

Weiter ermittelte *Zintl* für NaTl , LiZn , LiCd , LiGa , LiIn , NaIn eine gemeinsame Struktur anderer Art.

Bei den eben genannten Verbindungen mit CsCl -Struktur liegt zwar dieselbe Struktur vor, wie bei den β -Phasen mit der Valenzelektronenkonzentration 3:2, jedoch dürfte mit diesen sonst ebensowenig eine Ähnlichkeit bestehen wie mit dem salzartigen CsCl selbst.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß *Perlitz* im System Ag-Li eine typische γ -Phase mit der Zusammensetzung $\text{Ag}_3\text{Li}_{10}$ nachgewiesen hat¹⁸⁾. Hier kann von einer Valenzelektronenkonzentration von 21:13 nicht die Rede sein. Diese Phase ist ein weiteres Beispiel dafür, daß die Regel von *Hume-Rothery* für die Alkali- und Erdalkalimetall enthaltenden Systeme nicht zutrifft. Vielmehr ist in diesen und anderen Strukturen, die hier nicht besprochen werden können, nicht die Valenzelektronenkonzentration, sondern die stöchiometrische Zusammensetzung für die Ausbildung der Struktur maßgebend.

In vielen Fällen hat *Zintl* die Alkaliverbindungen durch Mischen von Lösungen des Alkalimetalls und des entsprechenden Metalljodids in flüssigem Ammoniak dargestellt. In dieser Weise hergestellte Verbindungen des Natriums mit Elementen, die eine bis vier Stellen vor den Edelgasen stehen, sind meist in Ammoniak leicht löslich, wobei die Lösungen außerordentlich intensive Farben besitzen. Diese Verbindungen haben häufig eine ganz andere Zusammensetzung als die entsprechenden Verbindungen aus der Schmelze und zeigen alle den Bautypus der Poly-

¹⁸⁾ H. Perlitz, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 86, 155 [1933].

halogenide und Polysulfide¹⁹⁾. Ihre Lösungen in flüssigem Ammoniak leiten den elektrischen Strom; für die Lösung der Verbindung Na_4Pb_9 in Ammoniak konnte auch die Gültigkeit des *Faradayschen* Gesetzes gezeigt werden. *Zintl* sieht darum diese Verbindungen als salzartig an und hat für sie die Bezeichnung „polyanionige Salze“ vorgeschlagen. Dies gilt jedoch nur für die in den Ammoniaklösungen vorhandenen Ammoniakate der polyanionigen Salze, die von *Zintl* auch in festem Zustand erhalten wurden. Die Ammoniak-Anlagerung stabilisiert die salzartigen Verbindungen; bei Entfernung des Ammoniaks entstehen Legierungsphasen gleicher Zusammensetzung. Es liegen somit sehr interessante Übergänge zwischen salzartigen und intermetallischen Verbindungen vor.

In scharfem Gegensatz zu den Elementen, die eine bis vier Stellen vor den Edelgasen stehen, bilden die Metalle, die fünf bis sieben Stellen vor den Edelgasen stehen, mit Natrium in Ammoniak keine salzartig gebauten löslichen Verbindungen, sondern unmittelbar unlösliche ammoniakfreie Legierungsphasen mit Atomgittern.

Als Schluß wird eine Übersicht der Eigenschaften der verschiedenen metallischen Phasen gegeben. Die Tabelle bedarf keiner Erläuterungen, aber es muß hervorgehoben werden, daß sie außerordentlich schematisch ist. Insbesondere muß erwähnt werden, daß die Grenze zwischen Beginn und Ende der B-Reihen nicht definiert ist, und daß der Übergang zwischen den Eigenschaften oft stufenweise erfolgt.

[A. 112.]

¹⁹⁾ E. Zintl u. Mitarbeiter, Z. physik. Chem. Abt. A 154, 1, 47 [1931].

Schematische Übersicht der Eigenschaften metallischer Phasen.

A	T	G	B		X
			Beginn der Reihen	Ende der Reihen	
A	Unvollständig untersucht	Unvollständig untersucht	Strukturen wie LiAg , LiHg , CaPb_3 , die von der Zusammensetzung abhängig sind	Nichtmetallisch	Nichtmetallisch
T	Oft einfache Strukturen mit großen Homogenitäts-Gebieten, z. T. mit Überstrukturen	G	Regel von <i>H.-R.</i> nicht selten erfüllt, wobei T nullwertig	NiAs-Strukturen u. a.	Wenn Radienverhältnis $r_X:r_T$ genügend klein: Additionsstruktur, sonst komplizierte Struktur wie z. B. Fe_3C
			Regel von <i>H.-R.</i> oft erfüllt	Halbleiter	Nichtmetallisch
			Meist komplizierte Strukturen	Nichtmetallisch	Nichtmetallisch
B				X	Nichtmetallisch

A = Alkalimetalle und alkalische Erdmetalle
T = Übergangselemente.
G = Cu, Ag, Au.
B = Elemente der B-Untergruppen (ausgenommen Cu, Ag, Au und die Halogene) sowie Be und die Elementreihe Mg-S
X = Kleinatomige Metalloide (H, B, C, N).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Institute of Metals.

Herbsttagung.

Newcastle-upon-Tyne, 9. bis 12. September 1935.

Auf den Herbsttagungen des Institute of Metals wird seit mehreren Jahren außer den üblichen kurzen Referaten einer vorgelegten Arbeit und den diesbezüglichen Diskussionsbeiträgen noch ein einleitender Vortrag von einem besonders geeigneten Fachmann gehalten, der eine zusammenfassende Übersicht über ein aktuelles Thema von allgemeinem Interesse auf dem Gebiet der Metallkunde gibt. Auf der diesjährigen Herbsttagung wurde erstmalig im Anschluß an den einleitenden Vortrag eine umfangreiche Aussprache durchgeführt, die von allen Beteiligten als sehr wertvoll und anregend bezeichnet wurde.

H. W. Brownsdon, Birmingham: „Das Erschmelzen von Metallen und dessen Einfluß auf die Qualität.“

Unter Qualität wird hierbei das Vorhandensein ganz bestimmter vom Abnehmer geforderter Eigenschaften der betreffenden Legierung verstanden. Diese Eigenschaften sind in erster Linie von der Zusammensetzung der Legierung abhängig, in zweiter Linie von der Weiterbehandlung des Materials. Die endgültige Zusammensetzung der Legierung wird aber von dem Schmelzprozeß beeinflußt, wobei im Schmelztiegel zahlreiche Reaktionen zwischen dem Einsatz und dessen Verunreinigungen einerseits, dem Tiegelmaterial, den Zuschlägen und der Ofenatmosphäre andererseits stattfinden können.

Es wird ein Überblick gegeben über den Einfluß des Einsatzes, insbesondere hinsichtlich der Frage des Reinheitsgrades und der Art der Verunreinigungen, über den Einfluß der Ofenatmosphäre, sei es Luft, sei es Heizgase, ferner des Tiegelmaterials auf den Schmelzvorgang, über die Vorgänge beim

Raffinieren der Schmelze durch Desoxydations- und Entschwefelungsmittel, durch Flußmittel, durch Behandlung mit inerten Gasen sowie durch Schmelzen unter verminderter Druck.

Es sollte gezeigt werden, wie wenig noch teilweise über die physikalisch-chemischen Vorgänge beim Schmelzen von Metallen bekannt ist, und insbesondere, wie wenig bei der systematischen Ausmerzung der verschiedenen Fehler erreicht worden ist. Da aber immer höhere Qualitätsanforderungen gestellt werden, ist eine eingehendere Beschäftigung mit diesen Fragen unbedingt erforderlich.

Aussprache: Dieser Gesichtspunkt wurde mehrfach unterstrichen. Dabei wurden die Ausführungen des Vortr. durch die Ansichten und Erfahrungen verschiedener Spezialisten ergänzt, so z. B. sprachen C. J. Smithells, Bushey, über „Einschlüsse“, J. Murphy, London, über „Aufnahme von Verunreinigungen während des Schmelzprozesses“, D. Hanson, Birmingham, über „Gasgehalt von Schmelzen“, W. J. P. Rohn, Hanau/Main, über „Schmelzen im Vakuum“, G. L. Bailey, London, über „Desoxydations- und Flußmittel“, A. Logan über „Tiegelschmelzen“, F. W. Rowe über „Schmelzen von Bronze“, W. R. Barclay, London, über „Raffinierende Wirkung von Flußmitteln“, W. F. Brazener, Birmingham, über „Störungen beim Schmelzen von Kupfer“, A. G. Robiette, Birmingham, über „Schmelzen im Elektroofen“.

Welches Interesse für das Problem der Vorgänge, Fehlerquellen und Verluste beim Metallschmelzen vorliegt, geht auch aus dem nächsten Vortrag und der anschließenden Aussprache hervor.

M. Cook, I. C. I. Metals, Ltd., Witton, Birmingham: „Metallverluste beim Schmelzen von Messing und anderen Kupferlegierungen.“

Die verschiedenartigsten Quellen für Metallverluste beim Schmelzen von Messing, Cu-Zn-Legierungen mit 3% Zn und einer Cu-Ni-Legierung mit 20% Ni im Tiegel und im Ajax-Wyatt-Ofen werden auf Grund umfangreicher Betriebsuntersuchungen verfolgt. Der Hauptverlust entsteht in Form von Oxyden der betreffenden Metalle. Bei der Verwendung von metallhaltigen Rückständen im Einsatz empfiehlt sich der Zusatz von Borax als Flußmittel, da bei der sonst üblichen Verwendung von Salz die Rückgewinnung nicht so ergiebig ist. Überhaupt verhindert der Zusatz von Borax die Metallverluste.

K. G. Lewis und U. R. Evans, University Chemical Laboratories, Cambridge: „Über Korrosionserscheinungen bei porösen oxydischen Schutzschichten. unter besonderer Berücksichtigung von Magnesium.“

An 0.21 mm starken Blechen aus 99,9% igem Magnesium werden zahlreiche Korrosionsversuche durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in der Form von H₂-Entwicklung-Korrosionsdauerkurven ausgewertet. Die ersten Versuche werden am ungeschützten Mg durchgeführt, um zunächst den Einfluß der Oberflächenrauheit zu beobachten, wobei das Verhalten der Proben im kaltgewalzten Anlieferungszustand nach Behandlung mit verschieden feinem Schmirgelpapier in einer $\frac{1}{10}$ NaCl-Lösung untersucht wird. Überraschenderweise erleiden die Proben, die am feinsten abgeschmirelt sind (00 und 000), den stärksten Angriff. Bei Proben, die mit 00-Schmirgelpapier bearbeitet worden sind, nimmt die Korrosion mit steigender Konzentration der NaCl-Lösung zu.

Bei weiteren Versuchen wird der Einfluß von Schutzschichten untersucht. Die Proben sind mit 00-Papier abgeschmirelt, die Korrosionsversuche sind in $\frac{1}{5}$ NaCl-Lösungen durchgeführt. Als Bad 1 zur Erzeugung des Schutzüberzuges wird eine Lösung von 50 g ZnSO₄ und 50 g/l NH₄NO₃ verwendet. Bei einer Eintauchdauer bis 5 min nimmt der Korrosionswiderstand mit der Dauer zu, bei einer Eintauchdauer von 10 min ist die Schutzschicht nur zu Anfang wirksam, sie läßt bei längerer Einwirkungsdauer des korrodierenden Mittels aber an Wirksamkeit nach. Weiterhin wird als Bad zur Erzeugung der Schutzschichten das von Sutton, Le Brocq vorgeschlagene Bad 2 aus einer Lösung von 1,5% K₂Cr₂O₇, 1% Kaliumalaun, 0,5% NaOH bei 90—95° verwendet. Zwar nimmt die Schutzwirkung mit zunehmender Eintauchdauer

zu, aber sie ist nicht so groß wie bei der Verwendung von ZnSO₄-Bädern. Als 3. Bad wird eine Lösung von 1,5% K₂Cr₂O₇ und 1,5% Na₂SO₄·10H₂O untersucht. Mit wachsender Eintauchdauer nimmt die Schutzwirkung zu, und zwar ist nach 5 min Eintauchdauer die Schutzwirkung größer als im 2. Bad, geringer aber als im 1. Bad. Bei allen mit Chromat behandelten Proben tritt die Korrosion an einzelnen Stellen ein und führt zu großen Angriffsstellen, während bei Behandlung mit ZnSO₄ die Korrosion in der Form zahlreicher kleiner Angriffsstellen auftritt. — Versuche mit größerer Oberfläche (Schmirgelpapier Nr. 3) an Proben, die im ZnSO₄-Bad behandelt worden sind, ergeben stärkere Korrosionsangriffe als bei feingeschmirelter Oberfläche; der Angriff erfolgt in Form vereinzelter großer Angriffsstellen. — Zur Untersuchung des Zustandes der Oberflächen und über den Grad des Angriffs wurden feingeschmirelte Proben verschieden lange in die 3 oben aufgezählten Bäder eingetaucht, danach bestimmte Zeiten in die $\frac{1}{5}$ NaCl-Lösung gebracht. Hierdurch sollte genau festgestellt werden, nach welcher Zeit die Zerstörung der Schutzschichten einsetzt. Mit zunehmender Eintauchdauer in die betreffenden Bäder wird auch die Dauerhaftigkeit der Schutzschichten entsprechend größer, wenn sich auch nach einiger Zeit ein Gleichgewicht einstellt. — Schließlich wurden Sprühversuche mit Seewasser durchgeführt an Proben, die mit 00-Papier abgeschmirelt und verschieden lange in die Bäder 1 und 3 (Zinksulfat- bzw. Chromat-Natriumsulfat-Bad) und in das von Bengough und Whitby vorgeschlagene Se-haltige Bad mit 15% H₂SeO₃ eingetaucht wurden. Die im Zinksulfatbad behandelten Proben weisen einen hellgrauen Niederschlag auf; die günstigste Eintauchdauer beträgt 2 min. Anscheinend ist eine kürzere Eintauchdauer in diesem Bad bei dem Sprühverfahren mit Seewasser günstiger als bei den Proben, die NaCl-Lösungen ausgesetzt werden. Bei den im Chromat-Natriumsulfat-Bad behandelten Proben weist das 24 h bzw. 12 h lang behandelte Material keine Korrosion auf, während bei einer Eintauchdauer von $1\frac{1}{2}$ h die Schutzschicht nicht ausreicht. Die im Se-haltigen Bad behandelten Proben weisen einen Korrosionsangriff an einzelnen kleinen Stellen auf; die Reihenfolge der günstigsten Eintauchdauer ist: 16—8—4—32—2 min.

Die Schutzwirkung solcher Behandlungen läßt sich in 2 Gruppen einteilen: 1. Die „sichere“ Gruppe, bei der eine unvollständige Behandlung bei poröser Schicht immerhin noch einen besseren Schutz bietet als überhaupt keine Behandlung. 2. Die „gefährliche“ Gruppe, bei der eine unvollständige Behandlung die Korrosionsgefahr erheblich vergrößert. Aus den Versuchen wird geschlossen, daß oxydische Schutzschichten unter den untersuchten Bedingungen zur 1. Gruppe der „sicheren“ Überzüge gehören.

Aussprache: H. Sutton, Farnborough, schlägt vor, die Untersuchungen auch auf Mg-Legierungen, insbesondere solche mit hoher Al-Gehalt, auszudehnen. Sutton fragt, woraus geschlossen wurde, daß die Schutzschichten zerstört waren; denn es tritt vielfach der Fall ein, daß die Oberfläche der Schutzschicht glatt und die Rückseite porös ist. — L. C. Bannister, Birmingham, weist darauf hin, daß die H₂-Entwicklung-Korrosionsdauerkurven der unbehandelten Proben in den vorliegenden Ergebnissen konkav verlaufen, daß sie aber wahrscheinlich geradlinig wären, falls die Proben eine größere Oberfläche gehabt hätten. — L. Whitby: Bei Elektronenmetall zeigte die Behandlung nach dem Se-enverfahren ganz ausgezeichnete Ergebnisse. — H. W. Brownsdon, Birmingham: Die Versuche sind an kaltgewalztem Material durchgeführt worden; wahrscheinlich wären die Ergebnisse bei gegliedertem Material besser ausgefallen, denn Kaltverformen verschlechtert die Korrosionsbeständigkeit. In der Erwiderung führt U. R. Evans aus, daß er hinsichtlich der Erkennung des Grades der Korrosion zuerst häufig getäuscht worden sei, und daß man sehr vorsichtig in der Beurteilung sein müsse. Bei den blechförmigen Proben sei allerdings das Erkennen des Korrosionsgrades verhältnismäßig leichter. Im übrigen seien Versuche im Gange über den Korrosionsschutz mittels ZnO-Schichten in Verbindung mit Farbanstrichen. Es sei auch vorteilhaft, größere Proben zu verwenden. Bezüglich der Verwendung Se-haltiger Bäder bei Elektronen sei festzustellen, daß für jedes Metall bzw. jede Legierung ein jeweils verschiedenes Bad den besten Korrosionsschutz ergeben dürfte.

H. Sutton und L. F. Le Brocq, Royal Aircraft Establishment, South Farmborough: „Über den Korrosionsschutz von Magnesiumlegierungen.“

Zweck der Arbeit war, für Mg-Legierungen einen Korrosionsschutz zu finden, der sich in wesentlich kürzerer Zeit herstellen läßt, als es bei den bisherigen Verfahren möglich war. Als Gußlegierung wird eine Mg-Legierung DTD 120 mit 6,7% Al, 1,02% Zn, 0,24% Mn, 0,06% Fe, 0,01% Si untersucht. Die Korrosionsversuche werden so durchgeführt, daß die Proben etwa 8 Monate lang entsprechend den Gezeiten abwechselnd dem Seewasser und der Luft ausgesetzt werden. Der Korrosionsschutz erfolgt durch verschiedene Badbehandlungen mit anschließenden Anstrichen verschiedenster Art. Als Bäder werden verwendet: 1. die bisher übliche 6stündige Chromatbehandlung, 2. dasselbe Bad ohne Alau, aber mit entsprechendem Zusatz an Ätznatron, 3. ein Phosphatbad, 4. ein Chromat-Magnesiumsulfat-Bad, 5. ein Chromat-Ammoniumsulfat-Bad, 6. ein selenhaltiges Bad (von Bengough, Whitby). Die entsprechende Behandlungsdauer beträgt bei 1. und 2. 6 h, 3. 30 min, 4. 2 min, 5. 45 min, 6. 10 min. Als Anstricharten werden untersucht: A. Grundanstrich: BaCrO₄-haltige Ölfarbe, Deckanstrich: aluminiumpulverhaltiger Nitrocelluloselack. B, C, D. Grundanstrich: BaCrO₄- bzw. SrCrO₄- bzw. ZnCrO₄-haltige Ölfarbe, Deckanstrich: in allen drei Fällen ZnO-haltiger Nitrocelluloselack. E, F. Grundanstrich: BaCrO₄- bzw. TiO₂-haltige Ölfarbe, Deckanstrich: BaCrO₄- bzw. TiO₂-haltiger Nitrocelluloselack. G. Grundaustrich: ZnCrO₄-haltige, mit Schwefel behandelte Ölfarbe, Deckanstrich: aluminiumpulverhaltiger Celluloselack. Das Verfahren G wurde von G. D. Bengough vorgeschlagen. Folgende Ergebnisse werden ermittelt: Bei Verwendung des üblichen Chromatbades (1) sind die Anstricharten D (ZnCrO₄-haltige Ölfarbe + ZnO-haltiger Lack) und F (TiO₂-haltige Ölfarbe + TiO₂-haltiger Lack) von allen am besten geeignet. Insbesondere sind sie wesentlich besser als die Anstrichart B (BaCrO₄-haltige Ölfarbe + ZnO-haltiger Lack). Ein Vergleich der drei Anstricharten B, C, D (mit chromathaltigen Grundastrichen + ZnO-haltigem Lack) ergibt folgende Reihenfolge der Güte der Grundastriche: ZnCrO₄-SrCrO₄-BaCrO₄. BaCrO₄-haltiger Lack als Deckanstrich scheint besser zu sein als ZnO-haltiger Lack, woraus geschlossen wird, daß ein ZnCrO₄-haltiger Lack als Deckanstrich geeigneter sein wird als ein ZnO-haltiger. Der aluminiumpulverhaltige Lack als Deckanstrich ist dagegen weniger geeignet als der ZnO-haltige. — Bei Verwendung der Anstricharten B (BaCrO₄-haltige Ölfarbe + ZnO-haltiger Lack) erfolgt die beste Badbehandlung mit dem Chromat-Ammoniumsulfat-Bad (5). Diese Behandlung ist ganz erheblich besser als die bisher übliche 6stündige Chromatbehandlung (1). — Ein Vergleich der Behandlung mit chromathaltigen Bädern (1) und mit Se-haltigen Bädern (6) ohne nachträglichen Anstrich ergibt kaum einen Unterschied. Bei einem nachträglichen Anstrich mit BaCrO₄-haltiger Ölfarbe + ZnO-haltigem Lack (B) ist allerdings die Behandlung mit dem Se-haltigen Bad (6) dem chromathaltigen Bad (1) überlegen. Besser als Anstrich B (BaCrO₄-haltige Ölfarbe + ZnO-haltiger Lack) verhält sich Anstrich G (ZnCrO₄-haltige Ölfarbe + Aluminiumpulverhaltiger Lack). Insbesondere zeigt sich, daß die Verbindung der Badbehandlung (6) (Se-haltig) mit Anstrich G fast gleichwertig ist mit der Behandlung: chromathaltiges Bad (1) + Anstrich B (BaCrO₄-haltige Ölfarbe + ZnO-haltiger Lack). Allerdings werden die üblichen Stahlbehälter durch die hinsichtlich Arbeitszeit günstigere Badbehandlung 5 (Chromat-Ammoniumsulfat-Bad) angegriffen. Aluminiumbehälter dagegen sind gegen alle untersuchten Bäder beständig.

Für die Untersuchungen an Blechen werden 2 Mg-Legierungen, I. D.T.D. 118 mit 0,1% Al, 2,5% Mn und II. D.T.D. 120 mit 6,7% Al, 1,02% Zn, 0,24% Mn, 0,06% Fe, 0,01% Si verwendet. Die Proben werden 5 Monate entsprechend den Gezeiten abwechselnd dem Seewasser und der Luft ausgesetzt. Als Bäder werden verwendet: 1. die bisher übliche 6stündige Chromatbehandlung, 2. ein Chromat-Ammoniumsulfat-Bad, 3. ein Natriumselenit-Bad, wobei die jeweilige Behandlungsdauer 1. 6 h, 2. 30 min, 3. 2—4 min beträgt. Als Anstriche werden verwendet: a) schwarze gebrannte Emaille, b) durchsichtiger gebrannter Lack, c) schwarze Emaille, die bei niedrigen Temperaturen gebrannt wird, d) BaCrO₄-haltiger

gebrannter Lack, e) SrCrO₄-haltiger gebrannter Lack, ferner die oben erwähnten Anstriche B: BaCrO₄-haltige Ölfarbe + ZnO-haltiger Lack, C: SrCrO₄-haltige Ölfarbe + ZnO-haltiger Lack, G: ZnCrO₄-haltige, mit Schwefel behandelte Ölfarbe + aluminiumpulverhaltiger Lack. Die Untersuchungen sollten einen Vergleich geben zwischen den gebrannten Anstrichen und den Anstrichen, die an der Luft trocknen. Es zeigt sich, daß die Badbehandlung 2 (Chromat-Ammoniumsulfat-Bad) zum Rostschutz von Mg-Legierungen erheblich geeigneter ist als die bisherige Chromatbehandlung (1). Insbesondere bedeutet das erste Verfahren eine ganz erhebliche Zeitsparnis. Beim Vergleich der Chromatbäder mit den Se-haltigen Bädern kann keine eindeutige Entscheidung gefällt werden. Die gebrannten Anstriche weisen keine Vorteile gegenüber den an der Luft getrockneten auf; dabei wird betont, daß letztere keine komplizierten Apparaturen benötigen. — An den untersuchten Proben werden außerdem noch Zugfestigkeit und Dehnung der Bleche vor und nach den verschiedenen Behandlungen ermittelt. Korrosionsangriff und Abfall der Zugfestigkeit laufen annähernd parallel, während die Beziehung zum Abfall der Dehnung nicht so eindeutig ist.

Korrosionsversuche (3 Monate unterbrochenes Sprühverfahren mit Seewasser) an der Mg-Legierung D.T.D. 120 mit 7,18% Al, 1,17% Zn, 0,28% Mn, 0,01% Si, 0,05% Fe ergeben, daß feinstbearbeitete Werkstücke vor der Badbehandlung nicht in HNO₃ gereinigt werden sollten, sondern in einer Lösung aus 74,5% Na₂CO₃ · 10 H₂O, 24,5% Na₂SiO₃, 1% ölsaurem Natrium.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die mit dem Kurzzeitverfahren hergestellten Chromatschichten zwar nicht ganz so gut schützen wie die nach dem bisher üblichen Langzeitverfahren hergestellten; wenn aber das Kurzzeit-Verfahren noch ergänzt wird durch Auftragen von Farb- und Lackanstrichen, so ist die Schutzwirkung größer. Am besten eignet sich ein mit Chromat behandeltes Material, das mit einem Anstrich aus ZnCrO₄- oder SrCrO₄-haltiger Ölfarbe als Grundaustrich + ZnO-haltigem Celluloselack als Deckanstrich versehen ist.

Aussprache: U. R. Evans, Cambridge, weist darauf hin, daß die Verwendung von SrCrO₄ als Schutzanstrich neu ist. Seiner Meinung nach besteht eine große Gefahr in der Verwendung von Chromaten allein, da diese Chromate insbesondere an säurehaltiger Luft reduziert werden können, wobei dann das Reduktionsprodukt sehr stark korrodierend wirkt. Chromate können schützen, sie können aber auch die Schutzwirkung der Anstriche verringern, d. h. chromathaltige Anstriche sind außerordentlich unsicher hinsichtlich ihrer Schutzwirkung. L. Whitby entwickelt an Hand einiger Beispiele die großen Vorteile einer Behandlung mit Se-haltigen Bädern. In der Erwiderung erklärt H. Sutton, daß es bei der Behandlung mit Chromatbädern darauf ankommt, daß ein Überschuß von gelöstem Chromat vorhanden ist, und weist nochmals auf die schlechten Ergebnisse bei der Verwendung von gebrannter Emaille als Anstrich hin.

H. G. Hopkins, Physics Department, Royal College of Science, London: „Untersuchung von Schutzschichten, die nach dem R.A.E.-Dichromat-Verfahren auf Magnesium und Magnesiumlegierungen erzeugt worden sind, mittels der Elektronenbeugungsmethode.“

Die Versuche wurden durchgeführt an folgenden Legierungen: 1. A.M. 503, eine Mg-Legierung mit 0,07% Al, 0,03% Fe, 1,79% Mn, 0,03% Si; 2. D.T.D. 881, eine Mg-Legierung mit 7,73% Al, 1,15% Zn, 0,03% Fe, 0,19% Mn, 0,04% Si; 3. handelsübliches Mg mit 0,22% Al, 0,02% Fe, Spuren Mn, 0,1% Si als Verunreinigungen. Die Schutzschichten wurden nach zwei Methoden erzeugt: A. Die Proben wurden poliert, ganz kurz in eine 10%ige wässrige Lösung von HNO₃ eingetaucht, mit dest. Wasser abgespült, danach 6 h mit einer kochenden wässrigen Lösung von 1,5% K₂Cr₂O₇, 1,0% KAl(SO₄)₂ · 12H₂O, 0,5% NaOH behandelt, mit dest. Wasser abgespült und getrocknet; B. Die Proben wurden wie oben vorbehandelt, jedoch in eine kochende wässrige Lösung von 1,5% K₂Cr₂O₇, 1,5% (NH₄)₂Cr₂O₇, 3% (NH₄)₂SO₄, 0,5% NH₄OH eingetaucht, danach in dest. Wasser abgespült und getrocknet. Die Ergebnisse der Elektronenbeugungsaufnahmen lauten: 1. A.M. 503, Behandlung A: teils scharf ab-

gebildete Ringe, meist aber diffuse Ringe; Behandlung B: gar keine Bilder. — 2. D.T.D. 88 A, Behandlung A: nur diffuse Ringe, Behandlung B: ebenfalls diffuse Ringe. — 3. handelsübliches Mg, Behandlung A: diffuse Ringe, Behandlung B: keine Bilder.

Auf Grund des Auftretens diffuser Ringe wird angenommen, daß die Kristalle der Schutzschichten sehr klein und bezüglich ihrer Lage zur Oberfläche nicht orientiert sind. Die Schutzwirkung dieser Schichten ist wahrscheinlich auf die geringe Kristallgröße zurückzuführen. Ferner wird vermutet, daß es sich bei den Schutzschichten um eine Verbindung mit hexagonaler Struktur handelt, die der Struktur des neuen von G. I. Finch und A. G. Quarrell¹⁾ gefundenen Magnesiumoxyds entspricht. Schließlich zeigt sich, daß die durch die Behandlung B hergestellten Schutzschichten dicker, aber auch unregelmäßiger sind als die durch die Behandlung A hergestellten.

D. Hanson und M. A. Wheeler, Department of Metallurgy, The University, Birmingham: „Über die Eigenschaften einiger Spezialbronzen.“

Es wird der Einfluß von Al, Mn, Al + Mn, Si und Fe auf die Kalt- und Warmverarbeitbarkeit von Bronze und auf die mechanischen Eigenschaften der gewalzten Produkte untersucht. Zur Untersuchung des Einflusses von Al werden Legierungen mit 3—10% Sn und 1—7% Al hergestellt, die folgendermaßen weiterbehandelt werden: 1. kaltgewalzt bis zu einer Querschnittsverminderung von 80% bzw. bis sie zu reißen beginnen, 2. 1 h auf 750°—800° erhitzt und warmgewalzt, 3. 12—14 h bei 700—750° geglüht, um 50% kaltgewalzt, 1 h auf 700° wiedererhitzt und weiter kaltgewalzt bis zu einer Querschnittsverminderung von 80%, 4. 14 h auf 750° erhitzt und warmgewalzt. Es zeigt sich, daß diese Al-haltigen Bronzen sich dann kalt oder warmwalzen lassen, wenn sie als feste Lösungen vorliegen, daß sie sich jedoch schwer walzen, insbesondere warmwalzen, lassen, wenn sie heterogenes Gefüge aufweisen. Doch lassen sich diese Legierungen nach einer Glühbehandlung gut walzen. Dabei besitzen geglühte Legierungen (nach Behandlung 1 und 4 1 h bei 700° geglüht) hervorragende Festigkeitseigenschaften, so z. B. eine Legierung mit 4% Al und 5% Sn: $\sigma_B = 47,5 \text{ kg/mm}^2$, $\delta = 74\%$. — Legierungen mit 2% Al oder mehr sind verhältnismäßig hitzebeständig, besonders im gegossenen Zustand; auch die polierten Werkstücke sind ziemlich beständig gegen Anlaufen an der Luft. Der in der Hitze gebildete Zunder läßt sich nur sehr schwer mechanisch oder durch Beizen entfernen. Mn-Zusätze haben verhältnismäßig wenig Einfluß auf eine Bronze mit 5% Sn, und zwar müssen mindestens 6% Mn zugegen sein, bevor das Material beim Walzen spröde wird. Dagegen wird durch Mn die Glühtemperatur erhöht, die erforderlich ist, um die Kaltverfestigung wieder rückgängig zu machen.

Die (Al + Mn)-Zusätze werden in zwei Arten ausgeführt: 1. zu Bronzen mit 5% Sn werden 1—4% Mn und 0.1 bzw. 0.25 bzw. 0.5% Al als Desoxydationsmittel zugegeben, 2. zu Bronzen mit 5—6% Sn werden 2—3% (Al + Mn) zugegeben. Diese Bronzen sind ohne vorherige Glühbehandlung schwer kaltwalzbar, sobald der Al-Gehalt mehr als 0.25% beträgt. Nach vorheriger Glühbehandlung lassen sich jedoch auch die Legierungen mit Al-Gehalten bis 3% gut kaltwalzen. Al-Zusätze erhöhen die Festigkeitseigenschaften von Mn-haltigen Bronzen, ohne daß die Zähigkeit verringert wird. Zusätze von Fe bis 4% üben keine schädliche Wirkung auf Bronzen mit 5% Sn aus. Das Eisen ist in der Form feiner Teilchen in der Grundmasse verteilt; die dendritische Struktur der Bronze ist verschwunden. Si verschlechtert die Kaltbearbeitbarkeit von Bronzen mit 5% Sn ganz erheblich; bei 3% Si sind die Legierungen im gegossenen Zustand und selbst nach vierstündigem Glühen bei 800° kaum kaltwalzbar. Bei einem Gehalt von 4% Si lassen sich die untersuchten Bronzen weder kalt- noch warmwalzen. Die Festigkeitseigenschaften werden durch Si-Zusatz allerdings erheblich verbessert.

C. H. M. Jenkins und E. H. Bucknall, Department of Metallurgy and Metallurgical Chemistry, National Physical Laboratory, Teddington: „Über die Beziehungen zwischen der Aushärtung und dem Kriechen. I. Die Aushärtung von Nickel-

Silicium-Kupfer-Legierungen“, mit einem Anhang über: „Die Beziehungen zwischen den Faktoren Zeit, Temperatur und Zusammensetzung bei der Aushärtung.“

Aus Untersuchungen an Cu-Legierungen mit 3% (Ni + Si) und 0.3% Mn, ferner mit 5% (Ni + Si) mit und ohne Mn-Zusatz, wobei das Verhältnis Ni : Si stets 2 : 1 betrug, ergibt sich, daß die untersuchten Legierungen bei Zusatz von Mn nach dem Abschrecken von 900° im Wasser weich bleiben. Diese Legierungen altern auch nicht bei Raumtemperatur; jedoch findet bei höheren Temperaturen eine Aushärtung statt. Wird die Dauer der Aushärtung, die zur Erzielung einer maximalen Härte erforderlich ist, in logarithmischer Funktion der reziproken Werte der entsprechenden Aushärtungstemperatur aufgetragen, so verlaufen diese Kurven annähernd geradlinig. Mit wachsender Aushärtungstemperatur nimmt die maximale Härte allgemein ab. Aus Ätzversuchen ergibt sich, daß die Aushärtung auf die Ausscheidung einer ternären Phase wechselnder Zusammensetzung zurückzuführen ist.

Aussprache: Es wurden die einzelnen Ergebnisse nicht unerheblich kritisiert, der Wert der Arbeit jedoch als vorbereitende Untersuchung wurde anerkannt.

J. L. Haughton und R. J. M. Payne, Department of Metallurgy and Metallurgical Chemistry, National Physical Laboratory, Teddington: „Magnesiumlegierungen. Teil III. Konstitution der Al- und Cd-haltigen Mg-reichen Legierungen.“

Die Arbeit soll eine theoretische Grundlage auf dem Gebiet der ternären Mg-Al-Cd-Legierungen mit Gehalten bis 20% Al bzw. Cd bilden, wobei insbesondere das Verhalten dieser Legierungen hinsichtlich der Aushärtung untersucht wird. Als Ausgangsmaterial dienen sehr reine Rohstoffe, wobei das Mg vorsichtig eingeschmolzen, dann das Al zugefügt wird. Die Al-Mg-Legierung wird abgekühlt, bis die ersten Primärkristalle auftauchen, dann wird das Cd hinzugefügt. Die Untersuchungen werden an Hand thermischer und chemischer Analysen durchgeführt. Al erniedrigt die Temperatur der Liquiduslinie mehr als Cd; die eutektische Temperatur der Al-Mg-Legierungen wird durch Cd um kaum 5° erniedrigt. Zur Untersuchung der Löslichkeit von Al in Mg, ferner von Al + Cd zusammen in Mg im festen Zustand werden Glühbehandlungen und Gefügeuntersuchungen durchgeführt, aus denen hervorgeht, daß bei binären Mg-Al-Legierungen und ternären Mg-Al-Cd-Legierungen mit geringem Cd-Gehalt durch Aushärtung bei niedrigen Temperaturen die Ausscheidung der betreffenden Verbindung Al_2Mg_3 in „perlitischer“ Form erfolgt. Durch die Gegenwart von zuviel Cd wird die Bildung dieses Gefüges verhindert. Bei höheren Temperaturen weisen die Ausscheidungen ein größeres Gefüge auf; durch langes Glühen unterhalb der Löslichkeitslinie findet eine Zusammenballung der betreffenden Ausscheidungen statt. Vorr. geht im einzelnen auf den Einfluß verschiedener Ätzmittel und die beim Ätzen manchmal auftretenden Schwierigkeiten ein. Über die Beziehungen zwischen den mechanischen Eigenschaften und dem untersuchten Zustandsschaubild sollen noch Versuche durchgeführt werden.

E. A. Owen und J. Rogers, University College of North Wales, Bangor: „Röntgenuntersuchungen an Kupfer-Silber-Legierungen.“

Zur Bestimmung der Löslichkeitsgrenzen von Ag in Cu und von Cu in Ag auch bei höheren Temperaturen mittels Röntgenstrahlenuntersuchungen wurden 9 Cu-Ag-Legierungen mit 2,4 bis 98,7% Cu 14 h bei 750° geglüht und langsam im Ofen abgekühlt; eine oberflächliche Schicht von 1 mm Dicke wurde abgefeilt, gepulvert und 6 h bei 400°, z. T. auch 6 h bei 600° im Vakuum geglüht, danach an der Luft rasch abgekühlt. Dann wurden die Gitterparameter der Ag-reichen α -Phase bzw. der Cu-reichen β -Phase ermittelt. Ferner wurde bei der heterogenen Legierung mit 68,5% Cu der Einfluß steigender Glühtemperaturen von 290—765° bei entsprechend gewählter Glühdauer zwischen 72 h und 2 h auf die Größe des Gitterparameters untersucht. Aus diesen Ergebnissen und ähnlichen Untersuchungen über den Einfluß der Glühtemperatur auf den Parameter 4 verschiedener homogener Legierungen mit 98,7 bis 93,1% Cu wurde die Grenzlinie für die Löslichkeit

¹⁾ Proc. Roy. Soc., London, 141A, 398 [1933].

von Ag in Cu in Abhängigkeit von der Temperatur eindeutig festgelegt. Analog erfolgte die Ermittlung der Löslichkeit von Cu in Ag in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei 778° beträgt die Löslichkeit von Cu in Ag 8,5% und von Ag in Cu 8,4%; diese Löslichkeit nimmt ab auf 1,8 bzw. 1,4% bei 500° und auf 0,2 b. w. 0,1% bei 200°; die extrapolierten Werte bei Raumtemperatur entsprechen fast völlig gegenseitiger Unlöslichkeit.

Die einzelnen Ergebnisse stimmen gut überein mit denen von N. W. Ageew, M. Hansen und G. Sachs²⁾ und bei Temperaturen oberhalb 400° auch mit denen von D. Stockdale³⁾, während die Ergebnisse von W. v. Lepkowsky⁴⁾ wesentlich niedriger liegen.

E. A. Owen, J. Iball, University College of North Wales, Bangor: „Über Röntgenuntersuchungen an gewissen Kupfer-Zinn-Legierungen.“

Der Zweck der Arbeit besteht darin, die Grenze der Cu-reichen α -Phase im Zustandsschaubild Cu-Sn zu ermitteln, ferner vorbereitende Untersuchungen an einigen Legierungen, die der γ - und ϵ -Phase entsprechen, durchzuführen. Nach einer Besprechung der Schwierigkeiten hinsichtlich der Herstellung homogener Cu-Sn-Legierungen mit hohen Cu-Gehalten wird folgendes Verfahren als besonders günstig entwickelt: die Cu-Sn-Legierungen mit etwa 70—95% Cu werden nach dem Schmelzen zunächst abgeschreckt, damit sie möglichst weit vom Gleichgewichtszustand entfernt sind; die Einstellung des Gleichgewichts bei der nachträglichen Glühung erfolgt dann rascher. Von den Proben werden Feilspäne hergestellt, die 24 h bei 400° geglüht werden, wodurch vollkommenes Gleichgewicht erreicht wird. An diesen Legierungen wird der Gitterparameter in Abhängigkeit vom Cu-Gehalt ermittelt. Weiterhin wird dann mit den Legierungen mit 84,5%, 82,5% und 79,6% Cu der Verlauf der Grenzlinie der Cu-reichen α -Phase bei Temperaturen zwischen 400° und 750° ermittelt. Die Löslichkeit von Cu für Sn beträgt bei 400° 13,8% Sn, bei 550° 16,2% Sn und bei 750° 14,6% Sn. Das Maximum der Löslichkeit liegt etwa bei 520° und entspricht der Temperatur der Umwandlung $\beta \rightleftharpoons \alpha + \gamma$. — Weiterhin wird kurz über vorbereitende Untersuchungen an Legierungen mit 65,1—79,6% Cu, die der γ -Phase entsprechen, berichtet; weitere Untersuchungen sind noch im Gange. — Versuche zur Bestimmung des Beständigkeitsgebietes der ϵ -Phase, eines Cu₃Sn-Mischkristalls mit einem hexagonalen Gitter dichtester Kugelpackung, an 7 Legierungen mit 54—66% Cu ergeben, daß das Mischkristallgebiet der Cu₃Sn-Verbindung sehr schmal ist und zwischen 61 und 62,5% bei etwa 380° verläuft. Genaue Untersuchungen an einer Legierung mit 79,6% Cu ergeben, daß bei Temperaturen kurz oberhalb 300° eine Umwandlung der γ -Phase in die ($\alpha + \epsilon$)-Phase stattfindet. Jedoch sind hier ebenfalls weitere Untersuchungen zur genauen Ermittlung der Phasengrenzen erforderlich.

E. A. Owen u. J. G. Edmunds, University College of North Wales, Bangor: „Über die Bestimmung einiger Phasengrenzen im Ag-Zn-Zustandsschaubild mittels Röntgenuntersuchungen.“

In binären Zustandsschaubild werden mittels Röntgenuntersuchungen im Gebiet zwischen 43,3 und 44,2% bzw. 47,8 und 48,4% Ag die Phasengrenzen zwischen der δ - und der ($\gamma + \delta$)-Phase bzw. zwischen der ($\gamma + \delta$)-Phase und der γ -Phase im Temperaturbereich zwischen 304° und 608° genau ermittelt; ferner werden im Gebiet zwischen 6,2 und 9% bzw. 20,5 und 21,5% Ag im Temperaturbereich zwischen 238° und 408° die Phasengrenzen zwischen der ϵ - und der ($\delta + \epsilon$)-Phase bzw. zwischen der δ -Phase einerseits und der ($\delta + \epsilon$)-Phase oder — bei Temperaturen unterhalb der $\epsilon \rightleftharpoons \delta + \eta =$ Umwandlung — der ($\delta + \gamma$)-Phase andererseits bestimmt. Die Ergebnisse werden mit den in den International Critical Tables veröffentlichten Untersuchungsergebnissen von Carpenter und Whitley⁵⁾ verglichen. Insbesondere die Grenzlinie zwischen der δ - und der ($\delta + \gamma$)-Phase ist um mehr als

4% zu höheren Ag-Gehalten verschoben, während auch die Grenzlinie zwischen der γ - und ($\delta + \epsilon$)-Phase bei höheren Temperaturen zu höheren Ag-Gehalten verschoben wird und fast parallel zur Temperaturachse verläuft. Auf Grund dieser festgestellten Änderung der Phasengrenzen wird eine neue Festlegung der Soliduskurve erforderlich sein.

H. O'Neill u. G. S. Farnham, L. M. S. Research Laboratory, Derby and Ontario Research Council, Toronto: „Untersuchungen mittels Röntgenstrahlen über die Bildung von Häutchen auf flüssigen Metallen.“

Die ersten Versuche sind mit Blei in einer (durch Pyrogallol gereinigten) Wasserstoffatmosphäre durchgeführt worden. Trotz dieser H₂-Atmosphäre bildet sich bei etwa 400° auf dem flüssigen Metall ein dünnes Häutchen, das aus gelbem PbO besteht und durch die immer noch vorhandenen Spuren Sauerstoff im H₂-Gas gebildet wird. Auch bei Sn wird die Bildung eines Häutchens bei 400° beobachtet, selbst wenn der Wasserstoff vorher über einen auf 700° erhitzten Pt-Katalysator geleitet wird. Bei höheren Erhitzen des Metalls, z. B. 1 h auf 450°, verschwindet dieses Häutchen, bildet sich aber wieder beim Abkühlen der Schmelze von 500° bei etwa 350° bis 400°; das Entstehen und Verschwinden der Häutchen ist also reversibel. Weitere Versuche mit einer Legierung aus SnSb mit einer Schmelztemperatur von 418° ergeben bei 450° bei Verwendung von durch Pyrogallol gereinigtem H₂ die Bildung des Häutchens, während in diesem Fall bei Verwendung von über Pt geleitetem H₂ bei 500° das Häutchen verschwindet.

R. W. Rees, Research Laboratories, General Electric Co., Ltd., Wembley: „Herstellung gepulverter Legierungen mit niedrigem Schmelzpunkt.“

Es sollte eine Legierung (50% Pb, 30% Cd, 20% Sn) hergestellt werden, die einen Schmelzpunkt unter 180° besaß und ferner in Pulverform vorlag, wobei das Pulver ein 200-Maschen-Sieb passieren mußte. Diese Art von Legierungen weist im Schmelzintervall eine Konsistenz wie nasser Sand auf und wird durch Schütteln und Rühren der Masse im Schmelzintervall feinkörnig. Wird die Legierung in einen Holztrog vergossen und heftig geschüttelt, so erhält man ein Pulver, von dem 10% ein 100-Maschen-Sieb passieren. Durch Vergießen in einen Eisenmörser und kräftiges Mahlen unter vorherigem Zusatz von etwas Graphit passieren 40% des Pulvers das 100-Maschen-Sieb und 25% das 200-Maschen-Sieb. Durch Vergießen in ein Gefäß, das auf 10° unterhalb der Soliduslinie erhitzt wird, und durch dauerndes Rühren der Schmelze erhält man ein Pulver bei dem 80% durch das 100-Maschen-Sieb hindurchgehen, jedoch 30% durch das 200-Maschen-Sieb. Das Ausbringen dieses Pulvers mit einer geringeren Korngroße als dem 200-Maschen-Sieb entspricht, beträgt etwa 2 Zentner/Tag.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Mittwochs,
für „Chem. Fabrik“ Sonnabends)

Ernannt: Dr. habil. R. Berg, Doz. für analytische Chemie an der Universität Königsberg i. Pr., zum nichtbeamteten a. o. Prof. in der philosophischen Fakultät dortselbst. — Dr.-Ing. A. Fry, Berlin, zum o. Prof. in der Fakultät für Allgemeine Technologie der Technischen Hochschule Berlin und gleichzeitig an der Chemisch-Technischen Reichsanstalt Berlin zum Leiter der Abteilung für Metallkunde. — Dr.-Ing. Dr. med. vet. P. Luy, Doz. für Physiologie und medizinische Chemie an der Tierärztlichen Hochschule Hannover, zum nichtbeamteten a. o. Prof. dortselbst.

Dr. R. Scholder, nichtbeamteter a. o. Prof. und Oberassistent am Chemischen Institut der Universität Halle, war im März d. J. beauftragt worden, den durch Entpflichtung von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. D. Vorländer¹⁾ freigewordenen Lehrstuhl für Chemie vertretungsweise zu übernehmen. Dieser Auftrag wurde jetzt verlängert.

Dr. E. Ungerer, a. o. Prof. für Agrikulturchemie an der Universität Breslau, wurde beauftragt, die Vertretung des Lehr-

²⁾ Z. Physik **66**, 250 [1930].

³⁾ J. Inst. Metals **45**, 127 [1931].

⁴⁾ Z. anorg. allg. Chem. **59**, 285 [1908].

⁵⁾ Z. Metallkunde **3**, 145 [1912].

¹⁾ Diese Ztschr. **48**, 592 [1935].