

Zuverlässigkeit geprüft. Für Fe, Cr und Mn werden die „Umschlagsgebiete“ ($\text{FeII} \rightleftharpoons \text{FeIII}$ usw.) gemessen. Auch Ungleichgewichte (Zersetzung von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ beim Einschmelzen u. dgl. oder Diffusionsvorgänge) lassen sich mit diesem Verfahren zeitlich laufend verfolgen.

b) Vergleichende Messung der Basizität. In gleichem Maße äußert sich eine verschiedene Basizität der Schmelzen auf die Oxydationsstufe vieler Glasfarbstoffe (Fe, Cr, Ti usw. aber auch S, Se), wobei man in dem Schema $2\text{Fe}^{++} + \text{O} + 3\text{O}^{--} \rightleftharpoons 2(\text{FeO}_2)^-$ in der O^{--} -Ionenkonzentration das Maß für die Basizität zu erblicken hat. In einer Untersuchung mit W. Stegmaier wird zunächst die relative Basizität in den Systemen Alkali-SiO₂ bzw. B₂O₃ bzw. P₂O₅ mit Farbindicatoren bei einer einheitlichen Temperatur von 1100° bestimmt; die Stärke dieser Säuren nimmt von SiO₂ über B₂O₃ nach P₂O₅ zu. Außerdem wird versucht, Co^{++} durch eine im Prinzip wie oben arbeitende Gaskette zu bestimmen; in diesem Fall wird po_2 konstant gehalten (Luft). Die Meßergebnisse an Li-, Na- und K-Boratschmelzen sind sehr überraschend: Im Gebiet höherer Alkalikonzentrationen steigt Co^{++} und damit die Basizität im Sinne Li-Na-K (bei gleichem Mol.-%-Gehalt); bei niedrigen Alkaligehalten (0–15%) ist die Reihenfolge gerade umgekehrt. Versuche mit Farbindicatoren bestätigen dies. Die Erscheinung wird folgendermaßen gedeutet: Im Gebiet hoher Alkalität handelt es sich um die Dissoziation z. B. $\text{R}^+ + \text{BO}_2^-$, die ähnlich wie in wäßriger Lösung bei $\text{R}^+ + \text{OH}^-$ die Basizität bestimmt; sie muß bei dem größeren K^+ größer sein als beim kleineren Li^+ . Bei kleinen Alkalitäten dagegen ist das Anion im wesentlichen das BO_3^- oder BO_4^- -Netzwerk, das nicht elektromotorisch wirksam sein kann. Die Wahrscheinlichkeit, daß O^{--} -Ionen hiervon abgetrennt werden, ist beim Li^+ wegen seiner höheren Feldstärke größer als beim K^+ .

Colloquium am 8. Oktober 1940.

H. Grubitsch, T. H. Graz: Die Heißwasserkorrosion von Zink²⁾.

Praktische Erfahrungen haben ergeben, daß Zink in heißem Wasser einer sehr starken Korrosion unterworfen ist. Langzeitkorrosionsversuche, die von G. L. Cox und J. E. Maconachie durchgeführt wurden, zeigten in belüftetem Wasser einen Höchstwert des Angriffes bei 60°. Die Erklärungen der Genannten befriedigen jedoch nicht, so daß weitere Versuche zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Heißwasserkorrosion von Zink durchgeführt wurden. Um sekundäre Einflüsse bei der Korrosion tunlichst auszuschalten, wurde zur Ermittlung der Anfangskorrosion ein Verfahren ausgearbeitet, das auf der Bestimmung der während einer Versuchsdauer von 10 min kolloidal in Lösung gegangenen Korrosionsprodukte beruht. Diese geringen Zinkmengen wurden nach der Dithizonmischfarbennmethode durch Farbvergleich im neutral-grauen Mischfarbengebiet bestimmt³⁾. Die Voraussetzung dieser Methode ist, daß der Bedeckungsvorgang des Metalles mit dem Korrosionsfilm in dem zur Untersuchung kommenden Temperatur- und Zeitbereich gleichartig verläuft. Reststromversuche nach Tödt ergaben, daß diese Voraussetzung zwischen 20 und 100° bei einer Korrosionsdauer bis zu maximal 15 min zutrifft, wobei das Verhältnis des im Korrosionsfilm befindlichen zu dem kolloidal gelösten Zink ungefähr 2:1 beträgt.

Korrosionsversuche in belüftetem Wasser ergaben bei einer Korrosionsdauer von 10 min ein qualitativ mit den Langzeitversuchen übereinstimmendes Ergebnis, wobei der mittlere Fehler dieser Bestimmungen $\pm 7\%$ beträgt.

Das Dithizonverfahren ist nicht geeignet, Langzeitkorrosionsversuche zu ersetzen, die unentbehrlich sind, um den Einfluß von sekundären Reaktionen in der Deckschicht aufzuzeigen. Da der Bedeckungsvorgang bei verschiedenen Metallen verschieden verläuft, dürfte sich das Verfahren auch nicht ohne weiteres für vergleichende Korrosionsuntersuchungen an verschiedenartigem Material eignen⁴⁾. Dagegen dürfte seine weitere Anwendung zur Feststellung des Temperatureinflusses auf die Korrosion von Nutzen sein.

Zur weiteren Aufklärung des Heißwasserkorrosionsvorganges von Zink wurden Korrosionsversuche mit destilliertem Wasser durchgeführt, das bei der jeweiligen Versuchstemperatur mit Gasphasen von verschiedenen, genau definierten Sauerstoffgehalten im Gleichgewicht stand. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß für den Korrosionsvorgang die Reaktionen $1. \text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}$; $2. 2\text{H} + \text{O} \text{ gelöst} = \text{H}_2\text{O}$; $3. \text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$ bestimmend sind. Reaktion 1 tritt dabei für sich allein als auch mit 2 gekoppelt als 2-Akt-Reaktion auf. Bei 60° wird offenbar Reaktion 3 für den Korrosionsvorgang geschwindigkeitsbestimmend, indem fester haftende und dichtere Oxydschichten mit kleinerem Diffusionskoeffizienten entstehen, die für das Auftreten des Höchstwertes der Korrosion bei 60° verantwortlich sein dürften. Eine direkte Oxydation des Zinkes durch den in Wasser gelösten Sauerstoff nach $\text{Zn} + \text{O} \text{ gel.} = \text{ZnO}$ tritt nicht ein, da sowohl Messungen der Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffüberspannung als auch der Wasserstoffperoxydbildung bei der Korrosion Werte liefern, die mit der Annahme einer direkten Oxydation unvereinbar sind. Die Versuche werden nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

²⁾ H. Grubitsch u. J. Sinigoi, Korros. u. Metallschutz **16**, 194 [1940]; H. Grubitsch u. O. Illi, ebenda **16**, 197 [1940].

³⁾ H. Grubitsch u. J. Sinigoi, Z. analyt. Chem. **K 114**, 30 [1938].

⁴⁾ H. Grubitsch, diese Ztschr. **51**, 836 [1938].

Colloquium am 19. November 1940.

W. Holzmüller, Berlin: Beitrag zur Theorie der anomalen Dispersion und des Verlustwinkels an Festkörpern bei Hochfrequenz.

Die Debyesche Dipoltheorie führt die anomale Dispersion in polaren Flüssigkeiten auf ein Zusammenwirken von Brownscher Molekularbewegung und Dipolreibung zurück. Diese Theorie bringt weiterhin die gemessenen Relaxationszeiten in Zusammenhang mit Viskosität und Molekülgröße. In hochviscosen Flüssigkeiten und organischen Gläsern sind die Voraussetzungen der Theorie: Gültigkeit der hydrodynamischen Gesetze für kleinste Dimensionen, freie Drehbarkeit in Feldrichtung und Vernachlässigung zwischenmolekularer Kräfte nicht erfüllt.

In Festkörpern befinden sich die Dipolmomente in Mulden potentieller Energie und sind durch verschiedene Kräfte mit anderen Teilen desselben Moleküls bzw. mit Nachbarmolekülen verbunden. Durch kräftige Brownsche Stöße ist die Überwindung eines Maximums der potentiellen Energie und die Bildung einer anderen mehr oder weniger wahrscheinlichen räumlichen Anordnung möglich.

Die Verteilung der Dipolmomente auf die möglichen Energieniveaus erfolgt ohne elektrisches Feld nach dem Boltzmannschen Verteilungsgesetz. Da jede Potentialmulde a priori mit einem gewissen Winkel verknüpft ist, ist Richtung und Energieniveau nicht voneinander unabhängig. Bei der Verteilung der Dipolmomente im elektrischen Feld nach dem Boltzmann-Gesetz muß die Abhängigkeit der Richtungseinstellung von der jeweiligen potentiellen Energie gegenüber der Nachbarschaft berücksichtigt werden. Wegen der endlichen Zahl vorhandener Möglichkeiten der einzelnen Einstellungen der Moleküle existieren in jedem Raumwinkel eine Anzahl freie Plätze, und auf diese möglichen Stellungen sind die Dipolmomente unter dem Einfluß des elektrischen Feldes zu verteilen. Diese Aufgabe löst auch die Statistik von Fermi. Man findet bei angelegtem konstanten elektrischen Feld eine Bevorzugung der höheren Energiestufen, da für diese die Zahl der freien Plätze in Feldrichtung größer ist als in den unteren Energiestufen, wo die meisten möglichen Lagen besetzt sind. Die gesamte potentielle Energie im hochpolymeren Körper ist kurz nach dem Abschalten des Feldes größer als vorher. Das mittlere Moment ist in jedem Fall kleiner als das nach den ursprünglich Debyeschen Formeln errechnete und wird Null, wenn für jedes Dipolmoment jeweils nur eine Einstellung möglich ist.

Die Gleichgewichtseinstellung ist zeitabhängig, da die Überwindung der Maxima potentieller Energie nur bei kräftigen Wärmestößen erfolgen kann. Man erhält in Abhängigkeit von den zu überwindenden Energieschwellen eine oder mehrere Relaxationszeiten; eine einfache Rechnung zeigt, daß die Abhängigkeit der Dipoleinstellung von Frequenz oder Relaxationszeit formelmäßig den gleichen Verlauf hat wie im Falle der Reibungsdispersion.

Der Einfluß mehrerer Relaxationszeiten äußert sich in einer Verbreiterung der gemessenen Maxima ($\text{tg } \delta$ in Abhängigkeit von Temperatur oder Frequenz), oder in extremen Fällen im Auftreten mehrerer Maxima. Schon die Messung bei zwei verschiedenen Frequenzen erlaubt Aussagen über das Vorhandensein mehrerer Relaxationszeiten.

Die Berechnung von innerer Feldstärke, Polarisierbarkeit, Verlustwinkel und Sprungwellenlänge schließt sich an die bekannten Formeln an. Die Wirkung benachbarter Moleküle auf das innere Feld, die man bei Anwendung des Mosottischen Ansatzes vernachlässigt, wird bereits bei der Festlegung der Energiestufen berücksichtigt.

Es wird weiterhin eine Anzahl Meßergebnisse an hochpolymeren Substanzen mitgeteilt und zur Prüfung der Theorie herangezogen.

Chemiker-Ausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute⁵⁾.

25. Vollsitzung am 27. September 1940 in Düsseldorf.

Dr. L. Weiß, Frankfurt a. M.: Bestimmung des Siliciums mit Hilfe von Gelatine, insbesondere in Stahl und Eisen.

Vortr. erwähnte zunächst die Nachteile des sogenannten Eindampfverfahrens, nämlich den großen Zeitaufwand, den hohen Gasverbrauch und die Filtrationsschwierigkeiten, welche bei Anwesenheit von Wolfram, Niob-Tantal, Titan, Zirkon auftreten; diese Elemente liefern bei längerem Erhitzen auf 135–150° unvollkommen entwässerte Säurehydrate bzw. basische Salze, welche schleimig anfallen und das Filtrieren sehr verlangsamen. Schlecht filtrierende Niederschläge können nicht vollständig ausgewaschen werden, liefern also eine so unreine Kieselsäure, daß sie unbedingt abgeraucht werden muß.

Diese Nachteile fallen weg bei Zusatz von Gelatine oder Leim oder Hausenblase zur sauren Lösung des Eisens oder Stahls, des Erzes oder der Schlacke oder eines Alkali (Magnesia)-Aufschlusses. Schon Graham hat gezeigt, daß man mit Gelatinelösungen verschiedene Kieselsäuresole unterscheiden kann. Vortr. hat seit 1912

⁵⁾ Die Vorträge erscheinen ausführlich im Archiv f. Eisenhüttenwesen.