

leiten von Stickstoff (145) auf die Azotierung von rohem Calciumcarbid unter einer Schicht von gepulvertem Kieselgur (146) und auf ein Verfahren zur gleichzeitigen Reduktion von Metalloidverbindungen, deren reduzierter Anteil zweckmäßig flüchtig ist, nach einem Vorschlage *Witteks* (147). Der *I. G.* wurden Verfahren zur Herstellung von Carbamaten und deren Umwandlung in Cyanamide geschützt (148).

Die recht unangenehme Eigenschaft des Kalkstickstoffs, zu stäuben, versucht man auf verschiedene Weisen zu beseitigen. *Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G.* behandeln den Kalkstickstoff mit Alkalinitraten (149) oder mit Calciumnitrat (150), während die *I. G.* eine Behandlung mit fester Phosphorsäure und Ammonnitrat in Abwesenheit von Wasser bei 150° durchführt (151). Zwischen Walzen gekörntes Cyanamid stellt *L'Azote Francais* her (152).

Des weiteren interessiert die Herstellung von Cyanamidlösungen. *H. C. Hethrington, L. A. Pinck* und *A. B. Lamb* (153) erhalten Cyanamid, welches frei von Dicyandiamid ist, durch Mischen des Calciumcyanamids mit der gleichen Menge Wasser, Filtrieren, Auswaschen des Filterkuchens mit warmem Wasser und Behandeln des Filtrates mit verdünnter Säure. *A. N. Erickson* und *Union Carbide* (154) behandeln das Calciumcyanamid mit Wasser von 10 bis 20°, wobei die Bildung von Dicyandiamid vermieden wird unter Ausfällung der carbonisierten Kalkstickstoffverbindungen. *G. Barsky* und *P. W. Griffith* lösen das Cyanamid in Wasser und stellen durch saure Zusätze auf eine Wasserstoffionenkonzentration von 10^{-2} bis 10^{-7} ein (155). *Comp. de L'Azote* (156) stellt Lösungen durch portionsweises Eintragen in mit CO_2 gesättigtes Wasser her. Zur Gewinnung des im Cyanamidabschlammes enthaltenen Kohlenstoffs (graphitisch) benutzt die *Amer. Cyanamid Co.* ein Flotationsverfahren (157).

128. Chem. Age 21, 401 [1929]. — 129. *H. Franck, W. Makus* u. *F. Janke*, Der Kalkstickstoff in Wissenschaft, Technik und Wirtschaft, Stuttgart 1931. Siehe insbesondere auch das Sonderheft „Kalkstickstoff“ der Ztschr. angew. Chem. vom 23. Mai 1931, weiterhin auch *H. H. Franck, F. Hochwald* u. *G. Hoffmann*, Ztschr. physikal. Chem., Bodenstein-Festband 1931, 895; *M. C. Sewell*, Amer. Fertilizer 74, 13 [1931], und *J. Z. Zaleski*, Przemysl Chemiczny 15, 271 [1931]. — 130. *G. Bussereau*, Journ. four. électr. 38, 153 [1929]. — 131. Siehe *R. Groß*, Calciumcarbidanlagen, in *M. Pirani*, Elektrothermie, S. 125, Berlin 1930, auch *Bräuer-Reitstötter-Altenthum*, Elektrische Öfen (Leipzig 1933), im Druck, ebenfalls *H. Danneel*, Ztschr. Elektrochem. 36, 474 [1930]. — 132. D. R. P. 484 572/73, 491 874, *Hilger*. — 133. D. R. P. 519 251, *Hilger*. — 134. D. R. P.

458 028, 484 924, 484 964, 484 966, 497 885 und 484 965, *Hilger*. — 135. D. R. P. 458 029, *Wittek*. — 136. D. R. P. 489 452, 491 875, *Wittek*. — 137. D. R. P. 482 917, 487 869, 503 916, 484 571, 516 445 und 517 537, *Hilger*. — 138. D. R. P. 486 764, *Hilger*; D. R. P. 485 056, 487 378, 510 676, *Wittek*. — 139. D. R. P. 485 055, 495 330, 525 813, *Hilger*; D. R. P. 477 225, *Wittek*; D. R. P. 493 794, *Elektrochemische Gesellschaft*. — 140. D. R. P. 467 479, 512 640, Brit. Pat. 279 419/20/21, 279 811/12, 281 610/11, ebenso D. R. P. 481 799, *Stickstoffwerke G. m. b. H.*; Schwz. Pat. 139 323, *Soc. d'Etudes Chimiques pour l'Industrie*, und Franz. Pat. 689 823, *I. G.*; vgl. auch Brit. Pat. 326 117 der *Union Chimiques Belge*. — 141. Franz. Pat. 32 584; vgl. auch *Int. Agricultural Corp.*, Franz. Pat. 701 424, und *G. Barsky* u. *Amer. Cyanamid Co.*, Amer. Pat. 1 651 363. — 142. Schwz. Pat. 140 729. — 143. D. R. P. 489 453, 489 549. — 144. *Wittek*, D. R. P. 509 934; vgl. auch Franz. Pat. 32 584 unter Anmerkung 141. — 145. *R. B. Goldschmidt* u. *S. Coulier*, Brit. Pat. 277 714. — 146. Amer. Pat. 1 674 466, *G. E. Cox* u. *Amer. Cyanamid Co.* — 147. D. R. P. 488 445. — 148. Brit. Pat. 328 005, 328 743 und 329 737. — 149. Schwz. Pat. 137 402. — 150. Schwz. Pat. 133 209. — 151. Brit. Pat. 333 353. — 152. Franz. Pat. 681 117. — 153. Amer. Pat. 1 673 820. — 154. Amer. Pat. 1 671 183. — 155. Amer. Pat. 1 741 674. — 156. D. R. P. 476 516. — 157. Amer. Pat. 1 806 888. [A. 118.]

Nachtrag

zu Abschnitt II, Industrie der Schwefelsäure*).

Bei der Besprechung der Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure setzten wir das Kammverfahren — worunter ganz allgemein die Stickoxydverfahren verstanden werden sollten — prinzipiell den Kontaktverfahren gegenüber. Unsere weiteren damaligen Ausführungen, insbesondere die Abgrenzung des *Opl*-Verfahrens¹⁾ gegenüber dem *Petersenschen* Verfahren²⁾ beruhen auf dieser Einteilung. Es sei hier nachgetragen, daß man nach neueren Untersuchungen *Petersens* bei den Stickoxydverfahren die Turmverfahren von den anderen gesondert betrachten kann, da bei ersteren in der Flüssigkeit gearbeitet wird, während bei letzteren die Umsetzung zum größten Teile in der Gasphase vor sich geht, so daß *Opl* die größte Stickoxydmenge in der Mitte des Systems entbindet, während *Petersen* dies im vorderen Teil vornimmt.

Auch sei noch erwähnt, daß *Petersen* schon jahrzehntelang vor *J. Lütjens* als erster Zwischentürme mit hochgrädiger Nitrose berieselte³⁾, und daß die mit den Bleitrogen von *Lütjens* angeblich erzielten Erfolge vielfach stark bezweifelt werden.

*) Diese Ztschr. 45, 732 [1932].

¹⁾ Erste österreichische Sodafabrik und *Carl Opl*, D. R. P. 217 036, Brit. Pat. 20 171 (1908), Franz. Pat. 394 739, *Bräuer-D'Ans*, Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie I/1, 879 [1921].

²⁾ *Petersen*, D. R. P. 460 865, vgl. Fußnote 162, Angew. Chem. 45, 732 [1931].

³⁾ *Bräuer-D'Ans*, Handbuch I/1, 904 [1921]; D. R. P. 208 028 vom Jahre 1905.

Über eine neue Form von elektrolytisch abgeschiedenem Chrom.

Von Prof. Dr. B. RASSOW und Dr. L. WOLF,

(Eingeg. 30. Januar 1933.)

Abteilung für chem. Technologie des Chemischen Laboratoriums der Universität Leipzig.

Wir geben in Form dieser vorläufigen Mitteilung das Ergebnis einiger Versuchsreihen bekannt, die das Verhalten galvanischer Chromniederschläge betreffen, und zwar solcher, die auf Kupfer und auf Messing in hochglänzender Form aus fremsäurehaltigen Chromsäure-Elektrolyten niedergeschlagen sind.

Die Diffusionsvorgänge, die die Phasengrenzflächen metallischer Phasen, wie sie beim Aufbringen galvanischer Schichten auf metallische Oberflächen erhalten werden, durchbrechen, sind für die galvanotechnische Oberflächenveredlung von Bedeutung. Insbesondere werden die Haftfestigkeit und die Korrosionssicherheit galvanischer Fällungen von den Diffusionskoeffizienten der beteiligten Komponenten maßgeblich beeinflusst.

Andere Faktoren, z. B. die Niederschlagsform, können ihrerseits Stärke und Richtung der Diffusion entscheidend beeinflussen. Es sei hier nur an die eingehenden Untersuchungen von *G. Grube* und Mitarbeitern erinnert, die sehr unterschiedliche Verhältnisse im Gebiete der Diffusion der Metalle im festen Zustand aufgezeigt haben. Die Korrosionsfestigkeit kann durch Diffusionsvorgänge bekanntlich ebensowohl erhöht wie vermindert werden; Bildung von Mischkristallen, Eutektika und chemischen Verbindungen sowie andere aus der Legierungstechnik her bekannte Erscheinungen verdienen hier Beachtung. Wir haben die Diffusion zwischen Chrom und Kupfer und zwischen Chrom und Kupfer plus Zink (Messing) bei 330° und 10⁻⁴ mm

Hg-Druck verfolgt. Es zeigt sich, daß die unter gleichen Stromdichte- und Spannungsverhältnissen und in gleicher Dicke abgeschiedenen, äußerlich völlig übereinstimmenden Chromspiegel sich je nach der Art der bei der elektrolytischen Fällung anwesenden aktiven Fremdsäure grundverschieden verhalten.

Während die in schwefelsauren Chromsäurelösungen, also unter den meist benutzten Bedingungen, erzeugten Niederschläge sich auch bei einer für Chromplattierungen beträchtlichen Dicke von 4 bis 7 μ unter jenen Versuchsbedingungen in 2 bis 4 h mit äußerster Leichtigkeit völlig legieren, besitzen die in Gegenwart komplexer Flußsäuren gefällten Chromschichten gegen Diffusion in das Grundmaterial, bzw. den entgegengesetzten Vorgang, äußerste Resistenz. Sie sind, von dem erzielten Temper-Effekt abgesehen, nach 8-, 20-, ja bis 40stündiger Behandlung noch fast völlig intakt. Der Wasserstoffgehalt der elektrolytischen Chromschichten scheidet als Ursache des unterschiedlichen Verhaltens aus; er wurde in beiden Fällen gleichzeitig bestimmt und differiert im Maximum nicht mehr als 10% (50 bis 55 Vol. H₂ pro Vol. Cr.). Der Grund dieser Erscheinungen liegt vielmehr in den durch Variation der bei der Abscheidung fungierenden Fremdsäuren geschaffenen verschiedenen kathodischen Abscheidungsbedingungen, worauf an anderer Stelle ausführlich eingegangen werden soll.

Besonders interessant verhalten sich die auf Messing erzeugten Chromspiegel. Hier findet unter den Versuchsbedingungen bei beiderlei Chromschichten zugleich eine

„Desherardisierung“ statt; ein beträchtlicher Teil des Zinks aus den äußeren Messingschichten verdampft; und zwar im Falle der resistenteren, in Gegenwart komplexer Fluorwasserstoffverbindungen erhaltenen Chromschichten ein größerer Teil als bei den legierbaren in schwefelsaurer Lösung gewonnenen Schichten. Vermutlich wird im letzteren Falle bei der Legierungsbildung zwischen Chrom und Messing ein Teil des auswandernden Zinks in Form bestimmter Legierungen aufgefangen, während sich die resistente unlegierbare Form des Chroms wie eine Membran sehr hoher Oberflächenspannung verhält, durch die das Zink relativ ungehindert diffundiert. Auch bei gewöhnlicher Temperatur werden, wenn auch mit stark verminderter Geschwindigkeit, bei den legierbaren Chromschichten die Diffusionsvorgänge Kupfer und Zink wesentlich früher an die Oberfläche tragen, als bei den unlegierbaren¹⁾ Schichten. In Übereinstimmung hiermit weisen die letzteren eine im Vergleich zu den ersteren ganz beträchtlich erhöhte Korrosionsbeständigkeit auf. Untersuchungen über die innere Struktur der Chromschichten und der Legierungen sind im Gange, insbesondere um festzustellen, ob es sich hierbei um eine neue Bildungsform des Chroms im Sinne von V. Kohlschütter handelt.

[A. 15.]

¹⁾ D. h. den unter den Versuchsbedingungen nicht legierenden Schichten, deren Resistenz kinetisch wohl im Sinne sehr stark verzögerter Legierungs- (Diffusions-) Geschwindigkeit zu deuten ist.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Glastechnische Gesellschaft.

16. Glastechnische Tagung und 9. ordentliche Mitgliederversammlung, 19.—20. Januar 1933, Berlin-Dahlem (Harnack-Haus).

Am ersten Tage fand außer den Sitzungen der Fachausschüsse eine Gedenkfeier aus Anlaß des Hinscheidens des langjährigen und verdienstvollen 1. Vorsitzenden und Gründers, Dr. h. c. Max von Vopelius, statt, welchem K. Quasebart einen Nachruf widmete. Am zweiten Tag mußten die Vorträge leider in zwei nebeneinander herlaufenden Reihen abgehalten werden.

Dem Geschäftsbericht der D. G. G., den Dr.-Ing. H. Maurach als geschäftsführendes Vorstandsmitglied erstattete, ist zu entnehmen, daß die bisher als selbständige Vereinigung von deutschen Glashütten bestehende „Wärmetechnische Beratungsstelle der Deutschen Glasindustrie“ (W. B. G.) der D. G. G. angeschlossen werden wird, weil auch künftighin diesem Aufgabenbereich besondere Pflege zugedacht ist.

Der Fachausschuß I (Physik und Chemie des Glases, Vors.: Geh. Rat Dr. K. Scheel, Berlin) beschäftigte sich mit Einzelheiten des Verhaltens von Rohstoffen, namentlich ihren Einschmelzgeschwindigkeiten. Ferner stand nochmals die Standard-Griß-Probe als das grundlegende Prüfungsverfahren chemischen Verhaltens von Gläsern zur Erörterung. Die „chemische Normung des Glases“ ist einem Abschluß entgegengeführt worden¹⁾. Ein Bericht über den Stand der Normungsarbeiten der DECHEMA betr. Apparateglas lag ebenfalls vor.

Die Begriffsbestimmungen von handelsüblicher Ware, wie „Kristallglas“, „Weiß“ und „Halbweiß“ usw. sollen durch die Beratungen des Fachausschusses endgültig geklärt werden. (Vgl. auch Vortrag Berger über „Hartglas“.) Die Begutachtung von Fabrikationsfehlern schreitet ebenfalls fort; das Kapitel „steiniges Glas“ liegt fertig vor. Die Behandlung verschiedener Erscheinungen beim Verarbeiten des Glases vor der Lampe ist als neue Aufgabe in Angriff genommen worden.

¹⁾ Vgl. Notiz über Haltbarkeitsprüfung von Tafelglas, Chem. Fabrik 5, 381 [1932], und die dort angeführten Hinweise.

Der Fachausschuß II (Wärmewirtschaft, ff. Baustoffe, Ofenbau, Vors.: Dir. Weckerle, Weißwasser) erörterte die Beheizung von Trommelöfen. Auch hier lag eine Rohstofffrage vor: das Sandbrennen mit Trommel-trocknern. Die Behandlung des ff. und sonstigen Ofenbaumaterials gehört zu den aktuellsten Themen der Glastechnik. Es wurde über neuere Forschungsergebnisse (Temperaturwechselbeständigkeit) berichtet, ferner über verschiedene Werkstoffe für Gittersteine in Regeneratoren. Die Gütenormen für ff. Bausteine in der Glasindustrie standen ebenfalls erneut zur Debatte.

Im Fachausschuß III (Bearbeitung des Glases) (Vors.: Geh. u. Ob.-Reg.-Rat Dr. A. Wendler, Berlin-Dahlem) kam die Verhandlung über die „Vorform“ bei der Flaschenfabrikation zu einem gewissen Abschluß; der Bericht über spezielle Getriebetechnik fand eine ergänzende Mitteilung.

Das Ergebnis einer bestmöglichen Homogenität der Glasmelze kann heute nicht mehr betrachtet werden ohne Kenntnis der in der Schmelze auftretenden Strömungen. Die Beratungen des F.-A. III sollen eine Klärung und Sammlung des bisher vorliegenden Materials herbeiführen. Fünf Referate gelten diesem Thema, darunter erstmalig neben Unterlagen aus den Betrieben auch hydrodynamische Untersuchungen an Modellen. (Vgl. z. B. Vortrag Schild.)

Der metallische Werkstoff für die Formgebung des Glases steht, in Zusammenhang mit dem unliebsamen Kleben des Glases an der Form, immer noch im Vordergrund des Interesses. Eine Reihe wertvoller Beiträge scheint auch hier eine Klärung herbeizuführen.

Die Ergebnisse der Beratungen der Fachausschüsse erscheinen nach abschließender Durchberatung in Gestalt der allen Mitgliedern der D. G. G. zugänglichen „Berichte der Fachausschüsse der D. G. G.“ in zwangloser Folge.

Zwischendurch erfolgte vor dem Fachausschuß I der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft und dazu geladenen Gästen aus der Industrie ein kurzer Bericht: „Mitteilungen über Verfärbung von Weiskohlglas“ von J. Löffler (S. F. I.).

In den bisher veröffentlichten Untersuchungen war noch niemals die Tatsache beachtet worden, daß man Ultraviolettbeständigkeit von Sonnenlichtbeständigkeit streng trennen muß. Es wurde an Beispielen gezeigt, daß es Gläser gibt, die vor der Quecksilberlampe beständig, im Sonnenlicht dagegen veränderlich sind. Kurz wurde erwähnt, wie schwierig es war,