

Analysen.

Art der Analysenprobe	Zusammensetzung der Analyseprobe (Lsgg. in mg, Stähle in %*)	Chromgehalt (in %)	Gefundener Chromgehalt (in %)	Art der Analyseprobe	Zusammensetzung der Analyseprobe (Lsgg. in mg, Stähle in %*)	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; 23,58 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; 0,019 P; 0,007 S; 18,72 W; 1,63 V; 0,76 Mo; 10,90 Co	4,10	4,07; 4,06
Lösung	100 V, O*	0,00	**)		gleicher Stahl + 50 mg Mo (= 10 % der Einwaage)		4,07†)
Lösung	25,00 Cr + 750 Fe + 250 W	2,44	2,44		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 + 200 Ni + 25 V + 25 W	5,26	5,28		gleicher Stahl + 150 mg V (= 30 % der Einwaage)		4,67†)
Chromstahl	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	Schnelldrehstahl	2% Kohlenstoff	64,8	64,8; 64,7
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	Ferrochrom	9% Kohlenstoff††)	71,5	71,8
Chrom-Nickel-Stahl	0,30 O; 0,55 Mn; 0,30 Si; 4,25 Ni	1,23	1,30; 1,30	Chromestein		34,2	34,2; 34,3; 34,3
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	Chromestein		26,8	26,8; 26,8
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	Chrom-Nickel-Widerstandsdräht		14,7	14,7; 14,7

* Die Analysenangaben der Stähle und Ferrochrom 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.

**) Im Destillat auch bei empfindlichster qualitativer Prüfung kein Vanadin nachweisbar.

†) Bezug 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 Zusammenspiel vieler Einzelteile 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 Zustand 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 tiefstiedenden 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 die 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 Vortr. gemeinsam mit K. Weigand geschaffen und die Gase A, Kr, X, CH_4 , CH_3D , CD_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , COS und PH_3 untersucht¹⁾. Dabei ergab sich der interessante Befund, daß für die Edelgase der Volumenquotient, 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 Gitterweitung 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_2 -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.

¹⁾ 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.

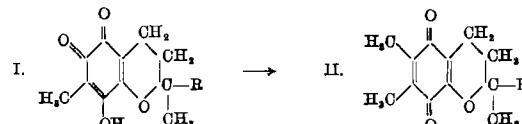
Göttinger Chemische Gesellschaft.

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 α -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 α -Tokopherylchinons schon in Dosen von 3—4 mg feststellen.

Bei weiterer Oxydation der Tokopherole entstehen rote Oxydationsprodukte, über die Vortr. schon vor 3 Jahren berichtet hat, die dann etwa 2 Jahre später davon unabhängig Furter u. Meyer neu aufgefunden und zur quantitativen Bestimmung der Tokopherole verwendet haben. Die Konstitution der roten Produkte wurde an einfachen Modellsubstanzen studiert. (R = H oder = CH_3 ; in den Tokopherolen R = $\text{C}_{18}\text{H}_{39}$). Karrer formulierte die roten Produkte als p-Chinon II.



Eine solche Formel erlaubt wohl eine Deutung des Reaktionsmechanismus und wurde daher vom Vortr. zunächst auch zur Formulierung seiner experimentellen Ergebnisse verwendet²⁾. Bald ergaben sich jedoch Bedenken gegen die Karrersche Formel, die auch von L. J. Smith³⁾ erhoben wurden und die diesen veranlaßten, die roten Oxydationsprodukte als o-Chinone I zu formulieren. Die Smithsche Formulierung, die durch die Reaktion mit o-Phenyldiamin 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.

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

³⁾ J. Amer. Chem. Soc. 61, 2424 [1939].