

Reaktionen von Natriumdampf untersucht) mit einem Trägergas — Stickstoff oder Wasserstoff von etwa 1 mm Druck — in den Reaktionsraum eingeblasen wird, in dem sich das gleiche Trägergas mit einer Beimischung des anderen Reaktionspartners befindet. Als Reaktionspartner wurden bei dieser Untersuchung hauptsächlich organische Halogenverbindungen genommen. Das Natrium diffundiert durch das Gemisch von Trägergas und Halogenverbindung und wird nach einer bestimmten Anzahl von Zusammenstößen von der Halogenverbindung verzehrt. Die Zone, innerhalb deren sich noch Natriumdampf befindet, wird durch Einstrahlung von Natrium-Resonanzlicht sichtbar gemacht, indem die Resonanzfluoreszenz des Natriumdampfes beobachtet wird. Dabei erscheint die mit Natrium erfüllte Zone als leuchtende „Flamme“, aus deren Größe bei bekanntem Partialdruck der Halogenverbindung und der Diffusionskonstante des Natriumdampfes im Gasmisch ein Schluß auf die zur Reaktion des Natriums notwendige Stoßzahl mit der Halogenverbindung gezogen werden kann.

Mit der neuen Methode wurden zunächst die für eine Umsetzung notwendigen Stoßzahlen der Reaktionen der Methylhalogene CH_3J , CH_3Br , CH_3Cl und CH_3F bestimmt, und es ergaben sich dabei wesentliche Abweichungen von der früheren Vermutung, daß exotherme Atomreaktionen bei jedem Stoß vor sich gehen sollten. Während das erste Glied — CH_3J — bei jedem Stoß mit Natrium zu einer Umsetzung führte, brauchte CH_3Br etwa 20, CH_3Cl etwa 5000 und CH_3F über 10 000 000 Stöße, um mit Natrium zu reagieren.

Die dieser Reaktionsträgheit gemäß der Arrhenius-Trautzschen Gleichung zukommende Aktivierungswärme läßt sich unabhängig einerseits aus der Stoßzahl, andererseits aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen und hat in allen untersuchten Fällen auf beiden Wegen die gleiche Größe für Q ergeben. Eine grundsätzliche Ausnahme hiervon macht nur die Reaktion von Natriumdampf mit Dicyan. Obwohl hier zu einer Umsetzung etwa 20 000 Zusammenstöße erforderlich sind, ist die Reaktion im weitesten Ausmaß temperaturunabhängig. Eine Erklärung für diese zunächst befremdende Erscheinung kann darin gesehen werden, daß hier die Reaktionsträgheit durch Abschirmen des empfindlichen Bezirkes der aufzusplittenden C-C-Bindung durch die endständigen N-Atome bedingt ist, welche Reaktionshemmung durch Erhöhen der Temperatur natürlich in keiner Weise herabgemindert wird.

Außer der eingehend untersuchten Reihe der Methylhalogene wurde noch eine Reihe analoger Verbindungen orientierungsweise aufgenommen. Bei allen organischen Halogenverbindungen ergab sich die gleiche Abstufung der Reaktionsgeschwindigkeit, indem in den homologen Reihen $\text{R}-\text{J}$, $\text{R}-\text{Br}$, $\text{R}-\text{Cl}$, $\text{R}-\text{F}$ durchweg die Jodide bei annähernd jedem Stoß reagierten und die weiteren Glieder mit einer der Reihe nach ansteigenden Trägheit behaftet waren.

Die Chloride mit mehr als einem Halogenatom am gleichen Kohlenstoff reagieren mit Natrium um so schneller, je größer die Zahl der am gleichen Kohlenstoff sitzenden Chloratome ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt in der Folge CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 von 5000 Stößen über 200, 6 bis zu 1. Auch andere am gleichen Kohlenstoff sitzende Gruppen, namentlich Alkylreste, erniedrigen die zur Umsetzung mit Natrium erforderliche Stoßzahl.

In der Diskussion brachte Prof. Freundlich den Hinweis auf analoge Beobachtungen an organischen Jodverbindungen, wozu Prof. Polanyi noch die ähnlichen Verhältnisse bei der Fittigschen Synthese, der Verseifungsgeschwindigkeit und anderen organischen Umsetzungen anführte.

Geheimrat Haber hebt die Bedeutung der Untersuchungen hervor, die auf einem methodisch neuen Weg zu wichtigen Ergebnissen geführt haben.

Vortragsabend der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde. Berlin, 22. Januar 1931.

Vorsitzender: Prof. Dr. O. Bauer.

Prof. Dr.-Ing. e. h. O. Bauer, Berlin: „Einfluß geringer Mengen von Fremdmetallen auf die Eigenschaften von Raffinadezink.“

In gemeinsam mit P. Zunker durchgeführten Versuchen hat Votr. die Beeinflussung des Schwindmaßes, der spezifischen

Schlagarbeit und der Brinellhärte gegossener Zinkproben durch verschiedene metallische Zusätze verfolgt. Im Gange sind noch Untersuchungen über deren Einfluß auf die Walzbarkeit und die Korrosion durch Chemikalien und Atmosphären. Dem Ausgangsmaterial, Raffinadezink mit 1,12% Pb, 0,11% Cd, 0,03% Fe und 0,002% Cu, wurde jedesmal ein Fremdmetall in verschiedenen Mengen (0,1—3,0 Gew.-%) zugesetzt. Der Einfluß des Bleies wurde an reinem Kahlbaumzink ermittelt. Im allgemeinen wird die Schwindung gegossener Reinformetalle durch Zusätze vermindert, eine Tatsache von gewisser gießereitechnischer Bedeutung.

Im einzelnen ergab sich hier, daß das Schwindmaß des Raffinadezinks, bei gleichen Gewichtsteilen der Zusätze, durch Eisen und Kupfer wenig, durch Antimon und Cadmium erheblich, am meisten durch Zinn und Magnesium erniedrigt wird, und zwar von 1,7% (Raffinadezink) bis herab zu weniger als 1,0% bei 3% Zusatz von Sn oder Mg. Geringe Mengen der Zusätze wirken durchweg, besonders bei Sn, Mg und Sb, verhältnismäßig stark. Ein Zusatz von Blei verändert das Schwindmaß des Reinzinks nur wenig.

Die spezifische Schlagarbeit des gegossenen Raffinadezinks wird durch Zusatz von Kupfer stetig verbessert; auch ein Gehalt von 3% Zinn ist günstig; Cadmium wirkt fast gar nicht ein, während Antimon und besonders Magnesium und Eisen die Gußproben spröde machen. Hier wirkt sich besonders die Beeinflussung des Gußgefüges, der Korngröße und der Transkristallisation durch die verschiedenen Zusätze aus.

Die Brinellhärte der Legierungsgußproben nimmt durchweg mit steigendem Gewichtsanteil des Zusatzes zu; besonders stark härtet Magnesium, dann Kupfer und Eisen, was vielleicht damit zusammenhängt, daß diese drei Zusatzstoffe mit Zink Verbindungen bilden. Bleizusatz verändert die Härte des gegossenen Reinzinks ebenso wenig wie dessen spezifische Schlagarbeit.

Eine zusammenfassende Deutung der Versuchsergebnisse, deren Zusammenhang mit den binären Zustandsdiagrammen, wenigstens bisher, noch dunkel ist, soll demnächst nach Beendigung der Arbeiten versucht werden.

In der Aussprache wies Prof. Dr. Fraenkel, Frankfurt, darauf hin, daß nach seinen früheren Versuchen die Schlagarbeit gepreßter und gewalzter Zinkproben durch Zusätze stets stark verringert wird; besonders ungünstig wirkt in diesem Falle Zinn. Dr. Eger spricht über das amerikanische reinste Zink, das die Möglichkeit gibt, die Wirkungen auch allergeringster Mengen von Verunreinigungen zu verfolgen. Dr. Dahl fragt nach den Zusammenhängen zwischen Erstarrungstemperatur und Schwindung der Legierungen. Dr. Weerts meint, daß sich in der Beeinflussung des Schwindmaßes Gesetzmäßigkeiten insofern andeuten, als die kubisch kristallisierenden Zusätze sehr viel weniger wirken als die Metalle, die in Gittern von geringerer Symmetrie kristallisieren. Ferner härteten die Zusätze anscheinend um so mehr, je niedriger ihr Atomgewicht ist. Freilich darf man aus Härtemessungen allgemeine Schlüsse auf die Legierungswirkungen nur dann ziehen, wenn man von sorgfältig normalisiertem Gefüge ausgeht. Dr. Masing verweist auf die sehr lehrreichen Untersuchungen von Anderson über die Veränderung des Schwindmaßes von Aluminium durch Kupferzusatz; die dort gefundenen Aufschlüsse über die Vorgänge bei Erstarrung und Abkühlung dürften auch für die Deutung der vorgetragenen Versuchsergebnisse wichtig sein.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

XV. internationaler landwirtschaftlicher Kongreß in Prag

am 5., 6., 7. und 8. Juni 1931.

In sieben Sektionen werden behandelt werden: 1. Agrarpolitik und Landwirtschaftslehre. 2. Landwirtschaftlicher Unterricht und Propaganda. 3. Landwirtschaftliches Genossenschaftswesen. 4. Pflanzenproduktion. 5. Tierproduktion. 6. Landwirtschaftliche Industrie. 7. Die Frau auf dem Lande.

Die „Eisenbahnbegünstigungen“ sehen für Besucher aus Deutschland Ermäßigung für Gruppen von mindestens 20 Personen und 30 km vor. Sitz des Organisationsausschusses: Praha II-Dlážděná 2.