

deformierten Körpers die Spannungen sich ausgleichen. Durch die äußere Kraft tritt eine Verformung des elastischen Gerüstes ein, die nach der Entlastung nicht zurückgehen kann, solange die Reibung im zähen Medium zu groß ist. Man kann das als „eingefrorene elastische Deformation“ bezeichnen. Sobald der Film genügend erwärmt wird, sinkt die Zähigkeit des plastischen Anteils so weit, daß die inneren Spannungen sich ausgleichen können. Mit Hilfe des Modells ist das leicht verständlich. Nach denselben Modellvorstellungen lassen sich elastische Nachwirkung, Hysteresis, Kriechen und Alterungsvorgänge erklären. Sind in einem Lack überhaupt keine primären Vernetzungsmöglichkeiten vorhanden (z.B. Bitumen-

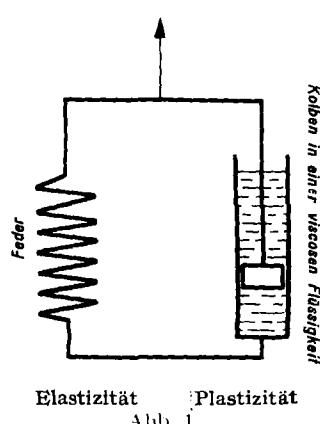


Abb. 1.

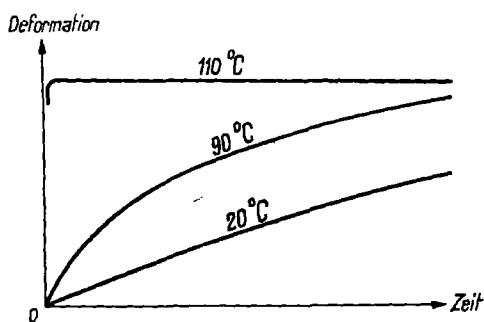


Abb. 2. Deformationsgeschwindigkeit von Phenolformaldehydharz im B-Zustand.

Gerüst ungehemmt federn kann. Bei tieferen Temperaturen gibt die Kurve der Deformationsgeschwindigkeit ein Maß für die Konkurrenz beider Phasen.

Abb. 3 gibt ein Beispiel aus deformationsmechanischen Strukturforschungen an Acetylcellulosefilmen wieder; es fällt sofort auf, daß die Belastungs-Dehnungs-Kurven, die bei Dehnungsgeschwindigkeiten von 25—250 mm/min aufgenommen worden sind, nur sehr geringe Unterschiede aufweisen. Bei der niedrigsten Dehnungsgeschwindigkeit kann sich gerade noch ein geringes plastisches Formänderungsvermögen geltend machen. Bei der größten Geschwindigkeit hingegen bekommt man eine höhere Belastungsgrenze, woraus man auf eine gewisse Trägheit bei der Deformation schließen muß. Es braucht eine messbare Zeit, bis die Micellbündel hinreichend weit aneinander vorbeigeglitten sind, daß der Bruch eintreten kann. Durch Zusatz von Plastifizierungsmitteln werden diese Unterschiede völlig verwischt. Die

lack), so entstehen nur plastisch verformbare, einphasige Filme.

Die Verformungsgeschwindigkeit hängt von der Zähigkeit des plastischen Anteils ab. In Abb. 2 ist ein Beispiel dargestellt, bei dem die plastische Phase erst in der Umgebung von 110° eine so niedrige Viscosität erreicht, daß das elastische

langen Micellbündel, eingebettet in die plastische Phase, gleiten sehr leicht aneinander vorbei, weil sie kein elastisches Gerüst, wie bei dreidimensional vernetzten Makromolekülen, ausbilden können.

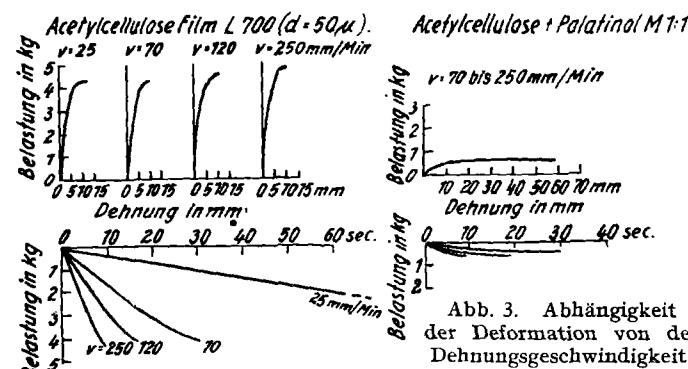


Abb. 3. Abhängigkeit der Deformation von der Dehnungsgeschwindigkeit.

Tiefer in den Zusammenhang zwischen Struktur und Formänderungsvermögen dringen wir ein, wenn die Dehnungs-Zeit-Kurven analysiert werden. Während beim unplastifizierten Film die Kurven weit auseinanderliegen, fallen sie nach der Plastifizierung zusammen. Nur ihre Länge bleibt verschieden. Charakteristisch für diese Kurven ist einerseits der Winkel, den sie mit der Zeitachse bilden, andererseits ihr Verlauf (gerade oder gekrümmt). Sobald ein größeres Versuchsmaterial vorliegt, soll der Zusammenhang dieser beiden Faktoren mit den Strukturverhältnissen im Lichte der Zweiphasentheorie dargestellt werden.

Bei der Extraktion von natürlichem Kautschuk erhält man etwa 80% in Solform, der Rest bleibt als Gel zurück. Nach dem Verdunsten der Lösungsmittel bleibt der Solkautschuk als plastische Masse, der Gelkautschuk dagegen als elastisches Gebilde zurück. Die Umwandlung beider Phasen ineinander verläuft sehr langsam. Beim Chloroprenkautschuk dagegen geht die plastische Phase sehr rasch in die elastische über, weil offenbar noch funktionale Stellen wirksam sind. Eine Spur von Phenyl- $\beta$ -naphthylamin genügt aber bereits, um die Umwandlung völlig zu unterbinden. Man sieht, daß die Vorstellungen der Zweiphasentheorie auch für andere Polymere nützlich sein können, um beobachtete Erscheinungen anschaulich zu machen.

In Öllackfilmen vergrößert sich während der Alterung allmählich der elastische Anteil auf Kosten des plastischen. Aber auch die Zähigkeit des plastischen Anteils kann im Laufe der Zeit ansteigen, was sich durch Verringerung der plastischen Verformbarkeit kundtut. So ermöglicht die Zweiphasentheorie ein tieferes Eindringen in die Vorgänge während der Alterung der Filme und darf daher auch in dieser Hinsicht als nützliche Arbeitshypothese Beachtung fordern. Da die Schlüssefolgerungen deformationsmechanisch und polarisationsoptisch nachprüfbar sind, vermeidet man leere Spekulationen.

Eingeg. 29. September 1939. [A. 89]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### The Electrochemical Society

11.—13. September 1939, New York.

W. E. Campbell und U. B. Thomas, New Jersey: Eine elektrolytische Reduktionsmethode zur Untersuchung von Deckfilmen auf Metalloberflächen.

Vortr. beschreibt ein in den Laboratorien der Bell Telephone Cie. entwickeltes empfindliches Verfahren zur Dickenbestimmung unsichtbar dünner oxydischer und sulfidischer Oberflächenfilme auf Kupfer und Silber (die Anwendung auf andere Metalle ist nicht ausgeschlossen) mit Hilfe elektrolytischer Reduktion. Das Versuchsstück wird als Kathode geschaltet und bei sehr geringer Stromdichte unter gleichzeitiger Beobachtung des Kathodenpotentials elektrolysiert. Der Endpunkt der Reduktion ist durch einen scharfen Potentialsprung angezeigt, der dem Übergang vom Reduktionspotential zu dem der Wasserstoffabscheidung entspricht. Aus Strommenge und Oberfläche wird die Schichtdicke berechnet, wobei für  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{Cu}_2\text{S}$  die makroskopischen Dichtewerte zugrunde gelegt werden. Als Elektrolyt hat  $\text{KCl}$  ( $1/10$ ) vor dem zuerst verwendeten  $\text{NH}_4\text{Cl}$  den Vorzug, daß es  $\text{Cu}_2\text{O}$  chemisch nicht angreift. Bei der Arbeit mit sehr dünne Schichten und demgemäß sehr schwachen

Strömen ( $\sim 0,005 \text{ mA/cm}^2$ ) ist  $\text{KCl}$  daher vorzuziehen, wenngleich die Potentialsprünge hier weniger ausgeprägt sind.

Die Apparatur besteht aus einer Glaszelle mit aufgeschliffenem Deckel, der Hähne und Schlitte für Elektrolytfüllung, Stromzuleitungen, Bezugselektrode sowie für die Gaszu- und -ableitung trägt. Es wird mit sauerstofffreier Elektrolytlösung im Stickstoffstrom gearbeitet.

Die Oberflächen der Proben betragen zwischen 2 und  $40 \text{ cm}^2$ , die Reduktionszeiten wurden der bequemen Beobachtbarkeit halber durch entsprechende Wahl der Stromdichte in der Größe von 300—600 s gehalten. Meßergebnisse, die mit verschiedenen Stromdichten gewonnen wurden, stimmen, von einem geringen systematischen Gang abgesehen, gut untereinander und mit optischen Messungen überein (6% Abweichung der errechneten Filmdicken bei 4000% Stromänderung). Der Vergleich mit der auf einer Kühlmanuwaage bestimmten Gewichtszunahme oxydierter Bleche ergab Abweichungen von wenigen Prozenten zwischen den Ergebnissen beider Methoden. Die Vorbereitung der Proben zur Oxydation erfolgte durch Schleifen, Entfetten, Polieren, Waschen mit Wasser und Methylalkohol, Trocknen im Vakuum. Unter stets gleichen Bedingungen (Schmirgel von  $10 \mu$  Korngröße,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Tuch als Poliermittel) wurde auf die Erzielung einer stets gleichen „Standard-Rauhigkeit“ hingearbeitet (das Verhältnis der „wahren“ zur „geometrischen“ Oberfläche wird nicht diskutiert; die Filmdicken sind auf die letztere bezogen. D. Ref.).

Oxydfilme auf Cu wurden durch Erwärmung auf 100—170° in Luft oder O<sub>2</sub> nach vorheriger Reduktion der Oberfläche in H<sub>2</sub> hergestellt. Sulfidfilme gewann man mit feuchtem H<sub>2</sub>S. Oxydfilme auf Ag durch elektrische Gasentladung in reinem O<sub>2</sub>.

Auf diese Weise konnte die Dicke eines Oxydfilmes, der durch halbstündige Einwirkung von Luft bei Zimmertemperatur gebildet wird, zu 10—20 Å bestimmt werden (Bestimmung aus Elektronenbeugung 15 Å). Da nach 21 Monaten Aufbewahrung in O<sub>2</sub> die Filmdicke mit 90 Å gemessen wird, läßt sich auf eine Anfangsgeschwindigkeit der Filmbildung schließen, die weit größer ist, als der quadratischen Diffusionsgleichung entspricht. Oberflächenfilme größerer Dicke, und zwar zwischen 30 und 60 Å, entstehen unmittelbar beim Schmirgeln bzw. Polieren, und zwar unter Einfluß der lokal erzeugten hohen Temperatur. Führt man das Polieren unter Luftabschluß in verschiedenen Flüssigkeiten (Wasser, Benzol, Toluol, Xylo) aus, so findet man Filme bemerkenswert konstanter Dicke, wobei die Wahl der Flüssigkeit ohne Einfluß ist (30—40 Å). Die Erscheinung ist mit der Anwesenheit gelösten Sauerstoffs zu erklären. — Mit H<sub>2</sub> reduzierte Proben zeigten vielfach Schichten monomolekularer Dicke, obgleich die Proben 10—20 s mit Luft in Berührung waren.

Vortr. verweist auf eine mögliche analytische Anwendbarkeit der Methode, indem der Potentialverlauf nach einer Vorbehandlung in verschiedenen, in ihrer Wirkung bekannten Lösungen untersucht wird. Auf diese Weise lassen sich z. B. oxydische und sulfidische Filme anteilmäßig bestimmen. Mit Hilfe nichtwäßriger Elektrolyten glaubt man das Verfahren auch auf solche Metalle ausdehnen zu können, die niedler sind als Wasserstoff.

**Frank C. Mathers u. Rob. B. Forney, Indiana:** *Bleiniederschläge aus sulfaminsauren Lösungen mit verschiedenen Badzusätzen.*

Es wird über die Eignung des sulfaminsauren Bleies als Elektrolyt für galvanische Bäder und die Wirkung von nahezu 200 organischen Zusätzen und Zusatzgemischen berichtet.

Sulfaminsäure (Amidosulfonsäure) (NH<sub>2</sub>)SO<sub>3</sub>H, ist in letzter Zeit in Amerika Handelsprodukt geworden. Sie ist eine stark dissozierte, einbasische Säure. Da sie ein fester, nicht hygroskopischer Körper ist, bietet ihre Handhabung vor H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewisse Vorteile. Sie bildet lösliche Bleisalze; vor dem gebräuchlichen Kieselfluorwasserstoffsäuren Bleibad hat das Sulfaminbad den Vorteil, daß es keramische Gefäße nicht angreift. Ihr Molekulargewicht ist annähernd halb so groß wie das der Kieselfluorwasserstoffsäure, so daß ihre Salze, trotzdem die Sulfaminsäure einbasisch ist, gewichtsmäßig nicht mehr Anion enthalten als die der ersten.

In lebhaft gerührten kleinen Versuchsbädern (Bechergläser) wurden die Versuche mit je 100 cm<sup>3</sup> Elektrolyt unter Anwendung von Bleianoden ausgeführt. Amalgamierung erwies sich als vorteilhaft. Die Elektrolysendauer betrug jedesmal 20 h, Stromdichte = 0,215 A/dm<sup>2</sup>. Der Elektrolyt wurde durch Neutralisieren einer Lösung von 50 g/l Sulfaminsäure mit basischem Bleicarbonat hergestellt. Metallgehalt des Elektrolyten = 54 g/l Pb.

Eine eigene Versuchsserie diente der Bestimmung des günstigsten pH-Wertes. Zu diesem Zweck wurden Zusätze von freier Säure gewählt, entsprechend 20 g/l (pH = 2,5), 50 g/l (pH = 1,15), 100 g/l (= 0,97 n). Ein pH-Wert zwischen 1,0 und 1,5 ergab die besten Abscheidungen; Stromausbeute kathodisch 95,7% (9 Bestimmungen), anodisch 100%. Demgemäß steigt der pH-Wert während der Elektrolyse. Glatte, feinkristalline, weiche Niederschläge wurden mit folgenden Zusätzen erhalten (pro 100 cm<sup>3</sup>):

0,07 g β-Naphthol + 0,7 g Aloin  
0,06 g Casein + 0,1 g Aloin  
0,5 g Malonsäure + 0,1 g Aloin  
0,5 g Pyrogallol + 0,7 g Aloin  
0,3 g Resorcin + 0,1 g Aloin  
0,7 g Leim + 0,07 g β-Naphthol  
10 Tropfen Kresylsäure  
7 Tropfen Furfurol + 0,5 g Aloin

**O. Tomicek u. F. Tomicek, Prag:** *Die elektroanalytische Bestimmung des Rheniums.*

Bei der Reduktion von Per-Rhenaten in schwefelsaurer Lösung enthält das kathodisch niedergeschlagene Rhenium noch Oxyde, so daß die Resultate etwa 2,5% zu hoch ausfallen.

Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> führt sowohl Metall als Oxyde in HReO<sub>4</sub> über, die titrimetrisch mit 1/100 NaOH bestimmt wird.

In 5%iger schwefelsaurer Lösung ist bei 70° die Abscheidung von Re an der Kathode quantitativ (0,25 A/dm<sup>2</sup>, Gesamtmenge des Perrhenats bis 20 mg). Der Säuregehalt des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> muß bekannt sein; als Indicator dient Bromkresolpurpur oder Methylrot.

**E. Berl, Pittsburgh:** *Ein neues kathodisches Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxyd.*

Vortr. beschreibt die Entwicklung eines technischen Verfahrens zur Herstellung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das auf der Verwendung von Kathoden aus aktivierter Kohle von hoher elektrischer Leitfähigkeit beruht. Bisher wurde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> anodisch über Persulfate hergestellt, wengleich kathodische Prozesse Gegenstand verschiedener Arbeiten und Patente sind.

Diese Verfahren beruhen auf dem Gedanken, den an der Kathode entwickelten H<sub>2</sub> durch Luftsauerstoff zu oxydieren, auch unter

Anwendung von Druck. Den hohen Drucken gegenüber, unter denen rechnungsmäßig O<sub>2</sub> an der Oberfläche von Aktivkohle verdichtet ist, spielen die O<sub>2</sub>-Drucke bei den oben erwähnten kathodischen Verfahren keine Rolle. Die Durchführbarkeit des Gedankens ist von der Wahl der richtigen Kohlesorte abhängig. Versuche mit einer großen Anzahl organischer Substanzen ergaben, daß bemerkenswerterweise Ausgangsstoffe mit Kaliumgehalt stets Kohle von weit höherer Aktivität liefern als solche mit entsprechendem Natriumgehalt. Vortr. erklärt diese Erscheinung mit der Bildung von C<sub>6</sub>K und C<sub>18</sub>K, das in das Graphitgitter eingelagert wird. Nach der Zerstörung des Carbides bleiben die Gitterflächen aufgelockert. Besonders wichtig ist die Frage der Leitfähigkeit der Kohle. Sie wird hauptsächlich durch die Bildungstemperatur bestimmt, über 800° hergestellte Kohle zeigt die Leitfähigkeit des Graphites. Durch Wasserstoffbehandlung bei erhöhtem Druck und Temperatur verliert die Kohle ihre Aktivität. Gleichzeitig sinkt ihr elektrischer Widerstand.

Alle Aktivkohlen enthalten O, wahrscheinlich gebunden als OH, COOH, Suboxyd, Keto- oder Aldehydgruppen. Von den verschiedenen Ausgangsstoffen, die vom wirtschaftlichen Standpunkt in Frage kommen, erwies sich ein bestimmter Säureschlamm der Ölfärbereien am geeignetesten. Das Material wird nach Neutralisation mit Kalisalzen entweder für sich oder zusammen mit einer porösen Trägersubstanz verkohlt und liefert Kohle hoher Aktivität und guter Leitfähigkeit.

Alle Aktivkohlen vermögen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sehr rasch zu zersetzen. Auch sorgfältig entaschte Teerkohle zeigt diese Eigenschaft, die mithin nichts mit dem Aschegehalt zu tun hat. Nichtsdestoweniger gelingt die Herstellung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> an Kohleelektroden, weil kein Zerfall erfolgt, wenn die Elektrode unter Strom steht. Wahrscheinlich schließt der entstehende dünne Gasfilm einen weitgehenden Kontakt mit der Lösung aus.

Der Prozeß verläuft wirtschaftlich nur in alkalischer Lösung. Die Ausbeuten sind in Lösungen von Kaliumsalzen besser als in solchen von Natriumsalzen. Kohlekathoden mancher Typen werden zwar in Natriumsalzlösungen, nicht aber in Kaliumsalzlösungen angegriffen. Die Anordnung besteht aus Kohlekathode mit Luft- oder O<sub>2</sub>-Zuleitung, Diaphragma, Kühlslange und als Anode geschaltetem Badbehälter. 2—5%iges H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> werden mit 90% Stromausbeute erhalten. Die Spannung beträgt bis herab zu 1,4 V. Mit steigender Konzentration nimmt die Stromausbeute ab. Es wurden jedoch bis 250 g/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unmittelbar erhalten. Es kann mit Hydroxyden, Carbonaten, Sulfaten und Chloriden gearbeitet werden. Dementsprechend entstehen an der Anode Persulfate bzw. Cl<sub>2</sub>. In letzterem Fall beträgt die Spannung nicht über 3,5 V, das ist nicht mehr als bei manchen Chloralkali-Prozessen. Anodischer O<sub>2</sub> kann wiederum in der Depolarisationskathode nutzbar gemacht werden.

Die alkalischen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösungen reagieren mit organischen Säurechloriden unter Bildung organischer Peroxyde. Ein anderes, leicht erhältliches Produkt ist das beständige Magnesiumperoxyd. Eine Abdestillation des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist aus der alkalischen Lösung nicht möglich. Sie muß vorher neutralisiert werden.

Das Verfahren erfordert weniger als 1/3 des sonst benötigten Energieaufwandes, und zwar etwa 4 kWh für 1 kg 100%iges H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Es erfordert kein Elektrodenplatin und ist in kleinen Einheiten ausführbar.

**G. Schikorr, Berlin:** *Das kathodische Verhalten von Zink gegen Eisen in heißem Leitungswasser.*

Bekanntlich korrodieren verzinkte Eisenrohre in Heißwasserleitungen sehr rasch. Der Angriff erfolgt an einzelnen Punkten der Innenfläche und kann innerhalb eines Jahres zur Durchlöcherung führen. Im Gegensatz dazu befinden sich in früher erbauten Leitungen die Rohre noch nach 30 bis 40 Jahren in gut erhaltenem Zustand.

Die Ursache dieser Erscheinung liegt nicht in Qualitätsunterschieden des Eisens, sondern darin, daß heute vielfach mit höheren Wassertemperaturen gearbeitet wird und daß in weiterem Umfang als früher Hochdruckleitungen installiert sind. Druck und Temperatur des Wassers beeinflussen die Rohrkorrosion ausschlaggebend.

An einem Versuchsaufbau mit axial in einem innen verzinkten Leitungsrohr angeordneten Eisenstab wurden die bei Wasserdurchströmung zwischen Rohr und Stab abnehmbaren Ströme nach Größe und Richtung in Abhängigkeit von Wassertemperatur und Zeit gemessen. Hierbei ergab sich, daß unter Umständen der Strom seine Richtung änderte, das Zink also ein edleres Potential zeigte als das Eisen. Dieser Zustand hielt so lange an, wie das Rohr von Heißwasser durchflossen war. Im kalten Wasser war das Eisen edler.

Deckschichtenbildung auf dem Zink kann ein Ausbleiben der erwähnten Stromumkehr veranlassen, und umgekehrt vermögen Luft- oder Sauerstoffblasen eine durch Depolarisation bedingte Verstärkung des Effektes hervorzurufen. Eine nähere Untersuchung dieser Erscheinung führt zu einer Erklärung der punktweisen Korrosion solcher Heißwasserleitungen. Potentialmessungen ergaben, daß der Punkt, bei dem in Leitungswasser Zink edler wird als Eisen, zwischen 70° und 80° liegt.

**B. P. Caldwell u. V. J. Albano**, Brooklyn: *Auflösungsgeschwindigkeit von Zink und Aluminium in kathodischer Schaltung*.

Die Korrosion von Zinkkathoden bei verschiedenen Stromdichten wird in ihrer Abhängigkeit von Zeit und Temperatur untersucht. Als Korrosionslösung dient  $0,01 \text{ m HCl} + 0,05 \text{ m H}_2\text{O}_2$ . Die zylindrische Kathode rotiert mit 3500 U/min. Die Lösungsgeschwindigkeit sinkt infolge Abnahme der Acidität der Lösung im Verlauf einer Stunde auf etwa  $1/10$  des Anfangswertes, und die Menge des gelösten Metalles fällt asymptotisch bei Erhöhung der Stromdichte.

Aluminium zeigt in Lösungen von  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  unter den gleichen Versuchsbedingungen verschiedenes Verhalten. Während in  $\text{HCl}$  die Vorgänge denen am Zink gleichen, ist seine Auflösung in  $\text{NaOH}$  von der Stromdichte unabhängig, ein kathodischer Korrosionsschutz besteht also nicht. In  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  erfolgt sogar verstärkte Auflösung, verursacht durch das kathodisch gebildete Alkali.

**A. C. Ferguson**, Michigan: *Polarisation und Überspannung mit besonderer Berücksichtigung des Ohmschen Spannungsabfalls*.

Die Ausführungen bringen einen Überblick über eine Reihe von Arbeiten der letzten 15 Jahre aus dem Laboratorium des Vortr. Nach einer vergleichenden Kritik der Vorteile und Fehlerquellen der einzelnen Meßmethoden wird eine oscillographische Versuchsanordnung beschrieben, die die Vorteile der direkten Spannungsmessung mit denen der Kommutatormethode (wechselweise Anlegen der Zersetzungszelle an Spannung und Umschalten auf Meßkreis) vereinigt.

Aus umfangreichen Meßergebnissen an platiniertem und blankem Pt, Pd, Au, Sb, Zn, Ag, Ni und Cd folgert Vortr., daß die gesamte Überspannung aus zwei Beträgen besteht, deren einer zeitlich nahezu konstant und von der Stromdichte unabhängig ist, während der andere nach Abschalten der Spannung rasch abklingt und in erheblichem Maße von der Stromdichte abhängt. Eine Beziehung zwischen diesen beiden Teilbeträgen, die von Material zu Material und ebenso zwischen Anode und Kathode verschieden sind, wird nicht gefunden; keine der gegenwärtig bestehenden Theorien vermag nach Ansicht des Vortr. diese Erscheinungen befriedigend wiederzugeben.

**L. J. Benson, R. H. Brown u. R. B. Mears** (Aluminum Research Lab., New Kensington): *Elektrochemische Studien über die Korrosion von Stahl und Magnesium in teilweise „gehemmten“ Lösungen*.

Das von den Vortr. entwickelte Verfahren erlaubt, die Spannung zwischen anodischen und kathodischen Oberflächenstellen bei Aluminium und rostfreiem Stahl zu bestimmen, jedoch nur bei Vorhandensein eines schützenden Oberflächenfilms. Andernfalls müssen Lösungen gewählt werden, die keinen allgemeinen Korrosionsangriff bewirken. Zu diesem Zweck wird für Eisen eine  $0,001 \text{ m KCl}$ -Lösung +  $0,0075 \text{ m K}_2\text{CO}_3$  verwendet, während Magnesium zunächst zur Bildung eines Deckfilms in siedende NaF-Lösung getaucht und in  $0,001 \text{ m NaCl} + 0,24 \text{ m NaF}$  untersucht wird.

Der Carbonat- bzw. Fluoridzusatz wirken als Inhibitoren, d. h. in ihrer Gegenwart bilden sich Deckschichten auf den Metallen aus, die eine allgemeine Korrosion verhindern. Die Trennung der anodischen und kathodischen Oberflächen erfolgt in der Weise, daß zwei Probebleche einander gegenübergestellt werden, von denen das eine teilweise, das andere völlig mit Wachs überzogen ist. Die unbedeckte Stelle, die noch den Oberflächenfilm trägt, wirkt als Kathode, während ein bis auf das Grundmetall des völlig gedeckten zweiten Bleches gezogener Ritz die Anode bildet. Es werden Anoden mit 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12 und 16 Ritzstreifen in jeder Serie untersucht. Aus den Potentialen in stromlosem und belastetem Zustand ergeben sich die Einzel-Polarisationen der Lokalanoden und -kathoden. Hierbei zeigt sich der wichtige Umstand, daß in reiner NaCl-Korrosionslösung die Potentialdifferenz an Mg-Proben verschwindet, während steigende Zusätze des Inhibitors ein Ansteigen bewirken. Trotzdem wird ein solcher Zusatz mit Recht als Korrosionshemmer angesprochen, weil er die Polarisation der aktiven Oberflächenstellen in höherem Maße steigert als ihren Potentialunterschied.

**H. Eyring, S. Glasstone u. K. J. Laidler**, Princeton University: *Eine neue Theorie der Überspannung*.

Ausgehend von thermodynamischen Betrachtungen über absolute Reaktionsgeschwindigkeiten wird eine neue Überspannungstheorie entwickelt. Hierbei wird angenommen, daß die Elektrode in wäßriger Lösung mit einer monomolekularen Schicht  $\text{H}_2\text{O}$  belegt ist, welcher eine zweite Schicht gegenübersteht, die bereits dem Lösungswasser angehört. Die „Hemmung“, die als Ursache der Überspannung auch in diese Theorie eingeführt werden muß, wird in den Übergang des Protons von einer Wasserschicht in die andere verlegt. Es wird gezeigt, daß die Theorie den Zusammenhang zwischen der Überspannung an verschiedenen Metallen und deren physikalischen und chemischen Eigenschaften richtig wiedergibt. Die Sonderstellung der  $\text{H}$ - und  $\text{OH}$ -Ionen, die im Gleichgewicht mit ihren Anlagerungsprodukten an  $\text{H}_2\text{O}$  stehen, so daß Ionen

wie  $\text{H}_3\text{O}^+$  als Teil der Struktur des Lösungswassers anzusehen sind, erklärt die Tatsache der hohen  $\text{H}^-$  und  $\text{O}^-$ -Überspannung im Gegensatz zu denen des  $\text{Cl}^-$  und der Metallionen.

**Sven Brennert**, Stockholm: *Die Natur der Kathode beim Rostvorgang*.

In älteren Theorien der Rostbildung auf Eisen spielen, in Analogie zu den Vorgängen beim Säureangriff, Verunreinigungen und Oberflächeneinschlüsse die Rolle der Lokalkathoden. Um den Einfluß solcher Oberflächenstellen zu ermitteln, untersucht Vortr. das Verhalten zweier polierter Oberflächen von Gußeisen und Armcoeisen, zwischen denen lufthaltige Kochsalzlösung strömt. Die beiden, mit ihren polierten Flächen parallelen Eisenproben sind über ein Milliamperemeter kurzgeschlossen. Der Stromverlauf wird über eine Reihe von Stunden registriert, die Gewichtsverluste werden bestimmt. Es ergibt sich, daß die Verunreinigungen nicht merklich als Kathoden wirken und daß ein Oxydfilm die aktive Kathodenfläche darstellt.

Daß trotzdem unreines Eisen rascher rostet als Armcoeisen, ist der passivierenden Wirkung des Luftsauerstoffs zuzuschreiben. Es ist dann die Stärke des Korrosionsangriffs nicht durch die Größe der kathodischen Stellen, sondern durch die der Anoden bestimmt. Stellen anodischer Wirkung bilden sich vorzugsweise an den Rändern zwischen reinen Fe-Körnern und Verunreinigungen; ihre Gesamtgröße wächst daher mit der Anzahl der letzteren, so daß — reichliches Vorhandensein von  $\text{O}_2$  vorausgesetzt — die passivierte Gesamtfläche am Gußeisen größer wird als an reinem Eisen. Die größeren Lokalströme bewirken dann ein stärkeres Rosten.

**B. C. Clarke u. L. A. Wooten**: „Innere“ Elektrolyse als analytische Methode.

Als „innere Elektrolyse“ wird nach dem Vorgang von Sand (1930) die Abscheidung von Metallen aus Lösungen ihrer Ionen mit Hilfe eines kurzgeschlossenen Stromkreises zwischen Kathode und Lösungsanode bezeichnet. Nach der Auffindung des Verfahrens durch Ullgren 1868 finden sich bis 1930 nur wenige Arbeiten über diesen Gegenstand. Die Anwendung der für elektro-analytische Arbeiten allgemein gültigen Gesichtspunkte (Heizung, Flüssigkeitsbewegung) führt zu einer vervollkommenen Versuchsanordnung mit in einem beheizten Bad seitlich in Diaphragmenzylindern angeordneten Pb- oder Al-Anoden und einer zentral angebrachten Platinnetzkathode mit wirksamer Rührvorrichtung. Der besondere Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß man durch Wahl des Anodenmaterials automatisch die entstehende Potentialdifferenz beherrscht, so daß Metalltrennungen auf einfache Weise möglich werden. Besonderer Wert mißt der Vortr. dem Verfahren in seiner Anwendung zur Abtrennung und Bestimmung von Verunreinigungen bei. Die Methode ist im allgemeinen auf die Bestimmung kleiner Metallmengen beschränkt. Als geeignete Anodenmetalle haben sich Cu, Pb, Ni, Co, Fe, Zn und Al bewährt.

Beispiel: Cd-Bestimmung in Zn-Legierungen, Elektrolyse aus Chloridlösung mit Al-Anode und einem verkupferierten Platinnetz als Kathode. Cd, Cu, Pb und Sn werden niedergeschlagen. Der Niederschlag wird wiederum aufgelöst und einer zweiten Elektrolyse unterworfen, bei welcher Cu, Pb und Sn quantitativ abgeschieden werden, indes Cd in Lösung bleibt. Endlich wird das Cd als  $\beta$ -Naphthothiophen-Jodid gefällt und iodometrisch bestimmt.

**H. E. Haring u. R. B. Gibney**, Bell Telephone Co., New Jersey: Eine elektrochemische Studie über die Korrosion von Eisen unter Schutzanstrichen.

Der Korrosionsschutzwert von etwa 50 verschiedenen Schutzanstrichen wird mit Hilfe von Potentialmessungen untersucht. Die gereinigten Versuchsstücke aus weichem Stahlblech erhalten Austriche gleicher Dicke (jeweils  $25 \mu$ ), die mikrometrisch überprüft wird. Durch Gewichtskontrolle der für eine bestimmte Fläche verbrauchten Farbe kann die Auftragsstärke auf 10% konstant gehalten werden. Nach dem Trocknen des Anstrichs wird mittels eines aufgesetzten Tropfens Leitungswasser aus dem Blech durch die Farbschicht hindurch mit einer Normalelektrode ein Element gebildet, dessen zeitlicher Potentialverlauf elektrometrisch registriert wird. Zugleich wird ein zweites, in gleicher Weise vorbereitetes Blech einem auf 12 Monate ausgedehnten Freiluftkorrosionsversuch unterworfen. Der Potentialverlauf ist für die einzelnen Grundanstriche und Pigmentfarben ein typisch verschiedener. Bei Gegenwart von Luftsauerstoff beobachtet man bei blankem Eisen ebenso wie bei einer Reihe von Grundanstrichen einen über etwa 2 h erstreckten Gang des Fe-Potentials nach unedleren Werten, der von einem teilweisen Wiederanstieg gefolgt ist. Eine Ausnahme macht Mennige in Leinöl, bei dessen Verwendung als Anstrich das Potential konstant bleibt. Ähnlich verhält sich  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  als Pigment. Der erwähnte Wiederanstieg wird einer durch den Sauerstoff hervorgerufenen „Pseudopassivität“ zugeschrieben und unterbleibt in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre. Bei  $\text{O}_2$ -Ausschluß werden reiitere Versuchsergebnisse gewonnen, und es zeigt sich, daß die Resultate des als orientierende Schnellmethode gedachten potentiometrischen Verfahrens mit denen der Freiluftkorrosion weitgehend parallel laufen. Jedenfalls kann ein Anstrich, unter welchem das Eisen dauernd auf edlem Potential verbleibt

(Passivität), als chemisch schützend angesprochen werden; doch kann auch im umgekehrten Falle zeitweilige Schutzwirkung vorhanden sein, wenn der Anstrich durch seine Dichtigkeit „physikalischen“ Schutz gewährt.

**Chyzewski, Krakau, und U. R. Evans, Cambridge: Anodische und kathodische Inhibitoren.**

Zum Studium der Korrosionshemmung oder -förderung durch eine Reihe von Stoffen wird deren Einfluß auf den stromliefernden Vorgang in einem galvanischen Element untersucht, welches in einer Kaliumsulfatlösung Eisen- und Kupferelektroden bzw. Eisen- und Zinkelektroden enthält. Um die Wirkung des untersuchten Stoffes auf Anode oder Kathode zu beschränken, ist die Zelle durch ein Diaphragma unterteilt. Der Stoff wird stets der das Eisen umgebenden Lösung hinzugefügt. Je nach Spannungs- (Strom-) Anstieg oder -Abfall werden anodische und kathodische „Inhibitoren“ und „Stimulatoren“ unterschieden. Eine Systematik der Beobachtungen wird nicht gegeben. Alkalihydroxyde und -carbonate zählen zu den Inhibitoren,  $MgSO_4$  und Chromate zu den kathodischen „Stimulatoren“. Die Gruppe anodischer Stimulatoren ist nicht vorhanden. Versuche mit in England gebräuchlichen Sparbeizzusätzen, also typischen Inhibitoren gegen den Säureangriff auf Eisen, ergaben kein eindeutiges Resultat.

**L. E. Price u. G. J. Thomas, Cambridge: Die elektrometrische Bestimmung der Oberflächenschichten von Silber- und Kupferlegierungen.**

Wenn unlösliche Korrosionsprodukte vorliegen, die bei edleren Potentialen als dem der Wasserstoffentwicklung reduziert werden, ist das elektrometrische oder polarographische Verfahren ein schneller und bequemer Weg zu ihrer Bestimmung, auch wenn die Schicht nur wenige  $\mu$  Dicke besitzt. Durch Messung der bis zum Endpunkt der elektrolytischen Reduktion erforderlichen Strommenge in Amp. sec können Deckschichten von Korrosionsprodukten ermittelt werden, die  $Ag_2SO_4$ ,  $Ag_2S$ ,  $Cu_2O$  oder  $Cu_2S$  enthalten. Der Endpunkt der Reduktion ist jeweils durch einen Potentialsprung angezeigt. Werden die Versuchsbleche der angreifenden Atmosphäre verschieden lange Zeit ausgesetzt und die entstandene Schichtdicke als Funktion der ersteren aufgetragen, so bestätigt sich (allerdings mit einer systematischen Abweichung) das für die Diffusion des angreifenden Gases charakteristische parabolische Gesetz. Eine  $Ag-Cu$ -Legierung von 28,5% Cu, die einer Küchenatmosphäre ausgesetzt wurde, zeigte nur  $Cu_2O$  und keine Silbersalze; eine Legierung mit 7,5% Cu ergab nicht weniger als 4 Bestandteile, u. zw.  $Ag_2SO_4$ ,  $Cu_2O$ ,  $Ag_2S$  und  $Cu_2S$ . Wahrscheinlich lag auch  $CuSO_4$  vor, die Methode gestattet jedoch nicht, lösliche Anteile zu bestimmen. Im übrigen zeigten die Versuche, daß die zu Beginn des Korrosionsversuches herrschenden Bedingungen von deutlichem Einfluß auf Menge und Art der im weiteren Verlauf entstehenden Stoffe sind.

**G. A. Perley, Philadelphia: Die Erkennung von Kupferspuren mittels Antimonelektrode.**

Diese colorimetrische Methode bedient sich einer Antimonelektrode, die in die zu untersuchende Lösung (pH von 2–8) eingetaucht wird. Etwa vorhandenes Cu wird hierbei auf dem Sb niedergeschlagen. Das Cu-beckte Elektrodenende wird sodann auf ein Stück Filterpapier gesetzt, das auf einem Ni-Blech (Kathode) liegt. Nach Benetzen mit 2 Tropfen 25%iger  $NaNO_4$ -Lösung und 1 Tropfen 0,1%igem Diäthyldithiocarbamat wird mit 20 mA elektrolysiert. Das in Lösung gehende Cu erzeugt auf dem Papier einen braunen Fleck, dessen Farbtiefe mit einem Standardsatz verglichen wird.

**Colin G. Fink u. M. Kolodney, New York: Anoden für die Manganelektrolyse.**

Die U S A. verbrauchen für ihre Stahlproduktion große Mengen Mangan, das zu 96% eingeführt wird. Heimische Erzvorkommen sind reichlich vorhanden, wegen ihrer Mn-Armut für die thermische Reduktion aber ungeeignet. Auf Veranlassung des Bureau of Mines angestellte Großversuche zur elektrolytischen Mangangewinnung durch Erzlaugung und Elektrolyse einer Mangan-Ammoniumsulfat-Lösung mit  $SO_4^{2-}$ -Zusatz, Pb-Anoden und Fe-Kathoden führten zu befriedigenden Erfolgen, litten aber an dem Mangel, daß etwa 25% des Mangans an der Anode als  $MnO_2$ -Schlamm anfallen, der abermals aufgearbeitet werden muß. Um dies zu umgehen, untersuchten die Vortr. die Eignung einer ganzen Reihe Legierungen als Anodenmaterial. Die  $MnO_2$ -Bildung erfolgt auf dem Wege über primär an den Pb-Anoden entstehendes  $PbO_2$ . Als besonders geeignet ergab sich eine Legierung von Blei mit 30–50% Sn und 0,3–0,4% Co. Der Zusatz von Kobalt katalysiert die Zersetzung des  $PbO_2$ , welches somit während der Elektrolyse nicht merklich entsteht<sup>1)</sup>. Das Anodenpotential liegt um  $\sim 0,3$  V tiefer als an Reinblei und reicht zur  $MnO_2$ -Bildung nicht aus. Die Anode bedeckt sich vielmehr mit einer blauschwarzen Schicht von Kobalt-

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu Rey u. de Rycker, Anod. Korrosion des Blei in  $H_2SO_4$ -Lösungen, Chem. Fabrik 12, 178 [1939].

oxyd. — Die Löslichkeit in dem in Frage kommenden Sulfat-elektrolyten ist derart gering, daß empfindliche Reaktionen auf Sn und Co in der Lösung versagten. Die Verwendung solcher Anoden für die Manganelektrolyse dürfte sich nach Ansicht der Vortr. in einer etwa 15%igen Kostensenkung auswirken.

**T. P. Hoar, Cambridge: Über Kathodenorgänge bei der Metallkorrosion.**

Der Vortrag bringt eine theoretische Studie über Kathodenorgänge und die Notwendigkeit, sie unter Bedingungen zu untersuchen, die denen der natürlichen Korrosion nahekommen. Bei höheren Stromdichten gewonnene Ergebnisse dürfen nicht auf letztere übertragen werden. Insbes. wird der Mechanismus der  $H_+$ -Entwicklung betrachtet, unter besonderer Berücksichtigung der Diffusion von  $H$ -Ionen ins Eisengitter, die durch Anwesenheit von S und P im Eisen gefördert wird. Um den Einfluß solcher Begleitelemente zu ermitteln, sind Korrosionsversuche an technischem und hochreinem Eisen nebeneinanderzustellen. Die Lokalkathoden rostenden Eisens sind besonders empfindlich für die Konzentrationspolarisation des an ihnen nach der Summengleichung  $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$  verbrauchten Sauerstoffs (aus diesem Grunde erfolgt der Rostangriff bevorzugt an der Wasser-Luft-Grenze). Versuche mit relativ hohen Stromdichten sind deshalb nach Ansicht des Vortr. grundsätzlich verfehlt. Oxydierende Stoffe sind häufig sehr wirksame Depolarisatoren für die Lokalkathoden, und deren Potential wird in diesem Falle von der Stromdichte weniger abhängig. Überspannung ist dann meist auf Konzentrationspolarisation zurückzuführen; in dieser Weise wirkt die Gegenwart von  $Fe^{III}$ -Ionen bei der Korrosion rostfreien Stahls in neutralen Lösungen.

## RUNDSCHEU

Zu dem Preisausschreiben der Deutschen Gesellschaft für Fettforschung, das im September 1938 bekanntgegeben worden war, sind zwei Arbeiten von Dr. Cl. Bauschinger, Frankfurt a. M., und Dr. Th. Hesse, Weener a. d. Ems, eingelaufen. Das Thema lautete: „Auffindung einer einfachen, aber zuverlässigen und für das Fabrik-laboratorium geeigneten Methode der Erkennung von kaustischen Alkali und Carbonataalkali in Seifen“. Da beide Bearbeiter die gestellte Aufgabe nicht restlos zu lösen vermochten, erhielten sie nur Teipreise. (21)

### Veränderungen im Fachschrifttum.

#### 1. Auf dem Gebiet der Mineralöle:

Die Zeitschrift „Oel und Kohle“, Organ der Deutschen Gesellschaft für Mineralölforschung, die 1933 gegründet wurde, erschien erstmals im November des gleichen Jahres. Januar 1935 erfolgte die Vereinigung mit der im 11. Jahr erscheinenden Zeitschrift „Erdöl und Teer“. Diese Vereinigung ist mit dem Septemberheft 1939 beendet. Ab 1. Oktober 1939 erscheint „Oel und Kohle“ vereinigt mit „Petroleum“ (35. Jahrg.) sowie den „Berichten über die Petroleumindustrie“ im Industrieverlag von Hernhausen K.-G. „Erdöl und Teer“ dagegen wird wieder abgetrennt und wie bisher im Verlag „Union, Deutsche Verlagsgesellschaft Berlin Roth & Co.“ unter dem neuen Titel „Kraftstoffe“ weiter erscheinen.

#### 2. Auf dem Gebiet der Fette und Fettprodukte:

Mit der Neuen Folge der Fettchemischen Unschau, die seit dem 1. Juli 1936 unter dem Titel „Fette und Seifen“ erscheint, ebenfalls im Industrieverlag von Hernhausen K.-G., sind seitdem weitere Zeitschriften verbunden worden, und zwar am 1. September 1938 das Fachblatt „Oele, Fette, Wachse, Seife, Kosmetik“ und am 1. Juli 1939 die „Chemisch-technische Rundschau“. Neuerdings ist nun auch die Zeitschrift „Parfüm und Seife“ aufgenommen worden, so daß jetzt vier Zeitschriften miteinander verbunden sind, die das Dachorgan der Deutschen Gesellschaft für Fettforschung bilden.

#### 3. Auf dem Gebiet der Kunststoffe:

Bereits im Juli 1938 wurde die „Wiener (früher Oesterreichische) Kunststoff Rundschau“ vereinigt mit der Zeitschrift „Kunstharze und andere plastische Massen in Wissenschaft und Technik“, der Fortsetzung von „Plastische Massen in Wissenschaft und Technik“, sowie der „Kunststoffverarbeitung“. Seit 1939 lautet der Titel „Kunststofftechnik und Kunststoffanwendung“. Seit dem 1. Januar 1940 erscheint die bisher vom Verlag Physik, F. & L. Pabst, herausgegebene Zeitschrift im Verlag J. Springer, Berlin.

#### 4. Auf dem Gebiet der Tabakforschung:

Die „Fachlichen Mitteilungen der Oesterreichischen Tabakregie“ gegründet 1901, sind nunmehr von der Zeitschrift der Internationale Tabakwissenschaftlichen Gesellschaft „Der Tabak“ (Verlag R. Gahl, Berlin) übernommen worden, die ab 1. Januar 1940 (Jahrgang IV) bandweise erscheint. Vorgeschen sind 2 bis 3 Bände jährlich zu je etwa 160 Seiten, aufgenommen werden ausschließlich Originalarbeiten. (23)