

und mit 10 cm³ Wasser ausgespült. In diesem fanden wir 0,6 γ Hg, d. h. etwa 30% des verschwundenen Quecksilbers. Ein großer Teil des Quecksilbers war also beim Stehen der Lösung in irgendeiner Form an das Glas gegangen. So verdünnte Lösungen müssen erst kurz vor der Benutzung hergestellt werden.

Daß sich bei Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln mit dem mikrometrischen Verfahren auch bei äußerst kleinen Quecksilbermengen gute Ergebnisse erzielen lassen, zeigen die folgenden, mit Kupfersulfatzusatz ausgeführten Analysen (verwendet je Analyse 2 cm³ konzentrierte Salzsäure „für forensische Zwecke“):

γ Hg angewendet . . .	0,10	0,05	0,05	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Durchmesser der Hg-Kügelchen in μ . . .	24,3	18,5	19,0	14,6	14,4	11,0	12,3	8,6	+7,8	12,0	
γ Hg gefunden . . .	0,10	0,046	0,050	0,022	0,021	0,0095	0,013	0,0083	0,012		

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Korrosionstagung 1932

des Vereins deutscher Ingenieure, des Vereins deutscher Eisenhüttenleute, der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde und des Vereins deutscher Chemiker.

Berlin, 17. Oktober.

Vorsitzender: Dr. Lindemeyer.

Dr. G. Schikorr, Berlin-Dahlem: „Über die Bedeutung der chemischen Reaktionen bei der Korrosion der Metalle“¹⁾.

Die Hauptreaktionen bei der Korrosion der Metalle sind Oxydationsreduktionsvorgänge. Wegen der Leitfähigkeit der Metalle kann, wenn auch die Lösung eine genügende Leitfähigkeit besitzt, der Oxydationsvorgang an einer erheblich andern Stelle vorstatten gehen als der Reduktionsvorgang, wodurch in der Lösung Verschiedenheiten entstehen können, die den weiteren Verlauf der Korrosion stark beeinflussen. Ein Korrosionselement kann sich immer nur dann bilden, wenn die Möglichkeit zu einer chemischen Reaktion vorliegt.

Aus der Stellung eines Metalls in der Spannungsreihe läßt sich die Möglichkeit der Korrosion des betreffenden Metalls unter bekannten Umständen voraussagen, die Geschwindigkeit der Korrosion hingegen nur selten berechnen. Praktisch festgestellt wird im allgemeinen die Korrosionsgeschwindigkeit.

Vergleichende Korrosionsversuche mit Mg, Al, Zn, Fe, Cd, Ni, Pb, Sn, Cu in destilliertem Wasser und verdünnten Lösungen von Natriumchlorid, Natronlauge und Salzsäure zeigen daher erwartungsgemäß keinen einfachen Zusammenhang zwischen Korrosionsgeschwindigkeit und Normalpotential des betreffenden Metalls.

Bei der Korrosionsgeschwindigkeit können drei Arten von Einzelvorgängen die langsamsten und damit die geschwindigkeitsbestimmenden Vorgänge der Gesamtreaktion werden: 1. eine langsam verlaufende chemische Reaktion, 2. langsame Zuführung des Oxydationsmittels zum Metall, 3. langsame Abführung der oxydierten Metallatome.

Eine langsam verlaufende Reaktion ($H + H = H_2$) ist wahrscheinlich maßgebend für die Auflösung der Metalle von Zink bis Zinn in Säuren unter Wasserstoffentwicklung. Hier tritt fast immer das Normalpotential des Metalls deutlich hervor. — Der wichtigste Fall, bei dem die Zuführung des Oxydationsmittels zum Metall die Korrosionsgeschwindigkeit bestimmt, ist das Rosten des Eisens in ruhender nicht passivierender Lösung. Der dritte Fall tritt dann ein, wenn sich ein unlösliches, dem Metall eng anhaftendes Korrosionsprodukt bildet. Hierbei können sowohl Zufuhr des Oxydationsmittels als auch die chemischen Reaktionen selbst rasch verlaufen, maßgebend für die Korrosionsgeschwindigkeit wird vor allem die Abführungsgeschwindigkeit der entstehenden Metallionen.

Die bei der Korrosion entstehenden Stoffe können sowohl hemmend als auch beschleunigend wirken. Hemmend wirken besonders Hydroxyde, wenn sie sich unmittelbar auf dem

¹⁾ Der Vortrag wurde wegen der anwesenden Nicht-Chemiker in elementarer Form gehalten.

Zusammenfassung.

Einige Fehlermöglichkeiten bei der quantitativen Bestimmung kleinsten Quecksilbermengen nach dem kürzlich beschriebenen mikrometrischen Verfahren und Maßnahmen für ihre Vermeidung werden beschrieben. Fast alle bei der Analyse benötigten Reagenzien enthalten kleine Mengen Quecksilber, was durch eine größere Zahl von Analysen belegt wird. Der Titer äußerst verdünnter Quecksilberchlorid-Standardlösungen sinkt beim Aufbewahren. Bei Beachtung der angegebenen Vorsichtsmaßregeln lassen sich Quecksilbermengen bis herunter zu 0,01 γ mit befriedigender Genauigkeit quantitativ bestimmen.

Diese Arbeit wurde von der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft unterstützt. [A. 106.]

Metall bilden, z. B. bei der Unterwasserkorrosion von Mg, Al, Zn, Cd, Ni, Sn. Keine schützenden Hydroxydhäute entstehen auf Blei und auf Eisen, wenn sie unter sauerstoffhaltigem Wasser korrodieren. In beiden Fällen kann man die Unlöslichkeit der Korrosionsprodukte durch gewisse Zusätze zum Wasser begünstigt. Dagegen kann durch die Gegenwart einfacher neutraler Elektrolyte die Ausbildung einer schützenden Hydroxydhaut stark beeinträchtigt werden. Diese Wirkung beruht, wie vor allem aus den Arbeiten von Evans hervorgeht, auf der elektrochemischen örtlichen Trennung der Oxydationsreaktion von der Reduktionsreaktion. Bei der Korrosion des Zinks unter Wasser z. B. kann statt des unmittelbar auf dem Metall entstehenden und daher schützenden $Zn(OH)_2$, bei Gegenwart von Natriumchlorid an gewissen Stellen $ZnCl_2$, an andern NaOH entstehen, die erst in der Lösung miteinander reagieren, wodurch die Bildung einer schützenden Haut verhindert wird. Dementsprechend beschleunigt NaCl auch nur die Unterwasserkorrosion derjenigen Metalle, die unter Wasser eine Schutzhaut bilden, während z. B. Eisen in ruhender NaCl-Lösung gerade so schnell rostet wie unter destilliertem Wasser. Erst in NaOH-Lösung oder in rasch fließendem Wasser, worin sich auch auf dem Eisen eine Schutzhaut bildet, wirkt NaCl auch auf das Rosten beschleunigend.

In andern Fällen können entstehende Korrosionsprodukte selbst auf die Korrosion beschleunigend wirken, so z. B. bei der Auflösung von Kupfer in lufthaltiger Salzsäure, wobei das entstehende Kupferchlorid als Sauerstoffüberträger wirken kann. Bei der Korrosion von Al in NaCl-Lösung können $AlCl_3$ und NaOH entstehen, die beide Aluminium unter Wasserstoffentwicklung angreifen, wodurch unter gewissen Umständen die Korrosion des Al sehr verstärkt wird. Die Korrosionsforschung hat wertvolle Theorien hervorgebracht. Bei ihrer Anwendung auf praktische Verhältnisse ist es immer notwendig, sich über die chemischen Reaktionen klar zu werden. —

Diskussion: Dr. Liebreich unterstützt die Aufführungen des Vortr., wendet sich jedoch gegen die scharfe Trennung zwischen dem Verhalten in sauren und neutralen Lösungen. So ist z. B. der Angriff von Zink in Salzsäure und in Schwefelsäure auch sehr verschieden; in der Grenzschicht Metall-Lösung können sich Schichten ausbilden, die sich korrosionsbestimmend auswirken. —

Dr. E. K. O. Schmidt, Berlin-Adlershof: „Der Einfluß des Untergrundes auf das Verhalten der Anstriche.“

Der Einfluß der chemischen Zusammensetzung und der physikalischen Beschaffenheit des Anstrichuntergrundes auf das Haften und auf das Verhalten der Anstriche wird an Beispielen — aus dem Holz-, Leichtmetall- und Eisenschutzgebiet — erläutert. Die günstige Wirkung selbst sehr geringer Verbesserungen der Beständigkeit des Untergrundes durch Legierungszusätze oder chemisch indifferenten Schutzschichten auf das Verhalten der Anstriche wird durch Versuchsergebnisse an Leichtmetallen und an Eisen belegt. —

Prof. Dr. Sal mang, Aachen: „Email als Korrosionsschutz.“

Der Schutz der Metallfläche hängt von der Erzeugung einer gleichmäßig zusammenhängenden Emailschicht ab. Prüfung auf

Rissfreiheit erfolgt durch Anlegen elektrischer Spannung an das feuchte Email und Metall. Bei Anwesenheit von Rissen leuchtet durch Stromschluß eine elektrische Lampe auf. Die Haftfestigkeit wird durch Untersuchung auf Blasen, Beklopfen mit einem Holzhammer und durch die Kugelfallprobe bestimmt. Die Empfindlichkeit gegen Stoß ist der einzige wirkliche Fehler des Emails. Die Korrosion des Metalls kann natürlich außer durch solche mechanische Schäden der Emailschicht durch deren eigene Korrosion eingeleitet werden. Email ist ein Glas, aber die Handelsgläser sind keineswegs korrosionsfest im absoluten Sinne. Sie sind es in um so höherem Maße, als sie Kieselsäure und Tonerde enthalten. Emails enthalten aber zur Erzielung der unentbehrlichen leichteren Schmelzbarkeit weniger von diesen Stoffen als gewöhnliches Glas. Dadurch werden sie auslaugbarer. Die Kunst des Emaillierers umfaßt deshalb auch die Herstellung solcher Emails, welche den betreffenden Flüssigkeiten und Temperatureinwirkungen gegenüber möglichst korrosionsfest sind. Wie jede Metallsorte nur einige bestimmte Verwendungszwecke zuläßt, so richtet sich auch die Anwendung emaillierter Metalle nach der Art der Flüssigkeiten und der Temperatureinwirkung.

Die Prüfung auf Korrosionsbeständigkeit der Emails erfolgt zweckmäßig durch Erhitzen von Gefäßen mit Säuren oder Laugen oder von aus emaillierten Platten mittels dicker Gummibänder hergestellter Gefäße (Keppeler). Daneben ist die Minderung des Glanzes durch Korrosion, also die Auffrauung der Oberfläche, ein Maß des Angriffs.

Die säurefesten Emails der chemischen Industrie sind ärmer an den leicht löslichen Anteilen, Alkali und Borsäure. Die Prüfbedingungen sind härter. Das säurefeste Email muß etwa zwölftmalige Behandlung mit heißer, 20%iger Salzsäure aushalten. —

Diskussion: Dr. Werner stellt die Frage, ob es möglich ist, abgeplatzte Emailstellen auszubessern und ob man ganze Gefäße wieder neu emaillieren könne. Er weist darauf hin, daß vor einigen Jahren laugenfestes Email angeboten wurde. In der chemischen Industrie versteht man unter Laugenfestigkeit die Alkalilaugenfestigkeit. Nun wird aber meistens nicht nur mit Laugen, sondern zwischendurch auch mit Säuren gearbeitet und man muß daher in vielen Fällen einen Überzug haben, der gleichzeitig alkali- und säurefest ist. — Dr. Salmann erklärt, daß eine Reparaturmöglichkeit im Emailwerk besteht. Was die Möglichkeit eines Ausflickens anlangt, so ist ihm bisher kein Mittel bekannt, das sich auf die Dauer bewährt hat. Die Neuemaillierung ist durchführbar. Es wird ja bei wertvollen Gefäßen der chemischen Industrie stets so vorgegangen, daß man bei der Emaillierung mehrere Schichten Email anbringt, schon um die Ausdehnungskoeffizienten abzustimmen. Laugenfestigkeit wird von Email meist nicht beansprucht, da die Metalle meist selbst laugenfest sind, Email an sich ist nur mäßig laugenfest; bei Gläsern ist es gelungen, Alkalifestigkeit zu erreichen, bei Email hat man diese Frage noch wenig planmäßig untersucht. — Dr. Melchior verweist darauf, daß es auch Emails gibt, die den Anforderungen an elektrolytische Widerstandsfähigkeit gewachsen sind. —

R. Grün, Düsseldorf: „Zement und Beton als Rostschutzmittel.“

Im abgebundenen Zement sind stets geringe Mengen von Calciumhydroxyd vorhanden, deren Anwesenheit die Ursache ist, daß in Zement eingebettetes Eisen nicht rostet, solange die Gewähr gegeben ist, daß die Konzentration der Calciumhydroxydlösung deutlich von Hein und Bauer angegebenen unteren Konzentrationswert überschreitet.

Die Bedeutung des Purzementes als Rostschutzmittel ist verhältnismäßig gering. Wichtiger ist die Ummantelung tragbarer Eisenteile mit Purzement, z. B. dadurch, daß Jutebinden mit derartigem Purzement getränkt und zum Schutz von Rohren und dergleichen verwendet werden. In diesem Falle ist aber eine alleinige Verwendung von Zement bis jetzt noch nicht durchgeführt worden, sondern diese Ummantelung diente lediglich zum Schutz der darunter befindlichen direkt auf das Eisen aufgebrachten Rost-Schutzanstriche auf Mennigebasis, Kautschukbasis oder dergleichen. Schließlich kann Zement noch als Pigment, beispielsweise in Teeranstrichen oder Bitumenanstrichen, verwendet werden. Auch hier ist die Verwendung bisher gering.

Eine Mischung des Zementes mit Sand, der Mörtel, dient in großem Umfang zur Sicherung des Eisens gegen Rosten, Aufbringung des Mörtels auf Eisen entweder schon beim Bau oder nachträglich zum Schutze besonders stark beanspruchter Konstruktionen, beispielsweise auf Bahnhöfen. Es kann der Mörtel auf Drahtnetze, Streckmetall und dergleichen, die die Eisenkonstruktion ummanteln, aufgebracht werden, oder es ist ein direktes Aufspritzen im Torkretverfahren mit der sogenannten Zementkanone möglich. Schließlich wird auch Mörtel, besonders im Ausland, zum Auskleiden von gußeisernen und ähnlichen Rohren verwendet, um diese vor Rosterscheinungen zu schützen.

Die Mischung des Zementes mit Kies, also Beton, ist schon in großem Umfang verwendet worden bei dem Rostschutz von Brücken, da man gleichzeitig mit dem Rostschutz eine Verstärkung zu erzielen in der Lage war. Neuerdings ummantelt man Eisenkonstruktionen bei Neubauten mit Beton unter Heranziehung von dessen Druckfestigkeit. Man erhält auf diese Weise vollkommen feuersichere Bauwerke, die gewöhnlichen Eisenbetonbauwerken gegenüber den Vorzug geringerer Abmessungen haben. Eine besonders interessante Ausführungsform derartiger Verfahren ist die Mellon-Bauweise, welche bei zahlreichen Brücken angewendet wurde. Hier hat man nicht, wie bei normalen Betonbrücken, ein besonderes Schalungsgerüst aus Holz errichtet, sondern man baute zunächst eine Eisenkonstruktionsbrücke, an die man dann die Holzschalung für den Beton anbängte unter Vorbelastung mit Sand. Nach Fertigstellung von Eisengerüst und Schalung wurde die Sandbelastung durch Beton ersetzt und auf diese Weise ein Bauwerk errichtet, welches ein Übergang ist vom Eisenbauwerk zum Betonbauwerk.

Schließlich sei noch auf den reinen Eisenbeton verwiesen, der zu seiner Errichtung einer Holzschalung bedarf, in welche die Eisenmassen vor Einbringung des Betons eingelegt werden müssen. —

Diskussion: Dr. Beck verweist auf Untersuchungen, über die Korrosion von Beton und Zement durch Erdströme elektrischer Gleisstrombahnen. Eine Schutzwirkung auf in der Erde verlegte Rohre ist durch Beton und Zement nicht zu erreichen gewesen, bessere Ergebnisse soll man mit Asbestzement erzielt haben. Von anderer Seite wird bestätigt, daß Asbestzement als Isolationsmittel für Stahlrohre schon mit Erfolg verwendet wurde, aber auch als selbsttragender Werkstoff wird Asbestzement in Form von Platten und Rohren verwendet (Eternit). Das Material hat den Vorteil, gegenüber Erdströmen unempfindlicher zu sein, auch hinsichtlich der Einwirkung von Kohlensäure ist es den anderen Materialien überlegen.

Dr. Hans Wolff, Berlin: „Gesichtspunkte für die Abgrenzung der Anwendungen von Öllack und Celluloselack.“

Eine Abgrenzung der Verwendungsgebiete für Öl- und Nitrocelluloselacke ist notwendig, weil sich Öllacke und Nitrocelluloselacke mit technologisch gleichen Eigenschaften einstweilen nicht herstellen lassen. Insbesondere bei Nitrocellulose-Ölkombinationen läßt sich zeigen, daß die Nitrocellulose dem Lackfilm auch bei weit überwiegendem Ölanteil das Gepräge gibt.

Es werden also zur Kennzeichnung der Verwendungsgebiete diejenigen Eigenschaften als maßgeblich anzusehen sein, die auch bei stärkster Herabdrückung des Nitrocellulose-Anteils nicht auszuschalten sind. Von diesen Eigenschaften sind die wichtigsten die Härte als Vorzug, die geringe Haftfestigkeit als schlechte Eigenschaft. Die oft gerühmte Wasserfestigkeit der Nitrocelluloselackierungen besteht zwar bei unterbrochener Wasserbeanspruchung. Bei länger andauernder ununterbrochener aber geht die Haftfestigkeit völlig verloren. Eine Nitrocelluloselackierung, die anfängt rissig zu werden, verliert sehr schnell jede Schutzfähigkeit, während zwischen Beginn der Zerstörung einer Öllackierung und deren völligem Versagen eine weit längere Zeitspanne liegt.

Der Vorteil der Nitrocelluloselackierung ist die verhältnismäßig kurze Arbeitszeit, die selbst bei schnell trocknenden Öllacken noch länger ist. Abgesehen von der Kostenfrage, die nur im Einzelfall erörtert werden kann, sind jeweils bei der Wahl der Lackierungsart die technologischen Vorteile: Härte, Widerstand gegen zeitweise Beanspruchung durch Wasser,

Öle usw. abzuwägen gegen die Nachteile: schlechte Haftfestigkeit und schnelles Versagen bei gelegentlichen Überbeanspruchungen. Die Nachteile kommen nicht zur Geltung, da gegen die Vorteile in hohem Maße bei Innenlackierungen von Holz und Metall. Für Außenlackierungen von Metall ist ein Erfolg nur da zu erwarten, wo, wie bei Autos, die Witterungsbeanspruchung nicht ununterbrochen ist. Und bei Holzlackierungen für Außen versagt die Nitrocelluloselackierung überhaupt; in welchem Maße das der Fall ist, hängt mehr als bei Öllackierungen von der Holzart ab. —

Diskussion: Dr. Lindemeyer bemerkt, daß die Frage der Brennbarkeit die Reichsbahn beschäftigt hat. Es gibt Celluloselacke, die auch auf Holzuntergrund schwer brennbar sind, und diese werden von der Reichsbahn auch für die Innenlackierung von 3.-Klasse-Wagen verwendet. — Dr. Wilborn meint, die meisten Erfahrungen mit Celluloselacken beziehen sich auf Nitrocelluloselack. Es ist aber anzunehmen, daß sich andere Derivate der Cellulose günstiger verhalten werden. Bei der Haftfestigkeit sei auch noch auf die Kombinationen von verschiedenen Öl- und Nitrocelluloselacken hingewiesen. während früher der alte Aufbau der Autolackierung von einem Bleiweißanstrich auf Ölgrund ausging, bringt man heute gleich den Nitrocelluloselack auf das Blech. Dadurch wird die Haftfestigkeit verringert. Es ist darum durchaus falsch, wegen Verbilligung von dem alten Wege abzugehen. Weiter spricht man immer vom Kampf der Nitrocelluloselacke gegen die Öl-lacke, erwähnt aber nicht den Kampf gegen die Spritlacke. Bei der Anwendung der Zaponlacke wird sehr häufig bei den Verbrauchern der Fehler gemacht, daß der Metalluntergrund nicht genügend entfettet ist. Dann haftet aber der Lack nicht genügend und kann nicht den Anforderungen entsprechen. — Dr. Asser unterstreicht, daß die Haftfestigkeit der Nitrocelluloselacke auf Holz von der Oberflächenvorbehandlung abhängt. Nitrocelluloselackierung ist heute noch teurer als Öllackierung, dafür aber ist die Leistung mit Nitrocelluloselackierung höher. — Dr. Krumbhaar betont, daß die Industrie der Anstrichstoffe immer bemüht ist, der Entwicklung zu folgen. An die Stelle der Nitrocellulose sind andere Produkte getreten; vor allem die Phenolharze und die Phthalsäureharze haben große praktische Bedeutung erlangt, weil sie in manchen Punkten den Nitrocelluloselacken überlegen sind. Auch das Gebiet der Emulsionsfarben gewinnt immer mehr an Bedeutung. Es wird aus der Versammlung weiter darauf hingewiesen, daß man den Nitrocelluloselacken zwei Nachteile nachsagt, das schlechte Haften auf Holz bei längerer Einwirkung von Feuchtigkeit sowie die verhältnismäßig rasche Oberflächenverwitterung, das gefürchtete Kreiden. Durch Kombination von Nitrocelluloselack mit Harz ist es möglich, die Brauchbarkeit der Nitrocelluloselackierung für Außenanstrich auf Holz zu erhöhen und das Abkreiden stark herabzudrücken. Auch auf die Celluloseätherfilme wird hingewiesen, die elastischer sind und auf Holz besser haften und einen besseren Korrosionsschutz auf Leichtmetall und Eisen gegenüber den Nitrocelluloselacken aufweisen. Zur Frage der Feuersgefahr wurde betont, daß bei den Nitrocelluloselacken in erster Linie das Lösungsmittel gefährlich ist. Ist der Film auf der Unterlage einmal erstarrt, dann ist die Brennbarkeit viel geringer, als man annimmt. Was die Wirtschaftlichkeit betrifft, so kosten heute die Öl-lacke nur ein Zehntel des Preises der Nitrocelluloselacke. Betrachtet man aber die Ersparnis durch rascheres Arbeiten und den ganzen Aufbau, so ändert sich das Bild so, daß in vielen Fällen die Nitrocelluloselackierung nicht nur gleichpreisig, sondern sogar billiger werden kann. —

Prof. Dr. Sachs, Frankfurt a. M.: „Rost- und Korrosionsschutz durch Phosphatüberzüge. Korrosionsschutz durch Überzüge auf Kautschukgrundlage.“

Die Phosphatrostschutzverfahren bestehen darin, daß durch chemische Behandlung auf der Metalloberfläche ein kristallinischer Überzug erzeugt wird, welcher die Brücke zwischen Metall und dem diesem wesensfremden Anstrich herstellt. Dadurch wird insbesondere das sonst über kurz oder lang eintretende Unterrosten verhindert. Man kann Phosphatschichten herstellen, welche die gewöhnlichen Anstriche und auch metallische Überzüge erheblich übertreffen.

Überzüge auf Kautschukbasis sind gegen verschiedene organische Angriffsmittel und Säuren die wider-

standsfähigsten, die es gibt. Der geschwefelte Hartgummi ist ein festes hartes Produkt, das in Plattenform auf die zu schützende Oberfläche aufgeklebt wird. Durch Verwendung von Kautschukmilch (Latex) an Stelle von Rohkautschuk läßt sich auch mit Vorteil eine geschwefelte Kautschukpaste verwenden. Teilweise bessere Eigenschaften weisen Überzüge aus Chlorkautschuk auf, die in jeder gewünschten Konsistenz und Elastizität hergestellt werden können. —

In der *Diskussion* weist Dr. Beck darauf hin, daß in neuerer Zeit Herolit- und Tornesit-Lacke als Rohrschutzmittel, insbesondere zur Isolierung gegen Erdbodenkorrosion, empfohlen werden, daß er aber diese Korrosionsbeständigkeit nicht feststellen konnte. Nach seinen Beobachtungen kann Herolit nicht vollkommen gegen Erdbodenkorrosion isolieren. — Dr. Büttner weist darauf hin, daß neben den vom Vortr. erwähnten amerikanischen Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auch ein deutsches Verfahren, das Atramentverfahren, zu nennen ist, welches nicht mit festen Salzen, sondern mit flüssigen Bädern arbeitet. Zu dem Parkolitverfahren bemerkt er, daß es nur eine beschränkte Anwendung in der Karosserie-lackierung findet. Es soll eine bessere Haftfestigkeit durch Bildung eines Phosphatüberzuges geben, doch ist dieser so gering, daß er praktisch kaum in Erscheinung tritt. Ein anderer großer Nachteil besteht darin, daß das trockene Pulver abgebürstet werden muß, und so zur Staubentwicklung führt, die man aber in der Lackiererei möglichst vermeiden soll. — Dr. Lindemeyer bemerkt, daß die Reichsbahn an den Phosphatüberzügen großes Interesse hat. Es wird da nach verschiedenen Verfahren, auch nach dem Atramentverfahren, gearbeitet. Die Ergebnisse bisher sind noch nicht eindeutig genug, um sagen zu können, daß die Praxis das erreicht, was die theoretischen Versuche erhoffen lassen.

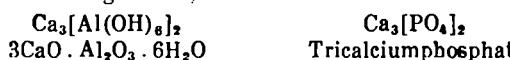
Wissenschaftliche Tagung des Vereins der Freunde des Kaiser Wilhelm-Instituts für Silikatforschung.

Berlin, 8. November 1932.

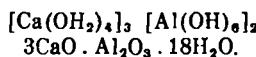
Vorsitzender: Prof. Dr. W. Eitel, Dahlem.

Dr.-Ing. Lennart Forsén, Limhamn (Schweden): „Über die Konstitution der Calciumaluminathydrate und deren Doppelsalze in komplexchemischer Darstellung.“ (Gemeinsam mit Dipl.-Ing. W. Mylius.)

Folgende Verbindungen sind dargestellt worden: $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7(5)\text{H}_2\text{O}$; $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 18(6)\text{H}_2\text{O}$; $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12(6)\text{H}_2\text{O}$; $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6(6)\text{H}_2\text{O}$; $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13(7)\text{H}_2\text{O}$; $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaX}_2 \cdot 10(6)\text{H}_2\text{O}$, X = Cl, Br, J, NO_3 , ClO_3 ; weiter $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12(6\frac{1}{2})\text{H}_2\text{O}$; $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\frac{1}{2}(7\frac{1}{2})\text{H}_2\text{O}$. Die eingeklammerten Ziffern geben den Wassergehalt der bei 105° oder über P_2O_5 getrockneten Anhydride an. Es sind Orthoaluminate mit dem Anion $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ bzw. Metaaluminate mit dem Anion $[\text{Al}(\text{OH})_5]^1$. Die Orthoaluminate sind mit den Orthophosphaten zu vergleichen, z. B.:



Das locker gebundene Wasser der wasserreichereren Verbindungen ist als an Ca gebundenes Aquowasser aufzufassen, z. B.:



Das umstrittene Tetracalciumaluminat ist eine wohldefinierte chemische Verbindung von der Zusammensetzung $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ und zeigt keinen Gehalt an freiem Kalk. Die Wirkung der Calciumsalze als Abbindeverzögerer beruht, wie Verf. früher nachgewiesen hat, auf der Bildung der erwähnten, in Kalkwasser unlöslichen Doppelsalze der Aluminat-e.

Prof. Dr. R. Grün, Düsseldorf: „Über Hydrationsvorgänge.“

Das Erhärten des Portlandzementes beruht auf der Ausfällung von Gelen, die dann zum Trocknen gezwungen und zur Erhärtung veranlaßt werden. Vortr. hat geprüft, welche Energien in einem erhärteten Zement schlummern und wie sich diese äußern, wenn der erhärtet gewesene Zement zum zweiten und dritten Male zum Erhärten veranlaßt wird. Es wurden physikalische Untersuchungen durchgeführt, um festzustellen,

wie die zweite Erhärtung vor sich geht und wie die Behandlungs- und Lagerungsart des erhärteten Zements auf die Wiedererhärtung wirkt. Durch chemische Prüfung sollte festgestellt werden, wie fest der Kalk in dem wiedererhärteten Zement gebunden ist, und endlich wurden optische Untersuchungen an dem wiedererhärteten Zement durchgeführt. Die Änderungen in den Druckfestigkeiten wiedererhärteter Portlandzemente mit und ohne Zusätzen von Sand, Hochofenschlacke und Traß führen zu der Schlußfolgerung, daß wahrscheinlich Neubildungen zwischen Traß und Portlandzement die Tendenz zum Wiedererhärten zeigen. Auf chemischem Wege wurde dann nach dem Schüttelverfahren festgestellt, wie fest der Kalk in den einzelnen wiedererhärteten Zementen gebunden ist. Es ergaben sich Unterschiede, je nachdem, ob man glasig oder kristallinisch erstarrte Schlacken vorliegen hat. —

Dr.-Ing. W. Buessem, Dahlem: „Die quantitative Kristallanalyse nach dem Debye-Scherrer-Verfahren und ihre praktische Anwendung.“

Die röntgenographische Bestimmung des freien Kalks in den Verbindungen des Systems $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Das Verfahren beruht darauf, daß in einer Mischung mehrerer Kristallarten die Intensitäten der Debye-Scherrer-Linien sich verhalten wie die Gewichtsanteile der einzelnen Komponenten. Wenn also der Probe eine bestimmte Menge einer Bezugssubstanz zugefügt wird, deren relatives Debye-Streuvermögen bezüglich sämtlicher Komponenten bekannt ist, so kann der Gewichtsanteil jeder Komponente ermittelt werden.

Bei der Bestimmung von Tricalciumaluminat in Tricalciumsilicat kann man noch 4% Aluminat in Silicat feststellen und wahrscheinlich machen, daß beim Brennen eine geringe Mischarkeit von Silicat und Aluminat anzunehmen ist. Wichtig ist die Frage, wo die Grenzen des Nachweises einer Differenz im Debye-Scherrer-Diagramm liegen. Die Möglichkeit, das Verhältnis der Linienintensität zur Untergrundintensität günstiger zu gestalten, ist gegeben entweder durch Bestrahlung mit absolut monochromatischem Licht oder durch Aufnahmen bei tiefer Temperatur. —

Dr. H. Elsner von Gronow (gemeinsam mit Dr. H. E. Schwiete), Dahlem: „Der exotherme Effekt bei der Bildung von Portlandzementklinkern aus Ton, Hochofenschlacke und Kalkstein.“

Aus der Kenntnis der Lösungswärmen der Rohmehle bzw. deren Komponenten, der Portlandzementklinker sowie der entsäuerten Rohmehle und der spezifischen Wärme werden Werte für den exothermen Effekt erhalten. Da der Energieinhalt der Klinker von Zusammensetzung und Brand abhängt, sollte eine „allgemeingültige“ Zahl für den exothermen Effekt nicht angegeben werden. —

Dr.-Ing. H. d' Huart, Dahlem: „Wärmewirtschaftliche Untersuchung eines Zementdrehofens.“

An Hand der Ergebnisse von Großversuchen, die gemeinsam mit Dr. Schwiete auf dem Eisenportlandzementwerk Esch/Alzette (Luxemburg) durchgeführt wurden, wird die Wärmebilanz eines neuzeitlichen Drehofens mit Vorwärmung des Rohmehls auf einem Wanderrost aufgestellt, wobei den Berechnungen der auf Grund von neuen Messungen des Silicat-Forschungs-Instituts, Dahlem, ermittelte theoretische Wärmeverbrauch zugrunde gelegt wird. —

Prof. Dr. H. Salmang, Aachen (gemeinsam mit O. Körner und W. Lerch): „Neuere dilatometrische Messungen an Gläsern.“

Ein Fensterglas wurde nach sehr schroffer und nach normaler Kühlung mit 4 bis 5° Temperaturanstieg je Minute im Dilatometer auf sein Ausdehnungsverhalten untersucht. Das schroff abgeschreckte Glas hatte eine gerade verlaufende Wärmeausdehnungstemperaturkurve ohne Transformationspunkt; in dem Maße, wie das Glas vorher „gekühlt“ wurde, trat der Transformationspunkt immer deutlicher hervor. Hierbei wechselte er seine Lage. Es gibt also Gläser, welche diese Anomalie, welche als Übergang vom spröden zum plastischen Zustand gedeutet wurde, nicht zeigen. Eine Erklärung für dieses Verhalten der Gläser wird durch die Solvatationstheorie der Gläser gegeben. Das abgeschreckte Glas hatte keine Zeit zur Solvation, es entspricht dem Zustande einer normalen,

solvatfreien Flüssigkeit, das „gekühlte“ Glas dem einer Lösung mit Solvaten. Man kann nicht unter allen Umständen einen scharfen Unterschied zwischen „sprödem“ und „plastischem“ Glas machen, denn bei geeigneten Versuchsbedingungen gelingt es auf verschiedenem Wege, die von der Theorie des „vierten Zustandes der Materie“ geforderten sprunghaften Übergänge (Transformationspunkte) von spröd nach plastisch beliebig zum Verschwinden zu bringen. — Aussprache: Dr. Berger: Das Nichtauftreten des Transformationspunktes sagt nicht unbedingt aus, daß der Umwandlungspunkt nicht vorhanden ist, der geradlinige Verlauf der Ausdehnungskurven deutet nur darauf hin, daß es Gläser gibt, bei welchen die Umwandlung aus dem plastischen in den spröden Zustand sehr langsam vor sich geht, in anderen Gläsern tritt diese Umwandlung rascher auf. —

Dr. H. Moettig, Dahlem (gemeinsam mit W. Weyl): „Über das Verhalten glasbildender Oxyde unter hohen Sauerstoffdrucken.“

Glasbildende Oxyde wurden daraufhin untersucht, ob sie, in Gläsern gelöst, echte Sauerstoffgleichgewichte eingehen können. Bei Barium- und Bleigläsern wurden höhere Oxydationsstufen erstmalig nachgewiesen und so die Befunde Salmangs über „Gase im Glas“ auch im Hinblick auf die Sauerstoffabgabe erklärt. Weiterhin gelang es, die Sauerstoffgleichgewichte der Oxyde des Mangans, Kobalts, Chroms und des Eisens zu verschieben und in Zusammenhang zu bringen mit den entsprechenden Glasfärbungen. Wenn man zu stärkeren Drücken übergeht, werden die Farben der erschmolzenen Gläser immer tiefer. —

Dipl.-Ing. G. Kiltz, Berlin (gemeinsam mit W. Weyl): „Über die Temperaturabhängigkeit der Absorption an Farbgläsern und deren Deutung.“

Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, die es ermöglicht, die Absorption gefärbter Gläser bei verschiedenen Temperaturen zu messen. An einigen Beispielen wird gezeigt, in welcher Weise sich das Absorptionsspektrum mit steigender Temperatur verändert und wie man diese Änderung auf Grund der im Glase stattfindenden Dissoziations- und Assoziationsvorgänge zu deuten hat. Auf Grund der Vorstellungen über die Elementarprozesse der Lichtabsorption kann man erwarten, daß die Absorptionsspektren nicht nur den chemischen Zustand andeuten, sondern auch ein Bild geben von den Kräften, die zwischen den einzelnen glasbildenden Teilen herrschen. Für die Absorptionsmessungen im sichtbaren Gebiet werden in der Regel die subjektiven Methoden angewandt. Die Erscheinungen lassen sich an Cadmiumsulfid-, Selenrubin- und Cergläsern rein physikalisch deuten. Bei den Erscheinungen an mit Nickeloxyd gefärbten Gläsern hat man es mit typischen chemischen Gleichgewichtsvorgängen zu tun, die für ihre Einstellung Zeit brauchen. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die Kobaltgläser. Die genaue Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der spektralen Absorption setzt uns in die Lage, die Dissoziationsvorgänge zu verfolgen und zu ermitteln, welcher Temperatur das Gleichgewicht entspricht, das man durch Abkühlen eines erhitzen Glases einfrieren kann. —

Dr.-Ing. W. Weyl, Dahlem (gemeinsam mit E. Thuemel): „Über die Konstitution des Glases.“

Zahlreiche physikalisch-chemische Methoden, die man zur Erforschung der Konstitution des Glases herangezogen hat, geben lediglich Auskunft über dessen physikalischen Aufbau, ohne dazu zu zwingen, bestimmte Aussagen zu machen über die chemische Natur der glasbildenden Moleküle. Es wird gezeigt, daß die Ermittlung des Absorptionsspektrums dazu berufen erscheint, diese Lücke auszufüllen. Für gefärbte Gläser gibt es noch keinerlei Erklärungen für die Abhängigkeit der Farbe von der Zusammensetzung des Grundglases, der Temperatur und anderer Faktoren. Bei den durch Chromoxyd gefärbten Glasschmelzen ist es nun gelungen, diese Zusammenhänge weitgehend zu klären. Besteht das Glas aus sauren Oxyden, so geht das Chrom in Form einer Chromiverbindung ein. Enthält das Glas auch noch basische Bestandteile (Alkalien), so ergibt sich die Möglichkeit einer Bildung von Chromaten. Normale technische Chromgläser enthalten beide Oxydationsstufen. Durch Zugabe von Arsenik gelingt es, die Cr^{III}-Stufe rein zu erhalten. Die Herstellung reiner Chromatgläser ist schwieriger;

hierzu war es nötig, das betreffende Glas unter einem Sauerstoffdruck von 250 at zu schmelzen. Von besonderem Interesse war es, den Einfluß der Borsäure auf die Färbung der Chromgläser zu studieren. Da die Chromsäure die einzige gefärbte glasbildende Säure darstellt, so muß die Bildung von Heteropolysäuren im Glase, an denen die Chromsäure beteiligt ist, die Farbe des Glases verändern. Es gelang, die abweichende Farbe der mit Chrom gefärbten Natronborsilicate auf dieser Grundlage zu deuten. — Aussprache: Dr. D'Ans: In vielen Fällen läßt sich Chrom in fester Lösung zu Chromsäure oxydieren (Pinkfarben). Auch bei dreiwertigem Mangan lassen sich wäßrige Lösungen herstellen, die tiefviolettfarbt sind, wenn man Schwefelsäure und Phosphorsäure zusetzt. —

Dr.-Ing. H. Harkort, Velten: „Charakteristik der Tone für ihre technische Verwendung durch die mineralische Analyse.“

Früher mußten die Keramiker von den Tonen ausgehen, die ihnen örtlich zur Verfügung standen, trotzdem verstanden sie daraus sehr hochwertige Erzeugnisse herzustellen; es sei nur erinnert an die Fayencen, die in vollendetster Form aus nach heutigen Begriffen minderwertigen Tonen hergestellt wurden. Heute geht man von optimalen Materialien aus, es steht eine Fülle von Tonen zur Verfügung, die Schwierigkeit liegt nur darin, die geeignete Auswahl zu treffen. Es werden heute weder die optimalen Eigenschaften noch die optimalen Verwendungen des Tones erreicht. Die Ursache liegt in der ungenügenden Kenntnis der Abhängigkeit der Eigenschaften von der Zusammensetzung. Es wird zunächst auf die Bedeutung einer erweiterten, möglichst erschöpfenden Kenntnis der mineralischen Zusammensetzung für die industrielle Verarbeitung von Tonen hingewiesen. Der mineralischen Analyse fällt nicht nur die Aufgabe zu, die plastischen Anteile von den nichtplastischen, also Quarz und Feldspat, zu trennen und mengenmäßig zu bestimmen. Sie soll darüber hinaus bei der Tonsubstanz die Trennung von amorpher und kristalliner Tonsubstanz vornehmen und ferner außer dem Feldspat die anderweitigen Mineralreste berücksichtigen. Durch das Verhältnis von amorpher und kristalliner Tonsubstanz werden in erster Linie die für die Formgebung in Frage kommenden Eigenschaften bedingt. Zur Ermittlung desselben werden die in der Keramik bisher wenig beachteten Arbeiten von mineralogischer und kolloidchemischer Seite herangezogen. Auf Grund derselben kann eine detaillierte Glühanalyse diesem Zweck dienen. Dieselbe kann aber auch weiterhin zur Bestimmung der akzessorischen Mineralreste herangezogen werden. Außer der Glühanalyse sind aus der abgeänderten rationalen Analyse weitgehende Schlüsse auf Art und Menge der Mineralreste zu ziehen. — Aussprache: Dr. Nagelschmidt weist darauf hin, daß man den kolloiden Anteil nicht ohne weiteres mit dem amorphen identifizieren könne. Dr. Hirsch hält es für besonders begrüßenswert, daß Harkort den Weg zu den Mineralogen gefunden hat. Sehr wünschenswert wäre es, wenn die Mineralogen sagen könnten, wie die verschiedenen Arten von Feldspat und feldspähnlichen Mineralien sich gegenüber den einzelnen Reagenzien verhalten. Das fehle bisher. —

Dr. C. Schusterius, Dahlem (gemeinsam mit Albers-Schönberg): „Über den Wärmedurchschlag an keramischen Isolierkörpern bei elektrischen Heizeräten.“

Bei Elektrowärmegeräten wurde gelegentlich beobachtet, daß Formstücke aus keramischen Massen, die bei höherer Temperatur (bis etwa 900°) eine Spannung von 220 V isolieren sollen, nach längerer Beanspruchung an gewissen Stellen eine solche Leitfähigkeit annehmen, daß Lichtbogenbildung und damit Kurzschluß im Isolierkörper auftreten kann. Durch systematische Untersuchungen, die sich auf Variation der Gemengteile des Versatzes und der Brenntemperatur erstreckten, konnte festgestellt werden, daß in der Hauptsache der Alkaligehalt und dann die Porosität von Einfluß sind. Mit dichtgebrannten Massen und verschwindend geringem Alkaligehalt kann ein genügend hoher Sicherheitsfaktor gegen Wärmedurchschlag erzielt werden. Die Kontrolle der elektrischen Leitfähigkeit in der Wärme eines jeden Stoffes ergab weiter, daß im allgemeinen aus diesen Widerstandswerten schon eine orientierende Übersicht über seine Verwendbarkeit als isolierendes Medium gewonnen werden kann. —

Prof. Dr. W. Eitel, Dahlem (gemeinsam mit Dr. W. Weyl und Dr. G. H. Chester): „Hydratation des totgebrannten Magnesits.“

Die technische Verformung des totgebrannten Magnesits erfordert eine gewisse Vorbehandlung des Materials, das Mauken. Während dieses Arbeitsganges bildet sich Magnesiumhydroxyd. Für die Bildung des Hydrats müssen gewisse optimale Bedingungen eingehalten werden, da ein zu niedriger Gehalt ungenügende Plastizität, ein zu hoher aber spätere Brennfehler ergibt. Die Hydrationsfähigkeit des Magnesites ist starken Schwankungen unterworfen und hängt ab von Körngröße, Brenntemperatur, Zusammensetzung und den Lagerungsbedingungen. Es wird gezeigt, daß die eudiotensimetrische Methode besonders geeignet ist, um in diese Verhältnisse einen Einblick zu erhalten. An verschiedenen Magnesiten wird mittels einer einfachen Ausdehnungsapparatur gezeigt, welche Zusammenhänge bestehen zwischen der Hydratbildung bei verschiedenen Trocknungsmethoden und der durch die Hydratation bedingten Ausdehnung. Wird eine gewisse Ausdehnung überschritten, so treten typische Rißbildung auf. Es konnten auf Grund der vorliegenden Untersuchungen wirksame Gegenmaßnahmen empfohlen werden. — Aussprache: Dr. Hirsch fragt, ob es sichergestellt ist, daß man tatsächlich totgebrannten Magnesit hatte, d. h. Material in einem Zustand, in dem der Magnesit nicht mehr Hydrationsfähigkeit zeigen soll. Prof. Eitel erklärt, daß man ein ausgeprägt totgebranntes Material hatte. Dr. Weyl bemerkt, daß ein gewisser Maukprozeß notwendig ist, um die Plastizität zu erzielen. Man müßte feststellen, wie lange man mauken soll, das ändert sich von Sendung zu Sendung. Durch die eudiotensimetrischen Messungen kann man den Maukgrad feststellen. Prof. Krause verweist auf den Widerspruch zwischen den praktischen Erfahrungen in Deutschland und den Beobachtungen in England. In deutschen Magnesitfabriken sind die von den Engländern beobachteten Fehler nie aufgetreten, obwohl der Magnesit wochenlang im Freien lagert und zur Erhöhung der Plastizität mit Wasserdampf behandelt wird.

Rheinische Gesellschaft für Geschichte der Naturwissenschaft, Medizin und Technik.

Vorsitzender: Paul Diergert, Bonn.

12. und 13. Mai 1932: Bonn, Leverkusen; 11. November 1932: Heidelberg.

Drei Vorträge von Dr. Eduard Färber, Heidelberg: „Stoff und Form bei Organismen; aus der Geschichte der Biochemie“ und „Alte Gedanken in neuen chemischen Theorien“, ferner „Anfänge der Erkenntnis des Elements Kohlenstoff.“

RUNDSCHEID

Reichszuschüsse zur Vernichtung der Hausschädlinge.
Auf Antrag der „Karl Goldschmidt-Stelle“ vom 18. Mai 1932 hat das Preußische Ministerium des Innern laut Mitteilung vom 22. Dezember 1932 nachstehenden Runderlaß herausgegeben:

Der Preußische
Minister des Innern.
III a I 1637/32.

Berlin, den 22. Dezember 1932.
NW 7, Unter den Linden 72/74.

An den Zentralstellennachweis für naturwissenschaftlich-technische Akademiker, „Karl Goldschmidt-Stelle“,
Berlin W 35,
Potsdamer Str. 103 a/IV.

Auf das Schreiben vom 18. Mai 1932 — L. Ve. 672 G. — teile ich ergebnis mit, daß ich nach eingehenden Erwägungen Veranlassung genommen habe, durch besonderen Runderlaß die Ober- und Regierungspräsidenten allgemein darauf hinzuweisen, daß keine Bedenken bestehen, daß Kosten für Arbeiten zur Entwesung von Häusern (Vernichtung von Ratten, Wanzen, Schwaben u. a. Ungeziefer) bei der Gewährung von Reichszuschüssen für Instandsetzung dann mitangerechnet werden, wenn solche Entwesungsarbeiten gelegentlich zuschlagsfähiger baulicher Instandsetzungsarbeiten in Wohnhäusern miterledigt werden.

Der Kommissar des Reiches.
Im Auftrage gez. Dr. Schopohl.
(Forsetzung nächste Seite.)