

Die Konzentrationskurven in einer durchströmten Adsorberschicht (N_2 -CO₂-Gemisch mit 13% CO₂) zeigen bei Ad- und Desorption (mit reinem N₂) 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 verschwundene 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 verschwundene 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 Untersuchung⁴⁾ 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 langsameres 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 Erhöhungskoeffizienten durch Erhöhung der Temperatur auf 90° zu beschleunigen, dabei aber Verdampfungsverluste aus der Plattenmasse zu vermeiden, um der Platte die zur Bildung von PbSO₄-Kristallen erforderliche Zeit zu lassen. Das entstehende Haufwerk von PbSO₄-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-plättiger 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 Feinmahlens, 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 H₂SO₄ von der Dichte 1,100 angerührt waren, gegenüber solchen, die erst mit H₂O, dann mit H₂SO₄ doppelter Dichte hergestellt wurden.

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

Für komplexe Ionen vom Typus (CH₃COO)_nNa_n⁺ bzw. (CH₃COO)_nNa⁺ werden auf Grund rechnerischer Betrachtungen Überführungszahlen abgeleitet, die geeignet sind, die Ergebnisse neuerer Messungen von *Lanning u. Davidson*⁵⁾ 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*⁶⁾ hatte gezeigt, daß nicht die Zahl der aus dem Cyanokomplex nachgelieferten Metallionen, sondern die Diffusionsgeschwindigkeit des ersten 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, Na₂CO₃, 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 Na₂Cu(CN)₃ ergaben, daß für jede Konzentration eine Stromdichte existiert (z. B. eine 1,94 n-Lösung 0,5 A/dm²), bei welcher noch keine H-Abscheidung und 100%ige Cu-Abscheidung erfolgt.

M. Janes (National Carbon Company, Cleveland, Ohio: Poröse Kohleelektroden, Oxydation von Arsenit.

Bei Verwendung einer porösen Kohleanode ist die elektrolytische Oxydation von Na₃AsO₃ zu Na₃AsO₄ auch bei höheren Stromdichten von mehr als 1000 A/dm² quantitativ und mit 100% Stromausbeute möglich. Der Einbau einer mit Luft oder O₂ depolarisierten Kohlekathode bringt weitere Vorteile. Es wird dadurch die Abscheidung metallischen Arsen verhindert und die Zellenspannung herabgesetzt. Außerdem tritt hierbei auch an der Kathode die gewünschte Oxydation ein, bedingt durch die kathodische Bildung von H₂O₂ 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.: Kalt-schweißen von Silber.

In einer früheren Arbeit eines der Vortr. war der Einfluß einer vorausgegangenen Erhitzung auf Rekristallisationstemperatur (~ 200°) auf die Kalt-schweißbarkeit 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/cm² keine Schweißung erhalten werden konnte. Vortr. zeigt nun, daß auch bei Zimmertemperatur eine einwandfreie Kalt-schweißung 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/cm² während 30 s. Ohne vorhergehende Erhitzung wurden mit 7000 kg/cm² keine befriedigenden Schweißungen erhalten, wohl aber mit Drucken von 9100 kg/cm².

R. Piontelli, Mailand: *Über elektrolytische und Zementations-niederschläge an rotierender Kathode.*

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

⁴⁾ G. Rienäcker u. E. A. Bommer, Z. anorg. allg. Chem. 242, 302 [1939].

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 61, 147 [1939].

⁶⁾ J. chem. Soc. London 1939, 702.

einflussung des Kristallwachstums, sei es durch H-Abscheidung oder Bildung von basischen Salzen. Die Niederschlagsbildung infolge Zementation ist durch ähnliche Umstände bestimmt. Das zementierte Metall fällt i. allg. in gleicher Weise schwammig an wie bei Elektrolyse mit sehr hohen Stromdichten, doch enthält der durch Zementierung entstandene Niederschlag regelmäßig eine mehr oder weniger große Menge des Grundmetalls. Die Ähnlichkeit der beiden Erscheinungen deutet Vortr. wie folgt: In ruhender verd. Lösung, und wenn die Zementierung infolge hoher E. M. K. des Lokalelementes sehr rasch verläuft, verarnt der Elektrolyt in den engen Kanälen zwischen den ausgeschiedenen Metallteilchen rasch an Ionen des edleren Metalls. Das seitliche Kristallwachstum wird verzögert und es entstehen Kristallfäden ohne wechselseitigen Zusammenhang. Zugleich wird der Elektrolyt hochgesättigt an Ionen des Grundmetalls, und diese letzteren scheiden sich z. T. als Legierung mit dem edleren Metall wieder ab. Vom Standpunkt dieser Erklärung muß energische Elektrolyströmung zur Bildung fester Niederschläge führen. An Zinkstäben, die mit 5000 U/min (Umfangsgeschwindigkeit 1,85 m/s) rotierten, konnte dies mit Lösungen von Ag, Cu, Cd, Pb, Ti bestätigt werden. Es entstehen feste, mikrokristalline und porenfreie Niederschläge, vergleichbar mit den besten galvanisch erzeugten.

J. W. Cuthbertson, Manchester: *Die Struktur starker Kupfer- und Nickelniederschläge.*

Vortr. versucht eine befriedigende Erklärung der Strukturgeigenschaften dicker galvanischer Nickel- und Kupferniederschläge. Bei Kupferniederschlägen bewirkt eine Stromunterbrechung gewisse Diskontinuitäten, deren Entstehung auf eine dünne Schicht feinverteilten Kupferoxyduls und metallischen Kupfers zwischen den einzelnen Kristalllagen zurückzuführen ist. Die Bildung dieser Schicht ist veranlaßt durch den Gehalt des Bades an gelöstem Sauerstoff und durch die Reaktion zwischen Cuprion und Metall im stromlosen Zustand, die zur Bildung von Cuproionen führt. Die Wirkung einer Erwärmung auf Struktur und physikalische Eigenschaften der Niederschläge wird untersucht. Die Röntgenuntersuchung bestätigt das Vorhandensein einer Vorzugsrichtung in der Kristallstruktur senkrecht zur Kathodenoberfläche.

Arbeitsgruppe für Chemie der Kunststoffe im VDCh.

Sitzung des Unterausschusses III „Kunststoffe an Stelle von Leder“ am 11. Juni 1940 in Berlin.

In Vertretung des Obmanns des Unterausschusses, Prof. Dr. Stather, der durch Wehraufgaben verhindert ist, hat Dr. H. Herfeld, Deutsche Versuchsanstalt und Fachschule für Lederindustrie, Freiberg i. Sa., die Leitung des Ausschusses übernommen. An der Sitzung war eine größere Anzahl von Behörden, Reichsstellen, Ämtern, Wirtschafts- und Fachgruppen, Instituten usw. vertreten.

Dr. Herfeld, Freiberg: *Der derzeitige Stand der Entwicklung auf dem Gebiete des Einsatzes von Kunststoffen an Stelle von Leder.*

Durch die Aufgaben des Vierjahresplanes ist die Frage der Austauschstoffe für Leder mit lederähnlichem Aussehen oder lederähnlichen Eigenschaften auf eine grundsätzlich neue Basis gestellt worden. Handelt es sich früher hauptsächlich darum, einen wesentlich billigeren Ersatz für Leder aufzufinden, wobei die Qualitätsentwicklung nur von sekundärer Bedeutung war, so steht bei der jetzigen Entwicklung von Lederaustauschstoffen auf heimischer Rohstoffbasis die Qualitätsfrage von vornherein im Vordergrund, und die Frage des Preises spielt eine zwar bedeutende, aber im Vergleich zur Qualitätsfrage nur sekundäre Rolle.

Die Frage, ob Leder in der Vielzahl seiner Eigenschaften überhaupt durch einen Austauschstoff vollwertig ersetzt werden kann, muß verneint werden. Es ist der eigenartige strukturelle Aufbau dieses aus einer innigen Verflechtung von kollagenen Fasern und Faserbündeln, die kreuz und quer miteinander verknüpft sind, bestehenden naturgewachsenen Rohstoffes, der ihm seine vielfältigen Eigenschaften, die hohe Reißfestigkeit, Stichausreißfestigkeit, Einreißfestigkeit, die elastischen Eigenschaften, die Wasserdichtigkeit bei gleichzeitiger Porosität, Luftdurchlässigkeit und Saugfähigkeit usw. verleiht und zugleich die außerordentliche Mannigfaltigkeit seiner verschiedensten Sorten und Abwandlungen ermöglicht. Der Gerber verändert die Haut zwar weitgehend, indessen kann er einwandfreie Produkte nur dann herstellen, wenn das naturgegebene Fasergebilde beibehalten bleibt. Es erscheint zurzeit wohl ausgeschlossen, die Vielzahl günstiger Eigenschaften, die im Leder vereint ist, mit einem einzigen Austauschstoff zu erzielen.

Wohl hingegen ist es möglich, für gewisse Verwendungszwecke Austauschstoffe für Leder zu schaffen, welche die gerade für jene Verwendung wichtigen Eigenschaften aufweisen. Man hat hier drei Hauptgruppen zu unterscheiden: 1. die mit der Fachbezeichnung Fagelan belegten Fasergewebe mit einem Lacküberzug (Gewebekunstleder); 2. die aus Einzelfasern mit einem Bindemittel aufgebauten Kunstleder der Bezeichnung Fabinet und 3. die als Nifarinen bezeichneten Produkte, bei denen in Eigenschaften und Zusammensetzung die Faserkomponente weitgehend gegenüber der Bindemittelkomponente zurücktritt.

Der ersten Gruppe (Fagelane) gehören Produkte an, die aus einem Textilfasergewebe bestehen, dessen Oberfläche mit einer wasserunlöslichen Deckkappretur versehen ist. Als Auftrag kommen trocknende Öle, Nitrocellulose, Kautschuk, Alkydharze, Igelit, Mischpolymerisate u. dgl. in Betracht, die auf der Gewebeunterlage aus konzentrierten organischen Lösungen oder Emulsionen bzw. Dispersionen durch Auftragen oder Aufspritzen abgeschieden oder auch in Form thermoplastischer Folien auf sie aufgewalzt werden und die dann eine Narbenprägung erhalten. Träger der Festigkeiteigenschaften ist stets der Gewebeanteil, wobei häufig mehrere Gewebebeschichten miteinander verbunden sind (doublierte Gewebe). Träger der lederartigen Eigenschaften ist der Auftragslack, dessen Eigenschaften durch Weichmacher in weiten Grenzen variiert werden können. Die Materialien kommen in erster Linie als Austauschwerkstoffe für Sattler-, Polster- und Täschnerzwecke, für Bucheinbände, Mützenschweißleder usw. in Betracht, für Schuhzwecke spielen sie praktisch kaum eine Rolle. Sie sind meist 0,1–3,0 mm stark, biegsam und elastisch, zeigen ein lederähnliches Aussehen, haben aber aufbaumäßig mit dem Leder die geringste Ähnlichkeit, was sich vor allem in schlechterer Haltbarkeit äußert.

Die zur zweiten Gruppe (Fabinette) gehörenden Werkstoffe sind aus Fasermaterial pflanzlicher, tierischer und synthetischer Art aufgebaut und mit einem Bindemittel versehen. Eine Gruppe von Werkstoffen, die bei der Entwicklung dieser Materialien Pate gestanden hat, aber sich grundsätzlich von ihnen unterscheidet, ist die der Pappen, die in der Lederindustrie als untergeordnete Ersatzstoffe herangezogen worden sind. Die für diese Zwecke gewöhnlich mit besonderer Imprägnierung versehenen Spezialpappen, die durch Zerkleinerung des meist cellulosehaltigen Fasermaterials im Holländer, Aufschluß, Aufschwemmen in Wasser, Zusatz von Farb-, Füll- und Leimstoffen, Entwässern auf dem Lang- oder Rundsieb, Pressen und Trocknen gewonnen werden, sind im Gegensatz zu den Fabinetten geschichtete Materialien, die wegen der gerichteten Faseranordnung in Längs- und Querrichtung unterschiedliche Eigenschaften haben und den eigentlichen Faserlederwerkstoffen in der Wasserbeständigkeit erheblich unterlegen sind.

Noch eine zweite Gruppe ist hier zu nennen: Die Lederfaserpappen, die den eigentlichen Faserlederwerkstoffen schon ähnlicher sind. Hier sind zum Aufbau Lederfasern verwendet, auch wasserunlösliche Bindemittel gelangen in beschränktem Maße zur Verwendung. Aber der Bindemittelgehalt ist geringer als bei den Faserlederwerkstoffen, und die Entwässerung und Formgebung erfolgt wie bei den Pappen ebenfalls auf Rund- oder Langsieb-Pappemaschinen, so daß also auch hier geschichtete Werkstoffe mit unterschiedlichen Festigkeitseigenschaften in den verschiedenen Richtungen erhalten werden; ihre Wasserbeständigkeit erreicht nicht die der Fabinette, wenngleich sie auch wesentlich günstiger ist als bei den Pappen.

Die eigentlichen Fabinette, Faserkunstleder oder Faserlederwerkstoffe, bestehen aus einem unregelmäßig gelagerten Fasergemenge, meist aus Lederabfällen, das durch Bindemittel zu einem festen Faservlies verfilzt ist; die Entwässerung wird durch Pressen bewirkt. Die Fasern dürfen nicht zu stark vermahlen sein, sondern müssen genügend lange Faseranteile enthalten. Der Grad der Zerkleinerung spielt daher eine besondere Rolle. Aus kurzen Fasern lassen sich zwar genügend reißfeste Produkte gewinnen, jedoch ist dann die Stichausreiß- und Einreißfestigkeit ungenügend. Daher werden bei der Zerkleinerung lange Fasern angestrebt; aber nicht nur solche, weil sonst die Verfilzung zu wünschen übrig läßt. Anzustreben ist vielmehr ein Gemisch langer und kurzer Fasern, die eine gute Verflechtung und Verfilzung nach allen Richtungen ergeben. Die Zerfaserung im Holländer ist nicht zweckmäßig, meist wird mit neuartigen Zerfaserern gearbeitet (Unimax-Mühle u. dgl.). Die Zerfaserung wird feucht vorgenommen; die auftretende Erwärmung ist für pflanzlich gegerbtes Material schädlich und muß durch Wasserzusatz verhindert werden. Man bevorzugt chromgegerbte Abfälle wegen der höheren Festigkeit und weil diese Materialien sich zufolge des geringen Gerbstoffgehalts und wegen ihrer porösen, offeneren Form besser mit dem Bindemittel verbinden. Bei pflanzlich gegerbtem Material liegen die Dinge ungünstiger, weil hier die Fasern und Faserbündel stark verstopft sind und daher schlechter eine genügende Bindung mit dem Bindemittel eingehen, so daß sie z. T. zuvor entgerbt, gewaschen, mit alkalischen Mitteln u. dgl. behandelt werden müssen. Fischlederabfälle, die in beträchtlichen Mengen zur Verfügung stehen, bilden ein aussichtsreiches Material, insbes. für längere Fasern, weil im Gegensatz zur Haut der Warmblüter mit ihrer innigen Faserverflechtung ihre Struktur mehr dem Bild von Kette und Schuß entspricht, so daß es wesentlich leichter ist, längere Fasern zu erhalten. Doch erscheint es fraglich, ob diese Fasern in wirklich wirtschaftlicher Weise gewonnen werden können.

Als Bindemittel kommen nur solche wasserunlöslicher Art in Betracht. Früher wurde Kautschukmilch teilweise in Verbindung mit Regeneratgummi verwendet. Jetzt kommen neben Bunalatex vor allem Kunststoffemulsionen auf Basis polymerisierter Vinyl- und Acrylverbindungen in Betracht. Einige davon bedingen einen Zusatz von Weichmacher, andere sind auch ohne Weichmacher verwendbar. Die einzelnen Bindemitteltypen unterscheiden sich