$ als $MgCl_2 \cdot KCl$ in Übereinstimmung mit den refraktometrischen Untersuchungen von Spacu u. Popper³⁾. Das System $(NH_4)_2SO_4 + ZnSO_4$ zeigt eine Komplexverbindung $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2ZnSO_4$ im Widerspruch zur Siedepunktsanalyse der gesättigten Salzlösungen von Corneu und Klug⁴⁾.

II. Über die Lage des homogenen Gleichgewichts bei reziproken Salzpaaren.

Für technische Zwecke der Kaliindustrie war die Aufgabe gestellt, die Viscosität hochkonzentrierter Lösungsgemische von n Komponenten mit Hilfe einer Mischungsregel aus den Viscositäten der Einzellösungen zu berechnen. Zu diesem Zweck wurden die Isothermen und Polythermen folgender Salzlösungen $NaCl, KCl, MgCl_2, Na_2SO_4, K_2SO_4, MgSO_4, CaCl_2, NH_4Cl, (NH_4)_2SO_4, NaNO_3, KNO_3$ zwischen 20 und 80° aufgenommen. Hierbei wurde außerdem eine graphische Methode ausgearbeitet, die es gestattet, mit technisch brauchbarer Genauigkeit aus zwei Messungen und mit geringerer Genauigkeit aus einer einzigen Viscositätsmessung einer einfachen Lösung alle übrigen Werte für beliebige Konzentrationen zwischen 20 und 80° zu berechnen. Für die Mischungsviscosität eines Lösungsgemisches von n Komponenten ergab sich eine Mischungsregel, mit deren Hilfe es möglich ist, bei reziproken Salzpaaren die Lage des Gleichgewichts anzugeben, da es sich nach dem Prinzip der kleinsten Wirkung einstellt.

III. Über die Basizität der Nitrate der Ceriterden.

Es wurden die dynamischen Viscositäten der reinen Erdensalzlösungen sowie in Mischung mit Salpetersäure bei 20° gemessen. Mit Hilfe des von Tollert früher⁵⁾ experimentell eingeführten Begriffes der spezifischen Ionenviscosität η_{sp} ist es möglich, die Zurückdrängung der Hydrolyse der Cerit-nitratlösungen durch die Salpetersäure zu berechnen. Ermittelt man η_{sp} des Erdensions einmal aus der reinen Lösung und dann aus der gemischten Lösung, so ist die Verminderung von η_{sp} im zweiten Fall ein Maß für die Änderung der Hydrolyse durch die Säure und unter sonst gleichen Bedingungen ein Maß für die Basizität der Ceriterden. Vergleicht man diese Werte mit den von Noddack u. Brück⁶⁾ bzw. von Holleck u. Noddack⁷⁾ kürzlich direkt gemessenen Reduktionspotentialen der Ceriterdensulfatlösungen, so zeigt die Normierung der beiden Kurven eine befriedigende Übereinstimmung, so daß eine Beziehung zwischen Viscosität und Reduktionspotential aufgefunden wurde.

³⁾ Z. physik. Chem., Abt. B. 25, 460 [1934].

⁴⁾ Bull. Soc. chim. France 41, 1009 [1927].

⁵⁾ Z. physik. Chem., Abt. A. 172, 129 [1935].

⁶⁾ Diese Ztschr. 50, 362 [1937].

⁷⁾ Ebenda 50, 819 [1937].