

Viscosität dürfte auf Kristallbildung in der Schmelze zurückzuführen sein, da solche Schmelzen zur Entglasung neigen.

Die Sonderstellung, welche die Alkalien in feuerflüssigen Schmelzen durch ihre ausbleibende Dissoziation einnahmen, ist im spröden Glas beseitigt. Im erkalteten

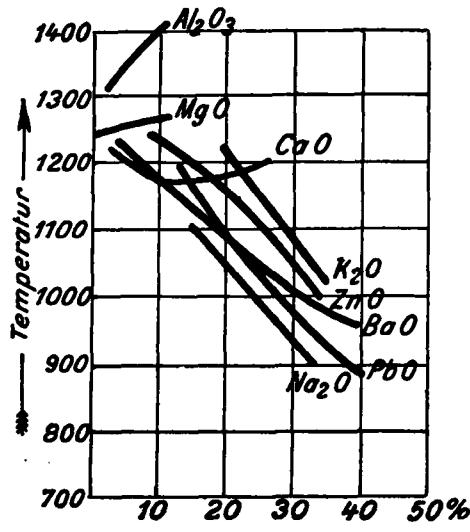


Abb. 4.

Glas sind ja alle Dissoziationen rückgängig gemacht und die Unterschiede zwischen Alkalisilicaten und anderen Silikaten ausgeglichen worden. Die Konstitution der Gläser unterscheidet sich von der geschmolzener Silicate also nicht wesentlich, sondern nur dem Grade nach.

Bei diesen ganzen Betrachtungen ist von dem Vorkommen freier Ionen in den Schmelzen in dem Glas noch nicht gesprochen worden. Die Ionisierung, besonders der

Alkalien, ist im Glas einwandfrei nachgewiesen worden, ist aber gering. Eine Trennung der Dissoziation in eine thermisch bedingte zu Oxyden und eine elektrochemisch bedingte zu Ionen wurde hier nicht vorgenommen.

Zusammenfassung.

1. Durch planimetrische Erfassung der Korrosion von feuerfestem Material durch Silicatschmelzen wechselnder Zusammensetzung lassen sich Aussagen über die Konstitution und Reaktionsfähigkeit der Schmelzen bei hohen Temperaturen machen.
2. Die Oxyde im Schmelzfluß lassen sich nach ihrer Reaktionsfähigkeit in einer Spannungsreihe, der pyrochemischen Reihe, anordnen.
3. In dieser Reihe erscheinen die Oxyde vom Typus R₂O und RO als Basen, die sauerstoffreicher als Säuren. Eine scheinbare Ausnahme machen die Alkalien, weil sie in Schmelzflüssen sehr wenig dissoziieren. Sie reagieren deshalb in Glasschmelzen nur schwach. CaO erweist sich als sehr starke Base, besonders bei sehr hohen Temperaturen, MnO als schwache Base. Al₂O₃ ist ein saures und nicht ein amphoter Oxyd, während ZnO als einziges Oxyd amphoter ist. Ni₂O₃, das in wässerigen Lösungen unbeständig ist, erscheint in Schmelzen als stabiles Oxyd.
4. In glasig erstarrten Schmelzen wird die pyrochemische Reihe der Oxyde wieder erkennbar, wenn die Glassoxyde nach dem spezifischen Einfluß jeder Oxydart auf die konstitutiven Eigenschaften der Gläser geordnet werden. „Basen“ und „Säuren“ sind wie im Schmelzfluß vorhanden. Nur haben die Alkalien wieder den ihnen zustehenden Platz eingenommen, und MgO scheint als Komplexbestandteil saure Natur angenommen zu haben.

[A. 115.]

Sulfierung des Anthrachinons mit Schwefelsäureanhydrid.

Von Dr. ERW. SCHWENK, Berlin.

(Eingeg. 19. August 1931.)

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit hat K. Laufer¹⁾ es unternommen, den heutigen Stand der Sulfierung des Anthrachinons erschöpfend zu beschreiben.

Als Ergänzung zu seinen Experimenten soll kurz über Untersuchungen berichtet werden, die den Zweck hatten, die Sulfierung des Anthrachinons mit dampfförmigem Schwefelsäureanhydrid durchzuführen. Verursacht wurden diese Versuche durch wirtschaftliche Überlegungen. Bekanntlich wird, wie das auch in der zitierten Arbeit dargelegt ist, die Sulfierung des Anthrachinons im allgemeinen mit etwa 20%igem Oleum ausgeführt. Man bringt also, da praktisch nur das SO₃ des Oleums sulfierend wirkt, beiläufig das gleiche Gewicht des Anthrachinons an Schwefelsäure als Lösungsmittel für das Schwefelsäureanhydrid in den Ansatz ein und muß diese Schwefelsäure nach Vollendung der Reaktion wieder durch Neutralisieren mit Soda oder durch Kalken entfernen. Beim Arbeiten mit Schwefelsäureanhydrid erhält man, wie hier gezeigt wird, die Anthrachinonsulfosäuren, ohne daß es nötig wäre, überschüssige Schwefelsäure durch den ganzen Prozeß zu schleppen und sie schließlich auf kostspielige Weise in wertlose Abfallaugen zu verwandeln. Da die Farbenfabriken, soweit sie Anthrachinon verarbeiten, immer auch selbst das nötige Oleum herstellen, also SO₃ zur Verfügung haben, kann die Beschaffung dieses Sulfierungsmittels keine Schwierigkeiten machen. Daß die apparative Seite der Sache kein Hindernis bildet, haben technische Versuche gezeigt.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 130, 185—254 [1931].

Die hier beschriebenen Laboratoriumsversuche²⁾ wurden in einer Glasapparatur ausgeführt, deren einzelne Teile durch Schlitte verbunden waren. Sie entsprach der in der Arbeit von Waldmann und Schwenk³⁾ angegebenen, doch war der dort angewandte Sulfierungskolben durch einen zylindrischen, mit eingesetztem schraubenquirlartigen Rührer versehenen Kolben ersetzt.

Das Schwefelsäureanhydrid wurde aus 20%igem Oleum durch Erhitzen entwickelt und durch ein kleines Zwischengefäß geführt, um mitgerissene Schwefelsäure zur Abscheidung zu bringen. Das Anthrachinon (es wurde technisches von 99,2% Gehalt verwendet) wurde in fein gepulvertem Zustand und sorgfältig getrocknet in den Rührkolben gegeben, der durch ein Ölbad auf die Versuchstemperatur gebracht wurde. Dann wurde mit dem Einleiten des Schwefelsäureanhydrids begonnen. Der nicht vom Anthrachinon auf-

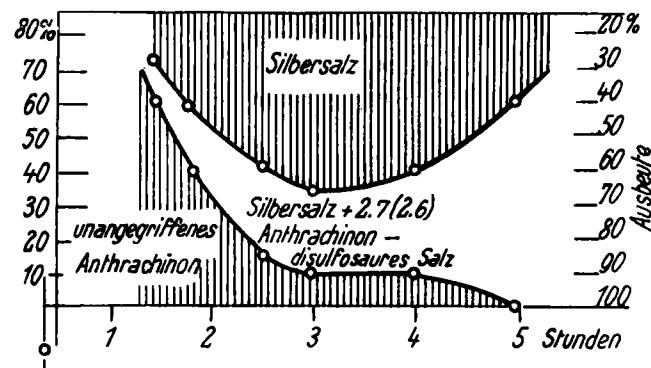
²⁾ Die Laboratoriumsversuche wurden von Dr. Hildegard Hämpe und Dr. Friedrich Schmerber im chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag unter der Leitung von Herrn Prof. Hans Meyer ausgeführt. Technische Versuche hat Dr. E. Mahal in dem damals von mir geleiteten Laboratorium der Organischen Abteilung des Vereins für chemische und metallurgische Produktion in Aussig a. d. Elbe ange stellt. Herrn Prof. Meyer danke ich für sein freundliches Interesse, der Direktion des Vereins usw. für die Bewilligung der Publikation der vorliegenden Notiz.

³⁾ LIEBIGS Ann. 487, 287—294 [1931].

genommene Überschuß an SO_3 wurde in einem mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Kolben absorbiert. Nach Vollendung des Versuchs wurde die nun zähe schmierige Reaktionsmasse mit Wasser verdünnt, durch Filtration das nicht sulfurierte Anthrachinon abgetrennt, und die die Sulfosäuren enthaltende Mutterlauge mit Soda neutralisiert. Beim Erkalten, gegebenenfalls nach entsprechendem Eindampfen fiel aus ihr das 2-anthrachinonsulfosäure Natrium („Silbersalz“) aus, das mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurde. Es war nach der Analyse etwa 85 bis 90%ig und gab, in üblicher Weise chloriert, ein 2-Chloranthrachinon vom richtigen Schmelzpunkt. Es enthielt nur geringe Mengen Natriumsulfat. In der Mutterlauge vom Silbersalz wurden die auch bei anderen Methoden der Sulfierung entstehenden Disulfosäuren durch ihre Chlorierungsprodukte nachgewiesen.

Der Verlauf der Sulfierung ist der gleiche wie bei den bisher angewandten Verfahren, und die Ausbeuten an Silbersalz sind daher auch die gleichen. Die folgende Kurventafel gibt als Beispiel eine Reihe von Versuchen wieder, die bei 150—170° ausgeführt wurden.

Besonders wichtig erscheint der Einfluß der Reaktionstemperatur auf das Endresultat. Während bei 130° noch der größte Teil des angewandten Anthrachinons



unangegriffen bleibt, entstehen bei 200° schon beträchtliche Mengen von Oxyanthrachinonsulfosäuren, die sich durch die starke Färbung des Silbersalzes und der abgeschiedenen Disulfonate zu erkennen geben. Die günstigsten Ergebnisse wurden bei 150—170° erhalten. [A. 143.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Gesellschaft für Metallkunde und Deutsche Gesellschaft für technische Physik.

Berlin, 25. September 1931.

Vorsitzender: Prof. Dr. O. Bauer.

C. Benedicks, Stockholm: „Über die molekulare Wirkungssphäre der Metalle.“

Aus der Laplaceschen Formel $K = \frac{H}{R^n}$, worin K den inneren Druck einer sphärischen Flüssigkeitsmasse, H den doppelten Wert der Oberflächenspannung und R den Radius dieser sphärischen Masse darstellen, berechnet Vorl. den Radius r der molekularen Wirkungssphäre. Die Formel besitzt Gültigkeit bis zur molekularen Wirkungssphäre.

Es ergibt sich, daß $r = n \frac{H}{K}$, wobei $n > 1$. Diese Formel wird durch frühere Angaben bestätigt, wenn auch die für n angegebenen Werte sehr schwanken (zwischen 6,6 und 1,6). Mit einem Mittelwert von $n = 2$ hat Vorl. die molekulare Wirkungssphäre verschiedener Metalle berechnet und sie mit den nach der Braggschen Methode bestimmten Atomabständen e verglichen. Die Kurve mit den für r gefundenen Werten verläuft ähnlich wie die der Atomvolumina der Elemente des periodischen Systems. Zwischen r und e besteht die Beziehung $r = ke^a$. Die Bindungsenergie wird im Sinne der Faraday'schen Kraftlinien dargestellt, sie ist abhängig vom Atomabstand. Bei großem Atomabstand ist r sehr groß, bei kleiner werdendem Atomabstand erreicht die Attraktionskraft ein Maximum, von dem ab sie vom Abstand unabhängig bleibt.

R. Schenck, Münster, meint, daß die partielle Zementierung des Mischkristalls $\text{FeO} + \text{MgO}$ durch die veränderte molekulare Wirkungssphäre zu erklären sei. — F. Sauerwald weist darauf hin, daß die Oberflächenspannung bei Metallen vielleicht etwas anderes sei als bei den übrigen Flüssigkeiten, und daß Gasbeladungen der Metalle von Einfluß auf die Oberflächenspannung sind.

E. Pietsch, Berlin: „Grundvorgang der Korrosion als Fall der heterogenen Katalyse.“ Unter Mitarbeit von E. Josephy, B. Grosse-Eggebrecht und W. Roman.

Wie bereits früher¹⁾ dargetan wurde, hat man als eigentlichen Sitz heterogener Umsetzungen nicht die gesamte Katalysatoroberfläche anzusehen, sondern eindimensionale Diskontinuitäten der Oberfläche. Zu diesen aktiven Linien strömt das in der Fläche adsorbierte, frei bewegliche Gas und wird dort adlineiert. Als solche energetisch ausgezeichneten eindimensionalen Grenzen zweidimensionaler Phasen sind anzusehen:

Kristallkanten und -ecken am Einzelkristall, Korngrenzen am polykristallinen Material sowie Störungsstellen auf an sich homogenen Oberflächen, die durch Wachstumsstörungen oder mechanische Beanspruchung bedingt sind. Die Bevorzugung der Kristallkanten für Austauschadsorptionen und chemische Umsetzungen wurde durch zahlreiche Beispiele²⁾ experimentell bestätigt. Wie im Fall der heterogenen Katalyse, so wird auch als Primärakt des Lösungsvorganges und der Korrosion die Adsorption von Partikeln des korrodierenden Agens und anschließend die Ausbildung von mehr oder weniger homopolaren Adsorptionsverbindungen angenommen. Der Unterschied, verglichen mit der Katalyse, liegt erst im Folgeakt: dem Austritt der gebildeten Adsorptionsverbindung aus dem Gitterverbande infolge zu starker Beanspruchung der Bindungskräfte der Partikeln des Adsorbens. Diese Vorstellungen werden auf quantenmechanischer Grundlage wahrscheinlich gemacht. Es wird ein Schema der Bindungsfestigkeiten zwischen den Partikeln des Metalls und den mit den Partikeln A und B auftretenden Adsorptions- bzw. chemischen Verbindungen aufgestellt, das die Fälle der Katalyse, der Korrosion, der Passivität und Verdrängung zwanglos erklärt. — Die Lokalisierung des Primäraktes der Korrosion an Korngrenzen geschah durch Versuche an in Paraffin eingebettetem Weicheisen. Es ergab sich, daß Weicheisenproben mit völlig homogener Oberfläche in H_2O_2 selbst nach 24 Tagen keine Spur eines Angriffs zeigten, H_2O_2 zerfiel nicht. Bei nicht vollkommen homogener Oberfläche erfolgten Zerfall des H_2O_2 und Rostbildung. Destilliertes Wasser bewirkte an den in H_2O_2 inaktiven Proben Rostbildung. Organische Säuren heben die Passivität in H_2O_2 nicht auf, wohl aber HCl. Aus den Versuchen werden Schlüsse auf das Wesen der Passivität und den Mechanismus der Passivierung gezogen. Die Schliffbilder zeigen, daß im Falle des völlig homogenen Materials der Rostangriff an den Korngrenzen erfolgt und von dort aus auf die Fläche fortschreitet. Lösungsversuche von Grosse-Eggebrecht³⁾ an Eisen in verdünnter Schwefelsäure ergeben für rekristallisiertes Material eine lineare Abhängigkeit der gelösten Menge von der Länge der Korngrenzen.

In der Diskussion teilt R. Schenck Beobachtungen an dem Gleichgewicht $\text{Fe} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{CO}$ mit, die die Mitteilungen des Vortr. ergänzen. Die nach Gleichgewichtsmessungen sich ergebende hohe Löslichkeit von Sauerstoff in Eisen wird auf aktive Stellen zurückgeführt. Auf diese Weise ergibt sich eine Methode zur Bestimmung der Aktivzentren. Zusatz von 0,25% Cu zum Eisen ergibt sowohl eine maximale Beeinflussung der Oxydation des Eisens als auch dessen Auflösung in Säuren. — Beobachtungen über bevorzugte Korrosion an Korngrenzen teilten auch G. Masing und E. J. Kohlmeyer mit. —

¹⁾ G. M. Schwab u. E. Pietsch, Ztschr. physikal. Chem. (B) 1, 385 [1928].

²⁾ E. Pietsch, A. Kotowski u. G. Berend, Ztschr. Elektrochem. 35, 582 [1929].

³⁾ B. Grosse-Eggebrecht, Diplomarbeit, Berlin 1929.