

KWI. für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Colloquium am 20. Januar 1942.

Prof. Dr. Dr. nat. h. c. I. N. Stranski, Leiter des Instituts für physikalische Chemie der Universität Sofia, z. Z. Physikalisch-chemisches Institut der Universität Breslau: *Über den Schmelzvorgang bei nichtpolaren Kristallen*.

Der Gedanke, den Schmelzvorgang bei den Kristallen als eine Auflösung in der eigenen Schmelze zu betrachten, stammt von Tammann¹⁾. Volmer u. Schmidt²⁾ verbanden damit die bedeutsame Beobachtung, daß gerade gut ausgebildete Flächen an Hg- und Ga-Einkristallen durch die eigene Schmelze nicht vollkommen benetzt werden (ähnlich verhalten sich auch Cd- und Zn-Einkristalle³⁾), um experimentell nachzuweisen, daß an solchen Flächen beim Schmelzen kleine Überhitzbarkeiten eintreten. Im Einklang mit der insbesondere von Volmer und Schmidt vertretenen Auffassung und auf Grund einer Analyse des vorhandenen Beobachtungsmaterials über Kristallwachstum aus Schmelzen⁴⁾ wird folgende Annahme gemacht: Mit Annäherung an den Schmelzpunkt sollen die an schwächsten gebundenen Kristallbausteine eine dem Schmelzvorgang entsprechende Änderung noch unterhalb des Schmelzpunktes erfahren. Am schwächsten gebunden ist der Baustein in der Halbkristall-Lage und ebenso schwach gebunden - aber nur bei den nichtpolaren Kristallen - sind es auch die Bausteine an den Kristallecken der Gleichgewichtsform. Der Schmelzpunkt eines einzelnen Bausteins ist folgendermaßen zu definieren: Zur Hälfte einer hinreichend lang gewählten Beobachtungszeit muß der Baustein sich noch im ungeänderten und zur anderen Hälfte im umgewandelten Zustand vorfinden. Zwischen dem so definierten elementaren Schmelzpunkt des Bausteins in der Halbkristall-Lage und dem Schmelzpunkt des Kristalls müssen folgerichtig noch eine Reihe anderer elementarer Schmelzpunkte angenommen werden. An Hand eines vereinfachten Kristallmodells ergibt sich, daß die Kristallgleichgewichtsform dabei ständig komplizierter wird; mit Annäherung an den Schmelzpunkt werden die ursprünglichen Kristallecken von einer ständig wachsenden Anzahl neu auftretender Flächen geschnitten. Die neuen Flächen sind bereits unterhalb des Schmelzpunktes von Quasischmelzsichten bedeckt, und an diesen entsteht spontan die neue flüssige Phase. Dagegen sind die bei den tieferen Temperaturen vorhandenen Gleichgewichtsformflächen in der Regel durch die eigene Schmelze nur unvollkommen benetzbar, und zwar aus folgendem Grund: Diese Gleichgewichtsformflächen sind im allgemeinen Flächen mit großer Netzdichte. Die Moleküle der Schmelze haben aber eine größere Raumerfüllung als die Kristallbausteine. Daher wird man aus einfachen geometrischen Gründen die Kristallbausteine der äußersten Netzebene einer Gleichgewichtsformfläche nicht durch Schmelzmoleküle ersetzen können. Wiederum ist der Unterschied zwischen der Raumerfüllung im festen und flüssigen Zustand nicht so groß, daß eine dichteste Schmelznetzebene noch irgendwie sonst mit der Kristallnetzebene koinzidieren könnte. Bedeckt man demnach energetisch ausgezeichnete Stellen einer solchen Kristallfläche mit Schmelzmolekülen, so werden letztere schwächer gebunden sein als in der Oberflächenschicht der Schmelze, denn im ersten Fall würden die Einwirkungen seitens der tangential zur Fläche gelagerten Nachbarn praktisch fehlen. Wegen weiterer Einzelheiten und Anwendungen sei auf eine inzwischen anderwärts erschienene Veröffentlichung verwiesen⁵⁾.

Colloquium am 10. März 1942.

Prof. Dr. A. Pongratz und K. Schober: *Chemische und physikalische Merkmale von Vanadinoxylations-Katalysatoren*. (Vorgetragen von A. Pongratz.)

Ausgehend von einer Übersicht neuzeitlicher Verfahren von katalytischen Oxydationen in der Gasphase und der hierbei benutzten verschiedenenartigen Katalysatoren, wird das Gemeinsame der verwendeten Katalysatoren hervorgehoben (die zugehörigen Elemente finden sich fast stets in den Gebieten der Minima der Atomvolumen in Abhängigkeit von der Ordnungszahl).

Im Zusammenhang mit der eigenen Fragestellung wird die maximale Reduktionswirkung von Naphthalindämpfen, Äthan und Äthylen auf Vanadinpentoxyd unter Verwendung von Stickstoff als Trägergas bei Temperaturen über 300° analytisch festgehalten und die Sauerstoffabgabe im Durchschnitt zu 2,2% gefunden. So-wohl das unbenutzte Vanadinpentoxyd als auch das schwarze Reduktionsprodukt wird röntgenographisch charakterisiert. Der schweren Reoxydierbarkeit der schwarzen Vanadinoxide bei 320°

¹⁾ Z. physik. Chem., Abt. A, **68**, 205 [1910]. Vgl. auch R. Bloch, T. Brings u. W. Kuhn, ebenda, Abt. B, **12**, 415 [1931].

²⁾ Ebenda, Abt. B, **35**, 467 [1937].

³⁾ I. N. Stranski u. E. K. Papad, ebenda, Abt. B, **38**, 451 [1938]; I. N. Stranski, Ber. dtsch. chem. Ges. (A) **12**, 141 [1939]; B. Ronkow, Dissert. Sofia 1940; L. Keremidtschew, Dissert. Sofia 1941.

⁴⁾ R. Nacken, Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Beil.-Bd. [Abh.] Abt. A **1915**, II, 133; Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A **1917**, 191.

⁵⁾ I. N. Stranski, Z. Physik **119**, 22 [1942].

zu Vanadinpentoxyd wird der Befund der übermikroskopischen Aufnahmen gegenübergestellt, die eine wesentliche Vergrößerung des Korns im schwarzen Reduktionsprodukt im Vergleich zu dem des unbenutzten Vanadinpentoxydes erkennen lassen. Dieser Befund wird in Parallel gebracht mit Beobachtungen von K. Brili⁶⁾ an Eisenoxydkatalysatoren für die Ammoniaksynthese (Vergrößerung und gleichzeitiges Unwirksamwerden von nicht mit Aluminiumoxyd stabilisiertem Eisenoxyd).

Die Studien wurden auf ein weiteres Katalysatormodell ausgedehnt: ein im wesentlichen aus Titanylvanadat bestehender Katalysator ($TiO \cdot (VO_3)_2$) wird durch Naphthalindämpfe im Stickstoffstrom bei 320° ebenfalls zu grauschwarzen Produkten reduziert, deren Reoxydation aber vergleichsweise zum Reduktionsprodukt aus dem Vanadinpentoxyd etwa nur den zehnten Teil der Zeit erfordert. In Übereinstimmung damit steht der Befund der übermikroskopischen Aufnahmen des Titanylvanadates und seines Reduktionsproduktes, die den gleichbleibenden feinen Verteilungszustand zeigen. Auch die Röntgeninterferenzspektren (Debye-Scherrer-Diagramme) der beiden Grenzzustände sind sich viel ähnlicher als das des Vanadinpentoxydes und seines Reduktionsproduktes. Überdies ist im Falle des Titanylvanadates die Sauerstoffspanne zwischen diesem und seinem Reduktionsprodukt auf rund 4% erhöht (2,2% beim Vanadinpentoxyd und seinem Reduktionsprodukt). Auf Träger aufgetragen sind die benutzten Typen grundsätzlich als Katalysatoren verwendbar.

Deutsche Chemische Gesellschaft zu Berlin.

Sitzung am 18. April 1942 im Hofmann-Haus.

Vorsitzender: Prof. Dr. P. A. Thießen.

I. N. Stranski: *Zur Deutung der Ätzfiguren an Al-Kristallflächen*.

Die Ätzfiguren an Al-Kristallflächen ergeben mit dem Abdruckverfahren von *Mahl* stets ein würfelförmiges Relief mit meistens gut ausgeprägten Ecken und Kanten. Vergleicht man dieses Ergebnis mit den Forderungen der Theorie, so ergibt sich eine volle Diskrepanz. Das Al müßte nämlich nach den bisherigen Erfahrungen mit anderen Metallen sich als ein nicht polares Kristall verhalten. Die konvexen Teile der Ätzfiguren sollten danach gerundet sein, und die konkaven Teile in erster Linie die Flächen 111 und 001 aufweisen. Die gemeinsame Untersuchung dieses Falles mit *Mahl* ergab folgende Erklärung als recht befriedigend: Die Ätzfiguren werden nicht durch das Reagieren des Al-Kristalls selbst mit dem Lösungsmittel verursacht, sondern liefern einfach die Lösungsmöglichkeiten eines Reaktionsproduktes. Als solches wird eine die Al-Kristalloberfläche bedeckende Oxydschicht angenommen. Für die einionige Oxydschicht ergibt sich das NaCl-Gitter, und auf Grund einer Untersuchung der energetischen Verhältnisse an deren Oberfläche erscheint der Steinsalzcharakter in noch ausgeprägterem Maße als am massiven Steinsalzgitter selbst. Die Form der Al-Ätzfiguren erhält damit eine sehr einfache und plausible Erklärung. Es war aber auch zu erwarten, daß der nicht polare Charakter des Aluminiums zum Vorschein kommen würde, wenn man den Sauerstoff beim Ätzvorgang ausschließt. Neuere Versuche von *Mahl*, bei welchen das Aluminium mit trockenem HCl-Gas bei etwa 300° geätzt wurde, haben diese Vermutung voll bestätigt. An den (konkaven) Ätzgruben erscheint tatsächlich das Oktaeder, dessen Ecken durch Würfelflächen abgeschnitten sind.

Deutsche Keramische Gesellschaft.

Sächsische Bezirksgruppe.

8. Jahrestagung am 31. Januar und 1. Februar 1942 in Meißen.

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

Prof. Dr.-Ing. A. Grumbrecht, Bergakademie Clausthal: *Die Sowjetunion und ihre Rohstoffquellen*.

Auf Grund persönlicher Eindrücke auf zwei Reisen, unterstützt durch anschauliche Lichtbilder, die sowohl Land und Leute als auch zahlreiche Einzelheiten vermittelten, gab Vortr. einen weitgespannten Überblick zu dem Vortragsthema.

Aussprache: Dr.-Ing. habil. K. Stöcke, Berlin, gab an Hand der geologischen Karte Russlands einen speziellen Einblick in die Belange der Steine- und Erden-Industrie.

Prof. Dr. K. Endell, T. H. Berlin: *Was bringt die moderne Tonforschung dem Keramiker?*

Für die moderne Tonforschung waren in den vergangenen Jahren infolge des immer weiteren Eindringens in den Bereich kleinerer Teilchengrößen die Erkenntnisse der Röntgenfeinstrukturuntersuchung, der Elektronenmikroskopie und die Bestimmung der austauschfähigen Ionen von besonderer Bedeutung. Die besten Erkenntnisse auf dem Gebiet der Tonminerale liegen für den Kaolinit vor. Für die glimmerartigen Tonminerale, die sich bisher der

⁶⁾ Vgl. diese Ztschr. **55**, 76 [1942].

⁷⁾ Vgl. hierzu den demnächst in dieser Ztschr. erscheinenden Aufsatz von U. Hofmann, „Nenes aus der Chemie der Tone“, vorgetragen auf der Vortragsveranstaltung des VDCh in Breslau am 14. Februar 1942; s. u. S. 177.

rationellen Analyse entzogen haben, und ebenso für den Montmorillonit hat die Forschung in den letzten Jahren wesentliche Aufschlüsse gebracht. Diese Erkenntnisse müssen zwangsläufig bei der Beurteilung von Rohstofflagerstätten und bei den Gestaltungsprozessen im Betrieb berücksichtigt werden.

Speziell für die Steinzeug-, Klinker- und Ziegeltonen, die sich weitest gehend vom Kaolinit entfernen, werden neue Untersuchungsverfahren nach einem neuen Untersuchungsschema einzuführen sein. Wesentliche Hinweise könnten die Ergebnisse der Untersuchungen an Schlammstoffen natürlicher Gießereisande bringen. An Hand zahlreicher Lichtbilder, die einen Ausschnitt aus der Tonforschung des letzten Jahrzehnts vermittelten, führte Vortr. die bis jetzt gewonnenen Erkenntnisse vor Augen und berichtete zugleich über die in Amerika gemachten und in der dortigen Literatur veröffentlichten Erfahrungen. Im Schlusswort wies er darauf hin, daß schon jetzt, solange noch gute und brauchbare Tone vorhanden sind, die Forschungsarbeiten so weit getrieben werden müssen, daß der Einsatz bisher ungenützter Rohstoffe zu einem gewissen

Zeitpunkt sofort möglich ist, eingedenk dessen, daß die Wissenschaft von heute die Technik von morgen sein wird.

Prof. Dr. F. Fichtner, Direktor der Staatlichen Porzellan-galerie, Dresden, Leiter der künstlerischen Arbeiten der Deutschen Keramischen Gesellschaft: *Ziele und Aufgaben des Kunstausschusses der Deutschen Keramischen Gesellschaft*.

Eröffnungssitzung des Kunstausschusses der Deutschen Keramischen Gesellschaft.

Prof. Dr. F. Fichtner legte sein spezielles Programm vor und gab die Aufteilung der geplanten Arbeiten unter einzelne Mitarbeiter bekannt.

Sitzung des Rohstoffausschusses der Deutschen Keramischen Gesellschaft.

Dr.-Ing. H. Lehmann, Dresden, behandelte Fragen der Begriffsbestimmung keramischer Rohstoffe. Das Ergebnis dieser Arbeiten soll demnächst veröffentlicht werden.

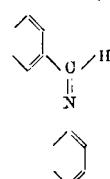
RUNDSCHE

Eine Glimmentladungsrohre zur Anregung organischer Substanzen durch Elektronenstoß beschreiben Schüler u. Woeldike. Zur Anregung dient die positive Säule. Die Hohlelektroden sind wassergekühlt. Verwandt werden Wechselstrom (~ 9000 V) und eine Stromstärke zwischen 20 und 1,5 mA. Durch zwei mit flüssiger Luft gekühlte Fallen wird erreicht, daß im Beobachtungsraum zwischen diesen Fallen, in dem die zu untersuchende Substanz kontinuierlich verdampft wird, das reine Spektrum des Stoffes und nicht Spektren von Molekülbruchstücken auftreten. Die Entladung zwischen den Kühlfallen wird durch ein Trägergas von geringem Druck, i. allg. zweckmäßig H_2 , aufrechterhalten; mitunter ist auch ein Edelgas, vor allem Kr, dafür notwendig. Die Röhre ist aus Quarz und mittels eines Luft-Lichtgas-Gebläses durch Abbrennen leicht zu reinigen. Es können damit auch sehr reaktionsfähige Stoffe untersucht werden, da sie nicht mit Metallteilen in Berührung kommen. Das Anwendungsgebiet scheint sehr groß zu sein. - (Chem. Technik 15, 99 [1942]; vgl. a. Angew. Chem. 54, 91 [1941]; 55, 127 [1942].) (87)

Ein neues Reagens auf Aldehyde liegt nach den Erfahrungen von F. G. Singleton u. C. B. Pollard im N,N -Dibenzyl-m-phenylen-diamin vor. Gibt man 5 cm³ einer 95%igen alkoholischen Lösung von diesem Reagens zu zwei Tropfen der zu untersuchenden Substanz, so erhält man mit Aldehyden folgende Farbreaktionen: a) Gesättigte aliphatische Aldehyde: Anfangs Rotfärbung, innerhalb von 10 min folgt eine hellgrüne Fluorescenz, die sich beim längeren Stehen verstärkt. Eine Ausnahme bildet Formaldehyd, der eine Gelbfärbung ohne folgende Fluorescenz gibt. b) Ungesättigte aliphatische Aldehyde: Zu Beginn dunklere Rotfärbung als bei a, nach etwa 10 min erscheint eine stumpfe, dunkelbraune Fluorescenz. Hexadien-(2,4)-al und Zimtaldehyd geben eine ungewöhnlich intensive Rotfärbung, aber keine Fluorescenz. c) Aromatische Aldehyde: Zuerst Farben von hellgelb bis dunkelrot, nach 2-3 h erscheint eine hellgrüne Fluorescenz. - (J. Amer. chem. Soc. 63, 240 [1941].) (75)

Die Fischer-Heppsche Umlagerung der aromatischen Nitrosamine zu p-Nitrosaminen ist nicht, wie man meist angenommen hat, als intramolekulare Umlagerung aufzufassen. Neber u. Rauscher haben vielmehr festgestellt, daß die Einwirkung von Salzsäure zu einer Spaltung in sek. Amin und Nitrosylchlorid führt, das nunmehr in 2. Phase mit dem Amin in p-Stellung reagiert. Diese Auffassung wird dadurch bewiesen, daß es gelingt, das abgespaltene Nitrosylchlorid in mehr oder weniger großem Umfang durch zugesetzte Basen, z. B. Diphenylamin oder Dimethylamin, oder durch Anethol abzufangen. - (Liebigs Ann. Chem. 550, 182 [1942].) (92)

cis-trans-Isomerie des Benzalanilins ist nach Untersuchungen von Wiegand u. Merkel als unwahrscheinlich zu bezeichnen. trans-



Konfiguration ist ausgeschlossen auf Grund der UV-Absorption (Vergleich mit 2-Phenyl-benzimidazol) sowie der thermischen Analyse (System mit Phenanthridin); cis-Konfiguration kommt nach Dipolmessungen nicht in Frage. Man muß infolgedessen annehmen, daß der Valenzwinkel zwischen N-Atom und Benzol-Kern gestreckt ist. - (Liebigs Ann. Chem. 550, 175 [1942].) (91)

Kropferzeugende pflanzliche Substanzen sind, wie Verfütterung bei Kaninchen und anderen Tieren zeigt, nach E. Maschmann nicht nur in frischem Rot-, Blumen-, Wirsingkohl und Kohlrabi enthalten, was bekannt war, sondern in den meisten Vertretern der Familie Cruciferae, d. h. unsern wichtigsten Gemüse- und Öl-pflanzen und in deren Samen, unabhängig von der Jahreszeit. Sie werden beim Trocknen des Weißkrauts (bei bis zu 60°) und bei der Gärung zu Sauerkraut nicht zerstört, wohl aber bei einstündigem Kochen des Sauerkrauts, sind in Äther, Petroläther und Aceton nicht löslich, waren dagegen aus gelbem Senfsamen mit heißem Alkohol extrahierbar. Die wirksame Substanz konnte daraus nicht isoliert werden; sie ist nicht das Senfölglucosid oder das dieses spaltende Enzym. Der Wirkungsmechanismus ist noch völlig unbekannt.

Die durch die kropferzeugende Substanz hervorgerufene parenchymatische Struma geht durch Spuren von Jod-Ion, parallel mit deren Menge, in eine Jod-Basedow-Struma mit ihren charakteristischen Folgeerscheinungen über, und wahrscheinlich spielt die Substanz auch eine Rolle bei der Entstehung der menschlichen Hyperthyreosen. Auf mögliche Folgen einseitiger Rohkosternährung wird hingewiesen. - (Naturwiss. 30, 261 [1942].) (97)

Riesenwuchs bei Hefe durch carcinogene Kohlenwasserstoffe, ähnlich wie durch polyploidisierende Stoffe (Acenaphthene, Campher; vgl. Chemie 55, 16 [1942]), erzielt R. Bauch. Bierwürzelösungen, die mit 3,4-Benz-pyren, 1,2,5,6-Dibenz-anthracen oder Methylcholanthren gesättigt oder mit einer acetonischen Lösung davon (z. T. auch mit 0,5% desoxycholsaurem Na zur besseren Lösung der Kohlenwasserstoffe) versetzt worden waren, wurden sterilisiert und mit Klon 1 einer Brauereibetriebshefe beimpft. Nach 24 h wurde auf Malzagarplatten abgeimpft. Während Dibenzanthracen unwirksam war, zeigten sich bei den Versuchen mit Benzpyren und Methylcholanthren ebenso wie in den Versuchen mit Campher in den gebildeten kleineren Kolonien Gigasrassen mit etwa doppeltem Zellvolumen, die sich in mehrfachen Passagen als konstant erwiesen, so daß man wohl von mutationsauslösender Wirkung der carcinogenen Stoffe sprechen kann. Unter besonderen Bedingungen war der Riesenwuchs mit Benzpyren bereits in 4 h zu erzielen. - (Naturwiss. 30, 263 [1942].) (98)

Die biologisch-dynamische Düngung verwirft die Anwendung der Mineraldünger und sucht wirksame Düngemittel dadurch zu erzielen, daß Stallmist und Kompost mit kleinen Mengen von bestimmten Pflanzenextrakten behandelt werden, in denen angeblich die Strahlungskräfte gewisser Gestirne aufgefangen werden. Bei Versuchen der Versuchsanstalt Großbeeren über die biologisch-dynamische Wirtschaftsweise ergaben die biologisch-dynamischen Komposte den gleichen Erfolg wie entsprechende gewöhnliche Komposte. Eine zusätzliche mineralische Düngung brachte dagegen etwa 22% Mehrertrag gegenüber der rein organischen Düngung. Auch die Qualität der Ernte ließ keinen Schluß auf besondere Vorteile der biologisch-dynamischen Behandlung zu. - (Prof. Dr. Reinhold, Pillnitz, Forsch. f. Volk u. Nahrungsfreiheit 1942, 115.) (85)

Über die Bekämpfung der „Heidemoorkrankheit“ mit Kupferschlacke der Norddeutschen Affinerie Hamburg in 2 Jahre langen Gefäß- und Feldversuchen berichtet K. Scharrer. Ziel der Arbeiten ist, ein wertloses Abfallprodukt, aus dem bisher hauptsächlich Pflastersteine gewonnen wurden und das im übrigen in Form von Schutthalde den Betrieb belastete, einem wichtigen Verwendungszweck zuzuführen und dabei das zum Düngen in großer Menge benötigte Cu einzusparen. Diese Hochofenschlacke kupferhaltiger Erze, die vorwiegend SiO_2 und Fe, daneben 0,413% Cu und u. a. Mn, Mo, CaO, As und Pb enthält, hatte keine schädlichen Nebenwirkungen auf Kulturpflanzen. Sie eignet sich für Böden, bei denen leichte Cu-Mangelerscheinungen auftreten, auch als Vorratsdüngung für sog. Grenzböden, doch reicht die günstige Wirkung, auch die Nachwirkung, nicht an die von Kupfersulfat heran. Man wendet zweckmäßig statt 50 kg $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ etwa 900 kg Hamburger Schlacke je Hektar an. - (Forschungsdienst 13, 33 [1942].) (94)

Erhöhte Transparenz von Glasoberflächen erzielen Jones u. Homer durch Herauslösen der Substanzen mit höherem Brechungsindex mit 1%iger HNO_3 , so daß nur SiO_2 in der Oberfläche zurückbleibt. (Vgl. auch Smakula, Chem. Fabrik 13, 206 [1940].) Schwächere Säuren, wie Phosphorsäure, Essigsäure, Borsäure, reagieren langsamer und sind deshalb für dichte Ba-Gläser geeignet. Große Werkstücke müssen sorgfältig auf gleiche Temperatur gebracht werden; stark reaktionsfähige Ba- und Pb-Gläser können durch Erhitzen nach der Säurebehandlung vor weiterer Veränderung ihrer Oberfläche geschützt werden, da dadurch die Angreifbarkeit stark herabgesetzt wird. - (J. opt. Soc. America 30, 654 [1940]; 31, 34 [1941].) (90)