

TH. HAASE, Freiberg/Sa.: *Die Vorgänge beim Trockenpressen*.

Vortr. berichtete über das Verhalten fast trockener Massen unter dem Einfluß des Preßdruckes. Während die Verdichtung des Massepulvers bei zunehmendem Preßdruck bekannt ist und einem Exponentialgesetz gehorcht, ist es interessant, den Druckausgleich in der Preßform zu untersuchen. Eine ideale Masse sollte sich wie eine Flüssigkeit verhalten und nach allen Richtungen eine gleiche hydraulische Druckverteilung zeigen. Die gefundenen Abweichungen wurden mit einer Apparatur untersucht, die es gestattet, außer dem Druck des Oberstempels auch den Druck auf den Boden der Preßform zu messen. Der auf den Boden der Preßform wirkende Druck in Prozenten des Oberstempeldruckes wird als Druckdurchgang bezeichnet.

Der Druckdurchgang hängt außer von der mineralischen Zusammensetzung der Masse und ihrem Flüssigkeitsgehalt von dem Verhältnis Höhe zu Breite der Preßform ab. Die Höhe des Preßdruckes hat nur geringen Einfluß auf den Druckdurchgang. Um die Verhältnisse zu vereinfachen, wurden nur Meßergebnisse an zylindrischen Preßlingen mitgeteilt, deren Höhe gleich dem Durchmesser ist. Talkum, das sich besonders gut zum Trockenpressen eignet, hat einen hohen Druckdurchgang, während Tone und Kaoline wesentlich sperriger sind.

Technische Bedeutung kommt den Gleitmitteln zu. Der Druckdurchgang hängt von der äußeren Reibung der Masse an der äußeren Formenwand ab. Wasser und flüssige Paraffin-Kohlenwasserstoffe verringern die Reibung geringfügig; in viel stärkerem Maße aber wirken flüssige ungesättigte Fettsäuren, wie Olein. Die Wirkung des Oleins ist sehr groß. Es erscheint aus Sparsamkeitsgründen nicht erforderlich, wie vielfach üblich, die Masse zu fetten. Es genügt, die Oberfläche der Preßform etwa nach jeder achten Pressung durch Zerstäuben zu überziehen.

A. DIETZEL, Würzburg: *Über die Messung der Plastizität*.

Vortr. vertritt die Auffassung, daß die Eigenschaft der Bildsamkeit von Stoffen im System Ton-Wasser gleichermaßen als Plastizität im physikalischen Sinn anzusprechen ist wie bei vielen anderen Stoffen, z. B. Metallen. Ältere Versuche, den Unterschied zweier Wassergehalte bei tonmineral-haltigen Rohstoffen oder tonmineral-haltigen Massen als Maß für die Plastizität zu verwenden, treffen nach Meinung des Vortr. nicht das Wesen dieser Eigenschaft, können aber wohl praktisch brauchbare Hinweise ergeben.

Vortr. weist darauf hin, daß nicht in erster Linie die zur Verformung eines plastischen Körpers notwendige Kraft, die bei vielen der bekannten Verfahren gemessen wird, interessiert. Er hebt als Charakteristikum für die Plastizität heraus, wie stark ein Körper unter bestimmten Voraussetzungen maximal und bleibend verformt werden kann, ohne daß er seinen Zusammenhalt verliert, also z. B. rissig wird.

Darauf hat schon Th. Haase 1952 hingewiesen. Vom Vortr. und seinen Mitarbeitern wurde jetzt ein einfaches und universell brauchbares Meßverfahren aufgebaut. Er teilte Ergebnisse von solchen Ton- und Kaolinmassen mit, die nach den bisherigen Verfahren abnorme „Plastizitätswerte“ ergeben haben. Auch bei diesen Messungen wird aber der Wassergehalt berücksichtigt. (Nach Meinung des Referenten sollte man für das Wesen tonmineral-haltiger Massen und Rohstoffe, die die Eigenschaft der „Plastizität“ nur dann zeigen, wenn ein System Fest-Flüssig, also z. B. Ton-Wasser, vorliegt, besser den Begriff der „Bildsamkeit“, wie ihn auch Haase schon vorgeschlagen hat, gebrauchen.)

H. MEYER, Frankfurt/Main: *Das Flammgespritzten von keramischen Überzügen*.

Durch die Weiterentwicklung des Metallspritzverfahrens wurde es möglich, auch hochschmelzende keramische Verbindungen auf Metalle aufzubringen. Diese Überzüge haben die Aufgabe, das Trägermaterial gegen Korrosion, Erosion und Oxydation zu schützen sowie als Wärmeschranke zur Herabsetzung der Wandtemperatur des Metalls zu wirken. Besonders geeignet erweist sich Aluminiumoxyd wegen seines hohen Schmelzpunktes, seiner Härte, seiner chemischen Resistenz und anderer günstiger Eigenschaften. Mit diesem Material als Modellschicht wurden die grundlegenden Vorgänge beim Flammgespritzten von Keramik-Pulvern untersucht. Es wurde eine neuartige Spritzpistole verwendet.

Um einen möglichst verschleißfesten, gut haftenden und dichten Überzug zu erhalten, müssen die Pulverteilchen während des Flammendurchganges vollständig durchgeschmolzen sein. Temperatur, Länge der Flamme sowie Größe der Teilchen und deren Fluggeschwindigkeit müssen deshalb in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen. Die aufgebrauchte Spritzschicht besteht nicht aus dem als Ausgangsmaterial verwendeten Korund, sondern aus einer dem  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ähnlichen Modifikation des Oxyds. Oberhalb 1000 °C wandelt sich die Spritzschicht in die stabile Form,

den Korund, um. Da diese Umwandlung mit einer Volumenabnahme verbunden ist, die eine Riß- oder Poreneubildung des Überzugs begünstigt, wurde versucht, die Abschreck-Form des Aluminiumoxyds durch Fremdoxydzusätze zu stabilisieren. Die Spritzschicht haftet auf dem Metall einmal durch mechanische Verzahnung mit der aufgerauten Oberfläche, zum anderen durch chemische Verbindungsbildung über Oxyd-Zwischenschichten. Bei optimalen Spritzbedingungen erreicht die Haftfestigkeit die Werte von Email auf Gußeisen. Obwohl der Überzug einen weitgehenden Schutz gegen Oxydation des Grundmetalls bietet, läßt sich Sauerstoff-Zutritt auf Grund der Porosität der Schicht nicht völlig unterbinden. Erreicht die sich bildende Zunderschicht auf dem Metall eine gewisse Stärke, so platzt diese und mit ihr der Aluminiumoxyd-Überzug ab. Versuche, die Spritzschicht gegen  $\text{O}_2$  zu dichten, wurden begonnen.

Nicht nur auf Metalle, sondern auch auf keramische Erzeugnisse und Graphit lassen sich keramische Überzüge aufspritzen.

[VB 262]

## GDCh-Ortsverband Marburg/L.

am 13. November 1959

O. GLEMSER, Göttingen: *Fluorierung von Stickstoff-, insbes. von Schwefel-Stickstoff-Verbindungen*.

Bei der Fluorierung von Stickstoff-Verbindungen geht Fluor stets an den elektropositiven Partner des Stickstoffs, wenn die Elektronegativitätsdifferenz zwischen beiden größer als + 0,5 ist. Bei geringer Polarität der Bindung, z. B. bei Kohlenstoff-Stickstoff- bzw. Schwefel-Stickstoff-Verbindungen treten auch Verbindungen mit N-F-Bindung auf. Bei der Fluorierung von AgCN oder PhN-CN findet man daher z. B.  $\text{NF}_3$  bzw.  $\text{F}_3\text{C}-\text{NF}_2$ . Aus der Reihe der schon erwähnten<sup>1)</sup> Schwefel-Stickstoff-Fluoride wurden  $\text{N}_4\text{S}_4\text{F}_4$ ,  $\text{N}_3\text{S}_3\text{F}_3$ , SNF und  $\text{NSF}_3$  chemisch näher untersucht, das IR-Spektrum sowie die kernmagnetische Resonanz und die Elektronenbeugung gemessen. Die aus chemischen Reaktionen gezogenen Schlüsse, nach denen in  $\text{N}_4\text{S}_4\text{F}_4$  und  $\text{N}_3\text{S}_3\text{F}_3$  die F-Atome am Schwefel sitzen, wurden kernmagnetisch bestätigt. Die Formel des sehr unbeständigen SNF konnte nur durch Elektronenbeugung geklärt werden. Bei dieser Verbindung handelt es sich um ein gewinkeltes Molekül mit  $\angle$  SNF von 120°, Abstand S-N = 1,54 bis 1,64 Å, Abstand N-F = 1,37 bis 1,47 Å (genauere Abstände werden bestimmt). Unter den chemischen Reaktionen ist die Umsetzung mit Chlor hervorzuheben, da neben anderen Produkten eine gasförmige, sehr instabile Verbindung entsteht, bei der es sich (IR-Spektrum, Molekulargewicht) sehr wahrscheinlich um gasförmiges  $\text{SNCl}$  handelt. Nach den chemischen Reaktionen wie Messungen des IR-Spektrums und der kernmagnetischen Resonanz sind im Molekül des sehr stabilen  $\text{NSF}_3$  alle Fluor-Atome am

Schwefel gebunden. Die Formel ist daher  $\text{N} \equiv \text{S} \begin{smallmatrix} \text{F} \\ \diagup \\ \text{F} \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{F}$  und nicht wie früher angegeben  $\text{F}-\text{N}=\text{S} \begin{smallmatrix} \text{F} \\ \diagup \\ \text{F} \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ . Das Molekül ist tetraedrisch gebaut.

Die Dreifachbindung  $\text{N} \equiv \text{S}$  wird aus den dem IR-Spektrum entnommenen Kraftkonstanten sehr wahrscheinlich gemacht.

[VB 273]

am 20. November 1959

H. T. WITT, Marburg/L.: *Untersuchungen über die Primärreaktionen der Photosynthese<sup>2)</sup>*.

Bei Anregung der Photosynthese mit Blitzlicht beobachtet man kurzzeitige ( $10^{-5}$  bis  $10^{-2}$  sec) und sehr kleine Absorptionsänderungen ( $1/10\%$ ). Bisher wurden vier Typen von Absorptionsänderungen gemessen. Jeder Typ entspricht einer Teilreaktion bei den Primärvorgängen der Photosynthese. Aus der Untersuchung des zeitlichen Verlaufs dieser Absorptionsänderungen in Abhängigkeit von verschiedenen physikalischen und chemischen Parametern ergeben sich folgende Resultate.

Die Reaktion Typ 0 bedeutet den photophysikalischen Übergang des Chlorophyll a in seinen Triplettzustand. — Der Typ 1 bedeutet eine photochemische Reaktion am Chlorophyll a, wobei das dabei gebildete Derivat gekennzeichnet ist durch eine Absorptionsbande bei 520 m $\mu$ . Die Reaktion Typ 1 verläuft auch noch bei -160 °C; die Reaktion ist strukturgebunden und kommt nur bei einer bestimmten Anordnung der Chlorophyll-Moleküle zustande. — Der Typ 2 steht in unmittelbarem Zusammenhang mit der an die Chlorophyll-Reaktion sich anschließenden „Wasserspaltung“. Es können eine Reihe von Einzelheiten über die Eigenschaften der an der „Wasserspaltung“ beteiligten Stoffe angegeben werden. — Die Reaktion Typ 3 beschreibt den zeitlichen Verlauf der am Ende der Primärvorgänge stattfindenden Redoxreaktion (Hill-Reaktion).

[VB 276]

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 69, 273 [1957].

<sup>2)</sup> Z. physik. Chem. N.F. 20, 193, 253, 285 [1959]; 21, 1 [1959] sowie ebenda u. Z. Elektrochem., im Druck.