

Fermentmodelle einige der neuesten Erkenntnisse der Enzymforschung mitgeteilt. Unter den auch rückblickend zusammenfassenden Beiträgen fällt besonders die Darstellung von *Lundsgaard* über Glykolyse auf. Weitere Beiträge lieferten die Herausgeber *F. F. Nord* (Kryolyse und Enzymwirkung) und *R. Weidenhagen* (Experimentelle Grundlagen der Rohrzuckerspaltung) und ferner *E. A. Moelwyn-Hughes* (The Kinetics of Enzyme Reactions), *P. Rona* und *R. Ammon* (Spezifität der Esterasen und synthetisierende Wirkung der esterspaltenden Fermente), *B. Helferich* (Spezifität des Emulsins), *C. Neuberg* und *E. Simon* (Chemische Vorgänge und energetische Verhältnisse beim Ab- und Umbau der Kohlehydrate), *K. Myrbäck* (Co-Zymase), *F. Windisch* (Energiestoffwechsel der Hefezelle), *A. Bertho* (Dehydrierung), *D. Keilin* (Cytochrome), *D. B. Hand* (Peroxidase), *H. J. Fuchs* (Blutgerinnung), *E. S. Horning* (The Enzymatic Function of Mitochondria).

Ein Buch wie das vorliegende ist naturgemäß hauptsächlich für den engeren Kreis der auf dem Enzymgebiet tätigen Forscher bestimmt und wird sich vor allem dort zur Orientierung über die Arbeiten und Ansichten der Fachgenossen als sehr nützlich erweisen. Der Besitz des ersten Bandes ist für das Verständnis des zweiten nicht erforderlich, denn es wird z. T. über Gebiete referiert, die im ersten Bande nicht berührt wurden. — Wie im ersten Bande haben auch in dem zweiten die amerikanischen und englischen Autoren ihre Abhandlungen in englischer Sprache verfaßt.

A. Reid. [BB. 108.]

Die Luftstickstoffindustrie (mit Berücksichtigung der chilenischen Industrie und des Kokereistickstoffs). Von Dr.-Ing. Bruno Waeser. Chemische Technologie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Prof. Dr. A. Binz, Spezielle chemische Technologie. Zweite, völlig neu bearbeitete Auflage. VIII und 509 Seiten mit 145 Figuren im Text. Verlag Otto Spamer, Leipzig 1932. Preis geh. RM. 30,—, geb. RM. 33,—.

Verf. bietet ein überwältigendes Tatsachenmaterial, sachlich geordnet und kritisch verarbeitet, dem Leser dar. Besonders beachtlich ist der mehr als den vierten Teil des Werkes einnehmende wirtschaftlich-technische Überblick, der — wie wohl noch an keiner anderen Stelle — eine zusammenfassende Darstellung der wirtschaftlichen Entwicklung der Weltstickstoffindustrie gibt. Rentabilitätsvergleiche der einzelnen Ammoniaksynthesen, Berechnungen über die Gestehungskosten der Salpetersäure und kurze Beschreibungen der Betriebsapparaturen und Betriebskontrollen ergänzen vortrefflich die eingehenderen Schilderungen der technisch wichtigsten Verfahren der Stickstoffindustrie: der Ammoniaksynthesen, der Kalkstickstoffindustrie, der Nitrid- und Cyanidverfahren sowie endlich der Gewinnung von Salpetersäure und der Salze des Ammoniaks bzw. der Stickstoffsäuren und sonstigen Stickstoffverbindungen.

J. Reitschütter. [BB. 123.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Österreich, Ortsgruppe Graz. Sitzung am 8. Mai 1933 im Hörsaal für theoretische und physikalische Chemie der Universität. Vorsitzender: Prof. Dr. G. Janesch. Anwesend 80 Mitglieder und Gäste.

Prof. Dr. W. J. Müller, Wien: „Neue Versuche zur Theorie der Korrosion und Korrosionspassivität.“

Die umfassend theoretisch und experimentell begründete Theorie der Bedeckungs passivität¹⁾ lehrt, daß die Art der Passivität, die an einer anodisch beanspruchten Metallektrode eintritt, der Hauptsache nach von den beim Passivierungsvorgang wirkenden Potential abhängt. Bei niedrigen wirksamen Potentialen tritt lediglich die Erscheinung der Bedeckungs passivität durch eine Deckschicht, die aus einem Salz eines niedrigwertigen Metallions besteht, ein, während hohe Potentiale entweder ein höherwertiges Inlösungsgehen des Metalls oder eine Umwandlung der Schicht in eine Schicht aus höherwertigem Oxyd und Sauerstoffentwicklung bewirkt.

Korrosionserscheinungen werden heute wohl allgemein auf das Wirken von Lokalelementen zurückgeführt, wobei das korrodierende Metall die Anode bildet, während unter den

¹⁾ Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung. Von W. J. Müller. Verlag Chemie 1933, und diese Ztschr. 46, 197 [1933].

gleichen Umständen nicht angreifbare Stellen der Oberfläche die Kathode des Lokalstromes bilden. Diese Theorie, welche von Erikson, Auren und Palmaer im Sinne der alten Lokalstromtheorie von *De la Rive* aufgestellt und heute von allen Forschern auf diesem Gebiet, Czernerschwer und seinen Mitarbeitern und Thiel und seiner Schule anerkannt ist, gibt qualitativ ein gutes Bild des Inlösungsgehens, z. B. von Zink-Bleiliegierungen in Säuren, wobei als Kathodenpotential das Überspannungspotential von Wasserstoff am Blei fungiert. Das nicht absolute Zutreffen der hier theoretisch abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten kann wohl mit Sicherheit darauf zurückgeführt werden, daß sowohl die Erfassung des einzelnen Potentials, mit dem das Metall unter Strom in Lösung geht, wie auch besonders das Potential, unter dem sich der Wasserstoff kathodisch entwickelt, nicht mit absoluter Sicherheit zu erfassen ist. Für den Vorgang des Rostens des Eisens wird ebenfalls ein solcher Lokalstrom von aktiven Stellen zu inaktiven Stellen herangezogen, wobei besonders U. R. Evans darauf hingewiesen hat, daß als inaktive Stellen (Kathode des Lokalstromes) die natürliche, an der Luft gebildete Deckschicht auf Eisen fungiert. Für die Anwendung der Passivitätstheorie auf diese Erscheinungen ist es nun wichtig, daß es sich hier in allem nur um kleine Potentialdifferenzen handeln kann, welche niemals imstande sind, chemische Passivierung hervorzurufen. Bei der Behandlung der Erscheinung der Korrosion und Korrosionspassivität kommen also lediglich die Erscheinungen der reinen Bedeckungs passivität in Betracht.

Für die Möglichkeit der Korrosionspassivität ergibt sich demnach folgendes: Jede Deckschicht, die an der Luft gebildet ist, hat einen Porenanteil, der sich ganz allgemein auf eine mittlere Porenfläche von etwa 10^{-3} auf 1 cm^2 schätzen läßt. Ist nun die Deckschicht in dem betreffenden Elektrolyten stabil, so entsteht ein Lokalstrom, dessen Größe durch die Formel

$$i_e = \frac{E_s - E_{me}}{w_p + w_s}$$

gegeben ist. Dieser Lokalstrom bewirkt entsprechend den Gesetzen der Bedeckungs passivität eine Verkleinerung der Poren bis auf eine Größe von etwa $10^{-4} \text{ cm}/\text{cm}^2$. Gleichzeitig bewirkt der Lokalstrom eine Deckschichtenpolarisation in der Größe $i_e \cdot w_p$, d. h. eine solche Elektrode zeigt ein gegenüber dem reinen Metall veredeltes Potential. Die Größe dieser Potentialveredlung ergibt sich aus obiger Formel zu

$$e' := E_{me} + (E_s - E_{me}) \frac{F_k'}{F_k' + (F_o - F)k}$$

Die Diskussion dieser Formeln ergibt für den stationären Zustand folgende Feststellung: 1. Mit steigender Bedeckung steigt in allen Fällen der Wert des Korrektionskoeffizienten. — 2. Bei gleicher Bedeckung und Leitfähigkeit des Elektrolyten steigt der Korrektionskoeffizient mit der Leitfähigkeit der Schicht an. — 3. Bei gleicher Bedeckung und gleicher Leitfähigkeit der Schicht steigt der Korrektionskoeffizient mit sinkender Leitfähigkeit des Elektrolyten. — 4. Bei schlechtleitenden Deckschichtsubstanzen ist ein höherer Wert des Korrektionskoeffizienten erst bei sehr kleinen Porengrößen zu erwarten.

Durch Kombination der Gleichungen für die Flächenbedeckung mit der letzten Gleichung erhält man für die Potentialveredlung mit der Zeit die in zahlreichen Fällen bestätigte Formel

$$t = N + M \log \frac{E' - E_{me}}{E_s - E'}$$

Die Verhinderung des Angreifens des Elektrolyten auf das bedeckte Metall (Korrosionspassivität) kommt also so zustande, daß die gegenelektromotorische Kraft $i_e \cdot w_p$ so groß wird, daß das Metall praktisch nicht mehr in Lösung geht. Die Richtigkeit dieser Überlegung kann am Beispiel der spontanen Bedeckung von Bleioberflächen in Schwefelsäure nachgewiesen werden. Das unterschiedliche Verhalten verschiedener großer Anionen, wobei die Angriffsfähigkeit eines Anions mit der Größe des Anions sinkt, erklärt sich zweifellos daraus, daß bei statistischer Verteilung der einzelnen Porengrößen natürlich mehr Poren für ein kleines Anion durchlässig sind als für ein großes, was sich durch die Bestimmung von Potentialen eines stabil bedeckten Metalles verschiedenen Anionen gleicher Konzentration zeigen läßt.