

über diese Art von Zukunftsmusik seine Bedenken geäußert.

Wenn ich auch nun nicht mehr beanspruchen kann, von den Arbeiten, über deren vorläufigen Abschluß ich Ihnen heute berichten durfte, den vollen Erfolg zu sehen, so spreche ich doch als Dank für die mir freundlichst geschenkte Aufmerksamkeit die Hoffnung und den Wunsch aus, daß Ihnen allen gleicher Vorteil daraus erwachsen möge, wie aus der Verwendung der Kalisalze.

Dr. Caro: M. H.! Im Anschluß an den Vortrag des Herrn Prof. Frank möchte ich Ihnen die Resultate einiger weiterer Versuche mitteilen, die gerade in letzter Zeit, und zwar in der Anlage in Winnington (England), mit Torf gemacht worden sind. Dort befindet sich eine große Anlage zur Ver-gasung von Kohlen nach dem Mond-schen Verfahren. Die dort vorhandenen Generatoren sind nun benutzt worden, um sie zum Teil für Torf zu adaptieren. Das erhaltene Gas ist zu den Gasmaschinen geleitet worden, welche sonst für die Verwendung von Kohlengas dienten, und das erhaltene Ammoniumsulfat wurde in derselben Anlage gewonnen, so daß die hier mitzuteilenden Zahlen nicht etwa auf Berechnung beruhen, sondern tatsächlich im regulären Betriebe gewonnen sind.

Ich möchte noch hinzufügen, daß der beaufsichtigende Ingenieur der Gasmaschinen nicht wußte, ob er Kohlengas oder Torfgas bekam, weil alles Gas in dieselbe Gebrauchsleitung geleitet wurde; er hat aber im Betriebe gar keinen Unterschied bemerkt. Zur Verwendung gelangte ein italienischer Torf, und zwar ist das deshalb geschehen, weil es sich um die Errichtung einer Anlage für Italien handelte.

Vergast wurden im ganzen 650 tons. Die Zusammensetzung des Torfs in wasserfreiem Zustande war der Hauptsache nach: Asche 15,2%, flüchtige Substanzen 43,8%, Stickstoff 1,62%, Gesamtkohlenstoff 56,3%, fixer Kohlenstoff 34,2%; und der Heizwert betrug 5620 Kilocalorien. Der Torf wurde in verschiedenem Zustande verwendet, meist mit einem Durchschnittsgehalt von 40% Wasser und ergab per Tonne Trockensubstanz 1780 cbm Gas von 1360 Kilocalorien. Außerdem sind erhalten worden per Tonne Trockensubstanz 118 engl. Pfund = 55 kg Ammoniumsulfat. Ich bemerke noch einmal, daß das nicht Ammoniak im Gase war, sondern wirklich erhaltenes und gewogenes Salz.

Das Gas wurde zum Teil verwendet zur Erzeugung des Dampfes, welcher für den Generatorprozeß nötig ist, zum Teil zum Kochen der Ammoniumsulfatlauge, und es wurde noch ein Überschuß an Gas erhalten, und zwar per Tonne Trockentorf für 480 Pferdekraftstunden effektiv in der Gasmaschine. Es sind demnach per Tonne erhalten etwa 70% des in dem Torf enthaltenen Stickstoffs effektiv in Form von Ammoniumsulfat, außerdem 480 Pferdekraftstunden effektiv in der Gasmaschine. Wenn Sie nun bedenken, daß die Verarbeitung von 100 tons Trockentorf in dieser Anlage, und zwar nicht rechnerisch festgestellt (ich betone dies ausdrücklich, weil eine solche papiere Berechnung vorhin von einem Herrn bemängelt wurde), sondern effektiv in der Praxis bei Löhnen von 4—4,50 M einschließlich Hilfsmaterial, Reparaturen und sonstigen Aus-

gaben 200 M kostet, daß außerdem zur Herstellung des erhaltenen Sulfates etwa 165 M für Schwefelsäure nötig sind (bei 30 M pro Tonne), und wenn man 135 M für Abschreibungen rechnet (10%), daß demnach die Unkosten sich auf 500 M stellen, daß dagegen per 100 tons Torf etwa 1300 M als Einnahme an Ammoniumsulfat erhalten werden, so werden Sie mir zugestehen, daß bei Verarbeitung eines solchen Torfs noch ein erheblicher Gewinn übrig bleibt, namentlich da das Gas in absolut reinem Zustande den Gasmaschinen zugeführt wird.

Es hat sich nämlich erwiesen, daß die Abscheidung von Staubteilen usw. in solchem Gas, dem das Ammoniak schon entzogen war, viel intensiver und schneller geschieht als sonst bei teerhaltigen Torfgasen. Im Kubikmeter erhaltenen Gases sind nur 0,016 g Teer vorhanden, und die Gasmaschinen liefern mit diesem Gas ungemein leicht und ohne Störung. Der Gehalt an Wasserstoff im Gase schwankt nicht mehr als höchstens um  $\frac{1}{2}\%$ , so daß die störenden Änderungen in der Zusammensetzung des Gases und die damit verbundenen Aussetzer usw., die zum vorzeitigen Verschleiß der Gasmaschinen Anlaß geben, hier fast vollständig beseitigt waren.

Die Kosten der erhaltenen 480 Pferdekraft-Stunden stellten sich natürlich außerordentlich gering. Wenn man von dem Gewinn absieht, der aus dem Ammoniumsulfat erhalten wird, kostet hier die Pferdekraft-Stunde noch nicht  $\frac{1}{2}$  Pfennig, und zwar in Form von elektrischer Kraft.

Ich möchte dazu bemerken, daß das soeben besprochene Verfahren und zwar dank der Tatkraft eines Konsortiums, an dessen Spitze der rheinische Großindustrielle Herr Carlo Wahle steht, jetzt in großem Maßstabe, wie Herr Prof. Frank schon angegeben hat, auf der Zeche Mont Cenis in Sodingen i. W. zur Ausführung gelangt. Die dort errichtete Versuchsanlage dient in erster Linie dazu, auch den deutschen Interessenten die Möglichkeit zu geben, festzustellen, wie der Torf der einzelnen Torfbesitzer sich verhält; denn es spielt dabei nicht nur der Stickstoffgehalt eine wesentliche Rolle, sondern namentlich auch der Gehalt an fixem Kohlenstoff und an flüchtigem Kohlenstoff; handelt es sich hier doch nicht um einen gewöhnlichen Generatorenbetrieb, sondern um einen chemischen Prozeß, bei dem der Stickstoff des Eiweißes, welcher in dem Torf enthalten ist, durch Hydrolyse in Ammoniak umgewandelt wird unter gleichzeitiger Gewinnung von Brenngasen.

## Über Legierungen.<sup>1)</sup>

Von A. SIEVERTS, Leipzig.

Ein bekannter deutscher Hochschullehrer hat kürzlich in einem Rückblick auf die Entwicklung der Technischen Hochschulen darauf hingewiesen, daß die technischen Wissenschaften sich keines-

<sup>1)</sup> Literatur: Bis 1894 vgl. Förster, Naturwissensch. Rundschau 9, 453, 466, 493, 506, 517 (1894). — Contribution à l'étude des alliages (herausgegeben von der Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale, Paris 1896—1900). — 6 Reports to the Alloys Research Committee (herausgegeben

wegs als eine selbständige Folge der allgemeinen Naturwissenschaften entwickelt haben. „Die Fachwissenschaften“, so sagt er, „haben den Naturwissenschaften fortwährend neue Aufgaben gestellt, vergeblich der Lösung geharrt und sich dann das wissenschaftliche Rüstzeug selbst schaffen müssen.“ Von diesem Vorwurf werden vor allem die mathematischen Wissenschaften, die Physik und die Chemie getroffen. Auf die beiden ersten soll hier nicht eingegangen werden. Gerade für die Chemie aber ist das Ineinandergreifen und die gegenseitige Förderung von Wissenschaft und Technik immer besonders gerühmt und als wichtiges Moment in ihrer geschichtlichen Entwicklung aufgefaßt worden. Gewiß mit vollem Recht; aber auch von der Chemie hat die Technik die Lösung mancher wichtiger Fragen seit langer Zeit vergeblich erhofft. Zu den notwendigsten und meist gebrauchten Materialien der Praxis gehören die Legierungen und ihre Erforschung ist deshalb von höchstem Interesse. Trotzdem ist sie von der wissenschaftlichen Chemie lange Zeit ganz vernachlässigt worden. Das kann aus der geschichtlichen Entwicklung der Chemie wohl verstanden werden. Nachdem die Gesetze der konstanten und multiplen Proportionen aufgestellt waren, hatte die Wissenschaft jahrzehntelang mit dem Studium chemischer Verbündungen zu tun, eben der Körper, die sich jenen Gesetzen streng unterordnen. Bei den Legierungen stieß die Auffindung von Verbündungen auf erhebliche Schwierigkeiten. Für die theoretische Behandlung von Gemischen und Lösungen aber waren die Grundlagen noch nicht gegeben, und als diese schließlich geschaffen waren, wandte sich die Forschung naturgemäß dem Gebiet zu, auf dem sie die leichteste Ernte zu finden hoffte, dem Gebiet der wässrigen Lösungen. Für eine umfassende Untersuchung der Legierungen mußten neue experimentelle Hilfsmittel gefunden werden, vor allem fehle es an einer einfachen Vorrichtung zur Messung hoher Temperaturen. Sie wurde von Le Chatelier im Jahre 1887 durch das nach ihm benannte Pyrometer gegeben. So setzt in den neunziger Jahren des vorigen Jahrhunderts eine intensive Erforschung der Legierungen ein<sup>2</sup>.

vom Institution of Mechanical Engineers, London, 1891—1904). — Ledebur, Die Legierungen. 3. Aufl. 1906. — Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl. seit 1891. — Nernst, Theoretische Chemie, 5. Aufl., 1906/07. — Gürtele, Chem.-Ztg. 31, 495 u. 514 (1907). — Sack, Bibliographie der Metalllegierungen bis 1903: Sonderabdruck aus Bd. 35 der Z. anorg. Chem. (1903). Im übrigen sei auf die Textanmerkungen verwiesen.

<sup>2)</sup> Allein in der Z. anorg. Chem. sind seit 1904 etwa 60 Abhandlungen über Legierungen erschienen (meist aus dem Tammannschen Labor.), über die größtenteils auch in dieser Z. referiert ist.

Von den Referaten über die „Metallgraphischen Mitteilungen“ aus dem Institut für anorg. Chemie der Universität Göttingen sind bis jetzt erschienen in dieser Z. 18, (1905) 785 (CoNi); 786 (ZnSb); 1327 (MgPb); 1330 (SbBi); — 19, (1906) 239 (AgAl); 240 (MgAl, MgSn, MgTi); 241 (AuNi); 242 (AuPb, AuTl, AuSn, MnFe); 243 (NiFe, CoFe); 244 (NaSn). — 20 (1907) 148 (AlSi, TiCu, TiAl, AgZn, NiSb); 149 (AuZn, AuCd); 150 (NaAl, NaMg, NaZn); 285 (SbCd); 928 (MnSi); 929 (FeS); 930 (NiSi).

Die Technik hat sich in diesem Falle ihr Rüstzeug nicht selbst geschaffen, aber sie hat alsbald ihr tätiges Interesse bekundet. Die Gründung des Alloys Research Committee durch das Institution of Mechanical Engineers in London, die Einsetzung der Commission des Alliages durch die Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale, der namhafte Beitrag des Vereins deutscher Ingenieure zu den Forschungen Tammanns legen Zeugnis davon ab. Wir können schon jetzt sagen, daß die Chemie die gestellten Fragen in absehbarer Zeit lösen wird. Das Material ist noch nicht völlig gesichtet, und es wird aus dem wissenschaftlichen Rohmaterial bei eingehendem Studium sicher noch manches Wertvolle ausgeschieden werden, das heute in der Fülle der Einzelheiten verschwindet. Immerhin scheint der Versuch lohnend, das bis heute Erreichte und Erkannte einmal zusammen zu stellen. Ein solcher Überblick soll und kann natürlich nur das wesentliche geben.

Legierungen sind feste oder flüssige Gemische mehrerer, mindestens in chemisch nachweisbarer Menge vorhandener Metalle<sup>3</sup>; sie können auch Metalloide: Sauerstoff, Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff enthalten, doch muß der metallische Charakter gewahrt bleiben. Wir werden deshalb auch die wasserstoffhaltigen Metalle und das explosive Antimon zu den Legierungen zu zählen haben. Bei weitem die meisten Metalle werden praktisch in Form von Legierungen verwendet, auch die technisch reinen Metalle sind fast immer den Legierungen zuzurechnen, weil sie Fremdstandteile in chemisch nachweisbarer Menge enthalten. Das geschieht nicht nur der Definition zu Liebe, sondern ist auch aus praktischen Gründen erwünscht, denn selbst spurenhohe Verunreinigungen verändern die Eigenschaften des reinen Metalls oft sehr erheblich. Bei dieser Auffassung kann man sagen, daß die Technik ausschließlich Legierungen verwendet, vielleicht macht nur das für gewisse Zwecke hergestellte reinste Elektrolytkupfer eine Ausnahme.

Die Anforderungen an die Beschaffenheit der Legierungen sind äußerst mannigfaltig: Festigkeit, Härte, Geschmeidigkeit, Politurfähigkeit, Gießbarkeit, Leitfähigkeit für Elektrizität und Wärme, magnetische Eigenschaften werden in den verschiedensten Abstufungen und Kombinationen verlangt. Der Glockengießer fordert Metall von reinem Klang, die bildende Kunst und das Kunstgewerbe will Legierungen von bestimmter Farbe, ja von bestimmter Angreifbarkeit durch die Atmosphärierlichen, damit sich die richtige Patina bilde. Es mag eingeschaltet werden, daß hier die Forschung vielleicht nie etwas Zuverlässiges finden wird, einfach deshalb, weil es nicht nur auf die Metallmischung, sondern auch auf die Atmosphärierlichen ankommt, für deren Zusammensetzung der Chemiker höchstens in unmittelbarer Nähe chemischer Fabriken und Laboratorien verantwortlich gemacht werden kann. Es ist Tatsache, daß das Denkmal des großen Kurfürsten in Berlin früher mit schöner Patina bedeckt war, und daß sich erst später der schwarze Überzug gebildet hat. Wo wohldefinierte Reagenzien vorliegen, wie bei der

<sup>3)</sup> Die Definition schließt sich eng an die von Försster an (Elektrochemie wässriger Lösungen, S. 207).

Arbeit des Radierers und dem Ätzen von Klischees<sup>4)</sup>), lassen sich auch die richtigen Metallmischungen experimentell feststellen.

Die älteste Darstellungsweise der Legierungen ist die direkte Gewinnung der Metallgemische aus den Erzen. In alter Zeit wird man die erhaltenen Produkte für einheitliche Metalle gehalten haben. Heute, wo die Metalle weitgehend getrennt werden, müssen wir doch im Auge behalten, daß wir die Endprodukte der technischen Verarbeitung fast immer als Legierungen anzusehen haben.

Einer verwandten ganz modernen Darstellungsweise der *Aluminium* legierungen sei hier nur kurz gedacht: Die Oxyde der zu legierenden Metalle werden mit einem Überschuß von Aluminiumpulver gemischt und nach dem *Gold-schmidtischen* Verfahren reduziert. Auf diese Weise hat *Guillet*<sup>5)</sup> Legierungen des Aluminiums mit den höchst schmelzenden Metallen: Wolfram, Molybdän, Chrom, Titan, dargestellt.

Bei weitem die meisten Legierungen werden durch Mischung und Erhitzen der Metalle gewonnen. Dabei werden entweder beide Metalle in flüssigem Zustand vereinigt, oder ein *feste*s Metall wird in einem flüssigen aufgelöst. So lösen sich viele Metalle in Quecksilber, Kupfer in flüssigem Zink, und festes Gold wird von geschmolzenem Antimon mit großer Schnelligkeit aufgenommen<sup>6)</sup>.

Auch feste Metalle legieren sich. *Spring*<sup>7)</sup> hat die Bestandteile verschiedener Legierungen in Form grober Metallpulver unter einem Druck von 7500 Atm. zusammengepreßt und dabei Metallblöcke erhalten, die alle Eigenschaften der aus den Schmelzen gewonnenen Legierungen zeigten. So konnte er *Wood* sches und *Rosen* sches Metall, Messing und Bronze darstellen. Später zeigte der selbe Forscher<sup>8)</sup>, daß Metallzylinder aus Kupfer und Zink durch halbtägiges Erhitzen auf 400° und geringes Aufeinanderpressen so fest miteinander verwachsen, daß beim nachherigen Zerbrechen die Reißfläche nicht mehr mit der ursprünglichen Berührungsfläche der Metalle zusammenfällt. In einer Schichtdicke von 18 mm war durch qualitative Analyse die Durchdringung von Kupfer und Zink nachzuweisen. Ähnlich verhielten sich auch die Metallpaare Kadmium und Kupfer, Blei und Kupfer, Eisen und Zink. Daß Gold in Blei schon bei Zimmertemperatur, wenn auch sehr langsam, diffundiert, hat *Robert-Austen*<sup>9)</sup> nachgewiesen, und bei der Zementierung des Stahls dringt Kohlenstoff in erhitztes festes Eisen. — Von der Legierungsbildung durch Druck macht man z. B. beim Vergolden des Platins Gebrauch, das Gold wird durch Walzen mit dem Platin vereinigt. Aus dem so vergoldeten Platin werden die Gefäße für die Konzentration der Schwefelsäure hergestellt. Ganz vereinzelt endlich werden auch gasförmige Metalle zur

<sup>4)</sup> Vgl. z. B. *Nowak*, Physikalisch-chemische Studien über Kadmiumlegierungen des bleihaltigen Zinks; *Z. anorg. Chem.* **47**, 421 (1905), refer. diese *Z.* **20**, 146 (1907).

<sup>5)</sup> Contributions à l'étude des alliages d'aluminium, Paris 1902.

<sup>6)</sup> *Vogel*, *Z. anorg. Chem.* **50**, 145 (1906).

<sup>7)</sup> *Berl. Berichte* **15**, 595 (1882).

<sup>8)</sup> *Spring*, *Z. physikal. Chem.* **15**, 65 (1894).

<sup>9)</sup> *Proc. Royal Soc. London* **67**, 101 (1900).

Herstellung von Legierungen benutzt. Festes Kupfer wird durch Zinkdämpfe in Messing übergeführt, auch die Absorption von Quecksilberdämpfen durch Blattgold gehört hierher.

Ein weiteres Hilfsmittel zur Darstellung von Legierungen bietet ihre elektrolytische Abscheidung<sup>10)</sup>. Befinden sich in einem Elektrolyten die Ionen zweier Metalle, so wird durch den Strom das Metall niedergeschlagen, dessen Abscheidung die geringste Arbeit erfordert, das also im Sinne der *Nernst* schen Theorie den kleineren elektrolytischen Lösungsdruck ausübt. Es ist bekannt, daß auf Grund dieser Tatsache die Trennung von zwei Metallen quantitativ durchführbar ist. Theoretisch ist das Verfahren dennoch nicht ganz exakt; es muß sich, damit Gleichgewicht an der Kathode besteht, so viel von dem zweiten Metall niederschlagen, daß die Gleichung:

$$\frac{1}{n_2} \ln \frac{P_2}{p_2} = \frac{1}{n_1} \ln \frac{P_1}{p_1}$$

erfüllt ist, wobei *n* die Wertigkeit der Ionen, *P* den elektrolytischen Lösungsdruck und *p* den osmotischen Druck der Metallionen bezeichnet. Nehmen wir der Einfachheit halber einmal an, daß der Elektrolyt zwei gleichwertige Metallionen in gleicher Konzentration enthält, daß also *n*<sub>2</sub> = *n*<sub>1</sub> und *p*<sub>2</sub> = *p*<sub>1</sub> ist, so muß auch *P*<sub>2</sub> = *P*<sub>1</sub> werden. Die elektrolytischen Lösungsdrucke der reinen Metalle aber sind verschieden. Es muß deshalb angenommen werden, daß mit dem edleren Metall das unedle sich in fester Lösung in solcher Menge abscheidet, bis sein Lösungsdruck der Gleichung genügt. Für gewöhnlich reichen dazu *Spuren* hin, die analytisch nicht mehr nachweisbar sind, und eben deshalb ist eine quantitative Trennung durch Elektrolyse möglich. In vielen Fällen aber nimmt das unedle Metall reichlich an der Abscheidung teil. Auf diese Weise entsteht an der Kathode eine Legierung. So werden Kupfer und Zink aus einer cyankaliumhaltigen Lösung als Messing niedergeschlagen<sup>11)</sup>. Es gelingt aber auf diese Weise nicht, dickere Schichten von gleicher Zusammensetzung zu erzeugen, weil die Metalle im Niederschlag nicht dasselbe Konzentrationsverhältnis haben wie in der Lösung.

Die Bildung einer Legierung kann auch so zustande kommen, daß ein durch den Strom ausgeschiedenes Metall sich mit der Kathode verbindet. Das feste Haften der Metallüberzüge in der Galvanostegie beruht wahrscheinlich auf der Entstehung von Legierungen. Der Vernickelung, Versilberung und Vergoldung geht fast stets eine Verkupferung oder Vermessung voraus. Das Kupfer dient dabei als Bindeglied zwischen zwei Metallen, die sonst schlecht aneinander haften. Elektrolytisch auf Platin niedergeschlagenes Zink oder Kadmium gehen mit dem Platin eine so feste Verbindung ein, daß sie ihm nicht mehr vollständig durch Säure entzogen werden können.

Wird einem Erdalkali- oder Alkalimetalle an der Kathode Gelegenheit zur Legierungsbildung gegeben, so wird sein Lösungsdruck so weit herab-

<sup>10)</sup> Vgl. hierzu *Förster*, Elektrochemie wässriger Lösungen, besonders S. 196 u. f.

<sup>11)</sup> *Förster*, S. 252.

gesetzt, daß die sonst unmögliche Abscheidung aus wässriger Lösung gelingt. So erhält man aus magnesiumsalzhaltigen Nickelsulfatlösungen ein Nickel mit über 2% Magnesium<sup>12)</sup>. Ungleicher wichtiger ist die Abscheidung der Alkalimetalle an einer Quecksilberkathode. Wenn man Kalium- oder Natriumsalz-(ja selbst Ammoniumsalz-)lösungen mit einer Quecksilberkathode elektrolysiert, so lösen sich die Alkalimetalle als Amalgam auf und erst, wenn sie sich bis zu einem gewissen Grade angereichert haben, tritt Wasserstoffentwicklung ein. Die Technik benutzt das so gebildete Amalgam in weitgehendem Maße zur Herstellung von Ätzalkalien nach dem Quecksilberverfahren. Auch an Kathoden von Blei und anderen Metallen findet primäre Abscheidung von Alkali statt, die dann zur Wasserstoffabscheidung und Zerstäubung des Kathodenmaterials führt<sup>13)</sup>.

Von dem Verhalten der Legierungen an der Anode wird später die Rede sein.

Flüssige Legierungen verhalten sich wie Lösungen. Zwei flüssige Metalle können in allen Verhältnissen, wie Alkohol und Wasser, oder begrenzt mischbar sein, wie Wasser und Äther<sup>14)</sup>. Für beide Typen sind Beispiele bekannt, doch der Fall der vollkommenen Mischbarkeit scheint bei weitem der häufigere zu sein. Wenn Wismut und Zink zusammengeschmolzen werden<sup>15)</sup>, so bilden sich zwei Schichten; die obere besteht bei 419° aus Zink mit 3% Wismut, die untere aus Wismut mit 15% Zink. Mit zunehmender Temperatur nimmt die gegenseitige Löslichkeit zu, gegen 850° werden die beiden Metalle vollständig mischbar, die kritische Lösungstemperatur ist erreicht. Ähnliches ist auch für Blei und Zink festgestellt, und es ist kein Zweifel, daß die übrigen Metalle sich ebenso verhalten.

Flüssige Metallegierungen zeigen auch sonst die Eigenschaften normaler Lösungen; sogar die Diffusionskonstanten von Metallen in Quecksilber sind von der gleichen Größenordnung wie die für Salze in Wasser<sup>16)</sup>, der Dampfdruck des Lösungsmittels wird erniedrigt, wie Ramsay<sup>17)</sup> an den Amalgamen nachwies, und der Gefrierpunkt wird herabgesetzt. Es läßt sich daher die Molekulargewichtsbestimmung eines Metalles in der Lösung eines anderen ausführen, und die zahlreichen Arbeiten von Heycock und Neville<sup>18)</sup> haben das interessante Resultat ergeben, daß die meisten

Metalle in verdünnter Lösung, ganz wie in Dampfform, einatomig sind.

Aus dem Gesagten geht schon hervor, daß flüssige Legierungen beim Festwerden im allgemeinen inhomogen werden müssen. Die festen Legierungen stellen also gewöhnlich ein Gemisch von mehreren Bestandteilen dar, die sich beim Erstarren nacheinander ausgeschieden haben. Ist die Masse beim Erstarrungsvorgang schon zähflüssig genug, oder wird durch Rühren für gute Durchmischung gesorgt, so sind die einzelnen Bestandteile in der festen Masse gleichmäßig verteilt, andernfalls tritt Segregation ein, namentlich wenn die Bestandteile sehr verschiedene Dichten haben. Man kann die Struktur einer ohne Seigerung erstarrten Legierung mit der des Granits vergleichen, dessen Gefügebestandteile durch das ganze Gestein gleichmäßig verteilt sind. Wenn die Eigenschaften des Granits in Zusammenhang gebracht werden sollen mit seiner chemischen Zusammensetzung, so genügt es bekanntlich nicht, eine Pauschalanalyse anzufertigen, es muß vielmehr durch geeignete Untersuchungsmethoden die Art und Menge der einzelnen Mineralien des Gesteins festgestellt werden. Genau dasselbe ist bei den Legierungen der Fall, auch hier genügt die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung nur als erstes Orientierungsmittel; die wichtigere Aufgabe ist die Erkenntnis der Art, Menge und Anordnung ihrer einzelnen Gefügebestandteile, kurz gesagt, der Konstitution der Legierungen. Die Frage nach der Konstitution der festen Legierungen steht somit im Vordergrund der Forschung, und die experimentellen Mittel zur Feststellung der Konstitution erfordern deshalb eine etwas ausführlichere Behandlung.

Besteht eine Legierung aus mehreren, gegen chemische Reagenzien verschiedenen widerstandsfähigen Bestandteilen, so gelingt es zuweilen, z. B. durch Behandlung mit Säure, einen Bestandteil als Rückstand herauszuarbeiten, während der Rest in Lösung geht. Diese Methode der „Rückstandsanalyse“ hat zur Kenntnis verschiedener chemischer Verbindungen geführt; ich erinnere hier an die schöne Arbeit von Mylius, Förster und Schöne, denen es gelang, aus kohlenstoffhaltigem Eisen das Carbid Fe<sub>3</sub>C zu isolieren<sup>19)</sup>. Ähnlich sind Silicide des Eisens und Mangans [Fe<sub>2</sub>Si, FeSi, Mn<sub>2</sub>Si, MnSi] gefunden worden. Auch Verbindungen zweier Metalle sind in Ausnahmefällen erhalten worden: z. B. SnCu<sub>3</sub> und Verbindungen des Zinns mit den Platinmetallen. Sehr oft aber haben, wie spätere Forschungen ergaben, die Rückstandsanalysen zu Täuschungen geführt, weil auch der Rückstand nicht unangreifbar ist und deshalb zum Teil zersetzt wird.

Ganz vereinzelt sind Metallverbindungen durch partielle Verdampfung des flüchtigeren Anteils erhalten worden, so das Goldcadmium von Heycock und Neville [nach neueren Forschungen Au<sub>4</sub>Cd<sub>3</sub><sup>20)</sup>], und in neuester Zeit das Kupferphosphid Cu<sub>3</sub>P von Heyn und Bauer<sup>21)</sup>. Schließlich ist versucht worden, die zuerst erstarrenden Anteile der Legie-

<sup>12)</sup> Coehn, Z. f. Elektrochem. 8, 593 (1902).

<sup>13)</sup> Bredig u. Haber, Berl. Berichte 31, 2741 (1898); Haber u. Sack, Z. f. Elektrochem. 8, 245 (1902).

<sup>14)</sup> Unmeßbar kleine Löslichkeit zeigen Al und Na beim Schmelzpunkt des Al (Mathewson, Z. anorg. Chem. 48, 191 [1906]; ref. diese Z. 20, 150 [1907]).

<sup>15)</sup> Spring u. Romanoff, Z. anorg. Chem. 13, 29 (1897).

<sup>16)</sup> G. A. Meyer, Wiedem. Ann. 61, 225 (1897).

<sup>17)</sup> Z. physikal. Chem. 3, 359 (1889).

<sup>18)</sup> Vgl. die kurze Zusammenstellung der Resultate bei Nernst, (Theoret. Chemie, 5. Aufl., 403 f. [1906]). Das Molekulargewicht des Cu<sub>2</sub>O in Cu ist von Heyn der Formel entsprechend gefunden (Z. anorg. Chem. 39, 1 [1904]).

<sup>19)</sup> Z. anorg. Chem. 13, 38 (1897).

<sup>20)</sup> Vogel, Z. anorg. Chem. 48, 333 (1906); ref. diese Z. 20, 149 (1907).

<sup>21)</sup> Z. anorg. Chem. 52, 129 (1907).

rung mechanisch von der Schmelze zu trennen. Die Methode ist nur in seltenen Fällen durchführbar und liefert auch dann nicht immer einwandfreie Resultate, weil es schwer ist, die Krystalle von der Mutterlauge vollkommen zu trennen, und ein „Auswaschen“ natürlich ganz ausgeschlossen ist. Trotzdem sind in einzelnen Fällen, so bei der Untersuchung der Amalgame von K e r p und seinen Mitarbeitern<sup>22)</sup>, bei den Zink-Antimonlegierungen von C o o k e<sup>23)</sup> brauchbare Ergebnisse erhalten worden.

Mit den zuletzt beschriebenen Versuchen befinden wir uns schon bei dem Studium der Erstarrungsvorgänge und kommen damit zu der Methode, die für die Erforschung der Legierungen am wertvollsten und fruchtbarsten geworden ist. Die Theorie der Erstarrungsvorgänge ist auf Grund der Arbeiten von R u d b e r g, E. W i e d e m a n n und G u t h r i e von O s t w a l d in seinem Lehrbuch der allgemeinen Chemie<sup>24)</sup> gegeben und später besonders von R o o z e b o o m weiter entwickelt worden. Die Legierungen lassen sich ihr unterordnen, weil sich ihre Bestandteile aus der Schmelze ausschließlich in k r y s t a l l i n i s c h e r, niemals in amorpher Form, abscheiden.

Man unterscheidet drei Fälle<sup>25)</sup>. 1. Die Komponenten scheiden sich in reinem Zustand aus. 2. Die Komponenten bilden eine oder mehrere Verbindungen miteinander. 3. Die Komponenten bilden Mischkristalle.

Es sollen hier der Einfachheit halber nur Legierungen aus zwei Metallen berücksichtigt werden. Für die Betrachtung dient am zweckmäßigsten die graphische Darstellung. In den Diagrammen sind als Ordinaten die Temperaturen, als Abszissen die Konzentrationen aufgetragen, so daß der linke Koordinatenschnittpunkt 100% des Metalles A entspricht, der rechte 100% des Metalles B.

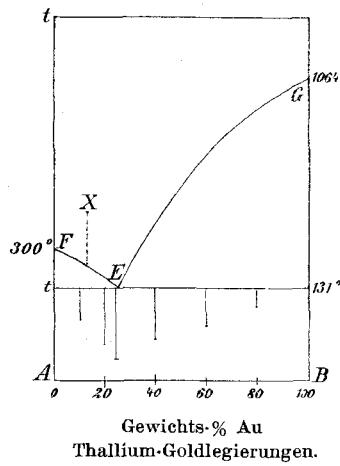


Fig. 1.

Nehmen wir zuerst den einfachsten Fall: Die Ausscheidung der re i n e n K o m p o n e n t e n. Kühlst man die homogene flüssige Legierung von der

<sup>22)</sup> Z. anorg. Chem. **17**, 284 (1898); **25**, 1 (1900).

<sup>23)</sup> Zitiert bei M ö n k e m e y e r, Z. anorg. Chem. **43**, 182 (1905); ref. diese Z. **18**, 786 (1905).

<sup>24)</sup> 2. Aufl. 1018 u. f. (1891).

<sup>25)</sup> Vgl. hierzu F i n d l a y, Einführung in die Phasenlehre, Leipzig 1907.

Zusammensetzung X (Fig. 1.) ab, so beginnt bei einer Temperatur, die tiefer liegt, als der Erstarrungspunkt von A, die Abscheidung des reinen Metalles A<sup>26)</sup>. Bei der Erstarrung wird Wärme frei, und das Thermometer zeigt eine Verlangsamung der Abkühlungsgeschwindigkeit an. Durch die Ausscheidung von A wird die Lösung konzentrierter an B, der Gefrierpunkt sinkt langsam weiter, während die Abscheidung von A fortschreitet, bis die Lösung der Konzentration des Punktes E entspricht. Dann erstarrt der Rest von A und B bei konstanter Temperatur, denn es sind bei zwei Komponenten vier Phasen: festes Metall A, festes Metall B, Schmelze und Dampf miteinander im Gleichgewicht. Enthält die Legierung mehr B als dem Punkt E entspricht, so krystallisiert zuerst B aus. Die Lösung wird konzentrierter an A, die Temperatur sinkt langsam, und sobald die Konzentration E erreicht ist, erstarrt A und B gemeinsam bei konstanter Temperatur (t). Läßt man endlich eine Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes E krystallisieren, so erstarrt sie vollständig bei der Temperatur t zu einem heterogenen Gemisch von A und B, der e u t e k t i s c h e n L e g i e r u n g. Die Beobachtungen werden so ausgeführt, daß man den zeitlichen Verlauf der Abkühlung bei Legierungen von verschiedenen Konzentrationen verfolgt. In der Skizze Fig. 2. ist die Zeit als Abszisse, die Temperatur als Ordinate gezeichnet. Zunächst sinkt die Temperatur gleichmäßig längs a b. Sobald die Ausscheidung beginnt, wird die Abkühlung langsamer (b c), bis der eutektische Punkt erreicht ist, dann bleibt die Temperatur bei der Ausscheidung des Eutektiums eine Zeitlang völlig konstant, entsprechend dem horizontalen der Kurve (c d), um endlich nach der vollkommenen Erstarrung ungefähr mit der ersten Geschwindigkeit zu fallen (d e). — Trägt man die Temperaturen des ersten Knickpunktes der Abkühlungskurve für die zugehörigen Konzentrationen in das Diagramm ein, so erhält man die Linien F E — G E (Fig. 1), die man zugleich als Kurven der Löslichkeit von A in B und B in A betrachten kann. Die Temperatur des horizontalen Teils der Abkühlungskurve ist für alle Konzentrationen gleich, in dem Diagramm erscheinen die Haltepunkte als e u t e k t i s c h e H o r i z o n t a l e. Die eutektische Horizontale verschwindet erst bei den reinen Metallen. In dieser Weise erstarrt z. B. CuBi, ZnCd, AlSn; die in Fig. 1 gezeichnete Kurve ist die für Gold-Thallium<sup>27)</sup>.

Der zweite Fall, die Bildung von einer oder

<sup>26)</sup> Von den sehr häufig auftretenden Überkaltungerscheinungen soll hier abgesehen werden.

<sup>27)</sup> L e v i n, Z. anorg. Chem. **45**, 31 (1905); ref. diese Z. **19**, 242 (1906).

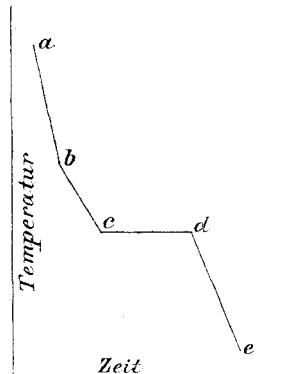


Fig. 2.

mehreren chemischen Verbindungen bietet nichts grundsätzlich Neues. Denn jede chemische Verbindung verhält sich genau wie ein zweites Metall. In der Fig. 3 ist die Erstarrungskurve der Blei-Magnesiumlegierungen<sup>27a)</sup> wiedergegeben, die Komponenten bilden nur eine chemische Verbindung. Man sieht leicht, daß sich das Diagramm durch eine senkrechte Linie in zwei Teile zerlegen läßt, die genau dem in Figur 1 gezeichneten Typus gleichen. Da der Erstarrungspunkt der Verbindung durch Zusatz von A sowohl wie von B erniedrigt wird, so entspricht er einem Maximum im Kurvenzug. Über die Lage des Maximums läßt sich im voraus gar nichts sagen, es liegt häufig zwischen den Erstarrungspunkten der reinen Metalle, zuweilen tiefer, sehr häufig aber auch beträchtlich höher als diese; so schmilzt die Verbindung  $\text{Na}_3\text{Bi}$ <sup>28)</sup> erst bei  $770^\circ$ ,

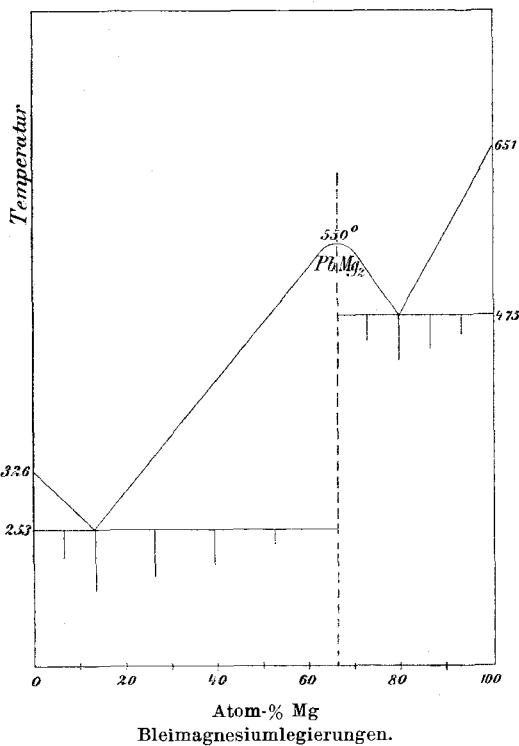


Fig. 3.

also reichlich  $500^\circ$  höher als reines Wismut. Ähnliches findet sich auch bei vielen Amalgamen. Jedes der beiden Metalle bildet mit der Verbindung eine eutektische Legierung. Es gibt daher zwei eutektische Horizontale, die einerseits bei der Konzentration der chemischen Verbindung, andererseits bei den reinen Metallen endigen. Geben die Metalle mehr als eine, z. B.  $n$  Verbindungen, so läßt sich das Erstarrungsdiagramm in  $n + 1$  Teile vom Typus der Fig. 1 zerlegen.

Wir haben endlich den Fall zu betrachten, daß die Komponenten sich als feste Lösungen oder Mischkristalle abscheiden. Dann haben wir es beim

<sup>27a)</sup> Grube, Z. anorg. Chem. **44**, 117 (1904); ref. diese Z. **18**, 1327 (1905). Kurnakow u. Stepanow, Z. anorg. Chem. **46**, 177 (1905); ref. diese Z. **19**, 242 (1906).

<sup>28)</sup> Mathewson, Z. anorg. Chem. **50**, 171 (1906).

Erstarren der Legierung mit zwei Lösungen zu tun, der festen und der flüssigen, deren Konzentrationen im allgemeinen nicht identisch sind. Die Abkühlungskurven haben jetzt eine andere Form (Fig. 4), der Beginn der Erstarrung wird durch einen Knickpunkt (b) bezeichnet, das Ende der Erstarrung ebenfalls (c), der horizontale Teil fehlt vollständig.

Trägt man alle Punkte für den Beginn der Krystallisation in das Konzentrationstemperaturdiagramm ein, so erhält man zwei Kurven.

Diese geben für jede Temperatur die Konzentration der Schmelze und des Mischkrystals an, die miteinander im Gleichgewicht sind. Die Konzentration der Mischkrystalle wird in den Figuren 5 und 6 durch die punktierte Kurve wiedergegeben, die ausgezogene Linie entspricht der Schmelze. Scheiden sich aus einer Schmelze feste Lösungen aus, so ist die Erniedrigung des Erstarrungspunktes stets kleiner, als sie bei der Abscheidung der reinen Komponenten wäre. Ist die Konzentration des gelösten

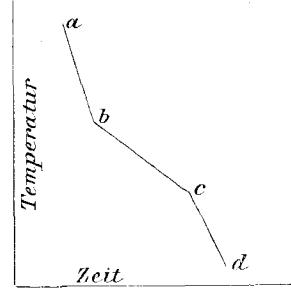


Fig. 4.

Stoffes in der festen Phase größer als in der flüssigen, so wird der Gefrierpunkt sogar erhöht.

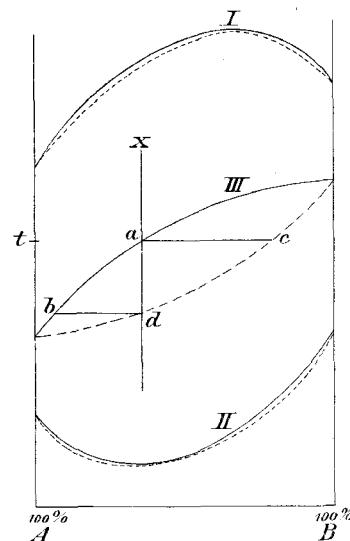


Fig. 5.

Wir haben für die vollständige Mischbarkeit der Metalle drei Möglichkeiten (Fig. 5). Die Erstarrungspunkte der Metalle werden entweder beide erniedrigt oder beide erhöht, wir erhalten die Kurven I und II der Fig. 5. Die eine geht durch ein Minimum, die andere durch ein Maximum. Die Legierungen, deren Konzentration einem Minimum oder Maximum entsprechen, krystallisieren wie einheitliche Substanzen. Kurven mit Maximum sind bis jetzt bei Legierungen noch nicht beobachtet worden. Der Typus der Kurve II entspricht der Erstarrung der Nickel-Kupfer-, Gold-

Kupfer- und Mangan-Nickellegierungen<sup>29)</sup>. Die dritte Form findet sich häufiger. Sie entsteht dadurch, daß der Erstarrungspunkt des einen Metalls erhöht, der des anderen erniedrigt wird (Fig. 5, III). In dieser Weise erstarren Legierungen von Silber und Gold, von Kobalt und Nickel.

Wenn eine Schmelze von der Zusammensetzung  $X$  abgekühlt wird, so beginnt bei der Temperatur  $t$  die Erstarrung; in diesem Augenblick hat die Schmelze die Zusammensetzung  $a$ , der Mischkrystall die Zusammensetzung  $c$ . Beim Abkühlen ändert sich die Zusammensetzung der Schmelze längs der Kurve  $a$   $b$ , die des Mischkrystals längs  $c$   $d$ . Hat die feste Phase die Konzentration  $d$  erreicht, so erstarrt die Legierung vollständig.

Sind die Metalle in festem Zustand nur teilweise löslich, so ist bei Legierungen ein Fall besonders häufig, den ich deshalb herausgreifen will (Fig. 6).

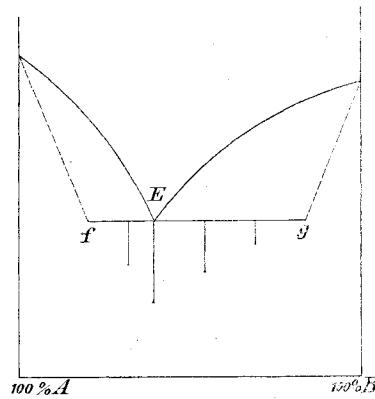


Fig. 6.

$B$  ist in  $A$  bis zur Konzentration  $f$ ,  $A$  in  $B$  bis zur Konzentration  $g$  löslich. Die festen Lösungen haben beide niedrigeren Schmelzpunkt als die Komponenten. Dann scheiden sich in dem Konzentrationsintervall  $A-f$  homogene Mischkrystalle aus, zwischen  $f$  und  $E$  erstarrt zunächst eine feste Lösung; hat diese die Konzentration  $f$ , und die Schmelze die Konzentration  $E$  erreicht, so erstarrt der Rest bei konstanter Temperatur zu einem eutektischen Gemisch der beiden gesättigten Mischkrystalle  $f$  und  $g$ . Genau dasselbe gilt, mutatis mutandis, für die rechte Seite des Diagramms. Das Konzentrationsintervall  $f$  bis  $g$  heißt die Mischungslücke; sie ist durch eine eutektische Horizontale ausgezeichnet. Je größer die Mischungslücke wird, um so mehr nähert sich das Diagramm dem Typus der Figur 1, um schließlich, wenn die gegenseitige Löslichkeit der Metalle gleich Null wird, in dieses überzugehen.

Bei den Legierungen kommen mancherlei Kombinationen dieser typischen Erstarrungskurven vor; so bilden z. B. viele Metalle sowohl Mischkrystalle wie Verbindungen, auch die Verbindungen selbst können wieder mit den Komponenten feste Lösungen eingehen. Alle diese verwickelten Fälle lassen sich auf die einfachen zurückführen. Durch Feststellung der Erstarrungskurven können wir also die Konstitution der Legierungen aufklären.

<sup>29)</sup> Kurnakow u. Zemczuzny, Z. anorg. Chem. **54**, 149 (1907).

Besonders Tammann und seine Mitarbeiter haben das Studium der Erstarrungsvorgänge zur thermischen Analyse entwickelt<sup>30)</sup>. Tammann hat noch ein wichtiges Hilfsmittel herangezogen, die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation.

Wenn man gleiche Volumina der Legierungen von verschiedener Konzentration unter gleichen Bedingungen abkühlen läßt, so hängt die Dauer der eutektischen Krystallisation nur von der Gewichtsmenge des sich abscheidenden Eutektikums ab. Sie ist am größten bei der Legierung von der Zusammensetzung des Eutektikums und wird um so kleiner, je weiter die Konzentration von dieser Zusammensetzung abweicht. In den Figuren 1 und 3 ist die Dauer der eutektischen Krystallisation durch senkrechte Linien auf der eutektischen Horizontalen dargestellt. Verbindet man die Endpunkte dieser Ordinaten, so schneidet die Verbindungslinie die Horizontale bei der Konzentration der reinen Metalle oder der chemischen Verbindung, d. h. bei diesen Konzentrationen wird die Dauer der eutektischen Krystallisation gleich Null. Diese graphische Extrapolation wird besonders wertvoll für die Bestimmung von zahlreichen Metallverbindungen, die keinen echten Schmelzpunkt haben, sondern bei einem bestimmten Umwandlungspunkt in eine der festen Komponenten und eine Schmelze von abweichender Zusammensetzung zerfallen. In solchem Fall hat die Erstarrungskurve einen Knick beim Umwandlungspunkt und ein „verdecktes“ Maximum. Die Lage dieses Maximums und damit die Zusammensetzung der chemischen Verbindung läßt sich aus der Dauer der eutektischen Krystallisation und aus der Dauer der Umwandlung meist mit großer Genauigkeit bestimmen. Die Fehlgrenzen sind oft nicht weiter als bei der gewöhnlichen chemischen Analyse, und für die Aufstellung der Formel gibt doch, wie Tammann mit Recht betont, das Gesetz der multiplen Proportionen in beiden Fällen den Ausschlag. Auch die Mischungslücke zweien sich in festem Zustand nur teilweise lösenden Metalle kann durch die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation festgestellt werden (vgl. Fig. 6).

Bei einer Anzahl von Legierungen finden auch nach der völligen Erstarrung noch Veränderungen statt, entweder durch polymorphe Umwandlung einer schon beim Erstarren gebildeten Verbindung, oder durch Eintreten einer chemischen Reaktion und Neubildung chemischer Verbindungen. Liegt polymorphe Umwandlung einer Krystallart vor, so muß die Dauer der Umwandlung den höchsten Wert erreichen, wenn die Legierung die Zusammensetzung dieser Krystallart hat. Bilden sich aus der festen Legierung beim Erkalten neue chemische Verbindungen, wie bei den Nickelsiliciumlegierungen<sup>31)</sup>, so fällt das Maximum der Umwandlungsdauer eben mit der Konzentration der neu entstehenden Verbindung zusammen, und deren Formel kann auf diese Weise festgestellt werden.

Bei der Bildung von chemischen Verbindungen, die unter Zersetzung schmelzen, und bei der Aus-

<sup>30)</sup> Z. anorg. Chem. **37**, 303 (1903); **45**, 24 (1905); **47**, 289 (1905).

<sup>31)</sup> Gürler u. Tammann, Z. anorg. Chem. **49**, 93 (1906); ref. diese Z. **20**, 930 (1907).

scheidung von Mischkristallen gelten die angeführten Gesetzmäßigkeiten nur dann, wenn sich die flüssige und feste Phase in jedem Augenblick ins Gleichgewicht miteinander setzen können. Ist das nicht der Fall, so treten in den Erstarrungsdigrammen Unregelmäßigkeiten auf; immerhin führt, wie Tammann<sup>32)</sup> nachgewiesen hat, auch dann noch die thermische Analyse, freilich mit gewissen Abänderungen, zum Ziel.

Neben die thermische Analyse tritt heute als wichtigste Methode für das Studium der Legierungen die mikroskopische Untersuchung<sup>33)</sup>. Was über Anzahl, Menge und Zusammensetzung der Gefügebestandteile aus den Erstarrungsvorgängen geschlossen wird, macht sie der unmittelbaren Beobachtung durch das Auge zugänglich. So dient sie als wertvolle Bestätigung und Ergänzung der thermischen Analyse und gibt bei manchem Zweifel den entscheidenden Ausschlag. Damit ist ihre Bedeutung freilich nicht erschöpft; die mikroskopische Prüfung der Metalle hat sich längst zu einer selbstständigen Forschungsart entwickelt und ist an Fragen herangetreten, bei denen die übrigen Hilfsmittel der physikalischen Chemie bisher vollkommen versagten. Bei den Metallen ist die Herstellung von durchsichtigen Dünnschliffen nicht möglich; die für die Petrographie so überaus wichtige Betrachtung im durchfallenden Licht ist dadurch ausgeschlossen. Heycock und Neville<sup>34)</sup> haben diese Schwierigkeit umgangen, indem sie dünne Platten von Legierungen mit Röntgenstrahlen photographierten. So wurden bei den Legierungen von Gold und Natrium, zwei Metallen von sehr verschiedener Durchlässigkeit für X-Strahlen, befriedigende Resultate erhalten. Die interessante Methode hat bis jetzt keine allgemeine Bedeutung erlangt. In vielen Fällen wird sie ganz versagen, nämlich da, wo die Gefügebestandteile der Legierung für Röntgenstrahlen annähernd gleich durchlässig sind. Die mikroskopische Untersuchung der Metalle geschieht deshalb jetzt im auffallenden Lichte. Die Legierung wird zu dem Zweck unter besonderen Vorsichtsmaßregeln geschliffen und poliert. Die so erhaltene Fläche wird dann entweder ohne weiteres untersucht, oder sie wird noch mechanischen oder chemischen Einwirkungen unterworfen, um die einzelnen Gefügebestandteile herauszuarbeiten. Man poliert zum Beispiel auf einer geeigneten Unterlage von Gummi- oder Tuch und erreicht dadurch, daß die härteren Teile reliefartig hervortreten (Reliefpolieren), oder man behandelt die Fläche mit verdünnten Säuren, Alkalien, Kupferammoniumchlorid und anderen Chemikalien, wobei die weniger widerstandsfähigen Gefügelemente tief geätzt werden oder charakteristische Färbungen annehmen. Auch die Hervorrufung von Anlaßfarben leistet häufig gute Dienste. Die Betrachtung einer geeignet behandelten Schlifffläche gibt dann nicht nur über Zahl und

Menge der Bestandteile Auskunft, sondern auch über ihre Form, ihre Anordnung, ihre Größe. Kleine Krystallmengen, die sich der thermischen Analyse, z. B. bei der eutektischen Krystallisation entziehen, können oft noch mit Leichtigkeit entdeckt werden. Man kann durch planimetrische Messung der Bestandteile sogar quantitative Analysen durchführen, wie es Heyn für die Bestimmung von  $Cu_2O$  in Cu gezeigt hat<sup>35)</sup>.

Wo durch rasche Abkühlung die normalen Gleichgewichte sich nicht einstellen können, wie beim Abschrecken des Stahls oder wie häufig bei der Erstarrung von Mischkristallen, läßt das Mikroskop eine veränderte Struktur erkennen. Wenn dann durch Erwärmung auf geeignete Temperatur die Gelegenheit zur Einstellung des Gleichgewichts gegeben ist, so kann wieder die mikroskopische Untersuchung entscheiden, ob das Gleichgewicht wirklich erreicht ist. Es muß hervorgehoben werden, daß auch eine Legierung, die nur aus einer Krystallart besteht, im strengen Sinn nicht homogen ist wie etwa eine flüssige Lösung. Die Erstarrung geht von einzelnen Krystallisationszentren aus, die Krystalle wachsen und hindern einander gegenseitig in der allseitigen Entwicklung. Auf dem Schliff erscheinen die Begrenzungsflächen dieser krystallinischen Gebilde, der sogen. Körner, als unregelmäßige Polygone. Die Unterscheidung dieser Körner wird häufig durch die Erzeugung von Ätzfiguren erleichtert, deren Auftreten außerdem ein Beweis für ihre krystallinische Natur bildet. Der Einfluß mechanischer Formänderungen auf die Struktur der Metalle ist durch Beobachtung solcher Ätzfiguren gefördert worden<sup>36)</sup>.

Die mikroskopische Untersuchungsmethode ist zuerst von dem Engländer Sorby<sup>1837)</sup> angewendet, dann seit 1875 von Adolf Martens, dem jetzigen Leiter des Kgl. Materialprüfungsamtes der Technischen Hochschule Berlin, durchaus selbstständig entwickelt worden. In Frankreich hat sich besonders Omond<sup>38)</sup> diesen Teil der Metallographie große Verdienste erworben. Zunächst beschränkten sich die Untersuchungen fast ausschließlich auf die Eisen-Kohlenstofflegierungen, in deren schwer entwirrbares Gefüge sie helles Licht geworfen haben. Technik und Wissenschaft haben sich lange Zeit ablehnend verhalten; beide aber haben sich allmählich von dem Wert der Methode überzeugt, so daß jetzt die Fabriken zum Teil über eigene Einrichtungen verfügen, zum Teil die bestehenden Materialprüfungsämter mit den einschlägigen Untersuchungen beauftragen. Die noch vor einigen Jahren von Heyn<sup>39)</sup> beklagte Zurückhaltung der physikalischen Chemiker, besonders in Deutschland, ist jetzt wohl kaum noch vorhanden, seitdem Tammann und seine Mitarbeiter in ihren zahlreichen Arbeiten neben der thermischen Analyse die mikroskopische Untersuchung überall mit großem Erfolg herangezogen haben.

Das elektromotorische Verhalten

<sup>32)</sup> Z. anorg. Chem. **45**, 24 (1905).

<sup>33)</sup> Vgl. Heyn, Überblick über den gegenwärtigen Stand der Metallographie, Z. Ver. deutsch. Ing. **44**, 137, 175 (1900).

<sup>34)</sup> Vgl. Neurath, Theoret. Chemie, 5. Aufl., S. 405 (1906).

<sup>35)</sup> Z. anorg. Chem. **39**, 1 (1904); vgl. auch diese Z. **18**, 241 (1905).

<sup>36)</sup> Heyn, Z. Ver. deutsch. Ing. **44**, 433, 503 (1900).

<sup>37)</sup> Bauer, Baumaterialienkunde **9**, 1, 17 (1904).

von Legierungen<sup>38)</sup> ist zuerst von Laurie, später auf der von Ostwald gegebenen theoretischen Grundlage besonders von Herschkowitz untersucht worden. Das Potential eines Gemenges von zwei Metallen ist ganz allgemein das Potential der unedleren, der positiveren Komponente, solange noch eine Spur von ihr an der Oberfläche der Elektrode vorhanden ist. Aus diesem Satze läßt sich das elektromotorische Verhalten der Legierungen ableiten. Scheiden sich die Metalle bei allen Mischungsverhältnissen als reine Komponenten aus, so hat die ganze Reihe von Legierungen das Potential des unedleren Metalls. Cadmium-Zinnlegierungen zeigen gegen eine Lösung von Cadmiumsulfat das Potential des Cadmiums. Bilden die Metalle eine feste Lösung miteinander, so wird der elektrolytische Lösungsdruck des positiveren Metalls herabgesetzt. Das Potential des positiven Metalls geht mit abnehmender Menge stetig in das des negativen über. So verhalten sich Kupfer und Silber. Sind die festen Metalle nur teilweise ineinander löslich, so zeigen alle Legierungen, deren Konzentration in die Mischungslücke fällt, dasselbe Potential. Blei-Wismutlegierungen entsprechen diesem Typus. Bei dem Auftreten einer chemischen Verbindung kommt dieser ein eigenes Potential zu. Die Verbindung ist edler als das positive Metall, zuweilen auch edler als das negative. Solange also in der Legierung noch das positive Metall vorhanden ist, hat sie dessen Potential, bei der Konzentration der reinen Verbindung fällt das Potential dann rasch ab. Ein Beispiel bilden die Kupfer-Zinnlegierungen. Herschkowitz<sup>39)</sup> leitete so das Vorhandensein und die Formel verschiedener chemischer Verbindungen ab, die aber nur zum Teil bestätigt worden sind. Überhaupt hat die Methode wohl die in sie gesetzten Hoffnungen bis jetzt nicht ganz erfüllt. Die Kurven für die Abhängigkeit des Potentials von der Konzentration zeigen meist nicht so scharfe Knicke, wie etwa die Erstarrungskurven derselben Legierungen, vielleicht deshalb, weil die von der Theorie für die Potentialmessung gemachten Voraussetzungen im Experiment oft nicht völlig zu verwirklichen sind.

Für das Verhalten der Legierung an der Anode kommt vor allem in Betracht, daß nur die Oberflächenschicht das Potential bestimmt. Es kann das unedle Metall aus einer Legierung nur so lange in Lösung gehen, als es sich an der Oberfläche befindet und mit dem Elektrolyten in Berührung ist. Die Auflösung wird daher um so vollständiger gelingen, je größer die relative Menge des positiven Metalls ist. Aus diesem Grunde ist die elektrolytische Aufarbeitung einer Legierung technisch meist nur dann lohnend, wenn das aus ihr abzuscheidende Metall schon durch andere Prozesse stark angereichert ist. Der Rückstand der anodischen Auflösung, der Anodenschlamm, ist zuweilen eine chemische Verbindung. Die Resultate sind aber mit derselben Vorsicht aufzunehmen, wie die Ergebnisse der Rückstandsanalyse. — Erwähnt sei noch die interessante

<sup>38)</sup> Vgl. Försster, Elektrochemie wässriger Lösungen, S. 207; dasselbst auch Literatur. Le Blaue, Lehrbuch der Elektrochemie, 3. Aufl., 154 u. f.

<sup>39)</sup> Z. physikal. Chem. 23, 123 (1898).

Beobachtung von Mylius und Förm<sup>40)</sup>, daß bei der gegenseitigen Ausfällung von Metallen, häufig Legierungen entstehen, ja in einigen Fällen chemische Verbindungen. Metallisches Cadmium bildet aus Goldchloridlösung  $\text{AuCd}_3$ , mit Kupferlösung die Verbindung  $\text{Cu}_2\text{Cd}$ , Zinn fällt aus Kupfersulfatlösung  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Alle diese Verbindungen sind auch durch andere Methoden beglaubigt. — Die Ausfällung eines Metalls durch seine Legierung ist von Sackur<sup>41)</sup> zur Konstitutionsbestimmung der Blei-Zinn- und Kupfer-Zinklegierungen verwendet worden; ich kann hier nur darauf hinweisen.

Ein merkwürdiger Kreislauf hat sich bei der Erforschung der elektrischen Leitfähigkeit vollzogen. Matthiessen hat in den Jahren 1858—1867 eingehende Untersuchungen über die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Zusammensetzung binärer Legierungen angestellt. Seine theoretischen Schlußfolgerungen über die Konstitution der Legierungen, haben sich nicht als stichhaltig erwiesen, so daß Rozeboom noch 1904 zu dem Schluß kam, „daß die existierenden Versuche über das Leitungsvermögen binärer Legierungen nur in sehr beschränkter Weise auf die

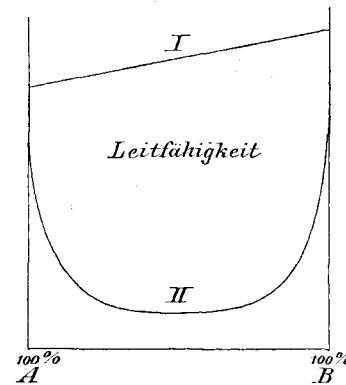


Fig. 7.

Frage nach der Natur der festen Phasen Aufschluß geben können.“ Auf Grund der Arbeiten von Matthiessen u. a. über Leitfähigkeit, ist in neuester Zeit von Gürte<sup>42)</sup> und unabhängig von ihm von Kurnakow und Zemczuzny<sup>43)</sup> eine Anzahl von Gesetzmäßigkeiten für den Zusammenhang zwischen Konstitution und Leitfähigkeit aufgedeckt worden, die zum Teil schon im Jahre 1895 von Le Chatelier vermutet waren, aber damals nicht bestätigt werden konnten, weil über die Konstitution der Legierungen noch zu wenig Sichereres bekannt war.

Die Gesetzmäßigkeiten lassen sich kurz so zusammenfassen: Ist die Legierung ein einfaches Gemenge ihrer Komponenten, so ist die Leitfähigkeit eine additive Eigenschaft. Zeichnet man die Leitfähigkeit als Ordinaten, die Konzentrationen als Abszissen in ein Koordinatensystem ein, so ist die Leitfähigkeitskurve die Verbindungsline zwischen den Leitfähigkeiten der reinen Metalle (Fig. 7, I).

<sup>40)</sup> Berl. Berichte 27, 633 (1894).

<sup>41)</sup> Z. f. Elektrochem. 10, 522 (1904) und Berl. Berichte 38, 2186 (1905); ref. diese Z. 18, 140 (1905); 19, 628 (1906).

<sup>42)</sup> Z. anorg. Chem. 51, 397 (1906); 54, 58 (1907); dasselbst auch Literatur.

<sup>43)</sup> Z. anorg. Chem. 54, 149 (1907).

Bilden die Metalle feste Lösungen miteinander, so werden die Leitfähigkeiten der reinen Metalle durch geringe Zusätze der anderen Komponente sehr stark erniedrigt. Bei lückenloser Mischbarkeit geht die kontinuierliche Kurve durch ein tiefes Minimum (Figur 7, II). Der Fall begrenzter Löslichkeit läßt sich aus den beiden ersten ableiten, ebenso das Verhalten von Legierungen, bei denen chemische Verbindungen auftreten, denn die Verbindung verhält sich jedem der beiden Metalle gegenüber wie ein neues Metall. Man kann dann ähnlich wie bei den Erstarrungskurven des Diagramm in mehrere Teile zerlegen. Der Verbindung entspricht aber nicht notwendig wie dort ein Maximum, sondern nur eine Unstetigkeit in der Leitfähigkeitskurve. Diese kann sogar ein Minimum sein. Ist ein Maximum mit beiderseits steilem Abfall der Kurve vorhanden, so deutet das mit Sicherheit auf eine chemische Verbindung hin, die mit den beiden Metallen Mischkristalle eingeht.

Auf Grund der erkannten Regelmäßigkeit lassen sich nun aus der Form der Leitfähigkeitskurven sehr wohl Rückschlüsse auf die Konstitution der Legierungen machen. Vor allem bietet die starke Beeinflussung der Leitfähigkeit durch die Bildung fester Lösungen vielleicht das empfindlichste Mittel zu deren Erkennung. Es sei beispielsweise erwähnt, daß ein Gehalt von 0,05% Kohlenstoff die Leitfähigkeit des Kupfers von 62 auf 50 erniedrigt. Besonders interessant ist das Verhalten des Kohlenstoffs in Eisen; befindet sich der Kohlenstoff in fester Lösung, wie bei abgeschrecktem Stahl, so erniedrigt er die Leitfähigkeit beträchtlich, während der bei langsamer Abkühlung sich abscheidende Cementit,  $Fe_3C$ , fast gar keinen Einfluß ausübt. Als ein allgemein gültiger Satz, den schon Matthesen erkannt hat, ergibt sich noch, daß die Leitfähigkeit einer Legierung immer kleiner sein muß als die der reinen Metalle. Nur eine Metallverbindung könnte höhere Leitfähigkeit besitzen als ihre Bestandteile, ein solcher Fall ist aber bis jetzt nicht bekannt.

In der Elektrotechnik werden eine Anzahl von Legierungen benutzt: Konstantan, Nickelin u. a., deren elektrischer Widerstand von der Temperatur fast unabhängig ist, während der Widerstand der reinen Metalle im allgemeinen etwa proportional der absoluten Temperatur anwächst. In allerletzter Zeit hat nun Gütler nachgewiesen, daß der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit sich mit der Konzentration in derselben Weise ändert, wie die Leitfähigkeit selbst. Das wird möglicherweise von Bedeutung werden, weil es meist viel leichter ist, durch das Experiment den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit, als diese selbst einwandfrei zu bestimmen. Die Ursachen für die Beziehung zwischen Konstitution und Leitfähigkeit sind noch nicht aufgeklärt. Die geistvolle, so manches auf diesem Gebiet zusammenfassende Theorie von Liebenow<sup>44)</sup> reicht dazu nicht aus; man wird sie ungern aufgeben, aber man wird sie sicher modifizieren müssen.

Bei den Kobalt-Nickel- und Eisenlegierungen ist neben dem elektrischen auch das magnetische Verhalten von Wichtigkeit. Mit sehr einfachen Ein-

richtungen läßt sich die Temperatur der magnetischen Umwandlung und ihre Abhängigkeit von der Konzentration feststellen. Von besonderem Interesse ist die von Heusler entdeckte Herstellung magnetischer Legierungen aus unmagnetischen Metallen; besonders die Mangan-Aluminiumbronzen<sup>45)</sup> sind durch hohen Magnetismus ausgezeichnet. Die Forschungen darüber sind noch in vollem Gange.

Fast alle anderen Eigenschaften der Legierungen sind gelegentlich zur Aufklärung ihrer Konstitution benutzt worden: Das spezifische Volumen und die Dichte<sup>45a)</sup>, die thermoelektrische Kraft, die Wärmeleitfähigkeit, die Ausdehnung durch Wärme, die Bildungswärme; sodann die mechanischen Eigenschaften: Härte, Dehnbarkeit und so fort.

Legierungen mit mehr als zwei Metallen sind in der Technik überaus häufig in Gebrauch. Nur wenige ternäre Legierungen sind auch wissenschaftlich durchuntersucht<sup>46)</sup>, fast ausschließlich durch Bestimmung der Erstarrungskurven, die dann naturgemäß ein viel komplizierteres Aussehen zeigen als die hier gezeichneten.

Fragen wir uns zum Schluß, zu welchen allgemeinen Ergebnissen für Technik und Wissenschaft das Studium der Legierungen bis jetzt geführt hat.

Der Technik kommt die wissenschaftliche Durcharbeitung der von ihr seit Jahrhunderten empirisch ausgeübten Prozesse in demselben Maße zugute, wie es in der chemischen Industrie der Fall gewesen ist. Die Herstellung läßt sich sicherer ausführen, die Kontrolle der Produkte zuverlässiger ausüben, bei der Suche nach neuen Legierungen kann viel Zeit und Geld gespart werden, weil aus der Fülle des Möglichen das Aussichtsreiche von vornherein erkannt werden kann. In unserer Zeit intensiver Arbeitsteilung muß die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften, „die Materialprüfung“, den Ingenieuren überlassen bleiben, und der Zusammenhang zwischen der mechanischen Beschaffenheit und der Zusammensetzung einer Legierung wird sich nur durch die gemeinsame Arbeit vieler aufklären lassen, deren jeder die Erfahrung seines eigenen Arbeitsgebietes für die Lösung der Aufgabe mitbringt. Es hat sich durch die neuesten Forschungen herausgestellt, daß die meisten technisch wichtigen Legierungen: Stahl, Messing, Bronze, Neusilber, Argentan, feste Lösungen darstellen, und daß nur selten chemische Verbindungen von Metallen in der Praxis Verwendung finden. Den festen Lösungen kommen im allgemeinen die technisch wertvollen Eigenschaften, Dehnbarkeit und Festigkeit, zu, während die Metallverbindungen gewöhnlich durch Sprödigkeit ausgezeichnet sind. Was die Praxis empirisch gefunden hat, erscheint hier als eine Gesetzmäßigkeit, die nun auch auf neue Fälle anwendbar sein

<sup>45)</sup> Heusler, diese Z. **17**, 260 (1904).

<sup>45a)</sup> Die Bestimmung des spezifischen Volumens, wie sie besonders von Maey (Z. phys. Chem. **38**, 292, 298 [1901]) herangezogen worden ist, führt nur dann zu brauchbaren Rückschlüssen auf die Konstitution der Legierungen, wenn sich keine Mischkristalle bilden. Sie ist daher nur in beschränktem Maße anwendbar.

<sup>46)</sup> Vgl. Stoffel, Z. anorg. Chem. **53**, 90 (1907).

wird. — Die wissenschaftliche Chemie<sup>47)</sup> hat durch die Erforschung der Legierungen vor allem neue Aufschlüsse über die Verbindungs-fähigkeit der Elemente, insbesondere der Metalle, erhalten. Die Zahl der intermetallischen Verbindungen ist viel größer, als man früher angenommen hatte<sup>48)</sup>. Ebenso ist das Vermögen zur Bildung fester Lösungen viel häufiger vorhanden, als man noch vor kurzem vermuten konnte. Es ergibt sich die Regel, daß im allgemeinen chemisch einander nahestehende Metalle leicht Mischkrystalle bilden, während chemisch unähnliche Metalle Verbindungen eingehen. Doch schließen sich Verbindungs-fähigkeit und Isomorphismus nicht etwa aus, sondern treten sogar sehr häufig bei demselben Metallpaare auf. Es scheint aber, als ob neben der chemischen Analogie, die Temperatur der Krystallisation auf das Lösungsvermögen der Metalle in festem Zustand entscheidenden Einfluß hat, und zwar in dem Sinne, daß eine hohe Erstarrungstemperatur die Entstehung von Mischkrystallen begünstigt. Die besonders von Retgers vertretene Ansicht, daß Verbindungen mit ihren Komponenten keine festen Lösungen eingehen können, ist nicht mehr haltbar, seitdem das Gegenteil für eine ganze Reihe von Metallverbindungen erwiesen ist.

So hat die Erforschung der Legierungen manches Unerwartete zutage gefördert, manche alte Anschauungen beseitigt oder berichtigt. Kurnakow<sup>49)</sup> glaubt sogar auf Grund einiger Schmelzdiagramme das Gesetz der multiplen Proportionen anzweifeln zu müssen. Ich denke, er geht darin zu weit, aber die kühn ausgesprochene Ansicht des russischen Forschers lässt es als möglich erscheinen, daß der alte Streit zwischen Proust und Berthollé über den Legierungen nochmals aufleben wird.

24. Juli 1907.

## Untersuchungen über die Maumenésche Probe und die Jodzahlen einiger Öle.

Von ERICH RICHTER, Dipl.-Ing.

(Aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden, mitgeteilt von E. v. Meyer.)

(Eingeg. 14./5. 1907.)

Trotz der zahlreichen vorzüglichen Arbeiten, welche über die qualitativen und quantitativen Fett- und Ölanalysen veröffentlicht worden sind, scheinen

<sup>47)</sup> Vgl. hierzu Tammann, Z. anorg. Chem. **49**, 113 (1906); Abegg, Z. anorg. Chem. **50**, 309 (1906); Kurnakow u. Zemczuny, Z. anorg. Chem. **54**, 149 (1907); Tammann, Z. anorg. Chem. **53**, 446 (1907).

<sup>48)</sup> Vorschläge zur Nomenklatur und Bezeichnung von Metallverbindungen und Mischkrystallen s. Kurnakow u. Stepanow, Z. anorg. Chem. **46**, 177 (1905) und Kurnakow u. Zemczuny Z. anorg. Chem. **54**, 149 (1907).

<sup>49)</sup> Kurnakow u. Kusnetzow, Z. anorg. Chem. **52**, 173 (1907) und besonders Kurnakow u. Puschkin, Z. anorg. Chem. **52**, 430 (1907).

doch die Resultate mehrerer Untersuchungsmethoden und zwar gerade sehr wichtiger, wie z. B. der Jodzahl, zum Teil von der Individualität des Arbeitenden abzuhängen. Mitunter sehr verschiedene Resultate geben ja auch, um bei dem Beispiel zu bleiben, die drei wichtigsten Methoden der Jodzahlbestimmung nach v. Hübl, Waller und nach Wijs. Es sollte nun nicht Zweck der vorliegenden Arbeit sein, eine vollständige Kritik der wichtigsten Öl- und Fettanalysen zu geben, vielmehr handelte es sich darum, festzustellen, ob und inwieviel einige quantitative analytische Proben brauchbar sind, wenn nicht reine Öle sondern Gemische vorliegen. Daß es bei Ausführung dieser Arbeit zuerst nötig war, die gewählten analytischen Untersuchungsmethoden auf ihre Genauigkeit und Bedingungen, unter denen sie quantitativ und gleichmäßig verlaufen, zu untersuchen, das ergibt sich von selbst.

Von allen Ölproben erscheinen zwei als sehr charakteristisch und für eine im vorgenannten Sinne auszuführende Arbeit als sehr geeignet. Es sind dies die Maumenésche Probe und die ihr in gewissem Sinne äquivalente Bestimmung der Jodzahl. Die Versuche wurden mit fünf reinen Ölen ausgeführt und zwar mit einem Rüböl, Mohnöl, Arachisöl und zwei Sorten Olivenöl.

Ich schritt zunächst an die Ausführung der Maumenéschen Probe. Nach mancherlei Schwierigkeiten bezüglich der Anordnung des Apparates kam ich schließlich zu sehr günstigen Ergebnissen, indem die

Temperaturerhöhung eines und desselben Öles mehrere Male in dem gleichen Gefäß bestimmt immer die gleiche blieb oder sich höchstens um  $1/2$  ° änderte. Fig. 1, 2 und 3 zeigen die verwendeten Behälter für Öl und Schwefelsäure mit dem Rührthermometer. Es hatte sich als notwendig herausgestellt, dem Ölbehälter (Fig. 3) diese, etwas merkwürdige Form zu geben, denn beim Rühren des Gemisches von Öl und Schwefelsäure trat eine große Menge Schaum auf, die, wenn der Behälter Becher-glasform hatte, die reagierende Masse teilweise zum Ausfließen brachte und die Messung ungenau werden ließ. Dem Schwefelsäurebehälter mußte ent-

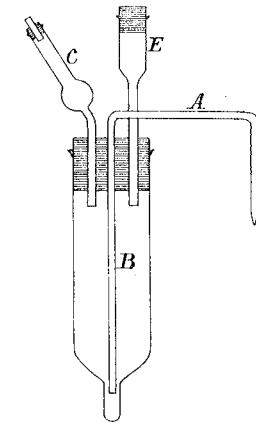


Fig. 1.

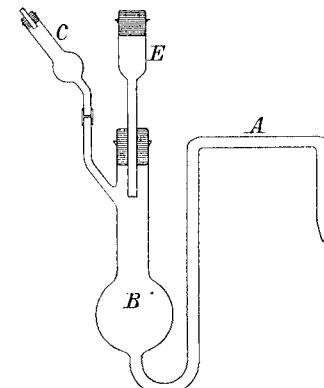


Fig. 2.