

bei Drucken von einigen Zentimetern Quecksilber liefert, und es so ermöglicht, Stoffe mit höherem Dampfdruck sowie Lösungen auf ihre Reaktionsfähigkeit mit H zu untersuchen. Der verwendete Wasserstoff wird durch Permanganatlösung geleitet, dann getrocknet, an einem Platinkontakt von Sauerstoff befreit, nochmals über P_2O_5 und Kieselgel getrocknet und so in die Aktivierungsapparatur eingeleitet. Diese besteht aus einem gekühlten, innen mit Phosphorperoxyd ausgekleideten Gefäß, in dem sich eine weißglühende Wolframwendel befindet. Der an der Wendel teilweise in Atome zerlegte Wasserstoff kühlt sich an den Wänden ab, ohne zu rekombinieren und wird dann in das Reaktionsgefäß eingeleitet. Die Ausbeute hängt ab von der Temperatur der Wolframwendel, vom Druck und von der Strömungsgeschwindigkeit. Die in der Zeiteinheit aktivierte Menge ist oberhalb einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit von dieser nicht mehr abhängig. Es werden Konzentrationen von 2 bis 8%, berechnet auf H_2 , ohne weiteres erreicht.

Genauer verfolgt wurde die Hydrierung von Ölsäure³⁾, die gleichzeitig zur Bestimmung der H-Ausbeute diente. Vorwiegend werden die Doppelbindungen hydriert, die Säuregruppe wird nur verhältnismäßig wenig reduziert. Etwa ein Fünftel der Ölsäure wird polymerisiert; das Polymerisat hat dieselbe Jodzahl wie die Gesamtmenge der behandelten Substanz (meist wurde bis zur halben Sättigung hydriert). Das Polymerisat ist ein dunkles Öl vom mittleren Molekulargewicht etwa 2500 und stellt eine Säure mit dem Äquivalentgewicht 380 dar. —

K. Fischbeck, Tübingen: „Über Farbstoffaufnahme und Farbstoffgleichgewichte der Viscose.“ — K. Ziegler, Heidelberg: „Kettenreaktionen bei Oxydat. Vorgängen.“ — W. Jander, Würzburg: „Der Verlauf von Reaktionen im festen Zustand.“ — A. Winterstein, Heidelberg: „Über das Terpenglucosid des Safrans. Beitrag zur Biogenese der Carolinoide.“ — H. Brockmann, Heidelberg: „Über die Konstitution des Rhodoxanthins.“ — G. Wagner, Würzburg: „Über die polymorphen Umwandlungspunkte der Halogensalze des Cäsiums.“ (Nach gemeinsam mit Herrn Lippert ausgeführten röntgenographischen Messungen.) — O. Schmidt, Heidelberg: „Methylierung von Trioxylglutarsäuren mit Diazomethan.“ — Hermann O. L. Fischer, Basel: „Acetonierter Glycerinsäureester und seine Verwendung für Synthesen.“ (Mitarbeiter Erich Baer⁴⁾). — G. M. Schwab, München: „Bemerkung zur Kettentheorie der Enzymwirkung.“ (Nach Versuchen mit B. Rosenfeld und L. Rudolph.) —

F. Bergel, Freiburg: „Einwirkung von Ozon auf Aminosäuren.“ (In gemeinschaftlicher Arbeit mit K. Bolz)

Nach Harries und Langheld⁵⁾ sind aliphatische α -Aminosäuren gegen Ozon beständig. Im Anschluß an Untersuchungen über die Autoxydation von Aminosäuren⁶⁾ wurde jedoch festgestellt, daß nicht nur N-Dialkylaminosäuren, sondern auch die natürlichen α -Aminosäuren von Ozon angegriffen werden. Es entstehen dieselben Reaktionsprodukte wie bei der Autoxydation, nämlich CO_2 , Ammoniak bzw. Amin, Aldehyde bzw. bei den Aminosobuttersäuren Aceton. Dies steht in Übereinstimmung mit den Arbeiten G. Fischers⁷⁾ über die Ozonisation gesättigter Substanzen. Für den Reaktionsverlauf wurden einige Möglichkeiten diskutiert. —

S. Skraup, Würzburg: „Neues über die Bedeutung organischer Oxonium-Verbindungen.“ — W. Dirschel, Heidelberg: „Photochemische Bildung von Butyroin und Phenylacetylcarbinol.“ — P. Ruggli, Basel: „Beziehungen zwischen Molekulargröße und Eigenschaften von Azofarbstoffen.“ —

E. Baer, Zürich: „Über Inhibitoren bei der Verküpfung.“

Lösungen von Methylenblau und Phenosafranin werden mit Platinmohr unter Wasserstoff geschüttelt und die Geschwindigkeit der Bildung des Leukosalzes (Verküpfung) gemessen. Desgleichen die Farbstoffbildung aus dem Leukosalz unter Sauerstoff (Entküpfung). Beide Reaktionsgeschwindigkeiten werden herabgesetzt durch Zusatz von Redox-Systemen (Inhibitoren). Als Inhibitoren wirken dieselben Stoffe, die als Desensibilisatoren bei Photolysen auftreten. Auch die Konzentrationsfunktion der

beiderlei Wirkungen ist dieselbe. Daher ist anzunehmen, daß die Wirkungsweise der aktiven Moleküle bei Dunkelreaktionen übereinstimmt mit derjenigen bei Lichtreaktionen. —

Hans Fischer, München: Zusammenfassender Vortrag: „Über Chlorophyll.“ —

Hauptversammlung des Iron and Steel Institute.

London, 5. Mai 1933.

Erster Bericht des Stahlguß-Forschungsausschusses.

Untersuchungen des Department of Scientific and Industrial Research zur Verbesserung der Qualität von Stahlguß, besonders hinsichtlich Gußblasen, Porosität, Risse und nichtmetallischer Einschlüsse. Die Hohlräume röhren entweder von den aus dem Stahl in Freiheit gesetzten Gasen durch unvollkommen desoxydierten Stahl her oder aus Gasen, die der Gußform entstammen. Schrumpflöcher werden durch natürliche Kontraktion beim Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand bewirkt und lassen sich durch geeignete Gießverfahren beseitigen. Für die Vermeidung von Fehlern unter Einhaltung vernünftiger Kosten ist eine werkstoffgerechte Konstruktion von größter Bedeutung. Der Bericht schließt mit umfangreichen Literaturangaben über Arbeiten, die sich mit den angeschnittenen Fragen befassen. —

C. C. Hodgson, Preston: „Risse an den Auspuffventilen von Explosionsmotoren.“

Für stark beanspruchte Auspuffventile kommen hauptsächlich zwei Stahlsorten heute in Frage, die Silicium-Chrom-Stähle und die austenitischen Stähle. Für die Lebensdauer der Auspuffventile ist die Konstruktion des Motors und des Ventils von Einfluß. Brüche sind auf Korrosionsermüdung zurückzuführen. Die Faktoren, die zur Verzunderung führen, dürften wahrscheinlich niemals beseitigt werden können, denn selbst die besten zur Zeit hergestellten Stähle können den starken Anforderungen nicht vollkommen entsprechen. Würde man in der Lage sein, die Schwierigkeiten zu überwinden, so würde dies wahrscheinlich zu sehr stark erhöhten Kosten führen. —

J. E. Hurst, Sheffield: „Der Einfluß von Phosphor auf die Eigenschaften von gehärtetem und getempertem Gußeisen.“

Mit Chrom legiertes Gußeisen mit von 0,035 bis 1,56% wechselndem Phosphorgehalt in frisch gegossenem, stabilisiertem, angelassenem, gehärtetem und getempertem Zustand wurde untersucht. In frisch gegossenem Zustand weisen den höchsten Härteeffekt die Proben mit dem höchsten Phosphorgehalt auf, den geringsten die mit mittlerem Phosphorgehalten. Im gehärteten Zustand ist die Zugfestigkeit im allgemeinen stark verringert. Tempert man nach dem Härteten bei steigenden Temperaturen, so tritt eine ständige Verringerung der Brinellhärte auf. In allen Fällen behalten die Proben mit hohem Phosphorgehalt die höchste Härte, bis bei einer Tempertemperatur von 600° alle Proben praktisch die gleiche Härte annehmen. Mit dem Tempern tritt eine sofortige Wiedererhöhung der Zugfestigkeit und des Elastizitätsmoduls auf. Technisch von Bedeutung ist die sichtliche Abnahme der Dauerfestigkeit durch das Härteten und Tempern. In der Regel war das Anlassen mit einer Steigerung der Zugfestigkeit verbunden. —

L. B. Pfeil und D. G. Jones, Birmingham: „Beitrag zum Studium der Eigenschaften von austenitischen Stählen.“

Die hohe allgemeine Korrosionsbeständigkeit von austenitischen Chrom-Nickel-Stählen macht sie für viele technische Verwendungszwecke besonders geeignet. Die sehr rasche Härtung der Stähle bei der Bearbeitung, die erforderlichen hohen Glühtemperaturen zum Wiederweichmachen sowie die Neigung der Stähle zur interkristallinen Korrosion bei bestimmten Bedingungen der Wärmebehandlung sind störend. Die Mond Nickel Co. Ltd. hat Untersuchungen an austenitischen Chromnickelstählen durchgeführt, um die Beziehungen zwischen Zusammensetzung, Härtung bei der Bearbeitung, Glühtemperatur und Neigung zur interkristallinen Korrosion festzustellen, unter besonderer Berücksichtigung der Rolle des Nickels. Die Erweichungstemperatur fällt stark mit steigendem Nickelgehalt. Zusatz von Molybdän und Titan zu Stählen mit 18% Chrom und 8% Nickel bzw. 18% Chrom und 15% Nickel erhöhen die Erweichungstemperatur und die Härte im wiedererweichten Zustand. Bei je höherer Temperatur die austenitischen Stähle geglättet werden, desto größer ist ihre Neigung zur interkristal-

³⁾ Angew. Chem. 45, 539 [1932].

⁴⁾ Helv. chim. Acta XVI, 534 [1933], 3. Heft.

⁵⁾ Ztschr. physiol. Chem. 51, 373 [1907].

⁶⁾ Ebenda 215, 25 [1933].

⁷⁾ LIEBIGS Ann. 476, 233 [1929]; 486, 80 [1931].

linen Korrosion, was zwei Ursachen haben kann: Zunächst werden die Korngrößen verringert, und zweitens steigt die Menge des in fester Lösung aufgenommenen Kohlenstoffs. Fast jeder austenitische Stahl kann durch geeignete Wärmebehandlung nach der Kaltbearbeitung im Gebiete von etwa 650° ohne Verlust seiner interkristallinen Korrosionsbeständigkeit erhitzt werden. Die höchste Glühtemperatur, die man anwenden kann, ohne eine Neigung zu interkristalliner Korrosion herbeizuführen, schwankt je nach der Zusammensetzung. Zusätze von Titan sind sehr günstig, und bei geeigneter Zusammensetzung sind Glühtemperaturen bis zu 1150° zulässig. Höherer Chromgehalt bei gleichzeitigem Zusatz von Silicium verleiht einem bis zu 1150° gegliedertem Material eine hohe Korrosionsbeständigkeit. Auch Zusatz von Molybdän erhöht die zulässige Glühtemperatur. Eine erhöhte Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion kann auch durch Änderungen in der Zusammensetzung erzielt werden. Zusatz von Molybdän, Titan und Silicium verringert die Korngröße, und man versucht, die geringere Neigung der mit diesen Elementen legierten Stähle zu interkristalliner Korrosion durch die geringere Korngröße zu erklären. Die Wirksamkeit des Titans ist in erster Linie darauf zurückzuführen, daß dieses Element die Carbidlöslichkeit oder die Lösungs- und Abscheidungsgeschwindigkeit der Carbide ändert. Zum Schluß wird auf die Beständigkeit austenitischer Stähle gegen allgemeine Korrosion hingewiesen. Änderungen, die zu einer gesteigerten Widerstandsfähigkeit gegen interkristalline Korrosion führen, können unter Umständen eine Verringerung der allgemeinen Korrosionsbeständigkeit zur Folge haben. So verringert Einführung von ferritbildenden Elementen die allgemeine Korrosionsbeständigkeit. In der Regel ist jedoch diese Beständigkeit so hoch, daß eine kleine Verringerung für viele Anwendungszwecke zulässig ist. —

Prof. A. M. Portevin und R. Perrin, Paris: „Beitrag zum Studium der Einschlüsse in Stahl.“

Die hauptsächlichste Ursache für die Unterschiede in den Stahlqualitäten ist in den im Stahl enthaltenen Einschlüssen zu suchen. Um die Rolle der Einschlüsse zu erkennen, ist eine Ermittlung der chemischen Elementarzusammensetzung notwendig. Weiter muß man die Konstitution oder die chemische Natur der Bestandteile der Einschlüsse feststellen, und endlich muß die Struktur, d. h. die morphologischen Eigenschaften der Einschlüsse, festgestellt werden. Die chemische Zusammensetzung wird durch analytisch-chemische Methoden ermittelt, für die Strukturmöglichkeiten werden mikroskopische Methoden herangezogen. Die Hauptelemente in den Einschlüssen sind Schwefel und Sauerstoff, z. T. Stickstoff. Ein sicheres Mittel zur Beseitigung der Einschlüsse ist daher die Vermeidung der Verunreinigungen Schwefel und Sauerstoff. Die Schwefelbestimmung kann allgemein und leicht durchgeführt werden, die Bestimmung des Gesamtsauerstoffgehaltes erfordert lange und mühevole Bestimmungen. Die Einschlüsse bilden sich im Gleichgewicht zwischen Metall und den anderen im Stahl enthaltenen Elementen. In der normalen Hochofenpraxis stellen sich der raschen Erreichung des Gleichgewichtes drei Faktoren entgegen: 1. Die langsame Diffusionsgeschwindigkeiten im Metall und in der Schlacke, 2. die kleine Berührungsfläche zwischen Schlacke und Metall und 3. der Einfluß der Atmosphäre. Die Verwendung der Hochfrequenzöfen schaltet die langsame Diffusion im Metall aus, jedoch nicht in der ungenügend erhitzten Schlacke. Das ist schon ein merklicher Fortschritt, aber die anderen Faktoren bleiben dadurch vollkommen unberührt. Nach Ansicht der Vortr. besteht das beste Verfahren zur Erzielung des Gleichgewichtes in einer Emulgierung der Schlacke im Metall nach dem kürzlich von Perrin vorgeschlagenen Verfahren¹⁾. Die Reaktionen treten dann in sehr kurzer Zeit ein; man darf aber nicht vergessen, daß dieses Verfahren nur für dünnflüssige Schlacken anwendbar ist. Durch das Studium der Gleichgewichte in den Schlacken kann man einen Einblick in Natur, Eigenschaften und Struktur der unter gegebenen Bedingungen gebildeten Einschlüsse gewinnen. —

E. C. Rollason, Wednesbury: „Intergranulare Korrosion an austenitischen Chrom-Nickel-Stählen.“

Für die technische Anwendung der rostfreien Stähle ist nicht nur ihre Widerstandsfähigkeit gegen chemische Angriffe,

sondern auch die Leichtigkeit der Bearbeitung von Bedeutung. Die austenitischen Chrom-Nickel-Stähle sind gegen Korrosion sehr beständig, und die Rostfreiheit wird durch den Grad der Oberflächenpolitur weniger beeinflußt als bei den martensitischen Stählen. Leider treten bei diesen austenitischen Chrom-Nickel-Stählen die sogen. „Schweißrisse“ auf. Die Bezeichnung ist nicht ganz richtig, da diese Fehler auch unter anderen Bedingungen als beim Schweißen auftreten. So werden Stähle, die auf 500 bis 900° erhitzt und dann abgekühlt werden, durch die meisten korrodierenden Medien interkristallin angegriffen. Die geringst notwendige Erhitzungszeit, die zu den Rissen führt, liegt bei Temperaturen zwischen 650 und 750°. Die tatsächliche Temperatur scheint eine Funktion des Kohlenstoffgehaltes zu sein, da Stähle mit gleichem Gehalt an Chrom und Nickel mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt eine größere Neigung zur Rißbildung zeigen. Zusatz von 0,59% Wolfram und 0,15% Kohlenstoff zu 18/8 Chrom-Nickel-Stählen führt zu erhöhter Widerstandsfähigkeit. 2,02% Kupfer erhöht die allgemeine Widerstandsfähigkeit gegen verdünnte Salzsäure und Schwefelsäurelösungen sowie gegen Ammonchlorid, die Widerstandsfähigkeit gegen intergranulare Angriff nach Wiedererhitzen auf 500 bis 750° wird jedoch herabgesetzt. Die Vorbehandlung der Legierungen beeinflußt die Widerstandsfähigkeit gegen intergranulare Korrosion. Zusatz von 4,1% Molybdän macht den Stahl magnetisch und widerstandsfähig gegen Rißbildung bei der Abkühlung in Luft von 1050°; der Stahl ist aber weniger widerstandsfähig, wenn er von 1100 und 1180° abgeschreckt wird. Zusatz von 1,4% Silicium mit höherem Chromgehalt oder 0,47% Titan bei 0,59% Wolfram machen die Legierung magnetisch und vollständig widerstandsfähig gegen intergranulare Korrosion bei 600°. Die Widerstandsfähigkeit gegen intergranulare Angriff wird stark herabgesetzt, wenn man solche Elemente, die bei Legierung mit Eisen ein kleines γ -Gebiet bilden, zu einer austenitischen Chrom-Nickel-Eisen-Legierung in ausreichender Menge zusetzt, um in der Legierung nach dem Abschrecken von 1000 bis 1200° ein δ -Eisen zu erzeugen. —

L. Tronstad und J. Sejersted, Trondheim: „Der Einfluß von Schwefel und Phosphor auf die Korrosion von Eisen.“

Örtliche Korrosion von Metallen ist auf Diskontinuitäten, schwache Stellen in der natürlichen Oxydhaut, zurückzuführen. Alle Bestrebungen, diese gefährlichen Angriffe zu vermeiden, setzen eine Kenntnis der Einschlüsse voraus, an welchen der örtliche Angriff einsetzen kann. Palmaer hat nachgewiesen, daß an Eisen, welches Graphitteilchen enthält, rund um diese Einschlüsse beim Eintauchen des Metalls in Säuren ein heftiger Angriff einsetzt, er konnte auch eine Beziehung zwischen Graphitgehalt und Lösung des Eisens aufstellen. Vortr. haben die Korrosion von Eisen mit verschiedenen Gehalten an Phosphor und Schwefel in 2-n-Kochsalzlösung, welche Sauerstoff oder Chromate enthielt, untersucht. In gewöhnlichem Stahl und Eisen hat der Phosphorgehalt keinen merklichen Einfluß auf die Korrosion, da Phosphor in der Hauptsache in fester Lösung enthalten ist. Eine Reihe von sulfidischen Einschlüssen regen den anodischen Angriff des Metalls in ihrer unmittelbaren Nähe an und führen zu örtlicher Korrosion. Ein großer Teil der Sulfideinschlüsse ist ganz oder beinahe inaktiv. Die Aktivität der anderen Sulfideinschlüsse ist vor allem auf das Vorhandensein von Rissen zurückzuführen. Die Untersuchungen über den Gewichtsverlust und die Sauerstoffabsorption lassen annehmen, daß die aktiven Zentren aus Eisen- und Mangansulfiden bestehen. Eine sehr empfindliche mikrochemische Reaktion zum Nachweis der Sulfide beruht auf ihrer Eigenschaft, die Reaktion $2\text{NaN}_3 + \text{J}_2 = 2\text{NaJ} + 3\text{N}_2$ zu katalysieren. In einem viscosen Film bildet sich daher an jedem aktiven Sulfideinschluß eine Gasblase. Sulfid wurde durch Nitroprussidnatrium nachgewiesen, Mangan durch Benzidin, Eisen durch Kaliumthiocyanat, Silicium konnte nicht nachgewiesen werden, ebenso ließ sich nach der Oxydation mit Benzidin und Ammoniummolybdat kein Phosphid nachweisen. Demnach führen hauptsächlich Eisen-Mangan-Sulfid-Einschlüsse zum örtlichen Angriff, was auch C. E. Homer mit dem Ferroxylindikator festgestellt hat. Die aktiven Sulfideinschlüsse scheinen als Kathoden für die Korrosion mit Wasserstoffentwicklung zu wirken, während bei der Korrosion mit Sauerstoffabsorption der kathodische Vorgang an den nichtkorrodierten Stellen auftritt.

¹⁾ Rev. Métallurgie, Mémoires 30, 4 [1933].