

und sehr große Verbrauchswerte an Oxydationsmittel. $n/2 \text{ KMnO}_4$ -Lösung zeigte natürlich in gleichen Einwirkungszeiten höhere Verbrauchsgrößen als $n/10$ Lösung, während anderseits mit $n/10$ Lösung an KMnO_4 und Schwefelsäure eine vollständige Zersetzung des CdS nicht erreicht werden konnte. Weiter waren die Verbrauchswerte für gleiche Filtersorten bei gleichen Einwirkungszeiten keineswegs reproduzierbar.

Da eine Zersetzung des CdS -Niederschlags mit $n/10 \text{ KMnO}_4$ -Lösung nicht vollständig ist, wurde mit $n/10$ Lösung gearbeitet. Dabei wurde festgestellt, daß die Oxydation des freigesetzten H_2S teilweise bis zur Schwefelsäure verläuft. Der Nachweis wurde erbracht durch Ausschalten der Schwefelsäure als saures Medium und Anwendung von Phosphorsäure, worauf sich Schwefelsäure deutlich nachweisen ließ. Auch in dieser Tatsache liegt ein weiterer Fehler begründet. Bei den Versuchsdaten der erwähnten Arbeit ist nicht zu erkennen, wie die Berechnung durchgeführt wurde und ob die Oxydation des intermedial zurückgebildeten H_2S nur bis zu S oder zur H_2SO_4 geleitet wird,

was sich wiederum rechnerisch verschieden auswirken muß. Denn für 1 Mol H_2S ergibt sich bei der Oxydation zu S ein Verbrauchswert an $n/2 \text{ KMnO}_4$ von 4000 cm^3 , während bei der Überführung in H_2SO_4 16000 cm^3 erforderlich sind. Da die Oxydation des CdS -Niederschlags in der bis zur vollständigen Zersetzung erforderlichen kurzen Behandlungszeit nicht eindeutig verlaufen kann, so ergeben sich dadurch weitere Unsicherheiten in der Berechnung der Analysenwerte.

Unsere orientierenden Versuche scheinen die Möglichkeit zu geben, die CdS -Niederschläge unter gewissen und gleichbleibenden Bedingungen mit dem Filter direkt zu wägen, dadurch reproduzierbare Werte zu erhalten und somit die Verwendung von Jod-Lösungen wirklich auszuschalten. Das Analysenverfahren in der von Petio dargelegten Form ist jedoch unbrauchbar. Wir werden zu gegebener Zeit an gleicher Stelle unsere endgültige Stellungnahme zu unseren eigenen Versuchen darlegen.

Eingeg. am 12. November 1947. [A 96]

Versammlungsberichte

Aussprache über Probleme der aliphatischen Chemie, insbesondere der synthetischen Kohlenwasserstoffe

GdCh-Ortsverband Braunschweig

Am 6. April 1948 fand im Hörsaal des Institutes für chemische Technologie der T. H. Braunschweig eine Vortragsfolge unter dem oben genannten Titel statt. Die Leitung der Tagung hatte Prof. Kroepelin. Etwa 60 Teilnehmer aus den Kreisen der Industrie und von der T. H. waren anwesend.

GEHRKE, Oberhausen-Holten: *Fragen der großtechnischen Herstellung von Kobalt-Kontakten zur Fischer-Tropsch-Synthese.*

Der Bedarf an Co-Kontaktmasse beträgt bei einer Lebensdauer von 4–8 Monaten etwa 4300 t/a. Im Bereich der Ruhrochemie wurden 1050 Ofenfüllungen jährlich verbraucht. Es ist also zu erwägen, ob und wie man die Kontaktmasse regenerieren soll. Die Kosten einer derartigen Aufarbeitung betragen etwa 50% der Neuherstellung. Besonders wichtig ist die Abscheidung von Verunreinigungen, die z. T. bei der Entleerung der Reaktionstürme oder aus dem Kieselgur-Träger (Rohgur) in den Katalysator gelangen. Durch verschiedene Fällungen gelingt es jedoch, die Aufgabe zu lösen. Besonders schwierig ist Abtrennung von C-haltigen Verunreinigungen. Die Abriebfestigkeit sowie Korngroße und -Form stellen oft schwierige Aufgaben. Um den Kontakt in brauchbare Form zu bringen, wurden verschiedene Sonderapparaturen entwickelt: a) Strangpressen mit anschließender Siebung, b) Apparate zur Herstellung von Fadenkorn von 2 mm Durchmesser. Besonders bewährt hat sich c) das sog. „Schiffchenkorn“, das auf Walzen hergestellt wird und sich beim Trocknen wegen der Schrumpfung gut ablöst. Bei der Reduktion des Katalysators arbeitet man bisher im Kleinetagenbetrieb, doch wird die Ausarbeitung eines kontinuierlichen Prozesses angestrebt.

Aussprache: G. Wietzel, Mackenheim (Odenwald): Ist der Zusatz von Thorium noch notwendig? Wir haben s. Zt. in Ludwigshafen-Oppau Kobalt-Katalysatorenkontakte entwickelt, die frei von Th waren und doch über 50% Paraffin gaben. H. Kölbel, Homberg (Niederrhein): Hinweis auf eine Arbeit von *Waxford*¹⁾ in der die Rolle der Aktivatome ThO_2 und MgO darin gesehen wird, daß diese Verbindungen die Sinterung der als bimolekular angenommenen Kobalt-Schicht verhindern. Die Gefahr der Sinterung besteht bei der Reduktion und bei der Synthese. B. Löpmann, Rünthe üb. Kamen: Man kann heute noch nicht mit Sicherheit sagen, welcher Kontakt die besseren Ergebnisse haben wird, da aus einer Labor-Überprüfung nicht unbedingt auf die Leistung der Kontakte im Großbetrieb geschlossen werden kann. Im Großbetrieb haben wir meines Erachtens bei den bisherigen Kontakten noch keine maximalen Leistungen erzielt. Man muß mit Überraschungen rechnen. Ein großer Unterschied zwischen der Laborprüfung und den Verhältnissen im Betrieb liegt besonders darin, daß man bei Laborversuchen keine Vorsorge zu treffen braucht, um die Reaktionswärme abzuführen. Beim Großbetrieb muß man dieser Tatsache dagegen nicht nur apparativ, sondern auch hinsichtlich der eigentlichen Führung der Synthese größte Aufmerksamkeit schenken. H. Kölbel, Homberg (Niederrhein): Eine Übereinstimmung zwischen den Laborergebnissen und großtechnischen Ergebnissen von Fischer-Kontakten kann solange nicht erwartet werden, wie die Schichtlänge in beiden Fällen nicht gleich gehalten wird, da der Einfluß der gebildeten Reaktionsprodukte auf den Kontakt von ausschlaggebender Bedeutung ist. W. Foerst, Fronhausen-L.: Spielen Änderungen der Oberflächenstruktur der Kontakte eine Rolle? Roelen, Oberhausen-Holten: Gefügeänderungen sind ohne Einfluß. Koch, Mühlheim: Liegen Erfahrungen über andere Fällungsformen des Kobalts als in Form des Carbonats vor? Versuche im KWI zur Fällung mit Ammoniakgas ergaben unwirksame Kontakte, während bei gleichzeitigem Einleiten von Kohlendioxyd sehr gute Katalysatoren erzielt wurden. Roelen, Oberhausen-Holten: Es kommt stets wesentlich auf den Verteilungszustand an.

H. SCHÜTZA, Seelze: *Verhalten des Co-Fischer-Kontaktes gegenüber Wasser und Wasserdampf bei der Synthese.*

Bei der Kohlenwasserstoffsynthese nach Fischer-Tropsch wurde die Beobachtung gemacht, daß bei Beaufschlagung mit feuchtem Gas der Kontakt in der obersten Schicht völlig duroxydiert wurde, sofern die Gastemperatur in der Nähe des Taupunktes lag. Da Sauerstoff als Oxydans auszuschließen

war, konnten nur CO_2 oder H_2O die Reduktionswertverminderung bewirken. Aus bekannten Gleichgewichtsmessungen über $\text{Co}-\text{CoO}$ ergaben sich bei den im Synthesegas vorhandenen Gehalten an CO_2 und H_2O Kohlenoxyd-Drücke von ca. 10^{-3} und H_2O Drucke von ca. 10^{-3} at, d. h. Drücke, die weit unterhalb der im Synthesegas vorhandenen liegen, so daß eine Oxydation danach ausgeschlossen erscheint. Berücksichtigt man aber, daß das Co in fein verteilter Form vorliegt, so erhöhen sich im Gleichgewicht mit H_2O die H_2O -Drücke bei einer zu 3200 erg/cm^2 angenommenen Oberflächenergie und einer Teilchengröße des Co von 100 bzw. 50 Å auf ca. 10^{-1} bzw. 10^1 bis 10^3 at, d. h. nach dieser energetischen Abschätzung²⁾ wäre die Oxydation möglich, sofern das entstehende Oxydationsprodukt im weitgehend inaktivem Zustand entsteht. Diese Möglichkeit besteht nun in Gegenwart flüssigen Wassers, wobei durch Rekristallisation Bildung inaktiver Kobaltoxyd(hydrats) möglich ist. Diese Voraussetzungen konnten durch eine Reihe von Versuchen erhärtet werden. So z. B. entwickelt ein eine Stunde im Vakuum auf 400° erhitzter und entgaster Katalysator mit Wasser Wasserstoff, was aber beim Erhitzen auf 800° ausbleibt, d. h. das Co ist im letzteren Falle rekristallisiert und inaktiv geworden. Leitet man ein hälfiges $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Gemisch über Kontakt bei der Taupunktstemperatur (ca. 80°), so erfolgt Oxydation, die aber mit wachsender Überschreitung des Taupunktes rasch vermindert. So wird auch verständlich, warum der Kontakt sich in den bereits zur Umsetzung gelangten stark wasserdampfhaltigen Synthesegasen bei den dort herrschenden Temperaturen um 180° nicht oxydiert.

Aussprache: H. Kölbel, Homberg: Spielen nicht vielleicht auch andere Verbindungen als Kobalt (z. B. C-Verbindungen) eine entscheidende Rolle? Nach unseren Untersuchungen tritt eine messbare Reaktion des Wasserdampfes erst bei etwa 220° ein, also wesentlich über Synthesetemperatur. Bei 240° werden etwa 8–10% des Wasserdampfes umgesetzt. **Vortr.:** Es mögen Verunreinigungen vorhanden sein. Ausschlaggebend ist aber der feine Verteilungszustand mit der höheren Energie. Löpmann, Rünthe üb. Kamen: Kenntnisse über die vom Vortr. berichteten Schädigungen der Kontakte der 2. Stufe sind für den Betrieb außerordentlich wertvoll. Wenn so starke Schädigungen durch Wasserdampf erfolgen können, so ist ernsthaft zu prüfen, ob die bei uns grundsätzlich durchgeführte Arbeitsweise, jeden frischen Kontakt in der 2. Stufe anzufahren, richtig ist. Bei uns konnte durch diese Arbeitsweise ein Kontaktlebensalter von 8 Monaten und mehr erreicht werden, obwohl infolge Sättigung des Gases der 2. Stufe mit Wasserdampf und der Eintrittstemperatur von etwa 50° Schädigungen dieser Art hätten eintreten müssen. Es erhebt sich daher die Frage, ob die beobachteten Kontaktschädigungen nicht noch auf andere Gründe zurückzuführen sind. **Vortr.:** Bei 50° ist der Wasserdampfgehalt des Gases wesentlich geringer als bei 80° , so daß die Menge des die Kontaktoxydation bewirkenden flüssigen Wassers erheblich geringer sein muß. Außerdem hängt sie von den vorliegenden Betriebsbedingungen, d. h. dem Übersättigungsgrad, ab. Die Reduktionswertverminderung beschränkt sich auf eine dünne Schicht an der Gaseintrittsstelle.

A. SCHEUERMANN, Ludwigshafen: *Beobachtungen an Eisenschmelzkontakten für die Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff.*

Während des Krieges waren in den verschiedensten Werken Untersuchungen mit dem Ziel angestellt worden, den Kobalt-Katalysator der Benzin-Anlagen nach Fischer-Tropsch durch solche auf der Basis Eisen zu ersetzen. Im Ammoniak-Laboratorium der damaligen I.G. Farbenindustrie hatte man neben Fällungs- und Sinterkontakten auch solche untersucht, die durch Schmelzen von Eisen im Sauerstoff-Strom unter Zusatz von Aktivatoren gewonnen wurden. Nachteile eines solchen Schmelzkontakte sind: hohes Schüttgewicht (unr. 2,7) und erforderliche hohe Reduktionsstemperatur; Vorteile: gute Reproduzierbarkeit, unvergleichliche mechanische Festigkeit und Unempfindlichkeit gegen kurzdauernde Störungen während der Synthese.

Der Nachteil der bei hohen Temperaturen durchzuführenden Reduktion läßt sich durch hohe Volumengeschwindigkeit des Reduktionsgases beheben.

¹⁾ Vgl. z. B. R. Fricke: Handbuch der Katalyse (J. Springer 1943), IV. Band, Seite 146ff.

Bei der Suche nach der optimalen Kontaktbelastung mit Wasserstoff kommt man schließlich zu einem Wert, über den hinaus eine weitere Steigerung der Gasgeschwindigkeit keinen Vorteil mehr bringt. Man kann annehmen, daß bei der optimalen Belastung der bei der Reduktion gebildete Wasser, dampf praktisch im Augenblick seiner Bildung auch bereits von dem Kontakt weggeführt wird. Bleibt er dagegen längere Zeit mit dem Kontakt in Berührung, so ergibt sich die Möglichkeit eines hin- und hergehenden Spieles von Oxydation und Reduktion, was infolge erhöhter Beweglichkeit der Eisenatome zur Ausbildung größerer Krystalle und damit zu geringerer Aktivität führt.

Besonders günstige Verhältnisse hinsichtlich der Gewinnung eines sehr aktiven Kontaktes erzielt man durch große Strömungsgeschwindigkeiten des Reduktionsgases bei möglichst niederen Reduktionstemperaturen. Ein Beispiel hierfür bietet der bei der Synol-Synthese²⁾ von Lcuna eingesetzte Katalysator, der bereits bei Temperaturen von 180—190° arbeitet, einer für Eisenkontakte ungewöhnlich niederen Synthesetemperatur.

Ein solcher von Leuna gelieferter, reduzierter Schmelzkontakt zeigte nach einem in Oppau durchgeführten Syntheseversuch bei Mitteldruck (12 atm) bei der Röntgenaufnahme die Struktur eines von Dr. Halle, Oppau, erstmals gefundenen neuen hexagonalen Eisen carbides Fe_3C , sonst nur beobachtet bei kupfer-haltigen Fällungskontakten, deren Reduktionstemperaturen wesentlich niedriger liegen. Die Gitterdimensionen, sehr ähnlich denen des Eisen nitrides Fe_3N , stimmen nicht überein mit denen der Eisencarbide, die von Hägg oder von Hofmann und Groll beschrieben wurden.

Von weiteren 90 untersuchten Proben von Schmelzkontakten zeigten nur noch zwei alkalireiche Kontakte das gleiche Röntgendiagramm, während in der weit überwiegenden Zahl von Aufnahmen Häggisches Carbid neben Magnetit erkennbar war. Magnetit allein fand sich in alkalisfreien Kontakten.

Zuweilen führte der gleiche gebrauchte Kontakt, trotz u. E. gleicher Vorbehandlung, bei verschiedenen Versuchen zu verschiedenen Röntgenbefunden. Diese Erscheinungen führen wir auf Veränderungen der Struktur während der Mitteldrucksynthese zurück. Daß solche Übergänge möglich sind, zeigen die röntgenographischen Untersuchungen von Dr. Herbst, Oppau, der fand, daß bei thermischer Nachbehandlung gebrauchter Kontakte bei höheren als den üblichen Synthesetemperaturen das neue hexagonale Carbid irreversibel in Häggisches Carbid übergeht, es demnach als Zwischenprodukt bei der Carbidierung des Eisens aufzufassen ist, welches umso instabiler ist, je höher die Temperatur ist: Ein Kupfer-Zusatz zu den Kontakten verlagert, je nach dem Kupfer-Gehalt, die Umwandlungstemperatur um 50—100° höher.

Mit MgO aktivierte Schmelzkontakte sind wenig geeignet, um gesättigte geradkettige Paraffine (Gatsch + Hartparaffine) zu gewinnen. Sie sind aber dort am Platze, wo man auf ungesättigte Produkte mittlerer Kettenlänge (bis etwa C_{10}) Wert legt. Der Olefin-Gehalt ist dabei von dem Verhältnis K/MgO abhängig und nähert sich schon bei geringen Alkaligehalten schnell einem optimalen Olefin-Gehalt von ca. 75—80% in der Gatsch-Fraktion von 320—450°. Bei sehr kleinen Alkaligehalten, wo der Olefin-Gehalt noch gering ist, wo man also wunschgemäß weitgehend gesättigte Produkte hätte, ist aber wiederum der Paraffin-Gehalt so gering, daß sich darauf keine Paraffin-Synthese aufbauen läßt.

Durch geeignete Wahl der Aktivatoren läßt sich auch mit Hilfe der Schmelzkontakte die Kohlenwasserstoff-Synthese in verschiedene Richtungen lenken. Besondere Beachtung verdienen dabei die katalytischen Einflüsse von Fluorid-Zusätzen. Die Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen, erlaubten aber schon manche interessante Beobachtung.

Aussprache: Kölbel, Homberg/Niederrhein: Bei thermomagnetischer Untersuchung an Eisenfällungskontakten (gemeinsam mit R. Juza) fanden wir vor einigen Jahren ebenfalls ein für die Synthese ausschlaggebendes Eisen carbid mit der analytischen Zusammensetzung Fe_3C , das bei etwa 230° eine Umwandlung erfahren kann. Auch der Einfluß des Kupfers auf die Bildung dieser Verbindung kann aus den Untersuchungen dieser Zeit bestätigt werden.

H. KOCH, Mülheim-Ruhr: Über die Zusammensetzung der Syntheseprodukte.

Im K.W.I., Mülheim-Ruhr, wurden die Untersuchungen zur genaueren Erforschung des Kogasins in den vergangenen Jahren fortgesetzt. Eingehend wurde vor allem die Zusammensetzung des Gasols und Benzins sowie die Frage des Iso-Gehaltes in den verschiedenen Siedebereichen bearbeitet.

Grundlage der Trennung bildete in fast allen Fällen die Feinfraktionierung, daher wurde die Entwicklung trennscharfer Kolonnen besonders gefördert. Die Konstruktion der Drehbandkolonne zur Analyse kleiner Substanzmengen wurde in verschiedener Hinsicht verbessert und jetzt auch für das betriebsichere Arbeiten im Vakuum ausgestaltet. Als rotierender Füllkörper dient neuerdings ein in besonderer Weise hergestelltes Spiralband aus V2A-Stahldraht, das einen besonders ruhigen Lauf sowie eine verbesserte Trennleistung gewährleistet. Zur Destillation größerer Substanzmengen wurden Füllkörperkolonnen verschiedener Abmessungen und mit verschiedenartigem Füllmaterial verwandt. Die Kolonnen wurden außer bei Normaldruck auch unter erhöhtem Druck zur Gasol-Fraktionierung sowie im Vakuum zur Zerlegung der Dieselöl-Fraktion betrieben. Auch für die Tieftemperaturdestillation wurden mehrere Kolonnentypen entwickelt.

Zur Olefin-Abtrennung wurde in erster Linie die Quecksilberacetat-Methode benutzt, ergänzend wurde die Eignung von Silbersalz-Lösungen untersucht. Mit einer wäßrig-methanolischen Lösung von Silbernitrat können die Pentene und Hexene recht gut aus ihren Mischungen mit Paraffinen ausgeschüttelt werden, beim Übergang zu höheren C-Zahlbereichen verschlechtert sich der Trenneffekt jedoch schnell. Silberperchlorat übertrifft das Nitrat infolge seiner größeren Löslichkeit in der Wirkung beträchtlich und gab im Hepten-Bereich sogar einen besseren Trenneffekt als bei den Hexenen.

²⁾ Vgl. Teil B dieser Ztschr. 20, 255 [1948].

Ein schwerwiegender Nachteil des Perchlorats ist, daß es in Gegenwart organischer Verbindungen gelegentlich zu heftigen Zersetzung reagiert.

Zur Unterscheidung der Olefine mit endständiger Doppelbindung von ihren Isomeren ist in ihrer Aufstellung mit Quecksilber(II)-salzen ein Weg gegeben. Die Bestimmung erfolgte mit einer Lösung von Quecksilberacetat in Eisessig. Auch bei Anwendung von Olefin-Gemischen verschiedener C-Zahlbereiche fallen zuerst die α -Olefine aus.

Die Auswertung der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeit mit Peressigsäure ermöglicht ebenfalls eine angenehme Erfassung der endständigen Doppelbindungen in Isomerengemischen.

Bei der Analyse von Synthesegasolen verschiedener Herkunft wurden erhebliche Unterschiede im Olefin-Gehalt festgestellt, die Werte lagen zwischen 24 und 75% Buten im C_4 -Bereich. Dagegen war der Isogehalt bei allen Proben übereinstimmend etwa 10%. Das gefundene Mengenverhältnis von Buten-1 zu Buten-2 entspricht nicht dem thermodynamischen Gleichgewicht, vielmehr ist wesentlich mehr α -Olefin vorhanden. Obwohl der Kobalt-Katalysator die Verschiebung der Doppelbindung zu katalysieren vermag, kommt es also unter Synthesebedingungen nicht zur Einstellung des Gleichgewichts.

Im Benzinbereich finden sich außer den geradkettigen Paraffinen und Olefinen in größerer Menge nur noch die Isomeren mit einer Methyl-Verzweigung. Die in 2-Stellung methylierten Kohlenwasserstoffe waren etwa doppelt bis dreifach so stark vertreten wie die 3-Methyl-Verbindungen. Bei Produkten aus normalem Synthesegas herrschen die Olefinisomeren mit mittelständiger Doppelbindung vor, während bei kohlenoxyd-reicherem Ausgangsgas etwa gleiche Anteile an α - und nichtendständigen Olefinen gefunden wurden. Es liegt die Vermutung nahe, daß die α -Olefine primär bei der Synthese entstehen und aus ihnen durch Doppelbindungsverschiebung die isomeren Olefine bzw. durch Hydrierung die zugehörigen Paraffine gebildet werden.

Hinsichtlich der Verzweigungszahl wurde der C_6 - und C_7 -Bereich zahlreicher Syntheseprodukte genau untersucht, und zwar aus der Kobalt-Normal- und Mitteldruck- sowie aus der Eisen-Mitteldrucksynthese. Für den C_6 -Bereich ergaben sich Isogehalte zwischen 11 und 16%, für den C_7 -Bereich zwischen 11 und 18%. Die Untersuchung wurde in einigen Fällen auch auf das Dieselsöl ausgedehnt, wobei bis zu 30% Isoparaffine festgestellt wurden. Die Ergebnisse machen es unwahrscheinlich, daß in den zu den untersuchten Benzin- und Dieselölproben gehörigen Gatsch-Faktionen weniger Isoparaffine oder sogar nur geradkettige Kohlenwasserstoffe vorliegen können.

Aussprache: A. Scheuermann, Ludwigshafen: Vortr. stellt eine Diskrepanz fest zwischen den gefundenen Werten für den Isoparaffin-Gehalt, den er durch Feindestillation des Benzens und Oppau durch die Untersuchung des Paraffingatsches gefunden haben. Es handelt sich dabei um die fraktionierten Primärprodukte, die mit Eisen-Kontakten bei Mitteldruck bei den Vergleichsversuchen in Ruhland erhalten wurden. Er fand in der Benzinfraktion einen Isoparaffin-Gehalt von 12—14% und schließt daraus, daß derjenige der Gatschfraktion dann nicht kleiner gefunden werden dürfte, auf keinen Fall sei 0% zu erwarten, wie Oppau in einigen Proben fand. Im Ammoniaklaboratorium Oppau wurde damals — Anfang 1944 — jede der Proben 4 mal nach der von Dr. Leithe und später nochmals von Dr. Kotschmar verbesserten Schaarerschmidt-Methode untersucht und gut übereinstimmende Werte gefunden. Die Mängel der Methode waren bereits mehrfach Gegenstand eingehender Diskussionen. Die Methode ist rein empirisch und zu ihrer Ausführung gehört viel praktische Erfahrung. Bei der Verbesserung der Methode durch Dr. Kotschmar wurden eingehende Untersuchungen mit den verschiedensten Testsubstanzen und deren Mischungen (methyl-äthyl-propyl-verzweigten, allein und zusammen) durchgeführt und wir glauben, daß wir uns auf die angegebene Fehlergrenze von ± 5 Einheiten verlassen können. H. Luther, Braunschweig: Entsprechend den Ergebnissen von Koch u. a. wurden durch Raman-spektroskopie in den Vorlauffettsäuren zwischen 8 und 12% verzweigte Produkte festgestellt. — Allgemein wurde der Wunsch nach einer verbesserten einfachen und genauen Bestimmungsmethode der Geradkettigkeit betont und auf die Bedeutung der UR-Methode⁴⁾ hingewiesen.

ROTTIG, Oberhausen-Holten: Charakterisierung und Identifizierung der bei der Fischer-Tropsch-Synthese anfallenden Verbindungen durch Halbmikro- und Mikromethoden.

Beim Vorliegen kleiner Mengen von Syntheseprodukten (Laboratoriumsversuchen) haben sich Halbmikro- und Mikroanalysenmethoden als notwendig erwiesen, um möglichst viele Konstanten sicher bestimmen zu können. An weiteren Vorteilen seien erwähnt: 1. Ersparnis an Chemikalien und Lösungsmitteln, 2. Ersparnis an Glassachen, da die benötigten Mikrogeräte mit nur geringem Aufwand herzustellen sind, 3. Ersparnis an Zeit durch Verkürzung der Reaktionsdauer infolge Änderung der Konzentrationsverhältnisse in den Reaktionslösungen, ferner durch Verzicht auf Einwaagen, da mit Ausnahme der Dichtebestimmung, ausschließlich Einmessungen mittels besonderer Mikropipetten vorgenommen werden. Wasser-Isopropylalkohol-Gemisch verringert bei der Titration mit wässrigen Lösungen die Tropfengröße und steigert die Genauigkeit.

Nach Zerlegung des Produktes durch Feinfraktionierung wird die Dichtebestimmung der einzelnen Fraktionen in einem selbst hergestellten Pyknometer aus 3 mm Kapillarrohr (Jenaer Glas) vorgenommen. Die eingefüllte Menge wird gravimetrisch bestimmt, gleichzeitig volumetrisch durch Abmessen der Einfüllhöhe mit einer Millimeterskala und Multiplikation der Einfüllhöhe mit dem Kapillarquerschnitt. Konstante Temperaturen müssen durch Benutzung von Thermostaten eingehalten werden. Die Bestimmung der Mikrojodzahl geschieht mittels $n/10$ Bromlösung nach Kaufmann. Bei Mengen von ca. 3 mg läßt sich die Reaktionsdauer auf 2 min abkürzen, da ein Überschuß an Brom-Lösung angewandt wird. Diese Zeit reicht bei sämtlichen Olefinen der Primärsynthese aus, um vollständige Bromaddition ohne nennenswerte Nebenreaktionen zu erreichen. Rücktitration des unverbrauchten

⁴⁾ Vgl. diese Ztschr. 59, 28 [1947].

Broms erfolgt jodometrisch. Auch die arsenometrische Bestimmungswweise ist anwendbar. Bei der Bestimmung der OH-Zahl wird ein Gemisch aus Essigsäureanhydrid, Pyridin und Toluol angewandt. Acetylierungsduer 60 min bei 95°, Substanzmenge 40–150 mg. Nach Verseifen des unverbrauchten Essigsäureanhydrids durch Zugabe von 2 cm³ Wasser Rücktitration mit n/5 wässriger KOH, Indikator Phenolphthalein. — Die NZ wird durch Titration mit n/50 KOH ermittelt, die VZ durch Verseifung der Ester mit n/10 alkoholischer KOH und Rücktitration der unverbrauchten Lauge mit n/10 H₂SO₄ gegen Phenolphthalein. Die Analysenmenge hat sich bei der NZ wegen der häufig sehr niedrigen Werte etwas nach der voraussichtlichen Höhe dieser Kennzahl zu richten und beträgt 30–300 mg. — Zur Bestimmung der CO-Zahl werden ca. 30–50 mg Substanz benötigt, als Reagens wird überschüssiges, freies Hydroxylamin in verdünntem Alkohol verwendet. Rücktitration des unverbrauchten Hydroxylamins mit n/10 HCl, Indikator Methylorange oder Methylrot. Bei sämtlichen Titrationen werden ausschließlich Mikrobüretten aus Kapillarrohr von 3 mm Durchmesser und einer Länge von ca. 500 mm verwandt.

Auf eine weitere Halbmikromethode, die Hydrierjodzahl zur Bestimmung von Olefinen wurde hingewiesen. Daire apporative Handhabung etwas schwierig ist, eignet sie sich weniger für Betriebszwecke als zu wissenschaftlichen Untersuchungen. Hervorzuheben ist ihre hohe Genauigkeit und der besondere Vorteil, daß bei der Untersuchung von Kohlenwasserstoffen keinerlei Nebenreaktionen eintreten. Einwaage 30–50 mg. Die Fehlergrenze sämtlicher Mikromethoden ist etwas kleiner als diejenige der üblichen Makromethoden.

W. GILFERT, Mülheim-Ruhr: *Arbeiten auf dem Gebiete der Alkylierung von Isoparaffinen mit Olefinen in Gegenwart von Fluorwasserstoff.*

1939 wurde Fluorwasserstoff als sehr wirksamer Katalysator für die Alkylierung von Isoparaffinen mit Olefinen erkannt⁵), der der bereits vorher in der Technik verwendeten konz. Schwefelsäure in vielen Beziehungen weit überlegen ist. So kann z. B. auch Propen ohne Schwierigkeiten in Gegenwart von Fluorwasserstoff umgesetzt werden. Erhöhte Reaktionstemperaturen führen nicht, wie bei Anwendung der konz. Schwefelsäure, zu Oxydationsreaktionen und damit zum Erlahmen des Katalysators unter Bildung teerartiger Produkte. Von besonderer Bedeutung ist die einfache Regenerierbarkeit des durch Verdünnung mit Wasser bzw. löslichen organischen Verbindungen allmählich unwirksam gewordenen HF-Katalysators; durch einfaches Abdestillieren läßt sich die aktive Säure ohne größere Verluste wiedergewinnen. Äthylen, das mit Schwefelsäure nicht zur Umsetzung gebracht werden kann, widersteht auch der Alkylierung in Gegenwart von Fluorwasserstoff allein; ein geringer Zusatz von Borfluorid genügt jedoch, um auch dieses Olefin zur Vereinigung mit Isobutan bzw. Isopentan zu bringen.

Die Arbeiten im K.W.I. für Kohlenforschung führten zur Entwicklung einer Alkylierungsapparatur für kontinuierlichen Betrieb unter Druck. Die Anordnung bestand aus einem 2 m langen, senkrecht angebrachten Reaktionsrohr von 26 mm lichter Weite und 1 l Inhalt, das etwa zur Hälfte mit Fluorwasserstoff gefüllt war. Die Isoparaffin-Olefin-Mischung wurde über eine Druckförderpumpe von unten in das Rohr eingepreßt und das Reaktionsprodukt nach dem Verlassen der Apparatur in vorgelegten Stahlflaschen aufgefangen. Mit dieser kleinen Einrichtung stellten wir 36 l fertiges Alkylat pro Tag her. Durch Vergrößerung des Rohrdurchmessers z. B. auf 8 cm ließe sich bei entpr. Durchsatz ohne weiteres das zehnfache an Alkylat gewinnen. Die bei der Alkylierung freiwerdende Wärme, die etwa 150 kcal je kg Alkylat beträgt, ist durch entpr. Paraffin-Überschuß der Einsatzmischung leicht zu beherrschen.

Ein in unserer Apparatur aus C₄, C₅ und C₆-Kohlenwasserstoffen hergestelltes Alkylat der Siedegrenzen 27 bis 180° C hatte die Oktanzahl 90, die nach Zugabe von 0,8 cm³ Bleitetraäthyl je Liter auf über 100 erhöht wurde.

Der geschilderte Stand unserer Arbeiten war zu Beginn des Jahres 1941 erreicht worden. 1944 entnahmen wir einer amerikanischen Veröffentlichung⁶), daß man zwischen auch in den USA. die Bedeutung des Fluorwasserstoffs als Katalysator für die Alkylierung von Isoparaffinen mit Olefinen entdeckt hatte. Das entspr. Patent wurde am 30. 12. 1941 der *Universal Oil Products Co.* erteilt⁷). Im Dezember 1942 war bereits von der *Phillips Petroleum Co.* die erste großtechnische Fluorwasserstoff-Alkylierungsanlage in Betrieb genommen worden.

Bezüglich der qualitativen Zusammensetzung der mit Fluorwasserstoff gewonnenen Produkte besteht kein wesentlicher Unterschied zu den durch Vermittlung anderer Katalysatoren hergestellten Alkylaten. Die quantitative Zusammensetzung der Alkylierungsprodukte ist weitgehend von den Reaktionsbedingungen abhängig. Neben der Primärreaktion, d. h. der Addition eines Isoparaffins an eine Olefimolekel, die offenbar durch niedrige Umsetzungstemperaturen und hohes Paraffin : Olefin-Verhältnis begünstigt wird, finden zahlreiche Nebenreaktionen statt, die z. B. in einer weiteren Alkylierung des primär entstandenen Alkyats mit dem Olefin zu hochsiedenden Isoparaffinen bestehen können oder in einer Wiederaufspaltung des Alkyats oder auch in einer Polymerisation des Olefins zu höheren Olefinen, die wiederum befähigt sind, Isobutan bzw. Isopentan zu alkylieren.

Aussprache: **K. W. Schneider, Hannover:** Flüssigwasser wirkt nicht nur alkylierend und polymerisierend, sondern besitzt für organische Stoffe-, Sauerstoff- und Schwefelverbindungen ein ausgezeichnetes Lösungsvermögen. Die Säure wurde zur Raffination von Mineralölfraktionen im Laborversuch mit gutem Erfolg benutzt. **Vortr.:** Die Säure kann bis 5% Wasser enthalten, ohne daß ihre Eigenschaften wesentlich schlechter werden.

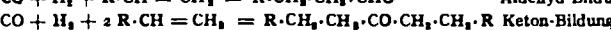
⁵⁾ Studien- und Verwertungsgesellschaft, *F. Fischer* und *H. Koch*, Mülheim-Ruhr, DRP. 742578 vom 11. Juli 1939, ausg. 8. Okt. 1943. Verfahren zur katalytischen Alkylierung von Paraffinkohlenwasserstoffen, insbesondere Isoparaffinen mit Olefinen, gekennzeichnet durch die Verwendung von Fluorwasserstoff als Katalysator.

⁶⁾ Chem. Trade J. a. Chem. Eng. 1943, Dez., 652.

⁷⁾ v. Grosse und Linn, Universal Oil Products Co., U.S. Patent 2267730, v. 30. Dez. 1941.

O. ROELEN, Oberhausen-Holten: Über Aldehyd-Synthesen.

Bei der Aldehyd-Synthese nach Roelen wurde frühzeitig aus Äthylen außer dem Hauptprodukt Propanol unter den Nebenprodukten in geringer Menge Diäthylketon gefunden⁸⁾. Daraus wurde geschlossen, daß auf diese Weise nach den beiden Gleichungen



allgemein eine Synthese von Oxo-Verbindungen möglich sei. Das ist aber nicht der Fall. Es ist nicht gelungen, wahlweise Ketone zu erzeugen. Daher handelt es sich einstweilen um eine Aldehydsynthese, nicht um eine Oxo-Synthese⁹⁾.

Die katalytischen Zwischenstufen der Aldehyd-Bildung konnten erst zum Teil aufgeklärt werden. Der Nachweis der Aldehyd-Bildung aus Olefin, Kohlenoxyd und Wasserstoff gibt Einblick in den Ablauf der Direkt-Synthese sauerstoff-haltiger Verbindungen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff. Bei der katalytischen Hydrierung des Koblenoxyds an Kobalt oder Eisen bei normalen oder mittleren Drucken und unterhalb von 300° ist für die Bildung der Hauptmenge der sauerstoff-baltigen Produkte folgende genetische Reihe wahrscheinlich: Kohlenoxyd — Carbid — Methylen Olefin — Aldehyd — Alkohol — Ester. Ester erscheinen als die stabilen Endprodukte, gebildet aus Alkoholen durch Dehydrierung oder einfach aus je zwei Molen Aldehyd. Daß höhere Alkohole aus Direktsynthese weniger verzweigt sind als solche aus CO-H₂-Anlagerung an Olefine, läßt sich damit erklären, daß die Anlagerung an Olefine im Status nascenti einer stereochemischen Lenkung unterliegt, wie sie von der Aldehydsynthese aus verzweigtkettigen Olefinen her bekannt ist.

W. GRIMME, Homberg: *Über die Grundlagen der Alkoholsynthese aus Fischer-Tropsch-Olefinen.*

Aliphatische Olefine werden heute in technischem Maßstabe zu verschiedenen Zwecken mit Schwefelsäure zu Alkyl-schwefelsäureestern umgesetzt. Die Natriumsalze der sauren Ester aus höheren Olefinen mit 10 bis 18 C-Atomen dienen als Waschmittel, während niedrige Olefine (C₂H₄ bis C₆H₁₂) in den letzten Jahren in steigendem Umfange für die Darstellung von sekundären Alkoholen zur Lösungsmittelgewinnung eingesetzt werden sind. Abgesehen vom Äthylen werden die Olefine in flüssiger Phase mit H₂SO₄ von 75–87% zur Reaktion gebracht. Dialkyl-schwefelsäureester werden bei diesen Säurekonzentrationen auch bei Überschuß an Olefinen nur in geringem Maße gebildet. Bei der bevorzugten Bildung der Monoalkylester bleibt die Monohydratstruktur der H₂SO₄ erhalten, wie die Konstanz der Wärmestörung und der Hydratwassergehalt von isolierten alkylschwefelsäuren Salzen beweisen. Die Schwefelsäure-Anlagerung erfolgt nach der Regel von Markownikow, durch Peroxyd wird die Anlagerung nicht beeinflußt. Die Gleichgewichtskonstanten der Hydrolyse von Monoethyl- und Monopropyl-schwefelsäureester zeigen, daß schon bei normaler Temperatur und geringer H₂O-Konzentration die Ester weitgehend zu den Alkoholen verschift sind. Die selbst in höheren Schwefelsäure-Konzentrationen eintretende Hydrolyse des Isopropylesters zu Isopropylalkohol erklärt die Aufnahmefähigkeit der Schwefelsäure für mehr als 1 Mol Propylen, ohne die Bildung von Dipropyleulfat annehmen zu müssen. Vom Butylen an verschiebt sich das Hydrolysegleichgewicht zu Gunsten der Ester. Die Einstellung dieses Gleichgewichtes wird mit steigender H-Ionenkonzentration beschleunigt. Bei der Alkohol-Bildung durch Verseifung der sauren Ester bei erhöhter Temperatur sind als störende Nebenreaktionen die Äther-Bildung, die bei längerer Einwirkung von Alkoholen auf Alkyl-schwefelsäureester eintritt, und die Rückbildung von Olefinen zu beachten. Letztere Reaktion wird unterdrückt bei genügender Verdünnung des sauren Esters. Die Reaktionsverhältnisse der höher molekularen Olefine komplizieren sich durch das unterschiedliche Verhalten der einzelnen Strukturisomeren eines Olefins gegenüber H₂SO₄, beispielsweise ist die Absorptionsgeschwindigkeit des 1-Butylen doppelt so hoch wie beim 2-Butylen. Mit steigendem Molgewicht der Olefine wächst unter dem Einfluß von H₂SO₄ die Neigung zur Polymerisation. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, für die Ester-Bildung die Reaktionstemperatur um so tiefer zu halten, je höher das Molgewicht der Olefine ist. Ferner wird die Polymerisation begünstigt durch Anwesenheit verzweigter Olefine. Bei dem geringen Verzweigungsgrad der Fischer-Tropsch-Olefine erweisen sie sich als besonders brauchbar zur Synthese der sekundären Alkohole im Vergleich zu Olefinen aus Crackprozessen.

Aussprache: **Sauer, Witten-Ruhr:** Aus Crack-Olefinen sind direkt Sulfonate hergestellt worden. **Vortr.:** Die Qualität war aber wohl schlechter. Vermutlich sind derartige Produkte hygrokopisch. Zweifellos aber haben Sulfonate im Auslande bereits Bedeutung gewonnen.

SCHILLER, Ludwigshafen: *Physiologische Untersuchungen an synthetischen Fetten¹⁰⁾.*

Für die vom Reichsgesundheitsamt geprüften und günstig beurteilten synthetischen Fette hatte Weichparaffin aus der Fischer-Tropsch-Synthese als Ausgangsmaterial gedient, welches zu ca. 30% aus verzweigten Kohlenwasserstoffen besteht. Dementsprechend enthielten diese synthetischen Fette beträchtliche Mengen verzweigkettiger Fettsäuren; auch waren noch 3–4% Dicarbonsäuren und 1–2% Oxy- und Ketosäuren vorhanden. Schließlich ist noch zu beachten, daß alle durch Oxydation von Paraffin erzeugten Fettsäuren nicht nur die in der Natur vorkommenden Fettsäuren mit gerader Anzahl C-Atome enthalten, sondern neben diesen in gleichen Mengen, solche mit einer ungeraden Anzahl von C-Atomen. In der früheren I.G. (Werk Ludwigshafen-Oppau) befaßte man sich im Rahmen umfangreicher Versuche zur Herstellung und Prüfung von synthetischen Fetten besonders

⁸⁾ Vgl. diese Ztschr. 60, 62 [1948]; Franz. Pat. 860 289; G. Natta, Chimica e L'Industria, Band XXIV, S. 389 [1942].

⁹⁾ Chemical Industries 60, 232 [1947]; C. C. Hall, Chem. and Ind., 1. Febr. 1947, S. 67; A. Willemart, Bull. Soc. chim. France (5) 14, 152 [1947].

¹⁰⁾ Vgl. Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 288, 220 [1947].

mit dem Nachweis der physiologischen Prüfung und den Möglichkeiten zur Entfernung der erwähnten körperfremden Bestandteile.

Nachteilige Erscheinungen wurden bei Verfütterung synthetischer Fette von der eingangs erwähnten Qualität erst bei ziemlich hohen Dosen festgestellt (mehr als 40 g/Tag, bezogen auf menschliche Ernährung). Es wurde nun versucht, Fette herzustellen, welche diese schädlichen Einflüsse nicht mehr zeigten. Als Kriterium wurde zunächst die zuerst von K. Thomas¹⁰⁾ beobachtete Ausscheidung saurer Stoffwechselschläcken im Urin verwendet. Bei Versuchen an Hunden ging die Menge dieser Ausscheidungen auf den auch bei Naturfetten zu beobachtenden geringen Wert zurück, wenn nicht nur Dicarbonsäuren, Oxy- und Ketosäuren, sondern auch die verzweigten Fettsäuren entfernt wurden, während sich die „ungeradzahligen“ Fettsäuren als unschädlich erwiesen.

Ahnlich war das Ergebnis bei der Beobachtung des Wachstums von jungen Ratten. An Hand zahlreicher Wachstumskurven wurde gezeigt, daß schlechtere Gewichtszunahmen als mit dem als Vergleichsfett dienenden Cocosfett erst in Erscheinung traten, wenn das Futter 10% synthetisches Fett oder mehr (20—30%) enthielt. Solche Mengen waren aber bei Cocosfett für optimales Wachstum der Tiere nötig. Auch hier erwiesen sich „ungeradzahlige“ Fettsäuren als den geradzähligen gleichwertig; u. a. führte aber ein aus Fischer-Paraffin-Fettsäuren hergestelltes synthetisches Fett bei 20—30% Zu-

¹⁰⁾ Vgl. ebenda 282, 170, 174, 180, 185 [1947]; vgl. auch diese Ztschr. 60, 48 [1948].

satz zum Futter nur zu 40—50% des normalen Wachstums; ferner war eine erhöhte Sterblichkeit der Tiere festzustellen. Nach Entfernung der verzweigtkettigen Fettsäuren waren aber Wachstum und Sterblichkeit normal.

Wenn auch die als kritisch erkannten Mengen sehr hoch liegen (bei menschlicher Ernährung mit 3000 Cal/Tag 67 g bzw. 120 g Fett/Tag), so wird doch gefordert, synthetisches Fett für Speisezwecke erst dann herzustellen, wenn es auch technisch in vollwertiger Qualität, also frei von Dicarbonsäuren und verzweigten Fettsäuren erzeugt werden kann. Es ergibt sich somit die Aufgabe, bei der Paraffinsynthese aus CO + H₂ die Gewinnung eines möglichst vollkommen geradkettigen Paraffins anzustreben, welches an die Stelle des derzeit verfügbaren Weichparaffins treten müßte. Auch wären mindestens die Dicarbonsäuren aus den für die Fettherstellung bestimmten Fettsäuren zu entfernen.

Aussprache: Thomas, Erlangen: weist darauf hin, daß der menschliche Körper an ungesättigten Säuren nur die Ölsäure zu synthetisieren vermag, daß aber auch die Linol- und Linolensäure notwendig sind. Boschke, Fronhausen: fragt ob das Fett rein oder verschritten verfüttert worden sei und weist auf den Befund von Keil hin, der beim Verschnitt von γ-Methyl-dodecansäuretriglycerid mit Cocosfett 1:3 schlechtere Ergebnisse erhielt als bei der alleinigen Verfütterung. Vortr.: Es wurde stets das reine Synthesefett verfüttert. Sauter und Katzschmann betonen, daß synthetische Speisefette nur dann auf den Markt gebracht werden dürfen, wenn sie gegenüber dem derzeitigen Stand des Verfahrens wesentlich verbessert seien.

—VB 46—

Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung

Vom 26. bis 28. September 1947 fand in Stuttgart eine stark besuchte Arbeitstagung des KWI für Metallforschung, verbunden mit der zweiten Tagung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde nach Kriegsende, statt. Die 27 Kurz-Vorträge werden ausführlich in der „Zeitschrift für Metallkunde“, frühere „Metallforschung“ abgedruckt. Die Diskussionen leitete Prof. G. Masing, Göttingen.

Die Reihenfolge der Referate wurde wie folgt geordnet:

1. Metallphysik,
2. Theoretische Festigkeitslehre und Verformungskunde,
3. Angewandte Metallkunde, einschließlich der Korrosion, metallkundlich betriebstechnische Probleme.

D. HENDUS, KWI Stuttgart: Atomverteilung in flüssigen Schmelzen^{1).}

Die Atomanordnung in flüssigen Metallschmelzen wurde experimentell als nicht regellos erkannt. Für Quecksilber und auch Gold kann angenommen werden, daß die Atomanordnung in Bereichen von einigen Å Ausdehnung um das Bezugsatom eine ähnliche ist, wie sie im festen Kristallgitter auftritt. Für Indium und Zinn konnte dies nicht nachgewiesen werden. Untersucht wurden auch Blei, Thallium und das System Gold-Zinn mit der bei t = 418° C inkongruent schmelzenden Phase Au-Sn.

Schon oberhalb des Schmelzpunktes ist in der sogenannten flüssigen Verbindung Au-Sn eine weitgehende Prädisposition der Legierungspartner vorhanden als Vorordnung der dann beim Erstarren bekannten streng gesetzmäßigen Atomanordnung.

Wie aus Referaten im J. Inst. Metals erkennbar²⁾, arbeitet in England W. Hume-Rothery mit einer Reihe von Mitarbeitern an dem Problem des Zusammenhangs atomarer Vorgänge mit der Form des Zustandsschaubildes.

Einer der Erfolge Hume-Rotherys ist u. a. der Nachweis, daß die maximale Aufnahme eines zweiten Elementes im Mischkristall bei einer Reihe Legierungen des Kupfers, Silbers und Goldes mit durch die Valenzelektronen-Konzentration bestimmt wird.

K. LÖHBERG, Frankfurt: Mischkristallbildung in metallischen Zweistoffsystemen.

Der Vortr. behandelte hierbei besonders diejenigen Voraussetzungen zur Mischkristallbildung, die bei begrenzter Mischkristallbildung zur Grenzkonzentration führen. E. Scheil hatte für lückenlose Mischkristallbildung folgende drei Bedingungen als notwendig erkannt.

1. Die Atomgrößenbedingung, 2. Die Isomorphie-Bedingung, 3. Die Bedingung der chemischen Ähnlichkeit.

Über Faktoren aber, die in metallischen Legierungen bei begrenzter Mischkristallbildung der Partner die Sättigungs- oder Grenz-Konzentration, d. h. die maximale Löslichkeit bestimmen, ist noch sehr wenig bekannt. Vortr. führte aus, daß das Abgehen von der Atomgrößenbedingung die Löslichkeit in gewisser, zunächst grob ermittelter Gesetzmäßigkeit beeinflußt.

LORE HORN, Hanau: Über den Einfluß von Zusätzen auf die Oxydation des Nickels.

Es wurde die Frage nach dem Aufbau oxydischer Schichten behandelt. Geprüft wurde der Oxydationsvorgang an Nickel und Nickel-Chrom mit verschiedenen metallischen Zusätzen bei unterschiedlichen Atomradien. Da es sich nicht um Lebensdauer-, sondern Oxydationsversuche handelte, wurde nicht über direkten Stromdurchgang erhitzt, sondern indirekt durch den Ofen und dabei mittels Thermoware ohne Zwischenabkühlung die Gewichtszunahme gemessen. Diese stellte ein Maß der Verzunderung dar.

Vorbemerkung zur Oxydationstheorie sei, daß man etwa um 1930 herum auf Grund von Lebensdaueruntersuchungen festgestellt hatte, daß die Oxydationsbeständigkeit von Heizeleiterlegierungen auf Cr-Ni-Basis durch Zusätze

¹⁾ Z. Naturforsch. 2a, 505 [1947].

²⁾ Wiederreferiert von G. Masing, Z. Metallforschg. 2, 254 [1947].

und deutsche Gesellschaft für Metallkunde

von Erdalkalien oder auch seltenen Erden bedeutend verbessert wird. Die damalige bislang geltende Deutung lautete: Die Oxyde dieser Zusätze füllen die noch vorhandenen Lücken in der Chromoxydschicht aus, wodurch das Nachdiffundieren des Grundmetalls an die Oberfläche verhindert wird.

Zum reinen Ni wurde u. a. Gold zugesetzt. Das Gold bildet praktisch kein Oxyd. Durch Gold wurde die Zunderbeständigkeit verringert, d. h. die Diffusionsgeschwindigkeit des Nickels also vergrößert. Im Gegensatz zur bisherigen Anschauung bildet sich bevorzugt Nickeloxyd.

Es wird geschlossen, daß nicht das Oxyd der Zusatzmetalle, sondern das Zusatzmetall als solches atomar auf das Gitter wirkt. Man stellt sich vor, daß durch Einbau einer zweiten Atomart das Ni-Gitter verzerrt wird. Dadurch wird die Wanderungsgeschwindigkeit der Ni-Atome an die Oberfläche verstärkt ermöglicht. Je größer der Atomradius des Zusatzelementes, desto stärker das Nickel-Nachdiffundieren.

Wir wissen allgemein nach W. Seith, daß man einer geringen Fähigkeit Mischkristalle zu bilden, parallel ein großes Diffusionsvermögen zuschreibt. Geringe Mischkristallbildung aber hängt u. a. mit der Unterschiedlichkeit der Atomradien Grundmetall — zulegierte Komponente zusammen. — Für Cr-Ni wird aber analog dem Nickel dann durch verstärkte Cr-Diffusion die schnelle Bildung einer schützenden Chrom-Oxydschicht, ähnlich dem Al₂O₃, auf Aluminium möglich.

In allen untersuchten Fällen wurde die Gültigkeit des parabolischen Anlaufgesetzes bestätigt, wonach das Quadrat der Schichtdicke proportional der Zeit ist. Der Möglichkeit katalytischer Einflüsse der Zusatzelemente auf die Oxydationsgeschwindigkeit wurden keine Überlegungen gewidmet.

O. HEUSLER, Dillenburg/Oberhessen: Über eine thermische Anomalie der technischen Widerstands-Legierung „Isabellin“.

Untersucht wurde Draht etwa der folgenden chem. Zusammensetzung: 83,03% Cu, 12,18% Mn, 3,35% Al, 0,88% Fe, 0,25% Si, 0,024% P.

Die Legierung ist bis zu höchsten Temperaturen auch bei langzeitigen Glühungen nahezu vollkommen zunderbeständig.

P. Chevenard hat 1926 in diesem α-Kupfer-Aluminium, sowie auch in einigen anderen, eine ohne Phasenänderung ablaufende Umwandlung erstmals entdeckt. Die Kinetik des Vorgangs ist bislang nicht deutbar. Auch bei Isabellin-Widerstandsdraht tritt sie auf.

Der Widerstand ist danach reversibel abhängig von der Geschwindigkeit, mit der von höherer Glühtemperatur abgeschreckt wird. Abgeschreckter Draht dieser Sorte hat also unter Volumenzunahme erhöhten elektrischen Widerstand.

Auf Grund der anschließenden Aussprache wurde die Hypothese G. Masing's angenommen. Der Überlegung liegen zugrunde die bereits von A. Smekal 1928 angenommenen und auch beschriebenen Lockerstellen im Kristallgitter. (Diskrepanz von theoretischer und praktisch auftretender Reißfestigkeit). Masing deutete nun den Chevenard-Effekt mit dem Einfrieren thermischer Gitterströmungen. Danach sollen diese Strömungen einfach darin bestehen, daß einzelne Gitterpunkte von Atomen unbesetzt bleiben. Das Gitter würde also Löcher, eben Smekala'sche Lockerstellen aufweisen. Solche Hohlstellen ergeben Gitterverzerrungen, die, wie gemessen, den Widerstand abgeschreckten Werkstoffes erhöhen können, denn auch mit der Kaltverformung als solcher ändert sich ja der elektrische Widerstand. Das spez. Gewicht muß nun bei Vorhandensein von Hohlstellen kleiner, als ohne diese Fehlstellen sein. Somit darf im abgeschreckten Zustand nicht nur der elektr. Widerstand, sondern auch das Volumen vergrößert sein. Beides konnte vom Vortr. meßtechnisch bewiesen werden.

E. RAUB, Schwäbisch-Gmünd: Selbstentzündbare Legierungen³⁾ (Experimental-Vortrag).

Setzt man im Vakuum oder in indifferenter Atmosphäre, z. B. Argon-Gas, hergestellte Sinterkörper aus 50%igen Thorium-Silberlegierungen der Einwirkung an Luft aus, so kann man eine zunächst geringe, bald oft bis 1000° C ansteigende Selbsterwärmung beobachten. Derart ausreagierte Sinterkörper zeigen nach dem Glühen geschmolzenes reines Silber und Thoriumoxyd mit

³⁾ Vgl. Metallforschung 2, 115—119 [1947].