

lingt aber leicht, 3 g Graphit im Sauerstoffstrom in 15 bis 20 Minuten vollständig zu verbrennen.

Um auch dieses Verfahren noch abzukürzen, wurde versucht, die Methode, die S w o b o d a³⁾ zur Bestimmung von Schwefel in Eisen und Stahl ausgearbeitet hat, auch auf Graphit anzuwenden. Das Prinzip dieser Arbeitsweise ist folgendes: Die durch Verbrennen der Probe in Sauerstoffstrom entstandenen Oxyde des Schwefels werden in neutrale Silbernitratlösung geleitet. Die schweflige Säure fällt als Silbersulfit aus und setzt eine äquivalente Menge Salpetersäure in Freiheit. Das eventuell mitentstandene Schwefeltrioxyd bleibt gelöst. Durch Titration der freien Säure mit Lauge kann der Schwefelgehalt direkt bestimmt werden. Da ein Mol. Schwefeltrioxyd zwei Mol. Salpetersäure in Freiheit setzt und ein Mol. Schwefeltrioxyd sich zu einem Mol. Schwefelsäure löst, geben bei der Titration zwei Grammäquivalente Alkali in jedem Falle ein Grammatom Schwefel an.

Die Silbernitratlösung wird durch Auflösen von 25 g reinem Salz in einem Liter kohlensäurefreien Wassers hergestellt. Sie wird sofort mit 2 cm³ alkoholischer Methylrotlösung versetzt, die als Indikator dient. Diese Absorptionsflüssigkeit muß, falls sie nicht neutral reagieren sollte, mit NaOH Salpetersäure oder NaOH Lauge auf Gelb neutralisiert werden. 40 cm³ der Lösung müssen auf Zusatz eines Tropfens NaOH Salpetersäure einen scharfen Farbumschlag von Gelb in Rot zeigen. Verbrannt wurde in einem im Marsofen erhitzen Porzellan- oder Quarzrohr bei ungefähr 1000°C. Je nach dem Schwefelgehalt der Probe wurde mit Einwaagen von 1 oder 2 g gearbeitet. Die Silbernitratlösung befand sich in einer gewöhnlichen Waschflasche und wurde mit Hilfe eines kurzen Glasrohres an das Verbrennungsrohr angeschlossen.

Der zur Verbrennung nötige Sauerstoff wurde mit Kalilauge von Kohlendioxyd befreit, durch starke Kaliumpermanganatlösung geleitet, um Schwefeltrioxyd zurückzuhalten, dann mit konz. Schwefelsäure getrocknet und eventuell mitgerissene Schwefelsäure mit Aetzkali zurückgehalten.

Die ersten Versuche schlugen fehl, da die Verbrennung infolge zu langsamer Sauerstoffzufuhr nicht vollständig war und in der Vorlage statt weißen Silbersulfits ein mißfarbiger brauner Niederschlag auffiel. Die dabei erhaltenen Werte waren sämtlich zu hoch. Bei rascherem Sauerstoffstrom wurde die Probe teilweise aus dem Schiffchen in den kalten Teil des Rohres geblasen, und die Verbrennung war unvollständig. Erst als in das nur mehr rotglühende, hintere Ende des Verbrennungsrohrs eine oxydierte Kupfer-

³⁾ Ztschr. analyt. Chem. 77, 269.

Über die katalytische Reduktion der Carboxylgruppe.

Unter obigem Titel hat W. Normann in dieser Zeitschrift¹⁾ mitgeteilt, daß die Reduktion der Carboxylgruppen aliphatischer Verbindungen zur alkoholischen Hydroxylgruppe bei „geeigneten Versuchsbedingungen“ ebenso gut verläuft wie nach der bekannten Methode mit metallischem Natrium, im Gegensatz hierzu aber nicht nur unter Verwendung von Carbonsäureestern als Ausgangsmaterial, sondern auch mit freien Säuren durchführbar sei. Die „geeigneten Versuchsbedingungen“ wurden in einem hohen Wasserstoffdruck (möglichst 250 at) und einer hohen Temperatur gefunden.

Im Anschluß an die Untersuchungsergebnisse, die aus dem Hauptlaboratorium unserer Firma unlängst²⁾ durch W. Schrauth, O. Schenck und K. Stickdorn zu dem

¹⁾ 44, 714 [1931]. ²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1314 [1931].

drahtnetzrolle eingeschoben wurde, war die Verbrennung auch bei langsamem Sauerstoffstrom vollkommen.

Die Bestimmung wird wie folgt durchgeführt: Man heizt den Marsofen auf etwa 1000° und leitet gleichzeitig einen langsamen Sauerstoffstrom durch das Rohr, um es auszuspülen und um die Kupferspirale zu oxydieren. Dann schließt man an das Ende des Rohres die Waschflasche an, die ungefähr 40 cm³ der neutralen Silbernitratlösung enthält. Hierauf wird die Probe, von der man 1 bis 2 g in ein unglasiertes Porzellanschiffchen eingewogen hat, in den heißesten Teil des Rohres eingeführt und die Sauerstoffzufuhr verstärkt. Die Temperatur muß so gehalten werden, daß die Asche nicht schmilzt und keine unverbrannten Teile einschließt. Man prüft von Zeit zu Zeit mit einem glimmenden Holzspan, ob die Verbrennung bereits beendet ist und aus der Waschflasche überschüssiger Sauerstoff austritt. Ist dies der Fall, so verbindet man das Ableitungsrohr der Waschflasche mit einer Capillare und prüft durch Einleiten der Verbrennungsgase in Barytlösung, ob noch Kohlendioxyd entweicht. Das Durchleiten des Sauerstoffs muß so lange fortgesetzt werden, bis alle Kohlensäure aus der Lösung ausgetrieben ist, da diese sonst bei der Titration miterfaßt würde.

Ist die Lösung kohlensäurefrei, so wird die Waschflasche abgeschaltet, das Einleitungsrohr mit kohlensäurefreiem Wasser abgespült und die freie Säure mit Lauge bestimmt.

Anstatt der von S w o b o d a vorgeschriebenen NaOH wurde des schärferen Umschlages halber mit NaOH Alkali titriert. Bei sehr geringem Schwefelgehalt wurde die Einwaage verdoppelt. Auch mit NaOH kann gearbeitet werden, wenn an Stelle der gewöhnlichen Bürette eine Mikrobürette tritt.

Zu einer Bestimmung benötigt man selbst bei 2 g Einwaage nur 25 bis 30 Minuten.

Versuchsweise wurde auch eine Bestimmung des verbrennlichen Schwefels in einer Koksprobe durchgeführt. Das Resultat war zufriedenstellend.

Die Berechnung des Resultates erfolgt nach der Formel:

$$\% \text{ S} = \frac{x \cdot 0,00016 \cdot 100}{e}$$

wenn x die bei der Titration verbrauchten ccm NaOH Lauge und e die Einwaage bedeutet.

	Beleganalysen nach Eschka	nach Lant-Eckl	Titrimetrisch
Graphit (80%)	0,24 ₇ % S	0,24 ₂ % S	0,24 ₃ % S
Graphit (80%)	0,07 ₅ % S	0,07 ₁ % S	0,07 ₄ % S
Koks	0,71 ₀ % verbr. S	0,70 ₈ % verbr. S	0,70 ₅ % verbr. S

Sämtliche Resultate sind Mittelwerte aus je drei Bestimmungen. [A. 120.]

gleichen Thema veröffentlicht wurden, möchten wir darauf hinweisen, daß wir uns selbst seit dem Jahre 1927 mit dem behandelten Thema beschäftigen und unsere Erfahrungen in den Patentanmeldungen D. 56 471 IV/120 vom 30. 8. 28 und D. 56 488 IV/120 vom 4. 9. 28 niedergelegt haben. Gegenstand der Patentansprüche ist einerseits die Behandlung von Fettsäureestern mit Wasserstoff unter hohem Druck und bei hohen Temperaturen, andererseits die Übertragung des Verfahrens auf freie Fettsäuren als Ausgangsmaterial.

Deutsche Hydrierwerke Aktiengesellschaft.

Erwiderung.

Herr Prof. Schrauth hat den Wunsch ausgesprochen, daß ich seine Arbeiten auf dem veröffentlichten Gebiete ebenfalls berücksichtige.

Es war mir bekannt, daß auch Herr Prof. Schrauth sich mit Forschungen nach der obigen Richtung betätigte. Wir haben

uns gelegentlich eines Zusammenkommens auch über die Durchführung der obigen Reaktion ausgesprochen. Prof. Schrauth stand dabei auf dem Standpunkt, daß die Anwendung hohen Druckes für die wirtschaftliche Ausführung unbedingt erforderlich sei. Er hat also diese Auffassung von der Wirkung des Druckes, zu der ich durch den Verlauf meiner Arbeiten schrittweise erst später geführt wurde, zweifellos vor mir ausgesprochen. Auf meine Arbeiten ist diese Unterredung ohne Einfluß geblieben, da ich dem Druck gegenüber der Wahl des

Katalysators nur sekundäre Bedeutung zuschrieb und unsere Ansichten auch sonst weit auseinanderliegen. Aus diesem Grunde hielt ich es nicht für notwendig, die Arbeiten Prof. Schrauths in meiner Veröffentlichung zu erwähnen. Ich hole dies nunmehr aber auf seinen Wunsch gern nach, indem ich insbesondere auf die Verdienste hinweise, die sich Prof. Schrauth durch die erste großtechnische Durchführung der Reaktion erworben hat.

Dr. W. Normann.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Korrosionstagung,

veranstaltet vom Verein Deutscher Ingenieure, Verein deutscher Eisenhüttenleute, Verein deutscher Chemiker, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde.

Berlin, 20. Oktober 1931, im Langenbeck-Virchow-Haus.

Vorsitzender: Ministerialrat Dr.-Ing. Ellerbeck.

Eröffnungsvortrag: Prof. Dr.-Ing. Dr. phil. h. c. P. Goerens: „Zweck und Ziel der Gemeinschaftsarbeit auf dem Gebiete der Korrosion und des Korrosionsschutzes.“

Die Kompliziertheit des Korrosionsproblems erfordert die Zusammenarbeit aller an dem Problem interessierten Kreise; sie soll in einem Austausch von Erfahrungen und in einer Beratung bei Schadensfällen bestehen, ohne die Selbständigkeit des einzelnen durch eine neue Organisation zu beschränken. Jeder Industriezweig und jede Fachgruppe, Erzeuger wie Verbraucher, sollen in Arbeitsausschüssen die in ihren Betrieben gemachten Erfahrungen sammeln und nach sorgfältiger Prüfung sich an die Kreise wenden, die Ratschläge zur Vermeidung von Schäden geben oder, auf solchen Erfahrungen aufbauend, ungeklärten Fragen nachgehen können. Die Korrosionstagungen haben den Zweck, allen Mitarbeitern die gewonnenen Erkenntnisse zu vermitteln und Anregungen zu weiterer Forschungsarbeit geben.

I. Das Korrosionsproblem.

Prof. Dr. H. Mark, Ludwigshafen a. Rh.: „Die Korrosion als physikalisch-chemisches Problem.“

Vortr. scheidet bewußt die eigentlichen Korrosionsvorgänge aus seinen Betrachtungen aus. Er behandelt mit besonderem Nachdruck dasjenige Gebiet, das die Korrosionsforschung mit der gut ausgebildeten Adsorptionslehre und der katalytischen Forschung gemeinsam hat: die Oberfläche. Eingehende Kenntnis der das Verhalten der Oberfläche beherrschenden Faktoren dürfte auch für die Behandlung des Korrosionsphänomens neue Wege eröffnen. Die physikalische Chemie und mit ihr die Lehre von der heterogenen Katalyse und der Adsorption haben im Laufe der letzten Jahre eine bedeutende Schwenkung vollzogen. Ihre sozusagen klassische Periode, in der die thermodynamischen Grundlagen der Phänomene entwickelt und an zahlreichen Beispielen verifiziert wurden, ist im wesentlichen als abgeschlossen zu bezeichnen. Das besondere Interesse ist jetzt — und das gilt in hohem Maße für die beiden hier in Frage kommenden Disziplinen — dem Primärprozeß und seiner Lokalisierung zugewendet. Durch die grundlegenden Arbeiten von G. M. Schwab, E. Pietsch, H. S. Taylor und H. Cassel wurde die Erkenntnis gewonnen, daß als maßgeblich für eine im kinetischen Sinne erfolgreiche Adsorption nicht die gesamte zur Verfügung stehende Katalysatoroberfläche, sondern in ihr vorhandene lineare Inkontinuitäten wie Kristallkanten und -ecken, sowie Störungsstellen anzunehmen sind, die bevorzugt für den Ablauf dieser Prozesse in Frage kommen. Vortr. weist mikroskopische Aufnahmen von E. Pietsch, A. Kotowksi und G. Berend über den Umsatz von Nickelsulfat in alkoholischer Lösung von Dimethylglyoxim, von Kupfersulfat in ätherisch-alkoholischer Lösung von Schwefelwasserstoff, sowie von Natriumthiosulfat in verdünnter ätherischer Lösung von Eisen(III)-chlorid vor, die eindeutig den Reaktionsbeginn an den Kristallkanten bzw. den Störungsstellen erkennen lassen. So wächst beispielsweise das charakteristisch rot gefärbte Nickeldimethylglyoxim von den Kanten des grün gefärbten Nickelsulfat-Kristalls aus langsam auf die Kristallfläche fort. Vortr. betont den wichtigen Unterschied zwischen wahrer und scheinbarer Oberfläche und weist neben dem Fall aktiver Kohle besonders auf den des Glases hin, an dem Dawson

Adsorptionsmessungen ausgeführt hat. So zeigt ein Glas beispielsweise ein Adsorptionsvermögen, das dem 50fachen seiner scheinbaren Oberfläche entspricht. Durch Tempern, also Homogenisieren der Oberfläche, gelingt es, die wahre Oberfläche auf das 10fache der scheinbaren herabzudrücken. Vortr. ist der Ansicht, daß eine sinngemäße Übertragung und Verwertung dieser auf Nachbargebieten gewonnenen Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen Oberflächenstruktur und deren physikalisch-chemischer Wirksamkeit klärend auf das Korrosionsphänomen wirken kann.

Im Anschluß daran weist E. Pietsch, Berlin, darauf hin, daß er auf der gemeinsamen Septembersitzung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde und der Gesellschaft für technische Physik¹⁾ über Arbeiten zusammen mit E. Josephy, W. Roman und B. Gross-Eggebrecht vorgetragen hat, in denen bereits versucht wurde, auf Grund der früher auf dem Gebiet der Oberflächenkatalyse gewonnenen Erkenntnisse den Zusammenhang zwischen Oberflächenstruktur und Korrosion aufzuweisen. Durch Schliffbilder von reinem Weicheisen kann der experimentelle Nachweis für die Behauptung geführt werden, daß neben Kristallkanten und -ecken am Einzelkristall der Primärakt der Korrosion an die Korngrenzen und Störungsstellen, wie Mikrolunker, des polykristallinen Materials geknüpft ist. Lösungsversuche am gleichen Material in verdünnter Schwefelsäure lassen eindeutig die lineare Abhängigkeit der gelösten Menge von der Korngrenzstrecke des Materials erkennen. —

Prof. Dr.-Ing. E. H. Schulz, Dortmund: „Die Korrosion in ihren technologischen Zusammenhängen.“

Ein Urteil über den Ablauf der Korrosion an einem bestimmten Werkstoff muß sich in jedem Falle auf die Kenntnis aller äußeren Faktoren gründen, die den Vorgang beeinflussen und sich nach technologischen Gesichtspunkten etwa in folgende Gruppen einordnen lassen: 1. Stoff: Zusammensetzung, Herstellung (gegossen, geschmiedet), 2. Bau und Gestaltung: Verformung, Zusammenbau (z. B. Schweißen), 3. Angriffsmittel: Art, Temperatur, Bewegung und Veränderung des Angriffsmittels, 4. Zusätzliche Einflüsse: mechanische Beanspruchung, Verschleiß, vagabundierende Strome usw.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß Unterschiede in der Zusammensetzung der Werkstoffe oft viel bedeutungsloser sind als geringe Veränderungen des Angriffsmittels: es gibt kein Meille, das gegen alle Angriffsmittel beständig ist. —

Dr. phil. G. Masing, Berlin: „Vom Empirischen zum Grundsätzlichen beim Einzelfall der Korrosion.“ (Dargelegt an Beispielen für Cu, Al, Fe u. a. m.)

Die Unübersichtlichkeit der Ergebnisse der bisherigen Korrosionsversuche ist durch den Mangel an Allgemeingültigkeit und Verallgemeinerungsfähigkeit bedingt. Eine gewisse Ordnung läßt sich auf elektrochemischer Grundlage erreichen. Maßgebend sind dabei das elektrochemische Potential des Metalls und das Verhalten der gebildeten Korrosionsprodukte (Deckschichten). Kupfer (Potential + 0,34 V) ist gegen Säuren beständig, jedoch für Oxydation empfindlich, da die gebildete Oxydschicht das Metall schlecht abdeckt. Das unedle Aluminium (-1,28 V) dagegen verdankt seine technische Brauchbarkeit seiner gut deckenden Oxydschicht. Der Rostvorgang beim Eisen ist besonders durch schlechte Deck- und Haftfähigkeit der Oxydschicht gekennzeichnet. Sie erklärt sich daraus, daß sich zunächst das leicht lösliche Hydrooxydul bildet, und erst bei einem viel edleren Potential und in größerer Entfernung von der Metallocberfläche die weitere Oxydation zum dreiwertigen Eisenion erfolgt. Erhöht werden kann demnach die Rostbeständigkeit des Eisens durch Beschleunigung der Oxydation zum dreiwertigen Eisenion.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 44, 913 [1931].