

zwischen dem Umwandlungspunkt zweier enantiotroper Modifikationen eines Stoffes besteht. Ebenso wie die drei oberen charakteristischen Punkte wird auch der Umwandlungspunkt verschoben, wenn die eine Phase einen anderen Stoff gelöst enthält. Es besteht dann ein Gleichgewicht zwischen dieser festen Lösung einerseits und dem reinen Lösungsmittel (in der enantiotropen Modifikation) andererseits. Der Vortragende zeigt weiter, daß aus der Verschiebung des Umwandlungspunktes sich das Molekulargewicht des gelösten Stoffes in der festen verdünnten Lösung auf thermodynamischem Wege berechnen läßt, wenn die Umwandlungswärme bekannt ist. Als experimentelles Beispiel wurde Zinn untersucht, dessen Umwandlungspunkt sich mittels des Umwandlungselementes $\text{Sn}_{\text{weiß}} \rightleftharpoons \text{Sn}_{\text{grau}}$ zu $18,9^\circ$ bestimmt wurde. Der Temperaturkoeffizient der E. M. K. ergab sich zu 0,0843, so daß sich die Umwandlungswärme nach der Helmholtz'schen Formel zu 9,6 Kal. pro g ergab. Es wurde nun mit Hilfe eines ganz analogen Umwandlungselementes der Umwandlungspunkt von grauem Zinn gegen Zinnlegierungen mit Gold, Silber und Quecksilber gemessen. Die Erniedrigung des Umwandlungspunktes ergab, daß sich das Quecksilber in der festen Lösung atomar gelöst hatte, was auch mit anderen Beobachtungen übereinstimmt. Für Silber wurden keine entscheidenden Resultate gefunden, während sich Gold nicht in Zinn auflöst.

Prof. Dr. C. Doelter - Graz: „Über Theorie der Silikatschmelzlösungen“.

Der Referent hat sich die Aufgabe gestellt, die Bildung der Silikate zu erforschen, wobei van't Hoff's berühmte Arbeit über die Bildung der Salzlager zum Vorbilde dient. Doch sind große technische Schwierigkeiten zu überwinden, namentlich wegen der hohen Temperaturen. Als Vorarbeiten müssen die Schmelzpunkte und die Schmelzwärmen bestimmt werden, und ist namentlich in bezug auf letztere unsere Kenntnis noch eine sehr geringe; denn ist die Schmelzlöslichkeit der Silikate paarweise bestimmt worden, so müssen die Erstarrungskurven binärer und ternärer Silikatgemenge festgestellt werden. Dies hat der Referent für eine Anzahl einfacher Silikate ausgeführt und die eutektischen Mischungen experimentell bestimmt.

Stellt man eine Anzahl von Gläsern her, die einer fortschreitenden Menge einer Komponente A mit B entsprechen, so wird man durch Feststellung der Erstarrungspunkte die Erstarrungskurve und durch Erwärmen die Schmelzkurve erhalten. Durch die in Silikaten immer eintretende Unterkühlung erhält man aber nicht die richtigen Erstarrungspunkte, sondern zu niedere, und sind die Erstarrungsintervalle im Gegensatz zu den Schmelzintervallen bei der Erwärmungsmethode sehr große. Man kann daher den untersten Punkt der Erstarrungsintervalle der eutektischen Mischung nicht als den Kristallisationsendpunkt ansehen.

Ein großer Unterschied zwischen Silikat-schmelzen und Legierungen ergibt sich ferner bezüglich der Ausscheidungsfolge; dieselbe folgt nicht unbedingt nach dem eutektischen Schema, sondern meist so, daß von den Komponenten A und B sich derjenige mit größerer Kristallisationsgeschwindigkeit zuerst ausscheidet,

wenn die von B sehr klein ist, auch wenn B im Verhältnis zur eutektischen Mischung vorherrscht.

Nur wenn der Unterschied in der Kristallisationsgeschwindigkeit und dem Kristallisationsvermögen gering ist, und die Ausscheidungen so vor sich gehen, wie die Theorie es ergibt, wobei eben auch infolge von Übersättigungen labile Gleichgewichte entstehen, so daß sich bald A von B, bald B von A ausscheidet. Beachtenswert ist hierbei, daß auch infolge dieser Faktoren die eutektische Mischung sich zumeist nicht ausscheidet, daher Eutektstruktur äußerst selten ist.

Weitere Einflüsse sind auch durch Bildung von Mischkristallen, durch Veränderungen im Molekularzustand der lösenden Komponente bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen hervorgebracht. Im allgemeinen werden aber Silikate von sehr kleiner Kristallisationsgeschwindigkeit (resp. Kristallisationsvermögen) sich meist später abscheiden, auch wenn sie dem Eutektikum nach vorherrschen.

Die Bestimmung des Molekulargewichts flüssiger (geschmolzener Silikate) durch die van't Hoff'sche Formel:

$$t = \frac{m}{M} \cdot \frac{0,02 T^2}{V}$$

führt wegen der Schwierigkeit der Bestimmung der unteren Grenze des Schmelzpunktintervalles schwer zum Ziel, und von den Faktoren q und T ist namentlich ersterer unsicher. S. Vogt¹⁾ glaubte, aus einigen Bestimmungen zu dem Schlusse zu kommen, daß alle Silikate im flüssigen Zustande nicht polymerisiert sind; für den Olivin, Mg_2SiO_4 , dürfte das nach meinen letzten Bestimmungen vielleicht richtig sein, für andere Silikate, namentlich für kompliziertere Al-Silikate, ist dies noch sehr zweifelhaft, um so mehr, als wir den Dissoziationsgrad nicht kennen. Zumeist sind die Schmelzpunktserniedrigungen geringer als die berechneten, was auf Polymerisation deutet.

Ziegler - Zürich: „Über die Zahl der Aggregatzustände“.

Redner trug seine von den allgemein geltenden ziemlich abweichenden Anschauungen vor, die er auch in seiner Broschüre „Über die wahren Ursachen der Lichtausstrahlung des Radiums“ niedergelegt hat.

V. Abteilung.

Angewandte Chemie und Nahrungsmitteluntersuchung.

Keine Sitzung mehr.

IV. Donnerstag, den 28. September.

Va. Abteilung.

Agrikulturchemie und landwirtschaftliches Versuchswesen.

Wein-Weihenstephan: „Über die Einwirkung saurer Fabrikgase auf die Vegetation“.

Bachhaus - Berlin: „Das Wasser als Pflanzennährstoff“.

¹⁾ Centralbl. f. Min. u. Geol. 1904, 49; Chem. Centralbl. 1904, I, 1633.