

Werk

Titel: Besprechungen

Ort: Berlin

Jahr: 1918

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?34557155X_0006|LOG_0228

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

Phasenlehre *Eis* ausgeschieden werden müssen. Es sähe also so aus, als ob das Ludwig-Soretische Phänomen eine Anreicherung der Kristallart H_2O verursacht habe. Wir dürfen also gar nicht annehmen, daß immer die in den kälteren Teilen des Schmelzraumes angereicherten Stoffe auch diejenigen sein müßten, welche zuerst auskristallisierten. Eine Erklärung der sogenannten basischen Randzonen durch eine Anreicherung und Ausscheidung der sogenannten dunklen Silikate steht als auf einer unsicheren Grundlage, so lange man das Ludwig-Soretische Phänomen als alleinige Ursache derartiger Differentiationen betrachtet und die Schmelzgleichgewichte in den natürlich vorkommenden Systemen nicht vollständig erforscht sind. A. Harker (Natural History of Igneous Rocks, London, 1909, p. 316) hat mit Hilfe der oben gegebenen van't Hoff'schen Beziehung berechnet, daß ein Temperaturgefälle von 100° in einer silikatischen Schmelzlösung von $1200^\circ C$ eine Konzentrationsverschiebung im Verhältnis 1,07:1 zur ursprünglichen Zusammensetzung nach den kälteren Teilen des Magmenraumes hin verursachen müßte. Zu dieser Rechnung ist aber nicht berücksichtigt, daß in den silikatischen Magmen die große Viskosität, die geringe Wärmeleitfähigkeit usw. die Erscheinung stark behindern müßten. Im allgemeinen dürfen wir jedenfalls das Ludwig-Soretische Prinzip allein als bestimmenden Faktor einer magmatischen Differentiation nicht gelten lassen, dazu sind ihre Wirkungen viel zu gering, selbst wenn die Erfordernisse der Theorie vollständig erfüllt wären.

(Schluß folgt.)

Besprechungen.

Müller, Erich, Das Eisen und seine Verbindungen.

Eine Monographie auf physikalisch-chemischer Grundlage. Mit einem Abschnitt über die *Legierungen des Eisens* von G. Grube, Dresden und Leipzig, Theodor Steinkopff, 1917. VII, 558 S., 3 Taf. und zahlreiche Figuren im Text. Preis geh. M. 22,—, geb. M. 24,—.

Wer in den letzten 20 Jahren sich über die neueren chemischen Untersuchungen aus der Chemie des Eisens unterrichten wollte, war auf die Referatenzeitschriften angewiesen, denn unsere beiden Handbücher der anorganischen Chemie sind noch nicht bis zu diesem Element fortgeschritten; die vorliegende Monographie wird also vielen willkommene Hilfe bieten. Über ihre Ziele äußert sich der Verfasser folgendermaßen: „Es kam mir in erster Linie darauf an, die erst in den letzten Dezennien kräftig entwickelte physikalische Chemie zur Geltung zu bringen und ihre Anschauungen in den Stoff zu verweben. Daher handelt es sich nicht allein um eine bloße Zusammenstellung von aus der Literatur gesammelten Forschungsergebnissen, sondern zugleich um eine kritische Sichtung und Beleuchtung vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus mit vielen eigenen Überlegungen.“ Weiterhin sagt der Verfasser dann, es läge ihm daran, „weite Kreise der Chemiker für die Anwendung der physikalischen Chemie auf ihre Wissenschaft zu interessieren und ihnen

den großen Vorteil derselben an dem Beispiel der Chemie des Eisens zu zeigen“.

Nach kurzen Angaben über Atomgewicht und Vorkommen des Eisens sowie einigen geschichtlichen Nachrichten folgt ein umfangreiches Kapitel über seine Darstellung, wobei vorwiegend die technische Gewinnung des Metalles berücksichtigt wird. Die theoretischen Grundlagen für das Verständnis der Reduktion der Eisenverbindungen bilden besonders die Gleichgewichte der Systeme Fe-O-H und Fe-O-C, die ganz ausführlich erörtert werden; zur Anwendung kommt diese Theorie dann in einem Abschnitt über Einrichtung und Arbeit des Hochofens. Hierbei ergibt sich die Notwendigkeit, die Rolle des Kohlenstoffs im technischen Eisen aufzuklären, und es folgt daher das Gleichgewicht zwischen Eisen und Kohlenstoff, mit Erörterungen über die Struktur der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen, die durch gute Abbildungen belebt werden.

Ein zweiter Hauptabschnitt befaßt sich mit den „Eigenschaften des Metalles und seiner Ionen“. Gegenüber den nur kurz behandelten physikalischen Eigenschaften erscheint hier stark in den Vordergrund gerückt die *Ionenbildungsfähigkeit* (Potentiale) des Eisens und die damit zusammenhängenden Größen: Lösungsdruck, Elektroaffinität, Zersetzungsspannung. Besonders ausführlich — unter Heranziehung zahlreicher Einzelheiten — ist die *Komplexbildungsfähigkeit* des Eisens behandelt, und den Schluß bilden die elektrochemischen Beziehungen der Cyanide und Oxalate.

Der folgende Hauptabschnitt führt den Titel „Analytische Reaktionen des Eisens und seiner Ionen“; es dürfte sich hierbei um ein Versehen im Ausdruck handeln, denn neben den *analytischen Reaktionen* der Ferro-, Ferri- und Eisencyanidionen sowie der *quantitativen Bestimmung* des Eisens auf gravimetrischem, titrimetrischem und elektrolytischem Wege werden durchweg Dinge behandelt, die mit der Analyse nichts zu tun haben. An erster Stelle steht das Verhalten des Eisens gegen feste und gasförmige Reagentien; dann folgen die Reaktionen mit gelösten Stoffen und darauf (merkwürdigerweise) der Eisen-Nickelsuperoxydsammler. Ein wichtiger Abschnitt ist den *Passivierungserscheinungen* am Eisen gewidmet, die hauptsächlich vom elektrochemischen Standpunkt behandelt werden. Nachdem sodann die oben erwähnten analytischen Fragen erledigt sind, wendet sich der Verfasser zu den „Reaktionen, welche auf dem Übergang $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ beruhen“; es handelt sich dabei ganz vorwiegend um die *Gleichgewichte und die Kinetik* der Reaktionen zwischen Eisensalzen und Oxydations-Reduktionsmitteln, die zum Teil sehr eingehende Erläuterung durch Tabellen erfahren. Analoge Mitteilungen über Reaktionen, bei denen der Übergang $(Fe(CN)_6)^{4-} \rightleftharpoons (Fe(CN)_6)^{3-}$ eintritt, schließen sich an. — Der Rolle des Lichtes bei der Oxydationswirkung von Eisensalzen sowie der Induktionswirkung von Ferrosalzen bei gekoppelten Reaktionen sind zwei weitere kurze Kapitel gewidmet.

Nach den oben mitgeteilten Absichten des Verfassers liegt der Schwerpunkt seines Werkes in den bisher aufgezählten, um das Element Eisen gruppierten Abschnitten allgemeineren Inhaltes. — Der zweite, dem Umfange nach etwas größere Teil befaßt sich mit den *Verbindungen* des Eisens und nimmt vielfach die Form des Handbuches an. Für die Einteilung der Verbindungen ist die Wertigkeitsstufe des Metalles maßgebend. Dementsprechend werden zuerst die einfachen, dann die Doppel- und Komplexsalze von Fe

behandelt, und ebenso sind die Verbindungen von FeH eingeteilt; ein Schlußkapitel befaßt sich mit den Ammoniakaten usw., während die Ferrate hinter den Ferriten Aufnahme gefunden haben.

Das Bestreben, die physikalisch-chemischen Tatsachen und Anschauungen in den Vordergrund zu stellen, ist auch in diesen Abschnitten deutlich zu erkennen, und alle Anknüpfungspunkte zu solchen Betrachtungen werden sorgfältig benutzt; ebenso ist der Verfasser auch stets bereit, die bekannten Tatsachen durch Aufsuchen allgemeinerer Gesichtspunkte kritisch zu ordnen. — Aus dem umfangreichen Material möchte ich als besonders wertvoll die von ihm selbst ausgeführten oder angeregten Untersuchungen über die Eisencyanide hervorheben.

Den Legierungen des Eisens ist ein besonderer Teil dieses Werkes (S. 443—558) gewidmet, der *G. Grube* zum Verfasser hat; er beschäftigt sich vorwiegend mit der Konstitution der Eisenlegierungen, wie sie nach der thermischen Methode und der Untersuchung des Kleingefüges erschlossen wird. Im ersten Teil der die binären Legierungen umfaßt, werden thermische Analyse und die Typen der Zustandsdiagramme besprochen, und dann alle bekannten Zustandsdiagramme von Eisenlegierungen, insbesondere auch die technisch wichtigen Systeme: Fe-S, Fe-P, Fe-C usw. im einzelnen geschildert. Der zweite Teil ist den ternären Legierungen gewidmet und in der gleichen Weise gegliedert; naturgemäß spielen unter den ternären Eisenlegierungen die kohlehaltigen die Hauptrolle.

Will man dem Müller-Grubeschen Werk gerecht werden, so muß man sich mit ihnen auf den oben dargelegten Standpunkt stellen, dessen Berechtigung von keiner Seite bestritten werden wird, wenngleich über das Maß dessen, was nach diesem Gesichtspunkt in die monographische Behandlung eines Elementes aufzunehmen ist, noch sehr weitgehende Meinungsverschiedenheiten herrschen können. Mir will scheinen, daß *E. Müller* in der Hervorhebung der physikalisch-chemischen Tatsachen und Betrachtungen im großen und ganzen das Richtige getroffen und darüber doch auch nicht die rein chemischen Dinge von selbständigem Wert in den Hintergrund gedrängt habe.

Wie es nach den Experimentalarbeiten von *Müller* durchaus natürlich ist, sind die umfangreichen elektrochemischen Teile am besten gelungen, doch auch die übrigen physikalisch-chemischen Erörterungen werden auf Beifall rechnen können. Nur bisweilen, wenn ganz einfache Dinge — z. B. bei analytischen Fragen — mit der feierlichen Andacht des ionenkatholischen Ritus behandelt werden, wird man an die vergangene Zeit erinnert, wo die physikalische Chemie, und besonders die Dissoziationstheorie, noch um Anerkennung ringen mußte; heute sind diese Dinge der jüngeren Generation längst sichere Grundlagen der chemischen Lehre geworden, und wer von den Älteren sie noch nicht billigt, wird auch kaum mehr zu belehren sein.

Dem Grubeschen Abschnitt über die Legierungen muß man hohes Lob zollen; sowohl in den allgemeinen Teilen, wie in den einzelnen Diagrammen ist der Stoff mit erfreulicher Klarheit und wertvoller Kritik zur Darstellung gebracht. Dies gilt besonders auch für die schwierigen Eisen-Kohlenstoff-Legierungen, bei denen es glücklich vermieden wird, durch ein Eingehen auf alle beachtlichen Meinungen dem Leser schließlich auf einen Punkt zu führen, wo er überhaupt jede Sicherheit verliert. Ein Gleiches trifft auch für die ternären Legierungen zu. In einer Beziehung allerdings

bin ich mit *Grubes* Darstellung nicht einverstanden: sie betont gar zu einseitig die durch die thermische Analyse gewonnenen Erkenntnisse und gibt über viele andere wissenschaftliche Dinge gar keinen Aufschluß; so ist z. B. kein Wort von dem Ausdehnungskoeffizienten der wichtigen Eisen-Nickel-Legierungen (Invar) zu finden, und auch sonst von der technischen Gewinnung und Bedeutung der Legierungen nur andeutungsweise die Rede. Der Verfasser hat dies wohl selbst gefühlt, als er nach dem Titelblatt mit der Aufschrift „Die Legierungen des Eisens“ unmittelbar vor den Text noch die Überschrift „Die Konstitution der Eisenlegierungen“ hinsetzte; aber diese Selbstbeschränkung hilft nicht darüber hinweg, daß zahlreiche Tatsachen, die in diese Monographie hineingehören, nicht vorhanden sind.

Von einer Vernachlässigung technischer Dinge ist auch *E. Müller* nicht freizusprechen; so wird zwar der Hochofenprozeß mit aller Liebe behandelt, wie aber das Roheisen sich in Stahl und Schmiedeeisen verwandelt, ist kaum gestreift. Daß die Verfahren von *Bessemer*, *Thomas-Gilchrist* usw., die doch auch physikalisch-chemisch zu mancherlei Betrachtungen Veranlassung geben können, vollständig fehlen, daß über die Rolle von Schwefel, Phosphor, Mangau usw. im Eisen nichts gesagt ist, daß die technische Verwertung der Eisenverbindungen auch nicht angedeutet wird, muß als ein Mangel bezeichnet werden; und ebenso darf ich darauf hinweisen, daß der Leserkreis dieses Werkes wohl mit Recht einige wichtige wirtschaftliche Angaben über Entwicklung und Stand der Eisenindustrie erwarten durfte.

Verschiedene sachliche Unebenheiten, die mir aufgefallen sind, brauchen an dieser Stelle nicht aufgeführt zu werden; dagegen möchte ich nicht unterlassen, einige Bedenken gegen die Anordnung des Stoffes zu äußern. Wenn der Verfasser die technische Darstellung des Eisens an den Anfang stellt, so wird er dadurch genötigt, die schwierigen Gleichgewichtsverhältnisse der Systeme Fe-O-H, Fe-O-C und Fe-C vorwegzunehmen. Die ihren Platz besser bei den entsprechenden Verbindungen finden; indem er die umfangreichen physikalisch-chemischen Kapitel über die Komplexbildung, die Gleichgewichte, die Kinetik der Oxydations-Reduktionsreaktionen, die Lichtwirkung usw. vor der allgemeinen Behandlung der Verbindungen, also bei den Eigenschaften des Metalles einschleift, muß er vorgreifend von zahlreichen Dingen sprechen, die ihre materielle Grundlage erst später — bei den Verbindungen — finden. — Dadurch, daß die einfachen (binären) Verbindungen von den (ternären) Doppel- und Komplexsalzen getrennt werden, findet eine Zerreißen vieler natürlicher Zusammenhänge statt, ohne daß dadurch andere Vorteile gewonnen würden. — Die Sonderstellung aber, die den Legierungen eingeräumt ist, führt dazu, daß in mehreren Fällen (Verbindungen mit C, S, B, P usw.) dieselben Dinge an zwei oder gar an drei Stellen ohne jede Verbindung miteinander, zum Teil sogar in ganz verschiedener und widersprechender Weise behandelt werden, wobei viel Raum verloren geht, der anderen Dingen zugute kommen könnte. Unbegründet erscheint es auch, daß die Ammoniakate in einem besonderen Abschnitt — unter Aufhebung der Trennung von Ferro- und Ferrisalzen — behandelt sind, und daß die zum sechswertigen Eisen gehörenden Ferrate zu den Ferriten gezogen werden. —

Gewiß ist es nicht möglich, in die mannigfaltigen Erscheinungen der Chemie dieses vielseitigen Elementes eine streng logische Systematik hineinzubringen, doch