

Prof. Dr. Gronover, Karlsruhe, Prof. Dr. Buttendorf, Hamburg, Dipl.-Ing. Kruspe, Oranienburg: „Leitsätze zur Beurteilung von Speiseeis, Rahmeis und deren Halbfabrikate“.

Von der Aufstellung von Leitlinien für die Beurteilung der verschiedenen Eissorten wird abgesehen. Allgemeine Begriffsbestimmungen sollen erst aufgestellt werden, wenn sich alle in Frage kommenden Interessenkreise zu dieser Angelegenheit eingehend geäußert haben.

Dr. Sprinkmeyer, Lüdenscheidt: „Über die Angreifbarkeit einiger für Gebrauchsgegenstände verwandter Metalle“.

Vortr. hat in Anbetracht einer in Vorbereitung befindlichen Novelle zum Blei- und Zinkgesetz Versuche über die Angreifbarkeit einiger Metalle angestellt, die für die unter dieses Gesetz fallenden Gebrauchsgegenstände verwandt werden. Die Versuche mit Britanniametallen mit Gehalten von 2, 5, 8, 21 und 30% Blei wurden bei gewöhnlicher Temperatur, bei 50° C und bei 100° C mit 4%igem Essig aus reiner Essigsäure unter Einwirkung auf 40 qcm Metalloberfläche ausgeführt. In allen Fällen wurden nur geringe Mengen von Blei in Lösung gebracht. Bei einer Versuchsreihe, bei der ein aus Essigessenz des Handels hergestellter 4%iger Essig gebraucht wurde, ergaben sich ungefähr doppelt so hohe Mengen von in Lösung gegangenem Blei wie bei der ersten Versuchsreihe, im Höchstfalle 4,1 mg bei einem Britanniametall mit 30% Blei. Bei einer Einwirkung von 2%iger Essigsäure wurden nur ungefähr halb so große Mengen von Blei gelöst. Bei einer Wiederholung dieses Versuches, bei dem das Metall z. T. aus der Flüssigkeit herausragte und an dem Spiegel der Flüssigkeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt war, ergaben sich bei gewöhnlicher Temperatur keine wesentlich abweichenden Werte, bei 50° C waren etwas größere Mengen von Blei gelöst. Eine Lösung, welche 0,5 g Weinsäure und 0,5 g Essigsäure in 100 ccm enthielt, löste weit geringere Mengen von Blei als ein obiger 2%iger Essig. Durch eine 3,5%ige Kochsalzlösung wurden nur Spuren von Blei in Lösung gebracht. Von besonderem Interesse war, daß bei den Britanniametallen mit 2, 5 und 8% Blei mit 40 qcm Oberfläche bei sämtlichen Versuchsflüssigkeiten und bei der längsten Einwirkungsdauer nur Bleimengen unter 1 mg in Lösung gingen. Versuche mit Flaschenausgießern aus vernickeltem Blei ergaben, daß gewöhnlicher Trinkbranntwein daraus kein Blei oder andere Metalle gelöst hatte. Wurden 100 ccm eines 3,5%igen Essigs aus einer Flasche durch einen solchen Flaschenausgießer, der neu und ungebraucht war, ausgegossen, so hatte der Essig 0,108 g Blei und Spuren von Kupfer und Nickel aufgenommen. Wurde der gleiche Versuch bei gebrauchten, ein Jahr lang in Benutzung gewesenen Flaschenausgießern der gleichen Art wiederholt, so ergaben sich in 100 ccm Essig gelöste Metallmengen, die zwischen 0,113 bis 0,187 g Blei, 0,011 bis 0,018 g Kupfer und 0,010 bis 0,013 g Nickel schwankten. Bei hochprozentigen Zinklegierungen, verzinktem Eisen, Neusilber, Messing und Tombak wurden Versuche angestellt mit einer Lösung, die 3,5 g Essigsäure und 0,5 g Kochsalz in 100 ccm enthielt, und mit dem alkalischen Mineralwasser Apollinarisbrunnen. Der letztere vermochte nur bedeutungslose Mengen von Zink bzw. Nickel zu lösen. Durch die Essigsäure-Kochsalz-Lösung wurden bei 24ständiger Einwirkung auf eine Metalloberfläche von 40 qcm bei einer Zinklegierung mit 92% Zinkgehalt rund 3 g Zink, bei einer Zinklegierung mit 65% Zinkgehalt rund 2 g Zink und bei einem mit Raffinadezink verzinktem Eisen rund 1,2 g Zink gelöst. Bei Neusilber, Messing und Tombak waren die in Lösung gegangenen Mengen von Zink und Kupfer bzw. Nickel nur gering; nach 24ständiger Einwirkung der Essig-Kochsalz-Mischung waren gelöst: Bei Neusilber 5 mg Zink, 15 mg Kupfer und 6 mg Nickel; bei Messing: 9 mg Zink und 10 mg Kupfer, und bei Tombak: 6 mg Zink und 18 mg Kupfer. Vortr. wies auf einen Erlass des preußischen Ministers des Innern vom 4. 5. 1916 betr. verzinkte Gefäße und eine Polizeiverordnung für Oberbayern hin, die Geräte und Umhüllungen aus Zink oder verzinktem Metall verbietet. Er schlug vor, in die Novelle zum Blei- und Zinkgesetz eine Bestimmung einzunehmen, die das Herstellen, Feilhalten, Verkaufen usw. der mit Lebensmitteln in Berührung kommenden Gegenstände aus Zink oder aus Zinklegierungen mit mehr als 45% Zink oder mit einem Überzug von Zink verbietet.

### 32. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Dresden, 26—29. Mai 1927.

Vorsitzender: Direktor Dr. Mittasch, Ludwigshafen a. Rh.

Als Hauptversammlungsgegenstand wurde das Thema „Elektrochemische Fragen“ gewählt.

Der Vorsitzende begrüßte als Vertreter der Staatsbehörden den Minister für Volksbildung Dr. Kaiser und den Rektor der Hochschule Prof. Brück. In längerer Rede brachte Minister Dr. Kaiser die Grüße der Staatsregierung. Direktor Prof. Dr. Brück sprach für die Technische Hochschule Dresden, Prof. Dr. Lottermoser für die befreundeten Vereine, so für den Verein deutscher Chemiker, Verein Deutscher Ingenieure, Verein Deutscher Metallhüttenleute, Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Deutsche Chemische Gesellschaft, Deutsche Glastechnische Gesellschaft, Gesellschaft für technische Physik u. a. mehr. Prof. Dr. Erich Müller hieß namens des Ortsausschusses willkommen. Direktor Dr. Mittasch begrüßte noch insbesondere Geheimrat Nernst und schlug der Versammlung vor, den übrigen Ehrenmitgliedern Arrhenius und Ostwald Begrüßungstelegramme zu senden, ebenso an die American Chemical Society aus Anlaß ihrer 25. Jahresversammlung. Der Vorsitzende verkündete sodann die Verleihung der goldenen Bunsen-Denkünze an Prof. Dr. Strauß, Essen.

Prof. Strauß dankte und hielt dann einen Vortrag über: „Die nichtrostenden Stähle“.

Seitdem Hittorf im Jahre 1898 sich mit dem Chrom beschäftigte, versuchte Vortr. die Eigenschaften des Eisens durch Zusatz von Chrom zu verbessern. Im Jahre 1910 wollte er die Schutzrohre von Pyrometern auf diese Art herstellen, doch fielen auch diese Versuche nicht befriedigend aus und führten zu einem Zusatz von Nickel. Es gelang zunächst, Chrom-Nickel-Stähle herzustellen, die auch in der Laboratoriumsluft ihre blanken Oberflächen behielten, aber noch unbearbeitbar waren. Erst im Jahre 1912 wurde auch dies erreicht, und so konnte Krupp im Jahre 1914 auf der Ausstellung in Malmö die ersten Chrom-Nickel-Stähle zeigen. Im gleichen Jahre hat dann Vortr. auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker Mitteilungen über das Gefüge von Chrom-Nickel-Stählen gemacht, und während des Krieges haben diese Stähle den Baustoff für die Apparate und Dampfpumpen bei der Stickstoff- bzw. Salpetererzeugung geliefert. Strauß ging dann auf das elektro-chemische Verhalten der nichtrostenden Chromstähle ein, wie auch auf korrosionsfester Chrom-Nickel-Stähle, das gekennzeichnet wird durch ein edles Potential, das in einer normalen Ferrosulfatlösung bei + 0,2 bis + 0,3 V. liegt, je nach dem Gehalt des Sauerstoffs im Elektrolyten. Wenn dagegen der Elektrolyt — normale Ferrosulfatlösung — von Wasserstoff durchströmt wird, wird das unedle Potential des Eisens auch für die nichtrostenden Stähle erhalten. Den nichtrostenden Chrom-Nickel-Stählen von der Art des Kruppschen V2A-Stahles kommt ein homogenes Gefüge zu, das aus einem Mischkristall — homogener Austenit — besteht. Bei geringen Abweichungen in der Zusammensetzung von Chrom, Nickel und Kohlenstoff tritt neben dem Austenit Deltaeisen auf, das sowohl durch das Gefüge wie durch das magnetische Verhalten nachweisbar ist. Die Legierung mit homogenen Mischkristallen ist stabil und zeigt eine hohe chemische Widerstandskraft gegen die verschiedensten Einwirkungen. Heute werden hunderte von Tonnen nichtrostender Stähle hergestellt. Die Gärungskemie weiß die völlige Sterilisierbarkeit von Fässern aus nichtrostenden Stählen zu schätzen, und es hat kürzlich das 10 000. Bierfaß die Kruppwerke verlassen. Im Molkereigewerbe und bei der Papiererzeugung findet solcher Stahl vielfach bereits Anwendung. Die Chirurgen benutzen Instrumente aus nichtrostendem Stahl, die Zahnärzte stellen Gebißplatten daraus her. Die Solinger Stahlwarenindustrie hat sich bereits zum großen Teil auch auf solche Stähle umgestellt, und da diese sich besonders auch für Hohlgefäße eignen, werden bereits

Kochtöpfe und Tafelgeschirr aus nichtrostendem Stahl ebenso wie auch Schreibfedern daraus erzeugt.

Es sind ungeheuere Werte, die alljährlich durch Rost der Volkswirtschaft verlorengehen, und wenn auch bisher keine Brücke aus nichtrostendem Stahl gebaut wurde, so besteht doch die Möglichkeit, in Zukunft auch Baustähle mit gleichen Eigenschaften in wirtschaftlicher Weise zu verwenden; jedenfalls haben aber die nichtrostenden Stähle für die Zukunft die Welt von der Sorge befreit, daß die Eisenerzvorräte einem baldigen Ende entgegengehen.

Prof. A. Güntherschulze, Charlottenburg: „*Elektrische Isoliermaterialien*“.

In den letzten Jahrzehnten ist die Elektrotechnik bei ihrem Vordringen zu immer größeren Problemen auf eine Grenze gestoßen, die weiter vorzuschieben ihr große Schwierigkeiten bereitet, von deren Zurückdrängung aber der weitere Fortschritt entscheidend abhängt. Diese Grenze ist die dielektrische Festigkeit der Isoliermaterialien. Bei der Fernleitung großer Energiemengen auf weite Entfernungen fallen die Leistungsverluste um so weniger ins Gewicht, je kleiner bei gegebener Energie die Stromstärke, je größer also die Spannung ist. Die dielektrische Festigkeit der Luft, deren Überschreitung zu den Koronaverlusten führt, setzt aber der weiteren Spannungserhöhung eine Grenze. Ganz entsprechende Schwierigkeiten treten bei den flüssigen und festen Isoliermaterialien auf, wenn sie zur Konstruktion von Hochspannungsapparaten und Hochspannungskabeln verwandt werden. So hat in der letzten Zeit eine sehr eifige Erforschung des Problems der dielektrischen Festigkeit eingesetzt. Vortr. behandelt eingehend die dielektrische Stoßfestigkeit, die dielektrische Reißfestigkeit und die pseudodielektrische Festigkeit in gasförmigen, flüssigen und festen Stoffen. Elemente im festen und flüssigen Zustand isolieren um so besser, je weiter unten sie in den Vertikalreihen des periodischen Systems stehen und je näher die äußerste Schale ihrer Vollendung ist.

Analoge Überlegungen gelten für die dielektrischen Verbindungen. Es ist daher kein Zufall, daß alle echten Dielektriken, die Öle, Harze, Gummiarten usw., im wesentlichen nur aus Wasserstoff (Atomnummer 1), Kohlenstoff (Atomnummer 6), Sauerstoff (Atomnummer 8), Schwefel (Atomnummer 16) bestehen. Elemente hoher Atomnummern haben in echten Dielektriken keinen Platz. Diese zunächst für die Reißfestigkeit angestellten Überlegungen gelten im wesentlichen auch für die Stoßfestigkeit.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den Pseudodielektriken. Da hier der Durchschlag durch eine Zunahme der Leitfähigkeit infolge von hoher Feldstärke und Temperaturzunahme eingeleitet wird, kommt es bei ihnen vor allem darauf an, daß die Leitfähigkeit durch beide Ursachen möglichst langsam und erst möglichst spät auf den kritischen Betrag vergrößert wird, d. h. es sind diejenigen Pseudodielektriken die besten, die den höchsten Schmelz- oder Erweichungspunkt haben.

Soweit führt uns die Bohrsche Theorie des Atombaus unter der Voraussetzung, daß völlig reine Materialien zur Verfügung stehen und daß es nur auf die dielektrische Festigkeit der Materialien ankommt. In der Praxis tritt uns alsbald der außerordentliche Einfluß der praktisch nie völlig vermeidbaren Verunreinigungen entgegen. Die gefährlichsten sind die beiden am häufigsten vorkommenden Verunreinigungen, das Wasser und die Luft. Mit einem Schlagwort kann man sagen: die wichtigste Tätigkeit der ganzen Isolierungstechnik ist der Kampf gegen das Wasser und die Luftblasen und Lufthäute in den Dielektriken.

Besonders lehrreich und übersichtlich ist das bei den Isolierölen. Durch raffinierte Reinigungsmethoden ist es in den letzten Jahren gelungen, die letzten Spuren von Wasser aus Öl zu entfernen. Dadurch stieg die dielektrische Festigkeit dieser Öle von dem Werte 70 kV/cm, den technisch reine Öle im Durchschnitt haben, auf 400 kV/cm, also auf das mehr als Fünffache.

Es liegt nahe, hier zu sagen, daß ein einmal wasserfrei gemachtes Öl durch hermetischen Abschluß sich doch wasserfrei halten lasse. Leider ist auch dieses in der Praxis in den meisten Fällen nicht möglich. In das Öl werden in der Regel Apparate getaucht, in denen sich feste, organische Isoliermaterialien be-

finden, wie beispielsweise die Transformatoren. Diese mögen zuvor noch so gut getrocknet sein, durch die Kombination von Wärme und elektrischer Beanspruchung wird in den festen Dielektriken während des Betriebes dauernd chemisch oder halbchemisch gebundenes Wasser frei, das in das Öl übergeht. Infolge dieser unvermeidbaren Verunreinigungen lautet bei den Isolierölen also das Problem, ein Öl zu finden, das durch Wasser möglichst wenig in seinen dielektrischen Eigenschaften beeinflußt wird, und zugleich die sonstigen praktisch unerlässlichen Eigenschaften, wie niedriger Festpunkt, schwere Entflammbarkeit, chemische Beständigkeit usw. hat.

Bei den festen Dielektriken ist das Wasser teils eine Fabrikations-, teils eine Betriebsschwierigkeit. Bei der Herstellung der organischen Isoliermaterialien ist mit größter Sorgfalt darauf zu achten, daß die letzten Wasserreste beseitigt werden, ehe die verschiedenen Substanzen miteinander vermischt und verschmolzen werden. Ebenso ist bei den natürlich vorkommenden Isoliermaterialien das Wasser durch scharfe Trocknung zu entfernen. Ist es einmal beseitigt, so ist es in der Regel möglich, die Oberfläche des Dielektrikums so zu behandeln, daß das Wasser nicht mehr in die Substanz eindringen kann, besonders wenn sie vor übermäßigem Feuchtigkeitsgehalt der Luft dauernd geschützt bleibt.

Die zweite hauptsächliche Verunreinigung, die Luft, ist aus anderen Gründen ebenfalls verhängnisvoll. Es ist also bei der Fabrikation aufs sorgfältigste darauf zu achten, daß sich keinerlei Luftblasen, keinerlei gasgefüllte Risse und Sprünge in dem festen Dielektrikum befinden. Ferner schwächt auch eine gleichmäßige feine Porosität des Materials seine dielektrische Festigkeit. Beispielsweise ist die Durchschlagfestigkeit von Glas hauptsächlich deshalb größer als die des Porzellans, weil Glas aus der Schmelze porenfrei erstarrt, während sich Porzellan nicht porenfrei herstellen läßt.

Außer der unmittelbaren Verringerung der dielektrischen Festigkeit haben die Verunreinigungen der Dielektriken noch eine zweite schlimme Wirkung, wenn die Dielektriken mit Wechselspannung belastet werden, nämlich die sogenannten dielektrischen Verluste.

Als flüssige Isoliermaterialien kommen fast ausschließlich die verschiedenen Mineralöle in Frage, die man in Transformatorenöle und Schalteröle teilt. Der Flüssigkeitsgrad nach Engler soll nicht über 8 sein. Der Flamm- und Brennpunkt im offenen Tiegel soll nicht unter 160° C liegen, der Gefrierpunkt bei den Transformatorenölen nicht über -5° C, bei den Schalterölen nicht über -15° C liegen. Die Verdampfungsverluste sollen nach fünfständigem Erhitzen auf 100° nicht über 0,4% betragen. Die Öle sollen frei von Säure, Alkali, Schwefel und Wasser (gemeint ist suspendiertes Wasser) sein. Ferner sollen sie keine mechanischen Beimengungen und keine suspendierten Bestandteile enthalten. Die dielektrische Festigkeit soll nicht unter 40 kV zwischen Metallkugeln von 12,5 mm Durchmesser in einem Abstand von 5 mm sein.

Das wichtigste der natürlichen Isoliermaterialien, die vorzugsweise verwandt werden, ist der Marmor, insbesondere der Carrara-Marmor. Seine dielektrische Festigkeit ist groß, seine Porosität gering. Daneben wird noch Solnhofer Steinschiefer und Serpentin gelegentlich benutzt. Der während des Krieges hergestellte künstliche Marmor ist wegen seiner geringen Festigkeit und seiner großen Porosität unbrauchbar. Das wichtigste, aber auch teuerste Isoliermaterial ist der Glimmer, im wesentlichen ein Kalium-Aluminium-Doppelsilikat mit wechselndem Gehalt an anderen Silikaten, je nach dem Fundort. Er ist um so wertvoller, je heller er ist. Die künstliche Herstellung von Glimmer wäre eine um so dankbarere Aufgabe der deutschen chemischen Industrie, als der gesamte Glimmer aus dem Auslande bezogen werden muß.

Unter den künstlichen Mineralien nimmt Porzellan die erste Stelle ein, und zwar in der Form des scharf gebrannten, nur wenig porösen Hartporzellans. Wegen seiner Porosität erreicht es nicht die dielektrische Festigkeit des Glases, ist diesem aber in mechanischer Hinsicht überlegen. Durch die Glasur kann es gegen das Eindringen des Wassers geschützt werden. Vor dem Brennen kann es in jede beliebige Form gebracht werden; die Erzielung genauer Abmessungen wird allerdings dadurch fast unmöglich gemacht, daß es beim Brennen um 6-8% schwindet. Eine nachträgliche Bearbeitung kommt nur in Aus-

nahmefällen in Frage. Hierin ist ihm das Isoliermaterial Steatit überlegen, das aus Speckstein hergestellt wird und beim Brennen nur um 1% schwindet.

Während die mineralischen Dielektriken die Forderung der Temperaturunempfindlichkeit, Nichtbrennbarkeit und Unempfindlichkeit gegen Atmosphärierien in besonders hohem Maße erfüllen, steht bei den organischen Dielektriken die Plastizität und bequeme Bearbeitbarkeit an erster Stelle. Die Dielektriken dieser Gruppe werden fast stets aus drei Substanzen aufgebaut, nämlich erstens einer zähen, den Zusammenhalt sichern den, stark porösen Gewebesubstanz, zweitens einem schmelzbaren Teerpech oder harzähnlichen Produkt und drittens einer pulverförmigen Füllmasse, wie Schiefermehl, Quarzmehl usw.

Als flüssiges Isoliermaterial hat sich der von dem Amerikaner B a e k e l a n d synthetisch hergestellte Bakelit hervorragend bewährt. Durch Zusammenbringen von Phenolen und Aldehyden entsteht die erste Modifikation Bakelit A, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig oder zäh ist, sich in Phenol, Alkohol, Aceton usw. leicht löst und schmelzbar ist. Sie kann also in Lösung oder in geschmolzenem Zustand auf die zu tränkende Unterlage gebracht werden. Durch längeres Erhitzen geht sie in eine zweite Modifikation über, das Bakelit B, die in der Wärme plastisch, in der Kälte spröde und weder schmelzbar noch löslich ist. Sie ermöglicht also in der Wärme eine plastische Formgebung. Durch weiteres Erhitzen bildet sich aus ihr das Bakelit C, ein helles, durchsichtiges, sehr festes, wenig elastisches, unlösliches und unschmelzbares Produkt, das Temperaturen von 300° aushält und bei höheren Temperaturen verkohlt, ohne zu erweichen.

Kautschuk und das daraus hergestellte Dielektrikum, das Gummi, läßt sich bekanntlich durch verschiedene große Zusätze von Schwefel und anderen Stoffen und verschiedene thermische Behandlung zu Substanzen beliebiger Dehnbarkeit und Plastizität von Weichgummi bis zum spröden Hartgummi verarbeiten. Weiter sind noch die Cellonlacke zu erwähnen. Der hohe Wert des Cellons für die Elektrotechnik liegt darin, daß es in organischen Lösungsmitteln, insbesondere Aceton, leicht löslich ist und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels sehr zähe, elastische Hämpe bildet, die eine große Durchschlagsfestigkeit haben. Es können also Wicklungen, Dynamoanker und ähnliche Teile durch Eintauchen in Cellonlack mit einer sehr glatten, deckenden Schutzschicht überzogen werden.

Prof. Thiel, Marburg: „Die Korrosion der Metalle als elektrochemisches Problem“.

Die Korrosion (Annagung) der Metalle ist ganz allgemein das Ergebnis irgendeiner chemischen Reaktion zwischen angreifenden Reagenzien und Metallen. Dieses kennzeichnet sich durch die Umwandlung des Metalls in Verbindungen von nichtmetallischen Charakter, d. h. durch den Abbau des Metalls von der Oberfläche her, der in geeigneten Fällen nicht nur zu einer allmählichen Schwächung der Dicke, sondern geradezu zur tiefgreifenden Zerstörung des Zusammenhalts und zur Vernichtung der mechanischen Festigkeit des Ganzen führen kann. Es sind hier zwei grundsätzlich verschiedene Fälle zu unterscheiden. Der eine betrifft einheitliche Metallflächen, wie sie an Einkristallen vorkommen. Hier zeigt die Korrosion das normale Bild der chemischen Abtragung von Kristallflächen, die auf dem Gebiete nichtmetallischer Stoffe schon länger bekannt ist. Bei der sehr beschränkten Verwendung von Einkristallen kommt der Fall der Korrosion begreiflicherweise in der Praxis kaum zur Beobachtung. Ganz vorherrschend hat man es auf technischem Gebiet mit dem zweiten Falle zu tun, dem der Korrosion des Gefüges regulinischer Metalle. Hier begegnet man in weitem Umfange nicht nur oberflächlichem Angriffe, sondern gerade auch den oben erwähnten tiefgreifenden Zerstreuungen. Diese führen manchmal zu einer förmlichen Auflösung des Gefüges, der Zerlegung des Metalls in isolierte Kristalliten (Disglomeration). Allgemein aber findet man dabei eine Tiefengliederung des Angriffs als Ergebnis verschieden raschen Fortschreitens in die Tiefe an verschiedenen Stellen des Korrosionsobjektes. Die daher rührende Zerkleinerung ist bald mehr, bald weniger auffällig und kann sogar bei demselben Objekte je nach der Art des Korrosionsmittels verschieden ausfallen. Die Erklärung dieser lokalen Verschiedenheiten ist zunächst Aufgabe der Metallographie, die sich ja diese Sachlage geradezu für ihre eigenen Zwecke zunutze macht

(Ätztechnik). Daß dabei die topographische Metallographie schließlich auch wieder auf die hier zu behandelnden elektrochemischen Fragen geführt wird, sei als selbstverständlich nur gestreift, ebenso die Tatsache, daß neben chemischen Verschiedenheiten auch solche des Zustands (Zwangszustände mit höherem Energieinhalt, Verformung usw) das Bild der Korrosion entscheidend beeinflussen können. Die Korrosion des Eisens hat sich geradezu als technisch-wirtschaftlicher Übelstand ersten Ranges herausgestellt.

Die bei der Korrosionsforschung in Frage kommenden Faktoren sind folgende:

- a) Die Lösungstension des Metalls.
- b) Die Konzentration (Aktivität) der Metallionen (Ionen des Korrosionsobjektes).
- c) Die Konzentration (Aktivität) fremder Ionen, insbesondere derjenigen des Korrosionsmittels.
- d) Galvanische Polarisation und Depolarisation.
- e) „Katalytische“ Wirkungen.
- f) Passivierung.

Vortr. faßt dann zunächst die bisherigen Ergebnisse der Korrosionsforschung zusammen, um dann zu eignen neueren Untersuchungen, die in Gemeinschaft mit Eckell ausgeführt wurden, überzugehen. Gegenstand der Untersuchung sollte in erster Linie der Zusammenhang zwischen der katalytischen Beeinflussung der Metallauflösung durch Fremdmetalle und der Überspannung des Wasserstoffs an letzteren sein, also eine Beziehung, mit deren Gültigkeit die Theorie der Lokalelemente steht und fällt. Die Messungen wurden mit Hilfe der Blasenmethode bei äußerst geringer Stromdichte ausgeführt. Es ist daher klar, daß die so gewonnenen Werte nicht ohne weiteres für die Berechnung der EK. des mit merklicher Geschwindigkeit arbeitenden Lokalelementes verwendet werden dürfen; denn die Überspannung steigt ja mit der Stromdichte an. Dagegen gestatten sie allerdings ein Urteil darüber, ob in einem bestimmten Falle überhaupt Wasserstoffentwicklung bzw. ihre Beschleunigung möglich ist. Die Verwendung von Legierungen oder von Niederschlägen der Fremdmetalle auf dem Lösungsmittel wurde aus grundsätzlichen Erwägungen verworfen. Reinliche Versuchsbedingungen wird man auf diesem Wege kaum erhalten können. Das Verfahren bestand in der galvanischen Kombination getrennter Metallelektroden; d. h. das natürliche, kurzgeschlossene Lokalelement wurde in seine einzelnen Elektroden aufgelöst. Der Hauptvorzug des Verfahrens ist die exakte Meßbarkeit der „katalytischen“ Wirkung auf elektrischem Wege, eben durch die Stärke des Entladungstromes, der im Schließungsbogen zwischen den beiden Elektroden des „aufgelösten“ Lokalelementes fließt. Die verwendete Apparatur gestattete die Messung der in bestimmten Zeitabschnitten entwickelten Gasmengen, die intensive Rührung des zwischen den beiden vertikal angeordneten Metallplatten befindlichen Elektrolyten, die Messung des inneren Ohmschen Widerstandes des Elementes, der Stärke des Entladungstromes und endlich der Elektrodenpotentiale (mit Hilfe einer Haber-Lugginschen Capillare).

Auf die Einzelheiten der Versuchsergebnisse ist es nicht möglich, an dieser Stelle einzugehen, da allein das Zahlenmaterial 14 Tabellen umfaßt. Jedenfalls hat sich ergeben, daß die Untersuchung der Kombinationssysteme durchaus das Ergebnis liefert hat, das vom Standpunkt der Lokalelementtheorie aus zu erwarten ist. Zusammenfassend läßt sich folgendes sagen: Die Erscheinungen der Metallkorrosion lassen sich nur unter Heranziehung der Theorie der Lokalelemente erklären. Neben dieser Theorie ist zur Deutung bestimmter Beobachtungen (z. B. des Differenzeffektes bei den Kombinationsversuchen) auch die Diffusionstheorie notwendig. Auch reine Metalle zeigen Selbstauflösung, wenn eine günstige Oberflächenbeschaffung vorhanden ist. Eine exakte Prüfung der theoretischen Grundlagen ist nur bei Verwendung übersichtlicher, eindeutig definierter Versuchsbedingungen ausführbar. Hierzu eignet sich nur die Kombinationsmethode, ergänzt durch anderweitige Versuchsanordnungen zur Beantwortung von Sonderfragen. Die Überspannungsforschung ist von besonderer Wichtigkeit, sie muß unter Benutzung der exaktesten Methoden auf den Fall endlicher Gasbildungsgeschwindigkeiten systematisch ausgedehnt werden. Die Gewinnung und Untersuchung

ganz reiner Metalle ist von größter Bedeutung für die vorliegenden Probleme.

Prof. Georg Grube, Stuttgart: „Die Passivität der Metalle bei anodischer Polarisation“.

Vortr. entwickelt die verschiedenen Theorien der Passivität. Diese verdanken ihre Aufstellung dem Umstande, daß bei der rein chemischen und elektrochemischen Passivierung des Chroms und der Eisenmetalle in saurer Lösung eine passivierende Oxydschicht auf der Elektrode weder beobachtet wird, noch nach dem chemischen Verhalten der Oxyde angenommen werden kann. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß in sehr vielen Fällen die Bildung von Deckschichten, die aus Oxyden oder auch aus Salzen bestehen, beim Eintritt der Passivität festzustellen ist. Hierbei braucht man also keinerlei komplizierte Annahmen zu machen, sondern man hat das Auftreten eines neuen Anodenvorganges lediglich auf einen teilweise mechanischen Abschluß der Elektrode und die dadurch sehr gesteigerte Stromdichte zurückzuführen. Die Aufgabe der Forschung besteht darin, in jedem einzelnen Fall von Passivität zu untersuchen, ob eine solche Deckschicht auftritt oder nicht. Es liegt nahe, für die Passivität in alkalischer Lösung ganz allgemein Oxydschichten verantwortlich zu machen, und solche sind auch von Haber und Goldschmidt als die Ursache der Passivität des Eisens in Alkalilauge angenommen. Vortr. berichtet dann zusammenfassend über einige Arbeiten aus dem Stuttgarter Laboratorium, die den Zweck hatten, den Übergang vom aktiven zum passiven Zustand bei solchen Metallen zu untersuchen, deren Oxyde in konzentrierter Alkalilauge löslich sind. Es handelt sich um die Metalle Eisen, Kobalt, Mangan, Blei und Chrom. Es wurde in jedem Falle so verfahren, daß an Blechen aus den betreffenden Metallen, die vorher sorgfältig aktiviert waren, in einer Wasserstoffatmosphäre bei lebhaft gerührter Lösung anodische Stromdichtepotentialkurven aufgenommen wurden, die auf den einzelnen Stufen der Kurven auftretende Vorgänge durch quantitative Versuche festgestellt und vor allem der Mechanismus der Passivierung sorgfältig untersucht wurde. Aus den auf reinstes Elektrolyteisen bezüglichen Versuchen können Schlüsse über den Mechanismus der Sauerstoffentwicklung an Eisenelektroden gezogen werden. Es ist schon vor längerer Zeit von E. Müller und Spitzer gezeigt, daß an Platinanoden, die mit Metalloxyden bedeckt sind, in Alkalilauge die Sauerstoffentwicklung bei ungefähr denselben Potentialen erfolgt, wie an den Metallen selbst. Hieraus wurde der Schluß gezogen, daß in Alkalilauge auch blanke Metallanoden mit einer Oxydschicht bedeckt sind. Man muß weiter schließen, und Foerster hat diesen Schluß stark betont, daß die primär bei der Entladung auftretenden Sauerstoffatome höhere Oxyde bilden, die ihrerseits unter Entwicklung molekularen gasförmigen Sauerstoffes zerfallen. Für das Eisen kann man in konzentrierter Alkalilauge das Ferrat, in verdünnterer Lauge vielleicht das Anhydrid der Eisensäure,  $\text{FeO}_3$ , als Vermittler der Sauerstoffentwicklung ansehen. Auch beim Kobalt läßt sich, wie aus den Versuchen hervorgeht, der Vorgang der Passivierung in allen einzelnen Phasen erfassen. Wie beim Eisen ist als primäre Ursache der Passivierung eine Oxydhaut nachgewiesen, die hier wie dort weiter oxydiert wird zu höheren Oxyden, die als Vermittler der Sauerstoffentwicklung anzusehen sind. Auch beim Mangan ist, wie beim Eisen und Kobalt die Ursache der Passivierung ein Mischoxyd der zwei- und dreiwertigen Stufe. Während beim Eisen die Bildung der Deckschicht aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  das Auftreten der dreiwertigen Stufe im Elektrolyten unterbindet, ist dies im Mangan nicht der Fall. Dagegen tritt hier die vierwertige Stufe nur intermediär auf. Durch die mitgeteilten Ergebnisse wird die schon an anderen Metallen in Alkalilauge gemachte Erfahrung bestätigt, daß hier Oxydhäute den Eintritt der Passivität veranlassen. Solche muß man nach den Versuchen von W. J. Müller beim Thallium, nach E. Müller beim Kupfer und nach den Messungen von Foerster und Dolch am Zinn in Alkalilauge als die passivierende Ursache annehmen. Beim Zinn liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim Eisen. Nicht ganz so klar liegen die Verhältnisse beim Blei. Auch hier ist die Ursache der Passivität eine am Ende der ersten Stufe auftretende grauschwarze Deckschicht, deren chemische Natur noch nicht festgestellt werden konnte. Zum Schluß wendet sich Vortr. dem Chrom

zu. Es wurden hier erneut Messungen ausgeführt, nachdem es gelungen war, dicke Bleche aus reinstem Elektrolytchrom abzuscheiden. Man nahm seit Hittorf an, daß das Chrom in Alkalilauge ausschließlich sechswertig in Lösung geht. Dies ist nach den Versuchen nicht der Fall. Auch beim Chrom in alkalischer Lösung ist eine Oxydschicht die Ursache der Passivität. Jedoch sind die Verhältnisse von einer ganz anderen Größenordnung als bei den früher erörterten Metallen, da die Passivität bei viel niedrigeren Stromdichten eintritt. Nicht so eindeutig sind die Verhältnisse beim Chrom in saurer Lösung. Nach den Versuchen des Vortragenden handelt es sich hierbei nicht um Deckschichten, sondern um chemische Reaktionsträgheit, die allein für das Eintreten der Passivität verantwortlich zu machen ist.

Prof. Wolf Johannes Müller, Wien: „Stromdichte-Spannungskurven und Zeitscheinungen bei anodischer Passivierung verschiedener Metalle“.

Nach Schilderung der bisherigen Verfahren zur Aufnahme von Stromdichte-Potentialkurven bei passivierbaren Metallen und kurzer Diskussion dieser Kurven zeigt Vortr., daß nach den Ergebnissen seiner Arbeit „Über die Passivität der Metalle, speziell des Eisens, bei einer Eisenanode von einer gewissen Potentialhöhe ab“, zu jedem angelegten Potential zwei Wertepaare Stromdichte-Potential gehören, von denen das eine dem aktiven, das andere dem passiven Zustand der Elektrode entspricht. Hierbei ist ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen der mittleren Stromstärke im aktiven Zustand und der Zeitspanne der Passivierung vorhanden. Demgemäß müssen in die Stromspannungskurven diese beiden Wertepaare, die im allgemeinen dem Verhalten der Elektrode im aktiven und passiven Zustand entsprechen, eingezeichnet werden. Untersuchungen an Nickelanoden in *n*-Schwefelsäure bzw. in mit Nickelsulfat gesättigter Schwefelsäure ergaben prinzipiell dieselben Resultate. Auch hier findet man bei Überschreitung eines gewissen angelegten Potentials zwei zeitlich unterschiedene Wertpaare Stromdichte-Spannung; aber während das Eisen beim aktiven Inlösungsgehen bis zu höchster Stromdichte nur eine verschwindend kleine Polarisation von wenigstens  $1/100$  V gegenüber dem Ruhepotential zeigt, zeigt das aktive Nickel ein Inlösungsgehen erst bei einem Polarisationswert von etwa 0.4 V gegenüber dem Ruhepotential der Elektrode. Ist diese Spannung, die wir als die anodische Überspannung des Nickels bezeichnen können, erreicht, geht das Nickel bis zur Höchststromdichte ohne merkliche weitere Polarisation in Lösung. Dies beweist, daß die auch schon von früheren Beobachtern beobachtete Anfangspolarisation des Nickels eine spezifische Eigenschaft des aktiven Nickels selbst ist und mit den Passivierungsscheinungen gar nichts zu tun hat. Während beim Eisen jede Bedeckung mit einer Passivierung des Metalls verbunden ist, tritt beim Nickel in einem, zwar nicht sehr ausgedehnten Gebiet lediglich „Bedeckungs-Passivität“ ein, d. h. es tritt zwar Bedeckung und die damit verbundene scheinbare Potentialänderung ein, aber das Nickel geht doch in Lösung, es entwickelt sich noch kein Sauerstoff daran. Erst bei weiterer Steigerung des angelegten Potentials geht diese in wirkliche Passivierung, verbunden mit Sauerstoffentwicklung über, wobei sich aber der passive Zustand mit Sauerstoffentwicklung nicht hält, sondern sich regelmäßige Pulsationen einstellen. Bei Wiederauflösung der Schicht sinkt also hier die Stromdichte unter den zur Passivierung notwendigen Wert, die Elektrode fällt in den aktiven Zustand zurück, bedeckt sich wieder und das Spiel setzt von neuem ein. Erst oberhalb eines etwas höheren angelegten Potentials und daher einer höheren Stromdichte bleibt das Nickel während der Entwicklung des Stromes dauernd passiv. Interessant ist das Verhalten des Chroms. Während bisher angenommen wurde, daß das Chrom unterhalb einer gewissen Stromstärke sich aktiv, oberhalb dieser passiv verhält, zeigten Versuche, daß bei dieser Grenzstromstärke (kritischen Stromstärke) der Übergang des passiven zum aktiven Chrom ein Zeitphänomen darstellt, wobei bei Überschreitung dieser Stromdichte die zur Passivierung notwendige Zeit mit steigender Stromdichte sehr klein wird.

Zur Untersuchung dieser sehr schnell verlaufenden Änderung wurde ein geeignet adaptierter Oszillograph benutzt. Es zeigte sich dabei, daß das Chrom auch bei höheren

Stromdichten primär aktiv mit verschwindend kleiner Polarisation gegenüber dem Ruhespotalential der Elektrode in Lösung geht, daß aber bei der höchsten angewandten Stromdichte von etwa 350 mA. pro  $Icm^2$  die Passivierung schon in 0,35 Sek. erfolgt, was natürlich bei dem bisher benützten größeren Hilfsmittel den Eindruck einer momentanen Umwandlung ergeben konnte. Der Versuch bewies einwandfrei, daß irgendwelche Sauerstoffbeladung mit der Passivierung des Chroms nichts zu tun haben kann, daß es sich also hier, wie schon Hittorf behauptet hat, um eine Änderung des Metalls selbst handelt.

Es wurden die vom Verfasser in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Erich Noack genau studierten Zeiterscheinungen, die bei der Passivierung des Chroms vorhanden sind, an Hand von Lichtbildern von Stromzeitdiagrammen besprochen.

Die Oszillographenaufnahmen zeigten, daß auch bei hohen Stromdichten die Abfallkurven aus zwei diskreten, für sich logarithmischen abfallenden Stücken bestehen. Die Deutung der Kurven ist folgende: Bis zum Momenten des Abfalls steigt die Konzentration der Chromo-Ionen, die durch das Inlösungsgehen des Chromes entstehen, bis zu einem gewissen Wert an. Wie die Wasserstoff-Entwicklung an der Elektrode zeigt, zerfallen die Chromo-Ionen in Chromo-Ionen und Wasserstoff. Andererseits wird die Wasserstoff-Ionenkonzentration in der dem Metall anliegenden Flüssigkeitsschicht durch die Wanderungsverhältnisse eine sehr kleine, so daß Hydrolyse des Chromsalzes eintritt und sich eine Haut aus Chromi-Hydroxyd, eventuell auch aus basischem Chromisulfat bildet, das nicht leitet, sondern die Elektrode abdeckt, hierdurch den chemischen Widerstand erhöht und so ein Abfallen der Stromstärke bewirkt. Aus der logarithmischen Form der Kurve folgt, daß die Größe des Stromabfalles der jeweils vorhandenen Stromstärke, d. h. dem in Lösung gegangenen Chromsalz proportional ist. Durch die Abdeckung steigt die effektive, an der noch freien Chromoberfläche vorhandene Stromdichte. Bei Überschreitung eines gewissen kritischen Wertes wird nach der vom Vortr. 1904 aufgestellten Elektronen-Theorie der Passivität, die in neuerer Zeit u. a. von Swinne und von Borgi als Elektronen-Isomerie zur Deutung der Passivitätserscheinungen wieder aufgegriffen wurde, Passivierung eintreten.

Ganz analog sind die Verhältnisse beim Eisen und Nickel. Die vom theoretischen Standpunkt interessante Aufgabe ist die, den Zusammenhang zwischen der bei der eintretenden Passivierung noch vorhandenen Oberfläche und der dabei vorhandenen Stromstärke, d. h. die effektive passivierende Stromdichte zu ermitteln, da sich hieraus die energetischen Bedingungen für die Umwandlung von aktivem Metall in passives Metall ergeben können und sich die Vorstellungen, die man sich über die Umwandlung aktiv-passiv machen kann, in ihren energetischen Konsequenzen prüfen lassen. Auf diesem Wege wird es möglich sein, zu experimentell gerechtfertigten Vorstellungen über die Natur der Phänomene von Aktivität und Passivität der Metalle zu kommen.

Prof. F. Foerster, Dresden: „Über das Verhalten von Nickelanoden“ (nach Versuchen von F. Krüger).

Bekannt ist, daß die H<sup>+</sup>-Konzentration des Bades die kathodische Abscheidung des Nickels aus den Lösungen seiner einfachen Salze qualitativ und quantitativ bestimmt. Eine dem Elektrolyten von vornherein erteilte H<sup>+</sup>-Konzentration wird durch die Mitabscheidung von Wasserstoff an der Kathode stetig vermindert, kann aber durch die Anodenvorgänge nachgeliefert werden, wenn die Nickelanode passiv wird. Untersuchungen amerikanischer Forscher haben an Hand der neueren Verfahren zur genauen Ermittlung kleiner H<sup>+</sup>-Konzentrationen gezeigt, daß ein Betrag von pH = 5 bis 6 sowohl fast theoretische Stromausbeute an Nickel, als auch eine metallische, gleichmäßige und dichte Beschaffenheit des Elektrolynickels gewährleistet. Zu seiner Aufrechterhaltung bedarf der Elektrolyt des Zusatzes einer schwachen Säure, als welche meist Borsäure benutzt wird, und müssen die Anoden aktiv sein. In Sulfatlösung wird Nickel aber sehr leicht passiv, in Chloridlösung bleibt es aktiv. Da aber Sulfat für günstige Struktur des Elektrolynickels und aus anderen Gründen den geeigneteren Elektrolyten abgibt, bevorzugt man dieses Salz. Die Erfahrung hat gelehrt, daß schon ein verhältnismäßig geringer Zusatz von Cl<sup>-</sup> zu einer Nickelsulfatlösung genügt, die Aktivität von Nickelanoden aufrechtzu-

erhalten. Die heute von der Galvanotechnik meist angewandten Bäder sind daher Nickelsulfatlösungen, die einen gewissen Zusatz von Nickelchlorid oder einem anderen Chlorid und von Borsäure erhalten haben.

Über die Art des Zusammenwirkens von SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und Cl<sup>-</sup> bei der Auflösung von Nickelanoden waren bisher keine systematischen Versuche veröffentlicht. Bei der Untersuchung, über deren Ergebnis berichtet werden soll, ist vor allem diese Frage verfolgt worden und zwar an Anoden aus sehr reinem Elektrolynickel. Für aktives Verhalten von Nickel ist danach in erster Linie die Konzentration von Cl<sup>-</sup> maßgebend, mitbestimmend ist auch das Verhältnis SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup> insoweit, als seine Steigerung die Wirkung einer gegebenen Cl<sup>-</sup>-Konzentration etwas beeinträchtigt. Bei Cl<sup>-</sup>-Konzentrationen von 0,01 bis etwa 0,1 g Grammäquivalent/l zeigt sich bei niederer Stromdichte die Anode völlig aktiv, bei höherer Stromdichte aber ist sie passiv. Die Grenze zwischen beiden Erscheinungsformen ist keine scharfe, sie verschiebt oder verwischt sich auch im Laufe des Gebrauchs der gleichen Anode, da deren Oberfläche sich beim Angriff vergrößert, die Stromdichte sich also vermindert. Zwischen diesen beiden Zuständen zeigt sich ein interessanter Übergangszustand. In diesem sinkt pH nur anfangs, beginnt aber dann nach Durchgang durch einen Mindestwert wieder zu steigen; die anodische Stromausbeute ist verhältnismäßig hoch, kann im Durchschnitt 80 bis 90% erreichen, und das Anodenpotential zeigt jetzt periodische Schwankungen zwischen den der Aktivität entsprechenden Werten und solchen, die der Passivität nahe liegen, meist um 0,2 bis 0,3 V darunter bleiben. Die anodische Sauerstoffentwicklung ist gering, dafür tritt aber ein schwacher Geruch von freiem Chlor bzw. unterchloriger Säure auf. In diesem Zustande sind die Anoden mit schwarzbraunem Nickelsuperoxyd bedeckt, während solches weder im aktiven noch passiven Zustand in nennenswertem Maße auftritt, da auch im letzteren die Anoden metallisch erscheinen und höchstens einen schwach gelblich-braunen Anflug zeigen.

Der Zustand der periodischen Potentialschwankungen ist ein ausgesprochener Zwischenzustand; er ändert sich von selbst im Verlaufe der Elektrolyten, indem er in den Zustand völliger Aktivität übergeht. Er schaltet sich zwischen den passiven und den aktiven Zustand, wenn die Cl<sup>-</sup>-Konzentration tief genug und die Stromdichte hoch genug ist, damit zu Anfang der Elektrolyse die Anode eben völlig passiv ist. Dann beginnen nach einiger Zeit die periodischen Potentialschwankungen, in ihnen wird die anfangs nur ganz kurze Zeit, in der Aktivität herrscht, immer länger, bis diese schließlich den ganzen Anodenvorgang beherrscht.

Der Umstand, daß geringer Passivitätsgrad von Nickel nur ein vorübergehender Zustand ist, schließt es aus, daß auch für höhere pH-Werte ein stationärer Zustand am Elektrolyten erreicht wird. Man kann hiernach das Steigen der H<sup>+</sup>-Konzentration um so mehr verlangsamen, je kleiner man die Stromkonzentration wählt. So erlangt diese Größe auch für die Galvanotechnik Bedeutung.

Prof. Jean Billiter, Wien: „Die Alkalichlorid-Industrie“.

In den letzten Jahrzehnten sind die technischen Methoden in der Alkalichlorid-Elektrolyse zu einer ansehnlichen Industrie erstaunt. In Deutschland werden gegenwärtig allein diesem Zweck etwa 60—70 000 HP. dienstbar gemacht, nicht viel weniger also als für die Carbideindustrie. Je nach der Konstruktion der verwendeten Zelle und den Arbeitsbedingungen, die man bei der Elektrolyse einhält, kann man entweder Chlor und eine Alkalimetallverbindung oder Hypochlorit oder Chlorat als Hauptprodukt gewinnen, während Perchlorat sich erst aus Chlorat elektrolytisch gewinnen läßt. Unter allen Bedingungen tritt nämlich zunächst beim ersten Einschalten des Stromes Chlor an der Anode auf, während Natriumionen an der Kathode entladen werden, dort aber mit dem Kathodenmetall (unter Amalgambildung) oder mit dem Lösungswasser (unter NaOH-Bildung und Wasserstoffentwicklung) weiter in Wechselwirkung treten. Setzt man die Elektrolyse fort, so erhält man ein Gemisch verschiedener Produkte, weil die an der Kathode auftretenden OH<sup>-</sup>-Ionen an der Elektrolyse teilnehmen, an die Anode gelangen, mit den Chlorionen reagieren, unter Sauerstoffbildung entladen werden usw. Die Methoden, die die tech-

nische Gewinnung von Chlor und Ätzalkali anstreben müssen, trachten diese Nebenprozesse nach Möglichkeit zu unterdrücken.

Immer steigende Mengen von Chlor (in Deutschland etwa  $\frac{1}{3}$  der Produktion) werden jetzt auch verflüssigt, zumal, seitdem der Transport derselben in Kesselwagen gestattet ist. An neueren Produkten, die größere Chlormengen verbrauchen, sind vor allem die folgenden zu nennen: Die Chlorsubstitutions- und Additionsprodukte des Acetylen, die wichtige Solventien abgeben (Benzinersatz), nicht feuergefährlich sind usw., unter ihnen besonders das Trichloräthylen. Von organischen Chlorverbindungen vor allem Phosgen, Chlorbenzol, Benzylchlorid, Chlorpirkin, Tetrachlorkohlenstoff usw. Metallchloride, wie Chlorzinn, das bei der Entzinnung von Weißblechabfällen mittels Chlorgas gewonnen wird, Kupferchlorür und Kupferchlorid, das zur Schädlingsbekämpfung verwendet wird, ferner Chlor-silicium, Chlorquecksilber usw., auch Schwefelchlorür werden teilweise mit Nutzen hergestellt. Ein Teil des Chlors wird auch durch Verbrennung mit dem kathodisch abfallenden Wasserstoff zu (arsenfreier) Salzsäure verarbeitet, die wegen ihres größeren Reinheitsgrades oft ein wichtiges Produkt bildet. In Italien, dessen Chlorindustrie einen raschen Aufschwung genommen hat und in dem keine nennenswerten Mengen dieses Gases für organisch präparative Zwecke usw. dienstbar gemacht werden können, bildet das Problem, Leucite mittels solcher synthetischer Salzsäure zur Gewinnung von Kalisalz neben Aluminiumverbindungen aufzuschließen, großes Interesse, und es wird gegenwärtig hauptsächlich von der Società Italiana Potassa und von Pomilio bearbeitet. Zu schönen Erfolgen hat in Italien bereits die Verwendung von Chlorgas zur Herstellung von Cellulose geführt. Zwei Verfahren stehen dort in Verwendung, die Behandlung des Fasermaterials mittels gelösten Chlors (Chlorwasser) nach dem Verfahren De Vains Petersen, das in der Società Italiana di Elettrochimica in Bussi ausgeübt wird, und mittels gasförmigen Chlors nach Pomilio, das in der Elettrochimica Pomilio in Neapel zur täglichen Herstellung von 5 Tonnen Cellulose in Gebrauch steht. In Deutschland sind in Waldhof Versuche ausgeführt worden, chemisch gebundenes Chlor in Wirkung treten zu lassen; doch dürften diese noch nicht zu einer industriellen Anwendung geführt haben. Die ersten Versuche, die nach dieser Richtung gemacht wurden, sind ja schon ziemlich alt; vor mehr als 20 Jahren schlug Kellner bereits die Herstellung von Cellulose mittels Chlor vor, 1907 wurden etwas größere Versuche in Runcorn bei der Castner-Kellner Alkali Co. ausgeführt, aber es blieb bei Versuchen, den Italienern gebührt das Verdienst, industriell brauchbare Verfahren ausgebildet zu haben, deren Ausdehnungsfähigkeit sich noch nicht abschätzen lässt. Für die Herstellung von Cellulose aus Nadelholz wird Chlor allerdings kaum in Betracht kommen, es wäre denn, daß sich dessen Preis ganz erheblich erniedrigen ließe. Cataldi hat aber ermutigende Versuche der Herstellung von Cellulose aus Pappelholz mittels Chlor ausgeführt. Das Chlor besitzt nur geringe Tiefenwirkung, deshalb eignen sich vor allem schneller wachsende Faserpflanzen, in erster Linie Gräser, wie Esparto, Stroh, dann aber auch Ramie, Hanfabfälle (canapuli), Flachsstroh, Bastsorten (z. B. vom Maulbeerbaum) usw. Man führt das entstaubte Ausgangsprodukt zunächst durch Tränkung mittels 1—2%iger Lauge bei 70—80° in eine reaktionsfähigere Form über und schließt es dann mittels Chlor auf. Die chlorierende und substituierende Wirkung des Chlors scheint eine Hydrolyse vorauszusetzen; je geringeren Umfang diese annimmt, desto besser gelingt der Aufschluß. Im Einklang damit scheint der Aufschluß besser mit Chlorgas als mit Chlorwasser zu erfolgen, am besten (aber nicht am billigsten) mittels Chlor, das in Tetrachlorkohlenstoff oder dergleichen aufgelöst ist. Dem Aufschluß mit Chlor folgt eine Nachbehandlung mit Lauge in der Kälte. Es werden etwa 160—180 kg Äznatron, 400 kg Chlor, ferner 20 kg aktiven Chlors für die nachfolgende Bleiche mittels Hypochlorit zur Gewinnung einer Tonne gebleichter Esparto-Cellulose gebraucht. Der Brennstoffaufwand beträgt 200 kg Kohle bei der chemischen Behandlung und 450—500 kg bei der Trocknung, die Cellulose-Ausbeute beträgt 60—65%. Etwas (etwa 20%) höher ist der Chloraufwand bei der Behandlung von Canapulo (das etwa 60% Cellulose liefert) und bei Stroh, das etwa 55% Cellulose gewinnt lässt. Durch die milde, stufen-

weise Behandlung wird die Faser geschont und liefert eine sehr gute Cellulose.

Prof. G. Tammann, Göttingen: „Über die Wechselwirkung zwischen gelösten Gasen und dem Lösungsmittel auf Grund der Abhängigkeit der Gaslöslichkeit von der Temperatur“.

Wenn die Lösungswärme eines Mols eines Gases gleich der äußeren Arbeit ist, die aufzuwenden ist, um ein Mol des Gases von seinem Druck im Gasraum auf den osmotischen Druck in der Lösung zu bringen, so gilt für die Änderung der Löslichkeit I mit der Temperatur

$$\frac{I}{\ln l} = - \frac{d \ln l}{dT}$$

Für die Löslichkeit von Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd in vielen organischen Flüssigkeiten gilt diese Beziehung, eine chemische Wechselwirkung zwischen diesen Gasen und ihren Lösungsmitteln finden nicht statt. Dagegen verhält sich das Wasser auch betreffs der Abhängigkeit der Gaslöslichkeit von der Temperatur abnorm. Die Löslichkeit der Gase in Wasser hat ein Minimum zwischen 40° und 120°. Sie nimmt von 0° mit wachsender Temperatur erst ab, weil hier chemische Wärme erst frei wird. Die Gasmoleküle verbinden sich mit der Molekülart I des Wassers zu Gashydraten, die auch als besondere Kristallarten aus ihren Lösungen sich abscheiden können. Wenn die Gaslöslichkeit schon von 0° an mit der Temperatur wächst, so fehlt dem Gase die Affinität zur Molekülart I des Wassers, und dann ist es auch nicht gelungen, Gashydrate wie beim Helium und Neon herzustellen. Wenn aber die Gaslöslichkeit mit wachsender Temperatur von 0° an abnimmt, so ist es auch bei den Edelgasen Argon, Krypton und Xenon gelungen, ihre Gashydrate darzustellen.

Prof. Fr. Fichter, Basel: „Oxydation mit Fluor“.

Auf Grund seiner großen Affinität zum Wasserstoff wirkt Fluor auf Säuren und saure Salze dehydrogenierend und liefert dabei peroxydartige Körper, deren Darstellung sonst nur elektrochemisch an Platinanoden oder eventuell mit Ozon gelingt. So werden Bisulfate in wässriger Lösung oder in trockenem Zustande in Persulfate verwandelt. Daneben entsteht ein sehr labiles höchstes Oxyd des Schwefels, vermutlich von der Formel  $S_2O_8$ , und identisch mit dem zuerst von M. Berthelot im Ozonisator aus Schwefeldioxyd mit Wasserstoff erhaltenen, von ihm als  $S_2O_7$  formulierten Oxyd, das später F. Meyer isoliert und der Formel  $SO_3 + 2SO_4$  entsprechend zusammengesetzt gefunden hat. Das Schwefeltetroxyd zeichnet sich durch außerordentliche Oxydationskraft aus, zerfällt aber in wenigen Stunden unter Ozonentwicklung. — Aus Phosphatlösungen erhält man mit Fluor Perphosphate neben Phosphormonopersäure bzw. ihren Salzen, aus Carbonatlösungen Percarbonate, aus Mischungen von Metaboraten und Carbonaten Perborate. Alkalihydroxydlösungen geben unter Mitwirkung des aus dem Wasser selbst freiwerdenden atomaren Sauerstoffs sogenannte Ozonate, die in konzentrierter Lösung explosiv zerfallen. Die Salze von Kationen niederer Valenz werden in solche von höherwertigen Kationen verwandelt, was am besten mit den Sulfaten bei Gegenwart freier Schwefelsäure geschieht, unter Mitbeteiligung des Schwefeltetroxyds.

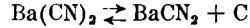
Prof. Wilhelm Biltz, Hannover: „Kiesel-Amminhydrate“ (nach Versuchen von Erich Raahlf's).

Bei Einwirkung flüssigen Ammoniaks auf Salze (Fluoride), deren Gitter durch Hydratation geweitet ist, wird unter Umständen das Wasser durch Ammoniak ersetzt; flüssiges Ammoniak erweist sich dabei als sehr wirksames und zugleich insofern sehr mildes Entziehungsmitittel für Wasser, weil es bei Temperatur bis —79° herunter angewendet werden kann. Bei der Einwirkung auf Kieselhydrate war mit folgenden Möglichkeiten zu rechnen: Wasserentziehung, Substitution, Addition, Ammoniumsalzbildung. Die Kieselhydrate wurden nach dem von R. Schwarz mit bekanntem Erfolge eingeführten Verfahren bereitet. Ammoniumsalzbildung ließ sich nicht nachweisen, wohl aber Entwässerung, Substitution und Addition. Zusammensetzung und Festigkeit der erhaltenen Amminhydrate gestatten einen Schluss auf die „Molekularformel“ der Kieselhydrate und ihre bequeme Identifizierung. Die sogenannte Metakieseläsäure (Hexakiesel-Hexahydrat,  $6SiO_2 \cdot 6H_2O$ )

verliert  $4\text{H}_2\text{O}$  und addiert 1 bis  $4\text{NH}_3$ ; es entstehen so die Verbindungen  $6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{NH}_3$  (Hexakiesel-Dihydrat-Tetrammin) bis herunter zum  $6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 1\text{NH}_3$  (Hexakiesel-Dihydrat-Monammin). Die sogenannte Dikieselsäure (Hexakiesel-Trihydrat,  $6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) gab nur Additionsprodukte, als deren höchstes das Hexakiesel-Trihydrat-Triammin,  $6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{NH}_3$ , auftrat. Die sogenannte Granatsäure und Trikieselsäure, deren natriumhaltige Analoga auch im Zustandsdiagramme der Natriumsilikate fehlen, verhielten sich dem Extraktionsverfahren mit Ammoniak gegenüber wie Mischungen der Nachbarn; die Granatsäure reagierte also wie ein Gemisch von Metakieselsäure und Dikieselsäure; die Trikieselsäure wie ein Gemisch von Dikieselsäure und  $\text{SiO}_2$ . Hexakiesel-Hexahydrat und Trihydrat sind kristallisiert; ihre Entstehung nach dem Schwarzschen Verfahren kann als eine Gitteraufweitung des Silicium-dioxyd mittels der Alkalischmelze und folgende Substitution des Alkalis durch Wasser aufgefaßt werden; ihr Verhalten beim Extraktionsverfahren mit Ammoniak gleicht in Substitution und Addition dem anderen durch Hydratation geweiteter Kristallgitter. In einem van Beemelen-Zigmann und y schen Kieselgel ließ sich der Hexakieselkomplex nicht nachweisen.

Prof. Heinrich Franck, Berlin: „Über die Umwandlung von Bariumcyanamid und Bariumcyanid“.

Als summarisches Resultat der Geschichte der letzten 30 Jahre der Stickstoffbindung an die Gruppen der Erdalkalien und Alkalien in Gegenwart von Kohlenstoff, für deren erste Stufe bei beiden Gruppen Caro bereits 1895 die Carbidbildung angegeben hatte und die heute bewiesen ist, ließ sich sagen: Alkalosalze geben ausschließlich Cyanide, Calcium nur das Cyanamid, Barium steht in der Mitte und gibt über ein weites Temperaturgebiet ohne erkennbare Regelmäßigkeit etwa 30% bis 50% Cyanid und 50% bis 70% Cyanamid. Die Untersuchungen von Franck und Heimann über das Dissoziationsgleichgewicht von  $\text{CaCN}_2 + \text{C} \rightleftharpoons \text{CaC}_2 + \text{N}_2$ , hatten Franck die Vermutung nahegelegt, daß in bestimmten Temperaturgebieten bei allen Alkali- und besonders Erdalkalimetallen eine Umwandlung von Cyanamid-Ion zu Cyanid-Ion reversibel stattfindet und daß es eine Frage der Reaktionsgeschwindigkeit und der experimentellen Festhaltungsgeschicklichkeit ist, die Temperaturkurve dieses Umwandlungs-gleichgewichts festzulegen bzw. von beiden Seiten der Systemgleichung zu erreichen. In der Hoffnung, bei Barium am ehesten Temperaturbedingungen zu finden, die apparativ angesichts der eventuellen alkalischen Schmelzen keine unüberwindliche Schwierigkeit machen würde, wurde das Gleichgewicht



im Temperaturgebiet von  $500^\circ$  bis  $1000^\circ$  untersucht. Zustatten kam die Tatsache, daß erstmalig 98–99%iges Bariumcyanamid und Bariumcyanid in Händen hatte und so von beiden Seiten des Systems aus dem Gleichgewicht untersuchen konnte. Es gelang innerhalb des untersuchten Temperaturgebietes die Gleichgewichtsumwandlungskurve festzulegen und ihre Einstellung in Abhängigkeit von einer Reihe von Faktoren, wie Geschwindigkeit, Verdünnung, Aggregatzustand usw. zu bestimmen.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

## Hauptversammlung der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften.

Dresden, 25. und 26. Juni 1927.

Die ordentliche Mitgliederversammlung der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften fand im Logenhaus statt. Exzellenz v. Harnack erstattete zunächst den Halbjahresbericht. Es wurde dann bekanntgegeben, daß durch Senatsbeschuß das Ehrenabzeichen verliehen wurde an: Ministerialrat Dr. h. c. Donnervort vom Reichsministerium des Innern, Ministerialrat Freiherr v. Manteuffel vom Reichsfinanzministerium, Ministerialdirektor Prof. Dr. Richter vom preußischen Ministerium für Wissenschaft, Kunst und Volksbildung, Geh. Oberfinanzrat Dr. Helbing vom preußischen Finanzministerium, Ministerialdirektor Dr. Klien vom sächsischen Wirtschaftsministerium. Außerdem hat der Präsident das Verdienstabzeichen dem Bürodirektor Arndt verliehen.

Der Präsident schlug dann unter beifälliger Zustimmung der Versammlung eine Entschließung vor, die die Notwendigkeit zum Ausdruck brachte, daß alle öffentlichen und privaten Stellen sich mindestens wie bisher die Förderung der Wissenschaft durch ideelle und materielle Unterstützung angelegen sein lassen möchten. An den Reichsfinanzminister wurde im gleichen Sinne ein Telegramm gerichtet. Aus den Ausführungen von Generaldirektor Dr. Glum ging hervor, daß das Harnackhaus, die künftige Arbeitsstätte für ausländische Gelehrte, seiner Verwirklichung erheblich nähergerückt ist.

Die nächste Hauptversammlung ist für Juni 1928 in München geplant.

Im Anschluß an die Hauptversammlung der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften hielt Prof. Dr. Erwin Baur, Berlin, einen Vortrag über: „Die experimentelle Erzeugung leistungsfähigerer Rassen unserer Kulturpflanzen“. Im Vergleich mit den wilden Stammarten geben unsere heutigen Kulturpflanzen außerordentlich hohe Erträge. Ein Hektar besten Bodens, den wir mit einer der wilden Stammformen unserer Weizen bestellen würden, gäbe auch bei der besten Pflege und Düngung kaum zwei bis drei Doppelzentner Körner. Auf derselben Fläche und bei dem gleichen Aufwand an Arbeit und Geld bringen unsere heutigen Weizensorten aber 50 Doppelzentner, also fast das 25fache. Soviel sind durch Züchtung im Laufe von etwa 8000 Jahren unsere Weizen verbessert worden, und die Möglichkeit, die Leistungsfähigkeit unserer Kulturpflanzen noch ganz wesentlich weiter zu steigern, besteht auch heute noch. Schon eine — ganz sicher erreichbare — weitere Ertragssteigerung unserer Getreidearten um etwa 10% bedeutet für das Deutsche Reich eine Mehreinnahme im Jahr von rund 500 Mill. Mark. Es handelt sich hier also um Probleme von der allergrößten volkswirtschaftlichen Bedeutung. Während früher die Züchtung mit sehr primitiven Mitteln und außerordentlich langsam arbeitete, sind wir heute dank der großen Fortschritte der Vererbungswissenschaft imstande, sehr viel exakter und sehr viel rascher zu arbeiten. Wir können uns mit Aussicht auf Erfolg an die Lösung von Aufgaben wagen, die noch vor zwei Jahrzehnten völlig aussichtlos schienen. Wohl den größten Fortschritt für unsere Arbeitsmethodik hat die Erkenntnis bedeutet, daß alle Rassen- und Sortenunterschiede selbstständig für sich vererbt und auf dem Wege der Rassenkreuzung ganz willkürlich zusammen gestellt werden können. So wie der Chemiker aus den chemischen Elementen synthetisch die verschiedenartigsten Stoffe herstellt, so können wir heute auf dem Wege der Kombinationszüchtung aus den verschiedensten Ausgangsrassen einzelne gute Eigenschaften herausholen und neue Rassen herstellen, die Kombinationen von nur guten Eigenschaften verkörpern. Es ist zum Beispiel möglich, aus einer asiatischen primitiven Kulturrasse von Weizen nur gerade eine in ihr steckende gute Eigenschaft — etwa Unempfindlichkeit gegen gewisse Krankheiten — herauszuholen und in unsere hochgezüchteten Kulturrassen zu überführen. Allein die auf diesem Wege mögliche Herstellung von rostunempfindlichen Weizen würde eine Erhöhung der Weizernte um etwa 5 bis 10% bedingen, und das bedeutet einen Mehrertrag von 38 bis 75 Millionen Mark im Jahr für Deutschland.

Außer der Kombinationszüchtung wiesen uns die Fortschritte der Vererbungswissenschaft aber noch andere neue Wege. Die experimentelle Erzeugung von Riesenformen, die durch veränderten Bau des Zellkerns bedingt sind, ist heute schon möglich und praktisch von außerordentlich großer Wichtigkeit. Ebenso können wir heute schon bereit durch bestimmte physikalische Einwirkungen willkürlich erbliche neue Eigenschaften hervorrufen, und auch hier bieten sich neue Möglichkeiten in der Züchtung.

Alle diese züchterischen Arbeiten bauen sich heute auf streng wissenschaftlicher Grundlage auf, und Pionierarbeit auf diesem großen Arbeitsfelde wird die Hauptaufgabe des geplanten Forschungsinstitutes für Züchtungskunde sein.