

ein Teil der Schwefelsäure mittel, die durch Abrauchen des gewogenen Sulfat-fluoridgemisches mit konzentrierter Schwefelsäure ermittelt wurde. Der Rest des Sulfates wurde als BaSO_4 bestimmt.

Das Atomverhältnis von Schwefel zu Fluor schwankt bei den bis jetzt durchgeführten Analysen zwischen 1:3,8 und 1:3,9.

Analysenergebnis: 0,2830 g Gas ($M = 106,2$): 0,4199 g $\text{CaF}_2 + \text{CaSO}_4$; nach dem Abrauchen dieses Gemisches mit H_2SO_4 : 0,7173 g CaSO_4 und 0,5850 g BaSO_4 .

SF_4 . Ber.: S 29,7%; F 70,3%.
Gef.: S 30,1%; F 69,7%.

Atomverhältnis, gef.: S : F = 1 : 3,91.

Die Abweichungen der Analysenergebnisse von dem theoretischen Wert liegen, ebenso wie die der Dichte, außerhalb der Fehlergrenzen der verwendeten Methoden und mögen auf das Vorhandensein geringer Mengen eines zweiten, leichteren Schwefelfluorids zurückgeführt werden, das durch die einmalige Fraktionierung nicht zu entfernen war.

Das unbekannte Gas ist also Schwefel-4-fluorid. Es ist farblos und verdichtet sich bei -40° und Atmosphärendruck zu einer wasserklaren, leicht beweglichen Flüssigkeit, die bei -124° (1,3 mm) zu einer farblosen Kristallmasse erstarrt. Seine Dampfdruckkurve ist in Abb. 2 wiedergegeben. Sie läßt sich innerhalb des gemessenen Gebiets durch die Formel

$$\lg p = -1132 \frac{1}{T} + 7,746$$

darstellen. Der Geruch des SF_4 ist charakteristisch (schwefelchlorürähnlich) und reizt in größerer Konzentration stark zum Husten.

Das reine Schwefel-4-fluorid reagiert im Gegensatz zu dem Rohgas nicht mit trockenem Glas, dagegen wird

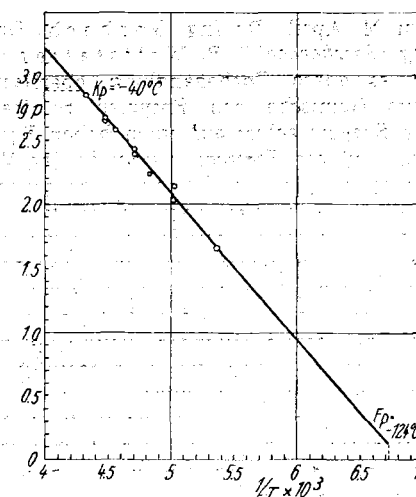


Abb. 2. Dampfdruckkurve des Schwefel-4-fluorids.

Quecksilber angegriffen und überzieht sich augenblicklich mit einer schwarzen Haut. In Wasser ist es unter Zersetzung vollkommen und klar löslich. Gegen Paraffinöl, gegen Gummi und gegen Schwefel ist es beständig.

Mit dem weiteren Studium seiner Eigenschaften und mit der Untersuchung der bei den Umsetzungen des Schwefels mit anderen höheren Fluoriden als dem CoF_4 entstehenden Produkten sind wir beschäftigt. [A. 99.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Chemische Sektion des Naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark.

Vorsitzender: Prof. Dr. G. Jantsch, Graz.

Sitzung am 26. Januar. Prof. Dr. W. J. Müller, Wien: „Über die Passivität der Metalle.“

Nach einer kurzen Schilderung der historischen Entwicklung des Tatsachenkomplexes der Passivität der Metalle wurde über folgende Resultate berichtet, welche sich durch die Untersuchung des zeitlichen Verlaufes der anodischen Passivierung im Laboratorium des Vortragenden ergeben haben:

1. Der Vorgang der Passivierung eines Metalles als Anode ist ein zeitlich bedingter. Unter Berücksichtigung der Zeiterscheinungen ergibt sich ganz allgemein, daß Stromdichte-Spannungskurven für Passivierung nur unter Berücksichtigung der Zeitverhältnisse einwandfrei aufgestellt werden können.

2. Die beiden Typen von anodischer Passivierung, welche Förster aufgestellt und als mechanische und chemische Passivität unterschieden hat, von welchen der erste Vorgang entsprechend von uns als Bedeckungspassivität bezeichnet wird, bestehen zu Recht. Jedoch tritt vor der chemischen Passivierung immer eine Bedeckungspassivierung ein.

3. Für die Stromzeitkurve der Passivierung durch Bedeckung konnten zwei Grundgesetze aufgefunden werden. Für eine von Anfang an nicht bedeckte Metalloberfläche ist der zeitliche Abfall der Stromstärke gegeben durch die Formel

$$t = C + A \left[\frac{1}{i_0 - i} + \frac{2,3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i} \right].$$

Ist die Bedeckung schon weit vorgeschritten, so ergibt sich aus der Annahme eines Tiefenwachstums der Bedeckung eine weitere Formel

$$t - t_0 = B \left(\frac{1}{i^2} - \frac{1}{i_0^2} \right).$$

Auf Grund der Auswertung des ersten Gesetzes konnte festgestellt werden, daß in saurer Lösung Ferrosulfat-heptahydrat die bedeckende Substanz bildet. So lange Bedeckungspassivität vorhanden ist, ist die Polarisierung, die wir als Bedeckungspolarisation bezeichnen, eine scheinbare und ist bedingt durch den hohen Widerstand in den Poren der

Deckschicht. Bei dieser Bedeckung steigt die Stromdichte stark an, nach Erreichung einer bestimmten kritischen Stromstärke ändert sich beim Metall, welches chemische Passivierung zeigt, der Charakter der Polarisierung, in eine wirkliche (chemische Polarisierung), welche durch das Auftreten eines neuen anodischen Vorganges (höherwertiges Inlösunggehen oder Sauerstoffentwicklung) gegeben ist. Diese chemische Passivierung läßt sich im Sinne früherer Ausführungen des Verfassers nur durch eine Änderung des Metalles in der Grenzschicht, bedingt durch die hohe anodische Stromdichte, erklären.

4. Die Zeit, welche an einer geschützten Elektrode von Beginn des Stromes bis zum schnellen Absinken der Stromkurve vergeht, wird von mir als Passivierungszeit bezeichnet. Aus der ersten Gleichung ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der anfänglichen Stromdichte und der Passivierungszeit in Form

$\log t = \log B - m \log \frac{i_0}{F_0}$. Hiedurch ist der früher vage Begriff der passivierenden Kraft durch den der spezifischen Passivierungszeit, d. h. der Zeit, welche bei der Stromdichte 1 zur Passivierung nötig ist, zu ersetzen. Diese Beziehung wurde für eine große Reihe von Metallen verifiziert und stellt ein neues Hilfsmittel zum Studium der Passivitätsercheinungen dar.

Sitzung am 13. März. Prof. Dr. O. Dischendorfer, Graz: „Zur Chemie der Harze.“

Nach einer kurzen von methodischen Gesichtspunkten ausgehenden Besprechung der bisherigen Untersuchungen über Terpene, Sesquiterpene und Diterpene zeigte Vortr. an Hand seiner Untersuchungen eines Tri-terpenalkohols, des Betulins der Birkenrinde, nach welchen Methoden sich auch solch hochmolekulare Körper behandeln lassen. Die einwandfreie Feststellung der Bruttoformel $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$ wurde durch zielbewußte Anwendung seiner „Molekülbelaastungstheorie“ erreicht. Eine in einer stammbaumartigen Übersicht gebrachte Reihe von oxydativen Abbauprodukten läßt bereits wichtige Schlüsse bezüglich des Molekülbaues zu. Die an sich außerordentlich schwierige Synthese der Harzkörper wird sich vielleicht durch Kondensationen und Polymerisationen bewirken lassen, die den im

Pflanzenkörper sich zweifellos abspielenden nachgebildet sein müßten. (Diterpen aus Terpen-, Triterpen aus Sesquiterpenkörpern). —

Sitzung am 24. April. Dr.-Ing. Gorbach, Graz: „Über Enzymisolierung (Saccharase).“ R. Willstätter und seiner Schule gelang es durch Vorbehandlung oberflächenaktiver Stoffe, einerseits Gemische von Enzymen zu trennen und andererseits die Enzyme selbst auf einen hohen Reinheitsgrad zu bringen. Ein weiterer Fortschritt liegt in der Möglichkeit, wegen der herrschenden Beziehungen zwischen Enzymkonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit die erstere mit letzterer zu messen. Es kann somit jeder einzelne Arbeitsgang bei der Reinigung von Enzymen auf seine Brauchbarkeit geprüft, und die entsprechende Enzymausbeute gemessen werden. Dies gilt in hervorragendem Maße für die Saccharase, die ihre Reaktionskinetik bei fortschreitender Reinigung nur wenig ändert. Die Saccharase zeigt im hochgereinigten Zustand weder den Charakter eines Eiweißkörpers noch den eines Kohlenhydrates. Es wurden dann noch die im Institut für Mikrobiologie und technische Biochemie der Technischen Hochschule in Graz verwendeten Arbeitsmethoden besprochen, die auf Enzymisolierung Bezug haben. —

Sitzung am 3. Juni. Priv.-Doz. Dr. G. Kirsch, Wien: „Die Wärmewirtschaft unseres Planeten.“

Lord Kelvins Theorie der Abkühlung der Erde hatte 20 Millionen Jahre für das Alter unseres Planeten ergeben, eine viel zu kurze Zeitspanne, um darin die Ereignisse der geologischen Geschichte unterzubringen. Die Entdeckung der allgemeinen Verbreitung radioaktiver Stoffe in den Gesteinen stellte auf einmal eine derart ergiebige Wärmequelle zur Verfügung, daß man sich gezwungen sah, eine Beschränkung der Radioaktivität auf eine Oberflächenschicht der Erde von der Größenordnung 10 km anzunehmen. Der Abkühlungsvorgang könnte in Übereinstimmung mit einem aus anderen Gründen anzunehmenden Alter von etwa 2 Milliarden Jahren berechnet werden; doch könnte die Erde dann beinahe keine geologische Geschichte gehabt haben, da in diesem Falle die gegenwärtigen Temperaturen und Temperaturänderungen weder für den Vulkanismus noch für die Gebirgsbildungen der nachkambrischen Zeit zureichende Gründe liefern würden. Was wir vom Erdinnern überhaupt wissen, weist uns aber darauf hin, daß in größeren Tiefen noch genug Radioaktivität vorhanden ist, um periodisch (nach Joly und Holmes) zu Aufschmelzungen größten Stils und damit zu epiro- und orogenetischen Bewegungen großer Amplitude immer erneuten Anlaß zu geben. Man kann heute erst spärliche Andeutungen geben von den ungeahnten Möglichkeiten, die diese Auffassung zur Erklärung aller Hauptzüge der Erdoberflächenreliefs bietet. —

Deutsche Gesellschaft für Metallkunde.

Fachtagung „Schmelzen und Gießen“, Berlin 27. Mai 1929.

Vorsitzender: Prof. Dr. O. Bauer, Berlin.

Geheimrat Prof. Dr. G. Tammann, Göttingen: „Die Entstehung der Gußstruktur.“

In flüssigen Metallen kann man infolge der Undurchsichtigkeit der Metalle den Erstarrungsvorgang nicht unmittelbar beobachten. Man muß daher die Erstarrung in durchsichtigen Schmelzen untersuchen und die Struktur der erstarrten Masse mit derjenigen der metallischen Gußstücke vergleichen. Wir müssen zwei verschiedene Erstarrungsvorgänge unterscheiden: die Erstarrung und die Kristallisation, bei der eine Trennung in feste Bestandteile und Flüssigkeit auftritt. Beim eigentlichen Erstarren erstarrt die ganze Masse. Die Kristallisation vollzieht sich nicht gleichmäßig durch die ganze Schmelze; bei einem chemisch reinen Stoff tritt die Kristallisation bei einer bestimmten Temperatur auf, dabei wird Wärme frei. Die Temperatur bleibt eine Zeitlang konstant; das ist der Schmelzpunkt, und dieser ist eine Gleichgewichtstemperatur zwischen Kristall und Flüssigkeit. Außer dem Schmelzpunkt gibt es noch die Erstarrungstemperatur, die nicht die Bestimmtheit des Schmelzpunktes hat und auch keine Gleichgewichtstemperatur darstellt. Die Erstarrungstemperatur liegt immer unterhalb des Schmelzpunktes. Die Kristallisation tritt zuerst

an einzelnen Punkten auf; es bildet sich ein Kristallisationszentrum, von dem aus dann die Kristalle in Nadeln oder anderen Gebilden in die Schmelze mit einer gewissen Geschwindigkeit schießen. Mit der Zeit vergrößern sich diese Gebilde, und ihre Grenzen treffen aufeinander. Diese Grenzen sind nicht richtige Kristallebenen, sondern zufällige Begrenzung der Körner. Wir müssen bei der Kristallisation die beiden Faktoren berücksichtigen, die Bildung der Kristallisationszentren und die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit. Das entstehende Gefüge hängt von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab; beim langsamen Abkühlen entstehen große Kristalle. Je größer die Abkühlungsgeschwindigkeit, desto kleiner wird das Korn, weil die Zahl der Keime mit der Unterkühlung schneller wächst als die Kristallisationsgeschwindigkeit. Für die Verteilung der Körner gilt das Gaußsche Verteilungsgesetz, bei der Rekristallisation haben wir die Mawellsche Verteilung anzunehmen. Für die Bearbeitung eines Gußstückes durch Walzen oder Schmieden ist sein Gefüge von Bedeutung. Eine regellose kristallographische Orientierung der Körner ist viel günstiger als eine geregelte. Häufig findet sich in den Gußstücken bei sehr schneller Abkühlung der ruhenden Schmelze eine Schicht von einander parallelen Kristallflächen, die Stengelkristallisation, durch die beim Walzen leicht Risse entstehen. Der Gießer hat außer der Vermeidung der Bildung von Hohlräumen, Lunkern, noch eine Reihe von Bedingungen zu beachten: die Wärmeleitung der Formen, ihre Masse, die Temperatur der Schmelze u. a. Die Gußstruktur haben wir noch nicht ganz in unserer Gewalt; wenn dies der Fall wäre, dann könnte die Technik des Gusses noch erhebliche Fortschritte machen. —

Dr. G. Masing, Berlin-Siemensstadt: „Technische Probleme bei der Erstarrung der Metalle.“

Mit Hilfe der von Tammann erörterten Grundsätze der Kernbildung und des linearen Kristallwachstums erklärt Vortr. die Entstehung einiger technischer Gußstrukturen. Alle Metalle ändern bei der Erstarrung ihr Volumen. Hierdurch entstehen u. a. die Lunker. Zur Bekämpfung der offenen Lunker dient die Nachfuhr von flüssigem Metall; geschlossene Lunker entstehen durch vorzeitiges Erstarren des Metalles an der Oberfläche. Die Größe des Lunkers ist bestimmt durch die Volumenabnahme während der Erstarrung. Auch die Gußform übt hierbei einen Einfluß aus. Alle Maßnahmen zur Vermeidung der Lunker bringen eine Porosität mit sich. Wenn eine Legierung wenig Lunker zeigt, dann besteht immer der Verdacht, daß sie porös ist. Die Schwindung ist eine Folge der Kontraktion bei der Erstarrung und der thermischen Kontraktion bei der Abkühlung des Materials in festem Zustand. Das Schwindmaß ist keine Materialkonstante, sondern ist nur für eine bestimmte Form und Abkühlungsart konstant.

Die Entmischungsercheinungen bei der Erstarrung sind allgemein die Folge eines Unterschiedes in der Zusammensetzung der Schmelze und der sich ausscheidenden Kristalle. Infolge der ungenügenden Diffusion im festen Zustand treten Zonenkristalle auf, die durch Tempern homogenisiert werden können. Die z. T. nichtmetallischen Verunreinigungen kristallisieren mit der Restschmelze zwischen den Kristallen der Legierung aus. Ihre Ausscheidungsform und ihr Einfluß auf die technischen Eigenschaften hängt von der Art des Zustandschaubildes ab. Sind die Ausscheidungsformen der Verunreinigungen gashaltig, so können sie eine Porosität des Gußstückes verursachen. Der schädliche Einfluß wird durch die fälschlich so genannte Desoxydation erreicht. Die Wirkung der „Desoxydation“ kann entweder auf der Beseitigung der nichtmetallischen Bestandteile oder auf ihrer Überführung in eine günstigere Form beruhen. Als Beispiel des ersten Falles bespricht Vortr. die Behandlung des Nickels mit Phosphor, als Beispiel des zweiten Falles die Behandlung mit Mangan.

Prof. Bauer weist im Anschluß an diese Ausführungen darauf hin, daß man so schnell als möglich abkühlen müsse, wenn man Seigerungen vermeiden will.

Ericksen verweist auf seine Arbeiten, bei welchen auf die erstarrte Schmelze ein Druck ausgeübt wird, wobei sich das Metall in den Korngrößen vollkommen ändert. Es genügt eine relativ kleine Bewegung in der Masse, um die Lunker herauszubringen. —