

## Analysen.

Art der Analysenprobe	Zusammensetzung der Analysenprobe (Legg. in mg, Stähle in % <sup>*)</sup> )	Chromgehalt (in %)	Gefundener Chromgehalt (in %)	Art der Analysenprobe	Zusammensetzung der Analysenprobe (Legg. in mg, Stähle in % <sup>*)</sup> )	Chromgehalt (in %)	Gefundener Chromgehalt (in %)
Lösung	25,00 Cr	100,0	100,0	Schnelldrehstahl	0,08 O; 0,32 Mn; 0,25 Si; 0,015 P; 0,007 S; 23,56 W; 1,56 V; 0,49 Mo	4,35	4,39; 4,39
Lösung	25,00 Cr + 1000 Fe	2,44	2,44; 2,43; 2,44; 2,45; 2,43; 2,44; 2,43; 2,43	Schnelldrehstahl	0,73 O; 0,28 Mn; 0,30 Si; 0,319 P; 0,007 S; 18,72 W; 1,63 V; 0,76 Mo; 10,80 Co	4,10	4,07; 4,06
Lösung	100 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,00	2,44		gleicher Stahl + 50 mg Mo (= 10% der Einwaage)		4,07†)
Lösung	25,00 Cr + 750 Fe + 250 W	2,44	2,44	Schnelldrehstahl	0,80 O; 0,30 Mn; 0,30 Si; 0,019 P; 0,026 S; 18,04 W; 1,67 V; 0,76 Mo; 15,22 Co	4,64	4,67; 4,67
Lösung	25,00 Cr + 200 Fe	5,26	5,28		gleicher Stahl + 150 mg V (= 30% der Einwaage)		4,67†)
Chromstahl	+ 200 Ni + 25 V + 25 W			Ferrochrom	2% Kohlenstoff	64,8	64,8; 64,7
	1,14 O; 0,06 Mn; 0,02 Si; 0,025 P; 0,025 S; 0,05 Cu; 0,012 As; 0,07 Ni; 0,015 Sn	1,96	2,03; 2,04; 2,02; 2,02	Ferrochrom	9% Kohlenstoff††)	71,5	71,5
Mangan-Chrom-Kupfer-Stahl	0,18 O; 0,90 Mn; 0,26 Si; 0,020 P; 0,028 S; 0,83 Cu	0,66	0,66; 0,67	Chromseisenstein		34,2	34,2; 34,3; 34,3
Chrom-Nickel-Stahl	0,30 O; 0,55 Mn; 0,30 Si; 4,25 Ni	1,23	1,30; 1,30	Chromseisenstein		26,8	26,8; 26,8
Chrom-Nickel-Molybdän-Stahl	0,55 O; 0,62 Mn; 0,42 Si; 1,72 Ni; 0,49 Mo	0,77	0,79; 0,80	Chrom-Nickel-Widerstandsdraht		14,7	14,7; 14,7
Schnelldrehstahl	0,74 O; 0,34 Mn; 0,42 Si; 0,015 P; 0,007 S; 12,33 W; 2,68 V; 0,10 Mo	4,36	4,40; 4,40				

<sup>\*)</sup> Die Analyseangaben der Stähle und Ferrochrome sind Werksanalysen nach den Vorschriften des Vereins deutscher Eisenhüttenleute. Die nach der hier beschriebenen Destillationsmethode gefundenen Chromwerte stimmen in manchen Fällen nicht ganz mit den nach anderen Analysemethoden gefundenen überein. Dies kann nur Ausdruck dafür sein, daß die nach der neuen Methode erzielte Genauigkeit größer ist als die Genauigkeit in Serienanalysen nach anderen Methoden.

<sup>\*\*)</sup> Im Destillat auch bei empfindlichster qualitativer Prüfung kein Vanadin nachweisbar.

†) Bezogen auf die eingewogene Stahlmenge.

††) Vor Destillation alkalischer oxydierender Aufschluß.

Eingeg. 21. Mai 1940. [A. 66.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

## Münchener Chemische Gesellschaft.

Sitzung am 20. Juni 1940.

K. Clusius, München: Über den Volumensprung flüssiger Gase und ihre Schmelzkurven am Schmelzpunkt.

Während der Aufbau des gasförmigen und festen Zustandes im Prinzip erkannt ist, fehlt eine ähnlich einfache und einheitliche Auffassung für die Flüssigkeiten. Den Anstoß zu der neueren Entwicklung haben Überlegungen gegeben, die den Schmelzvorgang als den Übergang der Ordnung in die Unordnung kennzeichnen, wobei das Zusammenwirken vieler Einzelteilchen geeignet in Rechnung gestellt werden muß. Viele Daten, die für den Schmelzvorgang charakteristisch sind, wie z. B. der Volumensprung beim Schmelzen, sind aber gerade für die der theoretischen Berechnung gut zugänglichen Stoffe unzulänglich oder überhaupt nicht gemessen. In erster Linie handelt es sich dabei um die Edelgase und andere gasförmige Elemente und Verbindungen, die im festen Zustande nur durch van der Waalssche Kräfte zusammengehalten werden.

Hier hatte also die weitere Arbeit einzusetzen. Während das Volumen der Flüssigkeit leicht pyknometrisch ermittelt werden kann, ist das des Festkörpers ungleich schwieriger zu messen, denn die Verhältnisse liegen bei einem tiefsiedenden flüssigen Gas ganz anders als etwa bei einer festen Substanzprobe bei Zimmertemperatur. Ganz abgesehen von der Schwierigkeit, eine geeignete Füllflüssigkeit für ein festes Gas zu finden, entstehen auch systematische Fehler der Ergebnisse infolge der Bildung von Hohlräumen während des Erstarrens. Das Volumen des Festkörpers wird so stets zu klein gefunden. Frei von dieser Fehlerquelle ist eine indirekte Methode, die schon gelegentlich angewendet wurde. Man bestimmt dabei die Volumenänderung am Schmelzpunkt unmittelbar nach dem zweiten Hauptsatz aus der Neigung der Schmelzkurve, der Schmelzwärme und der Schmelztemperatur des Gases. Da die Volumenbestimmung der Flüssigkeit keine Schwierigkeiten macht, wird so auch das Volumen des Festkörpers am Schmelzpunkt genau erhalten.

Eine solche mit großer Präzision arbeitende Anordnung hat Votr. gemeinsam mit K. Weigand geschaffen und die Gase A, Kr, X, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>D, CD<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, COS und PH<sub>3</sub> untersucht<sup>1)</sup>. Dabei ergab sich der interessante Befund, daß für die Edelgase der Volumen-

quotient, d. h. der Bruch  $\frac{V_{\text{fest}}}{V_{\text{flüssig}}}$  sehr nahe gleich groß ist und

zwischen 1,143 und 1,153 liegt. Dies besagte eindeutig, daß der Übergang vom festen in den flüssigen Zustand bei den Edelgasen, die sämtlich im kubischflächenzentrierten Gitter kristallisieren, durch dieselbe prozentuale Gittervergrößerung bewirkt wird. Kleinere Volumenquotienten treten bei den übrigen untersuchten Gasen auf und müssen durch sterische Faktoren und Assoziationseffekte gedeutet werden. Größere Volumenquotienten als bei den Edelgasen sind sehr selten; das interessanteste Beispiel ist dafür das Kohlendioxyd, das einen Wert von 1,25 aufweist. Der abnorm große Wert kommt dadurch zustande, daß das stäbchenförmige CO<sub>2</sub>-Molekül starke Abweichungen von der Kugelgestalt zeigt und beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand gleichzeitig zur behinderten Rotation übergeht. Dadurch ist der Platzbedarf in der Flüssigkeit sehr viel größer als im Festkörper.

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. Abt. B 46, 1 [1940].

Ferner zeigt sich ein weitgehender Parallelismus zwischen Schmelzentropie und der Größe des Volumensprungs für verschiedene Gase und Metalle. Dieser Zusammenhang kann kein Zufall sein; er wird qualitativ schon dadurch plausibel, daß der Volumensprung eine Zunahme der potentiellen und bis zu einem gewissen Grade auch kinetischen Energie bedeutet, die eben in der Schmelzwärme, bzw. Schmelzentropie, ihren Ausdruck findet.

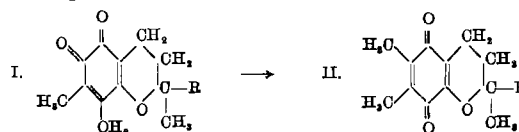
## Göttinger Chemische Gesellschaft.

228. Sitzung am 11. Juli 1940.

Dr. W. John, Göttingen: Die Oxydationsprodukte der Tokopherole.

In erster Stufe werden die Tokopherole durch eine Anzahl milder Oxydationsmittel zu p-Chinonen oxydiert. Erörtert wird die Möglichkeit der Bedeutung der Tokopherylchinone im biologischen Wirkungsmechanismus der Vitamin-E-Faktoren. Die durchgeführten Tierversuche lassen eine Wirksamkeit des  $\alpha$ -Tokopherylchinons in Dosen bis zu 20 g nicht erkennen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Firma E. Merck, Darmstadt, wie auch denjenigen von Karrer. Ungeklärt bleibt der wiederholte Befund von Evans u. Emerson, die eine Wirksamkeit des  $\alpha$ -Tokopherylchinons schon in Dosen von 3–4 mg feststellen.

Bei weiterer Oxydation der Tokopherole entstehen rote Oxydationsprodukte, über die Votr. schon vor 3 Jahren berichtet hat, die dann etwa 2 Jahre später unabhängig Furter u. Meyer neu aufgefunden und zur quantitativen Bestimmung der Tokopherole verwendet haben. Die Konstitution der roten Produkte wurde an einfachen Modellschubstanzen studiert. (R=H oder =CH<sub>3</sub>; in den Tokopherolen R=C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>). Karrer formulierte die roten Produkte als p-Chinon II.



Eine solche Formel erlaubt wohl eine Deutung des Reaktionsmechanismus und wurde daher vom Votr. zunächst auch zur Formulierung seiner experimentellen Ergebnisse verwendet<sup>2)</sup>. Bald ergaben sich jedoch Bedenken gegen die Karrersche Formel, die auch von L. J. Smith<sup>3)</sup> erhoben wurden und die diesen veranlaßten, die roten Oxydationsprodukte als o-Chinone I zu formulieren. Die Smithsche Formulierung, die durch die Reaktion mit o-Phenyl-diamin nicht genügend bewiesen ist, wird weiter gestützt durch einen Vergleich der UV-Spektren mit bekannten o-Chinonen. Es gelingt ferner, die roten Stoffe zu gelben Chinonen zu isomerisieren, die alle Eigenschaften eines p-Chinons besitzen und denen die Formel II zukommt. Damit ist die Konstitution von 3 nacheinander entstehenden Oxydationsprodukten der Tokopherole aufgeklärt.

Dr. E. Wicke: Untersuchungen über die Sorption an porösen Stoffen.

Es wird ein Überblick über die wirtschaftliche Bedeutung und den gegenwärtigen Stand der Adsorptionstechnik gegeben, unter besonderer Berücksichtigung der aktiven Kohle. Die Herstellung und die Hohlraumverhältnisse dieses Adsorbens werden skizziert.

<sup>2)</sup> Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 281, 24 [1939].

<sup>3)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 61, 2424 [1939].

Die Konzentrationskurven in einer durchströmten Adsorbierschicht ( $N_2$ - $CO_2$ -Gemisch mit 13%  $CO_2$ ) zeigen bei Ad- und Desorption (mit reinem  $N_2$ ) einen verschiedenen Verlauf. Die Adsorptionskurven verlaufen steil und pflanzen sich fast unverändert durch die Schicht fort, die Desorptionskurven sind flacher und verbreitern sich sehr stark längs der Schicht. Dieser Effekt wird sowohl bei 0° (gekrümmte Isotherme) als auch bei 100° (geradlinige Isotherme) gefunden. Bei geradliniger Isotherme wird die verschiedene Steilheit der Ad- und Desorptionskurven auf die Grenzschichtabsaugung während der Adsorption und die dadurch verminderte Wirbelbildung und Längsdurchmischung zurückgeführt. Diese Annahme wird durch Druckabfallmessungen und durch Schüttelversuche bestätigt. Bei 0° ist dagegen die Krümmung der Isotherme für die verschiedene Steilheit der Ad- und Desorptionskurven verantwortlich. Die höheren Konzentrationen erhalten hierdurch eine größere Fortpflanzungsgeschwindigkeit als die geringen. Aus den Stoffeigenschaften des Gasgemisches und des Adsorbens lassen sich die Konzentrationskurven in Abhängigkeit von Strömungsgeschwindigkeit und Schichtlänge berechnen. Die berechneten Kurven stimmen mit den gemessenen gut überein.

Prof. G. Rienäcker: *Die Legierungen des Platins, Palladiums und Nickels mit Kupfer als Hydrierungskatalysatoren.*

In einer früheren Untersuchung<sup>4)</sup> wurde gefunden, daß Cu-Ni-Legierungen von 20–100 At.-% Ni bei der Äthylenhydrierung die hohe Aktivität des Nickels, diejenigen von 0–19% Ni die sehr geringe des Kupfers besitzen. Im Anschluß an diese Untersuchung wurde die Äthylenhydrierung an Cu-Pt- und Cu-Pd-Legierungen gemessen. Auch hier ergibt sich keine Additivität der Wirksamkeit, sondern auch diese Katalysatoren zerfallen in zwei Gruppen: in die hochwirksamen platin- bzw. palladiumähnlichen und die unwirksamen kupferähnlichen; der Wirksamkeitsunterschied ist sehr beträchtlich (rund 6 Größenordnungen). Legierungen von 100 bis herab zu 16 At.-% Pt sind dem Pt gleichwertig, solche von 100 bis herab zu 46% Pd palladiumähnlich. Die Ergebnisse werden verglichen mit analogen Verhältnissen der  $HCOOH$ -Dehydrierung an den gleichen Legierungen, auch hier können die Legierungen nach Wirksamkeitsgruppen eingeteilt werden, jedoch reicht die dominierende Wirkung des Pt bzw. Pd nicht so weit wie bei der Hydrierung, während der Wirkungsbereich des Ni beim  $HCOOH$ -Zerfall an Cu-Ni identisch ist dem bei der Hydrierung gefundenen.

Der Verstärkungsmechanismus der Cu-Ni-Katalysatoren bei Hydrierungen war früher auf Grund der Diskussion der Aktivierungsenergie als „anomale“ Verstärkung erkannt worden: die hohe Wirksamkeit des Ni schien verursacht durch zahlenmäßig seltene, aber qualitativ hochwirksame Zentren (geringe Aktivierungsenergie), die gleich hohe der Legierungen von 20–70 At.-% Ni durch sehr zahlreiche, aber qualitativ minderwertige Zentren (hohe Aktivierungsenergie). Falls das Wesen der strukturellen Verstärkung (Trägerverstärkung) darin zu sehen ist, daß durch den Träger die Anzahl der aktiven Zentren erhöht wird, so war zu erwarten, daß Nickel durch Träger gut, Legierungen von 20–70 At.-% Ni schlecht durch Trägersubstanzen zu verstärken waren. Versuche über die Zimtsäurehydrierung in Lösungen an trägerverstärkten und unverstärkten Cu-Ni-Katalysatoren bestätigten diese Erwartung: Reine Cu-Ni-Katalysatoren bis herab gegen 20% Ni sind so wirksam wie Nickel, Ni-Katalysatoren auf Kieselgur werden durch Zumischung von Kupfer inaktiv, schon ein Katalysator mit 60% Ni und 40% Cu ist unwirksam.

## Electrochemical Society.

77. Hauptversammlung vom 24.–27. April 1940 in Wernersville, Pennsylvania, USA.

E. H. v. Kooten u. O. W. Brown, Indiana University: *Über Füllmassen für Akkumulatorenplatten für Beleuchtungsanlagen.*

Füllmassen für Akkuplatten werden aus Bleioxyd mit verd. Schwefelsäure hergestellt. Diese Massen schrumpfen und bersten beim Trocknen mehr oder weniger je nach der Dichte der angewendeten Säure (1,10–1,20). Geringere Dichte der Säure bewirkt langsames Erstarren und umgekehrt. Unter Verwendung starker Säure lassen sich besonders rasch erstarrende Pasten herstellen, die nach dem Trocknen keine Risse aufweisen, doch sind die so bereiteten Füllmassen für ihren Zweck weniger geeignet als die langsamer erstarrenden. Vortr. gingen von dem Grundgedanken aus, eine langsam erstarrende Paste herzustellen, den Erhärtungsprozeß durch Erhöhung der Temperatur auf 90° zu beschleunigen, dabei aber Verdampfungsverluste aus der Plattenmasse zu vermeiden, um der Platte die zur Bildung von  $PbSO_4$ -Kristallen erforderliche Zeit zu lassen. Das entstehende Haufwerk von  $PbSO_4$ -Kristallen füllt die Zwischenräume zwischen den Oxydteilchen und bewirkt deren Verfestigung. Gleichzeitig sollte der Einfluß der Korngröße untersucht werden. Vortr. stellten eine Reihe von 12 Stück 13-plattiger Probezellen her, deren Plattenmassen mit Oxyden verschiedener Körnung (bis 8 h in Kugelmühle gemahlen) hergestellt

und 1–4 h bei 90° in dampfgesättigter Atmosphäre gehärtet wurden. Mit diesen Zellen wurden je 449 Ladungen und Entladungen unter mehrfacher Beobachtung der Kapazität durchgeführt. Es ergab sich ein nur geringer Einfluß des Feinmahleins, ebenso war die Behandlung in Dampf von geringem Einfluß. Bei den negativen Platten ergab sich jedoch nach 350–400 Entladungen eine deutliche Kapazitätsüberlegenheit solcher Massen, die mit  $H_2SO_4$  von der Dichte 1,100 angerührt waren, gegenüber solchen, die erst mit  $H_2O$ , dann mit  $H_2SO_4$  doppelter Dichte hergestellt wurden.

M. Dole, Evanston, Ill.: *„Tripel“-Ionen und ihre Überföhrungszahlen.*

Für komplexe Ionen vom Typus  $(CH_3COO)_2Na^+$  bzw.  $(CH_3COO)_2Na^-$  werden auf Grund rechnerischer Betrachtungen Überföhrungszahlen abgeleitet, die geeignet sind, die Ergebnisse neuerer Messungen von Lanning u. Davidson<sup>5)</sup> über die Abnahme der Leitfähigkeit von Natriumacetatlösungen in wasserfreier Essigsäure bei steigender Konzentration zu erklären.

J. V. Petrocelli, Waterbury, Conn.: *Über die Elektrolyse von Natrium-Kupfercyanid-Lösung.*

Glasstone<sup>6)</sup> hatte gezeigt, daß nicht die Zahl der aus dem Cyan-komplex nachgelieferten Metallionen, sondern die Diffusionsgeschwindigkeit des ersteren für die Verhältnisse an der Kathode maßgebend ist. Er war imstande, mit Hilfe von Betrachtungen über die Diffusion die Grenzstromdichte anzugeben, bei welcher noch Metall mit 100% Stromausbeute niedergeschlagen werden kann. Die Beziehung erwies sich für eine Reihe von Metallkomplexen gültig, versagte aber beim Kupfer, was dem während der Elektrolyse abnehmenden Verhältnis  $Cu^+/CN^-$  zugeschoben wurde. Vortr. untersucht die Verhältnisse bei der Elektrolyse von reinen Natrium-Kupfercyanid-Lösungen, ohne die bei galvanischen Bädern gebräuchlichen Zusätze von überschüssigem  $NaCN$ ,  $Na_2CO_3$ , Tartrat usw. Es werden die Polarisationswerte von Kathode und Anode und die Stromausbeuten in Abhängigkeit von der Badkonzentration unter dem Gesichtspunkt der Anwendung des Fickschen Diffusionsgesetzes ermittelt, welchem zufolge die pro Zeiteinheit an die Kathodenoberfläche gelangende Stoffmenge proportional dem Konzentrationsunterschied des Stoffes zwischen Lösung und Kathodenfilm ist. Messungen an einer Reihe verschieden konzentrierter Lösungen von  $Na_2Cu(CN)_4$  ergaben, daß für jede Konzentration eine Stromdichte existiert (z. B. eine 1,94 n-Lösung 0,5 A/dm<sup>2</sup>), bei welcher noch keine H-Abscheidung und 100%ige Cu-Abscheidung erfolgt.

M. Janes (National Carbon Company), Cleveland, Ohio: *Poröse Kohlelektroden, Oxydation von Arsenit.*

Bei Verwendung einer porösen Kohleanode ist die elektrolitische Oxydation von  $Na_3AsO_3$  zu  $Na_3AsO_4$  auch bei höheren Stromdichten von mehr als 1000 A/dm<sup>2</sup> quantitativ und mit 100% Stromausbeute möglich. Der Einbau einer mit Luft oder  $O_2$  depolarisierten Kohlekathode bringt weitere Vorteile. Es wird dadurch die Abscheidung metallischen Arsens vermieden und die Zellenspannung herabgesetzt. Außerdem tritt hierbei auch an der Kathode die gewünschte Oxydation ein, bedingt durch die kathodische Bildung von  $H_2O_2$  durch elektrochemische Reduktion des zugeführten Sauerstoffs. Die Ausbeute pro Kilowattstunde kann nach den Versuchsergebnissen auf den mehr als vierfachen Betrag der mit Eisen-elektroden erreichbaren gesteigert werden.

G. R. van Duzee u. J. M. Thomas, Bethlehem, Pa.: *Kaltschweißen von Silber.*

In einer früheren Arbeit eines der Vortr. war der Einfluß einer vorausgegangenen Erhitzung auf Rekristallisationstemperatur ( $\sim 200^\circ$ ) auf die Kaltschweißbarkeit des Silbers untersucht worden. Es war damals an einen Einfluß der Reinheit und der Rekristallisationstemperatur gedacht worden, zumal unterhalb derselben auch bei Drucken von 3150 kg/cm<sup>2</sup> keine Schweißung erhalten werden konnte. Vortr. zeigt nun, daß auch bei Zimmertemperatur eine einwandfreie Kaltschweißung möglich ist, wenn das Silber vorher auf Rotglut erwärmt wurde. Die Reinheit des Metalls erwies sich hierbei als nicht ausschlaggebend, wie Vergleichsversuche mit Ag von 99,93% und mit spektroskopisch reinem Ag zeigten. Der angewandte Druck betrug hierbei 4950 kg/cm<sup>2</sup> während 30 s. Ohne vorhergehende Erhitzung wurden mit 7000 kg/cm<sup>2</sup> keine befriedigenden Schweißungen erhalten, wohl aber mit Drucken von 9100 kg/cm<sup>2</sup>.

R. Piontelli, Mailand: *Über elektrolytische und Zementationsniederschläge an rotierender Kathode.*

Vortr. untersucht den Einfluß einer raschen Rotation zylinderförmiger Kathoden bzw. Metallstäbe um ihre Längsachse auf die Beschaffenheit der entstehenden Metallniederschläge, u. zw. auch solcher, die durch chemische Ausfällung entstehen (Ag, Cu, Cd, Ti, Pb an Zinkstäben). Die Entstehung schwammiger Metallabscheidungen bei der Elektrolyse ist mittelbar stets auf Verarmung des Kathodenfilms an Metallionen zurückzuführen, sei es durch Be-

<sup>4)</sup> G. Rienäcker u. E. A. Rommer, Z. anorg. allg. Chem. **242**, 302 (1939).

<sup>5)</sup> J. Amer. chem. Soc. **61**, 147 (1939).

<sup>6)</sup> J. chem. Soc. London **1939**, 702.