

Electrochemical Society.

77. Hauptversammlung vom 24. bis 27. April 1940 in Wernersville, Pennsylvania, U. S. A. (Fortsetzung)¹³⁾.

C. Gernes, Florence, Ala., **A. Lorenz**, Wood River, Ill., u. **H. Montillon**, University Minnesota: *Einzelmetallabscheidung von Kupfer, Cadmium, Zink und Nickel aus Thiosulfatbädern.*

Bei der Abscheidung von Kupfer und mancher seiner Legierungen, vor allem Messing, weisen die dafür meist verwendeten cyanalkalischen Bäder eine Reihe von Nachteilen auf. Gernes zeigte früher schon, daß die Abscheidung direkt aus Thiosulfatbädern, die billiger und verhältnismäßig ungiftig sind, möglich ist. Eine Ausdehnung dieser Versuche auch auf andere Metalle wird in der vorliegenden Arbeit beschrieben. Es zeigte sich dabei, daß die Bedingungen für eine gute Abscheidung bei Kupfer, Cadmium, Zink und Nickel durchaus verschieden sind. Bei Cadmium und Zink sind die Unterschiede nicht allzu groß. Die Unterschiede hängen damit zusammen, daß das Thiosulfation an der Kathode in verschiedenartiger Weise reduziert wird und vor allem mit Cuproionen Komplexe bilden kann. Bei höheren Stromdichten ist die Möglichkeit zur Entstehung nichthaftender metallischer Sulfidschichten gegeben, die beim Kupfer schon bei relativ niedrigen Stromdichten störend einsetzt. Auch beim Zusatz von Natriumbisulfid tritt eine Reduktion des Anions ein, die besonders bei den Zinkbädern sehr ausgeprägt war.

Die Arbeit beschreibt weiterhin Analysen der Kathodenprodukte, die vor allem beim Nickel wechselnde Mengen von Schwefel mit entsprechenden Farbeffekten enthalten können. Auch das Cadmium enthält an der Kathode kleine Mengen von Schwefel. Beim Nickel sind die aufgenommenen Mengen von Schwefel beträchtlich, sie betragen über 22%, und zwar in Form von Nickelsulfiden, besonders Ni_3S_2 , beim Cadmium ist der Schwefelgehalt nur etwa 5%. Eine Reihe von Deutungsmöglichkeiten über den Mechanismus der kathodischen Reduktion wird aufgeführt.

T. Gwathmey u. **F. Benton**, University Virginia, Charlottesville, Va.: *Einige Versuche über die gerichtete Reaktionsfähigkeit von Einkristallen von Kupfer.*

Nach der von den Vortr. früher ausgearbeiteten Methode werden Kugeln von Einkristallen hergestellt und mechanisch und elektrolitisch poliert (nach der Methode von Jacquet durch anodische Behandlung in Phosphorsäure bei hohen Stromdichten).

An diesen Einkristallkugeln wird nun der Einfluß der Lage der Kristallflächen auf verschiedene Eigenschaften bzw. Reaktionen untersucht. So wurden sehr viel Ätzversuche unternommen, vor allem mit Quecksilber. Die Wirkung des Ätzens an den verschiedenen Flächen ließ sich an Hand der Ätzmuster gut verfolgen. Weitere Versuche dienten dazu, die Veränderung des Ätzmusters festzustellen, wenn man die Ätzmittel vorher mit verschiedenen Gasen sättigt, Versuche, die ein gewisses Interesse im Hinblick auf das Korrosionsverhalten haben. Ferner wurden elektrolitische Ätzversuche ausgeführt. Dabei wurde gleichzeitig der Einfluß der Stromdichte, der Konzentration und der chemischen Natur des Elektrolyten untersucht und quantitative Messungen über die verschiedenen Ätzgeschwindigkeiten an Oberflächen parallel zu den verschiedenen Kristallflächen ausgeführt.

A. Ryan u. **H. Heinrich**, Marquette University, Milwaukee, Wisc.: *Eine Theorie über die Passivität des Chroms.*

Die Vortr. untersuchen an Proben aus Elektrolytchrom (aus Chromsäurelösung auf Kupfer niedergeschlagen) den aktiven und passiven Zustand durch potentiometrische Messungen der Potentialdifferenz zwischen Chrom und einer Kalomelektrode, wobei nun das Chrom verschiedenen Flüssigkeiten und auch Gasen ausgesetzt wurde.

Die Vortr. stellen auf Grund ihrer Versuche eine Theorie über den passiven Zustand bzw. seinen Übergang in die aktive Form auf, die diese beiden Zustände durch eine Verschiedenheit der Zahl bzw. Anordnung der äußeren Elektronen zu deuten versucht.

M. Le Baron, Colorado School of Mines, Golden, Col., und **R. Choppin**, Louisiana State University, La.: *Irreversible Elektrodenvorgänge beim Thallium. 1. Wasserstoffüberspannung in Schwefelsäure.*

An einer Thalliumelektrode (elektrolitisch hergestellt) wird in ausgekochten und mit Stickstoff durchspülten Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentration gegen eine Kalomelektrode das Potential der Kathode mit steigender Stromdichte bestimmt. Auch der Einfluß der Temperatur wird studiert und gezeigt, daß ein negativer Temperaturkoeffizient vorhanden ist. Möglicherweise besteht ein Zusammenhang zwischen der Überspannung und dem Aktivitätskoeffizienten bei höheren Stromdichten. Bei niedrigen Stromdichten ist die Überspannung unabhängig von der Konzentration. Die erhaltenen Werte sind im Einklang mit den theoretischen Überlegungen von Bowden.

R. Morral, Kokomo, Ind.: *Röntgenanalyse von Korrosionsprodukten galvanisierter Bleche.*

Im Hinblick auf die Bedeutung der Verzinkung zum Oberflächenschutz von Eisen erschien es wichtig, die auf solchen Zinküberzügen gebildeten Korrosionsprodukte zu analysieren, vor allem mit Hilfe von neueren Methoden wie Elektronenbeugung und Röntgenanalyse. Das Ergebnis solcher Untersuchungen war, daß neben Zinkoxyd eine Reihe basischer Zinksalze (Carbonate) und Zinkhydroxyd gebildet wurden, deren Zusammensetzung von der Natur der Zinküberzüge und davon abhängt, in welcher Umgebung diese Überzüge gelagert haben.

G. Fink, Columbia University, New York, und **S. Mackay**, Markus Hook, Pa.: *Photoelektrische Zellen mit besonderer Empfindlichkeit für langwellige Strahlung. Die Wismutsulfid-Zelle.*

Die Entwicklung der photoelektrischen Zelle hat bekanntlich in den letzten Jahren sehr große Fortschritte gemacht. Es fehlte bisher für viele wichtige Meßzwecke eine Zelle mit genügender Empfindlichkeit im Ultrarot. Die Vortr. entwickeln und untersuchen eine für diese Zwecke geeignete Sperrschichtzelle mit Wismutsulfid. Sie konnten dabei Zellen erhalten, die bis zu 80% ihrer spektralen Empfindlichkeit im Ultrarot haben. Das entspricht den Leistungen guter Vakuumphotozellen, wobei aber die Wismutsulfidzelle wesentlich empfindlicher als die Natrium- und etwa gleichempfindlich wie die Caesium-Vakuumzelle ist. Weitere Entwicklungen, insbesondere in der Richtung der Verbesserung der unipolaren Leitfähigkeit, werden die Zelle noch verbessern. Gegenüber den Thermoelementen ist die Empfindlichkeit bzw. die Güte geringer, dafür ist die Zelle wesentlich billiger. Außerdem lassen sich sehr bequem Temperaturmessungen bei niedrigen Temperaturen damit ausführen. Die Vortr. erhielten z. B. mit der Strahlung eines Flacheisens bei etwa 450° in einer Entfernung von 5 cm mit ihrer Zelle einen Photostrom von 50 μA . Die Empfindlichkeit dürfte pro Lumen etwa 5 μA betragen.

S. Glasstone, Frick Chemical Laboratory, Princeton, N. J.: *Oxydations/Reduktions-Potentiale und ihre Anwendungen, eine Übersicht.*

Vortr. schildert kurz die Grundlagen der Oxydations/Reduktions-Potentiale und bringt dann eine Reihe von Anwendungsbeispielen der Grundgleichung, z. B. auf dem Gebiete der Analyse, der potentiometrischen Titration, der Indikatoren, auch für biologische Arbeiten, und allgemeiner biologischer Anwendungen. Gerade für die Biologie ergeben sich hier noch interessante Anwendungsmöglichkeiten. Beachtenswert sind die Hinweise für die Untersuchung irreversibler Systeme, die zwar vom thermodynamischen Standpunkt aus nicht auswertbar sind, in manchen Fällen aber Näherungswerte für Vergleichszwecke liefern können. Besonders gilt dies für die Verwendung der Quecksilbertropfelektrode.

B. Greenawald, The Carpenter Steel Company, Reading, Pa.: *Walzerzeugnisse aus rostfreiem Stahl.*

Es wird gezeigt, wie die Entwicklung und dauernde Verbesserung der rostfreien Stähle, insbesondere die Härte und andere Eigenschaften, vor allem durch geeignete Kontrolle der Herstellungsbedingungen im elektrischen Ofen verfeinert wurden. Wesentlich ist die Herabsetzung des Kohlenstoffgehaltes, weil dieser die günstige Wirkung des Chromzusatzes abschwächt. Gegenüber den ersten rostfreien Stählen, die etwa 0,3% Kohlenstoff und 13% Chrom enthielten, geht man heute bis zu 0,1% Kohlenstoff herunter. Die Schwierigkeiten bei der Bearbeitung solcher kohlenstoffarmer Stähle sind heute überwunden. Die Anwendungsmöglichkeiten der einzelnen Stähle mit verschiedenem Chromgehalt und ihre Verarbeitungsmöglichkeiten werden beschrieben. In manchen Fällen wirken kleine Zusätze von Schwefel oder Selen günstig.

M. Mahla, Lehigh University, Bethlehem, Pa.: *Röntgenographische Bestimmung von Spannungen in Elektrolytkupfer.*

Spannungen, Fehlstellen usw. sind in letzter Zeit mehrfach mit Hilfe von Röntgenuntersuchungen in Metallen untersucht worden, wobei sich gezeigt hat, daß dadurch Nichtgleichgewichte entstehen, die das Kristallgitter stören. Solche Untersuchungen wurden hier an Kupfer vorgenommen, welches auf elektrolytischem Wege aus einer Kupfersulfatlösung mit verschiedenen Mengen von Schwefelsäure abgeschieden worden war. Bei der Variation der Versuchsbedingungen ergab sich eine direkte Beziehung zwischen der Stromdichte bzw. der Temperatur der Abscheidung und den ausgebildeten Spannungen, und zwar war bei niedrigen Temperaturen der Temperatureinfluß sehr groß, bei hohen Temperaturen dagegen der Einfluß der Stromdichte erheblich. Ein weiterer Ausbau der Methode wird für die Messung solcher Spannungen sehr wichtig sein.

H. Seltz, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pa.: *EMK-Messungen an binären Metallsystemen.*

Die Messungen von elektromotorischen Kräften an binären Metallsystemen im Schmelzfluß beanspruchen ein besonderes thermodynamisches Interesse; daß bisher noch relativ wenig Ergebnisse vorliegen, ist in der relativ schwierigen Meßmethodik begründet.

¹³⁾ 1. Teil des Berichtes diese Ztschr. 53, 413 [1940].

Vortr. beschreibt die Durchführung solcher Messungen am System Blei—Wismut, Cadmium—Antimon und Zinn—Antimon. Als Elektrolyt diente ein eutektisches Gemisch von Chlorkalium und Lithiumchlorid mit Zusätzen der Chloride der entsprechenden Metalle. Die Messungen wurden unter Vakuum ausgeführt, die gemessenen elektromotorischen Kräfte waren sehr stabil und ließen sich bis auf 0,03 mV reproduzieren. Aus den gemessenen elektromotorischen Daten werden die thermodynamischen Eigenschaften abgeleitet und zur Berechnung von Gleichgewichten, Entropien, freier Energien und Bildungswärmen intermetallischer Verbindungen benutzt.

L. Weisberg, New York City: *Fortschrittsbericht über die Elektrolyse zur Abscheidung gewisser Kobalt-Nickel-Legierungen.*

In einem früheren Bericht war bereits darauf hingewiesen worden, daß gute Niederschläge von Kobalt-Nickel-Legierungen nur möglich sind, wenn die entsprechenden Lösungen sorgfältig von Verunreinigungen befreit werden. Der vorliegende Bericht beschreibt weitere Verbesserungen der Methoden für die Kontrolle und Entfernung von Verunreinigungen. Die Bedeutung der letzteren liegt u. a. darin, daß die Menge Kobalt, die man zur Erzielung glänzender Niederschläge benötigt, immer größer wird, je mehr Verunreinigungen das Bad enthält. Man kann heute gute Niederschläge mit nur etwa 1% Kobaltgehalt erzeugen, was mit Rücksicht auf den im Verhältnis zu Nickel hohen Preis des Kobalts natürlich sehr erwünscht ist. Für die Reinigung der Lösungen werden verschiedene Methoden beschrieben, wie die Verwendung von Aktivkohle u. a. Adsorbentien, Elektrolyse mit geringer Stromdichte usw. Die Verwendung von Nickelformiat und die Herabsetzung des Gehaltes an Ammoniumsulfat führt zu duktileren Niederschlägen. Temperatur bei der Abscheidung 60—70°, geeignetster pH-Bereich liegt zwischen 2 und 4.

F. Landgraf, Lebanon Steel Foundry, Lebanon, Pa.: *Neuere Entwicklung der korrosionsbeständigen Stähle.*

Die bekannten Chrom- bzw. Nickel-Chrom-Stähle sind praktisch beständig gegen Salpetersäure bei allen in Frage kommenden Temperaturen. Dagegen werden sie bekanntlich leider von Salzsäure, ferner von einigen Salzlösungen, vor allem von Ferrichlorid, und auch von Schwefelsäure bei gewissen kritischen Konzentrationen angegriffen. Man kann zwar die Beständigkeit gegen solche Schwefelsäure bei gewissen Nickelstählen wesentlich erhöhen, ein schwieriges Problem dagegen bleibt die mangelnde Beständigkeit gegenüber Chloriden und Salzsäure. Die Versuche des Vortr. gehen von der Überlegung aus, daß das Korrosionsprodukt, in diesem Falle also ein Chlorid, möglichst gut am Grundmetall haften und im korrodierenden Mittel möglichst unlöslich sein soll. Geeignet erscheint dazu vor allem das Molybdän, doch besitzen solche Legierungen den Nachteil, daß die mechanische Bearbeitbarkeit sehr erschwert wird. Diese Schwierigkeiten lassen sich aber beseitigen, wenn man diesen Molybdänstählen noch Silber zulegiert. Solche Legierungen sind auch wesentlich korrosionsbeständiger gegenüber Chloriden als die bisher bekannten. Für die Beständigkeit gegenüber Schwefelsäure hat sich ein Zusatz von Kupfer als vorteilhaft erwiesen.

A. Melmoth, The Detroit Steel Casting Co., Detroit, Mich.: *Der elektrische Ofen in der Stahlgießerei.*

Etwa 90% der Gießereien in den Vereinigten Staaten verwenden ganz oder teilweise Elektroöfen für die Erzeugung ihrer Gußwaren. Gegenüber den Anfängen dieser Entwicklung hat man heute durch scharfe Kontrolle der Betriebsbedingungen und wissenschaftliche Durchforschung der Vorgänge große Fortschritte erzielt. Je nach der Auskleidung der Öfen unterscheidet man zwischen sauren und basischen Öfen, sie werden fast alle mit Drehstrom und automatischer Elektrodenkontrolle betrieben. Die Vorteile der Öfen mit saurer Auskleidung, die physikalischen Eigenschaften der Stähle in ihrem Einfluß auf die Betriebsbedingungen der Elektroöfen werden eingehend erörtert und wirtschaftliche Betrachtungen angeschlossen.

C. Williams, University of Louisville, Louisville, Ky., u. **G. Rieger**, Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn.: *Das elektrolytische Ätzen von Messing.*

Die bekannten Schwierigkeiten für eine sehr gute Ätzung von Messing für metallographische Untersuchungen lassen sich sehr verringern, wenn man das Messing elektrolytisch ätzt. Über solche Untersuchungen mit wechselnden Versuchsbedingungen wird hier berichtet. Am besten eignete sich eine Lösung folgender Zusammensetzung: 10 cm³ Ammoniumacetatlösung (0,1 m), 30 cm³ Ammoniumhydroxyd (14 n), 30 cm³ Natriumsulfat (0,5 m) und 30 cm³ destilliertes Wasser. Mit einer solchen Lösung lassen sich die Proben bei einer Stromdichte von etwa 30 A/dm² rasch ätzen, die Ätzdauer hängt ab von der Zusammensetzung und Vorbehandlung der Legierungen.

R. Lowstuter und **A. Lowy**, University of Pittsburgh, Pa.: *Die elektrochemische Oxydation von n-Hexanol.*

Bei der Elektrochemie organischer Substanzen ist die Oxydation der Alkohole sehr wenig, meist nur bei einigen niederen aliphatischen Alkoholen untersucht worden. Die Vortr. studierten die anodische Oxydation von n-Hexanol an Platin-, Bleidioxyl- und Graphit-

elektroden in schwefelsaurer Lösung bei verschiedenen Temperaturen und Stromdichten. Als Hauptprodukte dieser Oxydation erhielten sie n-Capronsäure und n-Hexylcapronat, daneben kleine Mengen von Kohlensäure, Kohlenoxyd und einen hochsiedenden Rückstand. Als geeignete Versuchsbedingungen stellten sich folgende heraus: niedere Temperatur (12°), Stromdichte 1,1 A/dm², als Anodenmaterial eine elektrolytisch hergestellte Bleidioxylektrode, Konzentration des Analyten 82 g n-Hexanol in 800 cm³ Elektrolyt (5%ige Schwefelsäure).

B. Stoddard, Hamilton, Ohio: *Die elektrolytische Entfernung des Kupfers von Zinkgußstücken.*

Die möglichst vollkommene Entfernung des Kupfers von Zink oder hochzinkhaltigen Legierungen macht noch Schwierigkeiten, die darin begründet sind, daß das Zink gegenüber dem edlen Kupfer im normalen verunreinigten Zustand sehr reaktionsfähig ist. Man muß versuchen, diese gegenseitige Stellung der beiden Metalle möglichst umzukehren, d. h. das Zink passiver und das Kupfer reaktionsfähiger zu machen. Dies wird in der vorliegenden Untersuchung dadurch erreicht, daß die betreffenden Metallstücke als Anode in einem Bad behandelt werden, welches 200—500 g/l Chromsäure und SO₄ im Verhältnis 1:100 zu CrO₃ enthält. Dieses Bad wird mit Wechselstrom von 50—60 Perioden bei einer Stromdichte von 7—14 A/dm² und einer Temperatur von 20—25° betrieben. Die Temperaturgrenze muß sorgfältig eingehalten werden, da sowohl unterhalb von 20° als auch oberhalb von 30° Störungen eintreten. Wenn alles Kupfer entfernt ist, wird das Zink einfach dadurch aktiviert, daß man die Gußstücke von der anhaftenden Chromsäure befreit und in kalte verdünnte Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 eintaucht.

Ch. Kasper, National Bureau of Standards, Washington, DC.: *Die Theorie des Potentials und die praktische Technik bei der kathodischen Abscheidung. 1. Das allgemeine Problem und der Fall eines gleichmäßigen Stromflusses.*

Für die Praxis der galvanischen Abscheidung ist die Potentialtheorie außerordentlich wichtig. Ihre strenge Behandlung erfordert allerdings einen erheblichen Aufwand an höherer Mathematik, doch lassen sich die wesentlichsten Grundzüge auch in einfacherer Form darstellen. Die Veränderung des Potentials beim Übergang von einer Elektrode zur anderen läßt sich in Ausdrücken von Äquipotentialflächen verstehen. Die Verteilung der potentiellen Energie im Elektrolyten mit ihrer dadurch bedingten Leitfähigkeit läßt sich unter gewissen vereinfachenden Bedingungen, z. B. daß die Geschwindigkeit der Verteilung linear von der Potentialdifferenz abhängt, daß das Medium homogen und elektrisch isotrop ist usw., ebenfalls genügend genau erfassen. Auf Grund dieser Erwägungen wird der Stromfluß durch den Elektrolyten im einzelnen berechnet, und zwar für die Fälle, daß die Elektroden ebene Flächen, konzentrische Zylinder und konzentrische Kugeln sind.

E. Burstein, **M. Aliminosa** u. **L. Moriber**, Brooklyn College, Brooklyn, N. Y.: *Der Einfluß von Gleich- und Wechselstrom auf das Wachstum von Haferssämlingen.*

Nach den neueren Erkenntnissen über die elektrischen Erscheinungen in den Pflanzen interessieren Untersuchungen über den Einfluß elektrischer Ströme auf das Wachstum von Haferssämlingen im Zusammenhang mit den Ergebnissen früherer Arbeiten über das Wachstum von Hornmonen. Diese werden an den Spitzen der Pflanzen erzeugt und wandern von da nach abwärts, wobei durch Verschiedenheiten der Konzentration Wachstumsunterschiede hervorgerufen werden. Nach einer Diskussion der verschiedenen Wachstumsrichtungen und der bisherigen Arbeiten werden eingehend Versuche mit Gleich- und auch Wechselstrom mit verschiedener Zuführung des Stromes, der Einfluß der Polarität und der Stromstärke beschrieben. Es kommt dabei darauf an, ob man den Strom von unten oder oben her zuführt. Wechselstrom verzögert das Wachstum wesentlich weniger als Gleichstrom, wobei noch der pH-Wert, die Permeabilität und die Ladung der Zellmembranen eine Rolle spielen.

W. Heberlein, Metals Refining Co., Carteret, N. J.: *Fortschritte bei der elektrolytischen Raffination der Metalle mit besonderer Berücksichtigung der letzten 10 Jahre.*

Kurzer zusammenfassender Bericht der Fortschritte in der elektrolytischen Raffination der Metalle. Von diesen sind vor allem die Ergebnisse bei Kupfer und den Edelmetallen hervorzuheben, weil bei diesen die Raffination besonders wirtschaftlich und die elektrolytischen Methoden besonders wirksam sind. Bei anderen Metallen dagegen sind die schmelzflüssigen Verfahren im allgemeinen lohnender. Ein großer Teil der Verbesserungen entfällt auf konstruktive Fortschritte der Apparaturen. Beim Kupfer spielt die zweckmäßige Aufarbeitung des Anodenschlammes eine sehr wichtige Rolle, das gleiche gilt für die Edelmetalle. Interessant ist die elektrolytische Herstellung von Blei/Zinn-Legierungen für Lötmetalle und deren elektrolytische Raffination. Weiterhin werden Verbesserungen bei der Raffination von Zinn, Antimon, Zink, Mangan, Wismut und Nickel beschrieben. Bei einigen von diesen, vor allem Zink und Mangan, sind allerdings Raffinationsverfahren relativ unwesentlich,

dagegen die Gewinnung durch Elektrolyse wäßriger Lösungen mit unlöslichen Anoden von großer Bedeutung.

S. Swann, University Illinois: *Elektro-organische Synthese II.*

Die Arbeit stellt die Fortsetzung eines Berichtes des gleichen Verfassers¹⁴⁾ über die Anwendung der Elektrolyse in der organischen Chemie dar und enthält auf 25 Tafeln eine sehr übersichtliche Zusammenstellung der Fortschritte auf diesem Gebiet bis Ende 1939 mit Literaturangaben. Gleichzeitig werden einige Irrtümer des ersten Berichtes revidiert.

E. Moore, Moore & Co., Pittsburgh, Pa.: *Der augenblickliche Stand des elektrischen Lichtbogenofens in der Industrie.*

Die Entwicklung der modernen von oben zu bedienenden schnellarbeitenden elektrischen Öfen hat in den letzten Jahren wesentliche Fortschritte gemacht. Die Überlegenheit dieser Öfen besonders für die Herstellung von legierten Stählen ist vor allem in der Elastizität des Betriebes und der genauen Kontrollmöglichkeit begründet. Sowohl für Schmiede- als auch für Gußeisen sind bisher gute Konstruktionen vorhanden. Sehr vorteilhaft hat sich auch die Verbesserung der Elektroden sowohl aus Kohle als auch aus Graphit ausgewirkt. Dies bezieht sich sowohl auf die Verbesserung der Leitfähigkeit als auch auf Erhöhung der mechanischen Festigkeit. Die Herstellung von Graphitelektroden von den Abmessungen

¹⁴⁾ Trans. electrochem. Soc. **69**, 287 [1936].

RUNDSCHAU

Über eine Aktivierung katalytisch inaktiver Metalle durch geringe Gasmengen

berichten russische Forscher. Während im Vakuum aufgedampfte Wolframschichten für die Äthylenhydrierung völlig inaktiv sind, verläuft die Reaktion an Schichten, die in Gegenwart geringer Mengen von H₂, Äthylen, O₂ oder Hahnfettdämpfen aufgedampft sind, mit einer Geschwindigkeit, die mit der an Ni- und Pt-Katalysatoren vergleichbar ist. Adsorptionsversuche zeigen, daß die Aktivierung auf Gasmoleküle zurückzuführen ist, die nicht an der Oberfläche des Metalls, sondern im Innern seines Gitters eingebaut sind, daß hierdurch eine Änderung der Gitterenergie bewirkt wird, daß aber die spezifische Oberfläche des Metalls unverändert bleibt. Mit zunehmendem Gasgehalt des Metalls durchläuft die Hydrierungsaktivität ein scharfes Maximum, das bei 0,2–0,5 Mol-% Gas pro Mol Metall liegt, um wieder auf Null abzusinken. Das Gas spielt also die gleiche Rolle wie sonst geringe Promotorzusätze bei Mischkatalysatoren, z. B. Zusätze von Al₂O₃ zu Fe₂O₃. Die molaren Mengen H₂ und N₂ zur Erzielung der optimalen Aktivität sind etwa gleich. — (K. Zhadanovskaya, V. Korolev, J. Mochan, C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS **30**, 26 [1941]; M. Babkova, J. Mochan, ebenda **30**, 32 [1941]; A. Rawdel, F. Yudin, ebenda **30**, 37 [1941].) (129)

Eine Steigerung der Aktivität von metallischen Katalysatoren

durch geringe, in das Gitter eingebaute Gasmengen wird z. B. bei Nickel beobachtet. Die gasaktivierten Katalysatoren unterscheiden sich dabei von den nichtaktivierten darin, daß die Geschwindigkeit der aktivierten Adsorption an den aktivierten Metallen erheblich größer ist als an nichtaktivierten, während die nur von der Größe der wahren Oberfläche abhängende molare Adsorption an beiden gleich ist. Die Promotorwirkung des Gases beruht also auf einer Erhöhung der Geschwindigkeit der Chemisorption eines Reaktionspartners. — (S. Roginsky, C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS **30**, 23 [1941]; K. Ablesova, S. Roginsky, T. Zellinskaya, ebenda **30**, 29 [1941].) (130)

Pigmente der Ommin- und Ommatingruppe, eine neue Klasse von Naturfarbstoffen,

sind hauptsächlich durch ein gemeinsames Chromogen, ihr Redoxverhalten und ihre Absorptionsspektren als zusammengehörig charakterisiert und nicht nur als Augen-, sondern auch als Körper- (Flügel-, Haut- und Exkret-) Pigmente im ganzen Stamm der Insekten verbreitet, wahrscheinlich auch bei anderen Tieren. Die säurestabilen und alkaliempfindlichen Ommatine, Stoffe vom Typus des Drosophila-Augenpigments, sind meist gut kristallisiert erhältlich; die Ommine, Stoffe vom Typus des Ephestia-Augenpigments, sind im Gegensatz zu den Ommatinen höher molekular, nicht dialysabel und reaktionsträge. Von den Melaninen, für die sie bisher gehalten wurden, unterscheiden sie sich durch Farbe, Löslichkeitseigenschaften, Redoxverhalten und Absorptionsspektrum. Die früher als „Melanophoren“ beschriebenen Chromatophoren (z. B. das Hypodermispigment der Spinnen) enthielten in den meisten der untersuchten Fälle lediglich verschiedene Ommatine, seltener daneben Ommine. — (E. Becker, Naturwiss. **29**, 237 [1941].) (128)

1X0,5 m bietet keine Schwierigkeiten mehr, nach Söderberg lassen sich Kohleelektroden bis zu 3 m Dmr. ohne weiteres einwandfrei handhaben. Die Auskleidung der Öfen ist wesentlich verbessert worden, ebenso die schnelle Bedienung, das Auswechseln der Elektroden, das Beschicken und das Abstecken. Eine weitere Ausdehnung der Öfen ist vorzusehen.

P. Rassbach, Nicetown, Philadelphia, Pa.: *Elektrothermisch erzeugte legierte Stähle.*

Der elektrische Ofen ist besonders geeignet zur Erzeugung hochwertiger Stähle. In den Vereinigten Staaten werden zwar bisher nur etwa 2% der gesamten Stahlerzeugung unter Verwendung elektrischer Energie gewonnen, dagegen etwa 20% aller legierten Stähle. Die Schwierigkeiten bei der elektrothermischen Herstellung und ihre Überwindung werden kurz geschildert, vor allem auch die Vermeidung von Einschlüssen aus dem Ofenmaterial und den Elektroden.

Ch. Kasper, National Bureau of Standards, Washington, D. C.: *Die Theorie des Potentials und die praktische Technik bei der kathodischen Abscheidung. 2. Systeme von Punkt/Fläche und Linie/Fläche.*

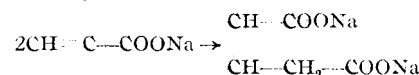
Fortsetzung der ersten Arbeit (Seite 242) und Ausdehnung der Berechnungen auf den Stromfluß zwischen einer punktförmigen Elektrode und einer großen Flächenelektrode. Fortsetzung der Arbeiten siehe die Vorträge bei der 78. Hauptversammlung.

Stereoisomerie bei substituierten Diphensäuren

Diphensäuren mit einem in Stellung 5,5' angegliederten vielgliedrigen Ringsystem lassen sich über ihre Brucinsalze in optische Isomere spalten. Die optisch-aktiven Säuren mit $n=10$ sind in Dioxanlösung rascher racemisierbar als die mit $n=8$; in alkalischer Lösung erfolgt die Racemisierung erheblich schneller, ohne daß man eine Abhängigkeit von der Größe der Zahl n beobachtet. — (R. Adams u. N. Kornblum, J. Amer. chem. Soc. **63**, 188 [1941].) (137)

Glutaconsäure

entsteht in guter Ausbeute, wenn man Propiolsäure in überschüssiger Alkalilauge auf etwa 60° erwärmt:



Propiolsäure erhält man bekanntlich leicht aus Acetylen-Natrium und CO₂. (Du Pont de Nemours Co. und N. D. Scott, Amer. Pat. 2218032.) (136)

Synthetisches Vitamin E (Tocopherol) beeinflusst die Wirkung der Ovarialhormone

Bei infantilen, mit Follikelhormon vorbehandelten, weiblichen Ratten wird nach F. Stähler die Wirkung des Gelbkörperhormons durch die Fütterung mit d,l- α -Tocopherylacetat (13 Tage lang täglich 3 mg) gegenüber Vitamin E-arm ernährten Tieren auf etwa das 10fache gesteigert. Beim Kaninchen wird durch d,l- α -Tocopherylacetat (13 Tage lang täglich 9 mg) eine Steigerung 1:1,5 erzielt. Ebenso wurde bei einer Frau (15 mg täglich) eine etwa 45%ige Wirkungssteigerung beobachtet. — (Klin. Wschr. **20**, 356 [1941].) (132)

Vitaminisierung der Margarine

Seit langem wurde eine Vitaminisierung der Margarine, wie z. B. in den Niederlanden, geplant, um die Margarine der Butter möglichst gleichwertig zu machen. Das Reichsministerium für Ernährung und Landwirtschaft veranlaßte im Einvernehmen mit den übrigen zuständigen Behörden, daß der Margarine in der Zeit vom 15. Januar bis April 1941 Vitamin-A-Konzentrate hinzugefügt wurden, und zwar so viel, daß die zugesetzte Menge dem mittleren Vitamin-A-Gehalt der Butter entsprach. Die Konzentrate stammen aus den vitaminreichen Lebern des Wals und einiger Fischarten (Thunfisch, Heilbutt, Rotbarsch, Dorsch); sie werden nach Entfernung der störenden Geruchs- und Geschmacksstoffe in raffiniertem Speiseöl gelöst und der Margarine während des Herstellungsganges je nach Arbeitsverfahren auf verschiedene Art und Weise zugesetzt. Am ratsamsten ist der Zusatz in der sog. Vakuum-Mischmaschine, in der die Margarine zum Schluß noch einmal gründlich durchgearbeitet wird; man kann das Vitaminkonzentrat aber auch beim Einlaß der Fettmischung in die Kanne zugeben. Da Vitamin A gegen Luftsauerstoff empfindlich ist und kein Verlust daran eintreten soll, sind beide Verfahren daraufhin eingehend geprüft worden. Alle Betriebe werden überwacht und laufend Stichproben entnommen. Zurzeit wird der Zusatz von Carotin geprüft; man legt