

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

## Electrochemical Society.

Columbus, Ohio, 26.—29. April 1939.

J. D. Sullivan, Columbus: „Physiko-chemische Bestimmung der Eigenschaften von Tonen.“

Formbarkeit, Verarbeitbarkeit und andere Eigenschaften von Tonen werden in weitem Bereich durch ihre kolloidale Natur bestimmt, welche letztere wiederum von der Art des Wasserhautchens abhängt, das die einzelnen Tonteilchen umgibt. Meistenteils sind diese kristallin und blättchenförmig. Ihre Hauptmenge besteht aus wasserhaltigen Aluminiumsilicaten, regelmäßig sind auch Quarz, Limonit, Titanverbindungen und Erdalkalien vertreten.

Aus der bekannten Vorstellung, daß die kolloiden Tonteilchen an ihrer Oberfläche basische und saure Atomgruppen enthalten, werden nun die Verhältnisse bei der Wasserbindung und der Ionenanlagerung hergeleitet. Für die Gesetzmäßigkeiten des Basenaustausches ist der Radius der Wasserstoff- und Alkalimetallionen nicht nur bei der Betrachtung der Adsorptionskräfte von Wichtigkeit, er bestimmt auch die Hydratation und damit die Beweglichkeit des Ions. Die „Basenaustauschkapazität“ (Milliäquivalente Alkalioxyd pro 100 g Grundmaterial) wird unter diesem Gesichtspunkt besprochen. Als Richtwerte gelten folgende Austauschkapazitäten (Milliäquivalente pro 100 g):

Permutite	400—500
Bentonite	~100
Plastische Tone	10—20
Flint-Tone	10—20
Kaolin	<5

Für die Prüfung der Verformungseigenschaften wird eine Torsionsmethode beschrieben, bei welcher an nach Art von Zerreißstäben gepreßten Tonstücken die Verdrillungswinkel als Funktion des übertragenen Drehmomentes bis zum Zerdrehungspunkt gemessen werden.

Diesem Prüfverfahren werden nunmehr Tone unterworfen, bei welchen auf präparativem Wege ein Basenaustausch in bekanntem Prozentverhältnis vorgenommen worden war. Durch Behandlung mit HCl wurde zunächst ein „Wasserstoffton“ hergestellt und in diesem das H-Ion mit Na, K, NH<sub>4</sub>, Ba, Ca, Mg, Al, Fe in verschiedenen Verhältnissen vertauscht. Mit den Ionenradien ändern sich auch die Wassershüllen der Teilchen, und es zeigt sich ein deutlicher Einfluß auf die Verformbarkeit, ohne daß man jedoch aus dem gegebenen Tabellenmaterial einfache Gesetzmäßigkeiten herauszulesen vermöchte.

F. A. Harvey, Pittsburgh: „Feuerfeste Materialien der Aluminiumoxyd-Kieselsäure-Reihe.“

In der Technik benutzt man heute Zusammensetzungen, die praktisch die gesamte Reihe zwischen 100% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 100% SiO<sub>2</sub> ausfüllen. Noch vor fast 15 Jahren standen ausschließlich nur Kieselsäure (-erde) und feuerfeste Tonziegel zur Verfügung. Von Zusammensetzungen mit über 96% SiO<sub>2</sub> ausgehend, entwickelte sich die Reihe mit steigendem Gehalt an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Gegenwärtig besteht nur noch eine Lücke in den Zusammensetzungen, die von 1—12% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reicht. In der Tat zeigt das Diagramm des Systems Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> das Vorhandensein eines Eutektikums in diesem Gebiet (tiefster Schmp. 1550°) bei ~ 6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Bei den verschiedenen Materialien ist es gelungen, durch Kornvergrößerung und Anwendung von Preßverfahren an Stelle der früheren Formverfahren die Dichtigkeit zu vergrößern, ohne daß damit die Gefahr des Reißens bei richtig geleiteter Temperaturbeanspruchung erhöht worden wäre. Für Ziegel aus fast reinem SiO<sub>2</sub> kann z. B. das Temperaturintervall von 100—600° als reißgefährlich bezeichnet werden, falls rasche Schwankungen vorliegen. Bei höherer Temperatur ist das Material beständig. Bei feuerfesten Tonen hat das Vakuumpreßverfahren eine Verringerung der Porosität von 30—35% auf 14—16% ermöglicht, ohne Brennverluste durch Springen zu verursachen.

Schrumpfungserscheinungen, Mullit-Bildungen bei Ziegeln mit mittleren und höheren Gehalten an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bildung von Mullit und Korund bei Ziegeln mit 80—90% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> werden

an Hand von Aufnahmen im polarisierten Licht besprochen. Die Prüfmethoden bildeten den Schluß der Ausführungen.

C. C. Norton, Barberton (Ohio): „Die Beziehungen zwischen spezifischer Leichtigkeit und physikalischen Eigenschaften von Ofensteinen.“

Dichte und Porosität feuerfester Ziegel für Wärmeisolationszwecke werden in ihrer Beziehung zur Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität und Widerstandsfähigkeit gegen Schlackeneinflüsse besprochen. Wärmekapazität und Leitfähigkeit sind von der Dichte linear abhängig. Je kleiner die letztere, desto wertvoller ist das Material als Wärmeisolator. Geringe Dichte steht in keiner unmittelbaren Beziehung zur Schrumpfung oder zur Belastungsfähigkeit bei hohen Temperaturen, sondern kann eher zur Kaltfestigkeit in Beziehung gesetzt werden. Man wird daher bei gegebenen Ansprüchen an Betriebstemperatur und Widerstandsfähigkeit gegen chemische Schlackeneinflüsse jeweils das spezifisch leichteste Material zu wählen haben.

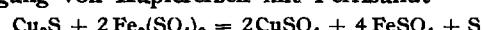
P. C. Kingsbury, New York: „Neue Steingutsorten für elektrochemische Zwecke.“

Hochglasierte Tonprodukte nehmen wegen ihrer Widerstandsfähigkeit eine hervorragende Stellung unter den Werkstoffen für elektrochemische Anlagen ein. Steingut, als wichtigstes dieser keramischen Erzeugnisse, wird in Formstücken bis zu mehr als 1000 kg verwendet. Es werden die physikalischen Eigenschaften einer Mittelqualität besprochen und mit den entsprechenden Werten einer jüngst für außerordentliche mechanische und thermische Beanspruchungen entwickelten Qualität in Vergleich gesetzt. Diese, Siliciumcarbid enthaltenden Massen weisen z. B. eine um 300% erhöhte Wärmeleitfähigkeit bei um 200% erhöhter Dehnungsfestigkeit auf.

Solche Werkstoffe eignen sich vor allem, wenn ihre gute Wärmeleitfähigkeit ausgenutzt werden soll (Wärmeaustauscher). Große Behälter für Zinkelektrolysen von 2 m Länge haben sich bewährt. Auch für schroffe Temperaturwechsel werden Spezialsorten hergestellt, desgl. solche mit besonderer Widerstandsfähigkeit gegen abwechselnde Einwirkung von Laugen und Säuren.

G. W. Heise, Cleveland, Ohio: „Poröse Kohlelektroden.“

Es werden verschiedene Anwendungsmöglichkeiten poröser Kohlelektroden besprochen und ihre Verwendbarkeit bei elektrolytischen Oxydations- und Reduktionsvorgängen an Hand dreier Beispiele (Kupfergewinnung, Darstellung von p-Phenyldiamin, Oxydation von Arsenit zu Arsenat) im einzelnen erörtert. Die Kohlelektroden (National Carbon, Cleveland, Ohio) werden mit einem Porenvolumen zwischen 19 und 60% hergestellt. Sie können zweckmäßig bei allen Prozessen Verwendung finden, bei denen Reaktionsteilnehmer durch die Poren dem Elektrolyten zugeführt oder aus ihm entfernt werden sollen. Man ist so in der Lage, ein Produkt dem Einfluß der Elektrolyse rasch zu entziehen; überdies ist die kontinuierliche Betriebsführung erleichtert und die Möglichkeit geschaffen, die höchsterreichbaren Konzentrationen eines Stoffes an der Elektrodenoberfläche zu erzielen. Bei der Laugung von Kupfererzen mit Ferrisulfat



wird in der darauffolgenden Elektrolyse das Kupfer abgeschieden und die an der Anode wieder oxydierte Eisenlösung durch die Poren hindurch ins Innere der Hohlelektrode und von da in den Kreislauf zurückgeführt. Angeblich wird ein wesentlicher Angriff der porösen Kohle durch anodische Oxydation nicht beobachtet. Erfolgt die Kupferlaugung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so kann der ankommende Elektrolyt mit SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> gesättigt werden. Die dadurch erfolgende Depolarisation verringert die Zellenspannung, die bei der Verwendung von Blei-Antimon-Kathoden etwa 2,2 V beträgt, auf 0,6—0,8 V, d. h. die Energieausbeute wird rundweg verdreifacht. Nach Angabe des Vortr. handelt es sich hierbei um Laboratoriumsversuche und nicht um technisch ausgearbeitete Verfahren. Des weiteren ist die Verwendung solcher Elektrodenkohlen als Depolarisationskathoden mit Hilfe durchgeblasener Luft beschrieben. Angeblich soll die Depolarisationswirkung bis zu einer Stromdichte von 32 A/dm<sup>2</sup> beträchtlich sein.

W. A. Wesley u. J. W. Carey, Bayonne, New Jersey:  
„Vernickelung aus Nickelchloridbädern.“

Nickelniederschläge aus Chloridbädern mit Borsäurezusatz sind feinkörniger, glatter, härter, fester und etwas weniger biegsam als weiche Niederschläge aus dem gebräuchlichen Sulfatelektrolyten. Sie stehen den letzteren in ihrer Schutzwirkung gegen Korrosionen nicht nach. Als Vorteile des Chloridbades werden angegeben: etwa doppelte Leitfähigkeit, daher bis zu 50% Spannungsersparnis; leichte Badkontrolle infolge der einfachen Zusammensetzung, weiter Arbeitsbereich, gutes Verhalten der Anoden, Erzielung glatter und zäher Niederschläge, geringere Neigung zur Knoten- und Bäumchenbildung bei dickeren Niederschlägen, leichte Polierbarkeit. Die Nachteile des Bades liegen im starken Angriff der Badgefäß, der zur Anwendung von gummierten Eisenwanne und von Spezialmaterial für die Pumpen usw. zwingt, ferner in der geringeren Verformbarkeit des Niederschlags und den etwas höheren Kosten des Chlorids. Eine geeignete Badzusammensetzung ist: 75 g/l Ni als Chlorid, 30 g/l Borsäure,  $\text{pH} = 3,8$ , Temperatur 55°.

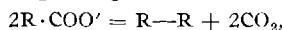
K. C. Newnam u. F. C. Mathers, Bloomington, Ind.: „Elektrolytische Gewinnung von Perchlorsäure aus Natriumchlorat.“

Vortr. beschreiben die Darstellung von Perchlorsäure, ausgehend von konz. Natriumchloratlösung. Der Mittelraum der Elektrolysenanordnung, der mit konz.  $\text{NaClO}_3$ -Lösung beschickt ist, ist anodenseitig durch ein Porzellandiaphragma, kathodenseitig durch ein Diaphragma aus Asbestpappe begrenzt. Als Anodenmaterial dient Platin, als Kathode Eisen. Mit Stromdichten von 2—5 A pro  $\text{dm}^2$  werden Ausbeuten zwischen 50 und 80% an reiner  $\text{HClO}_4$  in einer Konzentration von 1,3—1,8 n gewonnen. Die Zellenspannung lag zwischen 5,4 und 6 V, der Energieaufwand betrug rd. 10 kWh/kg 70%iger Perchlorsäure. Die Temperatur muß unter 40° gehalten werden, um eine spurenweise Auflösung von Platin zu vermeiden, dessen Entfernung vor der Vakuumkonzentration der Säure aus Sicherheitsgründen unbedingt geboten ist. Irgendwelche Zwischenfälle oder Explosionen traten bei der Verarbeitung von insgesamt 43 kg Perchlorsäure nicht ein.

Fr. Fichter, Basel: „Elektrochemische Experimente mit verschiedenen organischen Säuren.“

Vortr. gibt einen Überblick über ein größeres Gebiet aus der Elektrochemie organischer Stoffe, die in den Vereinigten Staaten als vielversprechendes Arbeitsfeld betrachtet wird, während in Europa das Interesse daran weitgehend geschwunden ist. In zwangloser Aneinanderreihung wird aus der Zahl der Probleme einiges herausgegriffen.

Als erstes werden die „Entladungstheorie“ und die „Peroxydtheorie“ der Kolbeschen Kohlenwasserstoffsynthese einander gegenübergestellt; erstere erklärt die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe bei der Elektrolyse von Fettsäuren als einen Zusammensetzen der Radikale aus je 2 entladenen Säureionen unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung, symbolisch



während letztere den Vorgang als eine Oxydation deutet, bei welcher ein Säureperoxyd als Zwischenprodukt gebildet wird. Entscheidendes Gewicht zugunsten der Peroxydtheorie besitzen die Ergebnisse von Glasstone u. Hickling bei der Elektrolyse von Acetaten in Äthylglykol als Lösungsmittel.

Neben dem Hauptprodukt Äthan wurden bis über 16% Glykolaldehyd ( $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$ ) erhalten. Da nun bekannt ist, daß Diacetylperoxyd Glykol quantitativ zum Aldehyd oxydiert, während die anodische Oxydation von Glykol zu  $\text{H}\cdot\text{COH}$ ,  $\text{H}\cdot\text{COOH}$  und  $\text{CO}_2$  führt, kann dieser Versuch für das Auftreten des Säureperoxyds als beweisend gelten.

Weiterhin werden die Gründe betrachtet, aus denen Benzoesäure in der Kolbeschen Synthese nicht normal im Sinne einer Diphenylbildung reagiert. Die Auffassung der Benzoesäure als ungesättigte Säure (im Sinne Kekulés) legt den Vergleich mit ungesättigten aliphatischen Säuren nahe, welche der Kolbeschen Reaktion gleichfalls nicht fähig sind, es sei denn, daß die Doppelbindung sich in größerem Abstand von der Carboxylgruppe befindet, wie dies z. B. bei Undecylen-1-carbonsäure-(11) oder Ölsäure der Fall ist. Auch ein Über-

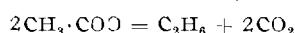
gang zwischen beiden Reaktionstypen kann festgestellt werden, indem z. B. eine  $\Delta\gamma, \delta$ -ungesättigte Säure (Hexylensäure) den entsprechenden Kohlenwasserstoff mit kleiner Ausbeute liefert. Angesichts der Nähe der Doppelbindungen im Benzolring ist also das Verhalten der Benzoesäure erklärlich.

Vortr. wendet sich weiter der Frage zu, ob die Reduktionswirkung einer Bleikathode rein chemisch nachgeahmt werden kann. Die Bedingungen an einer solchen (Entwicklung von  $\text{H}$  bei niedrigen Potentialen und Hemmung des Zusammensetzens zu  $\text{H}_2$ -Molekülen (Überspannung des Wasserstoffs) sind z. B. bei Legierungen von hochreinem Pb mit Na erfüllt. Solche Legierungen sind zu Reduktionen, insbes. alkylierter und arylierter Acetessigester, befähigt, bei denen (analog wie an einer Pb-Kathode, „Tafelsche Umlagerung“) die Carboxylgruppe reduziert wird und verzweigte Kohlenwasserstoffe entstehen.

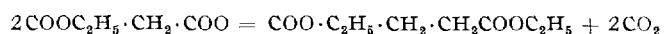
Eine letzte Betrachtung gilt der Elektrolyse von Salzmischungen organischer Säuren mit Nitratei, die unter geeigneten Bedingungen zur Bildung von Alkylnitraten führt. An Hand mehrerer Beispiele wird der Reaktionsmechanismus besprochen.

S. Glasstone u. A. Hickling, Sheffield, England: „Der Mechanismus der Kolbeschen Elektrosynthese und verwandter Reaktionen.“

Die Elektrolyse aliphatischer Monocarbonsäuren und deren Salze in wässriger Lösung verläuft, wie lange bekannt, unter geeigneten Bedingungen im Sinne einer anodischen Aufspaltung der Säuren in  $\text{CO}_2$  und paarweisen Zusammensetzen der Kohlenwasserstoffreste nach dem Schema

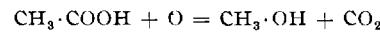


(Kolbe, 1850). Ähnlich vollzieht sich der Zusammensetzen von Estersäureresten, z. B. Äthylmalonsäure zu Diäthylberinsteinäureester



(Brown-Walker 1891). Die Bildung von Kohlenwasserstoffen im Sinne der Kolbe-Synthese wird begünstigt durch hohe Acetat- bzw. Säurekonzentration, hohe anodische Stromdichte, tiefere Temperaturen und verläuft einigermaßen quantitativ nur an glatten Platinanoden, auch an durch  $\text{Hg}$ -Zusatz vergifteten platinierten Anoden.

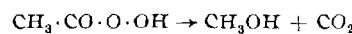
Kleinere Stromdichten begünstigen die Bildung von  $\text{CH}_4$ , Zusatz gewisser Anionen (Bicarbonat, Sulfat, Perchlorat) führt zum Überwiegen des Reaktionsverlaufes:



(Reaktion von Hofer u. Moest, 1902). Die Wirksamkeit dieser Zusätze ordnet sich im gleichen Sinne wie ihre Ionenbeweglichkeit.

Als neu stellen Vortr. den starken Einfluß fest, den die Gegenwart von Stoffen, die den Zerfall von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu katalysieren vermögen, zuungunsten des Reaktionsverlaufs im Sinne der Kolbe-Synthese ausübt. Dieser Einfluß zeigt sich überdies deutlich in einem Abgleiten des Anodenpotentials von den hohen Werten, bei denen die Kolbe-Reaktion verläuft, auf das normale Sauerstoffpotential, welch letzterer beim Zusatz solcher Katalysatoren (Mn, Pb, Ag, Cu, Co, Fe) als alleiniges Anodenprodukt erscheint.

Gestützt auf diese Beobachtungen, stellen Vortr. den Theorien der Kolbeschen Reaktion die von ihnen aufgestellte „Wasserstoffsuperoxydtheorie“ gegenüber, welche dem oben angeführten Befund Rechnung trägt, und zeigen, daß weder die schon von Kolbe aufgestellte „Oxydations“-Theorie, noch die „Entladungstheorie“ (Vereinigung zweier entladener Säureionen unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung), noch endlich die Acyl-Peroxyd-Theorie (intermediäre Bildung eines Säureperoxyds) dem Beobachtungsmaterial völlig Rechnung trägt. Nach Vortr. handelt es sich somit bei der Kolbeschen (bzw. Brown-Walkerschen) Synthese um den zu  $\text{CO}_2$  und (substituierten) Kohlenwasserstoffen führenden Zerfall von Säureperoxyden, die durch primär an der Anode entstandenes  $\text{H}_2\text{O}_2$  gebildet werden. Ebenso vermag Acetylperoxyd in Alkohol zu zerfallen nach dem Schema



womit dem Auftreten der Hofer-Moestschen Reaktion Rechnung getragen ist.

O. W. Brown u. A. E. Brown, Bloomington, Ind.: „Elektrolytische Darstellung von 2,4-Dinitro-benzoësäure aus 2,4-Dinitro-toluol.“

Katholyt:  $H_2SO_4$  von 25 %. Bleikathode. Anolyt:  $H_2SO_4$  von 30—70 %. darin 2 % 2,4-Dinitro-toluol. Bleianode; Diaphragma. Anodenstromdichte:  $\sim 3 A/dm^2$ . 70—80°. Zellenspannung  $\sim 2,9$  V. Glasrührer im Anolyten.

Es ergab sich, daß ein Zusatz von  $CrO_3$  (2 %) die Ausbeute wesentlich erhöht. Unter diesen Bedingungen wurde die Abhängigkeit der Strom- und Stoffausbeute von Stromdichte, Temperatur und aufgewandter Strommenge und endlich der Einfluß einer Veränderung der  $CrO_3$ -Konzentration untersucht. Bei den optimalen Bedingungen (75°, 50 %  $H_2SO_4$ , 3,5  $A/dm^2$ ) ergab sich bei einer Stromausbeute von 50 % eine Stoffausbeute von 36 %. 13 % des Ausgangsmaterials werden völlig verbrannt, der Rest kann wiedergewonnen werden. Auf den Gesamtaufwand an Ausgangsmaterial bezogen, erreicht die Ausbeute der Dinitrobenzoësäure 74 %, während die präparative Darstellung durch chemische Oxydation 54 % maximale Ausbeute ergibt.

W. E. Bradt u. A. W. Erickson, Pullman, Wash.: „Die elektrochemische Reduktion von *p*-Nitrophenetol in saurer Lösung.“

Die Reduktion verläuft in schwefelsaurer Lösung (spez. Gew. 1,247) an Kupferdrahtnetzkathoden bei einer Stromdichte von 5  $A/dm^2$  (doppelseitig) mit einer Ausbeute von 94 % an *p*-Phenetidin. Da das Ausgangsmaterial im Elektrolyten wenig löslich ist, ist stärkste Rührung erforderlich. Sehr wesentlich ist der Temperatureinfluß: Von 40—60° steigt die Ausbeute von 10 auf über 90 % (Schmp. des *p*-Nitrophenetols = 60°). Die Autoren untersuchen den Einfluß geringer Zusätze anorganischer Salze (Vertreter von 45 Elementen) mit dem Ergebnis, daß Ti, V, Fe, Cu, Ag, Au, Hg geringe Ausbeutesteigerung verursachten. Die Identifizierung des Endproduktes als *p*-Phenetidin geschah durch Titration mit  $NaNO_2$ , ferner durch Verwandlung in das Hydrochlorid und Kontrolle des Schmelzpunktes.

Ch. Swann jun. u. G. D. Lucker, Urbana, Ill.: „Die elektrolytische Reduktion von Benzoësäure zu Benzylalkohol.“

Als eine Teiluntersuchung aus dem Arbeitsgebiet der Engineering Experiment Station der Universität von Illinois (Urbana), das sich mit der Klärstellung des Einflusses des Kathodenmaterials auf die Elektroreduktion organischer Verbindungen, welche die COOH-Gruppe enthalten, beschäftigt, wird die Reduktion von Benzoësäure an Cd, Sn, Pb, Hg, Zn, Al, Ni, Cu und Fe untersucht. Arbeitsbedingungen: Elektrolyt 25  $cm^3$   $H_2O$ , 55  $cm^3$   $C_6H_5OH$ ,  $H_2SO_4$  bis zu einer Konzentration zwischen 20 und 40 %, 20 g  $C_6H_5COOH$ . Kathodenfläche 1  $dm^2$ .  $D_K = 5-15 A/dm^2$ . Strommenge: theoretisch und höher, Temperatur: 25—33°. Wasserkühlung. Diaphragma. Katholytvolumen: 70—90  $cm^3$ . Anolyt: verd.  $H_2SO_4$ . Anode: Pb.

Nur Blei und Cadmium erwiesen sich als geeignet; die höchste Ausbeute betrug 85 %, erhalten mit einer gewalzten, 99,99 % reinen Bleikathode. An Quecksilberkathoden konnte trotz sorgfältiger Reinigung des Metalls und Fernhaltung möglicher Verunreinigungen, die die H-Überspannung herabsetzen konnten (Ersatz der Pb-Anode durch Pt), keine Ausbeute erhalten werden. Ein Mehraufwand von Amperestunden bringt keine Ausbeuteerhöhung mit sich. — Besondere Aufmerksamkeit wurde dem Einfluß der physikalischen Beschaffenheit der Kathodenoberfläche zugewendet. Gewalzte Bleikathoden lieferten größere Ausbeuten als gegossene, ein Einfluß der Kristallgröße der Bleioberfläche wurde festgestellt. Bei längerem Gebrauch verlieren Pb-Kathoden ihre Aktivität; der Vorgang ist begleitet von  $PbSO_4$ -Bildung und Abnahme der Kristallitgröße. Cd-Kathoden zeigten steigende Ausbeuten, wenn durch den Elektrolysevorgang eine Anätzung der Oberfläche stattgefunden hatte.

F. R. Morral u. J. L. Bray, Lafayette, Ind.: „Die anodische Auflösung von Legierungen.“

Aus dem Bedürfnis, für eine elektrolytische Beizanlage mit anodischer Polung des Beizgutes ein widerstandsfähiges Material für die Stromzuleitungen zu ermitteln, entwickelte

sich eine systematische Untersuchung, bei welcher 12 Metalle und 56 Legierungen auf ihr anodisches Verhalten gegenüber einer Lösung von 15...20 Gew.% Schwefelsäure in Wasser untersucht wurden.

Von den untersuchten Metallen folgten dem Faradayschen Gesetz: Eisen, Nickel, Molybdän, Vanadium. Eine Passivierung durch nichtleitende Deckschichten zeigten: Wolfram, Titan, Aluminium, Tantal; eine solche durch leitende Deckschichten: Blei, Silicium; Oxydation ohne nennenswerte Auflösung: Silber; Ionenbildung in mehreren Wertigkeitsstufen: Thallium; anodische Auflösung und zusätzlichen chemischen Angriff: Kupfer. Die Gruppe der Chrom- und rostfreien Stähle unterliegt einer Auflösung im Umfang von rd. 50 % d. Th. Die einzige Ausnahme bildet ein Stahl, der nur zu etwa 26 % d. Th. der anodischen Auflösung unterlag. Seine Zusammensetzung war: Fe 67 %, Cr 19 %, Ni 10 %, Mo 2,5 %, C 0,07 %. Weitere untersuchte Gruppen bildeten Nickellegierungen des Moneltypus und Nickelstähle, ferner Carbide, Sintermetalle, endlich Eisen-Silicium-Legierungen von 14,5...75 % Si und einige Speziallegierungen, darunter Pb, Sb, und Pb-Te. Insgesamt kann festgestellt werden:

1. In  $H_2SO_4$  von 15...20 % ist Blei das widerstandsfähigste Material. Ein Zusatz von 0,05 % Te setzt die Auflösung auf etwa  $1/10$  der des reinen Bleies herab.
2. Fe-Si-Legierungen von über 14 % Si sind widerstandsfähig. Das Si bildet einen Schutzfilm, der im Laufe der Zeit an Dicke zunimmt. Da der Film sehr brüchig ist, besteht keine Schutzwirkung an stark erschütterten oder der Abreitung ausgesetzten Teilen.
3. Ti schützt in Zusätzen von 25 % Fe, Ni und Cu gegen anodische Korrosion.
4. Einige Spezialstähle und Nickellegierungen zeigen besonders kleine Löslichkeiten bis hinunter zu 30 % d. Th.

Vortr. ziehen den Schluß, daß neben dem hervorragend widerstandsfähigen Tellurblei, das in Amerika in großem Umfang als unlösliches Anodenmaterial verwendet wird, die titanhaltigen Eisenlegierungen gewisse Zukunftsaussichten bieten.

G. Derge, Pittsburgh: „Beziehungen zwischen Kristallstruktur und Korrosion.“

Bei der Aufbringung von metallischen Deckschichten durch Elektrolyse oder auf anderem Wege werden oftmals bevorzugte Kristallorientierungen beobachtet. Es bestehen hier auch Beziehungen zur Kristallorientierung des Unterlagsmetall. Es ist schon lange bekannt, daß verschiedene Kristallflächen durch Säure in verschiedener Weise angegriffen werden. 1931 zeigten Glauner u. Glocker, daß, wenn die Auflösungsgeschwindigkeit einer (111)-Kupferkristallfläche in 0,3 n-Essigsäure + 0,1 n- $H_2O_2$  als Einheit gesetzt wird, die bezüglichen Lösungsgeschwindigkeiten für die (100)- und (110)-Fläche 0,90 und 0,55 betragen. Tamman hat schon früher gezeigt, daß Kupferkristalle mit verschiedener Orientierung auch verschieden stark oxydiert wurden, so daß sie durch ihre Anlauffarben unterschieden werden konnten. Hierher gehören auch die Arbeiten von Tamman über Resistenzgrenzen von Edelmetalllegierungen und die Beziehungen von Auflösungsvorgängen zur Überstruktur des Kristallgitters. Für Korrosionsfragen spielen insbes. die Vorgänge an den Korngrenzen eine große Rolle. Als Beispiel sei die Oxydation von Eisen-Nickel-Legierungen genannt. Nach dem Kaltwalzen und Normalisieren zeigen sie wohldefinierte kubische Rekristallisation, und zwar sind die Körner so orientiert, daß eine (100)-Richtung in der Walzrichtung und eine ebensolche in der Walzebene liegt. Ein solches Material zeigt eine wesentlich geringere intergranulare Oxydation als ein solches mit regelloser Kristalllagerung. Solche Beobachtungen lassen den Schluß zu, daß im homogenen Material die Korngrenze ein Spannungsgebiet darstellt, hervorgerufen durch verschiedene Atomgruppierungen in den angrenzenden Körnern. Sind die Gruppierungen identisch, so werden die Spannungszustände geringer sein, und es läßt sich eine geringere Korrosionsneigung voraussehen. Dies steht in Zusammenhang mit der bekannten Tatsache, daß elastische Verformungen das Lösungspotential von Metallen erhöhen. Es werden also die unter mechanischen Spannungen stehenden Korngrenzgebiete sich gegenüber den spannungsfreien Stellen

der Metalloberfläche wie Lösungselektroden verhalten und somit den Korrosionsvorgang einzuleiten vermögen.

Vortr. zeigt an Mikroaufnahmen, daß sich an einem hochgereinigten Eisen der nach 3 Monaten Aufbewahrung in Luft entstandene Rostanflug unmittelbar den Kristallgrenzen anschließt. Ja, es zeigen sich bei starker Vergrößerung Rostzeichnungen, welche typisch den Ätzfiguren entsprechen. Ähnliche Erscheinungen konnten an Zinnstuben bei der durch ihren Inhalt (Zahnpaste) erfolgten leichten Korrosion festgestellt werden. Abschließend verweist Vortr. eindringlich auf die Bedeutung der Kristallverhältnisse für das Studium aller Korrosionserscheinungen, insbes. auf die diese einleitenden Anfangsprozesse.

## NEUE BUCHER

**Das Kunstseide-Brevier für den Textileinzelhandel.** Bearbeitet von O. Biercher. Herausgegeben von der Kunstseide-Verkaufsbüro G. m. b. H., Berlin. 5 Aufl. 320 S. u. 167 Abb. Verlag E. S. Mittler & Sohn, Berlin 1937. Preis kart. RM. 1.—.

Zweck des vorliegenden Büchleins ist, dem Einzelhändler die für den Einkauf und Verkauf kunstseidener Waren erforderlichen Fachkenntnisse zu vermitteln. An Hand zahlreicher Abbildungen behandelt der Verfasser die Grundlagen der Weberei, Strickerei und Wirkerei, die Beurteilung von kunstseidenen Fertigwaren, soweit sie der Einzelhändler mit primitiven Mitteln durchführen kann, die Normungs- und Herstellungsvorschriften für verschiedene Artikel, die richtige Behandlung der Kunstseide beim Waschen, Trocknen, Bügeln, Verarbeiten usw. und gibt eine Reihe praktischer Ratschläge für den erfolgreichen Verkauf der Kunstseide durch Aufklärung der Kundschaft über ihre Eigenschaften und durch geschmackliche Beratung. Den Abschluß des Büchleins bilden statistische Angaben sowie ein sehr nützliches alphabetisches Register von Fachausdrücken mit eingearbeitetem Sachregister. In dem kurzen einleitenden Kapitel über die Herstellung der Kunstseide ist nicht der Versuch gemacht, die chemischen Vorgänge beim „Wunder der Kunstseidengarnherstellung“ auch nur in den Grundlagen zu schildern; sachlichere und exaktere Angaben wären hier ohne Vergrößerung des Umfangs, ohne Verzicht auf Allgemeinverständlichkeit und ohne Beeinträchtigung der Werbewirkung wohl möglich und erwünscht gewesen.

D. Krüger. [BB. 72.]

Nach längerem Leiden, aber doch plötzlich und unerwartet, verschied am Mittwoch, dem 16. August d. J., im Alter von 59 Jahren unser Chemiker, Herr

## Dr. Oskar Ecker

Seit mehr als drei Jahrzehnten in der Zwischenprodukten-Abteilung des Werkes Leverkusen tätig, hat er stets sein ganzes Wissen und Können für die Entwicklung dieses Gebietes eingesetzt. Gleichgeachtet von seinen Kollegen und seiner Gefolgschaft, pflichtbewußt und von untadeliger Gesinnung, war er uns allen jederzeit ein geschätzter Mitarbeiter. Wir werden sein Andenken in Ehren halten.

**I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft**

Leverkusen-I. G. Werk, den 17. August 1939

## PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

Prof. Dr. H. Leuchs, Stellvertretender Direktor am Chemischen Institut der Universität Berlin, Leitender Redakteur der „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“, feiert am 26. August seinen 60. Geburtstag.

Prof. Dr. P. Rabe, ehem. Ordinarius für Chemie an der Universität Hamburg, Ehrenmitglied des Bezirksvereins Hamburg des VDCh, feierte am 24. August seinen 70. Geburtstag.

Prof. Dr. P. Debye, Direktor des KWI für Physik, Berlin-Dahlem, wurde zum Ehrenmitglied der Indian Academy of Sciences in Bangalore sowie der Nederlandsche Chemische Vereeniging und der Société Philomathique in Paris gewählt.

Ernannt: Dr. phil. habil. W. Oelsen unter Zuweisung an die Philosophische und Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Münster zum Dozenten für das Fach Metallchemie. — Dr. phil. habil. H. Thiele zum Dozenten für das Fach Angewandte Kolloidchemie in der Philosophischen Fakultät der Universität Kiel.

Geh. Hofrat Dr. med. Dr. phil. h. c. W. Straub, o. Prof. in der Medizinischen Fakultät der Universität München, Direktor des Pharmakologischen Instituts, wurde wegen Erreichung der Altersgrenze von den amtlichen Verpflichtungen entbunden.

Gestorben: Dr. O. Ecker, langjähriger Mitarbeiter in der Zwischenprodukten-Abteilung des Werkes Leverkusen der I. G. Farbenindustrie A.-G., Mitglied des VDCh seit 1908, am 16. August im Alter von 59 Jahren. — Dr. M. Kitschelt, Wiesbaden, Prokurist i. R. des Werkes Elberfeld der I. G. Farbenindustrie A.-G., langjähriger Vorstand der Coloristischen Abteilung, Mitglied des VDCh seit 1908, am 17. August im Alter von 73 Jahren. — Dr. W. Ritter von Kurz, Direktor der Ankerbrotfabrik A.-G., Wien, Mitglied des VDCh seit 1912, am 8. August im Alter von 49 Jahren. — Dr. O. Schramm, Oberloquitz i. Thür., Mitglied des VDCh seit 1904, am 29. Juli im Alter von 72 Jahren.

### Ausland.

Prof. Dr. A. F. Holleman, Bloemendaal, Holland, Verfasser der bekannten chemischen Lehrbücher, feiert am 28. August seinen 80. Geburtstag.

Gestorben: Prof. Dr. F. Kobayashi, Wissenschaftlicher Berater bei der Dai Nippon Kali Kaisha Ltd. in Tokio, Japan, Pionier der Kalidüngung in Japan, am 2. Juni im Alter von 76 Jahren.

Am 17. August 1939 verschied unser seit 1931 in Wiesbaden im Ruhestande lebender Prokurist, Herr

## Dr. Max Kitschelt

im Alter von 73 Jahren.

Der Entschlafene trat im Jahre 1892 bei den früheren Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, ein und war lange Jahre als Vorstand der Coloristischen Abteilung und später auch in unserer Firma als Mitarbeiter im Farbenverkauf tätig. Er verfügte über hervorragende Kenntnisse auf dem Gebiete der Anwendungstechnik der Teerfarbstoffe und hat sich dank seiner großen Fähigkeiten und seiner unermüdlichen Arbeitskraft in der Zeit des raschen Aufstiegs der deutschen Teerfarbenindustrie auch um diese große Verdienste erworben.

Wir werden dem Verstorbenen stets ein ehrendes und dankbares Andenken bewahren.

**L. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft**

Leverkusen-I. G. Werk, den 19. August 1939