

Zur Entwicklung der Metallkunde in Deutschland

Gustav Tammann zum Gedächtnis

Auf der Tagung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde, die zu Ehren Gustav Tammanns 1934 in Göttingen abgehalten wurde, hat der Altmeister selbst das Wort ergriffen und dabei von den Anfängen seiner Göttinger Tätigkeit etwa folgendes erzählt: „Als ich im Jahre 1903 das neuerrichtete Institut für anorganische Chemie übernahm, stellte ich mir die Aufgabe, ein noch unerschlossenes Gebiet mit technischem Interesse, möglichst im Bereich hoher Temperaturen, zu bearbeiten. In Frage kamen die Gläser und die Legierungen. Ich entschloß mich schließlich, die Legierungen zu erforschen, die damals in Deutschland noch kaum chemisch bearbeitet waren.“

Diese Worte kennzeichnen die damalige Lage der Metallkunde: Nachdem durch *Sorby*, später auch durch *Martens*, hauptsächlich beim Stahl die Untersuchung des mikroskopischen Schliffbildes ausgearbeitet und Zusammenhänge mit den mechanischen Eigenschaften aufgefunden waren, nachdem *Le Chatelier* 1890 das Thermoelement erfunden und so die Untersuchungen bei hohen Temperaturen ermöglicht hatte, und nachdem diese Verfahren von *Roberts-Austen*, *Osmond*, *Le Chatelier*, *Heycock* und *Neville* systematisch auf die Zustände des kohlenstoffhaltigen Eisens angewandt waren, hatte die holländische Schule *van 't Hoff's* erkannt, daß die theoretische Thermodynamik auf diese Fragen angewendet werden konnte, und durch *Roozeboom* 1900 unter Anwendung der zuerst von dem Amerikaner *Gibbs* ausgesprochenen Phasenregel das Zustandsschaubild Eisen-Zementit aufgestellt, also die Frage nach dem thermodynamischen Gleichgewicht dieser Legierungen in der Hauptsache abgeschlossen. Anschließend daran wurde auch das Schmelzdiagramm von Gold-Aluminium und von Kupfer-Zinn ausgearbeitet. Es waren also Probleme der Metallkunde vom Standpunkt der mechanischen Technologie und der physikalischen Thermodynamik aus angefaßt und fruchtbare Methoden zu ihrer Behandlung geschaffen worden.

Gustav Tammann, geboren im Jahre 1861 in Estland, hatte in Dorpat Chemie und Physik studiert und war schon 1892 Leiter des chemischen Instituts der Universität Dorpat geworden. Angeregt durch *Wilhelm Ostwald*, der in Riga wirkte, hatte er sich mit allgemeinen physikalisch-chemischen Fragen beschäftigt. Er hatte seine auch heute noch grundlegenden Vorstellungen über die Rolle von Keimbildung und Kristallwachstum beim Kristallisieren entwickelt und sie durch Versuche an organischen Schmelzen bestätigt. Weiter hatte er den Einfluß des Drucks auf die Lage von Schmelz- und Umwandlungspunkten untersucht und war dadurch unmittelbar auf Fragen des thermodynamischen Gleichgewichts, insbesondere die Phasenregel, geführt worden. Diese Vereinigung von thermodynamischem und kinetischem Denken hatte es ihm dann ermöglicht, ein neues, auch heute noch maßgebendes Verständnis für den Glaszustand zu gewinnen. Schließlich hatte er aus Versuchen über die Kompressibilität von wässrigen Lösungen den Begriff des Binnendrucks in Lösungen geschaffen und damit auf die zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff wirkenden Kräfte hingewiesen. So konnte er nach Göttingen eine Reihe leistungsfähiger physikalisch-chemischer Methoden mitbringen und bei den Problemen der Metallkunde einsetzen. Zunächst zeigte

sich seine Vertrautheit mit den Vorgängen beim Kristallisieren darin, daß er den Zusammenhang zwischen den Schmelzkurven-Zustandsdiagramm einer Legierung und ihrem Schliffbild, insbesondere die Fragen des Eutektikums und Peritektikums, leicht erkennen und so formulieren konnte, wie er noch heute in der Einleitung jedes Lehrbuchs der Metallkunde beschrieben ist.

Der Titel von Tammanns erster Göttinger Arbeit lautet: „Über die Ermittlung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen ohne Hilfe der Analyse.“ Es wird darin gezeigt, wie man aus dem Zustandsschaubild (das sich damals im allgemeinen auf die Schmelzkurven beschränken mußte) und aus dem Konzentrationsverlauf gewisser Eigenschaften die intermetallischen Verbindungen ermitteln kann. Man sieht, wie Tammann von Anfang an die Lehre von den Legierungen als chemisches Problem betrachtet hat, wie er sich aber auch nicht gescheut hat, ganz neue Methoden zu seiner Behandlung anzuwenden. Eine Antwort auf diese allgemeine chemische Fragestellung nach der Neigung der metallischen Elemente zu gegenseitiger Verbindungsbildung war aber nur zu erwarten, wenn genügend viel experimentelles Material vorlag. Daher wurden im Tammannschen Institut in verhältnismäßig kurzer Zeit mehr als hundert Zustandsdiagramme von Legierungen untersucht; demgegenüber wurden in derselben Zeit von anderen Stellen, so von *Heyn* in Berlin und von *Wüst* in Aachen, spezielle Legierungen im einzelnen bearbeitet.

Diese Arbeit hatte einen unmittelbaren, alle Erwartungen übertreffenden Erfolg insofern, als die Laboratorien der Metallindustrie sich sofort der Sammlung von Zustandsdiagrammen bemächtigten und sie mit großem Nutzen in der Legierungstechnik verwenden konnten. Gerade um diese Zeit bahnte sich ja z. B. die technische Verwendung des Aluminiums an. Im Jahr 1900 war sein Preis auf 2 RM. je Kilogramm gefallen, und man hatte seit etwa 10 Jahren versucht, durch Zulegieren anderer Metalle die mechanischen Eigenschaften des reinen Metalls zu verbessern. Im Jahr 1909 entdeckte dann *Wilm*¹⁾ im Babelsberger Laboratorium von *Striebeck* die Vergütung (heute Aushärtung genannt) des kupfer- und magnesiumhaltigen Aluminiums (Duralumins); er ging dabei in der Hauptsache von technologischen Versuchen und Gesichtspunkten aus. Schon um das Jahr 1911 begannen die Versuche, die dann zur Erfindung der rostfreien, chrom- und nickelhaltigen Stähle durch *Strauß* und *Maurer* führten. Im Jahre 1900 fand *Günlich*, daß die Verluste im Transformatoreisen wesentlich herabgesetzt werden, wenn man den Kohlenstoff darin durch Silicium ersetzt.

In allen derartigen Fällen entstand natürlich die chemische Frage, ob es möglich sei, die gefundenen Effekte auch durch andere Zusätze und mit anderem Grundmetall zu bekommen, und es zeigte sich bald, daß die Zustandsdiagramme der in Betracht kommenden Legierungen wenn auch keineswegs eine vollständige, so doch eine teilweise Antwort auf solche Fragen gaben.

Dieser technische Erfolg brachte es auch mit sich, daß die Schüler Tammanns bald überall in der Metallindustrie und metallkundlichen Forschung gesucht wurden

¹⁾ Vgl. *Glauner*, „Entwicklung der Aluminiumchemie. A. Wilm zum Gedächtnis“, *Chem. Fabrik* 10, 411 [1937].

und daß auch vom Ausland ältere und jüngere Fachgenossen nach Göttingen kamen, um von *Tammann* zu lernen. Es wird heute in Deutschland die Mehrzahl der Institute, die sich mit metallkundlicher Forschung befassen, von Göttinger Schülern *Tammanns* geleitet, und auch im Ausland rechnen sich maßgebende Forscher zur *Tammannschen* Schule.

Mit der Aufstellung der Zustandsdiagramme war selbstverständlich die grundsätzliche chemische Frage nach den Gesetzen, welche die gegenseitige Verbindungs-fähigkeit der metallischen Elemente beherrschen, noch keineswegs vollständig beantwortet, und zwar zeigte sich allmählich, daß nicht nur, wie *Tammann* schon von Anfang an bemerkt hatte, die experimentellen Methoden, sondern auch die Begriffe, mit welchen die Chemie an solche Fragen heranzugehen gewohnt war, abgeändert werden müssen. Insbesondere hat die Röntgeninterferenzuntersuchung bei fast allen intermetallischen Verbindungen, wie übrigens bei vielen anderen festen Körpern, gezeigt, daß es deutlich abgegrenzte, aus verhältnismäßig wenig Atomen bestehende Moleküle nicht gibt. Weiter hat die genauere Untersuchung der Zustandsdiagramme im festen Gebiet ergeben, daß so gut wie alle intermetallischen Phasen einen mehr oder weniger großen Homogenitätsbereich besitzen, d. h. nicht nur bei einer bestimmten stöchiometrischen Zusammensetzung existieren. Diese beiden Befunde zusammen zeigen, daß das Gesetz der konstanten Proportionen für die intermetallische Verbindungsbildung nicht mehr allgemein gilt: die verbindungsgebildende Affinität ist also nicht wie in der Chemie der Salze usw. auf einzelne stöchiometrische Zusammensetzungen beschränkt. Dieser Befund wird noch dadurch ergänzt, daß auch in metallischen Mischkristallen eine Affinität von derselben Größenordnung wie in Verbindungen vorhanden ist, was u. a. unmittelbar aus den calorimetrischen Messungen des *Tammannschülers Körber* in Düsseldorf hervorgeht. Die Verbindungsbildung zwischen zwei Metallen wird also nicht nach den Wertigkeitsregeln durch die Absättigung heteropolarer oder homöopolarer Valenzen bestimmt; ihre allgemeinen Gesetze erhält man nicht dadurch, daß man die Zusammensetzung einzelner Verbindungen studiert, sondern man muß dazu vielfach die Affinitäten unmittelbar thermisch messen. So kommt man in dieser chemischen Frage immer wieder auf die von *Tammann* von Anfang an benützten thermodynamischen Methoden. Eine endgültige Übersicht über die Gesetze der intermetallischen Affinität besitzt man auch heute noch nicht; in denjenigen Fällen, in welchen man, gestützt auf die Kristallstrukturuntersuchungen mit Röntgenstrahlen tiefer eindringen konnte, z. B. bei der Erklärung der *Hume-Rotheryschen* Regel für die intermetallischen Verbindungen des Messings und der Bronzen, mußte man quantentheoretische Vorstellungen über das Elektronengas unmittelbar benützen.

Tammann selbst hat sich mit diesen Problemen später kaum mehr beschäftigt. Bei der Anwendung der Zustandsdiagramme in der Legierungstechnik war ja die Frage nach dem Zusammenhang zwischen dem chemischen Aufbau der Legierung und ihren technologisch wichtigen Eigenschaften immer dringender geworden. Und wenn man über Faustregeln für diese Zusammenhänge hinauskommen wollte, so mußte man die physikalisch-chemischen Grundlagen der technologischen Eigenschaften genauer untersuchen. Seit dem Jahre 1907, in dem er das von *Nernst* gegründete Göttinger physikalisch-chemische Institut übernahm, hat sich deshalb *Tammann* in weitem Umfang mit den Eigenschaften der Metalle und Legierungen beschäftigt.

Hier ist zu nennen das Gebiet der **Kaltverformung, Verfestigung und Rekristallisation**. *Tammann* hat dabei von Anfang an die Erkenntnis, daß diese Vorgänge in den Metallen kristallographisch bedingt sind, also durch das Zusammenwirken der äußeren Beanspruchungsrichtung

mit bestimmten, durch die Natur der Stoffe im Innern der Körner vorgegebenen Richtungen zustande kommen, bis in ihre letzten Folgerungen untersucht. Als es dann von 1921 an gleichzeitig an verschiedenen Stellen in Deutschland und in England gelang, einzelne Metallkristalle herzustellen, und als die kristallographische Bedingtheit der Verformung solcher Einkristalle durch das Schubspannungsgesetz von *E. Schmid* exakt formuliert wurde, konnte er seine früheren Arbeiten bestätigt sehen. Er hat aber bald darauf betont, u. a. unter dem Eindruck der zahlreichen von ihm beobachteten Änderungen physikalischer Eigenschaften, wie Widerstand, Magnetismus, chemisches Reaktionsvermögen bei der Kaltverformung, daß die rein kristallographische Betrachtungsweise die Verfestigung nicht erklären kann, sondern daß man dazu tiefer in die Atomistik eindringen muß. In den letzten Jahren hat sich dann gezeigt, daß die Temperatur bei der Verformung eine wesentliche Rolle spielt und daher auch die Kaltverformung nur thermodynamisch-statistisch zu verstehen ist; weiter konnte die Verfestigung zurückgeführt werden auf die Entstehung von elastischen Eigenspannungen in atomistischen Dimensionen bei der Verformung, welche der äußeren Spannung entgegenwirken. Bei der Rekristallisation ist eine Reihe von grundsätzlichen Fragen auch heute noch nicht beantwortet.

Anschließend besprechen wir die mit der **Reaktionskinetik der Ausscheidungen und Umwandlungen** zusammenhängenden Fragen. Der Amerikaner *Merica* hat zuerst bemerkt, daß Aushärtungserscheinungen wie beim Duralumin auch bei anderen Legierungen dann auftreten, wenn im Zustandsdiagramm eine mit der Temperatur zunehmende Löslichkeit besteht; das heißt aber, daß die Aushärtung mit der Reaktionskinetik der Ausscheidung einer neuen zweiten Phase aus einem übersättigten Mischkristall zusammenhängt, der gehärtete Zustand also ein Zwischenzustand dieser Reaktion ist. *Merica* selbst und viele Nachfolger glaubten dabei ohne weiteres die bei der Erstarrung von Schmelzen bewährten *Tammannschen* Vorstellungen von Keimbildung und Kristallwachstum anwenden zu können. Es ist bemerkenswert, daß *Tammann* sich demgegenüber abwartend verhielt und, nachdem er einen Fall von Aushärtung mit einer neuen, magnetischen Methode untersucht hatte, darauf hinwies, daß gewöhnliche Keime nicht genügen, um die Erscheinungen zu erklären. Heute wird allmählich deutlich, daß der wesentliche Unterschied zwischen den Keimen in der Schmelze und den anfänglichen Bildungsstellen einer neuen Phase im Mischkristall in der durch den festen Zustand bedingten wesentlich größeren Rückwirkung auf das gesamte Volumen im letzteren Fall besteht, eine Wirkung, die man auch als elastische Eigenspannungen beschreiben kann; diese Rückwirkung hat zur Folge, daß es von entscheidender Bedeutung wird, ob sich die neue Phase im Innern des gewöhnlichen Gitters oder an schon von vornherein bestehenden Störstellen ausbildet. Das erstere ergibt die Kaltaushärtung, das letztere die Warmaushärtung des Duralumins. Über den statistisch-thermodynamischen Mechanismus des Zustandekommens dieser „Keime“ weiß man heute wesentlich mehr als über die Keimbildung bei den Schmelzen; eинial, weil der Ausgangszustand besser bekannt ist als dort, dann aber auch, weil man die Vorgänge selbst experimentell besser verfolgen konnte. Wichtig waren hierbei Röntgenuntersuchungen im Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung in Dahlem, später in Stuttgart, sowie im Laboratorium der I. G. in Ludwigshafen; im letzten Jahr hat auch die *Braggsche* Schule in England solche Untersuchungen aufgenommen. Selbstverständlich werden überall damit andere Meßmethoden und mikroskopische Beobachtungen kombiniert; besonders bekannt geworden sind die genauen magnetischen Messungen des physikalischen Instituts von *Gerlach* in München.

Auf dem Gebiet der **allotropen Umwandlungen** konnte *Tammann* beim Studium der Umwandlung des weißen Zinns in das graue seine Begriffe Keimbildung und Kristallwachstum wieder anwenden. Verhältnismäßig wenig hat er sich mit der Kinetik der Martensitbildung, die beim Härteln des Stahls eintritt, beschäftigt; trotzdem hat er hierbei, zusammen mit seinem Schüler *E. Scheil*, einen Umstand aufgefunden, der sich dann nicht nur bei allen Umwandlungen, sondern, wie schon oben erwähnt, auch bei Ausscheidungen als sehr wichtig erwiesen hat: das ist der Einfluß der bei der Umwandlung selbst entstehenden Eigenspannungen. Bei der Martensitbildung röhren diese Spannungen zum Teil davon her, daß das spezifische Volumen des Martensits etwas größer ist als das des Austenits, aus dem er entsteht, so daß die Martensitnadeln im Austenit eingezwängt sind. Im übrigen waren für das Verständnis der Martensitbildung und ähnlicher Umwandlungen entscheidend die Röntgeninterferenzuntersuchungen der Kaiser Wilhelm-Institute in Dahlem, Stuttgart und Düsseldorf, welche bewiesen, daß derartige Umwandlungen kristallographisch als Gleitvorgänge betrachtet werden können. In letzter Zeit ist auch eine umfassende thermodynamisch-statistische Behandlung gelungen, welche u. a. zeigt, daß durch die obenerwähnten Spannungen die Umwandlungstemperatur in bestimmter Weise verschoben wird (Temperaturhysterese).

Besonderen Wert legte *Tammann* selbst auf seine Arbeiten über die **Korrosion der Legierungen**, vor allem auf das von ihm gefundene, bekannte und technisch auch heute noch wichtige $\frac{1}{8}$ -Mol-Gesetz für die Einwirkungsgrenzen bei chemischem Angriff auf metallische Mischkristalle. *Tammann* schürfte tiefer und suchte dieses Gesetz zu erklären durch eine regelmäßige Verteilung der verschiedenen Atome im Gitter der Mischkristalle, eine Vorstellung, zu der ihn alte Widerstands- und Härtemessungen von *Kurnakow* an Mischkristallen, vor allem aber sein thermodynamisches Gefühl veranlaßten. Er hat damit zum erstenmal ein Problem der Metallkunde mit atomistischen Methoden behandelt. Einige Jahre später wurde dann mit Hilfe der Röntgeninterferenzen, besonders von den Schweden *Johansson* und *Linde*, die Existenz der regelmäßigen Verteilungen in mehreren Fällen nachgewiesen; dagegen bestätigte sich bei genaueren Untersuchungen der Zusammenhang mit den Einwirkungsgrenzen nicht. Weiter zeigte sich, daß bei hohen Temperaturen sowie im abgeschreckten Zustand die regelmäßige Verteilung meist nicht vorhanden war. Die ausgedehnte, sich daran anschließende Diskussion hatte in den Kreisen der deutschen Metallkunde ein starkes Mißtrauen nicht nur gegenüber der atomistischen Theorie im allgemeinen, sondern auch

gegenüber der experimentellen Methode der Röntgeninterferenzen zur Folge. Es war daher von großem Wert, daß im Jahr 1934 der bekannte englische Forscher *W. L. Bragg* zunächst mit einer thermodynamisch-statistischen Rechnung, wie sie schon vorher von einzelnen Stellen gemacht worden war, und weiter durch theoretische und experimentelle Arbeiten seiner Schüler die grundsätzliche Temperaturabhängigkeit der regelmäßigen Verteilungen wohl endgültig klärte. Heute beschäftigen sich zahlreiche Physiko-Chemiker in Deutschland, England und Amerika mit Einzelproblemen der regelmäßigen Verteilung; u. a. hat sich gezeigt, daß der Ferromagnetismus vieler Legierungen, z. B. auch der *Heuslerschen* Legierungen, von dem Bestehen einer solchen abhängt.

Rückblickend können wir feststellen, daß fast alle Probleme, die heute die wissenschaftliche Metallkunde beschäftigen, von *Tammann* angegriffen und gefördert worden sind, und daß es vielfach die *Tammannschen* Vorstellungen sind, die heute noch verfolgt und weiter ausgebaut werden.

Viele Forscher gehen bei der Planung ihrer Arbeit von bestimmten Methoden aus und suchen sich die Probleme, welche mit diesen Methoden gelöst werden können. Bei einer anderen Gruppe von Forschern dagegen ist der Ausgangspunkt das selbst gewählte oder durch die äußeren Verhältnisse gestellte Problem, und der Erfolg ihrer Forschung hängt davon ab, ob die dem Problem in seiner augenblicklichen Lage richtig angepaßten Methoden gefunden werden. Wenn man die Arbeitsweise *Tammanns* kurz kennzeichnen will, so wird man sagen können, daß er in ganz entscheidener Weise zur letzteren Gruppe gehört. Es ist bewundernswert, wie er noch in den letzten Jahren neue theoretische Vorstellungen und experimentelle Anordnungen ersann, um alte Fragen ein Stück weiter zu treiben. Selbstverständlich ist in diesem Zusammenhang, daß er nicht einseitig experimentell oder theoretisch gerichtet war, daß er insbesondere den großen Wert thermodynamischer Methoden von Anfang an erkannte. Wie zahlreiche Äußerungen von ihm zeigen, legte er ganz besonderen Wert auf seine Fähigkeit, aus anderen Gebieten der physikalischen Chemie Methoden auf die Metallkunde übertragen zu können. Um sich die nötige Beweglichkeit in der Auswahl der Methoden zu erhalten, bevorzugte er naturgemäß die einfacheren; die Einfachheit seiner experimentellen Einrichtungen ist ja schon fast sprichwörtlich geworden. Zweifellos war diese Arbeitsweise besonders geeignet dazu, in ein Neuland einzudringen.

Tammann hat sein Lebenswerk am 17. Dezember 1938 beendet. Mögen sich in der deutschen Wissenschaft immer wieder Pioniere finden, die nach seinem Vorbild das Neuland erobern, an dem auch jetzt noch auf dem Gebiet der Metalle und Legierungen kein Mangel ist. *U. Dehlinger* [A. 17.]

Zur Kenntnis der Katalyse durch Aluminiumchlorid

Von Prof. Dr.-Ing. C. D. NENITZESCU, Technische Hochschule Bukarest

Eingeg. 19. September 1938

Die eigenartige Stellung, welche das Aluminiumchlorid und einige ähnlich wirkende Katalysatoren in der organischen Chemie einnehmen, ist darin begründet, daß sie zu den seltenen Werkzeugen gehören, mit denen direkt auf die Kohlenwasserstoffe oder den Kohlenwasserstoffanteil der organischen Moleküle ein Einfluß ausgeübt werden kann. Die meisten anderen Methoden der organischen Synthese laufen eher auf die Änderung einer funktionellen Gruppe hinaus. Es beruhen z. B. die Reaktionen der magnesiumorganischen Verbindungen, die einzigen, welche sich in ihrer allgemeinen Anwendbarkeit mit den Aluminiumchloridreaktionen vergleichen lassen, auf der Beteiligung der Hg-Gruppe und anderer organischer funktioneller Gruppen.

Man ist heute noch nicht so weit, die Wirkung des Aluminiumchlorids theoretisch erklären zu können. Naheliegende elektronentheoretische Deutungen sind von physikalischer Seite (1) in Abrede gestellt worden. So wollen wir uns vorerst auf eine möglichst hypothesenfreie Besprechung der wichtigsten Reaktionsarten, welche durch Aluminiumchlorid hervorgerufen werden, beschränken. Eine solche Besprechung ist jetzt aus folgenden Gründen notwendig geworden: Seit der Einführung des Aluminiumchlorids in die organische Chemie durch *Friedel* u. *Crafts* (1877) und *Gustafson* (1878) sind die durch diesen Katalysator hervorgerufenen Reaktionen auf dem Gebiete der aromatischen Verbindungen außerordentlich stark ausgebaut worden (2),