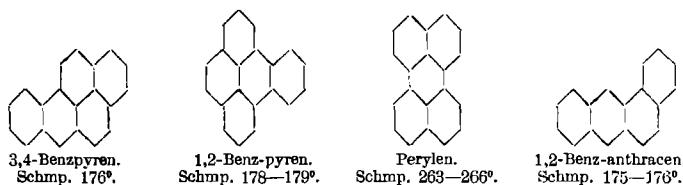
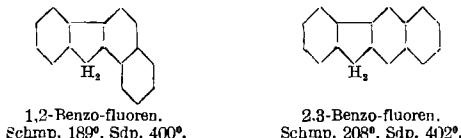


Dieser gleichfalls sehr schwer lösliche und schön kristallisierende Stoff begleitet das Chrysen auch in ähnlicher Menge wie das Triphenylen.

Durch Ausziehen von über 440° siedenden Pechfraktionen mit verschiedenen Lösungsmitteln, stufenweises Kristallisieren in Verbindung mit Pikrataufkonzentration wurden vor einigen Jahren von Cook, Hewett u. Hieger folgende neue Stoffe aufgefunden (58):



Die beiden ersten Kohlenwasserstoffe, vor allem das 3,4-Benz-pyren, sind weithin bekanntgeworden als krebs-erregende Körper<sup>1)</sup>. Die am leichtesten durch Fraktionierung vorzubereitenden, um 400° siedenden Vorlauffraktionen des Pechs wurden hier kürzlich einer etwas eingehenderen Untersuchung unterworfen. Mittels des auch hier wieder bestens anwendbaren Verfahrens der Weißgerberschen Ätzkali- und Natriumschmelze wurden zwei Kohlenwasserstoffe rein dargestellt, welche in diesem Siedebereich einen größeren Raum einnehmen, das 1,2- und das 2,3-Benzo-fluoren (59).



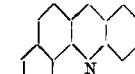
Eine etwas tiefer im Siedebereich des Pyrens (393°) übergehende Fraktion erwies sich als reich an sauerstoffhaltigen Verbindungen, als deren Hauptbestandteil das schon erwähnte Brasans festgestellt wurde, welches sich hier allein schon durch Kristallisation leicht in größerer Menge abscheiden lässt. In den Mutterlaugen des Brasans wurde noch ein anderer recht interessanter sauerstoffhaltiger Körper aufgefunden, das bis dahin noch nicht bekannte, in Nadeln kristallisierende 1,9-Benzo-xanthen (59). Dieser Stoff ist der erste einen Pyranring enthaltende Bestandteil des Steinkohlenteers. Der Nachweis des Brasans, des 1,9-Benzo-xanthens wie auch des Phenanthridions ist deshalb besonders von Bedeutung, weil man sich

<sup>1)</sup> Auf Grund dieser Eigenschaft, welche als Schlagwort vielfach missbraucht worden ist, wurden im Ausland hin und wieder in wenig Sachkenntnis vertratender Weise Stimmen gegen die Verwendung des Straßensteers laut. Darum wurden im hiesigen Laboratorium durch Dr. L. Rappaport die Benzopyrene nach den Angaben ihrer Entdecker abgeschieden, um die Menge, in welcher sie im Pech bzw. im Teer enthalten sind, für den Meillerischen Teer zu ermitteln. Wir stellen fest, daß 132 kg gewöhnliches Pech (E. P. ~70°) ~ 1 g 3,4-Benz-pyren enthalten; dieses kommt also in 0,00076% im Pech und 1 ~ 0,0004% im Steinkohlenteer vor. Rechnet man bei der Oberflächenteerung 1 kg Pech auf 1 m<sup>2</sup>, bei 8–10 mm Schichtdicke, also ~ 100 g auf die Oberfläche, so würde sich 1 kg 3,4-Benz-pyren bei 8 m Straßenbreite auf etwa 185 km Straßenlänge verteilen. Aus diesen Zahlen ergibt sich wohl von selbst die Haltlosigkeit der gegen den Straßensteer gemachten Einwände.

nunmehr ungefähr vorstellen kann, wie die im Steinkohlenteerpech in reichlicher Menge vorkommenden sauerstoffhaltigen Körper gebaut sind. Das Pech ist praktisch frei von Phenolen, enthält aber doch 1,5–2% Sauerstoff, es besteht demnach zu fast 30% aus sauerstoffhaltigen Stoffen.

Alle Pechdestillate enthalten Basen in Mengen von etwa 5–6%. Über ihre Beschaffenheit ist noch nichts bekanntgeworden. In jüngster Zeit gelang hier die Reindarstellung der ersten Base aus dem Pech. Durch stufenweises Ausfällen der in Salzsäure gelösten Rohbasen der Chrysenfraktion wurde neben anderen Basen, deren Bau noch nicht feststeht, das 3,4-Benz-acridin rein erhalten (60).

Die Zahl der mit Sicherheit im Steinkohlenteer nachgewiesenen Verbindungen wird sich, alles in allem, in den letzten 30 Jahren wohl ungefähr verdoppelt haben. Ein Vielfaches an neuen Stoffen dieser jetzt vielleicht 180 oder etwas mehr betragenden Zahl ist noch zu entdecken. Jeder neue Fund zeigt aber immer wieder, wie unerreichbar weit das ideale Endziel der Steinkohlenteerverarbeitung ist, welches Weißgerber, der unvergessene Begründer und Förderer der neueren Teerforschung, einmal folgendermaßen kennzeichnete: Völlige Auflösung des Steinkohlenteers in seine Bestandteile unter gleichzeitiger Nutzbarmachung ihrer besonderen Eigenschaften.



3,4-Benz-acridin.  
Schmp. 107°, Sdp. 433°.

#### Schrifttum.

- (1) M. Weger, diese Ztschr. **22**, 388, 391 [1909]. — (2) R. Weißgerber, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 1659 [1901]. — (3) P. Raschig, diese Ztschr. **28**, 409 [1915]. — (4) R. Weißgerber, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 569 [1909]; A. Spilker u. A. Dombrowsky, ebenda **42**, 572 [1909]; D. R. P. 205465; Ges. f. Teerverarbeitung m. b. H. — (5) D. R. P. 345867, Ges. f. Teerverarbeitung m. b. H. u. R. Weißgerber. — (6) D. R. P. 589560, 590233, *Rüggerswerke A.-G.* u. L. Kahl. — (7) R. Weißgerber, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 3520 [1910]. — (8) D. R. P. 454696, Ges. f. Teerverarbeitung m. b. H. u. O. Kruber. — (9) O. Kruber, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2752 [1929]. — (10) O. Kruber, ebenda **62**, 2877 [1929]; D. R. P. 515543, Ges. f. Teerverarbeitung m. b. H. u. O. Kruber. — (11) R. Weißgerber u. O. Kruber, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1566 [1929]. — (12) D. R. P. 325712, 333150, 341537, 350737, 353912, Ges. f. Teerverarbeitung m. b. H. — (13) R. Weißgerber u. E. Moehrle, Brennstoffchem. **2**, 2 [1921]. — (14) O. Kruber, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1566 [1929]. — (15) O. Kruber u. W. Schade, ebenda **69**, 1722 [1936]. — (16) R. Weißgerber u. O. Kruber, ebenda **52**, 348 [1919]. — (17) R. Weißgerber, ebenda **52**, 370 [1919]. — (18) O. Kruber u. W. Schade, ebenda **68**, 11 [1935]. — (19) O. Kruber u. A. Marx, ebenda **72**, 1970 [1939]. — (20) O. Kruber, ebenda **72**, 1972 [1939]. — (21) Patentanmeldung G. 100533 IV d. 12a, Ges. f. Teerverarbeitung m. b. H. — (22) O. Kruber, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1882 [1932]. — (23) O. Kruber, ebenda **65**, 1382 [1932]. — (24) O. Kruber u. A. Marx, ebenda **71**, 2478 [1938]. — (25) D. R. P. 545583, Ges. f. Teerverarbeitung m. b. H., O. Kruber, H. Käffler u. W. Thies. — (26) O. Kruber, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1382 [1932]. — (27) O. Kruber u. A. Marx, ebenda **71**, 2478 [1938]. — (28) R. Weißgerber, ebenda **47**, 3175 [1914]; D. R. P. 285666, Ges. f. Teerverarbeitung m. b. H. u. O. Kruber. — (29) O. Kruber, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1653 [1933]. — (30) O. Kruber (unveröffentlicht). — (31) O. Kruber, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1653 [1933]. — (32) O. Kruber (unveröffentlicht). — (33) D. R. P. 254716, F. Raschig. — (34) D. R. P. 447540, Ges. f. Teerverarbeitung m. b. H. u. E. Moehrle. — (35) H. Brückner, diese Ztschr. **41**, 1043 [1928]. — (36) u. (37) O. Kruber u. A. Schnitt, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2270 [1931]. — (38) O. Kruber u. A. Marx (unveröffentlicht). — (39) O. Kruber u. W. Morneweg, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2485 [1939]. — (40) O. Kruber u. W. Schmieden, ebenda **72**, 655 [1939]. — (41) O. Kruber u. A. Marx (unveröffentlicht). — (42) O. Kruber, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 107 [1936]. — (43) O. Kruber, ebenda **68**, 246 [1936]. — (44) O. Kruber, ebenda **65**, 1382 [1932]. — (45) O. Kruber, ebenda **67**, 1000 [1934]. — (46) J. R. Braun u. E. Anton, ebenda **62**, 145 [1929]. — (47) O. Kruber u. A. Marx, ebenda **71**, 2478 [1938]. — (48) O. Kruber u. A. Marx, ebenda **71**, 2478 [1938]. — (49) J. Stielisch u. R. Sandke, ebenda **68**, 433 [1938]. — (50) O. Kruber u. W. Schade, ebenda **71**, 2478 [1938]. — (51) O. Kruber, Brennstoffchem. **13**, 187 [1932]. — (52) O. Kruber u. W. Schade, ebenda **14**, 124 [1933]. — (53) K. Alder u. G. Stein, Liebig's Ann. Chem. **485**, 223 [1931]. — (54) O. Kruber u. W. Morneweg, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2485 [1938]. — (55) A. Winterstein, K. Schön, H. Vetter, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **230**, 158 [1934]. — (56) H. Käffler, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1812 [1935]. — (57) O. Kruber, ebenda **72**, 771 [1939]. — (58) J. W. Cook, C. L. Hewett, I. Hieger, J. chem. Soc. London, **1933**, 395. — (59) O. Kruber, **70**, 1570 [1937]. — (60) O. Kruber (unveröffentlicht).

Eingeg. 15. November 1939. [A. 100.]

## Zur Thermochemie der Legierungen\*)

Von Dozent Dr.-Ing. FRIEDRICH WEIBKE. Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung, Stuttgart

Als vor nunmehr knapp 20 Jahren W. Biltz die ersten systematischen Untersuchungen über die Bildungswärmen von Legierungen veröffentlichten, stießen diese Arbeiten zunächst nur auf geringes Interesse. So waren bis vor kurzem diese und die in der Folgezeit von der Biltzschen Schule ermittelten Daten die einzige zuverlässigen Angaben über die Thermochemie der metallischen Systeme. Inzwischen hat sich mit zunehmender Erkenntnis der Bedeutung thermochemischer Unterlagen für metallurgische und metallkundliche Fragen die Sichtlage grundlegend geändert, und es wird heute an den verschiedensten Stellen an der Erkundung und Häufung des Tatsachenmaterials dieses Gebietes gearbeitet. Dem Nutzeffekt dieser Arbeit und ihrer Auswertung kommt es zugute, daß inzwischen die verschiedensten Möglichkeiten zur Bestimmung der Bildungswärmen teils neu ausgearbeitet, teils aus anderen Zweigen der Thermochemie nach entsprechender Überarbeitung übernommen wurden. So stehen heute

neben dem, wenn wir so sagen wollen, klassischen Verfahren der Lösungscalorimetrie zur Erkundung des energetischen Verhaltens der Legierungen mannigfache Wege zur Verfügung, die sich in direkte und indirekte Methoden unterteilen lassen.

Die erste Gruppe umfaßt die calorimetrischen Verfahren: sie wurde in den letzten Jahren ungemein bereichert durch die im Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf von Körber u. Oelsen vornehmlich an Legierungen der Eisenmetalle ausgearbeitete Methode der unmittelbaren Vereinigung der Legierungskomponenten im Calorimeter. Seith u. Kubaschewski haben später dieses Verfahren den besonderen Anforderungen der Nichteisenmetalllegierungen angepaßt. Aus Messungen der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme hat C. Sykes in mehreren Arbeiten die Umwandlungswärmen in festen Legierungen abgeleitet, nach dem gleichen Verfahren wurden von diesem Autor die Wärmetönungen bei der Aushärtung vergütbarer Legierungen ermittelt.

\*) Vorgesehen als Vortrag auf der 52. Hauptversammlung des VDCh in Salzburg.

Die zweite Gruppe der Bestimmung energetischer Daten an Legierungen auf indirektem Wege läßt sich kennzeichnen als die Auswertung von Gleichgewichtsmessungen auf Grund thermodynamischer Überlegungen. Hierzu gehören einmal Dampfdruckmessungen an Systemen mit einer flüchtigen Komponente. *W. Biltz* hat in zahlreichen Arbeiten das tensionsanalytische Verhalten der Phosphide und Sulfide der verschiedensten Metalle festgelegt und die Auswertung u. a. auch im Sinne der Berechnung der Bildungswärmen aus der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks vorgenommen. Da indessen in vielen Fällen eine restlose Entfernung des flüchtigen Partners durch thermischen Abbau wegen der dazu erforderlichen hohen Temperaturen nicht durchführbar ist, mußte man sich bei solchen Legierungen damit begnügen, die Teilbildungswärmen bei der Entstehung der der Messung zugänglichen höheren Phosphide und Sulfide aus den niederen Verbindungen und der flüchtigen freien Komponente vorzunehmen. Die Bestimmung der Bildungswärmen dieser niederen Verbindungen erscheint damit als Selbstzweck und zur Auswertung der genannten Messungen auf Gesamtbildungswärmen als vordringliche Aufgabe der Thermochemie. Diese Aufgabe wird erhöhte Anforderungen an die Experimentierkunst unter Variation der jeweiligen Versuchsbedingungen stellen, sie wird sich jedoch meistern lassen. Auch an festen Legierungssystemen aus zwei typischen Metallen, wie z. B. den Messingen, und an zink- und cadmiumhaltigen Metallschmelzen liegen auf Bildungswärmen auswertbare Dampfdruckmessungen vor.

Die Bestimmung elektromotorischer Kräfte galvanischer Elemente liefert bekanntlich die Möglichkeit zur Errechnung thermodynamischer Arbeitsgrößen (freie Energie, Entropie), deren Zusammenhang nach *Gibbs-Helmholtz* die Bildungswärme der gemessenen Legierung ergibt. *Oelander* hat zahlreiche Legierungssysteme in festem Zustande nach diesem Verfahren untersucht; *Weibke* zeigte, daß auch von diesem Autor zunächst nicht auf energetische Größen umgerechnete Messungen unter gewissen Voraussetzungen einer solchen Auswertung zugänglich werden. *C. Wagner* prüfte neben den festen Legierungen mehrerer Systeme auch Schmelzen zweier Metalle auf deren EMK-Werte.

Gelegentlich ist von den Autoren die Auswertung ihrer Beobachtungen sowohl der Dampfdrucke als auch der elektromotorischen Kräfte nicht auf Bildungswärmen, sondern auf Aktivitäten vorgenommen worden, da diese Art der Auswertung die Abweichung eines Systems vom idealen Verhalten besonders augenfällig kennzeichnet. In solchen Fällen ist bei Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichte die exakte Umrechnung dieser Aktivitäten auf Bildungswärmen möglich; wurden jedoch die Messungen lediglich bei einer Temperatur vorgenommen, so gelingt eine Berechnung thermochimischer Daten nur in mehr oder minder guter Näherung.

Im folgenden soll nun zunächst eine kritische Übersicht über die verschiedenen Möglichkeiten zur Ermittlung energetischer Daten an Legierungen gegeben und dabei die Zuständigkeit der verschiedenen Verfahren mit ihren Vorteilen und Schwächen abgegrenzt werden. Abschließend werden sodann neuere thermochemische Untersuchungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Stuttgart, an den verschiedenen Legierungssystemen behandelt und deren Ergebnisse im Zusammenhang mit älteren Messungen erörtert.

### Die Bestimmung der Bildungswärmen von Legierungen.

#### I. Direkte Verfahren.

**Lösungscalorimetrie.** Bei der Schilderung dieses ältesten der calorimetrischen Verfahren können wir uns kurz fassen, hat doch sein Meister und Ausgestalter *W. Biltz* in zusammenfassenden Berichten laufend die Entwicklung dieses Gebietes geschildert<sup>1)</sup>. Die hohen Anforderungen an die meßtechnische Genauigkeit der Versuche erforderten eine Beschränkung in der Zahl der untersuchten Legierungen zugunsten einer Häufung der Messungen an der gleichen Probe. Diesem Umstand

ist es zuzuschreiben, daß *W. Biltz* für die calorimetrische Beurachtung nach dem Lösungsverfahren möglichst singuläre Kristallarten, intermetallische Verbindungen, auswählte. Diese Auswahl war geschickt, und sie gibt, wie spätere Untersuchungen erwiesen, bereits in großen Zügen das richtige Bild vom energetischen Verhalten des gesamten, diesen Verbindungen zugrunde liegenden Legierungssystems. Durchweg sind im energetischen Schaubild einer binären Legierungsreihe lediglich die auch im thermischen Zustandsdiagramm durch Schmelzmaxima besonders hervortretenden intermetallischen Verbindungen durch stärkere Richtungsänderungen oder Wendepunkte zu erfassen, während thermisch weniger beständige Phasen sich energetisch additiv aus den Nachbarphasen aufbauen lassen.

Die Arbeitsweise bei der Lösungscalorimetrie ist kurz folgende. Man ermittelt die Bildungswärmen der Legierung und des entsprechend zusammengesetzten unverbundenen Metallgemisches in einem geeigneten Lösungsmittel. Aus der Differenz dieser beiden Bildungswärmen ergibt sich dann ohne weiteres die gesuchte Bildungswärme der Legierung. Die Eignung des Lösungsmittels wird im wesentlichen durch zwei Faktoren bestimmt. Einmal muß die Reaktion einheitlich verlaufen; ist also z. B. der Lösungsvorgang mit einer Wasserstoffentwicklung verbunden, so muß entweder der gesamte Wasserstoff bei der Reaktion entwickelt werden oder es muß durch oxydierende Zusätze dafür gesorgt werden, daß der gesamte Wasserstoff oxydiert wird. Ungeeignet wäre ein Reaktionsweg, bei dem undefinierte Mengen an Wasserstoff entstehen, die überdies von Versuch zu Versuch wechseln könnten. Als Lösungsmittel dienten u. a. Salzsäure, Brom-Bromwasserstoff, Brom-Bromkalium, Ferrichlorid-Salzsäure. Die zweite Forderung betrifft die Lösungsgeschwindigkeit, die ein bestimmtes Maß nicht unterschreiten darf. Man wird i. allg. bei einer Dauer des Lösungsvorganges von einigen Minuten befriedigende Ergebnisse erhalten. Eine Erhöhung der Lösungsgeschwindigkeit kann durch Katalysatoren oder durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur bewirkt werden. Für einige Legierungen des Magnesiums bewährte sich als Katalysator Platinchloridlösung<sup>2)</sup>, bei ihrer Verwendung ist gegebenenfalls für die Reduktion der Platinchlorwasserstoffsäure durch Wasserstoff eine Korrektur anzu bringen. Der zweite Weg einer Erhöhung der Reaktionstemperatur wurde von *Biltz*, *Rohlfis* u. *v. Vogel*<sup>3)</sup> bei der Untersuchung goldhaltiger Legierungen beschritten. Um von vornherein die Nachteile der bei der Erhöhung der Lösungstemperatur vermehrten Wärmeableitung durch Verdampfung bzw. Gasentwicklung und die zu ihrer Berücksichtigung erforderliche große Korrektur zu vermeiden, erfolgte die Lösung in einem geschlossenen Reaktionsgefäß<sup>4)</sup>.

Der entscheidende Vorteil des Verfahrens der Lösungscalorimetrie liegt darin, daß die Legierungen in jedem beliebigen Zustande gemessen werden können. Der Grund dafür, daß die Messungen sich bisher fast ausschließlich auf intermetallische Verbindungen, also auf Legierungsphasen im thermodynamischen, Gleichgewichtszustand erstrecken, liegt auf der Hand. Denn es wäre wohl sinnwidrig, etwaige Ungleichgewichte vor einer Klärung der Grundbedingungen des stabilen Endzustandes einer Prüfung zu unterziehen. Grundsätzlich wäre das Verfahren der Lösungscalorimetrie indessen auch geeignet etwa zur Untersuchung der Wärmetonung bei der Aushärtung vergütbarer Legierungen oder bei der Umwandlung bzw. dem Zerfall von Legierungsphasen.

Eine gewisse Schwierigkeit des Lösungsverfahrens kann man darin erblicken, daß die Bildungswärme als kleine Differenz großer Absolutbeträge erhalten wird. Diese Tatsache erfordert Beachtung im Hinblick auf die anzustrebende Genauigkeit bei der Bestimmung der Bildungswärmen. Auch sollte die Zusammensetzung der Legierungen mit möglichster Genauigkeit bekannt sein, da kleine Unterschiede in der Konzentration, vor allem bei Legierungen aus Komponenten von stark unterschiedlicher Edelart, große Unterschiede der Beiträge der Lösungswärme zur Folge haben können. Es spricht für die Zuverlässigkeit der *Biltzschen* Messungen, daß bei späteren Untersuchungen nach anderen Methoden die von ihm ermittelten Daten durchweg bestätigt wurden, so daß diese Angaben geradezu als Prüfstein für die Brauchbarkeit neuer Verfahren benutzt wurden. Trotzdem könnte bei der Untersuchung von Vorgängen mit besonders geringer Wärmetonung, wie sie soeben angedeutet wurden, eine weitere Verfeinerung der Meßmethodik nützlich sein.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. diese Ztschr. 37, 391 [1924]; 48, 729 [1935].

<sup>2)</sup> Vgl. u. a. bei *W. Biltz* u. *G. Hohorst*, Z. allg. anorg. Chem. 121, 1 [1922].

<sup>3)</sup> Ebenda 220, 113 [1934].

<sup>4)</sup> Abgebildet und erläutert in dieser Ztschr. 48, 730 [1935].

**Mischungscalorimetrie.** Daß beim Vermischen von Metallschmelzen verschiedener Zusammensetzung beachtliche Temperatursteigerungen auftreten können, ist eine dem Metallurgen geläufige Tatsache. Indessen schien der Gedanke, diese Beobachtung durch richtige Leitung des Reaktionsablaufes zu einem calorimetrischen Verfahren zur Bestimmung von Bildungswärmen auszubauen, wohl zunächst etwas kühn. Zwar wird schon in einigen älteren Arbeiten<sup>5)</sup> die Reaktionswärme beim Vermischen einiger niedrig schmelzender Metalle calorimetrisch bestimmt, auch liegen einige orientierende Untersuchungen über die Mischungswärmen von Eisen-Nickel- und Kupfer-Antimon-Schmelzen<sup>6)</sup> vor. Die ganze Mannigfaltigkeit der Anwendbarkeit und Ausnutzung dieses Verfahrens wurde jedoch erst durch die grundlegenden Arbeiten von Körber u. Oelsen<sup>7)</sup> vor Augen geführt.

Das Grundsätzliche der Arbeitsweise dieser Autoren ist bald gesagt. Man gießt in einen Tiegel aus geeignetem keramischen Material die eine geschmolzene Komponente und bestimmt den durch dieses Metall eingebrachten Wärmeinhalt in einem einfachen Wassercalorimeter. Sodann bringt man in einen gleichen Tiegel eine bestimmte Menge des zweiten Metalls und gießt darauf eine ebenfalls bekannte Menge der ersten geschmolzenen Komponente

von gleicher Temperatur. Beide Legierungsbestandteile reagieren nunmehr unter völligem Aufschmelzen des fest eingebrachten Metalls und unter lebhafter Bewegung der Schmelze miteinander, die dabei auftretende Temperatursteigerung wird wiederum calorimetrisch ermittelt. Abb. 1 gibt ein Bild der so erhaltenen Zeit/Temperatur-Kurven am Beispiel der Kobalt-Silicium-Legierungen, es wurde in diesem Falle flüssiges Kobalt von 1600° auf festes Silicium gegossen. Da die auftretenden Temperatursteigerungen recht erheblich sind, wurde ein Calorimeter mit hohem Wasserwert (7,58 kcal) benutzt, die Menge des eingebrachten Kobalts betrug etwa 70 g. In einigen Fällen erwies es sich zur Erzielung eines völligen Durchreagierens als notwendig, die Vereinigung so vorzunehmen, daß die beiden Metalle in geschmolzenem Zustand in das Calorimeter eingebracht werden.

Abb. 1. Zeit/Temperatur-Kurven bei der Mischung von festem Silicium mit flüssigem Kobalt.

(Nach F. Körber, Stahl u. Eisen 56, 1403 [1936].)

barkeit der Versuche, die es ermöglicht, ganze Legierungssysteme in ungleich kürzeren Zeiträumen zu messen, als das z. B. nach dem Verfahren der Lösungscalorimetrie möglich wäre, darin, daß die gesuchte Wärmetönung der Legierungsbildung hier einen sehr wesentlichen, ja manchmal sogar den überwiegenden Anteil der gemessenen Temperatursteigerung ausmacht, wie das Abb. 1 ohne weiteres zu entnehmen ist. Eine gewisse Einschränkung erfährt das Verfahren dadurch, daß infolge der verhältnismäßig raschen Erstarrung und weiteren Abkühlung die Legierungen im Gußzustand vorliegen. Die beobachteten Reaktionswärmen dürfen demnach gegenüber denen für die im Gleichgewichtszustand befindlichen Proben um ein Geringes zurückbleiben, indessen ist dieser Unterschied wohl ohne Bedeutung für die von Körber u. Oelsen aus ihren Ergebnissen gezogenen Folgerungen.

Für die Technik des Legierens von besonderer Bedeutung ist die Kenntnis der Wärmetönungen, die beim Vermischen zweier oder mehrerer flüssiger Metalle auftreten können<sup>8)</sup>. Daß diese Mischungswärmen für die Legierungsschmelzen nach der Arbeitsweise der Mischungscalorimetrie ebenfalls leicht erhalten werden können, ist ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens. Die Mischungswärme für die flüssige Legierung

<sup>5)</sup> Vgl. u. a. M. Magnus u. M. Mannheimer, Z. physik. Chem. Abt. A 121, 267 [1926]; M. Kawakami, Z. anorg. allg. Chem. 167, 345 [1927]; Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. 18, 915 [1927]; 19, 521 [1930].

<sup>6)</sup> F. Sauerwald, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 29, 85 [1923]; F. Sauerwald u. F. Fleischer, ebenda 39, 686 [1933].

<sup>7)</sup> Vgl. u. a. den zusammenfassenden Bericht von Körber, Stahl u. Eisen 56, 1401 [1936].

<sup>8)</sup> Vgl. dazu u. a. Körber, Stahl u. Eisen 56, 1401 [1936].

ergibt sich, wenn man die Werte für die Bildungswärmen im festen Zustand um die Unterschiede im Wärmeinhalt der Legierungen und der unverbundenen Metallgemische gleicher Zusammensetzung verkleinert bzw. vergrößert<sup>9)</sup>.

Seith u. Kubaschewski<sup>10)</sup> haben das in Düsseldorf ausgearbeitete und vornehmlich an Legierungen der Eisenmetalle erprobte Verfahren auf Legierungen der Nichteisenmetalle angewandt. Dazu waren gewisse Änderungen in der Arbeitsweise erforderlich. Einmal mußte wegen der Empfindlichkeit der untersuchten Metalle in einer Schutzgasatmosphäre (Argon) gearbeitet werden, und zum anderen erwies sich eine Verringerung der Menge der Reaktionspartner auf etwa  $\frac{1}{3}$  Grammatom als nützlich. Das Calorimeter, das aus einem Kupferblock bestand, hatte demzufolge nur einen Wasserwert von 1,4 kcal; als Tiegelmaterial bewährte sich Graphit. Trotzdem gelang es, den maximalen Fehler der Messungen wie bei dem Verfahren von Körber u. Oelsen unterhalb  $\pm 6\%$  zu halten.

Diese Modifizierung des Verfahrens erwies sich jedoch in ihrem Anwendungsbereich dadurch beschränkt, daß infolge der Verringerung der Einwaage und der damit Hand in Hand gehenden Verringerung des Temperaturanstieges während der Reaktion nur Metalle erfolgreich miteinander legiert werden konnten, deren Schmelzpunkte unterhalb 700° liegen. Es erschien deshalb wahrscheinlich, daß durch das Arbeiten in einem Calorimeter höherer Temperatur eine weitere größere Zahl von Legierungssystemen der Messung zugänglich werden würde. Aus diesem Grunde entwickelten Kubaschewski u. Walter<sup>11)</sup> ganz kürzlich ein adiabatisch arbeitendes Hochtemperaturcalorimeter, bei dem besonderer Wert auf eine möglichst einfache Vereinigung der Komponenten gelegt wurde.

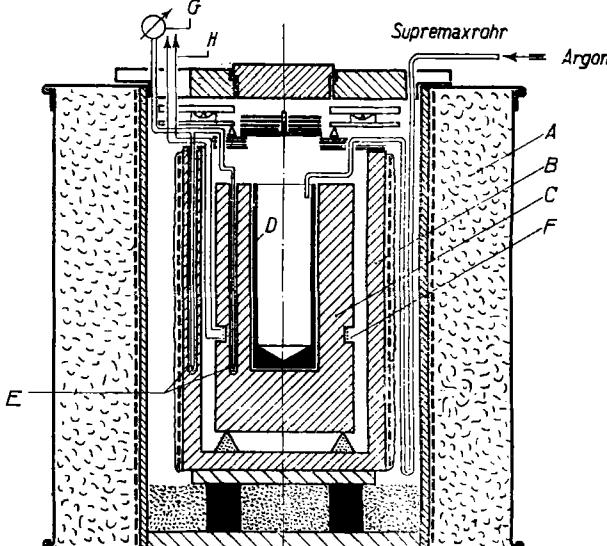
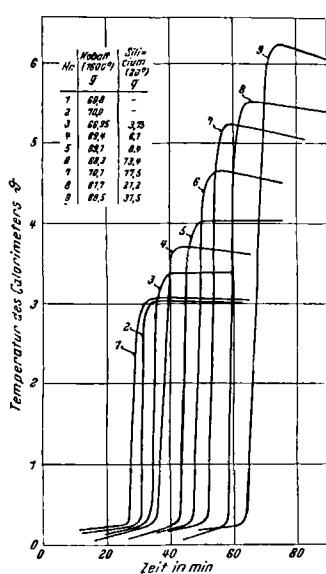


Abb. 2. Hochtemperatur-Calorimeter.

(Nach U. Kubaschewski u. A. Walter, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45, 630 [1939], daselbst Erläuterung der Buchstabenbezeichnungen).

Abb. 2 zeigt das gesamte Gerät; es besteht aus dem eigentlichen Calorimeter (C), dem Heizmantelgefäß (B) und dem Thermostaten (A). Als Thermostat dient ein elektrisch beheiztes Rohr, das nach außen gegen Wärmeverluste durch einen dicken Asbestmantel geschützt ist. In diesem Thermostaten steht auf drei Porzellanzylinern ein Gefäß aus zunderbeständigem Nickel-Chrom-Stahl mit einer isolierten Heizwicklung aus Chrom-Nickel-Draht. Auch das eigentliche Calorimeter ist aus Nickel-Chrom-Stahl gefertigt; es steht in dem Heizmantelgefäß auf drei Quarzprismen. Als besonders wesentlich erwies sich eine sorgfältige Abschirmung gegen Wärmeabstrahlung nach oben durch ein System von Deckeln.

Die Calorimetertemperatur wurde mittels eines in einer Bohrung des Heizmantels angebrachten Ni-Ni-Cr-Thermoelementes bestimmt, zur Kontrolle der Temperaturgleichheit von Calorimeter und Heizmantelgefäß diente ein Differential-Thermoelement, dessen Löstellen sich ebenfalls in besonderen Bohrungen der beiden Stahlblöcke befanden. Die Temperatursteigerung im Calorimeter bei der Reaktion, die man in Einsatztiegeln aus Eisen oder Graphit ablaufen ließ, wurde mittels eines Platin-Widerstandsthermometers bestimmt, das in einer in das Calorimeter eingefrästen Nut angebracht war.

Die Handhabung des Gerätes erfordert einige Übung, da fast gleichzeitig mit dem Einbringen der Versuchsprobe bereits mit dem Nachregulieren der Temperatur des Heizmantelgefäßes

<sup>9)</sup> Vgl. dazu auch bei H. O. v. Samson-Himmelstjerna, Z. Metallkunde 28, 197 [1936].

<sup>10)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 743 [1937]; Z. Metallkunde 30, 7 [1938].

<sup>11)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45, 630 [1939].

auf die Temperatur des Calorimeters unter Beobachtung der Temperatursteigerung begonnen werden muß. Sie ist jedoch durch einen gut eingearbeiteten Beobachter ohne weiteres möglich. Da die elektrische Bestimmung des Wasserwertes des Calorimeters wegen der starken und nicht genau genug erfassbaren Wärmeableitung durch die Zuleitungen auf Schwierigkeiten stieß, nahm man die Eichung nach der Mischungsmethode mit Hilfe einer erhitzten Reinnickelkugel vor.

Es spricht für die Brauchbarkeit dieses Hochtemperaturcalorimeters, daß der maximale Fehler bei der Wasserwertbestimmung  $\pm 1,5\%$  und bei der Messung von Bildungswärmen, über die später zu berichten sein wird,  $\pm 2,5\%$  nicht überschritt.

**Umwandlungswärmen.** Die Übersicht über die direkten calorimetrischen Verfahren zur Bestimmung thermochemischer Daten an Legierungen wäre unvollständig ohne die Erwähnung der von Sykes<sup>12)</sup> für die Anforderungen an Legierungen erfolgreich weiterentwickelten Methode der Bestimmung der spezifischen Wärmen. Aus den beobachteten Abweichungen im Temperaturgang der spezifischen Wärme der Versuchsprobe gegenüber dem nach der Mischungsregel berechneten erhält man die Umwandlungswärme.

Die Bestimmung der spezifischen Wärme erfolgt hier in der Weise, daß ein zylindrischer Probekörper aus der zu untersuchenden Legierung innerhalb eines diesen völlig umschließenden Kupferzylinders elektrisch so beheizt wird, daß beide möglichst auf gleiche Temperatur oder zumindest auf gleichen Temperaturgang gebracht werden. Die spezifische Wärme ergibt sich dann in bekannter Weise aus der zugeführten Energie, dem Gewicht des Probekörpers und der gemessenen Temperaturerhöhung. Es handelt sich also hierbei um die Übertragung der adiabatischen calorimetrischen Arbeitsweise auf die besonderen Anforderungen der Metallchemie.

Sykes u. Mitarb.<sup>13)</sup> haben auf diesem Wege die Wärmetonungen bei der Umwandlung einer größeren Zahl von Legierungsphasen ermittelt, insonderheit auch in solchen Systemen, die bei hohen Temperaturen lückenlose Mischbarkeit der Komponenten, bei tieferen Temperaturen dagegen eine stärkere Neigung zur Bildung geordneter Mischphasen aufweisen (Au-Cu, Cu-Pd, Cu-Zn, Fe-Al). Das Verfahren erscheint demnach besonders geeignet zur Bestimmung der Wärmetonung von Umwandlungen, die sich über ein Temperaturintervall erstrecken, da hier die Voraussetzungen zur Feststellung der Umwandlungswärmen durch thermische Analyse entfallen. Auch lassen sich mit Hilfe dieses von W. A. Roth<sup>14)</sup> als Differentialcalorimetrie bezeichneten Verfahrens die Wärmetonungen bei der Aushärtung vergütbarer Legierungen erhalten, also von Proben, die nicht im thermischen Gleichgewicht stehen.

## II. Indirekte Verfahren.

Die Auswertung von Gleichgewichtsmessungen bietet eine willkommene Möglichkeit zur Berechnung energetischer Daten von Legierungen auf thermodynamischer Grundlage; bei der Kritik der so gewonnenen Zahlen ist naturgemäß zu berücksichtigen, daß sie sich auf hohe Temperaturen beziehen, so daß ein Vergleich mit den meist für Zimmertemperatur geltenden Zahlen der direkten Calorimetrie nicht ohne weiteres möglich ist.

**Dampfdruckmessungen.** In Systemen mit einer verhältnismäßig leicht flüchtigen Komponente besteht der vorgezeichnete Weg der Gleichgewichtsmessung in der Bestimmung des Dampfdruckes dieses verdampfbaren Bestandteiles und seiner Temperaturabhängigkeit. Das Verfahren hat seinen Ausgangspunkt in der Ammoniakchemie (W. Biltz), woselbst es zur Begutachtung der Bindungsfestigkeit des Ammoniaks in den durch systematischen Abbau festgestellten definierten Verbindungsstufen diente. Von der Anwendung der Tensionsanalyse auf Systeme, deren flüchtige Komponente bei Zimmertemperatur bereits gasförmig ist, bis zur Übertragung auf Systeme mit erst bei höherer Temperatur vergasbaren Partnern auf Amalgame, Sulfide, Phosphide u. a. führt ein gerader Weg. Ein Weg allerdings, der manche Entwicklungsarbeit erforderte.

So war es u. a. erforderlich, die Ableitungen vom Substanzgefäß und die Zuleitungen zum Manometer auf eine Temperatur oberhalb des Kondensationspunktes des verdampfenden Bestandteiles zu erhitzen, um ihn auch nach der Abgabe gasförmig zu erhalten. Statt des Quecksilbermanometers wurde ein Quarzspiral-

<sup>12)</sup> Vgl. u. a. Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **148**, 422 [1935].

<sup>13)</sup> Letzte Veröffentlichung am System Cu-Pd vgl. F. W. Jones u. C. Sykes, J. Inst. Metals **65**, [1939], Vorbericht; vgl. auch diese Ztschr. **52**, 661 [1939].

<sup>14)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 835 [1939].

manometer bzw. ein mit Natrium-Kaliumnitrat-Eutektikum gefülltes U-Rohr verwendet. Die gesamte zur Untersuchung der Sulfide und Phosphide benutzte Versuchsanordnung zeigt Abb. 3. Eine Besonderheit ist noch zu erwähnen in dem von R. Jusa angegebenen „Schwefel- bzw. Phosphorhahn“<sup>15)</sup>, der in einer capillaren Verengung besteht, die — aus Quarz gefertigt — während der Druckeinstellung durch einen Propfen aus durch Kühlung kondensiertem Schwefel oder Phosphor verschlossen ist und zur Entnahme des vergasten Partners durch Erhitzen geöffnet werden kann.

Abb. 4 zeigt die 340°-Isotherme für das System Cer-Quecksilber mit der ausgeprägten Sprungstelle bei der Zusammensetzung der Verbindung CeHg<sub>4</sub>, während die daneben dargestellte Abhängigkeit des Quecksilberdampfdruckes dieser Verbindung von der Temperatur die Art der Auswertung erkennen läßt.

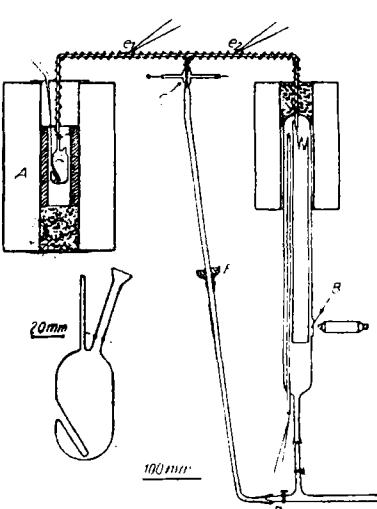


Abb. 3. Versuchsanordnung zur Bestimmung des Dampfdruckes von Sulfiden.  
(Nach W. Biltz u. R. Jusa, Z. anorg. allg. Chem. **190**, 161 [1930]; dasselbe Erläuterung der buchstabenbezeichnungen)

Entscheidend für die Genauigkeit der Versuche ist die Konstanthaltung der Temperatur während der Druckeinstellung, da ein geringer Unterschied in der Temperatur einen großen Unterschied im Gleichgewichtsdruck zur Folge hat.

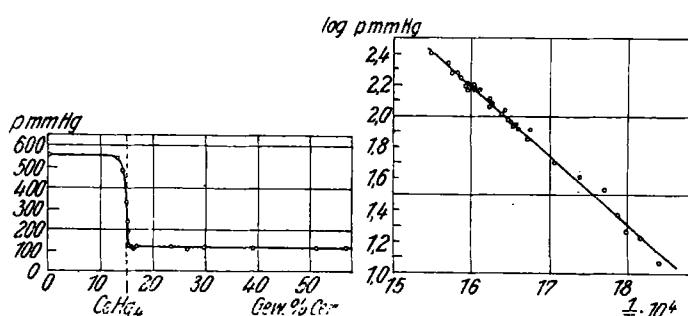


Abb. 4. 340°-Isotherme der Cer-Amalgame; logarithmische Tensionskurve der Cu-Amalgame mit 15,3 bis 56,9% Cu.  
(Nach W. Biltz u. F. Meyer, Z. anorg. allg. Chem. **134**, 37 [1924].)

Als weiteres Beispiel für Dampfdruckmessungen an Systemen aus zwei typischen Metallen und deren Auswertung seien noch die ganz kürzlich von Seith u. Krauß<sup>16)</sup> und von Hargreaves<sup>17)</sup> an Messingen vorgenommenen Untersuchungen gestreift.

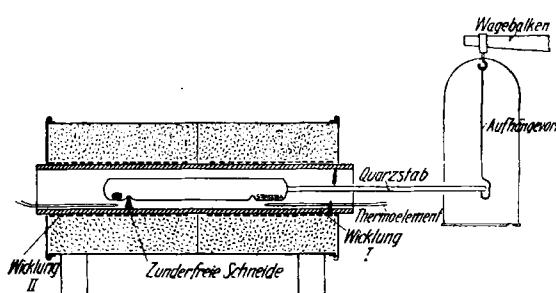


Abb. 5. Versuchsanordnung zur Bestimmung der Dampfdrücke von Messingen.

(Nach W. Seith u. W. Krauß, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 98 [1938].)

Seith u. Krauß gingen dabei so vor, daß sie in einem evakuierten Quarzrohr auf der einen Seite eine bekannte Menge Zink, auf der anderen Seite eine ebenfalls bekannte Menge Kupferspäne in einem mit geteilter Wicklung versehenen Ofen verschieden hoch erhielten: das Kupfer befand sich in dem höher temperierten Teil des Rohres.

<sup>15)</sup> Ein derartiges Einfriventil wurde früher bereits von M. Bodenstein beschrieben.

<sup>16)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 98 [1938].

<sup>17)</sup> J. Inst. Metals **64**, [1939], Vorbericht; vgl. diese Ztschr. **52**, 477 [1939].

Es wird nun so lange Zink aus dem Dampfraum vom Kupfer aufgenommen werden, bis sich ein Messing gebildet hat, das bei der höheren Temperatur den gleichen Dampfdruck aufweist wie das Zink auf der anderen Seite des Rohres. Die Konzentration der entstandenen Legierung wird in einfacher Weise festgestellt durch die Bestimmung der Gewichtszunahme des im Ofen auf einer Schneide ruhenden Quarzrohres, wie dies Abb. 5 erkennen läßt. Hargreaves verfolgte den Beginn der Kondensation des aus einer Messingprobe bekannter Zusammensetzung verdampfenden Zinks in einem ebenfalls ungleich hoch erhitzten Quarzrohr visuell und erhielt mit Hilfe der an Verdampfungs- und Kondensationsstelle gemessenen Temperaturen aus der bekannten Dampfdruckkurve des Zinks dessen Dampfdruck über der Versuchsprüfung.

Die Auswertung der Versuchswerte über die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes der flüchtigen Komponente nach der van't Hoff'schen Reaktionsisochore führt zunächst zur partiellen Wärmetönung, die beim Fehlen von Homogenitätsbereichen in Systemen mit nur einer Verbindung gleich der gesuchten Gesamtbildungswärme ist, während sie beim Vorliegen mehrerer Verbindungsstufen der Teilbildungswärme bei der Entstehung der gesuchten Verbindung aus der nächst niederen Stufe und der vergasten Komponente entspricht. Bestehen in dem System ausgedehnte Homogenitätsgebiete, so ist zur Ableitung der Gesamtbildungswärme über die gemessenen partiellen Werte innerhalb der Grenzen

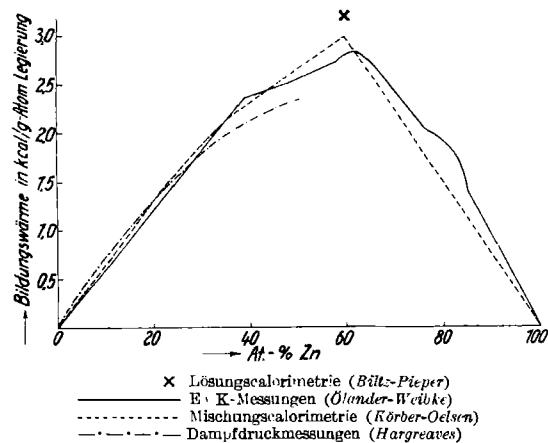


Abb. 6. Bildungswärmen im System Kupfer-Zink.

des Homogenitätsgebietes zu integrieren. Abb. 6 gibt einen Überblick über die am System Kupfer-Zink nach verschiedenen Verfahren erhaltenen Bildungswärmen bei der Entstehung der festen Legierungen aus den festen Metallen; die Übereinstimmung ist unter Berücksichtigung der verschiedenartigen Meßmethodik als gut zu bezeichnen.

Hier müssen auch die zahlreichen systematischen Untersuchungen von R. Schenck u. Mitarb.<sup>18)</sup> über den isothermen Abbau sulfidischer Erze durch Wasserstoff Erwähnung finden, durch die neben einer weitgehenden Aufklärung der Verbindungsähnlichkeit natürlich vorkommender Sulfide untereinander auch einige thermische Daten für dieses mineralogisch wichtige Gebiet beigesteuert wurden.

Dampfdruckmessungen an binären und ternären Metallschmelzen mit einem oder mehreren flüchtigen Bestandteilen wurden u. a. von Jellinek u. Wannow<sup>19)</sup> vorgenommen und auch auf Mischungswärmen für die flüssigen Legierungen ausgewertet.

**EMK-Messungen.** Die thermodynamische Auswertung von Messungen elektromotorischer Kräfte an binären Legierungsreihen ist wohl das jüngste der indirekten Verfahren zur Ermittlung thermochemischer Unterlagen. Zwar liegt eine ganze Anzahl von älteren Untersuchungen galvanischer Ketten binärer Systeme in der Literatur<sup>20)</sup> vor, indessen dürften viele dieser Messungen den Anforderungen, die an sie zur Auswertung in thermodynamischer Hinsicht zu stellen wären, aus mehreren Gründen kaum entsprechen.

A. Oelander hat in zahlreichen Arbeiten<sup>21)</sup> die Ergebnisse elektrochemischer Untersuchungen an den verschiedensten

Legierungssystemen mitgeteilt. Er hat dabei mit besonderem Nachdruck die Bedingungen klargelegt, die zur Erzielung einwandfrei reproduzierbarer Werte einzuhalten sind. So ist es u. a. erforderlich, die Messungen bei Temperaturen vorzunehmen, bei denen die Platzwechselgeschwindigkeiten der das Gitter aufbauenden Atome genügend groß sind, weil sonst infolge von Diffusionsschwierigkeiten Konzentrationsunterschiede in der Versuchsprüfung auftreten können, die ein völlig verkehrtes Bild ihres Verhaltens vortäuschen würden. Das Arbeiten in wäßriger Lösung kann Veranlassung zu unerwünschten Nebenreaktionen geben.

Die Versuchsanordnung zur EMK-Messung ist recht einfach. In einem geeigneten Gefäß, etwa von Reagensglas- oder H-Form, befinden sich je eine Elektrode aus der Versuchsprüfung und dem diese aufbauenden unedleren Metall. Wagner u. Engelhardt<sup>22)</sup> verwendeten bei der Untersuchung flüssiger Legierungen als Zuleitungen Kohle- bzw. Eisenstäbe. Als Elektrolyt findet eine Salzschmelze Verwendung, der eine geringe Menge von Ionen des unedleren Metalls zugesetzt wurde. Gegebenenfalls ist die ganze Meßzelle durch ein Schutzgas vor Oxydation zu schützen. Die elektromotorischen Kräfte werden in üblicher Weise mittels Kompensationsschaltung bestimmt. Bei der Prüfung der Temperaturabhängigkeit der EMK ist besonders darauf zu achten, daß die Veränderung der Temperatur nicht zu rasch erfolgt, damit sich der der jeweiligen Versuchstemperatur entsprechende Gleichgewichtszustand einstellen kann.

Die Messung liefert zwei Größen, die elektromotorische Kraft  $E$  der Zelle  $B|B\text{-Ionen}|AB$ , wenn  $B$  das unedlere Metall und  $AB$  dessen Legierung mit einer edleren Komponente  $A$  ist, und deren Temperaturkoeffizienten  $\frac{dE}{dT}$ . Durch Multiplikation dieser Meßwerte mit der Zahl der zum Transport des  $B$ -Ions nötigen Faraday, d. h. der Wertigkeit des Ions in der Salzschmelze und dem calorischen Wert des Faraday-Aquivalentes ( $=23,066 \text{ kcal}$ ) erhält man die je Grammatom  $B$  gelieferte Arbeit:

$$\Delta F = -n \cdot 23,066 \cdot E$$

und die Entropie:

$$\Delta S = n \cdot 23,066 \cdot \frac{dE}{dT}$$

Die Wärmetönung der Reaktion ( $\Delta H$ ) beim Transport eines Grammatoms  $B$  zur Legierungselektrode ergibt sich nach Gibbs-Helmholtz zu:

$$\Delta H = \Delta F + T \cdot \Delta S = n \cdot 23,066 \cdot (T \cdot \frac{dE}{dT} - E)$$

Grundsätzlich erhält man auch hier bei der Auswertung zunächst die partiellen Werte für die energetischen Daten. Diese sind nur dann gleich den integralen Größen, wenn durch die Überführung eine Verbindung ohne ausgedehnte Homogenitätsbereiche entsteht. In Systemen mit ausgeprägter Mischkristallbildung erhält man so den Wert für die Bildungswärme der an der edleren Komponente gesättigten Phasengrenze. Zur Berechnung der Bildungswärmen innerhalb des Mischkristallgebietes muß man über die partiellen Werte innerhalb der Grenzen des Homogenitätsgebietes integrieren<sup>23)</sup>.

Das Verfahren der EMK-Messung ist ziemlich ausgedehnt anwendbar, es liefert neben der Kenntnis der Bildungswärme die thermodynamischen Einzeldaten der freien Energie und der Entropie. Allerdings sind die experimentellen Schwierigkeiten häufig nicht gering und die Messungen, besonders bei langsamer Gleichgewichtseinstellung, recht zeitraubend. Zu beachten ist auch, daß nur solche Legierungssysteme zur Messung geeignet sind, deren Komponenten größere Unterschiede in der Edelkeit aufweisen, da sonst auch eine teilweise Umsetzung des Elektrolyten mit der edleren Komponente unter Bildung des entsprechenden Salzes stattfinden kann. Die Auswertung erfordert ferner die genaue Kenntnis des thermischen Zustandsdiagrammes des zugrunde liegenden Systems; häufig ergab sich auf Grund von EMK-Messungen eine Korrektur dieses Zustandsschaubildes.

#### Neuere thermochemische Untersuchungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung.

Abschließend seien einige neuere thermochemische Untersuchungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung kurz besprochen. Es handelt sich dabei einmal um Erfahrungen bei der Bestimmung der Bildungswärmen

<sup>18)</sup> Vgl. z. B. Z. anorg. allg. Chem. **240**, 178 [1939].

<sup>19)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 346 [1935].

<sup>20)</sup> Vgl. dazu die Zusammenstellung von R. Kremann in Guertlers Handbuch der Metallgraphie II, 1, Abschn. 3, Berlin 1921.

<sup>21)</sup> Zusammenstellung bei Weibke u. Quadt, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 716 [1939] rechte Spalte, Fußnote 1 u. 5.

<sup>22)</sup> Z. physik. Chem. Abt. A **159**, 241 [1932].

<sup>23)</sup> Näheres vgl. u. a. bei Weibke, Z. Metallkunde **29**, 79 [1937].

von Magnesium- und Calciumlegierungen<sup>24)</sup> bei höherer Temperatur nach dem Mischungsverfahren und deren Auswertung und zum anderen um die indirekte Ermittlung der Bildungswärmen in den Systemen Gold—Kupfer<sup>25)</sup> und Silber—Antimon<sup>26)</sup> auf Grund von EMK-Messungen.

**Calcium- und Magnesiumlegierungen.** Bei der Bestimmung der Bildungswärmen nach dem Mischungsverfahren liegt eine empfindliche Fehlerquelle in der Art, wie man die Reaktionspartner in das Calorimeter einbringt, da beim Zusammengießen größere Wärmeverluste durch Abstrahlung eintreten können.

Kubaschewski u. Walter verfahren deshalb beim Einbringen ihrer Versuchsproben in das oben (S. 76) geschilderte Hochtemperaturcalorimeter in der Weise, daß sie aus einer innigen Mischung der beiden Metalle im Atomverhältnis der gewünschten Legierung Preßkörper unter einem Druck von 10 t herstellten. Diese mechanisch sehr widerstandsfähigen Preßlinge wurden dann in das auf die Reaktionstemperatur geheizte Calorimeter eingeworfen; dazu war nur ein außerordentlich kurzes Lüften des Deckelsystems erforderlich. Die Reaktionstemperatur war meist so gewählt, daß bei ihr die niedriger schmelzende Komponente der Preßlinge verflüssigt wurde, da i. allg. nur so die Umsetzung genügend rasch verlief; die Reaktionstemperatur betrug durchweg etwa 600°.

In Fortsetzung früherer Arbeiten wurden die Systeme Ca—Bi, Ca—Sb, Ca—Tl, Ca—Pb, Mg—Sb und Mg—Sn zur Untersuchung ausgewählt, da in ihnen wegen des salzartigen Charakters der auftretenden Verbindungen große Wärmetönungen zu erwarten waren. Vorversuche, bei deren Ausführung die miteinander vermischt und zum Preßkörper geformten Metalle in einem auf langsam steigende Temperatur gebrachten Ofen erhitzt wurden, dienten zur Feststellung der Temperatur des Einsetzens der Reaktion und der dadurch auftretenden Temperatursteigerung; letztere betrug gelegentlich mehr als 700°.

Als Beispiel für die Ergebnisse dieser Untersuchungen ist in Abb. 7 das energetische Schaubild des Systems Pb—Ca wiedergegeben. Es bestätigt sich wiederum die alte Erfahrung, daß die Verbindung mit dem ausgeprägtesten Schmelzmaximum auch die größte Wärmemenge bei ihrer Entstehung aus den festen Metallen liefert. Richtungsänderungen treten bei der Zusammensetzung der Verbindung CaPb und an der calciumreichen Grenze des Homogenitätsgebietes der Phase Ca<sub>2</sub>Pb auf; die Verbindung CaPb<sub>3</sub> tritt energetisch nicht hervor.

Abb. 7. Zustandsdiagramm und Bildungswärmen des Systems Blei—Calcium.

(Nach O. Kubaschewski u. A. Walter, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45, 736 [1939].)

Eine Übersicht über die gesamten Ergebnisse dieser Arbeit vermittelt die nachstehende Tabelle. Auch hier ergibt sich eine allgemeine Bestätigung der früheren Erfahrungen, die W. Biltz<sup>27)</sup> in einigen Regeln zusammenfaßte.

Formel	Bildungswärme in kcal pro		Formel	Bildungswärme in kcal pro	
	Mol	g-Atom		Mol	g-Atom
CaTl	35	17,5	Mg <sub>2</sub> Sn	17,2	5,7
Ca <sub>2</sub> Pb	47	15,5	Mg <sub>2</sub> Pb	12,6	4,2
CaPb	25	12,5	Mg <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub>	68	13,6
Ca <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub>	160	32,0	Mg <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub>	37	7,4
Ca <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub>	112	22,4			

1. „Die Bildungswärmen intermetallischer Verbindungen erreichen sehr verschiedene Beträge; ihre Höchstwerte sind von den Bildungswärmen salzartiger Verbindungen nicht weit entfernt.“ Die Verbindung Ca<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> weist mit 160 kcal/Mol die höchste bisher

<sup>24)</sup> Kubaschewski u. Walter, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45, 732 [1939].

<sup>25)</sup> Weitke u. Quadt, ebenda 45, 715 [1939].

<sup>26)</sup> Diss. Isolde Efinger, Stuttgart 1939.

<sup>27)</sup> Diese Ztschr. 48, 729 [1935]; Z. Metallkunde 29, 73 [1937].

beobachtete Wärmetönung bei der Vereinigung zweier Metalle auf. Das Zustandsdiagramm des Systems Ca—Sb ist bis jetzt unbekannt, es wäre interessant, die Existenz der sich aus der Bildungswärme-Konzentrationskurve ergebenden Verbindung Ca<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> unabhängig nachzuprüfen. Das Schmelzmaximum dieses Stoffes sollte nach den allgemeinen Erfahrungen sehr steil sein.

2. „Der Übergang von intermetallischen zu salzartigen Verbindungen prägt sich in der Größe der Bildungswärmen deutlich aus. Im allg. stehen im Vergleich mit den Bildungswärmen salzartiger Stoffe die der intermetallischen Verbindungen zurück. Verbindungen aus zwei Metallen, die im Formeltypus und im sonstigen Verhalten den Salzen ähnlich sind, weisen relativ hohe Bildungswärmen auf.“ Das trifft insbes. für die mit den A-Sesquioxyden der seltenen Erden antiisomorphen Verbindungen Mg<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub> (und wohl auch Ca<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> und Ca<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>) zu, die in der jeweiligen Gruppe die höchsten Beträge für die Bildungswärmen zeigen. Für die im Fluorit-Typ kristallisierenden Verbindungen Mg<sub>2</sub>Sn, Mg<sub>2</sub>Pb (und möglicherweise Ca<sub>2</sub>Pb) liegen die Werte indessen vergleichsweise wesentlich niedriger. Ein schroffer Sprung intermetallische Verbindung/Salz besteht energetisch nicht und war auch wohl kaum zu erwarten. Vielmehr scheint die Bildungswärme der Verbindungen mit einem gemeinsamen Vergleichselement innerhalb einer Periode des Systems mit steigender Ordnungszahl entsprechend der Zunahme des salzartigen Charakters kontinuierlich zu steigen.

3. „Innerhalb eines Systems mit mehreren Verbindungen werden die ersten Anteile an Fremdmetall mit stärkerer Wärmeentwicklung gebunden als die folgenden.“ Im System Ca—Pb ist die Entstehung der bleiärtesten Verbindung Ca<sub>4</sub>Pb mit einer Wärmeentwicklung von 47 kcal pro Mol verbunden, die Anlagerung eines weiteren Bleiatoms nach der Gleichung: Ca<sub>2</sub>Pb + Pb = 2CaPb bringt dagegen nur einen Energiegewinn von 3 kcal!

4. „Die Bildungswärmen zahlreicher intermetallischer Verbindungen mit einem gemeinsamen Vergleichselement und vom gleichen Formeltypus verlaufen symmetrisch den Differenzen der Edelart der Partner.“ Entsprechend dieser Aussage sind die Bildungswärmen der vergleichbaren Verbindungen des unedleren Calciums beträchtlich höher als die der Verbindungen des Magnesiums.

Hier sei noch eine kurze Bemerkung über die Beziehung der Bildungswärme einer festen Legierung zur Mischungswärme der entsprechenden Metallschmelze eingeflochten. Kubaschewski u. Weitke<sup>28)</sup> kamen auf Grund der Auswertung von Literaturangaben zu dem Schluß, daß in Analogie zur Troutonschen Regel eine Proportionalität zwischen der Schmelzwärme und der absoluten Schmelztemperatur von intermetallischen Verbindungen besteht. Nach der Gleichung: Bildungswärme [A<sub>m</sub>B<sub>n</sub>] — Mischungswärme (A<sub>m</sub>B<sub>n</sub>) = 3,5 · absol. Schmelztemperatur A<sub>m</sub>B<sub>n</sub> — (Schmelzwärme mA + Schmelzwärme nB) läßt sich die Bildungswärme einer intermetallischen Verbindung A<sub>m</sub>B<sub>n</sub> bei Kenntnis der Schmelzwärme der Komponenten aus der Mischungswärme berechnen und umgekehrt aus der Mischungswärme die Bildungswärme. C. Wagner<sup>29)</sup> hat später eine theoretische Begründung dafür gegeben, daß dieser Faktor 3,5 bei Legierungen höher ist als bei reinen Metallen (2,2). Die Schmelzentropie der reinen Metalle muß sich für Legierungsschmelzen um einen konzentrationsabhängigen Anteil (im Mittel 1,3 cal/Grad) erhöhen, der durch die Unordnung der verschiedenen Atome in der Schmelze bedingt ist.

Diese Beziehung fand sich auch bei der Untersuchung der genannten Legierungen bestätigt; so würde sich die Bildungswärme des Mg<sub>2</sub>Sn zu 5,6 kcal/g-Atom Legierung berechnen, während experimentell der Wert 5,7 kcal gefunden wurde. Auch eine noch unveröffentlichte Bestimmung der Schmelzwärme des Mg<sub>2</sub>Pb durch Kubaschewski<sup>30)</sup> ordnet sich gut ein. Aus der Temperaturabhängigkeit des Wärmeinhaltes ergab sich die Schmelzwärme des Mg<sub>2</sub>Pb experimentell zu 3,25 kcal/g-Atom, während man rechnerisch 2,90 bzw. 3,10 erhält, je nachdem, ob man die Berechnung unter Zugrundelegung der Schmelztemperatur oder der obigen Formel durchführt.

**System Gold—Kupfer.** Die Auswertung von EMK-Messungen an galvanischen Zellen des Typus Cu|CuCl|Au-Cu bei Temperaturen zwischen 330° und 550° führte zur Aufstellung des in Abb. 8 wiedergegebenen Diagramms für die Bildungs- und Umwandlungswärmen im System Gold—Kupfer. Die Bildungswärme der bei hohen Temperaturen (oberhalb etwa 425°) beständigen ungeordneten Mischkristalle erreicht ihren Höchstwert mit 1,25 kcal bei 55—60 At.-% Cu. Bei tieferen Temperaturen bestehen drei (und nicht, wie häufig

<sup>28)</sup> Z. Metallkunde 30, 325 [1938].

<sup>29)</sup> Ebenda 31, 18 [1939].

<sup>30)</sup> Privatmitteilung.

angenommen nur zwei) intermediäre Phasen  $\text{AuCu}$ ,  $\text{AuCu}_3$  und  $\text{Au}_2\text{Cu}_3$ , von denen die ersten beiden einen hohen Ordnungsgrad aufweisen und demzufolge durch Umwandlungswärmen in der Größenordnung von  $1/4$  der Bildungswärmen gekenn-

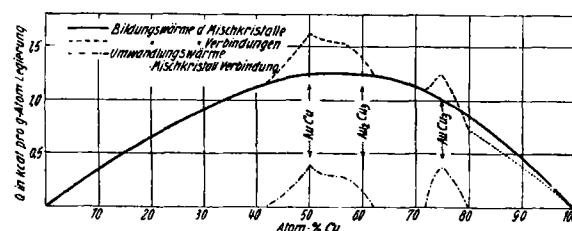


Abb. 8. Bildungs- und Umwandlungswärmen im System Gold-Kupfer.

(Nach Fr. Weibke u. U. Frhr. v. Quadt, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45, 725 [1939].)

zeichnet sind. Die Phase  $\text{Au}_2\text{Cu}_3$  ist verhältnismäßig schlecht geordnet und tritt energetisch und auch sonst wenig hervor, so daß sie bei früheren Untersuchungen nach anderen Verfahren häufig übersehen wurde. Die Verbindung  $\text{AuCu}_3$  ist auch oberhalb des Umwandlungspunktes nicht völlig ungeordnet, vielmehr sind noch verhältnismäßig gut geordnete Bezirke nachweisbar. Dadurch wird die Wärmestönung der Umwandlung zu niedrig vorgetäuscht, wie das die punktierte Kurve oberhalb 80 At.-% Cu andeuten soll.

**System Silber-Antimon.** Die Untersuchung des Systems Silber-Antimon erfolgte ebenfalls durch Messungen der EMK in einer Zelle  $\text{Sb}|\text{SbCl}_3|\text{Ag}-\text{Sb}$ , u. zw. bei Temperaturen zwischen  $400^\circ$  und  $500^\circ$ . Die Auswertung der Versuchsdaten ergab einmal eine Korrektur des bisher angenommenen Zustandsdiagramms dieses Systems, insbes. das Bestehen einer früher übersehenen Umwandlung bei  $445^\circ$  im Gebiet der bisherigen e'-Phase (23–29 % Sb)<sup>31</sup>). Weiterhin führte die thermodynamische Erörterung der Ergebnisse zu der überraschenden Feststellung, daß die Meßdaten trotz der guten Reproduzierbarkeit nicht dem Gleichgewicht entsprechen. Vielleicht röhrt das daher, daß eine Sekundärreaktion zwischen der Schmelze und der Legierungselektrode ( $3\text{Ag} + \text{SbCl}_3 \rightleftharpoons \text{Sb} + 3\text{AgCl}$ ) stattfindet. Die Berechnung energetischer Daten ist somit nicht ohne weiteres möglich.

Ich habe versucht, einen Überblick über einige derzeit interessierende Fragen zur Thermochemie der Legierungen zu geben. Es liegt in der Natur eines solchen Beitrages, daß er infolge der Beschränkung des zur Verfügung stehenden Raumes einseitig wird und daß manches Neue und Wissenswerte ungesagt bleiben muß. Immerhin wäre es mir eine Genugtuung, wenn der Aufsatz die Mannigfaltigkeit der zur Verfügung stehenden Arbeitsmethoden zur Erkundung dieses technisch und wissenschaftlich gleich bedeutungsvollen Gebietes vor Augen geführt hätte.

Eingeg. 7. November 1939. [A. 97.]

<sup>31</sup> Einzelheiten werden in Kürze in Z. Elektrochem. an gew. physik. Chem. veröffentlicht

## Über die Bestimmung von Luftbeimengungen und die Bedeutung chemischer Untersuchungsmethoden für Meteorologie und Klimatologie<sup>1)</sup>

Von Dr. E. QUITMANN

Aus dem Hygienischen Institut der Reichshauptstadt Berlin (Direktor Dr. Sütterlin)

Die Bestimmung des Kohlensäuregehalts und der relativen Feuchtigkeit der Luft eines Raumes dienen dazu, ein Maß für die Verdorbenheit der Raumluft zu gewinnen, obwohl erst ein Anwachsen des Kohlensäuregehalts auf fast das Hundertfache des Normalen merkliche Erscheinungen bewirkt und die unangenehme Wirkung verdorbener Luft daher meist durch einige andere in sehr geringer Menge vorhandene Stoffe<sup>1)</sup>, wie Ammoniak, flüchtige Fettsäuren, Schwefelwasserstoff u. a., hervorgerufen wird. Veranlaßt durch eine Luftuntersuchung in Büroräumen, haben wir versucht, diese Stoffe mengenmäßig in irgendeiner Form zu erfassen und so ein weiteres Maß für die Luftverunreinigung zu erhalten. Auch für den Nachweis von Rauchgasen, der durch Bestimmung des CO-Gehaltes oft schwer zu führen ist, schien es zweckmäßig, zahlenmäßige Angaben für die Feststellung von Schwelprodukten zu erhalten. Da alle diese Stoffe eine reduzierende Wirkung ausüben, haben wir diese Eigenschaften zur quantitativen Bestimmung benutzt.

Die zu prüfende Luft leiten wir durch chromsäurehaltige Schwefelsäure und stellen den Chromsäureverbrauch fest. Als Absorptionsflüssigkeit dient die von Widmark<sup>2)</sup> für die Alkoholbestimmung im Blut verwendete Lösung, von der für einen Versuch  $3\text{cm}^3$  gebraucht werden. Als Absorptionsgefäß benutzen wir ein kleines Waschrohr nach Cauer<sup>3)</sup>, dessen Vorsatzgefäß so umgestaltet ist, daß die Titration darin vorgenommen werden kann (Abb. 1).

Die Luft wird mit Hilfe einer durch Handkurbel betätigten Mikropumpe (Pfeiffer-Wetzlar) mit einer Geschwindigkeit von  $1-2\text{ l}/\text{min}$  durch die Apparatur hindurchgesaugt und in einen Zähler gedrückt. Im allg. kommen  $20-30\text{ l}$  Luft, bei sehr reiner Luft  $50\text{ l}$  und bei stark verunreinigter  $1-2\text{ l}$  zur Anwendung. Der Verbrauch an Chromsäure, ausgedrückt in  $\text{mg}/\text{m}^3$  Thiosulfatlösung für  $1\text{ m}^3$  Luft, ergibt als Reduktionswert<sup>4)</sup> der Luft ein Maß für ihre Verunreinigung. Um auch eine Einwirkung schwerer reagierender Teilchen zu erzielen, wird das Waschrohr mit Vorsatzgefäß im Anschluß an das Hindurchleiten der Luft  $30\text{ min}$  auf  $100^\circ$  erwärmt. Diese nachträgliche Erwärmung könnte u. U. bei geeigneter Abänderung der Apparatur schon während des Luftdurch-

leitens erfolgen, auch könnte in Anlehnung an Liebesny<sup>5)</sup> die Titration durch Colorimetrierung der verfärbten Lösung ersetzt werden. Bei außerhalb des Laboratoriums ausgeführten Untersuchungen werden Waschrohr und Vorsatzgefäß nach Einfüllung der Lösung für den Transport in einer passenden Metallbüchse (Pipettenbüchse) untergebracht und die Bestimmung erst im Laboratorium beendet.

Luftbeimengungen wie Tabakrauch, Oldunst, Lösungsmitteldämpfe, Ammoniak, Schwefelwasserstoff u. a. zeigen eine reduzierende Wirkung auf die Chromsäure. Der Reduktionswert liegt bei einer nicht als verbraucht empfundenen Luft unter 10, bei Anwesenheit von Verunreinigungen höher, oft erheblich höher. Im geschlossenen Raum mit nicht verunreinigter Luft fand sich teils ein höherer, teils ein niedrigerer Reduktionswert als bei einem zu gleicher Zeit im Freien ausgeführten Versuch. Bei Atemluft, die durch den Apparat geblasen wurde, zeigte sich z. Tl. eine Zunahme, z. Tl. aber auch eine Abnahme des Reduktionswertes gegenüber dem Reduktionswert der eingetauschten Luft der Umgebung.

Als Beispiel seien noch einige der bei verschiedenen Versuchen gefundenen Werte von Reduktionswerten mitgeteilt:

1. Laboratoriumsluft mit Oldunst, von einem angeheizten Ölbad stammend .....	= 46	= 57,6, 171,3
2. Luft eines Autoschuppens mit Oldunst nach langerem Leerlauf eines Motors .....	= 30,8	
3. Luft mit Lösungsmitteldämpfen im Laboratorium .....	= 13,2	15,8, 21,1
4. Luft mit Schwefelstoffen von einer Versuchung im Laboratorium .....	= 25,2	
5. Luft mit Zigarettenrauch, im Raum nicht sichtbar .....	= 11,6	
6. Luft mit unvollständig verbrauchten Abgasen eines Bunsenbrenners im Laboratorium .....	= 28,3	
7. Luft einer Schulklassie, am Schluß einer Unterrichtsstunde (vor Beginn gelüftet) .....	= 12,4	
8. Luft im Freien (zur gleichen Zeit wie Bestimmung 7) .....	= 4,5	

Erfäßt werden durch die Absorptionslösung im Waschrohr reduzierend wirkende, gasförmige, staubförmige und wohl auch schwefelstoffförmige Luftbeimengungen. Die reduzierende Wirkung der nicht durch Stadt und Industrie beeinflußten freien Luft beruht zu einem Teil wohl auf einem geringen Gehalt an Staubteilchen, zum Teil aber vielleicht auch auf der Anwesenheit von Formaldehyd, der nach Beobachtungen von Dhar u. Ram<sup>6)</sup> regelmäßig in der Luft vorkommen soll. Inwieweit der Reduktionswert der freien Luft außerhalb des Einflusses von Stadt und Industrie täglich und jahreszeitlichen

<sup>1)</sup> Vorgesehen als Vortrag auf der 52. Hauptversammlung des VDCh in Salzburg.

<sup>2)</sup> F. Flury, F. Zernik: Schädliche Gase, Dämpfe, Nebel, Rauch u. Staubarten, S. 474, 1931.

<sup>3)</sup> E. M. P. Widmark: Die theoretischen Grundlagen und die praktische Verwendbarkeit der gerichtlich-medizinischen Alkoholbestimmung, 1932.

<sup>4)</sup> H. Cauer, Entnahmeapparatur für chemisch-klimatologische und technische Luftuntersuchungen, Z. analyt. Chem. 103, 166 [1935].

<sup>5)</sup> E. Quitmann, Über den Reduktionswert der Luft, ebenda 114, 1 [1939].

<sup>6)</sup> P. Liebesny, Klin. Wschr. 7, 1959 [1928].

<sup>7)</sup> N. R. Dhar u. Atma Ram, Formaldehyd in Regen und Tau usw., J. Indian chem. Soc. 10, 287 [1933]; Chem. Zirbl. 1934, I, 1507.