

schnell vor sich, daß es an der Grenzfläche Orthosilicat—Kieselsäure nicht oder nur im geringen Maße zur Bildung einer niedriger basischen Verbindung kommen kann. Solange die Temperatur nicht oberhalb 1300° ist, kann es auch an der Grenzfläche  $\text{CaO} \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  kaum zur Bildung der höchstbasischen Verbindung  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  kommen, weil deren Bildungsbedingungen äußerst schlecht sind. So kommt dann ein Bild heraus, wie es in Abb. 9, 2 gezeichnet ist. Ist aber kein Überschuß von  $\text{CaO}$  vorhanden, dann verarmt bald an der Grenzfläche Orthosilicat—Kieselsäure der freie Kalk, und die Bildungsmöglichkeit von  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ist ge-

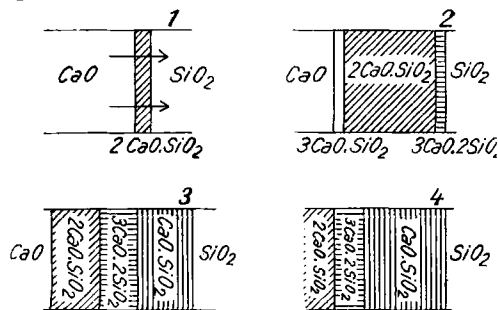


Abb. 9.

geben (siehe Abb. 9, 3). Wenn dann aller freier Kalk verschwunden ist, dann nimmt durch Diffusion von  $\text{CaO}$  aus dem Orthosilicat in Richtung über das  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  zum  $\text{SiO}_2$  das erste immer mehr und mehr ab. Dasselbe geschieht schließlich auch mit dem  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  für den Fall, daß freies  $\text{SiO}_2$  noch vorhanden ist (Abb. 9, 4), wobei dann zum Schluß nur noch Wollastonit übrigbleibt.

Mit dieser Untersuchung sind wir über den allgemeinen Reaktionsverlauf ein recht gutes Stück vorwärtsgekommen, und die Grundlagen sind damit sichergestellt. Man muß sich aber im klaren sein, daß noch sehr viele Fragen offen bleiben mußten. So ist noch in keiner Weise geklärt, warum gerade im allgemeinen eine bestimmte Verbindung als Primärprodukt sich bildet oder warum bei besonderer Arbeitsweise der Reaktionsverlauf ein anderer ist. Hier muß erst einmal weiteres Material zusammengetragen werden, ehe man sich ein abschließendes Urteil wird erlauben dürfen.

#### Literatur.

I. Zusammenstellung der seit 1930 erschienenen Arbeiten über Reaktionen im festen Zustande (alphabetisch geordnet).

(1) J. E. Adadurov u. Mitarbeiter, Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. (russ.) 5, 149, 157, 897 [1932]; Chem. J. Ser. W. J. phys.

Chem. (russ.) 3, 507 [1932]. — (2) H. S. Booth u. R. Ward, Journ. physical Chem. 36, 961 [1932]. — (3) L. Brownmiller u. R. H. Boque, Amer. Journ. Science [SILLIMAN] (5) 20, 241 [1930]; Concrete 38, Nr. 2, S. 85 [1931]. — (4) F. Buschendorf, Ztschr. physikal. Chem. (B) 14, 297 [1931]; Fortschr. d. Mineral., Krystallogr., Petrogr. 16, 51 [1931]. — (5) E. T. Carlson, Rock Prod. 34, Nr. 25, S. 52 [1931]; Bur. Stand. Journ. Res. 7, 893 [1931]. — (6) H. Ehrenberg, Ztschr. physikal. Chem. (B) 14, 421 [1931]. — (7) H. Ehrenberg, Ztrbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) 1932, 129. — (8) G. Grube u. R. Truckseß, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 203, 75 [1931]. — (9) J. Guillissen u. P. van Rysselberghe, Trans. Amer. elektrochem. Soc. 59, 11 Seit. Sep.; C.B. 1931, I, 3664. — (10) A. Guttmann u. F. Gille, Zement 22, 204, 383, 402 [1933]. — (11) H. Hauptmann u. I. Novak, Ztschr. physikal. Chem. (B) 15, 365 [1932]. — (12) J. A. Hedvall, Ztschr. Elektrochem. 36, 853 [1930]. — (13) J. A. Hedvall u. P. Sjömann, ebenda 37, 130 [1931]. — (14) J. A. Hedvall, E. Garping, N. Lindenkranz u. L. Nelson, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 197, 399 [1931]. — (15) J. A. Hedvall, diese Ztschr. 44, 781 [1931]. — (16) J. A. Hedvall u. F. Ilander, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 203, 373 [1932]. — (17) J. A. Hedvall u. T. Nilson, ebenda 205, 425 [1932]. — (18) K. Hild, Ztschr. physikal. Chem. 161, 305 [1932]. — (19) K. Hild u. G. Trömel, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 215, 333 [1933]. — (20) S. Holgersson u. Mitarb., ebenda 192, 123 [1930]; 198, 69, [1931]; 204, 378, 382 [1932]. — (21) G. Hüttig, H. Radler u. H. Kittel, Ztschr. Elektrochem. 38, 442 [1932]. — (22) G. Hüttig u. H. Kittel, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 210, 26 [1933]; 212, 209 [1933]; 217, 22 [1934]. — (23) W. Jander u. Mitarb., ebenda 192, 285, 295 [1930]; 199, 165, 305 [1931]; 207, 289 [1932]; diese Ztschr. 43, 1057 [1930]; 44, 869 [1931]. — (24) W. Jander u. H. Frey, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 196, 321 [1931]. — (25) W. Jander u. E. Hoffmann, ebenda 200, 246 [1931]; 202, 135 [1931]. — (26) W. Jander u. W. Scheele, ebenda 214, 55 [1933]. — (27) W. Jander u. E. Hoffmann, unveröffentlicht, erscheint demnächst in der Ztschr. anorgan. allg. Chem.; Ref. eines Vortr. in dieser Ztschr. 46, 388 [1933]. — (28) J. Konarzewski, Roczniki Chemji 11, 607 [1931]; Przemysl Chemiczny 16, 165 [1932]. — (29) S. Kondo u. T. Yamauchi, Journ. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) 36, 167 B [1933]. — (30) O. Krause u. Mitarb., Ztschr. anorgan. allg. Chem. 203, 120 [1931]; Ber. Dtsch. keram. Ges. 13, 485 [1932]. — (31) C. Kröger u. E. Fingas, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 213, 12 [1933]. — (32) S. Nagai, ebenda 206, 177 [1932]; 207, 321 [1932]; Journ. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) 34, 378, 418, 471 [1931]; 35, 153, 320 [1932]; 36, 264, 326 [1933]. — (33) K. Spangenberg, Zement 20, 94 [1931]. — (34) G. Tammann, Nachr. Ges. Wiss., Göttingen 1930, 227. — (35) N. W. Taylor, Ztschr. physikal. Chem. (B) 9, 241 [1930]. — (36) J. Weyer, Diss. Kiel 1930. — (37) J. Weyer, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 209, 409 [1932].

#### II. Außerdem hier noch zitierte Arbeiten.

(38) W. Jander, diese Ztschr. 41, 73 [1928]. — (39) W. Dyckerhoff, Diss. Frankfurt, 1925. — (40) W. Jander u. E. Hoffmann, diese Ztschr. 46, 76 [1933]. [A. 35.]

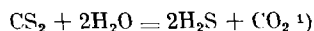
## Gleichgewichtsstudien der Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit Wasserstoff.

Von Prof. Dr. ERNST TERRES und Dr.-Ing. ERNST SASSE

Chemisch-technisches Institut der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 29. März 1934.)

Bei katalytischen Reaktionen mit Ent- und Vergasungsgasen sind die darin enthaltenen Kohlenstoff-Schwefel-Verbindungen ein starkes Kontaktgift. So leicht der Schwefelwasserstoff aus diesen Gasen quantitativ mit Gasreinigungsmasse beseitigt werden kann, so schwer ist es, den Gehalt an Schwefelkohlenstoff auf ein Minimum herabzudrücken. Es liegt deshalb der Gedanke nahe, den im Schwefelkohlenstoff gebundenen Schwefel durch katalytische Reaktionen in absorbierbaren Schwefelwasserstoff überzuführen. Hierfür kommen besonders zwei Reaktionen in Betracht: Die Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf

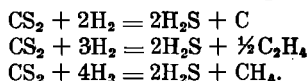


1) Terres u. Wesemann, diese Ztschr. 45, 795 [1932].

und diejenige mit Wasserstoff, die in verschiedener Weise erfolgen kann.

Es liegt eine große Anzahl Arbeiten vor, in denen die Reduktion von Schwefelkohlenstoff mit Wasserstoff untersucht wird. Die älteren Arbeiten seien hier nur als Anmerkung<sup>2)</sup> zitiert, da sie sich mit Gleichgewichtsmessungen, welche den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung bilden, nicht befassen. Wichtig sind dagegen hier die Untersuchungen von Franz Fischer<sup>3)</sup>, welcher die Brauchbarkeit verschiedener Katalysatoren prüft. Neumann und Altmann<sup>4)</sup> haben gleichfalls versucht, durch die Wahl geeigneter Kontaktmittel einen möglichst großen Umsatz zu erzielen. Die Resultate beider Arbeiten werden größtenteils durch die Veröffentlichung von Bunte und Lorenz<sup>5)</sup> bestätigt. Nach Neumann kann

sich die Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit Wasserstoff nach folgenden Reaktionen abspielen:

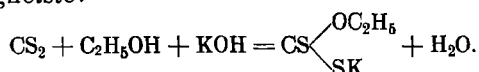


Gleichgewichtsmessungen sind an diesen Reaktionen nicht vorgenommen worden. Die vorliegende Arbeit, welche die Ermittlung der Gleichgewichtslage für die Reaktion



bei höheren Temperaturen zum Ziel hat, versucht diese Lücke in der Literatur auszufüllen. Die Versuche sind als Strömungsversuche durchgeführt worden, indem ein bestimmtes Gasgemisch durch einen Kontaktofen geleitet und die den Ofen verlassenden Reaktionsprodukte quantitativ bestimmt wurden. Die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der das Gleichgewicht von der linken, der technisch wichtigeren Seite erreicht wurde, war so gering, daß nur über 600° mit geeigneten Katalysatoren brauchbare Werte erzielt wurden. Die Hauptversuche sind von der rechten Seite ( $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{S}$ ) aus vorgenommen worden, während die Ergebnisse der Reduktion von Schwefelkohlenstoff mit Wasserstoff als Kontrollwerte anzusehen sind.

Eine der schwersten Aufgaben war die quantitative Trennung der Reaktionsgase. Nach der vorhandenen Literatur und nach den ersten qualitativen Versuchen enthielt das Gas Schwefelkohlenstoff, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Methan und konnte nach Neumann vielleicht noch Äthylen enthalten. Zur quantitativen Absorption des Schwefelwasserstoffs wurde Gasreinigungsmasse ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) benutzt, deren Brauchbarkeit durch eine Reihe von Sonderversuchen bestätigt wurde; allerdings mußte die Masse auf einer Temperatur von 50° gehalten werden, damit kein Schwefelkohlenstoff physikalisch zurückgehalten wurde. Die Gasreinigungsmasse wurde in einer Korngröße von ungefähr 2 mm angewandt, um eine Verstopfung zu vermeiden, und befand sich in einem U-Rohr mit Schliffen; dahinter schloß sich ein Chlorcalciumrohr an, welches jedesmal mitgewogen werden mußte, da sich bei der Umsetzung von Eisenoxyd mit Schwefelwasserstoff Wasser bildet. Am unangenehmsten gestaltete sich die quantitative Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes im Gase. Nachdem fast sämtliche in der Literatur bekannten Methoden<sup>2)</sup> erprobt worden waren, erwies sich die Absorption mit alkoholischer Kalilauge als geeignetste:



Das gebildete Xanthogenat wurde in alkalischer Lösung mit Perhydrol zu Schwefelsäure oxydiert und letztere dann als Bariumsulfat bestimmt. Dieser Methode wurde bei den nachfolgenden Versuchen der Vorzug gegeben.

<sup>2)</sup> Berthelot, Journ. S. 217 [1825]. Witzeck, Journ. Gasbel. 46, 84 [1903]. Evans, Journ. Soc. chem. Ind. 34, 9 [1915]; Metallurg. Chem. Engin. 13, 239 [1915]; Proceed. Roy. Soc. London (A) 105, 626 [1924]. Clowes, Journ. Soc. chem. Ind. 35, 581 bis 594 [1916]. <sup>3)</sup> Brennstoff-Chem. 8, 225 [1927].

<sup>4)</sup> Elektrochemie 37, 766 [1931].

<sup>5)</sup> Gas- u. Wasserfach 39, 765; 40, 787 [1932].

<sup>6)</sup> Grete, Ztschr. analyt. Chem. 21, 133 [1882]. Petersen, ebenda 42, 417 [1890]. Rupp u. Krauß, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35, 4157 [1902]. Gastine, Compt. rend. Acad. Sciences 98, 1588 [1884]. Ragg, Chem.-Ztg. 32, 630, 654, 677 [1908]. Macagno, Gazz. chim. Ital. 10, 487—488 [1880]. Schmitz-Dumont, Chem.-Ztg. 21, 487, 510 [1897]. Terres u. Wesemann, diese Ztschr. 45, 795 [1932].

Im ersten Teile der Arbeit wurde das Gleichgewicht von der Seite Schwefelwasserstoff-Methan im Temperaturgebiet von 500° bis 900° gemessen.

Hierzu wurde folgende Apparatur gebraucht (Abb. A). Das Gasgemisch, welches in einem Quecksilbergasometer aufbewahrt wurde, ging zunächst durch einen Apparat, welcher durch Einschalten verschieden starker Glascapillaren die Einhaltung einer bestimmten konstanten Gasgeschwindigkeit während der Dauer eines Versuches ermöglichte. Dann durchströmte das Gas einen Blasenähler, welcher mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllt war, wurde in zwei U-Rohren mit Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknet und gelangte dann in das eigentliche Reaktionsrohr. Dieses war ein 730 mm langes Quarzrohr, welches an der Eintrittsseite eine lichte Weite von 30 mm besaß und sich in der Mitte zu einer lichten Weite von 11 mm verjüngte, und zwar lag die Verjüngungsstelle am Ende der konstanten Zone des Ofens. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement aus Platin-Platinrhodium, dessen Lötstelle in der Mitte der konstanten Zone des Ofens im Katalysator lag, gemessen. Im Reaktionsrohr selbst befand sich in dem weiteren Teile bis zur Verjüngungsstelle, durch eine Asbestschicht zurückgehalten, der Katalysator, so daß die Katalysatorzone mit der konstanten Zone des Ofens abschloß. Um den

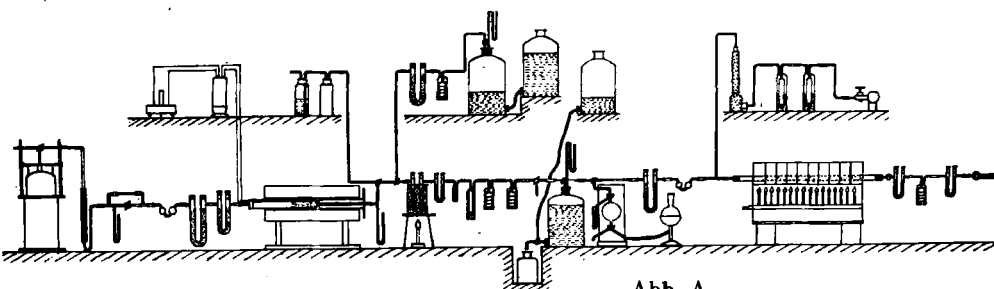


Abb. A.

verjüngten Teil des Reaktionsrohres war ein Wasserkühler aus Messing gelegt; auf diese Weise wurde das Reaktionsgas, welches durch die Verengung des Rohres auf erhöhte Strömungsgeschwindigkeit gebracht wurde, gleichzeitig auf Zimmertemperatur abgekühlt und das Gleichgewicht eingefroren. Am Ende des Reaktionsrohres saß ein T-Rohr, dessen freier Schenkel mit einem Quecksilbermanometer verbunden war. Das Gasgleichgewicht ist druckabhängig, und es war erforderlich, den Druck im Ofen festzustellen und konstant zu halten. Von hier aus strömte das Gas hintereinander durch zwei Dreiwegehähne. Die Abzweigung des ersten Hahnes ging durch eine Waschflasche mit alkoholischer Kalilauge an die freie Luft; an der Abzweigung des zweiten Dreiwegehahnes lag die Stickstoffleitung. Der Stickstoff hatte die Aufgabe, zum Schlusse eines Versuches das Reaktionsgas, welches sich in der hinter dem zweiten Dreiwegelhahn befindlichen Absorptionsapparatur befand, in die Auffangflasche hineinzuspülen. Der Stickstoff wurde einer Stahlflasche entnommen, in einer Spezialapparatur (Abb. B) mit alkalischer Pyrogalllösung vom Sauerstoff befreit und in einer Gasometerflasche aufgefangen. Aus dieser strömte bei Bedarf im Laufe des Versuches der Stickstoff durch eine Waschflasche mit Kalilauge und ein großes Chlorcalciumrohr beim zweiten Dreiwegelhahn in die Apparatur.

Die hier anschließende Absorptionsapparatur für den Schwefelwasserstoff bestand aus einem großen U-Rohr mit zwei Schliffverschlüssen, welches die Gasreinigungsmasse enthielt, und einem kleineren, welches mit Chlorcalcium gefüllt war. Das große Rohr hing in einem Wasserbade, welches auf 50 bis 55° geheizt war. Beide Rohre wurden vor und nach dem Versuche gewogen. Aus den U-Rohren gelangte das Reaktionsgas in zwei Waschflaschen, welche den Schwefelkohlenstoff aufnehmen sollten und mit alkoholischer Kalilauge angefüllt waren. Die aus der alkoholischen Kalilauge mitgerissenen Alkoholdämpfe wurden in einer weiteren Schraubenwaschflasche mit 85%iger Schwefelsäure quantitativ zurückgehalten. Das Restgas, welches jetzt nur noch aus Wasserstoff und Methan bestand, wurde in einer 5-l-Flasche mit Tubus aufgefangen. Diese trug oben einen Gummistopfen, durch den ein Dreiwegelhahn, ein Thermometer und ein Quecksilbermanometer geführt waren. Im Gummistopfen, welcher den unteren

Tubus verschloß, saß gleichfalls ein Dreiwegehahn, dessen einer Schenkel mit einer Niveauflasche durch einen Schlauch verbunden war. Bei Versuchen, welche eine genaue Bestimmung des Gasvolumens erforderten, bestand die Möglichkeit, die vom Gase verdrängte Sperrflüssigkeit durch den zweiten Schenkel des unteren Dreiwegehahns in ein vorher gewogenes Glasgefäß zwecks nachheriger Wägung tropfen zu lassen. Als Sperrflüssigkeit diente gesättigte Kochsalzlösung, welche relativ wenig Gas absorbiert. Nach beendetem Versuch wurde das Restgas, welches sich in der eben beschriebenen Gasometerflasche angesammelt hatte, zur genauen Bestimmung seiner Zusammensetzung verbrannt. Die Verbrennungsapparatur schloß sich direkt an die Gasometerflasche an. Nach dem Verlassen der letzteren durchströmte das Gas abermals einen Dreiwege-

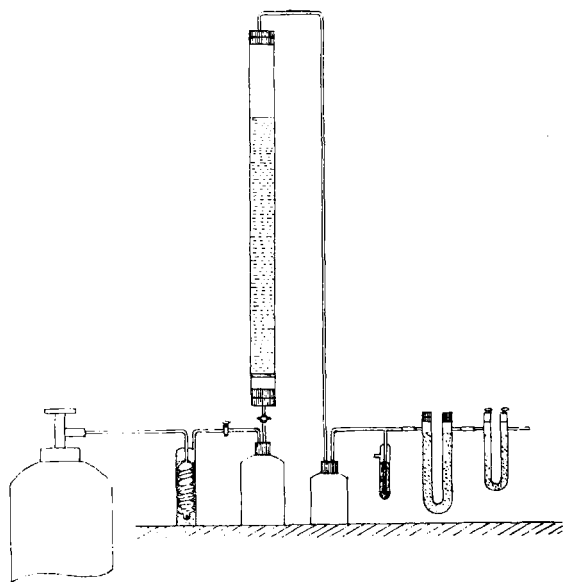


Abb. B.

hahn, dessen freier Schenkel zur Gasentnahme mit Hilfe einer Absaugpipette für Analysenzwecke diente. Es wurde dann in einem großen Chlorcalciumrohr getrocknet, passierte einen Blasenähler mit konzentrierter Schwefelsäure und ging durch ein T-Rohr in das Verbrennungsrohr des Ofens, welches mit Kupferoxyd gefüllt war und in einem 1 m langen mit Gas geheizten Verbrennungsofen lag. Durch das T-Rohr wurde bei der Verbrennung gleichzeitig dem Ofen von Kohlensäure gereinigte und sorgfältig getrocknete Luft zugeführt. Hinter dem Ofen durchstrichen die Verbrennungsgase ein vorher gewogenes Chlorcalciumrohr zur Aufnahme des gebildeten Wassers. Ein nachfolgender Kaliapparat mit anschließendem Chlorcalciumrohr diente zur Bestimmung der gebildeten Kohlensäure.

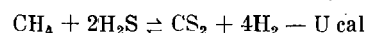
#### Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Methan.

Die Zusammensetzung des Ausgangsgases ( $2\text{H}_2\text{S} + \text{CH}_4$ ) für die Hauptversuchsreihe wurde im stöchiometrischen Verhältnis genommen. Der Schwefelwasserstoff wurde einem Kippschen Apparat entnommen (Schwefeleisen und Salzsäure), in einer Waschflasche mit Wasser von der mitgerissenen Salzsäure befreit, mit Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd sorgfältig getrocknet, durch Kondensation und Destillation gereinigt und im Quecksilbergasometer aufgefangen. Das Methan, welches in einer Stahlflasche bezogen wurde und verhältnismäßig rein war, wurde durch ein großes U-Rohr mit aktiver Kohle geleitet, mit Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknet und dann ebenfalls in den Gasometer gefüllt. Jede neue Füllung wurde erst nach 15 h für einen Versuch verwandt, damit das Gasgemisch eine vollkommen homogene Zusammensetzung hatte. Als Katalysator diente bei den ersten Probeversuchen metallisches Nickel auf Tonscherben. Da dieser Kontakt aber die Kohlenstoff-

abscheidung sehr stark begünstigte, wurde ein Platinkontakt (Platin auf Tonscherben) benutzt.

Der Verlauf eines Versuches sei kurz beschrieben. Nach Einstellung der Versuchstemperatur wurde damit begonnen, das Gasgemisch ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$ ) aus dem Gasometer durch den Ofen zu leiten, und zwar anfangs mit einer größeren Geschwindigkeit, um Luft, die evtl. in das Reaktionsrohr gelangt sein konnte, hinauszuspülen, und später mit der Geschwindigkeit, wie sie beim Versuch selbst angewandt werden sollte, damit sich bei Beginn des letzteren das Gas im Ofen unter den vorgeschriebenen Versuchsbedingungen befand. Das Spülgas wurde durch den ersten Dreiwegehahn hinter dem Ofen nach Absorption der übelriechenden Bestandteile ins Freie geleitet. Gleichzeitig wurde durch den zweiten Dreiwegehahn hinter dem Ofen reiner Stickstoff durch die Analysenapparatur gespült, um das U-Rohr mit Gasreinigungsmasse vom Sauerstoff der Luft zu befreien. Wenn ungefähr ein Liter Gas das Reaktionsrohr durchströmte, wurden die beiden Dreiwegehähne umgeworfen, und das Gas strömte jetzt durch die Analysenapparatur in die Gasometerflasche; es begann der eigentliche Versuch. Im Gasometer am Ende der Apparatur wurde immer etwas Unterdruck gehalten, so daß im Reaktionsrohr Normaldruck herrschte. Besondere Sorgfalt wurde darauf verwandt, daß die Temperatur im elektrischen Ofen während der Dauer des Versuches (durchschnittlich 8 bis 9 h) konstant blieb. Nach beendetem Versuch wurde der erste Dreiwegehahn hinter dem Ofen geschlossen und durch den zweiten die Analysenapparatur mit ungefähr 1 l Stickstoff gespült. Die Gasgeschwindigkeit hierbei betrug etwa  $750 \text{ cm}^3/\text{h}$ . Der Spülstickstoff wurde zusammen mit dem Restgas in der Gasometerflasche über Kochsalzlösung aufgefangen. Anschließend wurde dann das Restgas über Kupferoxyd verbrannt und nach der Verbrennung wieder mit 1 l Stickstoff nachgespült. Falls es nötig war, neben der Verbrennung eine volumetrische Gasanalyse des Restgases in der Buntebürette zu machen, um z. B. auf das Vorhandensein von Äthylen zu prüfen, wurde zunächst das Restgasvolumen in der schon weiter oben beschriebenen, mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllten Gasometerflasche durch Wägung der verdrängten Flüssigkeit und Messung von Temperatur und Druck genau bestimmt, alsdann durch den Dreiwegehahn hinter der Gasometerflasche mit einer Doppelhahnkugelpipette eine bestimmte Menge abgezapft und ihr Volumen auf das gesamte Restgas in Anrechnung gebracht.

Die Versuche wurden in einem Temperaturgebiet von  $500$ – $900^\circ$  gemacht. Tiefer zu gehen, empfahl sich nicht, da die Reaktionsgeschwindigkeit ziemlich klein und das Gleichgewicht dann trotz stark herabgesetzter Gasgeschwindigkeit nicht mehr erreicht wurde, eine Tatsache, die sich bei der Gegenversuchsreihe in noch viel stärkerem Maße bemerkbar machte. Um eine Kontrolle zu haben, ob der Gleichgewichtszustand wirklich erreicht war, wurde bei einzelnen Versuchen ein anderes Mischungsverhältnis des Ausgangsgases und eine andere Strömungsgeschwindigkeit angewandt. Die Gleichgewichtskonstante dieser Versuche stimmte gut mit den anderen bei gleicher Temperatur gemachten Versuchen überein. Die Gasgeschwindigkeiten lagen zwischen  $75$  und  $270 \text{ cm}^3/\text{h}$ . Äthylen wurde bei keinem Versuche gefunden, desgleichen zeigte der Geruch des Gases, daß sich nur geringe, kaum bestimmbare Mengen an organischen Schwefelverbindungen gebildet hatten. Die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion



wurde entgegen dem üblichen Brauch aus praktischen Gründen in nachfolgender Form aufgestellt, wobei der entsprechende Vorzeichenwechsel bei der späteren Berechnung berücksichtigt wurde:

$$K_{p1} = \frac{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{S}}^2}{p_{\text{CS}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^4}$$

Sehr störend war dabei, daß der Wasserstoffwert in der vierten Potenz in die Größe  $K_p$  einging; ganz geringe Analysenfehler bei der Bestimmung des Wasserstoffes

änderten die Konstante dadurch sehr stark. Auch kleinere Schwankungen der Ofentemperatur konnten die Werte erheblich verändern, da die Konstante sehr temperaturabhängig ist. Stärkere Streuung der Werte machte sich besonders bei den hohen Temperaturen bemerkbar, da hier die thermische Dissoziation des Schwefelwasserstoffes in Erscheinung trat. Der hierbei gebildete Schwefel konnte analytisch nicht erfaßt werden, da er sich im Reaktionsrohr an den gekühlten Stellen absetzte; jedoch war diese Menge ziemlich gering, im Laufe von zwölf Versuchen hatten sich schätzungsweise nur 0,3 bis 0,35 g Schwefel abgeschieden. Bei jedem Versuch wurde durchschnittlich ein Liter Gas verwandt. Am Ende der Versuchsreihe wurde das Reaktionsrohr aus dem Ofen genommen und der Katalysator untersucht. Weder dieser

tion gereinigter Schwefelkohlenstoff befand, und gelangte von hier mit Schwefelkohlenstoff beladen in den Quecksilbergasometer.

Um eine geeignete Kontaksubstanz zu finden, sind bei der Gegenversuchsreihe mehrere Metalle und Metallgemische auf ihre Eignung als Katalysator geprüft worden. Neben metallischem Nickel, Nickel + Osmium und Platin ist in der Hauptsache Molybdän als Kontakt verwandt worden. Da als ziemlich sicher anzunehmen ist, daß bei der Reaktion  $\text{CS}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{S}$  der metallische Kontakt durch den Schwefelkohlenstoff vorübergehend in ein Metallsulfid überführt und durch den Wasserstoff wieder zu Metall und Schwefelwasserstoff reduziert wird, wurde das Molybdän direkt in Sulfidform als Kontakt gebraucht. Tonscherben wurden in der

Tabelle 1.

t °C	Ausgangsgas		Reaktionsgas in mm Partialdruck				log K <sub>p</sub>	K <sub>p</sub>
	cm <sup>3</sup> /h	$\frac{\text{CH}_4}{\text{H}_2\text{S}}$	H <sub>2</sub> S	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CS <sub>2</sub>		
500	270	1/2	471,8	273,9	12,5	1,8	3,14	1,41 · 10 <sup>3</sup>
500	79	1/2	487,7	255,5	13,1	3,4	2,78	6,02 · 10 <sup>2</sup>
550	75	1/2	476,5	255,4	22,7	5,4	1,60	4,0 · 10 <sup>1</sup>
600	92	1/2	457,9	246,9	47,4	7,8	0,11	1,31
650	100	1/2	435,5	233,0	77,6	13,8	-1,05	8,8 · 10 <sup>-2</sup>
650	127	1/2	407,0	270,6	67,9	14,4	-0,83	14,6 · 10 <sup>-2</sup>
700	154	1/2	397,9	218,6	121,5	21,9	-2,14	7,2 · 10 <sup>-3</sup>
700	94	2/1	177,8	454,1	105,0	23,1	-2,29	5,1 · 10 <sup>-3</sup>
750	126	2/1	154,1	426,8	150,8	28,3	-3,16	6,9 · 10 <sup>-4</sup>
800	230	1/2	326,0	153,5	236,6	44,0	-3,93	1,2 · 10 <sup>-4</sup>
800	120	1/2	318,6	182,3	220,5	38,5	-3,69	2,0 · 10 <sup>-4</sup>
900	260	1/2	268,9	144,9	303,2	43,1	-4,54	2,9 · 10 <sup>-5</sup>

noch auch das Innere des Rohres zeigten Spuren von Kohlenstoff. In Tabelle 1 sind die Analysenresultate nebst der zugehörigen Konstante dieser Versuchsreihe eingetragen.

Wurden die erhaltenen Resultate graphisch niedergelegt (Abbildung C) (auf der Abszisse  $\frac{1}{T}$  und auf der Ordinate log K<sub>p</sub>), so lagen die einzelnen Punkte, wie es die Theorie fordert, ziemlich genau auf einer Geraden.

Um eine Übersicht über die Größe des Umsatzes bei den einzelnen Temperaturen zu erhalten, ist derselbe, bezogen auf Summe Schwefelkohlenstoff + Wasserstoff, in Prozenten berechnet (Tabelle 2) dargestellt worden.

$$\frac{(\text{CS}_2 + \text{H}_2) \text{ Anfangsgas} - (\text{CS}_2 + \text{H}_2) \text{ Endgas}}{(\text{CS}_2 + \text{H}_2) \text{ Anfangsgas}} \cdot 100 = \text{Umsatz}$$

Tabelle 2.

t °	500	550	600	650	700	800
% Umsatz	98,8	97,7	95,5	93,0	89,4	75,2

#### Die Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelkohlenstoff.

Für die Gegenversuchsreihe konnte die Apparatur in derselben Form wie für die Hauptversuchsreihe verwandt werden; etwas anders gestaltete sich jedoch die Erzeugung des Ausgangsgasgemisches. Der Wasserstoff, welcher als reiner Elektrolytwasserstoff in einer Stahlflasche bezogen war, wurde zur Entfernung der letzten Spuren von Sauerstoff durch die auch für die Reinigung des Stickstoffes benutzte, mit Pyrogallol gefüllte Anlage geleitet. Nach einer sorgfältigen Trocknung mit Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd durchströmte das Gas eine kleine, bei einer bestimmten Temperatur konstant gehaltene Waschflasche, in welcher sich durch Destilla-

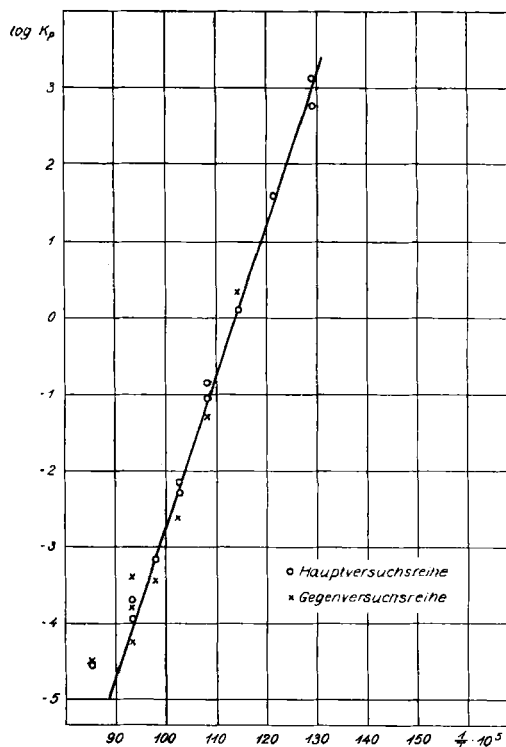
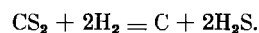


Abb. C.

üblichen Form mit einer gesättigten Lösung von Ammoniummolybdat übergossen, bei 100° getrocknet und in das Reaktionsrohr eingefüllt. Hierauf wurden die Scherben bei derselben Temperatur, bei welcher später der eigentliche Versuch gemacht werden sollte, 48 h mit Schwefelwasserstoff geschwefelt und dann noch 24 h mit dem Ausgangsgas ( $4\text{H}_2 + \text{CS}_2$ ) gesättigt. Gleich anschließend daran wurde dann der Versuch gemacht.

Die ersten 12 Versuche wurden mit dem Nickelkatalysator bei tieferen Temperaturen gemacht. Nickel bewährte sich bei diesen Versuchen sehr schlecht; es bewirkte eine starke Kohlenstoffabscheidung, wie hinterher beim Einblick in das Reaktionsrohr festgestellt wurde, beeinflusst also anscheinend die Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit Wasserstoff im Sinne der Gleichung:



Die Resultate dieser Versuche waren völlig unbrauchbar. Die Werte streuten nicht nur untereinander ziemlich stark, sondern der Wert der Konstante wurde auch, obwohl die Reaktion exotherm ist ( $\text{CS}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{S} + \text{Ucal}$ ), mit steigender Temperatur größer. Die Ursachen dieser unbefriedigenden Resultate waren nicht allein beim Katalysator zu suchen, auch die Strömungsgeschwindigkeiten waren zu hoch. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Umsetzung wird bei niedrigeren Temperaturen so gering, daß nur mit langsamer Strömungsgeschwindigkeit und geeignetem Katalysator das Gleichgewicht erreicht werden kann. Da sich das Platin bei der Hauptversuchsreihe gut bewährt hatte, wurde es auch bei der Reduktion von Schwe-

felkohlenstoff mit Wasserstoff benutzt. Es zeigte sich jedoch, daß nur die Werte bei 800 und 900° sich mit denen der Hauptversuchsreihe deckten; unter 800° fielen die Werte in der Größenordnung mit abnehmender Temperatur immer stärker ab. Selbst bei mehreren Dauerversuchen, welche sich über 50 h erstreckten und bei welchen mit Gasgeschwindigkeiten von nur 18 cm<sup>3</sup>/h gearbeitet wurde, konnten die Werte der Gegenversuchsreihe nicht annähernd erreicht werden. Jedoch lagen die Werte merklich besser als die bei gleicher Temperatur und höherer Gasgeschwindigkeit erreichten. Die Resultate wiesen also deutlich darauf hin, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering war und übereinstimmende Ergebnisse nur durch die Wahl eines geeigneten Reaktionsbeschleunigers erzielt werden konnten. Unbefriedigend, wenn auch schon besser als beim Platin, waren die Werte, welche mit dem Nickel-Osmium-Katalysator gefunden wurden.

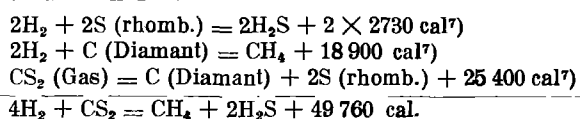
Erst die Verwendung von Molybdänsulfid brachte den gewünschten Erfolg. Die Werte oberhalb von 600° deckten sich gut mit denen der Hauptversuchsreihe, jedoch mußte der Katalysator nach jedem Versuche wieder 24 h mit Schwefelwasserstoff geschwefelt werden. Geschah das nicht, so fielen selbst bei der Verwendung dieses Metalles schon beim zweiten Versuch die Werte merklich ab. Unter 600° annehmbare Werte zu bekommen, war auch nach dieser Methode nicht möglich. Tabelle 3 bringt die Gleichgewichtswerte, ausgehend vom Schwefelkohlenstoff und Wasserstoff, im Temperaturgebiet von 600–900°.

Tabelle 3.

Katalysator	Ausgangsgas		Reaktionsgas in mm Partialdruck				log K <sub>p</sub>	K <sub>p</sub>
	t °	cm <sup>3</sup> /h	H <sub>2</sub> S	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CS <sub>2</sub>		
Mo	600	118	454,31	253,74	47,13	4,82	0,34	2,2
Mo	650	67	447,04	194,92	113,33	4,71	–1,29	5,0 · 10 <sup>–2</sup>
Mo	700	90	405,83	180,36	144,26	29,55	–2,63	2,3 · 10 <sup>–3</sup>
Mo	750	94	365,48	151,36	216,78	26,37	–3,45	3,5 · 10 <sup>–4</sup>
Pt	800	50	315,80	151,81	276,08	16,31	–3,79	1,6 · 10 <sup>–4</sup>
Pt	800	188	292,60	146,40	290,20	30,80	–4,24	0,57 · 10 <sup>–4</sup>
Pt	800	81	349,55	154,86	242,63	12,94	–3,37	4,2 · 10 <sup>–4</sup>
Pt	900	125	224,10	100,60	430,50	4,80	–4,51	3,0 · 10 <sup>–5</sup>

Die graphische Darstellung (Abb. C) zeigt auch hier wieder, daß die Punkte mit zufriedenstellender Genauigkeit auf einer Geraden liegen. Kombiniert man beide Kurven, sowohl die der Hauptversuchsreihe als auch die der Gegenversuchsreihe graphisch, so dürfte damit der Beweis erbracht sein, daß das Gleichgewicht von beiden Seiten erreicht ist.

Eine theoretische Auswertung der Versuchsergebnisse war ziemlich aussichtslos. Die aus den gefundenen Gleichgewichtskonstanten nach der Gleichung der Reaktionsisochore berechnete Wärmetönung mit der Wärmetönung zu vergleichen, welche nach dem Heßschen Satz aus den in anderen Arbeiten calorimetrisch gemessenen Bildungswärmen berechnet war, war zwecklos, da die Werte für die Bildungswärmen und spezifischen Wärmen der einzelnen Reaktionsteilnehmer in der Literatur sehr schwanken. Die spezifischen Wärmen sind teilweise nur bei Zimmertemperatur bekannt, so daß sich der Gang der Molwärmen mit der Temperatur kaum berechnen läßt. Die wahrscheinliche Wärmetönung der Reaktion ergibt sich aus folgenden Angaben, welche als die sichersten anzusehen sind:



<sup>7)</sup> Landolt-Börnstein-Roth-Scheel II, 1490, 1492, 1501.

Obwohl die Anwendung der Nernstschen Näherungsformel nur gute Resultate liefert, wenn die Reaktion mit keiner Volumenveränderung verbunden ist, das heißt, wenn  $\Sigma \nu$  gleich Null ist, haben wir doch versuchsweise die Wärmetönung bei Zimmertemperatur nach ihr berechnet. Es wurden hierzu Gleichgewichtskonstanten genommen, die im tieferen Bereich der von uns vorgenommenen Versuche lagen, da bei tieferen Temperaturen die spezifischen Wärmen, insbesondere die des Methans, im Vergleich zu denen bei Zimmertemperatur sich noch nicht so stark verändert haben.

$$\log K_p = -\frac{U}{4,57 \cdot T} + \Sigma \nu \cdot 1,75 \log T + \Sigma \nu i.$$

Da die Gleichgewichtskonstanten endotherm berechnet waren, änderten sich in der Näherungsformel die Vorzeichen der Glieder der rechten Seite.  $\Sigma \nu i$  ist die algebraische Summe der konventionellen chemischen Konstanten, letztere haben bei den an der Reaktion beteiligten Stoffen folgende Größe:

$$\begin{array}{ll} \text{CH}_4 = 2,5 & \text{H}_2 = 1,6^8) \\ \text{H}_2\text{S} = 3,0 & \text{CS}_2 = 3,1 \end{array}$$

I.  $t = 500^\circ$ ;  $\log K_p = 2,78$

$$2,78 = \frac{U}{4,57 \cdot 773} - 1,75 \cdot 2 \cdot \log 773 - 1$$

$$U = 13,889 \cdot 4,57 \cdot 773$$

$$U = 49\,064$$

II.  $t = 550^\circ$ ;  $\log K_p = 1,60766$

$$1,60766 = \frac{U}{4,57 \cdot 823} - 1,75 \cdot 2 \cdot \log 823 - 1$$

$$U = 12,8117 \cdot 4,75 \cdot 823$$

$$U = 48\,190$$

Vergleicht man diese beiden Werte mit der auf Grund calorimetrischer Messungen berechneten Wärmetönung von 49760 cal., so läßt sich eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung feststellen.

#### Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit ist die Reduktion von Schwefelkohlenstoff mit Wasserstoff in dem Temperaturgebiet von 500–900° untersucht worden. Es handelt sich hier um eine Reaktion, die sowohl im Generator als auch bei der Befreiung von Ent- und Vergasungsgasen vom organischen Schwefel eine Rolle spielt. Die Versuche sind als Gleichgewichtsmessungen ausgeführt worden. Das Gleichgewicht konnte bei den Messungen erreicht werden. Die Reduktion, welche sich nach verschiedenen Reaktionsgleichungen abspielen kann, läßt sich durch die Wahl eines geeigneten Katalysators auf die Bildung von Methan und Schwefelwasserstoff beschränken. Die Reaktionsgeschwindigkeiten waren verhältnismäßig klein, jedoch ließ sich bei den Versuchen, welche von einem Gemisch von Methan und Schwefelwasserstoff ausgingen, mit Platinkontaktmasse selbst bei einer Gasgeschwindigkeit von 250 cm<sup>3</sup>/h der Gleichgewichtszustand gut erreichen. Anders lagen jedoch die Verhältnisse, wenn ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Wasserstoff als Ausgangsgas verwandt wurde. Mit Platin als Katalysator war die Umsetzung bis zum Gleichgewicht bei 800° noch durchzuführen, und die Konstante stimmte mit der von der anderen Seite gemessenen gut überein. Unter 800° wurden jedoch die Werte mit fallender Temperatur immer schlechter. Selbst Dauerversuche, welche mit einer Gasgeschwindigkeit von nur 18 cm<sup>3</sup>/h ausgeführt wurden, lieferten zwar bessere, aber noch immer viel zu niedrige Werte. Keine wesentlich bessere Wirkungsweise zeigte

<sup>8)</sup> Landolt-Börnstein-Roth-Scheel II, 1419.

Osmium-Nickel als Katalysator. Erst die Verwendung von Molybdän ermöglichte es, bis 600° herunter gute Werte zu erhalten, jedoch mußte dieser Katalysator nach jedem Versuch mit Schwefelwasserstoff neu geschwefelt werden. Unter 600° war die Reaktionsgeschwindigkeit

so gering, daß selbst Molybdän nicht mehr den gewünschten Erfolg brachte. Indessen genügten die mit dem Molybdänkontakt erzielten Werte, um einwandfrei zu beweisen, daß das chemische Gleichgewicht von beiden Seiten erreicht worden war. [A. 38.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Frühjahrsversammlung (26. Hauptversammlung) des Institute of Metals

London, 7. und 8. März 1934.

Präsident für 1934/35: Dr. H. Moore, Direktor der British Non-Ferrous Metals Research Association.

Seit der Jubiläums-Herbstversammlung des vorigen Jahres hat das Institute of Metals weitere Anstrengungen gemacht, den Wirkungsgrad seiner Tagungen und seines „Journal“ zu verbessern. Den schon seit einigen Jahren in monatlichen Heften erscheinenden Vorabdrucken der Referate über die gesamte Weltliteratur auf dem Gebiete der Nichtisenmetalle werden nunmehr auch die Vorabdrucke sämtlicher auf den Tagungen zur Diskussion gestellten wissenschaftlichen Arbeiten beigegeben. Bisher waren diese kurz vor den Tagungen an Interessenten und Tagungsteilnehmer gesondert versandt. Damit hatte man die großen Schwierigkeiten behoben, metallkundlichen Vorträgen über neue Forschungsergebnisse mit bleibendem Gewinn zu folgen und das Vorgetragene mehr oder weniger unvorbereitet zu diskutieren. In ihrer jetzigen Form stellt diese Einrichtung wohl das Vollendetste dar, was auf dem Gebiete der Vorbereitung wissenschaftlicher Tagungen besteht. Herr G. Shaw Scott, seit Gründung der Gesellschaft ihr Geschäftsführer und Herausgeber ihrer Veröffentlichungen, hat auch hierin vorbildliche Aufbauarbeit geleistet. Wie bisher, werden die wissenschaftlichen Arbeiten und die Referate, unabhängig von den monatlichen Ausgaben, gebunden herausgegeben. Z. Z. erscheinen jährlich zwei Bände Proceedings und ein Band Metallurgical Abstracts.

H. J. Gough, H. L. Cox und D. G. Sopwith, Teddington: „Eine Studie über den Einfluß der Korngrenzen auf die Ermüdungserscheinungen.“

Im Laufe von Dauer-Wechseltorsionsversuchen an zylindrischen Aluminiumstäben aus je zwei Kristallen werden die Gleitvorgänge und die Ermüdungsrisse nicht wesentlich von den Korngrenzen beeinflusst, unabhängig von deren Lage im Stabe und von der gegenseitigen Orientierung der Kristalle. Die Dauerfestigkeit ist nur entsprechend der versteifenden Wirkung der Korngrenzen örtlich mehr oder weniger erhöht, die Spannungsverteilung scheint nur in nächster Nähe der Korngrenzen anders zu sein als in den Kristallen selbst. —

C. E. Pearson, Newcastle-upon-Tyne: „Die Viskosität gepreßter eutektischer Blei-Zinn- und Wismut-Zinn-Legierungen.“

Preßdrähte dieser niedrigschmelzenden Eutektika wurden in einem neuartigen Gerät unter konstanter effektiver Zugspannung langsam gedehnt. Sie fließen vorwiegend in den Korngrenzen. Waren sie frisch gepreßt und sehr feinkörnig, so ergaben sich Dehnungen bis zu 2000%, gelagerte oder angelassene, grobkörnige Drähte zeigten viel geringere Dehnbarkeit. Die Viskosität der Legierungen ist nicht mit der von Flüssigkeiten zu vergleichen, denn ihre Fließgeschwindigkeit nimmt schneller als proportional mit der Spannung zu, ähnlich wie es bei Suspensionen beobachtet ist. —

G. A. Hankins und C. W. Aldous, Teddington: „Die Mindestgröße von Prüfständen für Brinell- und Diamantkegel-Härtemessungen.“

Der Einfluß der Breite und der Dicke von Blechproben aus Kupfer, Messing, Aluminium und Stahl auf das Ergebnis der Härtemessung ist je nach dem Material und dem Prüfgerät verschieden. Während man mit der Probenbreite allgemein auf das 4½fache des Eindruckdurchmessers heruntergehen kann, muß das Verhältnis von Probendicke zu Eindrucktiefe für Kugeldruckproben um so größer sein (6 bis 20), je härter das Material ist. Die Diamantkegel-Härtemessung ist — abgesehen von besonders weichem Material — weniger abhängig von der relativen Blechdicke (Verhältniszahl  $\geq 1,5$ ), daher für dünne Bleche besonders geeignet. —

A. Portevin und P. Bastien, Paris: „Die Gießbarkeit (castability) von Dreistofflegierungen.“

Die Gießbarkeit, d. h. hier das „Formfüllungsvermögen“<sup>1)</sup> wird an der bei der Gießprobe ausgefüllten Länge einer engen spiralförmigen Gießform gemessen. Unter sonst gleichen Bedingungen ist sie für ein reines Metall proportional dem Unterschied zwischen Gieß- und Erstarrungstemperatur, für binäre Legierungen außerdem abhängig von Erstarrungsintervall und Kristallformen (Dentritenbildung behindert das Füllen der Form, eutektische Legierungen haben größtes Formfüllungsvermögen). An einigen Dreistofflegierungen wird die gesetzmäßige Abhängigkeit des Formfüllungsvermögens vom Erstarrungsverlauf untersucht und im Raumschaubild dargestellt. —

R. Taylor, Cambridge: „Über Umwandlungen im System Kupfer—Palladium.“

Eine eingehende Nachprüfung und Erweiterung früherer Untersuchungen über die beiden, zwischen 10 und 30 und zwischen 35 und 50 At.-% Pd festgestellten Umwandlungen. —

H. A. Sloman, Teddington: „Über Silber-Beryllium-Legierungen.“

Im Anschluß an eine ausführliche Neubestimmung des Zustandsschaubildes Ag-Be wurden anlauffeständige Ag-Be-Legierungen untersucht. Legierungen von Ag mit 0—10% Cu wird Be, am besten im Betrage der ungefähren Löslichkeit des Be, zugesetzt (rd. 0,4 Gewichts-% Be). Sie sind ausgezeichnet polierbar und bleiben z. B. in schwefelwasserstoffhaltiger Luft von verschiedener Zusammensetzung und verschiedenem Feuchtigkeitssgehalte fast vollständig blank. Wahrscheinlich bildet sich eine dünne, farblos erscheinende Schutzschicht aus Berylliumoxyd. —

G. Rigg, Melbourne: „Die Diffusion von Zink und Eisen bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes von Zink.“

Wird blank gewalztes Zinkblech zwischen blankem Eisen unter Druck erhitzt, so beginnt die Diffusion an den Kontaktstellen schon unterhalb von 300°, bei 380° ist sie sehr lebhaft. Die Ausbreitung der Diffusion ist stark abhängig von der Beschaffenheit der Eisenflächen. Unter günstigen Bedingungen bilden sich zwei ausgeprägte Diffusionsschichten, eine dickere auf der Zinkseite, mit einem Fe-Gehalt von 0 bis 10% und darüber, und eine nur etwa 0,08 mm starke an der Eisenoberfläche, mit etwa 83% Zink. Bei weiterem Erhitzen verschiebt sich die dünne Schicht nach der Zinkseite und geht allmählich in die zinkreichere Schicht über. Daraus wird geschlossen, daß das Eisen der die Diffusion bestimmende Bestandteil ist. Im übrigen sind die Diffusionserscheinungen abhängig von Dauer und Temperatur der Wärmebehandlung; ferner nimmt die Dicke der oben erwähnten zinkreichen Diffusionsschicht mit dem Reinheitsgrad des Zinks zu. Der Mechanismus einer derartigen Diffusion wird kurz erörtert. —

C. E. Phillips und J. D. Grogan, Teddington: „Biegeversuche an sandgegossenen Probestäben von Aluminiumlegierungen.“

Die Frage, ob bei wenig dehnbaren Proben der Biegeversuch mehr Aufschlüsse über ihre Plastizität ergibt als der Zugversuch, wird für die vorliegenden Legierungen (Y-Legierung, Legierungen mit bis zu 4% Cu und Si) verneint. Beim Zugversuch sind allerdings sehr genaue Messungen erforderlich, dann aber ist er dem Biegeversuch hinsichtlich der scharfen Trennung von elastischer und plastischer Verformung um so stärker überlegen, je geringer die letztere ist. Der Einfluß der Gußhaut ist auch bei Biegeversuchen gering. —

D. Hanson und E. G. West, Birmingham: „Die Konstitution von Cu-Fe-Si-Legierungen.“

Eine eingehende metallographische Untersuchung der Kupferecke dieses Systems, deren technische Bedeutung u. a. in teilweise noch unerforschten Möglichkeiten liegt, sie durch geeignete Wärmebehandlung zu vergüten. —

<sup>1)</sup> Nach G. Sachs, Praktische Metallkunde, Bd. I, S. 147 ff. Berlin, J. Springer, 1933.