

duktion über einige Zwischenstufen in ein Keton überführen, das struktidentisch ist mit dem natürlichen Östron, das sich aber von diesem durch die sterische Anordnung unterscheidet.

Die Diensynthese ist auch von W. Bockemüller³³⁾ zum Aufbau von Steroiden benutzt worden. Er hat in einem Vortrag die Addition von Methyl-cyclopentenon an das methoxylfreie Vinylderivat XLI mitgeteilt.

³³⁾ Diese Ztschr. 51, 188 [1938].

Dieser Überblick zeigt, daß in den letzten Jahren bemerkenswerte Ergebnisse erzielt worden sind. Vor allem sind die Methoden zur Darstellung von hydroaromatischen Verbindungen ganz wesentlich ausgebaut worden. Das eigentliche Ziel dieser Versuche aber — die verschiedenen Typen von Steroiden leicht zugänglich zu machen —, ist noch sehr entfernt und wird sich erst durch weitere ausdauernde Forschung erreichen lassen. [A. 64.]

(Eingeg. 16. August 1939.)

ZUSCHRIFTEN

Carbonathärte — Nichtcarbonathärte.

Veranlassung zu dieser Mitteilung gibt mir eine Arbeit von Dr. E. Heinerth über Wasserenthärtung, die in dieser Zeitschrift S. 392 erschienen ist und in puncto Härteterminologie Wünsche offen läßt.

Unter obiger Überschrift habe ich in der Ztschr. f. öffentl. Chemie 1911, H. VII, einen Aufsatz veröffentlicht, in dem ich den Fachgenossen nahelegte, in Wasseruntersuchungen, die der Behandlung des Wassers zwecks Enthärtung dienen, nicht mehr die für Bewertung der stöchiometrischen Verhältnisse unzulänglichen veralteten Begriffe und Ausdrücke „Temporäre (vorübergehende) Härte“ und „Permanente (bleibende) Härte“ zu gebrauchen, sondern sich an die für Berechnungszwecke unmißverständlichen Begriffe und Ausdrücke „Carbonathärte“ und „Nichtcarbonathärte“ zu halten. Viele Jahre vorher schon hatte ich die technischen Wasseranalysen diesem letzteren Schema entsprechend aufgebaut und dann in einem Drucksatz „Vorschläge zu einer praktischen Fassung der Ergebnisse technischer Wasseranalysen und rationelle Formeln zur Bestimmung und Berechnung des jeweils zweckmäßigsten Verfahrens für die technische Reinigung der Betriebswässer“, Ztschr. f. öffentl. Chemie 1907, H. XXIII, ein System von Formeln,

das allen möglichen Fällen gerecht wurde und dem die Begriffe „Carbonat- und Nichtcarbonathärte“ folgerichtig zugrunde lagen, zur Benutzung empfohlen.

Maßgebende Fachgenossen haben damals die Neuerung befürwortet und für die Praxis und literarische Arbeiten angenommen. Leider muß ich seit Jahren beobachten, daß die unzulängliche und unzutreffende veraltete Terminologie, die endgültig ins Museum gehört, sich wieder einzudrängen droht, was ich im Interesse der Sache lebhaft bedaure und mich zu der Bitte an die Fachgenossen veranlaßt, den betreffenden Lapsus zu vermeiden.

gez. Hundeshagen.

Erwiderung

an Hrn. Hundeshagen.

Den Gebrauch der Worte „permanent“ und „temporär“ in Verbindung mit Härte hielt ich für um so unbedenklicher, als er weitverbreitet ist (vgl. z. B. Chem. Ztbl. 1937, II, 3351, 1937, II, 3640, 1938, II, 1652, Riesenfeld, Lehrbuch d. anorg. Chem., 2. Aufl., Wien 1939, S. 442, P. Herrmann, Chemiker-Ztg. 63, 336 [1939] und das angelsächsische Schrifttum).

Die Ausdrücke „temporäre“ und „permanente“ Härte sind zwar unmißverständlich, aber bekanntlich inkorrekt (vgl. A. Splittgerber in Berl-Lunge; Chem. techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Berlin 1932, Bd. II, S. 149). Ich schließe mich deshalb der Bitte des Hrn. Hundeshagen an.

Dr. Erich Heinerth.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

The Institute of Metals.

31. jährliche Herbsttagung, Glasgow, 5.—8. September 1939.

Bis zu dem für die diesjährige Herbstversammlung des Institute of Metals in Glasgow vorgesehenen Zeitpunkt erschienen in den monatlichen Vorberichten die nachstehend referierten Arbeiten:

L. Northcott u. D. E. Thomas, Woolwich: *Dendritische Strukturen. Teil I: Der Einfluß der Kristallorientierung.*

Das Ziel dieser Untersuchung war die Prüfung der Zusammenhänge zwischen der mikroskopisch beobachteten Dendritenstruktur und der röntgenographisch festgestellten Orientierung der Kristallite bei bestimmter Leitung der Abkühlung der Versuchsprobe. Die Versuche wurden mit den wichtigsten Kupferlegierungen mit Zusätzen an Mn, P, Al, Sn und Zn (α - und β -Messing) vorgenommen. Zur Herstellung der Proben wurde die Schmelze nach einem früher¹⁾ entwickelten Verfahren in einen unten wassergekühlten Kupferblock ausgegossen; meist erhielt man im tieferen Teil der Probe säulenartige, im oberen Teil gleichgerichtete Kristalle. Zur Untersuchung wurden die Reguli in der Achsenrichtung durchgeschnitten und so lange wiederholt poliert und geätzt, bis die Oberfläche frei von Unreinheiten und Kratzern war und das dendritische Gefüge gut zutage trat. Der Zusatz der genannten Legierungselemente bedingt keine Änderung der Kristallisation im Vergleich zu reinem Kupfer, wohl aber konnten deutliche Unterschiede im Angriff des Ätzmittels festgestellt werden. Säulenförmige Kristalle waren so orientiert, daß eine [100]-Ebene, d. h. eine Würfelfläche, parallel zur Wachstumsrichtung lag. Axial gleiche Kristalle in derselben Probe waren nach Zufall angeordnet. Die die Dendritenstruktur bildenden Linien erwiesen sich als Ausschnitte von [100]-Ebenen. Diese Linien wurden um so schmaler und schärfer, je mehr die zugehörige [100]-Ebene sich senkrecht zur Kristalloberfläche befindet, und sie werden breiter und diffuser, wenn die [100]-Ebene sich der Kristalloberfläche nähert. Es wird nunmehr ein Verfahren ausgearbeitet, das die Kristallorientierung aus dendritischen Merkmalen zu bestimmen erlaubt.

A. J. Bradley u. H. J. Goldschmidt, Cambridge: *Eine Röntgenuntersuchung langsam gekühlter Eisen-Kupfer-Aluminium-Legierungen. I. Die eisen- und kupferreichen Legierungen.*

Die vorliegende Röntgenuntersuchung über die Konstitution der eisen- und kupferreichen Legierungen des ternären Systems Fe—Cu—Al stellt einen Ausschnitt aus einer umfassenden Arbeit über die Fe—Cu—Ni—Al-Legierungen dar. Zur Vereinheitlichung der

Nomenklatur wurden dabei folgende Bezeichnungen gewählt: α = kubisch-flächenzentriertes Gitter, β = kubisch-raumzentriertes Gitter, γ = kompliziert kubisches Gitter. Das besondere Kennzeichen dieses Teils des ternären Systems Fe—Cu—Al ist die große Ausdehnung des Gebietes der β -Struktur, das vom reinen Eisen über die Phase FeAl bis weit in Richtung der Verbindung CuAl reicht. In diesem Zustandsfeld wächst die Löslichkeit für Kupfer, die für reines Eisen weniger als 1/2% beträgt, schnell mit zunehmendem Al-Gehalt der Legierungen; sie erreicht bei 50% Al einen Höchstwert, hier sind 4/5 des Eisens durch Kupfer ersetzbar. Legierungen des Schnittes FeAl—FeCu₄Al₅ weisen die gleiche Struktur auf wie die entsprechenden Phasen in den Systemen Ni—Al und Cu—Al, wobei Leerstellen im Gitter auftreten. Das Zustandsfeld der α -Phase findet sich als schmaler Streifen vom reinen Kupfer bis etwa 20% Al bei einem Eisengehalt bis etwa 2%. Die Auflösung von Eisen in Kupfer und kupferreichen Legierungen des binären Systems Cu—Al bei höherer Temperatur ist mit einer Verengung des Gitters verbunden, bei langsamer Abkühlung wird das Eisen aus dem Kupfer quantitativ wieder abgeschieden.

II. Die aluminiumreichen Legierungen.

Im Gegensatz zu der verhältnismäßig einfachen schwermetallreichen Seite des Zustandsdiagrammes Fe—Cu—Al (vgl. vorstehendes Referat) ist die Aluminiumecke ziemlich kompliziert. Die Anwendung röntgenographischer Verfahren bei der Untersuchung dieses Systems zeigt besonders eindrucksvoll, daß auch wenig übersichtliche Gleichgewichtsfragen auf diese Weise geklärt werden können. Besonders die Festlegung der Grenzen zwischen den Zwei- und Dreiphasenfeldern wäre mit anderen Hilfsmitteln schwierig, wenn nicht gar unmöglich gewesen. Nach langsamer Abkühlung der Proben findet man in dem System 14 Einphasengebiete, davon 10, die schon in den binären Systemen Fe—Al und Cu—Al vorhanden sind. Auch für die Randsysteme wurden neue Daten beigebracht. Es bestehen 4 Gebiete fester Lösungen, deren Zusammensetzungen etwa den Formeln FeCu₁₀Al₁₀, FeCu₁₀Al₁₈, FeCu₄Al₈ und FeCu₄Al₁ entsprechen. Als Beispiel für die Kompliziertheit des Systems sei noch erwähnt, daß die Zusammensetzung FeCu₄Al₁ einschließende Phase jeweils mit einer von 6 Phasen im Gleichgewicht auftreten kann. FeCu₁₀Al₁₀ weist strukturelle Beziehungen zu den binären Phasen Cu₄Al₃ und CuAl auf.

J. Calvet, P. Jacquet u. A. Guinier, Paris: *Die Aushärtung von Kupfer-Aluminium-Legierungen extremer Reinheit.*

Das Problem der Aushärtung des Duralumins ist in den letzten Jahren infolge seiner Bearbeitung von den verschiedensten Seiten ungemein vorangetrieben worden und wird häufig schon als gelöst betrachtet. Vortr. stellen als neuen Gesichtspunkt in ihren Untersuchungen den Reinheitsgrad der verwendeten Ausgangsmetalle zur

¹⁾ Vgl. Chem. Fabrik 11, 305 [1938].

Erörterung, ihre Legierung mit 5,22% Cu wurde aus 99,998%igem Aluminium und Elektrolytkupfer zusammengeschmolzen. Die Untersuchung geschah durch Härtemessungen, Röntgenaufnahmen und mikroskopische Prüfungen, dabei wurden Vergrößerungen bis 3560fach angewendet, als Versuchstemperaturen werden 25, 100, 150, 200, 250 und 300° angegeben. Bei hohen Temperaturen (250 und 300°) ist die Härtung wenig ausgeprägt, sie wird verursacht durch die Ausscheidung einer neuen Phase mit tetragonaler Symmetrie. Ihre Orientierung erfolgt in gleicher Weise wie die der Kristalle der festen Lösung. Mit steigender Anlaßdauer verschwindet diese Phase, und es bildet sich langsam CuAl_2 . Bei tieferen Temperaturen (25 und 100°) ist der Härteanstieg stärker. Bei 25° finden sich auch nach längerer Zeit keine Anzeichen für eine Ausscheidung, bei 100° treten die ersten sichtbaren Ausscheidungen erst nach 120 Tagen in Erscheinung. Röntgenuntersuchungen zeigten, daß es sich dabei um eine Fällung von Kupferatomen handelt, diese treten in dünnen Schichten von etwa 4 Å Dicke und 50–200 Å Länge und Breite auf. Die Schichten liegen parallel zur Würfel Fläche des Mischkristalls, aus dem sie entstanden, innerhalb des gesamten Kristalls sind sie nach Zufall verteilt. Bei mittleren Temperaturen (150 und 200°) überlagern sich diese beiden Erscheinungen; dabei bilden sich zunächst die Ansammlungen der Kupferatome, und erst später tritt die Ausscheidung der tetragonalen Phase ein.

J. L. Haughton u. A. E. L. Tate, Teddington, Nat. Phys. Lab.: *Magnesiumlegierungen. VIII. Eine weitere Untersuchung der mechanischen Eigenschaften einiger geschmiedeter Legierungen.*

Die Arbeit gliedert sich in zwei Teile. Zunächst wird der Einfluß der Schmiedebearbeitung auf die mechanischen Eigenschaften einiger Magnesiumlegierungen mit Zusätzen an Silber (1,5%) und Aluminium (6%) behandelt, im zweiten Teil folgt der Einfluß anderer Zusätze auf geschmiedete Proben. Vor der Bearbeitung bei tieferen Temperaturen (200°) erwies es sich zur Erzielung besserer Ergebnisse als günstig, bei 330–380° ein Schmieden bis zur Reduktion um 50% vorzunehmen. 200° ist die tiefste Temperatur, bei der eine einwandfreie und sichere Weiterverarbeitung durch Pressen möglich ist. Ein Anlassen zwischen der anfänglichen Hochtemperaturbehandlung und dem dann folgenden Schmieden wirkt sich auf die mechanischen Eigenschaften ungünstig aus. Indessen ist bei manchen Legierungen nur so die Möglichkeit einer weiteren Verarbeitbarkeit unter der Presse zu erzielen. Von Vorteil kann auch eine Vorbehandlung bei höherer Temperatur sein. Die Ermüdungsgrenzen werden durch Pressen bei tieferen Temperaturen günstig beeinflusst. Die Untersuchung der verschiedensten Zusätze (Al, Cd, Zn, Ag, Mn), einzeln und bis zu vier gleichzeitig, erwies, daß die früher beschriebene Legierung mit 6,5% Al und 1,5% Ag von keiner der jetzt untersuchten Proben übertroffen wurde, wenngleich einige andere ihr nahekommen. Eine Legierung mit 3,1% Zn verdient Beachtung, weil sie mancher Handelslegierung mit 11% Zusätzen überlegen ist; Zusätze von 2% Cd und 4% Zn bedingen eine Erhöhung der Dehnung.

E. A. Owen, J. Rogers u. J. C. Guthrie, Bangor, Northwales, Univ.: *Eine Röntgenuntersuchung der Silber-Cadmium-Legierungen.*

Es werden die Ergebnisse röntgenographischer Untersuchungen am System Silber–Cadmium mitgeteilt, die sich vor allem auf die Ermittlung der Kristallstruktur und der Phasengrenzen erstrecken. Da die Arbeit wesentliche Abweichungen von dem bisher angenommenen Diagramm dieses Systems brachte, wird unter der Annahme der Richtigkeit früherer Bestimmungen über die Temperaturen der peritektischen Umsetzungen usw. ein neues Zustandschaubild aufgestellt. Bei etwa 50% tritt eine bisher unbekannte Phase (ζ) auf, die aus der β -Phase durch Umwandlung im festen Zustand entsteht. Eine früher bei etwa 80% Cd angenommene Phase existiert nicht, diese Zusammensetzung fällt vielmehr noch in den Homogenitätsbereich der δ -Phase. Die jetzt nachgewiesenen Phasen weisen folgende Gitter auf: α = kubisch-flächenzentriert, β = kubisch-raumzentriert, γ = kubisch-raumzentriert mit 52 Atomen im Elementarbereich, ζ , δ und ϵ (Cd) = hexagonal-dichteste Kugelpackungen.

W. H. J. Vernon, E. J. Akeroyd u. E. G. Stroud, Teddington: *Die direkte Oxydation des Zinks.*

Es wird die direkte Oxydation des Zinks in Luft bei 25–400° untersucht. Bis etwa 225° ist die Oxydationsgeschwindigkeit äußerst klein, sie steigt dann jedoch rasch an. Spuren Fett, die beim Polieren in die Oberfläche gelangen und durch das übliche Entfetten nicht zu entfernen sind, können die Werte für die Oxydation fälschen. Sorgt man dagegen durch Abschmirgeln oder Abätzen mit Säure unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln für eine saubere Oberfläche, so erhält man einwandfrei reproduzierbare Zahlen. Abschmirgeln ergibt eine Oberfläche, in die eine bestimmte Menge Oxyd eingeschlossen ist, das wohl anorph ist; beim Erhitzen verstärkt sich dieses Oxyd zu einer zusammenhängenden Schicht. Durch Verflüchtigung des darunterliegenden Metalls läßt sich der Oberflächenoxydfilm isolieren. Er ist unter Umständen sehr widerstandsfähig, man kann gelegentlich das Metall in ihm schmelzen, ohne daß er zerfällt. Während metal-

lisches Zink sich in Abwesenheit von Sauerstoff bei relativ niedrigen Temperaturen verflüchtigen läßt, gelingt dieses in Luft von Atmosphärendruck unterhalb 400° nicht mehr. Zwischen dem Betrage der Oxydation und der Zeit besteht die Beziehung: $w = k \cdot \log(at+1)$, wenn man von sehr kurzen Reaktionszeiten absieht. Diese Gleichung gilt indessen streng nur oberhalb 225°, unterhalb dieser Temperatur werden die Abweichungen zunehmend stärker. Bei Kenntnis der Konstanten k und a , die vom Vortr. unter den verschiedensten Bedingungen ermittelt wurden, ist es möglich, für jede gegebene Temperatur und Zeit den Betrag der Oxydation vorauszusagen. Oberhalb 225° gilt für die Abhängigkeit der Oxydation von der Temperatur die Gleichung: $d \log w/dT = -Q/RT^2$; man erhält bei Auftragung der Werte für $\log w$ gegen die reziproke Temperatur eine Gerade. Unterhalb 225° hängt das Verhältnis sehr stark von den Oberflächenbedingungen der Probe ab. Abschmirgelte Proben zeigen von 25° an aufwärts eine sehr schwache Zunahme der Oxydation und sind in ihrem Verhalten unabhängig von einer vorherigen termischen Behandlung. An geätzten und anodisch polierten Proben steigt die Oxydation zunächst zu einem Höchstwert (bei etwa 130°) an und sinkt dann bis 225° wieder ab. Der Anstieg oberhalb 225° ist sehr steil.

S. W. Smith u. J. H. Watson, London: *Ein Beitrag zur Untersuchung der Seigerung in Kupfer-Silber-Legierungen.*

Es wurde der Einfluß eines geringen Nickelzusatzes auf die Seigerung von Kupfer-Silber-Legierungen in der Nähe der eutektischen Zusammensetzung und auch auf der silberreichen Seite des Systems untersucht. Dabei ergab sich einmal, daß die Variationsmöglichkeiten in der Zusammensetzung stark vergrößert werden; die Richtung der Silberanreicherung kann sich dabei völlig umkehren. Die Anreicherung bzw. Verarmung braucht sich nicht mehr stetig von der Außenseite des Gußkörpers nach dem Innern zu ändern, vielmehr können periodische Maxima und Minima auftreten. Die Verteilung des Kupfers (und auch die von Zink) zwischen dem Silber und dem Nickel in der festen Legierung scheint einem gleichmäßigen Wert zuzustreben. Weiterhin wird dargelegt, daß unter den Bedingungen einer langsamen Abkühlung die Seigerung nach dem spezifischen Gewicht erfolgt, so daß leichtere Primärkristalle in der Restschmelze aufsteigen, schwerere dagegen zu Boden sinken. Unter den Bedingungen des Kokillengusses dagegen kann dieses Verhalten weniger ausgeprägt sein als das Bestreben, von der Wand der Form fort in die heißere Mitte zu gelangen.

J. W. Cuthbertson, Manchester, Univ.: *Die anodische Oxydation des Aluminiums.*

Das Ziel der Untersuchung bestand in der Feststellung des Unterschiedes der drei zur anodischen Oxydation des Aluminiums gebräuchlichen Elektrolyte, Chromsäure, Schwefelsäure und Oxalsäure, besonders im Hinblick auf die elektrischen Eigenschaften der Elektrodenoberflächen. Die Arbeit wurde mit Hilfe des Kathodenstrahl oscillographen ausgeführt. Bei der Aufnahme von Stromspannungskurven erhielt man geschlossene Schleifen, deren Form vom Elektrolyten abhängt und durch eine dünne aktive Zwischenschicht zwischen Elektrode und der stärkeren Oxydschicht bedingt sein dürfte. Die elektrostatische Kapazität dieser Schicht ist extrem hoch. Der Absolutwert hängt wiederum vom Elektrolyten ab. Er ist am höchsten für Chromsäurelösungen und am niedrigsten für Schwefelsäure; Oxalsäure nimmt eine Mittelstellung ein. Aus der Konstanz der Form der Schleifen läßt sich auf die konstante Dicke der aktiven Schicht schließen. Eine exponentielle Zunahme der Schichtdicke, wie sie von anderer Seite angegeben wird, konnte nicht festgestellt werden. Es ließ sich zeigen, daß die endgültige Oxydschicht um so besser und um so weniger porös ist, je vollkommener die physikalische Beschaffenheit der aktiven Zwischenschicht ist. Die Bedingungen sollten deshalb so gewählt werden, daß der dielektrische Verlust und damit die Größe der von der Schleife umschlossenen Fläche bei gegebenem Energieaufwand ein Maximum aufweist. Das erscheint besonders wichtig in schwefelsauren Elektrolyten, wo ein unzulässiges Anwachsen der Stromdichte für den Film sehr nachteilig ist. Chromsäure gibt die größten und vollkommensten Schleifen und wird deshalb als den anderen Elektrolyten überlegen angesehen.

W. A. Baker, London, British Non-Ferrous Metals Research Association: *Die Kriecheigenschaften von Weichloten und weichgelösten Verbindungen.*

Die Kriecheigenschaften gegossener Weichlote werden vornehmlich durch Zusammensetzung, Konstitution und Makrostruktur bestimmt. Grobe Makrostrukturen bedingen hohen Kriechwiderstand, wobei unter dem Ausdruck Kriechwiderstand die Kraft verstanden wird, die zur Erzielung einer bestimmten geringen Kriechgeschwindigkeit nötig ist. Im Bereich 50% (Eutektikum) bis 100% Pb ist die eutektische Zusammensetzung selbst am widerstandsfähigsten gegen Kriechen, u. zw. sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei 80°. Antimonhaltige Proben haben, besonders wenn sie eutektisch sind, hohe Kriechwiderstände, sie sind aber auch den antimonfreien Proben hinsichtlich Zugfestigkeit überlegen. Die Kriechfestigkeit bei 80° beträgt etwa 20–30% derjenigen bei Raumtemperatur.

Kupfer als häufigste Verunreinigung handelsmäßiger Lote verbessert den Kriechwiderstand antimonfreier Proben bei Gehalten bis 0,1%, und den antimonhaltiger Legierungen bei Gehalten bis 0,18%. Silber ist von ähnlichem Einfluß. Kurzversuche geben über die Scherfestigkeit weichgelöteter Verbindungen keine befriedigende Auskunft. Zur Beurteilung der Eigenschaften von Lötungen im Dauerversuch werden deren Kriecheigenschaften herangezogen. Im Falle des Stahls als Versuchsmaterial sind die Kriechfestigkeiten der Verbindungen die gleichen wie im massiven Lot, da die Zusammensetzung der Lötsschicht hier durch das Grundmetall kaum verändert wird. Beim Löten kupferhaltiger Materialien nimmt das Lot stets größere Mengen Kupfer auf, dadurch steigt der Kriechwiderstand der Lötsschicht und damit der der Verbindung beträchtlich. Noch deutlicher ist das beim Löten von Messingen zu beobachten, hier dürfte indessen noch ein zusätzlicher Einfluß von geringen Mengen aufgenommenen Zinks vorhanden sein.

F. W. Jones u. C. Sykes, Manchester: *Die Umwandlungen in den Kupfer-Palladium-Legierungen.*

Die Aufstellung des Zustandsschaubildes für das System Cu—Pd erfolgte auf Grund eigener Röntgenuntersuchungen an sehr langsam abgekühlten Legierungen und auf Grund einer Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen von *R. Taylor*¹⁾, die durch eigene Messungen ergänzt und bestätigt wurden. Die Gleichgewichtseinstellung vollzieht sich sehr langsam, es wurde deshalb in manchen Fällen während der etwa 4 Monate währenden Abkühlung von 500 auf 250° der Widerstand laufend geprüft und die Temperatur erst nach dessen Konstantwerden weiter gesenkt. Oberhalb etwa 600° sind Kupfer und Palladium lückenlos mischbar, bei tieferen Temperaturen treten mehrere geordnete Phasen auf. Die Umwandlung in der Nähe der Zusammensetzung Cu₃Pd ist von der der Phase Cu₃Au recht verschieden. Sowohl bei den Leitfähigkeitsmessungen als auch bei den Röntgenaufnahmen ergab sich das Maximum der mit der Umwandlung vom kubisch ungeordneten in den kubisch geordneten Zustand verbundenen Erscheinungen nicht bei 25 At.-% Pd, sondern bei etwa 17 At.-%. Bei der Zusammensetzung Cu₃Pd wandelt sich der bei hoher Temperatur kubisch-flächenzentrierte Mischkristall bei langsamer Abkühlung in ein geordnetes Gitter mit tetragonalen Symmetrie um. Bei der Umwandlung der mit CuPd bezeichneten Phase erscheint bemerkenswert, daß das Maximum der Umwandlungstemperatur bei etwa 40 At.-% Pd liegt (Temperatur 598°). Die Umwandlung läßt sich durch Abschrecken nicht unterdrücken und ist mit nur geringer Hysterese verbunden. Die Tieftemperaturform des CuPd kristallisiert kubisch-raumzentriert, der Übergang ungeordnet → geordnet ist also mit einer Strukturänderung verbunden. Aus Messungen der spezifischen Wärme wird die Umwandlungswärme der Legierung Cu₃Pd zu 510 cal/g-Atom Legierung abgeleitet; dieser Wert ist niedriger als der unter Zugrundelegung der Theorie von *Bragg u. Williams* berechnete (660 cal). Wie bei der Phase Cu₃Au kann es bei rascher Abkühlung auch bei der Legierung Cu₃Pd zur Ausbildung kleinerer in sich geordneter Bezirke kommen, die gegeneinander versetzt sind.

W. A. Baker, London, British Non-Ferrous Metals Research Association: *Die Bestimmung des Sauerstoffs in Metallen.*

In Anlehnung an die Arbeiten von *Jander u. Krieger*²⁾ und *Nilsche u. Waibel*³⁾ wird ein Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Schwermetallen entwickelt. Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen werden dabei die Oxyde durch Erhitzen in einem nur geringen Überschuß an reinem Wasserstoff reduziert. Das dabei gebildete Wasser wird bei —80° ausgefroren und anschließend unter vermindertem Druck verdampft. Der Wasserdampfgehalt wird durch die Bestimmung des Dampfdrucks ermittelt, das Verfahren erscheint gerade für geringe Sauerstoffmengen besonders geeignet. Das Verbrennungsrohr bestand aus Quarz; bei Metallen, deren Oxyde sich in festem Zustand reduzieren lassen (z. B. Kupfer), bestand das Schiffchen zur Aufnahme der Substanz aus Quarz, in Fällen, in denen die Probe geschmolzen werden muß (z. B. Blei), aus Aluminiumoxyd. Der Eintritt des Wasserstoffs in die Apparatur erfolgte durch einen fingerhutartigen Aufsatz aus 0,1 mm starkem Palladiumblech, der in einem elektrischen Ofen erhitzt wurde; diese Anordnung erlaubte eine genaue Dosierung des Reduktionsmittels.

L. E. Price u. G. J. Thomas, Cambridge: *Der Schutz des Silbers durch elektrolytische Abscheidung von Berylliumoxyd.*

Die Anlaufbeständigkeit des Silbers und seiner Legierungen kann durch elektrolytische Niederschlagung eines dünnen und unsichtbaren⁴⁾ Films von wasserhaltigem Beryllium- oder Aluminiumoxyd auf deren Oberfläche sehr verbessert werden. Die nähere Untersuchung der Bedingungen, unter denen die Abscheidung solcher schützenden Filme aus Berylliumsulfatlösungen möglich ist, ergab, daß bei pH-Werten zwischen dem der Bildung des basischen Sulfats BeSO₄·Be(OH)₃ und dem der vollständigen Fällung des Hydroxydes

guthaftende Schutzschichten entstehen. Durch Beobachtung des Kathodenpotentials während der Abscheidung läßt sich die Bildung des Berylliumoxydfilmes gut verfolgen. Auch bei der kathodischen Behandlung des Silbers in Lösungen von Berylliumnitrat, Berylliumchlorid, Aluminiumchlorid und Aluminiumsulfat erhält man brauchbare Oberflächenfilme. Zur Erklärung des Bildungsmechanismus kommen zwei Möglichkeiten in Frage. 1. Es entsteht durch die kathodische Behandlung freies Alkali, und dieses fällt aus Lösungen, die an BeO bzw. Be(OH)₂ gesättigt sind, auf der Oberfläche des Silbers eine Schutzschicht aus. Für diese Annahme spricht die Beobachtung, daß Lösungen mit höheren Säuregehalten, als sie der Bildung von BeSO₄·Be(OH)₃ entsprechen, keine Niederschläge und damit auch keine Schutzschichten entstehen lassen. Der positiv geladene Niederschlag wird von der Oberfläche angezogen und haftet hier fest. 2. Lösungen der angegebenen pH-Werte sind kolloidal; die Kolloidteilchen werden wegen ihrer positiven Ladung ebenfalls angezogen und scheiden sich bei der kathodischen Behandlung ab. Der weitere Vorgang besteht dann in jedem Falle in einer elektroosmotischen kathodischen Trocknung während der Elektrolyse.

J. W. Donaldson, Greenock: *Die thermischen Leitfähigkeiten einiger industrieller Legierungen des Kupfers und Nickels.*

Die Untersuchungen erstreckten sich auf 3 Gruppen handelsüblicher Legierungen. Die erste Gruppe umfaßte zwei Messinge hoher Zugfestigkeit und drei Aluminiumbronzen in gegossenem und gewalztem Zustand, die zweite Gruppe bestand aus sechs hochnickelhaltigen Legierungen unter Einschuß von gegossenem und gewalztem sowie siliciumhaltigem Monelmetall und Inconel, die dritte Gruppe endlich enthielt 4 Nickelbronzen mit 5, 15, 30 und 50% Nickel. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden im Temperaturbereich von 40° bis 520° vorgenommen, der Anstieg der Wärmeleitfähigkeit erfolgte stets gleichförmig mit steigender Temperatur. Die zugestenen Bronzen zeigten zwischen 100 und 400° eine Zunahme des Wertes um etwa 25%; bei den Aluminiumbronzen ist der Anstieg stärker, er beträgt bei nickelhaltigen Legierungen dieser Gruppe 35—50%. In dieser Größenordnung liegt auch die Leitfähigkeitszunahme bei den hochnickelhaltigen Legierungen und den Nickelbronzen. Gegossenes Inconel zeigt eine geringere Zunahme von 22%. Im allg. hat die Bearbeitung durch Walzen nur einen geringen Einfluß auf die Wärmeleitfähigkeit.

NEUE BÜCHER

Fortschritte in der Hellstoffchemie. Herausg. von Prof. Dr. J. Houben. 2. Abt.: Die Ergebnisse des wissenschaftl. Schrifttums. Unter Mitarb. von J. Boedler, W. Fischer, R. Grütner, E. Keeser, H. Pflug, H. Staub, W. Ulrich. Dargestellt von J. Houben und E. Pfankuch. III. Band: Die heterocyclischen Verbindungen mit Ring-Sauerstoff- und einem oder zwei Ring-Stickstoff-Atomen. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1939. Preis geh. RM. 220,—, geb. RM. 230,—.

Der nunmehr vorliegende stattliche Band von 1361 Seiten umfaßt die Beschreibung der physiologischen Wirkungen der im Titel angegebenen Körperklassen. Nach einer kurzen chemischen Charakterisierung und Hinweisen über die Herstellungsweisen der einzelnen Körper werden wie in den vorangehenden Bänden die in der Literatur niedergelegten Wirkungen beschrieben. Die Literatur ist, wie der Herausgeber in einem kurzen Vorwort bedauernd bemerkt, nur bis 1932 berücksichtigt, es mußte auf Wunsch des Verlags von einer Aufnahme der neueren Literatur Abstand genommen werden, obwohl der Band im Manuskript schon 1933 vorlag. Trotzdem bildet auch dieser neue Band des *Houben* eine nahezu unerschöpfliche Fundgrube der Belehrung und Anregung und wird wie seine Vorgänger für den praktisch wie auch für den schriftstellerisch arbeitenden Chemiker und Biologen ein unentbehrlicher Ratgeber sein, der ihm das mühsame Studium und Aufsuchen der Originalliteratur in hohem Maße erleichtert. Aus der Fülle des Inhalts sei nur auf einige Stoffklassen, wie die Pyridin- und Chinolinabkömmlinge, die Pyrazolone und Barbitursäuren, das Histamin, Acridinderivate und eine große Anzahl von Alkaloiden verwiesen, alles Körper, deren Kenntnis jeden irgendwie mit Arzneimitteln Beschäftigten brennend interessieren muß. Ein reichhaltiges Sach- und Autorenregister erleichtert den Gebrauch. Neben der Bewunderung für die ungeheure Arbeitsleistung, die in der vorbildlichen Registrierung und Ordnung des umfangreichen Tatsachenmaterials zum Ausdruck kommt, wird jeder Interessierte dem Herausgeber und dem Verlag zu Dank verpflichtet sein für die Fortsetzung dieser Sammlung, die auf Jahre, wenn nicht Jahrzehnte hinaus unübertroffen bleiben wird. *K. Junkmann.* [BR. 151.]

Physiologische Chemie für Mediziner und Biologen. Von Dr. W. Brandt. Francksche Verlagsbuchhandlung. Stuttgart. 148 S. Preis geh. RM. 5,50, geb. RM. 6,80.

Bei Mediziner und besonders bei Biologen besteht erfahrungsgemäß ein Bedürfnis nach einer kurzen zusammenfassenden Darstellung der physiologischen Chemie. Man kann über den Wert solcher Bücher verschiedener Meinung sein. Der Verfasser will sie

¹⁾ *R. Taylor, J. Inst. Metals* 54, 255 [1934].

²⁾ *W. Jander u. A. Krieger, Z. anorg. allg. Chem.* 232, 57 [1937].

³⁾ *E. Nilsche u. F. Waibel, Wiss. Veröff. Siemens-Konz.* 15, 87 [1936].

⁴⁾ Vgl. dazu indessen die Untersuchungen von *E. Raab* (diese Ztschr. 52, 505 [1939]), in denen zwar die Erhöhung der Anlaufbeständigkeit bestätigt wird, aber gleichzeitig durch Reflexionsmessungen nachgewiesen wird, daß Farbe und Glanz des Silbers durch derartige Abscheidungen ungünstig beeinflusst werden.