

ZUSCHRIFTEN**Eine Bemerkung zur Reaktion von Bleichtonen und Bleicherden mit Sudanrot.**

Bei der Bekanntgabe der Ergebnisse von Versuchen zur Klärung der Chemie des Tones wurde von *Carlsdorf u. Müller*¹⁾ die Reaktion von Sudanrot B mit Tonen vom Kaolinit- und Montmorillonittyp beschrieben. Es hatte sich nämlich ergeben, daß Tone vom Montmorillonittyp befähigt sind, mit Sudanrot unter Salzbildung zu reagieren, wobei der Farbstoff unter Veränderung seiner Farbe vom Ton adsorbiert wird. Naturbleicherden, wie Floridin XS oder Floridin XXF färbten sich beim Zusammenbringen mit einer Lösung von Sudanrot in Benzol teilweise dunkelrot-violett bzw. rot und stellenweise blau an, während die künstlich aktivierte, sog. hochaktiven Bleicherden, wie Tonsil, Frankonit oder Clarit, eine blau-grüne Farbe annahmen.

Nun gibt es bisher keine praktisch anwendbare Reaktion, einen Ton, welcher sich zur Herstellung von hochaktiven Bleicherden eignet, von einem für diesen Zweck ungeeigneten Ton zu unterscheiden, und man ist bei der Suche nach Bleichtonen auf mühselige und langwierige Versuche angewiesen. *Eckart* hat zwar nachgewiesen, daß Bleichtone eine speziell verlaufende Entwässerungskurve aufweisen²⁾, und festgestellt, daß die Löslichkeit von Aluminiumoxyd aus dem Gehalt eines Bleichtones als Erkennungszeichen dienen kann³⁾; praktisch haben sich aber diese Methoden kaum einzuführen vermocht, ebensowenig wie eine Röntgenuntersuchung nach *Debye-Scherrer*, welche mit zu großen apparativen Schwierigkeiten verbunden ist, um sie für einen Betrieb geeignet zu machen.

Es wurde deshalb untersucht, ob sich nicht die Sudanrot-Reaktion zu einer solchen Unterscheidung eignet. Hierzu wurde eine ganze Reihe von Tonen mit verschiedenen Mengen Salzsäure und Schwefelsäure aktiviert; zur Prüfung auf Bleichwirkung diente ein vegetabilisches und ein mineralisches Öl. Sowohl die Tone als auch die Bleicherden waren durch Trocknen bei 110—120° praktisch vom umgebenden Wasser befreit und so weit zerkleinert, daß die Tone ein 120-, die Bleicherden ein 200-Sieb restlos passierten. Sie wurden dann in einem größeren Probiertiegel mit der Sudanrotlösung (Lösung von Sudanrot 7 B in farblosem Paraffinöl + 4 Teile Leichtbenzin) 1 min kräftig geschüttelt; nach dem Absitzen wurde die obenstehende klare Flüssigkeit vorsichtig abgegossen und die Farbe der Substanz beobachtet. Als Ergebnis der vielen Versuche läßt sich folgendes sagen:

1. Tone, welche zur Herstellung von hochaktiven Bleicherden nicht geeignet sind, färben sich hellrot an, wobei deutlich zu bemerken ist, daß nur geringe Farbstoffmengen aufgenommen werden.

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 858, 863 [1938]; diese Ztschr. **51**, 466, 699 [1938]; **52**, 512, 580 [1939]; *G. Müller*: Über das Verhalten von organischen Substanzen an Bleicherden, Leipzig 1938.

²⁾ Diese Ztschr. **44**, 326 [1931].
³⁾ Ebenda **42**, 939 [1929], angegeben nach *O. Kausch*: Das Kieselsäuregel und die Bleicherden, Erg.-Bd., Berlin 1935, S. 45.

2. Die aus solchen Tonen durch Aktivierung hergestellten Produkte, welche für gewöhnlich vegetabilischen Ölen gegenüber eine bescheidene Bleichwirkung aufweisen, jedoch bei Mineralölen vollkommen versagen, nehmen den Farbstoff unter Farbänderung auf, wobei sie sich blaugrün färben. Die Farbe der mit Schwefelsäure hergestellten Produkte ist aber deutlich grünstichiger als die der mit Salzsäure hergestellten. Die aufgenommene Farbstoffmenge ist gering.

3. Tone, welche sich als Rohmaterial zur Herstellung hochaktiver Bleicherden eignen, färben sich rotviolett an. Die aufgenommene Farbstoffmenge ist nicht sehr groß.

4. Die aus solchen Tonen durch Aktivierung mit Salzsäure hergestellten Bleicherden färben sich tiefblau an, während die mit Schwefelsäure hergestellten eine grünlichblaue Färbung aufweisen. Die aufgenommenen Farbstoffmengen sind deutlich größer als in den oben beschriebenen drei Fällen.

Obwohl also nach dem oben Gesagten erhellten würde, daß durch die Sudanrotreaktion eine Unterscheidung zwischen gewöhnlichen Tonen und Bleichtonen möglich ist, so kommen doch Ausnahmen vor, welche zu Trugschlüssen führen können. So wurde z. B. bei zwei Tonen, welche, wie sich nachträglich herausstellte, hochwertige Bleichtone waren, nicht die rotviolette, sondern eine hellrote Färbung erhalten. Als Erklärung dieses Umstandes wird vielleicht die kieselgurartige Struktur dieser beiden Tone anzusehen sein. Bemerkt sei noch, daß die beiden Tone sich durch verhältnismäßig hohen Kalkgehalt auszeichnen. Dieser wird aber wohl kaum die Ursache der hellroten Färbung sein, da ja *Müller* gefunden hat⁴⁾, daß sowohl $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als auch CaO sich rotviolett anfärben.

Von anderen Sudanfarbstoffen wurde noch Sudanorange G untersucht, dessen Lösung, welche ebenso bereit war wie die des Sudanrots, durch hochaktive Bleicherden mit einer schönen roten Farbe aufgenommen wird.

Außer den Sudanfarbstoffen färben auch noch andere Farbstoffe hochaktive Bleicherden unter Änderung der Farbe an; eine wäßrige Lösung von Alizarinblau S-Pulver z. B., welche rot ist, wird von hochaktiven Bleicherden mit blauer Farbe aufgenommen, während das Alizarinrot S-Pulver aus seiner gelben wäßrigen Lösung rot aufgenommen wird. Wie bekannt, handelt es sich bei beiden um Beizenfarbstoffe, welche auf Fasern, je nach der Vorbeize, Farblacke bilden.

Ich glaube nun, daß solche Farblacke auch bei der Anfärbung der hochaktiven Bleicherden entstehen, und daß vielleicht auch im Falle der Sudanfarbstoffe von einer Farblackbildung die Rede sein kann.

*Laboratorium der „Phönix“ R. T., Nagybánya, Ungarn.
Dr. Eduard Erdheim.*

⁴⁾ I. c. S. 48.

VERSAMMLUNGSBERICHTE**Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.****Arbeitstagung in Stuttgart am 25. und 26. März 1941.**

Die Arbeitstagung des Kaiser Wilhelm-Instituts für Metallforschung, zu der die Wirtschaftsgruppe Metallindustrie gemeinsam mit dem Institut eingeladen hatte, war von 400 Teilnehmern besucht, mehr als doppelt soviel gegenüber der letzten Tagung.

Für den an der Teilnahme an der Tagung verhinderten Leiter der Wirtschaftsgruppe Metallindustrie, Bergassessor a. D. *O. Fitzner*, eröffnete Prof. Dr. *W. Köster* die Veranstaltung und hieß die Gäste willkommen. Der Plan, so betonte er, jetzt während des Krieges eine Arbeitstagung zu veranstalten, wo die Arbeitskraft der Mitglieder des Instituts vornehmlich durch wehrwirtschaftliche Fragen in Anspruch genommen sei, sei weniger dem Verstande, als dem Gefühl entsprungen, und der starke Besuch der Tagung beweise ja zur Genüge, daß damit das Richtige getroffen sei. In seinem Rechenschaftsbericht des Instituts wies Prof. *Köster* darauf hin, daß die Zahl der Veröffentlichungen im Kriegsjahr 1940 die bisherige Höchstzahl von 52 erreicht habe.

Die Vorträge waren zu einzelnen Gruppen zusammengefaßt, den Auftakt bildeten Untersuchungen zur

Thermochemie der Metalle.

G. Grube: *Thermochemische Rechnungen auf Grund von Reduktionsgleichgewichten im System Chrom-Nickel.*

Die Beobachtung, daß im Schmelzfluß schwer reduzierbare Oxyde bei Gegenwart eines leichter reduzierbaren Oxydes selbst leichter reduziert werden, wird beispielsweise bei der hüttenmännischen Gewinnung von Ferromangan und Ferrochrom ausgenutzt. Die Ursache für diese Erleichterung liegt in den zwischen dem Eisen und dem unedleren Metall bei der Legierungsbildung wirkenden Affinitätskräften. Ganz entsprechend liegen die Verhältnisse im festen Zustande bei Mischkristallbildung.

Zur Bestimmung der Affinitäten und Bildungswärmen bei der Legierungsbildung in Systemen mit Komponenten verschiedener Edelkeit kann man folgendermaßen verfahren. Man bestimmt einmal den Dampfdruck des Sauerstoffs über dem reinen Oxyd des schwer reduzierbaren Partners und zum anderen über verschiedenen Gemischen dieses Oxydes mit dem edleren Metall. Aus diesen Größen ergibt sich die Affinität der Oxydbildung zu:

$$\Delta \bar{F}_1 = RT \cdot \ln p_1$$

$$\Delta \bar{F}_2 = RT \cdot \ln p_2$$

und aus der Differenz die Affinität der Legierungsbildung zu:

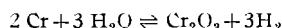
$$\Delta \bar{F} = \Delta \bar{F}_1 - \Delta \bar{F}_2 = RT \cdot \ln p_1/p_2$$

Ganz entsprechend erhält man die Wärmetonung der Legierungsbildung aus der Differenz der nach *van't Hoff* bzw. *Nernst* berechneten Wärmetonungen der Oxydbildung. Die so abgeleiteten Daten beziehen sich auf die Auflösung eines g-Atoms der aus dem Oxyd reduzierten unedleren Komponente in sehr viel einer Legierung bestimmter Konzentration, so daß der Vorgang ohne Konzentrationsänderung verläuft; es sind also partielle Größen. Die integralen Werte ergeben sich in bekannter Weise daraus durch graphische Integration innerhalb der Grenzen des Homogenitätsgebietes.

Es wird über Versuche am System Chrom-Nickel berichtet, die gemeinsam mit Dipl.-Ing. *Flad* in Weiterführung einer mehr orientierenden Untersuchung mit Dr. *Ratsch* durchgeführt wurden, über die bereits berichtet wurde¹⁾. Da die unmittelbare experimentelle

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. **50**, 914 [1937].

Messung der Sauerstoffdrucke wegen deren Kleinheit (Größenordnung 10^{-21} at) nicht möglich ist, wählte man den Umweg über das Wasserdampfgleichgewicht, indem man das Gleichgewicht der Reaktion:



bestimmte. Der Sauerstoffdruck ist dann gegeben durch den im (sehr genau bekannten) Dissoziationsgleichgewicht des Wasserdampfes bei der Meßtemperatur vorliegenden Partialdruck des Sauerstoffs.

Zunächst wurde geprüft, ob im Temperaturbereich zwischen 800° und 1300° außer Cr_2O_3 und Chrom noch niedere Chromoxyde als Gleichgewichtsstufen auftreten. Dazu wurde sorgfältig gereinigter und extrem getrockneter Wasserstoff im Thermostaten durch Schwefelsäure geeigneter Konzentration geleitet; wegen des geringen Sauerstoffdruckes des Chromoxyds mußte man bei den Messungen zwischen 800 und 1000° bis auf einen Wasserdampf-Partialdruck von $0,02$ mm heruntergehen. Mit dieser Gasmischung wurde dann einerseits reines Chrompulver und andererseits reines Chromoxyd bei höherer Temperatur so behandelt, daß das Chrom oxydiert, das Chromoxyd aber reduziert wurde. Dann wurde von oben und unten die Temperatur eingegabt, bei der sich das Gewicht des Bodenkörpers nicht mehr änderte. Oberhalb 1300° tritt eine merkliche Verflüchtigung von Chrom ein, die wohl auf die Bildung eines flüchtigen Chromhydrids zurückzuführen ist, da sie in Argon nicht beobachtet wurde.

Aus der Neigung der $\log p_{\text{O}_2}/T$ -Kurve ergibt sich die Bildungswärme des Cr_2O_3 in guter Übereinstimmung mit einem früheren Wert und mit einer calorimetrischen Bestimmung von Roth zu 268 kcal. Trägt man die Sauerstoffdrucke für die Legierungen in Abhängigkeit von der Konzentration auf, so ergibt sich im homogenen Gebiet auf der Seite des Nickels mit zunehmendem Gehalt an Chrom eine starke Abnahme. Im Zweiphasengebiet bleibt der Druck dann konstant, um bei hohen Chromkonzentrationen weiter abzusinken. Die energetische Auswertung der Versuchsdaten im eingangs geschilderten Sinne ergibt für die Affinität einen Maximalwert von $2,5$ kcal/g-Atom Legierung an der Grenze des heterogenen Gebietes auf der Chromseite. Die Berechnung der Bildungswärmen nach Nernst führt zu etwa dem doppelten Betrage, eine Berechnung nach van 't Hoff wurde vorerst nicht durchgeführt, da der Anschluß an die Drucke für reines Nickeloxyd nach den vorliegenden Literaturdaten noch unsicher ist.

Die Untersuchungen erlauben auch Aussagen über die Resistenzgrenzen der Legierungsreihe bei hoher Temperatur. Während die Tammannschen Resistenzgrenzen nur für vollkommenen Ausschluß der Diffusion Gültigkeit besitzen, setzen die hier bestimmten Resistenzgrenzen das andere Extrem, nämlich vollkommenen Konzentrationsausgleich durch Diffusion voraus. Sie bilden somit die Grundlage für die Entwicklung solcher Legierungen, die bei hoher Temperatur korrosions- und zunderfest sind.

In der Aussprache werden Fragen der Resistenzgrenzen (Masing), der Meßfehler im Vergleich zu calorimetrischen Daten (Roth) und des energetischen Unterschiedes Mischkristall-intermetallische Verbindung erörtert.

Fr. Weibke: Die Bildungswärmen im System Kupfer—Platin auf Grund elektrochemischer Messungen.

In den letzten Jahren sind Messungen elektromotorischer Kräfte an festen und flüssigen Legierungen und deren thermodynamische Auswertung zu einem wertvollen Hilfsmittel für die energetische Untersuchung metallischer Systeme geworden (Ölander, Seltz, Wagner, Weibke). In einem galvanischen Element, dessen beide Elektroden aus einer Legierung des zu untersuchenden Systems bzw. aus dem darin enthaltenen unedleren Metall bestehen, findet bei Stromschluß als Stromliefernder Vorgang die Überführung der unedleren Komponente von der Metallelektrode zur Legierungselektrode statt. Um eine Anreicherung des überführten Metalls auf der Oberfläche der Legierungselektrode und eine dadurch bedingte Polarisation des Elementes zu vermeiden, arbeitet man bei erhöhter Temperatur, wobei eine Salzschnelze mit Ionen des unedleren Metalls als Elektrolyt dient. Zur Vermeidung sekundärer Einflüsse durch eine Reaktion der edleren Komponente in der Legierung mit der Schnelze sollen die beiden miteinander legierten Metalle in ihrer Edelheit möglichst stark voneinander verschieden sein.

Das System Kupfer—Platin wurde zur Untersuchung gewählt, da hier energetische Daten noch fast völlig fehlen. Gerade die Edelmetallindustrie dürfte aber an einer näheren Erkundung dieser Legierungen interessiert sein. Weiterhin sollte geprüft werden, inwieweit das elektrochemisch als wenig zuverlässig bekannte Platin sich in seinen Legierungen anormal verhält. Endlich aber sollte ein Beitrag zu der Frage geliefert werden, ob in Systemen, in denen die Schmelzentropie der auftretenden Phasen infolge der statistischen Verteilung der Atome auf die Gitterplätze niedriger liegt als der für geordnete intermetallische Verbindungen geltende „Normalwert“ $3,5 \text{ cal}^\circ/\text{C}$, die Umwandlungsentropie etwa eben diesem Minderwert entspricht. Die Untersuchung wurde gemeinsam mit H. Matthes durchgeführt.

Die Messungen wurden in einer besonders entworfenen Zelle unter Argon als Schutzgas ausgeführt, die es ermöglichte, das als Elektrolyt dienende eutektische Salzgemisch aus Lithiumchlorid und Kaliumchlorid mit geringen Zusätzen an Kupferchlorür unter Luftsabschluß einzufüllen. Die EMK wurde durch Kompensation gemessen, als Bezug diente ein Normalelement. Wegen bei höherer Temperatur zunehmend in Erscheinung tretender Isolationsschwierigkeiten konnten die Versuche nur bis etwa 650° ausgewertet werden.

Die Auswertung erstreckte sich in drei Richtungen. Einmal wurden aus den gemessenen elektromotorischen Kräften nach der Formel:

$$-23,066 \cdot E = RT \cdot \ln a_{\text{Cu}}$$

die Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten des Kupfers und aus diesem nach Duhem-Margules die entsprechenden Daten für das Platin errechnet. Es ergab sich, daß bei 650° die Legierungen bereits bemerkenswert starke Abweichungen vom idealen Verhalten zeigen. Die Berechnung der integralen Werte für die Änderung der freien Energie bei der Legierungsbildung führt zu dem Maximum $3,2$ bzw. $3,4$ kcal/g-Atom Legierung bei etwa 55 – 60 At.-% Cu und 550 bzw. 650° . Die integralen Bildungswärmen erreichen Höchstwerte von $1,5$ – $1,6$ kcal/g-Atom Legierung bei 50 At.-% und von $1,4$ kcal/g-Atom Legierung bei etwa 80 At.-% Cu. Die Werte gelten für etwa 600° . Die Umwandlungswärmen für die geordneten Phasen CuPt und Cu_3Pt lassen sich aus dem Unterschied der Bildungswärmen bei 550° und bei 800° (interpoliert) zu $0,8$ und $0,5$ kcal/g-Atom Legierung ableiten. Da zu einer exakten experimentellen Festlegung der Werte für die Temperaturkoeffizienten der EMK in Abhängigkeit von der Zusammensetzung die Zahl der untersuchten Legierungen (14) nicht ganz ausreichte, wurden zur Berechnung der Bildungswärmen einige Annahmen hinsichtlich des Ordnungszustandes der bei tiefen Temperaturen beständigen Phasen gemacht.

Aussprache: Masing weist darauf hin, daß die Schmelzentropie organischer Stoffe nicht dem für Legierungen geltenden Wert entspricht. — Weibke hält einen Vergleich dieser beiden Stoffklassen für nicht berechtigt, da die Vorgänge beim Schmelzen sicherlich sehr verschieden sind.

A. Schneider: Bestimmung der Dampfdrucke von Magnesium und Zink über Aluminiumlegierungen.

Mit Hilfe der Mitführungsmethode wurden die Dampfdrucke des Magnesiums über Aluminium-Magnesium-Legierungen des gesamten Konzentrationsgebietes ermittelt. Die Untersuchungstemperaturen lagen zwischen 600 und 850° . Die Dampfdrucke wurden thermodynamisch vor allem im Hinblick auf den Verlauf der Aktivitätskurve ausgewertet. Außerdem wurden die Meßwerte zur Bestimmung der freien Energie und der integralen molaren Mischungswärme herangezogen. Die Aktivitätswerte p/p_0 liegen unterhalb der für ideale konzentrierte Mischungen geltenden Raoult'schen Geraden, was in Beziehung zum Auftreten der intermetallischen Verbindung Al_3Mg_4 gebracht wird.

Die Zink-Dampfdrücke über Aluminium-Zink-Legierungen wurden mit einem nach dem Prinzip der Taupunktmethode arbeitenden Verfahren geprüft, das eine hohe Meßgenauigkeit zuläßt. Die Prüfungstemperaturen lagen zwischen 500 und 750° . Die thermodynamische Auswertung wurde in derselben Weise wie für das System Aluminium—Magnesium durchgeführt, wobei ein Verlauf der Aktivitätskurve oberhalb der Raoult'schen Geraden gefunden wird.

Die Ergebnisse wurden im Zusammenhang mit den Beziehungen zwischen dem Verlauf der Aktivitätskurven und dem der Liquiduslinie besprochen.

O. Kubaschewski: Zur Thermochemie der Legierungen.

Früher war gezeigt worden, daß die Entropieänderung von geordneten Legierungen beim Schmelzen, d. h. der Quotient Schmelzwärme/abs. Schmelztemperatur (W_s/T), im Mittel $3,5 \text{ cal}^\circ/\text{C}$ beträgt. Dieser Wert ist etwa $1,3 \text{ cal}^\circ/\text{C}$ höher als der entsprechende Wert für reine Metalle (etwa $2,0$ – $2,4 \text{ cal}^\circ/\text{C}$). C. Wagner hat diese Differenz folgendermaßen erklärt: „Die Entropie der flüssigen Legierungen enthält einen Unordnungsanteil, der im wesentlichen bei den intermediären Kristallarten im festen Zustand und ebenso bei den reinen Metallen im flüssigen und im festen Aggregatzustand fehlt.“ Der von C. Wagner auf Grund theoretischer Überlegungen errechnete Wert für diesen Unordnungsanteil stimmt mit den empirisch gefundenen Ergebnissen gut überein.

Es wurde nun geprüft, inwieweit sich der Ordnungszustand der Legierungen in dem Quotienten W_s/T ausprägt. Hierzu wurden die Wärmeinhalte verschiedener Legierungen zwischen Raumtemperatur und Temperaturen oberhalb und unterhalb des Schmelzpunktes calorimetrisch bestimmt und aus den Ergebnissen die Schmelzwärmen graphisch ermittelt. Es zeigt sich, daß der Quotient W_s/T mit fallendem Ordnungsgrad, wie zu erwarten, kleiner wird. Und zwar beträgt der Zahlenwert von W_s/T für die weitgehend geordneten intermetallischen Verbindungen Mg_2Pb , Mg_2Sn , MgZn_2 und CdSb $3,9$, $3,6$, $5,0$ bzw. $5,1 \text{ cal}^\circ/\text{C}$. Für Cu_3Cd_8 und Cu_3Cd_3 , die teilweise geordnet sind, findet sich $W_s/T = 2,7 \text{ cal}^\circ/\text{C}$. Tl_2Pb und Hg_2Tl_2 sind wahrscheinlich vollständig ungeordnet; der Wert für W_s/T

liegt dementsprechend niedrig bei 2,1 bzw. 1,7 cal/^oC, was den Verhältnissen bei den reinen Metallen nahe kommt. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß man in der Entropieänderung von Legierungen beim Schmelzen ein annäherndes Maß für deren Ordnungszustand hat.

Neben diesen Untersuchungen wurden auch die früheren direkten Messungen der Bildungswärmen von Legierungen fortgesetzt. Hierbei wurden die Bildungswärmen der Verbindungen LiTl, NaTl und im tellurreichen Teil des Systems Na—Te mit Hilfe des abgeänderten Verfahrens nach Körber und Oelsen durch direkte Vereinigung der Komponenten in einem isothermen Raumtemperaturcalorimeter gemessen. Für die Bildungswärmen der Legierungen ergaben sich folgende Werte: LiTl 6,4, NaTl 4,5, Na₂Te ~20, NaTe ~15, Na₃Te₃ 7,5 kcal/g-Atom Legierung. In einem Hochtemperaturcalorimeter wurden bei 600^o Magnesium-Tellur- und Zink-Tellur-Pulvernischungen zur Reaktion gebracht und die Wärmetönungen gemessen. Für die Bildungswärme von ZnTe ergaben sich 14,7 und für die von MgTe 25 kcal/g-Atom.

Bei der systematischen Auswertung der Bildungswärmen von Legierungen ergab sich folgendes: Für Legierungen mit mehr oder weniger heteropolarem Charakter vom gleichen Strukturtyp (β -Messing, Zinkblende, NaCl, CaF₂, CaPb₃) besteht eine einfache Beziehung zwischen der Raumschwindung und der Wärmetönung bei der Legierungsbildung. Diese Abhängigkeit gilt auch, wenn bei niedriger Koordinationszahl und kleiner Bildungswärme keine Raumschwindungen, sondern Raumvermehrungen auftreten. Die erhaltenen Kurven zeigen ferner eine systematische Abhängigkeit von der Koordinationszahl, und zwar ist die Raumschwindung um so kleiner, je niedriger die Koordinationszahl ist. Es handelt sich hier vorerst um keine Regel, sondern mehr um eine Arbeitshypothese, die erst mit Hilfe zahlreicher weiterer Messungen von Bildungswärmen geprüft werden muß.

Aussprache: Dehlinger glaubt, daß für Legierungen mit rein metallischer Bindung ohne heteropolaren Anteil (AB₂-Typen nach Laves) keine einfache Beziehung zwischen Bildungswärmen und Raumschwindung besteht.

A. Schneider: Thermische Gewinnung von Magnesium.

Es wurden Gleichgewichtsmessungen durchgeführt, um die Lage der Gleichgewichte bei der thermischen Reduktion von Magnesiumoxyd mit Silicium zu bestimmen. Die Reduktion des Magnesiumoxyds mit Silicium geht nach der Formel $4\text{MgO} + \text{Si} \rightleftharpoons 2\text{Mg} + \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ (1) vor sich. Die Gleichgewichtsdrucke des Magnesiums über den anderen als feste Bodenkörper vorliegenden Reaktionsteilnehmern liegen bei Temperaturen von 1200—1350^o zwischen 1 und 12 mm Hg. Die Ergebnisse wurden thermochemisch und röntgenographisch sichergestellt. Im Rahmen einer systematischen Versuchsreihe wurden weiterhin gebrannter Dolomit ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}$) mit Silicium reduziert. Diese Reaktion verläuft nach: $2(\text{CaO}\cdot\text{MgO}) + \text{Si} \rightleftharpoons 2\text{Mg} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ (2). Die Gleichgewichtsdampfdrücke liegen wesentlich höher als die bei der Reduktion von Magnesiumoxyd ohne gleichzeitige Anwesenheit von Calciumoxyd. Die in der Zeiteinheit erzielten Umsatzbeträge sind im Fall des Dolomits etwa viermal so hoch wie bei reinem Magnesiumoxyd. Außerdem bietet die Reduktion des Dolomits den Vorteil, daß sämtliches in die Reaktionen eingebrachte Magnesiumoxyd zu metallischem Magnesium reduziert wird, während nach Reaktion (1) die Hälfte des Magnesiumoxyds zur Bildung von Mg_2SiO_4 verbraucht wird. Die Verhältnisse bei der Reaktion (2) wurden ebenfalls röntgenographisch geprüft und thermochemisch ausgewertet.

Die Deutung für die Wirkung des Calciumoxydzusatzes wird in der gegenüber Magnesiumoxyd stärkeren Affinität des Calciumoxyds zu dem primär gebildeten SiO_2 gesehen, das sekundär mit Erdalkalioxyd zu Orthosilicat reagiert. Als Beleg für die Haltbarkeit dieser Deutung wurden vorläufige Ergebnisse mitgeteilt, die bei der Reduktion von Magnesiumoxyd bei Anwesenheit von Bariumoxyd gefunden wurden. Infolge der Bildungswärme des Ba_2SiO_4 aus den Oxyden, die unter allen Erdalkalisilicaten den kleinsten Wert besitzt, wurden im letzteren Fall dieselben Gleichgewichtsdrücke gefunden wie bei der Reduktion von reinem Magnesiumoxyd.

Aussprache: Kohlmeyer hält zur Prüfung eines etwaigen Einflusses des Wasserstoffs Parallelversuche mit Argon als Trägergas für erwünscht. Diese sind von Schneider bereits beabsichtigt.—Beck weist darauf hin, daß intermediär gebildetes Calciumsilicid als Reduktionsmittel in Frage kommt. Diese Möglichkeit wurde vom Vortr. auch in Erwägung gezogen, sie ändert indessen an der thermochemischen Auswertung der Versuchsergebnisse nichts. (Heßscher Satz.) — Weiterhin wird auf die Arbeiten zum Radentheiner Verfahren (von Schwarz) hingewiesen und die mangelnde Zuverlässigkeit thermochemischer Daten für die Silicate bestätigt (Roth).

Technologie der Zinklegierungen.

W. Köster: Der gefügemäßige und strukturelle Aufbau des Systems Zink—Kupfer—Aluminium.

Die Untersuchung wurde aufgegriffen, um die vollständigen Beziehungen der Kristallarten des Systems zueinander aufzuklären, ohne deren Kenntnis alle Deutungsversuche der Längenänderungen

(vgl. nachstehendes Referat) scheitern müssen. Die bisherigen Ansichten über die Phasengleichgewichte waren nicht richtig, die genaue Konstitutionsermittlung hat den Weg für eine Behandlung der technischen Zinklegierungen gewiesen, auf Grund deren sie maßbeständig gemacht werden können.

Es war bekannt, daß die kubisch-raumzentrierten β -Phasen und die kubischen γ -Phasen mit 52 Atomen in der Elementarzelle der beiden Systeme Kupfer—Aluminium und Kupfer—Zink Mischkristallreihen bilden. Als neues Ergebnis liefert die Untersuchung, daß die η -Kristallart im System Kupfer—Aluminium eine lückenlose Mischkristallreihe mit der δ -Phase des Systems Kupfer—Zink bildet. Der homogene Raum dieser Phase ist aber sehr verzweigt. Zwischen beiden Kristallarten schiebt sich zwischen rd. 20 und 700^o eine ternäre Kristallart T ein, deren schmaler Ausdehnungsbereich bei 350^o von 10—30% Al bei 56% Cu reicht. Diese ternäre Phase wird oberhalb etwa 700^o zur Seite des Systems Kupfer—Aluminium hin identisch mit der η -Phase und zur Seite des Systems Kupfer—Zink hin identisch mit der δ -Phase. Es bestehen somit zwei kritische Kurven und vier kritische Punkte, an denen die Phase $\eta = T = \delta$ im Gleichgewicht ist zweimal mit je einem γ -Mischkristall, einmal mit einem θ -Mischkristall (CuAl_2) und einmal mit einer Schmelze.

Der eutektoiden Zerfall der δ -Phase endet in einem ternären Eutektoid. Ein δ -Mischkristall zerfällt in die Phasen T, γ und ϵ . Die letztergenannte Phase, die hexagonale Kristallart im System Kupfer—Zink, erstreckt sich mit steigender Temperatur weit in das ternäre System hinein. Sie entsteht peritektisch nach der Umsetzung $S + T + \delta = \epsilon$. Mit sinkender Temperatur verbreitert sich die Mischungslücke zwischen der ϵ - und T-Kristallart erheblich. Die starke Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichte ist überhaupt ein Merkmal des Systems. Aus diesem Grunde ist es schwierig, Gleichgewichtszustände bei tiefen Temperaturen zu erreichen.

Strukturell gesehen ist der Übergang von η zu T zu δ möglich. Alle drei Phasen sind γ -ähnlich. Ihre Hauptlinien oder deren Schwerpunkte, falls sie aufgespalten sind, entsprechen den Linien eines kubisch-raumzentrierten Interferenzmusters. Die ternäre Phase zeigt im aluminiumärmsten Teil ausschließlich Linien vom Wolframtyp. Mit Aluminiumzusatz treten zunächst Überstrukturlinien nach Art des Caesiumchlorids auf, dann erscheinen neue zusätzliche Linien, die auf eine Verzerrung hinweisen, die von der Verbindung Cu_3NiAl_6 her bekannt ist. Die η -Phase tritt in drei Modifikationen auf, η_1 bis etwa 550^o, η_2 darüber und η' bei noch höheren Temperaturen. Je höher der Zustandsbereich der Phase ist, desto einfacher wird die Struktur und desto γ -ähnlicher. In gewissen Bereichen fallen die Linienabstände der η - und T- bzw. der T- und δ -Phase zusammen, ein Zeichen für den Übergang der Phasen ineinander. Die Strukturuntersuchung ist von K. Moeller durchgeführt worden.

Die ternäre Phase steht im Gleichgewicht mit allen anderen Phasen mit Ausnahme der kupferreichen α - und β -Kristallart. Mit Zink tritt sie erst bei 275^o ins Gleichgewicht, entsprechend der Umsetzung $\beta + \epsilon = T + \text{Zn}$. β ist der zinkreiche Aluminium-Mischkristall des Systems Aluminium—Zink. Diese Vier-Phasenumsetzung, die bei normaler Abkühlung nicht stattfindet, ist die Hauptursache der Volumenänderungen ternärer Zinklegierungen mit Kupfer und Aluminium.

E. Gebhardt: Über die Ursache der Volumenänderungen und ein Verfahren zur Erzielung der Maßbeständigkeit der Kupfer und Aluminium enthaltenden Zinklegierungen.

Ein großer Mangel der meisten technisch verwendeten Zink-Kupfer-Aluminium-Legierungen ist die schlechte Maßhaltigkeit beim Lagern bei Raumtemperatur oder bei etwas erhöhten Temperaturen. Manche Legierungen erfahren dabei eine Volumenzunahme bis zu 4%. Die Ausdehnungen können sich oft über Jahre hinziehen. Auf Grund umfangreicher mikroskopischer und röntgenographischer Untersuchungen wurden für die Maßänderung folgende Ursachen erkannt:

1. Der eutektoiden Zerfall der kubisch-flächenzentrierten β -Phase. Dieser Vorgang führt zu einer Verringerung des Volumens, die über 1% betragen kann.—2. Eine Vier-Phasen-Umsetzung zwischen den bekannten Kristallarten β , ϵ , Zink und einer ternären Phase (vgl. vorstehendes Referat). Durch diese Umsetzung werden Volumenvergrößerungen hervorgerufen, die bis zu 4% betragen können.—3. Ausscheidungsvorgänge durch die Temperaturabhängigkeit des maßgebenden Dreiphasenraumes. Die dadurch verursachten Volumenverkleinerungen sind jedoch nur von geringer Bedeutung.—4. Textureinflüsse bei verformten Werkstoffen.

Die Maßänderungen durch den β -Zerfall und die Vier-Phasen-Umsetzung können gleichzeitig völlig aufgehoben werden, indem man bei 240—260^o anläßt. In einer auf diese Weise behandelten Gußlegierung kommen jetzt also nur noch Ausscheidungsvorgänge zur Wirkung. Diese können unterhalb 240^o noch eine Volumenänderung von 0,1% verursachen. Eine zweite Glühung zwischen 100 und 150^o bewirkt jedoch ein weiteres Zurückgehen dieses Wertes auf höchstens 0,05%. Damit ist die Legierung vollständig maßhaltig. In verformten Werkstoffen laufen die gesamten Vorgänge wesentlich rascher ab, so daß die Glülzeiten erheblich verkürzt werden können.

Der Einfluß dieser Wärmebehandlung auf die technologischen Eigenschaften wurde an einer Legierung mit 4% Cu und 7% Al gezeigt. Die Schlagbiegefestigkeit z. B. kann danach durch die vorgeschlagene Behandlung bei Präßwerkstoff um beinahe 100% gesteigert werden, während der Anstieg bei einer Gußlegierung nur ganz gering ist.

Aussprache zu den Vorträgen Köster und Gebhardi: Moeller, Göttingen, macht auf Analogien des Systems Cu-Zn-Al mit Fe-Ni-Al und anderen Systemen aufmerksam.

J. Schramm: Aufbau der Systeme des Zinks mit Mangan, Cer, Lanthan, Zirkon und Titan.

Es wurde der Aufbau von Teilsystemen des Zinks mit Mangan, Cer, Lanthan, Titan und Zirkon besprochen. Die Systeme wurden hauptsächlich mit Hilfe von thermischen Analysen, Gefügeuntersuchungen und röntgenographischen Verfahren aufgestellt. Bei der thermischen Analyse wurde die Lindecker-Rothe-Schaltung angewendet.

Das System Mangan-Zink ist bereits in der Z. Metallkunde²⁾ veröffentlicht worden. Sämtliche Systeme zeichnen sich durch das Auftreten zahlreicher Verbindungen besonders aus. Bei Cer-Zink und Lanthan-Zink haben die Zusammensetzungen CeZn₉ und LaZn₉ die höchsten Schmelzpunkte. Sie liegen etwa bei 975 bzw. 965°. Im zinkreichen Gebiet erstarrten die Legierungen des Cers peritaktisch, während diejenigen von Lanthan, Titan und Zirkon eutektisch erstarrten. Die entsprechenden Umsetzungstemperaturen liegen bei Cer-Zink bei 423°, bei Lanthan-Zink bei 415°, bei Titan-Zink bei 418° und bei Zirkon-Zink bei 416°. Die Löslichkeit der geprüften Elemente in festem Zink ist bei Mangan am größten und beträgt maximal etwa 0,5%. Eine gewisse Löslichkeit ist noch bei Cer zu beobachten, während von Lanthan, Titan und Zirkon so geringe Beträge in das Zinkgitter aufgenommen werden, daß man praktisch von einer Unlöslichkeit sprechen kann.

Aussprache: Heusler fragt, ob in den Systemen Ferromagnetismus beobachtet wurde; das ist indessen nach Schramm nicht der Fall. — Küßmann macht auf den Ferromagnetismus der Mangannitride aufmerksam. — Löliberg, Frankfurt a. M., erörtert Fragen der interkristallinen Korrosion.

Plastische Verformung.

R. Glocker: Röntgenographischer Nachweis der Zerrüttung von Werkstoffen bei Wechselbeanspruchung.

Bei dem früher benutzten Verfahren der röntgenographischen Spannungsmessung an wechselbeanspruchten Teilen besteht der Nachteil, daß für die Bestimmung der positiven und negativen Amplitude zwei Röntgenaufnahmen notwendig sind, die zeitlich auseinander liegen und möglicherweise nicht mehr genau demselben Spannungszustand entsprechen.

Von diesem Fehler frei ist eine von O. Schaaber entwickelte Aufnahmekammer, bei der der Film hinter einer sektorförmingen Blende synchron mit dem Antrieb der Prüfmaschine rotiert. Durch einen in den Strahlengang eingebauten gleichzeitig angetriebenen Schieber wird während jeder zweiten Periode der Zutritt der Röntgenstrahlung abgesperrt. Auf einem kreisförmigen Film werden durch Ausmessung der Linienverschiebungen, die auf ein- und demselben Durchmesser liegen, die sämtlichen Momentanwerte der Spannung während einer Periode ermittelt.

Bei der Durchführung dieser Versuche an Kohlenstoffstahl ergab sich, daß oberhalb der Dauerfestigkeit auf Wechselverdrehung beanspruchte Stäbe eine Spannungskurve liefern, bei der alle Amplituden und nicht nur deren Maximalwerte um einen bestimmten Betrag unterhalb des Sollwertes liegen. Weitere Versuche zeigten, daß die Zerrüttung durch Schwingungsbeanspruchung physikalisch aufzufassen ist als plastische Verformung der äußersten Oberflächenschicht, so daß die aufgebrachte Spannung nicht mehr vollelastisch aufgenommen wird. Der Prozentsatz, um den der röntgenographisch gemessene Spannungsausschlag vom Sollwert abweicht, kann näherungsweise als Maßstab für den Grad der Zerrüttung dienen. Ist diese noch nicht sehr weit vorgeschritten, so kann durch Schwingungsbehandlung mit niedriger Beanspruchung eine Ausheilung herbeigeführt werden, so daß die Spannung wieder voll ertragen wird.

An gemeinsam mit W. Lutz durchgeföhrten Versuchen mit Dauerbiegstäben aus Kohlenstoffstahl konnte für verschiedene Belastungsstufen, beginnend mit der Dauerfestigkeit, gezeigt werden, wie die Zerrüttung mit der Beanspruchung zunimmt, bis schließlich der erste Anriß erfolgt. Auch bei Stäben, die gerade noch eine gewisse Beanspruchung 10 Mio. Lastwechsel lang aushalten, ist eine deutliche Entfestigung während der ersten 100 000 Lastwechsel röntgenographisch nachzuweisen; diese wird ziemlich rasch durch eine Verfestigung abgelöst, so daß schon nach 1 Mio. Lastwechsel die 100%ige Spannungsaufnahme wieder erreicht ist.

Aussprache: Slattenscheck, Hirth-Motoren, glaubt, in den Ergebnissen Widersprüche mit früheren Angaben des Vortr. zu sehen. — Glocker erwidert, daß früher mit Co-Strahlung gearbeitet

²⁾ 32, 399 [1940].

wurde, die über größere Bereiche mittelt, während jetzt Cr-Strahlung verwendet wurde, die geringe Eindringtiefe besitzt. — Schmid, Frankfurt a. M., fragt, ob die Zerrüttung in submikroskopischen Rissen oder in Gittervorgängen begründet ist? — Nach Glocker sind beiderscheinungen in den verschiedenen Stadien zu berücksichtigen. Im Anfangsstadium der Zerrüttung liegt nach dem Röntgenbefund vermutlich keine Rißbildung vor, dagegen später. — Die weitere Aussprache erstreckt sich auf die Erörterung des Unterschiedes bei Zug-/Druck- und Wechselbeanspruchung, des Unterschiedes von E-Modul- und Spannungsänderungen (Cristoph) und der magnetinduktiven Feststellung des Zerrüttungsgrades.

U. Dehlinger: Die Ausbildung der Eigenspannungen bei der Biegung von Ein- und Vielkristall-Stäben (nach Untersuchungen mit A. Kochendörfer).

Bei den von Held und Lörcher untersuchten reinen Biegung von Einkristallen aus Zink und Aluminium tritt ein deutlicher Knick in der Beanspruchungs-Biegekurve auf. Eine quantitative Theorie zeigt, daß die äußeren Fasern schon vor dem Knick, nämlich bei Erreichung ihrer kritischen Schubspannung, plastisch zu fließen beginnen; eine absolute Stützwirkung der weniger beanspruchten Fasern ist also nicht vorhanden. Der Knick und damit das unbeschränkte Fließen tritt dann ein, wenn das Biegemoment groß genug geworden ist, damit der ganze Querschnitt plastisch fließen kann. Danach herrscht kurz vor dem Knick in den äußeren Fasern die kritische Schubspannung, in den inneren die Spannungsverteilung der elastischen Biegung. Bei vielkristallinen Werkstoffen sind dieselben Verhältnisse zu erwarten, wenn statt der kritischen Schubspannung die Streckgrenze eingesetzt wird. Bei Stahl stellt sich während des Fließens (dynamische Messung) am Rand die untere, weiter innen die obere Streckgrenze ein, beim Festhalten der Verbiegung (statische Messung) stellt sich nach Bollenrath und Schiedt am Rande eine noch kleinere Spannung ein. Die nach Entlasten in allen Fällen auftretenden Eigenspannungen werden beschrieben; sie können zahlenmäßig berechnet werden. Bei Einkristallen bildet sich während des plastischen Fließens außer den genannten Spannungen noch eine kristallographisch bedingte Verbiegung der Gleitlamellen aus, welche einen wesentlichen Anteil der Verfestigung verursacht. Dasselbe gilt für die einzelnen Körner eines vielkristallinen Werkstoffes auch bei homogener Beanspruchung.

F. Förster: Magnetischer Nachweis des Beginns der Verformung und des Aufbaues der inneren Spannungen beim Ziehen und Recken³⁾.

Strukturforschung. Magnetische Werkstoffe.

L. Graf: Mikroskopischer Nachweis der Mosaikstruktur von Kristallen in gegossenen Metallen.

An Hand von Lichtbildern von unbearbeiteten und ungeätzten Oberflächen von Metallen, die unter geeigneten Abkühlungsbedingungen erstarrt sind, wird der mikroskopische Nachweis der Mosaikstruktur der Metallkristalle erbracht und auf ihre Bedeutung für die Verformung und die Ausscheidung hingewiesen.

H. Nowotny: Struktur von Metalloidlegierungen der Schwermetalle.

Während einerseits für die Verbindungen der Metalloide untereinander die Valenzgesetze gelten und andererseits bei intermetallischen Phasen die auftretenden Gittertypen und Zusammensetzungen häufig durch die Regel der Valenzelektronen-Konzentration bestimmt sind, zeigt sich für die intermetallischen Verbindungen von Metallen mit kleinen Metalloiden die Besonderheit, daß stets einfache Zusammensetzungen wie Me₄X, Me₂X, MeX und MeX₂ bestehen, deren Gitter als Einlagerung von Metalloiden in ein einfaches Metallgitter aufgefaßt werden kann (Hägg).

Die Untersuchung der Zweistoffsysteme von Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer mit den Elementen der Stickstoffgruppe lassen erkennen, daß hinsichtlich der intermetallischen Verbindungen Me₂X, MeX und MeX₂ der Aufbau selbst bis zu den sehr großen Metalloidatomen in gleicher Weise als Einlagerungsstruktur gedeutet werden kann. Die metallreichsten Verbindungen in den Systemen mit Phosphor, Arsen und Antimon weisen hingegen bereits eine Verwandtschaft zu den Hume-Rothery-Phasen auf. Die strukturellen Verhältnisse der Einlagerungsphasen, die in Aufbau und Bindung zwischen valenzmäßigen und echtmetallischen Verbindungen stehen, erlauben einen genauen Einblick in die Bindungsverhältnisse auf Grund der interatomaren Abstände. Die Metalloidatome werden in dem Einlagerungsgitter außerordentlich stark polarisiert, was sich in einer wesentlichen Verkleinerung der Metalloidradien bemerkbar macht. Die Übergangsmetalle als Trägergitter ziehen die Außen elektronen vom Metalloid ab, wodurch die Bildung von Einlagerungsstrukturen besonders leicht erfolgen kann. Gegen die metallische Seite ergibt sich nunmehr aus den Abstandsverhältnissen die Erklärung für den bekannten Befund, wonach die Bindung des Arsens einmal ähnlich wie bei den kleineren Metalloiden Stickstoff und Phosphor, zum andern ähnlich wie bei den größeren Antimon und Wismut erfolgt.

³⁾ Der Vortrag wird durch die drei ersten Arbeiten des März-Heftes der Z. Metallkunde wiedergegeben.

Eine praktische Bedeutung gewinnt die Überlegung vom Aufbau der Einlagerungsstrukturen für das Problem des Ferromagnetismus. Nach der Theorie von *Bethe* und *Sommerfeld* müssen zwei Forderungen für das Auftreten von Ferromagnetismus in kristallisierten festen Stoffen erfüllt sein, das Bestehen von nicht abgeschlossenen Elektronenschalen und ein großes Verhältnis von Gitterabstand zum Radius dieser nicht abgeschlossenen Schale (>3). Die erste Bedingung erfüllen die Übergangsmetalle, die zweite gilt bei Eisen, Kobalt und Nickel, nicht jedoch bei Chrom und Mangan. Für diese Metalle liegt V_g/V_s bei 2,34 bzw. 2,96. Da in den Einlagerungsstrukturen das Metall, das als geschlossenes Trägergitter wirkt, in den Abständen eine Aufweitung erfährt, wird bei solchen Metalloidlegierungen V_g/V_s größer. Für Mangan erreicht dieses bei sämtlichen Metalloidverbindungen (N, P, As, Sb und Bi) Werte, die weit über 3 liegen. Diese intermetallischen Verbindungen sind auch in der Tat als ferromagnetisch bekannt. Bei Chrom liegen die Verhältnisse etwas ungünstiger, obwohl bei Chrom—Arsen auch Ferromagnetismus gefunden wurde. Die Aufweitung im Me_2X - und MeX -Gitter scheint jedoch hier noch nicht ausreichend zu sein. Erst infolge der noch stärkeren Abstandserhöhung in dem Gitter, das als Defektstruktur aus diesen beiden entsteht, wird hier ein positives Austauschintegral erzielt, d. h. es tritt Ferromagnetismus auf.

S. Schweizerhof: Ein mehrschichtiger Werkstoff mit gradliniger Magnetisierungsschleife.

Die sprachfrequente Fernmeldetechnik benötigt für bestimmte Spulensorten (z. B. die sog. Pupinspulen) mit Rücksicht auf verzerrungsfreie Wiedergabe und Stabilität gegen starke Störströme einen Kernwerkstoff, dessen Magnetisierungsschleife nicht nur im eigentlichen Arbeitsbereich der Spule, sondern nahezu bis zur Sättigung fast geradlinig verläuft und dementsprechend auch hysteresearmi, also schmal ist. Sieht man von der Möglichkeit der Entmagnetisierung ab, so läßt sich das geforderte Verhalten für die Schleifenform auf zwei Wegen erreichen. So einfach nun allerdings von Natur aus die Beeinflussung magnetostriktiver Werkstoffe durch homogene mechanische Spannungen erscheint, so wurde sie bisher doch wegen der Schwierigkeit, genügend hohe Spannungen durch äußere Kräfte aufrechtzuerhalten, nicht gewählt, und die Technik hat indirekte Wege eingeschlagen, die schließlich zur Entwicklung der beiden bekannten Isopermaten führten. Das sind Werkstoffe auf der Basis einer 40- bis 60%igen Nickel-Eisen-Legierung, die ihre Eigenschaften durch eine kombinierte thermische und mechanische Behandlung annehmen.

Es wird nun gezeigt, daß man den unmittelbaren Einfluß rein homogener Spannungen auch ohne Zuhilfenahme äußerer Kräfte technisch nutzbar machen kann. Baut man nämlich den magnetischen Werkstoff aus zwei geeigneten Legierungen verschiedener Ausdehnungskoeffizienten schichtweise auf, so treten beim Abkühlen der beiden Plattierungskomponenten von genügend hohen Temperaturen homogene Spannungen auf. Zur Vermeidung von Verbiegungen wählt man einen symmetrischen Schichtaufbau, so daß die eine Komponente beidseitig mit der anderen plattiert wird. Nur müssen allerdings die beiden Komponenten eine Reihe von Bedingungen gleichzeitig erfüllen. Einmal müssen sie von vornherein genügend spannungsempfindlich sein, vor allem bezüglich der Hysteresekonstante; zum anderen muß die Zuordnung von Ausdehnungskoeffizient und Magnetostriktion richtig sein, damit sich die Magnetisierungsvektoren unter dem Einfluß der Abkühlungsspannungen senkrecht zur Blechebene einstellen; endlich müssen die Plattierungspartner zusammen hohe Abkühlungsspannungen erzeugen und aufnehmen können.

An einer Reihe von Beispielen wird gezeigt, daß Legierungen der Eisen-Nickel-Reihe mit ihrer bekannten magnetischen Überlegenheit und solche der Chrom-Nickel-Reihe (unmagnetisch) mit Vorteil als Plattierungspartner dienen können.

In der *Aussprache* wurde erwähnt, daß sich elektrolytische Eisenniederschläge unter gewissen Voraussetzungen mit starker mechanischer Verspannung gegen die Unterlage abscheiden können. Bei verhältnismäßig hohen Permeabilitäten sollen sich dabei kleine Remanenzwerte ergeben haben; über die Größe der Hysteresiskonstante konnten auf die Frage des Vortr. keine Angaben gemacht werden. — Kersten, Berlin, wies auf die Merkwürdigkeit der Tatsache hin, daß man auf den verschiedensten Wegen, nach neuen amerikanischen Ergebnissen nun auch bei Massekernen, günstigstens ungefähr dieselben magnetischen Eigenschaftswerte erreichen kann. Ein Fortschritt um eine oder mehrere Größenordnungen ließ sich bisher nicht erzielen. — Schweizerhof bekräftigte dazu, daß im Fall des Spannungseinflusses der Grund für diese Begrenzung in der von ihm angegebenen Beziehung zwischen Hysteresiskonstante und Anfangspermeabilität magnetostriktiver Werkstoffe zu suchen ist. Eine Verbesserung der magnetischen Kennziffern darüber hinaus ist jedoch grundsätzlich noch möglich, wenn man bei geeigneten Legierungen den Spannungseinfluß durch eine Rekristallisationsstruktur unterstützt. Bei den behandelten Plattierungsverfahren würde dann auch wegen geringerer erforderlicher Spannungswerte die Notwendigkeit hoher Streckgrenzen und der daruit verbundenen Kaltverformungsspannungen in Wegfall kommen.

Schmelzen und Gießen.

E. Scheil: Aussagen und Grenzen der rechnerischen Behandlung der Lunkerbildung.

Um eine rechnerische Behandlung des Problems der Lunkerbildung überhaupt vornehmen zu können, müssen einige vereinfachende Annahmen gemacht werden. Insbesondere bleibt bei der rechnerischen Erfassung die Unvollkommenheit des Nachfließens unberücksichtigt. Diese Frage muß experimentell ermittelt werden.

Es wurden die Lunkerformen einiger einfacher Formen, von Kegel und Kugel, ferner von Zylinder und Kegelstümpfen, berechnet. Weiterhin konnte der Einfluß eines konischen Kopfes auf einem zylindrischen Block und der Blockkopfbeheizung untersucht werden. Schließlich wurden rechnerische Unterlagen zur Feststellung der Abmessungen der Steiger von Gußstücken gegeben.

W. Köster: Über den Füllvorgang beim Spritzguß an Hand kinematographischer Aufnahmen.

Über den elementarsten Vorgang beim Spritzgußverfahren, das Auffüllen einer Form, bestehen zwei entgegengesetzte Ansichten. *Frommer* hat die Regeln der Hydrodynamik auf diesen Vorgang theoretisch angewandt und kommt damit zu der Ausicht, daß das Gießmetall als parallel gerichteter Freistrahler in die Form eintritt und sie bis zum Aufschlag auf eine Wandung durchdringt. Beim Aufschlag in einem Sackhohlraum (z. B. Rechteckplatte) bildet sich ein Stau, aus dem ein Teil zunächst wieder heraus und an den Formwandungen entlang läuft. Schließlich bleibt alles Metall im Stau, und der Formhohlraum wird über den ganzen Querschnitt hin gleichmäßig dem Einlaufstrahl entgegen aufgefüllt. Demgegenüber steht eine aus experimentellen Unterlagen abgeleitete Ansicht von *Brandt*, wonach sich der einströmende Metallstrahl alsbald hinter der Düse verbreitert, bis er die Formwände berührt. Er fließt dann in der durch die Formwände gegebenen Stärke und Richtung bis zur entferntesten Stelle der Form weiter. Vortr. hat mit Dr. *Göhring* die Streitfrage zugunsten der erstgenannten Ansicht entschieden, indem er den Vorgang unmittelbar sichtbar gemacht hat. Mit einer Kolbenspritzgußmaschine wurde Woodsches Metall in eine aus Glasplatten bestehende Form gespritzt. Der Vorgang wurde mit dem A. E. G.-Zeitnehmer aufgenommen. Der vorgeführte Film zeigte die Füllung einer Rechteckplatte bei verschiedenem Anschnitt, einer rechtwinkligen und einer abgerundeten U-Form sowie eines Zerreffstabes. Die Aufnahmen lassen zahlreiche Einzelheiten der Strahlgestaltung und der Flüssigkeitsbewegung erkennen, die dem Spritzgußtechniker durch die lebendige Anschauung eine willkommene Stärkung seiner Erfahrungen und Grundsätze bieten. Bei einem Gießdruck von 20 bis 60 kg/cm² wurde eine Eintrittsgeschwindigkeit des Strahles von 15 bis 20 m/s bei den gegebenen Abmessungen gemessen.

Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung.

F. Förster: I. Nachweis von Rissen in Eisenproben. — II. Messung der Einsatztiefe von gekohltem und nitriertem Stahl. — III. Unmittelbare Anzeige von Restmagnetismus in Werkstücken.

Es wird eine Reihe von neugeschaffenen Prüfgeräten zur zerstörungsfreien Werkstoffprüfung von Stahl vorgeführt und in ihrer Wirksamkeit erläutert. Die Geräte sind zum großen Teil in der Industrie bereits praktisch eingesetzt.

Zuerst werden Geräte gezeigt, die zur Messung des restlichen Magnetismus von Werkstücken dienen. Die verschiedenen für diesen Zweck entwickelten Modelle des Restfeldprüfers sind in ihrer Form dem entsprechenden Anwendungsbereich angepaßt. Die Geräte ersetzen die umständliche und langwierige Messung der Störfelder mit dem Kompaß, wobei auf dem Gerät unmittelbar Größe und Richtung des Störfeldes abgelesen werden.

Ein weiteres kleines Gerät dient zur Messung der Einsatzschichttiefe von aufgekohlem und nitiertem Stahl. Die Empfindlichkeit des Gerätes ist so hoch, daß es genügt, wenn das Werkstück bei der Messung der Einsatzschichtdicke auf zwei Punkten aufliegt. Dadurch erhält sich eine genaue Maßhaltigkeit der Probekörper, die ähnliche Verfahren erfordern.

Weiterhin wird über ein Gerät berichtet, das die verschiedenen Störungen in Stahlrohren, die sich durch den Streufluß bei magnetischer Durchflutung bemerkbar machen, voneinander trennt, so daß Risse, Wandstärkenschwankungen, innere Spannungen usw. getrennt zur Anzeige gebracht werden. Für die laufende Prüfung arbeitet das Verfahren indessen noch zu langsam. Für eine bestimmte Aufgabe, die lediglich den Nachweis von Rissen verlangt, wurde ein Sondergerät entwickelt, das nur auf den Streufluß anspricht, der von Rissen herrührt. Das Gerät ist praktisch bei der Prüfung von Stahlrohren auf Spannungskorrosion eingesetzt.

Ein weiteres Gerät dient der Prüfung der Verwechslung von Stahlproben (Legierungsart und -zustand). Das Gerät arbeitet so, daß nach Einführen der Probe in eine von Wechselstrom durchflossene Spule unmittelbar die Werte von Blind- und Wirkwiderstand der Spule durch einen Leuchtpunkt auf einer Mattscheibe angezeigt werden. In den Fällen, wo bestimmte Eigenschaften, z. B. Härte usw., mit den genannten Größen eindeutig zusammenhängen, lassen sich diese Eigenschaften unmittelbar zur Anzeige bringen. Der

Vorteil dieses Gerätes liegt in der gleichzeitigen Anzeige von zwei charakteristischen Kenngrößen des Werkstoffes. Das Gerät arbeitet ohne Vergleichsprüfung mit einer sehr hohen Prüfgeschwindigkeit.

F. Förster: *Geräte zur Untersuchung von Metallhalbzeugen und Fertigteilen.*

Die Geräte, welche die Rückwirkung von Wirbelströmen in dem Prüfkörper auf eine Meßspule zur Prüfung verwenden, gestatten die gleichzeitige Bestimmung von zwei für die Prüfung wichtigen Größen. Einmal zeigt das Gerät bei Stangenmaterial gleichzeitig Leitfähigkeit und Durchmesser unabhängig voneinander unmittelbar an, indem ein Leuchtpunkt hinter einem Koordinatennetz, das in Durchmesser- und Leitfähigkeitswerte geteilt ist, nach Einführen der Stange in die Prüfspule erscheint. Der Durchmesser lässt sich auf etwa $\frac{1}{1000}$ mm genau ablesen, während der Leitfähigkeitswert genauer als 1% erhalten wird.

Fehlstellen, wie Risse, Lunker usw., werden beim Durchführen des Halbzeuges angezeigt. Dabei wird kein Vergleichskörper benötigt. Die Prüfgeschwindigkeit beträgt etwa 2–3 m/s. Mit dem gleichen Gerät ist die Prüfung von Blechen durchzuführen. Durch Aufsetzen einer kleineren Spule wird auf dem Gerät die Dicke und Leitfähigkeit des Bleches angezeigt. Durch Wahl höherer Meßfrequenzen, bei denen das Feld nicht mehr den Prüfkörper durchdringt, wird die Leitfähigkeit unabhängig von der Dicke erhalten.

Ein kleines Sondergerät dient zur Messung der Leitfähigkeit von kleinen Schliffproben. Dabei wird die spezifische Leitfähigkeit von Schliffen, die dicker als 0,5 mm sind, unabhängig von der Dicke mit einer Genauigkeit von etwa 1% erhalten.

Durch Überfahren eines angeschnittenen Gußblockes mit einer Abtastspule wird von dem Gerät angezeigt, ob der Block gesiegert ist, wobei die Schwankungen der Leitfähigkeit ein Maß für den Grad der Seigerung darstellen.

In allen Fällen, in denen ein eindeutiger Zusammenhang zwischen einer Werkstoffgröße und der Leitfähigkeit besteht, kann diese Größe lediglich durch Berühren des Prüfkörpers mit einer kleinen Tastspule an dem Gerät abgelesen werden. Bei aushärtbaren Legierungen besteht nun, wie an einer Reihe von Beispielen gezeigt wird, in dem technisch wichtigen Härtebereich dieser Zusammenhang mit der Leitfähigkeit. Ein Sondergerät zur Bestimmung der Härte von Preßteilen nutzt diesen Zusammenhang aus. Unabhängig von der Form des Preßkörpers und ohne Verwendung eines Vergleichskörpers erscheint der Härtewert auf dem Leuchtschirm des Prüfgerätes, nachdem die Tastspule auf das Werkstück aufgesetzt ist. Die Prüfdauer eines Preßteiles liegt unter einer Sekunde.

Zum Schluß wird eine Anwendung des Verfahrens zur Messung der Dicke von Isolierschichten gezeigt. Durch Aufsetzen der Tastspule wird von dem Gerät gleichzeitig der Dickenwert der Isolierschicht (z. B. Eloxalschicht, Lackschicht, interkristalline Korrosionsschicht usw.) und der Leitfähigkeitswert des darunter befindlichen Metalls angezeigt. Die Dauer der Messung der Schichtstärke einer Eloxalschicht beträgt etwa 2 s.

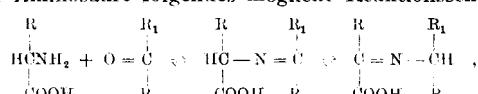
Aussprache: An die beiden Vorträge F. Försters schloß sich eine lebhafte und lang andauernde Diskussion, in der zahlreiche Einzelfragen bezüglich der Anwendung der Geräte erörtert wurden. In dieser Aussprache zeigte sich, welch starkes Interesse diesen neuartigen zerstörungsfreien Prüfverfahren, die in enger Zusammenarbeit mit der Industrie entwickelt wurden, entgegengebracht wird.

Göttinger Chemische Gesellschaft.

230. Sitzung am 20. März 1941.

Prof. K. Zeile, Göttingen: *Über die Isolierung von Carbonylverbindungen bei der Eiweißhydrolyse.*

Knoop und Martius beobachteten bei der Einwirkung von Brenztraubensäure auf Glutaminsäure einen Abfall der optischen Drehung auf etwa die Hälfte, Herbst und Mitarb. wiesen bei der Einwirkung von Brenztraubensäure auf verschiedene Aminosäuren die den Aminosäuren entsprechenden Abbaualdehyde nach. Daraus ergibt sich für die Umsetzung zwischen einer Carbonylverbindung und einer Aminosäure folgendes mögliche Reaktionsschema:



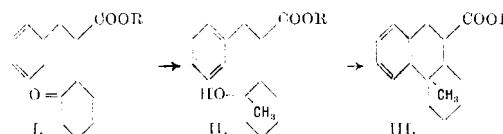
bei dem eine Aufhebung des Asymmetriezentrums in der Aminosäure eintritt. Angesichts der Schlußfolgerungen, die aus dem Auftreten partiell racemisierter Aminosäuren bei der Hydrolyse von entarteten Geweben gezogen werden, war die Kenntnis von der Bildung von Carbonylverbindungen bei der Eiweißhydrolyse von Interesse für die Beurteilung der Möglichkeit einer sekundären Racemisierung von Aminosäuren während der Eiweißspaltung. Bislang lagen keine systematischen Untersuchungen über das Auftreten von Carbonylverbindungen bei der Eiweißhydrolyse vor. In einer Untersuchung (mit Frl. Dr. Meyer und Frl. Prange) wurden verschiedene Gewebe (normale Kalbslunge, Rinderherz, Walker-Carcinom und Brown-Pearce-Tumoren) nach vorheriger Entfernung

niedermolekularer Bestandteile der Hydrolyse mit Salzsäure unterworfen und entstandene Carbonylverbindungen als Dinitrophenylhydrazone abgetrennt. Nach fraktionierter Kristallisation und chromatographischer Reinigung wurden isoliert: Lävulinsäure, Acetaldehyd-, Aceton- und Propionaldehyd-dinitrophenylhydrazone; Brenztraubensäure wurde nicht gefunden. Das Dinitrophenylhydrazon des Propionaldehyds bildet mit dem des Acetaldehyds eine Molekülverbindung im molaren Verhältnis 3:2, was, abgesehen von den Analysendaten, durch Debye-Scherrer-Diagramme erhärtet wurde. Es zeigt sich bei den verschiedenen untersuchten Gewebsarten hinsichtlich der Art und der Menge der isolierten Carbonylverbindungen kein charakteristischer Unterschied. Die Gesamtmenge der entstandenen Carbonylverbindungen, bezogen auf die eingesetzten Eiweißmengen, kann auf etwa $4\frac{1}{2}\%$ geschätzt werden.

Bei der Einwirkung von Lävulinsäure, Propionaldehyd und Brenztraubensäure auf Glutaminsäure in Konzentrationen, wie sie bei der präparativen Eiweißspaltung vorliegen, wurde in der Tat eine Abnahme der Drehung auf die Hälfte beobachtet, wenn die Konzentration zugesetzter Salzsäure 0,5-molar war. Bei der Steigerung der Salzsäurekonzentration auf das 10fache, was der Salzsäurekonzentration im praktischen Hydrolyseversuch entspricht, wurde keine Drehungsänderung wahrgenommen. Demnach besteht also grundsätzlich die Möglichkeit einer Racemisierung nach dem oben angeführten Reaktionsschema, indessen ist sie bei den für die Eiweißhydrolyse angewandten höheren Salzsäurekonzentrationen unwahrscheinlich.

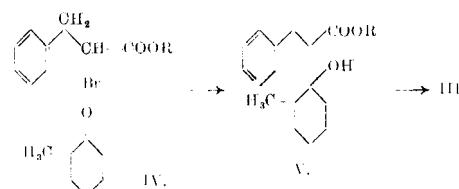
Dr. R. Grewe, Göttingen: *Die Anwendung der Reformatszy-schen Synthese zur Darstellung von Phenanthrenderivaten.*

Vortr. behandelt die Möglichkeiten zur Synthese 9,13-disubstituierter Phenanthrenderivate. Zunächst wird der in folgendem Schema angegebene Weg eingeschlagen:



Dieses Verfahren hat zwei Nachteile: Es ist nicht immer möglich, die Grignard-Reaktion I zu II in der gewünschten Weise zu leiten, und ferner besteht eine ausgesprochene Neigung des Zwischenproduktes II zur Lactonbildung, wodurch die Cyclisierung zum Phenanthrenderivat III beeinträchtigt werden kann.

Es wird deshalb ein anderer Weg ausgearbeitet, der diese Übelstände nicht aufweist: Er beruht auf der Möglichkeit, α -Bromhydroxiäureester IV nach Art der Reformatszy-schen Reaktion mit Ketonen bei Gegenwart von Zink glatt umzusetzen zu dem entsprechenden Carbinol V.



Nach diesem Schema wurden verschiedene Phenanthrenderivate dargestellt.

Doz. Dr. H. Brockmann, Göttingen: *Über das Hypericin.*

Das „durchlöcherte“ Johanniskraut (*Hypericum perforatum*) enthält in den Blüten neben Flavonen und Carotinoiden einen roten Farbstoff, der dem Blütenpresssaft eine blutrote Farbe verleiht und der sich mit tiefroter Farbe und roter Fluorescenz in Alkohol löst. Verfütterung von *Hypericum* (Hartheu) an Pferde, Schafe und Rinder macht weiße Tiere empfindlich gegen Belichtung; die Lichtkrankheit, die in schweren Fällen zum Tode der Tiere führen kann, wird als Hypericinosis bezeichnet.

Der rote Farbstoff von *Hypericum perforatum*, Hypericin genannt, der bisher nicht näher untersucht wurde, konnte in Form dunkelvioletter Kristalle isoliert werden. Er ist in Dosen von 0,2–0,5 mg bei der Maus photodynamisch wirksam und führt in dieser Menge nach kurzer Zeit zum Lichttod des Versuchstieres. Hypericin ist also das photodynamisch wirksame Prinzip des Johanniskrautes.

Die Bruttoformel des Hypericins ist $C_{30}H_{16}O_8$. Von den 8 O-Atomen liegen 6 als Hydroxylgruppen vor. Die beiden restlichen O-Atome gehören einer Chinongruppierung an. Der Farbstoff enthält zwei seitenständige Methylgruppen. Auf Grund der Zinkstaubdestillation und anderer Abbaureaktionen konnte nachgewiesen werden, daß Hypericin ein Hexa-oxy-2,2'-dimethyl-naphthodianthon ist, also einen neuen Typ von Naturfarbstoffen darstellt. Zum Schluß erörterte Vortr. die Bildungsmöglichkeiten von Naphtho-dianthriderivaten in der Pflanze.