

## Das Duraluminproblem.<sup>1)</sup>

Von W. FRAENKEL, Frankfurt a. M.

Vorgetragen vor der Chemischen Gesellschaft in Frankfurt a. M.

(Eingeg. 6./8. 1925.)

Im Jahre 1909 bei Gelegenheit der Frankfurter „Ila“ wurde das Duralumin, die erste vergütbare Aluminiumlegierung, der Öffentlichkeit bekannt. Die Erfindung stammte von Wilm, dessen Untersuchungen bis 1903 zurückreichen. Es handelte sich um eine relativ einfach zusammengesetzte Legierung, die neben Aluminium noch etwas (etwa 4%) Kupfer, evtl. einen kleinen Gehalt an Mangan und 0,5% Magnesium enthielt. Der Magnesiumgehalt war das Wesentliche, denn von ihm hing die Vergütbarkeit der Legierung ab. Wenn man dieses Metall nach den üblichen mechanischen Verarbeitungsarten auf etwa 500° erhitzt und dann in Wasser abschreckt, so zeigt es unmittelbar nach dem Abschrecken die mechanischen Werte, die nach der Zusammensetzung zu erwarten waren, also eine Bruchfestigkeit von etwa 20 kg/qmm bei etwa 15% Dehnung. Läßt man aber dann das Material einfach bei gewöhnlicher Temperatur liegen, so steigen Festigkeit und Härte sehr bald an, und nach Verlauf weniger Tage werden Festigkeiten von etwa 40 kg/qmm erreicht, ohne daß die Dehnung sich merklich geändert hätte.

Der Kupfergehalt war in den Legierungen durch andere Schwermetalle, z. B. Zink, ersetzbar, ohne daß die Eigenschaft der Vergütbarkeit dadurch eine Änderung erfahren hätte. Viel später wurde bekannt, daß man auch das Magnesium ersetzen kann; Lithium vermag ebenfalls die Aluminiumlegierung zu einer vergütbaren zu machen. (Skleron.)

Schon Wilm hatte erkannt, daß man die Vergütung auch beschleunigt bei höheren Temperaturen durchführen kann, ohne daß damit ein wesentlicher technischer Vorteil erzielt wird. Mit dieser Art der Vergütung, die man im Gegensatz zu der normalen Kaltvergütung auch als Warmvergütung bezeichnet, hatte man aber Erfolge bei solchen Aluminiumlegierungen, die keinen oder nur einen unwesentlichen Schwermetallzusatz haben oder bei gewissen Aluminiumlegierungen, die magnesiumfrei sind. Erwähnt seien die in den letzten Jahren bekannt gewordenen Legierungen Aludur, das neben Aluminium im wesentlichen nur noch Bruchprozent Magnesium und einen etwas höheren Siliciumgehalt, als es bei reinem Aluminium handelsüblich ist, hat und die magnesiumfreien Legierungen Laual und Aeron, die im wesentlichen nur neben Aluminium etwas Kupfer und ebenfalls erhöhten Siliciumgehalt haben. Diese Metalle zeigen bei der Warmvergütung sehr deutliche Vergütungserscheinungen, ohne daß die technologischen Festigkeitseigenschaften des Duralumins von ihnen übertroffen werden.

Ohne auf die technologischen Fragen näher eingehen zu wollen, soll hier das wissenschaftliche Problem der vergütbaren Aluminiumlegierungen kurz behandelt werden, denn ein Problem und noch dazu ein trotz vielseitiger wissenschaftlicher Bearbeitung und technischer Erfolge bis heute noch nicht eindeutig gelöstes stellen diese Legierungen dar, zumal die dem modernen Metallographen zunächst geläufigen Methoden thermischer und mikroskopischer Art weder Wilm selbst noch auch allen Forschern nach ihm die erwünschte restlose Aufklärung gegeben haben.

Daß es sich bei der Vergütung um Veränderungen und Vorgänge in festen Metallen handeln muß, ist fraglos. Die Gesamtzusammensetzung der Legierung bleibt die gleiche,

es findet weder eine Aufnahme noch Abgabe von Materie während der Vergütung statt, was sich schon daraus ergibt, daß man dem vergüteten Material durch rein thermische Behandlung die Vergütung nehmen, immer wieder geben und dieses Spiel beliebig oft wiederholen kann.

Zunächst ist allen vergütbaren Aluminiumlegierungen die Eigenschaft gemeinsam, daß zur Einleitung der Vergütung Erhitzen auf eine von Legierung zu Legierung etwas wechselnde Temperatur und darauf folgendes schnelles Abkühlen (Abschrecken) oder jedenfalls nicht zu langsame Abkühlung notwendig ist. Ist dann durch Lagernlassen bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur die Vergütung eingetreten, so darf eine ebenfalls wieder von Legierung zu Legierung wechselnde Temperatur nicht überschritten werden, wenn die Vergütung nicht wieder aufgehoben werden soll. Die erste Temperatur liegt zwischen 300° und 500°, die letztere etwa zwischen 150° und 300°. Es handelt sich aber auch bei jeder einzelnen Legierung nicht um einen ganz bestimmten Temperaturpunkt, unterhalb dessen gar keine Wirkung bezüglich Erzielung oder Aufhebung der Vergütung und oberhalb dessen sofort volle Vergütungsmöglichkeit oder vollständiger Verlust der Vergütung auftritt, sondern stets um gewisse kritische Temperaturintervalle. Als Beispiel sei einer Untersuchung von Seng und mir folgende Angabe entnommen, die sich auf die zwei Legierungen D (3% Cu, 0,5% Mg) und T (8% Zn, 0,5% Mg) bezieht. Bei D treten Vergütungserscheinungen beim Abschrecken von etwa 400° an auf, die volle Vergütung ist erst durch Abschrecken von etwa 500° zu erreichen. Dieselbe Legierung verträgt Temperaturen von etwa 200° während 24 Stunden ohne wesentliche Schädigung, während über 300° die Vergütung schnell verloren geht. Die Legierung T dagegen vergütet schon nach der Abschreckung von 250° merklich, von 400° voll, verträgt aber andererseits nicht einmal längere Erhitzung auf etwa 150°. Die Temperatur der Entfestigung wird auch die äußerste Temperaturgrenze angeben, bei der man eine Heißvergütung durchführen kann. Daß aber hier der Zeitfaktor schon eine bestimmende Rolle spielt, ersieht man aus der häufiger beobachteten Tatsache, daß, wenn man die Heißvergütung zu lange wirken läßt, die Festigkeitseigenschaften wieder zurückzugehen beginnen.

Wenn es, wie schon gesagt, nicht gelungen ist, mittels der üblichen Verfahren der modernen Metallkunde dem Geheimnis der vergütbaren Aluminiumlegierungen auf die Spur zu kommen, so mußte versucht werden, mittels anderer physikalischer und physikalisch-chemischer Methoden dem Problem zu Leibe zu gehen. Das ist in den letzten fünf Jahren von verschiedenen Seiten versucht worden, und ich erachte es als meine Hauptaufgabe, hier zu zeigen, was die verschiedenen Untersuchungsmethoden bei derart verborgenen Vorgängen in festen Metallen leisten können und was sie bisher im Hinblick auf das Duraluminproblem — wenn ich das Problem der vergütbaren Aluminiumlegierungen mit dem Namen ihres ersten und wichtigsten Repräsentanten benennen darf — geleistet haben.

Gehen wir von der Festigkeitserhöhung als der zuerst beobachteten und technologisch wichtigsten Eigenschaft aus, so haben wir uns zuerst zu fragen, ob wir darin nicht schon eine Andeutung über die Art der stattfindenden Veränderungen finden können. Wir wissen erfahrungsgemäß, daß die reinen Metalle immer am weichsten sind und daß, wenn Verbindungs- oder Mischkristallbildung eintritt, die Härte und Festigkeit zunimmt. In unserem Falle haben wir ja von vornherein nicht ein reines Metall, sondern eine Legierung vor uns, und unsere Legierung

<sup>1)</sup> Da es sich um eine zusammenfassende Darstellung handelt, sind Nachweise der vorliegenden Literatur nicht gegeben.

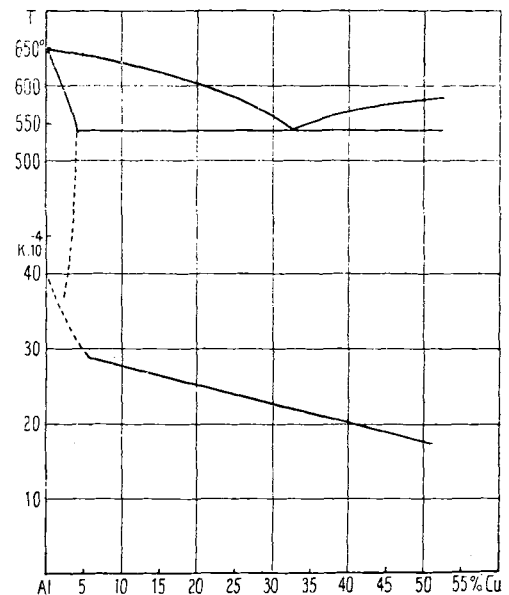
zeigt auch schon in unvergütetem Zustand Festigkeitswerte, die höher liegen als die des reinen Aluminiums. Die Konstitutionsforschung bei Legierungen, die sich in erster Linie auf die thermodynamisch begründete sogenannte thermische Analyse und die mikroskopische Strukturbeobachtung stützt, lehrt nun, daß bei den hier in Betracht kommenden Systemen sowohl Mischkristall- wie Verbindungsbildung eintritt. Von Verbindungen interessiert hier in erster Linie die Verbindung  $\text{CuAl}_2$  und die Verbindung  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , die in allen magnesiumhaltigen Legierungen auftreten kann, weil im normalen Aluminium stets genügende Mengen Silicium zu ihrer Bildung zur Verfügung stehen.

Im festen Zustand kann nun ein Mischkristall seine Zusammensetzung ändern, die Löslichkeit der festen Stoffe für einander kann und wird oft bei höherer Temperatur größer als bei tieferer sein, so daß ein bei höherer Temperatur gesättigter Mischkristall bei tieferer Temperatur einen mehr oder weniger großen Teil eines fest gelösten Bestandteiles ausscheidet, ein Vorgang, den wir mit *Aufspaltung* bezeichnen wollen. Es kann aber auch der umgekehrte Fall eintreten und der Mischkristall bei tieferen Temperaturen eine größere Löslichkeit zeigen, was wir *Mischkristallbildung* nennen wollen. Es kann im festen Zustand eine Verbindung sich bilden oder zersetzen.

Die Festigkeitszunahme bei der Vergütung würde man also, dem eben Gesagten entsprechend, zunächst auf Mischkristall- und Verbindungsbildung zurückzuführen versucht sein, wenn nicht die thermische Analyse dafür gar keine Anhaltspunkte gäbe, im Gegenteil eher auf eine Ausscheidung hinwiese. Daß ein feinkörniges Konglomerat allgemein fester als ein grobkristallines sein wird, scheint erwiesen, wie aber z. B. bei der Aufspaltung eines Mischkristalls der „Dispersitätsgrad“ der Ausscheidung, namentlich wenn er, wie in unseren Fällen stets, überhaupt nicht bis zur mikroskopischen Sichtbarkeit gelangt, auf die Festigkeit wirken wird, vermag man mangels vorliegender Erfahrung nicht zu sagen. Aus den Festigkeitseigenschaften ist also kein bündiger Schluß auf die Vorgänge bei der Vergütung zu ziehen.

Wählt man als Untersuchungsmethode die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit, die während der Vergütung auftritt, so kann man sich auf den durch vielfache Erfahrung bestätigten Satz stützen, daß die Leitfähigkeit bei Mischkristallbildung stets erheblich abnimmt, und zwar erniedrigt der erste Zusatz eines Metalls zu einem andern bei Mischkristallbildung die Leitfähigkeit in höherem Maße als jeder folgende gleich große Zusatz. Mit der Leitfähigkeit fällt auch der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit. Haben wir eine Mischkristallreihe zwischen reinen Metallen, und spaltet sich ein solcher Mischkristall bei tieferen Temperaturen in ein Gemisch aus den beiden Metallen auf, so wird diese Aufspaltung mit Leitfähigkeitserhöhung Hand in Hand gehen, was ohne weiteres einleuchtend ist. Spaltet sich aber ein Mischkristall, in zwei Phasen (etwa andere Mischkristalle), von denen die eine eine sehr viel geringere Leitfähigkeit als die andere hat, so könnte man zunächst annehmen, daß die heterogene Mischung unter bestimmten Bedingungen schlechter leiten könnte als der Mischkristall. Wo die Verhältnisse aber experimentell untersucht worden sind, zeigte sich, daß eine solche Leitfähigkeitsverminderung bei der Aufspaltung nie eintrat, höchstens blieb die Leitfähigkeit vor und nach der Spaltung merklich die gleiche, was übrigens offenbar auch aus theoretischen Gründen so sein muß. Solche Untersuchungen sind bei der Aufspaltung des  $\beta$ -Mischkristalls im Messing durchgeführt worden, wo nach

Messungen von Puschin und Norsa der gesättigte  $\alpha$ -Mischkristall sehr viel schlechter leitet als der gesättigte  $\beta$ -Mischkristall, trotzdem aber nach Untersuchungen von Becker und mir jedesmal eine Leitfähigkeitserhöhung eintrat, wenn durch Abschrecken homogen gebliebene  $\beta$ -Mischkristalle durch Anlassen in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mischkristalle aufgespalten wurden. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Legierungen von Aluminium und Kupfer, die für unser Problem besonders wesentlich sind. Die Figur gibt das Zustandsdiagramm von reinem Aluminium bis zur Verbindung  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . Der gesättigte Mischkristall enthält bei  $540^\circ$  etwa 4 % Cu<sup>2)</sup>. Wie die gestrichelte Linie angibt, wird die Sättigung mit fallender Temperatur geringer und beträgt bei Zimmertemperatur nach den neuesten Untersuchungen nur etwa 2 % Cu. Die darunter gezeichnete Kurve gibt die Leitfähigkeit nach Broniewski. Offenbar haben sich bei seinen Versuchen die Legierungen bei der Meßtemperatur noch nicht ins Gleichgewicht gesetzt, denn er findet eine starke Leitfähigkeitserniedrigung bis etwa 5 %. Dann aber wird im Zweiphasengebiet die Kurve



fast geradlinig und fällt bis zur Leitfähigkeit der Verbindung ab. Würde also bei einer Anlaßbehandlung das Gleichgewicht bei Zimmertemperatur erreicht werden, so würde doch trotz der Ausscheidung der schlechter leitenden Kristallart  $\text{Al}_2\text{Cu}$  keine Leitfähigkeitserniedrigung bei dieser Aufspaltung eintreten, höchstens würde die Leitfähigkeit dieselbe bleiben, wie leicht zu zeigen ist.

Wenn nun bei vergütbaren Aluminiumlegierungen bei normaler Kaltvergütung, wie ich mit Seng und Scheuer und später auch unabhängig von uns Konno gezeigt hat, eine Leitfähigkeitserniedrigung eintritt, so spricht das entschieden gegen die oft gemachte Annahme, daß bei der Vergütung eine Aufspaltung eines Mischkristalls eintritt. Anders ist es bei der Heißvergütung, die bei Temperaturen von  $100$ – $150^\circ$  ausgeführt wird. Hier tritt bei Duralumin eine Verfestigung ohne merkliche Leitfähigkeitsänderung ein, dasselbe wurde von mir und Frl. Quincke bei der Warmvergütung der magnesiumfreien Legierung Aeron beobachtet, während bei Aludur nach auch von uns bestätigten Angaben von Hallmann bei der Warmvergütung eine deutliche Erhöhung der Leitfähigkeit sich nachweisen läßt. Diese Feststellungen führen zu dem Schluß, daß zwischen Kalt- und Heißvergütung ein prinzipieller Unterschied besteht, worauf ich

<sup>2)</sup> Nach neueren Untersuchungen 6 %.

schon vor vier Jahren, auch durch andere experimentelle Beobachtungen geführt, hingewiesen habe.

Eine weitere Methode zur Untersuchung von Vorgängen in festen Metallen wurde von mir und meinen Mitarbeitern entwickelt; es ist dies die kinetische Verfolgung solcher Vorgänge unter Heranziehung der Gesetze der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. Wenn auch diese Methode noch nicht zu dem erhofften Ziele geführt hat, nämlich zu entscheiden, ob es sich um einen der bisher erwähnten Vorgänge oder etwa um eine in der Mischkristallphase sich abspielende Reaktion handelt, so brachten doch diese Untersuchungen eine ganze Reihe interessanter Ergebnisse, namentlich als im System Zink-Aluminium die Aufspaltung der in diesen Legierungen nach Bauer vorhandenen Verbindung  $\text{Al}_2\text{Zn}_3$ , die unterhalb  $256^\circ$  in zwei Mischkristalle zerfällt, messend verfolgt wurde. Da diese Verbindung unter beträchtlicher Volumenverminderung und starker Wärmeentwicklung zerfällt, so konnten diese beiden Eigenschaften von Goetz als Meßmethoden benutzt werden, wobei sich zeigte, daß ein solcher Zerfall formal nach den Gesetzen der monomolekularen Reaktion verläuft, d. h., daß die Geschwindigkeit in jedem Augenblick proportional der noch vor es hier also mit einem vollständigen Analogon zum radioaktiven Atomzerfall zu tun, nur daß hier offenbar Moleküle zerfallen. Der Zerfall der genannten Verbindung hat weitgehende Ähnlichkeit mit den Erscheinungen bei den vergütbaren Aluminiumlegierungen. Der kinetische Verlauf der Vergütung bei Legierungen vom Duralumintyp, der durch Leitfähigkeitsmessungen von mir und Scheuer verfolgt wurde, ist ein ganz ähnlicher. Ferner fand Rosenhain, daß während des Zerfalls die Härte zuerst schnell zu- und dann abnimmt. Verfestigung und Entfestigung gehen also bei derselben Temperatur hinter- bzw. nebeneinander ziemlich schnell vor sich. Nach Untersuchungen von Frl. Quincke fällt während der Härtingsperiode die Leitfähigkeit, um dann während der Entfestigungsperiode wieder zu steigen. Interessant ist ferner, daß die Volumenabnahme und Wärmeentwicklung nur während der Verfestigungsperiode eintritt. Diese Vorgänge spielen sich noch bei  $0^\circ$  mit sehr erheblicher Geschwindigkeit ab, es ist mir aber mit Spanner gelungen, durch geringe Zusätze die Umwandlung stark zu verzögern, und merkwürdigerweise ist es unter andern Metallen gerade auch das Magnesium, das hier außerordentlich verlangsamend wirkt. Es steht zu hoffen, daß uns diese Betrachtungen für unser Problem wertvolle Aufschlüsse geben werden.

Hinsichtlich weiterer Methoden, die zur Untersuchung der vergütbaren Aluminiumlegierungen herangezogen wurden, wären die Untersuchungen von Igarasi aus dem Honda'schen Institut in Sendai (Japan) über Volumenänderungen, die bei abgeschreckten Aluminiumlegierungen eintreten, zu erwähnen. Der Forscher fand, daß Legierungen des Aluminiums mit Kupfer allein nach dem Abschrecken sich zusammenziehen, Legierungen des Aluminiums mit Magnesium allein sich aber ausdehnen, und daß es bei Kupfer-Magnesium-Aluminiumlegierungen auf die relativen Mengenverhältnisse zwischen Kupfer und Magnesium ankommt, derart, daß z. B. eine Legierung der Zusammensetzung 3,5 % Cu und 0,7 % Mg sich nur ausdehnt, bei einem Gehalt von 4 % Cu und 0,5 % Mg dagegen erst eine Verlängerung und dann eine Verkürzung eintritt, wie es auch Heyn und Wetzels gefunden hatten. Während der Haupthärtungsperiode tritt die Verlängerung ein, ohne daß die Verkürzung mit merklicher Änderung der mechanischen Eigenschaften verbunden ist. Über die

Beziehung zwischen Volumen und Konstitution ist wenig Sicheres bekannt.

	Festigkeit	Leitfähigkeit	Volumen
Leg. von Dural. Typ			
kalt vergütet . . .	↑	↓	↕ (!)
heiß vergütet . . .	↑	0	
Aludur			
kalt vergütet . . .	↑	? (↓)	↑
heiß vergütet . . .	↑	↑	
Mg freie Legierungen			
kalt vergütet . . .	0	0	↑
heiß vergütet . . .	↑	0	
Zerfall von $\text{Al}_2\text{Zn}_3$ . .	↕	↕	↓
Austenit-Martensit . .	↑	0	↕
Martensit-Osmondit . .	↓	↑	↓

Die vorstehende Zusammenstellung soll ein Bild davon geben, wie Festigkeit, Leitfähigkeit und Volumen sich qualitativ verhalten, wenn Legierungen vom Duralumintyp — worunter Aluminiumlegierungen mit Magnesium und Schwermetallen verstanden werden sollen — ferner Aludur und magnesiumfreie, vergütbare Aluminiumlegierungen (als Beispiel ist die Legierung Aeron gewählt) von Temperaturen in der Gegend von  $500^\circ$  abgeschreckt und entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder bei  $100^\circ$  bis  $150^\circ$  auslagern gelassen werden. Die Pfeile geben die Richtung der Veränderung, ein kleiner Pfeil deutet geringe Veränderungen, ein Fragezeichen noch nicht völlige Sicherheit der Bestimmung an. Wo das Feld frei geblieben ist, liegen noch keine Beobachtungen vor. Zum Vergleich sind noch die Eigenschaftsänderungen beim Zerfall der Verbindung  $\text{Al}_2\text{Zn}_3$  und bei den bekannten Umwandlungen des Stahls gegeben. Man sieht auch hier die deutlichen Unterschiede zwischen Kalt- und Warmbehandlung.

Mehr gelegentlich wurde die Korrodierbarkeit der Legierungen untersucht, wobei Scheuer und ich fanden, daß warm vergütetes Duralumin sich sehr viel schneller in Säuren löst, als normal kalt vergütetes, was darauf hinweist, daß beim warm vergüteten heterogene Struktur vorliegt.

Noch auf eine von Scheuer und mir gemachte Beobachtung, die merkwürdigerweise bei den Fachgenossen wenig Beachtung gefunden hat, möge hingewiesen sein. Wenn man nämlich Legierungen vom Duralumintyp nicht in kaltem, sondern in siedendem Wasser abschreckt, einige Minuten darin beläßt und erst dann kalt auslagern läßt, so tritt Leitfähigkeitserniedrigung und Festigkeitszunahme stark verzögert auf und die Kurve der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Zeit zeigt deutliche S-Form, die an die zuerst veröffentlichte Härtingskurve von Wilm erinnert.

Führen wir zum Schluß noch die Ergebnisse der Röntgenforschung an, so hat diese ergeben, daß bei der Vergütung ein neues Raumgitter mit etwas vergrößertem Parameter erscheint (Lange und Strutnitski und Krasnikow).

Wir wollen nun an Hand des gegebenen Materials die wichtigsten Hypothesen besprechen, die zur Deutung des Duraluminproblems bisher aufgestellt worden sind.

Die weiteste Verbreitung hat eine in England, Frankreich und Amerika (Merica, Jeffries, Rosenhain, Hanson, Gayler) entwickelte, auch in Deutschland vielfach angenommene Erklärung gefunden, die sicherlich den Vorteil der Einfachheit hat und die sich als heuristisches Prinzip auch bewährt hat. Nach dieser Auffassung zeigen alle Legierungen Vergütungserschei-

nungen, bei denen Mischkristalle auftreten, deren Konzentration bei fallender Temperatur abnimmt, wie wir es am Falle der Aluminium-Kupferlegierungen auf der Zeichnung gesehen haben. Durch das Abschrecken wird die höhere Konzentration zu tieferen Temperaturen gerettet, und die Vergütung besteht nun darin, daß mehr oder weniger schnell die Legierung ins Gleichgewicht kommt, d. h. also die übersättigten Teile ausscheidet. Diese Ausscheidung wird bei den vergleichsweise tiefen Temperaturen in sehr feiner Form weit unterhalb der mikroskopischen Sichtbarkeit eintreten, und nach Ansicht der diese Auffassung vertretenden Forscher wird eine hinsichtlich ihrer Feinheit bestimmte Ausscheidungsform, die als kritischer Dispersitätsgrad bezeichnet wird, sich durch die besonders guten mechanischen Eigenschaften auszeichnen. Man kann dabei etwa an eine „Blockierung“ der Gleitflächen in den Kristallen nach dem Vorgang Ludwicks denken. Die sich ausscheidenden Teile bestehen bei magnesiumhaltigen Legierungen wohl sicher aus der Verbindung  $Mg_2Si$ , bei den magnesiumfreien aus  $Al_2Cu$ . Bei der durch höhere Temperatur bewirkten Entfestigung werden die Teilchen dann sich zu größeren, wenn auch immer noch nicht mikroskopisch sichtbaren Massen agglomerieren, und dadurch werden die Festigkeitseigenschaften wieder verschlechtert werden.

Man kann nicht leugnen, daß diese Ansicht zur Auffindung neuer vergütbarer Legierungen geführt hat, wird aber doch sagen müssen, daß es sich hier um eine Hypothese ad hoc handelt. Da nun aber die bei der Kaltvergütung beobachtete Erniedrigung der Leitfähigkeit mit dieser Anschauung schlechterdings nicht zu vereinen ist, bei den auf Grund dieser Hypothese aber gefundenen vergütbaren Aluminiumlegierungen nur eine Heißvergütung wirksam ist, so wird man diese Erklärung nur für die Warmvergütung der Legierungen gelten lassen können, wo sich ihr die beobachteten Erscheinungen auch genügend unterordnen lassen. Für die Kaltvergütung aber vermag ich mich der Hypothese nicht anzuschließen, was ich seit Jahren betont habe.

Honda und Konno bringen die Vorgänge bei unseren Legierungen — ähnlich wie es auch Guillet getan hat — in Analogie zur Stahlhärtung und unterscheiden folgende Zustände: Der Zustand  $\gamma$ , ein Mischkristall als Produkt der Abschreckung, ist dem Austenit vergleichbar. Aus ihm bildet sich bei der Vergütung der Zustand  $\beta$ , ebenfalls ein Mischkristall, der dem Martensit entspricht und bei der Entfestigung entsteht daraus der Zustand  $\alpha$ , den sie als heterogenes Gemenge, dem Perlit entsprechend, auffassen. Die Ansicht der Japaner hat viel Ähnlichkeit mit der von mir und meinen Mitarbeitern vertretenen und unterscheidet sich davon wesentlich nur in dem einen Punkte, daß Honda und Konno im kaltvergüteten Zustand eine metastabile Zwischenstufe annehmen, während wir auf dem weiter unten noch präzisierten Standpunkt stehen, daß der kaltvergütete Zustand im Duralumin ein stabiler Endzustand ist.

Wenn ich nun zum Schluß noch unsere Auffassung der Sachlage geben darf, so halten wir, wie schon gesagt, die Hypothese der Ausscheidung bei der Warmvergütung für annehmbar. Von der Warmvergütung unterscheiden wir aber die Kaltvergütung, bei der im Mischkristall selbst etwas vor sich gehen muß, was leitfähigkeitserniedrigend wirkt. Es könnte das etwa die atomdispers eintretende Spaltung einer im abgeschreckten Mischkristall vorliegenden Verbindung sein, worin ich einer Anregung meines Freundes Dr. Masings folge. Daß dieses Produkt stabil ist, möchten wir aus folgenden Erwägungen schließen: erstens haben uns Potentialmessungen angedeutet, daß das

vergütete Metall Kathode gegenüber dem entfestigten ist. Potentialmessungen bei Aluminiumlegierungen darf man aber infolge der bekannten Schwierigkeiten keine große Bedeutung beilegen. Dann aber scheinen uns die oben bereits erwähnten Beobachtungen bei der Abschreckung des Duralumins in siedendem Wasser keine andere Erklärung zuzulassen, als daß die bei 100° sich schon ausgeschiedenen Teilchen bei gewöhnlicher Temperatur erst wieder in Lösung gehen müssen, um die zur Leitfähigkeitserniedrigung führenden Vorgänge im Mischkristall verursachen zu können, wodurch die merkwürdige Verzögerung und das Auftreten der S-Kurve erklärbar werden. Ist nämlich die Ausscheidung der auch bei gewöhnlicher Temperatur stabile Endzustand, so kann eine Wiederauflösung nicht mehr eintreten.

Wenn ich hoffen darf, mit diesen Ausführungen gezeigt zu haben, wie ernstlich sich die moderne Metallkunde ihre Fragen angelegen sein läßt, und wie viel noch auf dem bisher sehr vernachlässigten Gebiet der Vorgänge in festen Stoffen zu tun ist, glaube ich meiner Aufgabe gerecht geworden zu sein, auch wenn ich keine endgültige und allgemein anerkannte Lösung des Problems der vergütbaren Aluminiumlegierungen geben konnte.

[A. 89.]

## Über die Eigenschaften der Kakaobutter.

Von HEINRICH FINCKE.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Gebrüder Stollwerck A.-G., Köln.

(Eingeg. 24./3. 1925.)

Kakaobutter gehört zu denjenigen Fetten, deren hoher Preis zu Verfälschungen besonders anreizt. Immer wieder werden zu ihrer Verfälschung mehr oder weniger geeignete Fremdfette den Kakaobutter verarbeitenden Firmen als „Kakaobutterersatz“ angeboten, nicht selten mit dem Hinweis, daß ihr Zusatz zu Kakaobutter nicht nachweisbar sei. Eine Verwendung des „Kakaobutterersatzes“ kann dann entweder derart sein, daß die Kakaobutter als solche mit dem Fremdfett versetzt wird, oder — und dies ist viel häufiger — daß man das Ersatzfett bei der Herstellung von Schokoladen oder Schokoladewaren an Stelle von Kakaobutter zusetzt, wobei sich in der Schokolade ebenfalls ein Kakaobutter-Fremdfettgemisch ergibt. Der Nachweis solcher Fälschungen ist unter Umständen mit Schwierigkeiten verknüpft, da Fette erhältlich sind, deren Konstanten denen der Kakaobutter mindestens teilweise nahe kommen. Um so wichtiger ist es für den Verfälschungsnachweis, daß von reiner Kakaobutter die Konstanten und deren größte praktisch vorkommende Schwankungen festliegen. Die neueren einschlägigen Werke geben dafür nur zum Teil verlässliche Werte.

Nach Zipperer, Die Schokoladenfabrikation<sup>1)</sup>, sind folgende Werte anzunehmen:

Schmelzpunkt des Fettes . . . . .	32,5—34,5°
der Fettsäuren . . . . .	48,0—52,0°
Refraktometerzahl bei 40° . . . . .	46,0—47,8
Jodzahl (Hübl) . . . . .	34,0—37,5
Verseifungszahl . . . . .	192—202
Säurezahl . . . . .	9,2—17,9.

Mit Ausnahme der Säurezahl, die zweifellos irrig und viel zu hoch angegeben ist, können diese auf praktischer Erfahrung und kritischer Behandlung der Literatur beruhenden Angaben als zuverlässig gelten. Wesentliche Abänderungen, wohin ich Bruchteile (bis 0,5) der ganzen Zahlen nicht rechne, werden sicherlich nicht mehr erforderlich werden<sup>2)</sup>. Zuweilen finden sich Hinweise in der

<sup>1)</sup> 4. Auflage, Berlin 1924, S. 53.

<sup>2)</sup> Nur die Spannung der Verseifungszahl kann vermutlich auf 192—196 oder 192—198 verringert werden.