

## Das „Chemical Research Laboratory“

1925 wurden alle chemischen Forschungsstellen des „Department of Scientific and Industrial Research“ (Forschungsamt für Wissenschaft und Industrie) in Großbritannien in einem Gebäude gemeinsam in Teddington, einer Vorstadt Londons, untergebracht.

Mitte 1947 zeigte das Laboratorium in seiner zweiten Nachkriegsausstellung die Hauptrichtungen seines Arbeitsprogramms:

- a) Chemische Grundlagenforschung, wie sie an anderen Stellen nicht möglich ist und Entwicklung industrieller Anwendungen bzw. Entdeckungen.
- b) Chemische Untersuchungen für andere Institute des Forschungsamtes oder sonstige staatliche Stellen.
- c) Chemische Untersuchungen reiner oder angewandter Art, für die Bedürfnisse der Industrie und – falls anwendbar – mit ihrer finanziellen Unterstützung.

Ende 1946 betrug die Mitarbeiterzahl 121. Die Gebäude umfaßten 65 Räume, darunter 19 Forschungslaboratorien, 14 Speziallaboratorien, Empfangsräume, Bibliothek, Werkstätten und Glasbläserie.

Labor für Metallkorrosion. Viele korrosionsbeständige Metalle verdanken diese Eigenschaft einer undurchlässigen Oberfläche. Diese Schicht wurde von einer Anzahl nichtrostender Stähle abgelöst und untersucht (Umfassende Literaturkartothek über Metallkorrosion).

Zu den patentierten Neuentwicklungen gehört die Anwendung des Natriumbenzoats als Rostschutzmittel<sup>1)</sup>. Bei Versuchen, Natriumbenzoat als Gefrierschutz zu benutzen, wurde beobachtet, daß es, zu 1,5 % einem geschlossenen Wasserkühlsystem zugefügt, das Rosten vollständig verhindert, wahrscheinlich durch Bildung eines Oberflächenfilmes von basischem Eisen(III)-benzoat.

Abteilung für Hochpolymere und Kunststoffe. Die Beziehungen zwischen chemischer Struktur und physikalischen Eigenschaften hochpolymerer Stoffe und Kunstharze bilden das Thema wichtiger im Gange befindlicher Untersuchungen. Ein Ziel ist die Entwicklung brauchbarer synthetischer Klebstoffe. Zur Bewertung solcher Leime wurden Tests aus-

<sup>1)</sup> B. P. 12487 [1948].

gearbeitet und Vergleichsuntersuchungen für die Industrie durchgeführt. Hierfür stehen eine Anzahl Zerreißmaschinen und eine Einrichtung für die halbtrockene Darstellung und Fabrikation von Kunststoffen zur Verfügung.

Zudem wurden in unseren Laboratorien Ionenaustauscher-Harze gefunden und dies interessante Gebiet weiter bearbeitet. Eine Neuentwicklung ist ein Austauscherharz mit der hohen Kapazität von 6 Millimol je Gramm. Es entsteht bei der Suspensionspolymerisation sulfonierter Polystyrole unter kontrollierten Bedingungen und besitzt sphärische Partikel.

Organisches Laboratorium. Es wurden grundlegende Arbeiten über die Hochdrucksynthese aliphatischer Alkohole und Säuren ausgeführt. Das Laboratorium ist mit stehendem Hochdruckautoklaven, einem fünfstufigen *Andreas-Hofer*-Kompressor und Rotametern zur Gasmessung unter Druck ausgestattet.

Für Teerbestandteile und -Produkte wurden neue Anwendungsmöglichkeiten gefunden; z. B. läßt sich Acenaphthen zu Acenaphthylen dehydrieren, das durch Polymerisation für sich oder im Gemisch mit anderen Verbindungen interessante und vielversprechende Produkte liefert.

Die Isotopen C<sup>13</sup> und C<sup>14</sup> wurden als Markierungen bei Untersuchungen angewandt.

Silicon-Harze wurden unter Vermeidung der *Grignard*-Verbindungen hergestellt. Methylchlorid, bei 250–280° über Silicium (mit Kupfer oder anderen Katalysatoren gesintert) geleitet, ergibt Methylchlorosilane. Diese werden in die Diäthoxyl-Verbindungen (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> u. a. verwandelt und lassen sich dann durch Destillation trennen. Die getrennten Produkte werden hydrolysiert und dann wie üblich polymerisiert.

Anorganische Abteilung. Die analytische Chemie des Urans und Thoriums wurde hier bearbeitet und das radiometrische Laboratorium befaßt sich mit Arbeiten für das Atomenergieamt.

Die hauptsächlichsten Arbeiten und die Einzelberichte des Chemischen Untersuchungsamtes, durch die dieses wichtige britische Laboratorium seine Ergebnisse verbreitet, werden seit einer Reihe von Jahren vom „H. M. Stationery Office“ in London veröffentlicht. *J. Berkovitch*, London. [VB 65]

## Tagung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde 1948 Stuttgart

Tagung des Ausschusses für Plastizität und Verformung  
am 17. September 1948.

Vorsitzender: Prof. Masing, Göttingen.

F. R. N. NABARRO, Bristol: Über die neueren Theorien der Plastizität und Verformung in England.

Als eine der wichtigsten Ursachen einer Verformung wird nach *Taylor* eine Versetzung der Atome innerhalb des Kristallgitters angenommen. Sie kann schon beim Wachsen der Kristalle durch ungleichmäßige Keimbildung entstehen. Die gestörten Kristalle sollen dabei schneller wachsen als nicht gestörte Kristalle. Eine Versetzung der Atome soll sowohl als einfache Versetzung nach *Taylor*, die eine Abgleitung des Gitters ergibt, wie als schraubenförmige Versetzung, die durch das Ausfließen einer einfachen Versetzungslinie bedingt ist, auftreten können. Die Potentialschwelle für die Verschiebung und Verformung hat an der Versetzungsstelle einen kleineren Wert als in ihrer Umgebung und die Verschiebungen nehmen von dort ihren Anfang. Wie bei einer Kettenreaktion durchzieht dann die Verschiebung lawinenartig den Kristall.

An einem Großmodell aus einem Wellblech und einer an einer Schnur aufgereihten Atomkette ließ sich zeigen, daß schon bei einer geringen Neigung des Bleches ein sehr kleiner Anstoß der schraubenartig von einem Tal in das nächste Tal verlagerten Kette genügt, um sie über das ganze Blech rollen zu lassen. Bei normaler Lagerung der Kette in einem Tal bedurfte es einer sehr steilen Neigung und eines großen Anstoßes, um die Kette auch nur in das nächste Tal zu bewegen.

Auch für die Aushärtung konnte eine Deutung gegeben werden. Die Versetzungslinien werden durch die ausgeschiedenen Partikelchen gekrümmt, die so eine zusätzliche Verfestigung bewirken. Bei Temperaturerhöhung verteilen sich die Atome der Partikelchen wieder im Gitter, wodurch z. B. bei verformtem und angelassenem Stahl die alte Streckgrenze wiederhergestellt wird.

Im Anschluß wurde ein Film des Seifenblasenmodells von Sir W. L. Bragg vorgeführt<sup>1)</sup>.

U. Dehlinger, Stuttgart, betonte, daß thermische Sprünge innerhalb des Gitters für die Versetzungen und das Auslösen der Versetzungslawine eine maßgebende Rolle spielen. Aus der Temperatur- und Geschwindigkeits-Abhängigkeit berechnet sich die Aktivierungsenergie zu etwa 50000 cal/Mol, was etwa der Aktivierungsenergie bei der Diffusion von Metallen in Substitutions-Mischkristallen entspricht. Auch nach dieser Auffassung erfolgt das Wandern einer Versetzung in einer Art Kettenreaktion. Der Betrag der sich nicht zurückbildenden Versetzungen ist eine Funktion des Betrags der plastischen Verformung. Dabei ist das Ausmaß der Verfestigung im Einkristall wie im Vielkristall nahezu dasselbe. Besonders bei erhöhten Temperaturen wird die Verfestigung durch die laufende Erholung verringert.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 60, 258 [1948].

Die geschilderte Verfestigung wird zu den Umklappvorgängen des Kobalts vom hexagonalen in das kubische Gitter in Beziehung gesetzt. Diese Erscheinungen konnten thermodynamisch statistisch behandelt werden und es ergaben sich genaue Vorstellungen für die atomistischen Vorgänge.

Ergebnisse über die latente Verfestigung zeigen, daß neben der Wechselwirkung der Versetzungen noch andere Probleme maßgebend sind, für deren genaue Festlegung aber noch weitere Unterlagen erforderlich sind.

Arbeitstagung am 18. September 1948<sup>2)</sup>. Vormittag:

Die Vortragsreihen wurden im Hauptgebäude der T.H. Stuttgart durch den Vorsitzenden Prof. Dr. Masing eröffnet. Der Oberbürgermeister der Stadt Stuttgart sowie der stellvertretende Rektor der T.H. Prof. Dr. Grannmel begrüßten die Tagungsteilnehmer.

W. ROTH, Hannover-Linden: Über einige metallurgische Probleme des Stranggießens.

Bei der neuesten Methode des Leichtmetallblockgusses, dem Strangguß, wird das flüssige Metall fortlaufend in eine wassergekühlte Kokille oben eingeführt und verläßt dieselbe nach unten in Form eines Stranges. Beim „Wasserguß“, einer besonderen Art des Stranggusses, ist die Kokille ein kurzer, meist etwa 80 mm hoher, Kühlturm. Der austretende Strang wird unmittelbar unter der Kokille durch Anspritzen mit Wasser bzw. durch Eintauchen in ein Wasserbad sehr stark abgekühlt. Durch diese unmittelbare Wasserkühlung wird eine besonders hohe Blockgüte erzielt.

Bei reinen Metallen und eutektischen Legierungen ist die Erstarrungsfront eine glatte Fläche. Bei Legierungen, die ein Erstarrungsintervall besitzen, bildet sich eine Erstarrungszone, innerhalb welcher das Gießgut breiig ist. In ihr wandert während der Erstarrung (gemäß der Kristallvolumen-Schwindungstheorie) die zwischen den Primärkristallen befindliche, an einer Reihe von Legierungsbestandteilen angereicherte Restschmelze in Richtung des Wärmeabflusses, wodurch die umgekehrte Blockseigerung entsteht. Möglichst langsames Gießen kann hier Abhilfe schaffen. Ein Teil der angereicherten Restschmelze kann auch in den sich zwischen Kokille und Block bildenden Schrumpfspalt austreten („Ausschwitzungen“ an der Blockoberfläche). Nach unten konische Kokillen verringern den Schrumpfspalt und unterdrücken die Ausschwitzungen. Eine der hervorragenden Eigenschaften des Wassergusses ist seine hohe Feinkörnigkeit. Sie ist eine Folge der raschen Wärmeabführung, der tiefen Gießtemperatur und der geringen Gießgeschwindigkeit.

Die Gießgeschwindigkeit hängt von der Legierung ab und ist nach theoretischen Berechnungen etwa umgekehrt proportional der Blockdicke zu wählen. Die berechneten Gießgeschwindigkeiten stimmen mit den praktisch erprobten gut überein.

<sup>2)</sup> Die Vorträge werden in der Z. Metallkunde veröffentlicht.

Einige Legierungen können die beim Wassergießverfahren angewandten schroffen Abschreckungen nicht ohne weiteres ertragen und neigen zu Spannungsrissen. Hochfeste Legierungen erhalten gewöhnlich klaffende Risse bzw. spalten sich, während die weichen Legierungen feinere Risse bilden. Kleine Änderungen in der Zusammensetzung können mitunter die Reißneigung stark beeinflussen. Das wirksamste Mittel gegen diese Spannungsrisse ist sehr langsames Gießen. Es muß so langsam gegossen werden, daß die Erstarrungsfront völlig in die Kokille hineinwächst, d. h. daß der austretende Strang bereits bis in den Kern hinein erstarrt ist. Eine Ausnahme bilden die Walzbaren (Flachbarren) der hochfesten Legierungen, welche beim Eintreten von Spannungsrissen rascher gegossen werden müssen. Bei Befolgung der Gießvorschriften lassen sich alle bisher verwendeten Leichtmetall-Legierungen rißfrei gießen.

In den letzten Jahren sind eine Reihe von Forschungsarbeiten über die Warmbrüchigkeit durchgeführt worden. Obwohl sie in erster Linie der Klärung von schweißtechnischen Fragen dienen sollten, hat es sich gezeigt, daß die Ergebnisse auch auf den Wasserguß anwendbar sind. So sind z. B. die Aluminiumeisen der Dreistoffsysteme Al-Cu-Mg, Al-Fe-Si und Al-Mg-Si eingehend auf Warmbrüchigkeit geprüft worden. Im System Al-Cu-Mg wurde das Gebiet höchster Warmbrüchigkeit bei etwa 2% Cu und 1,5% Mg gefunden, im System Al-Fe-Si bei etwa 0,1% Fe und 0,5–0,7% Si und im System Al-Mg-Si bei etwa 0,5% Si und 0,25% Mg. Diese Ergebnisse haben zur Klärung und Beseitigung verschiedener Gießschwierigkeiten beigetragen.

#### H. KÄSTNER, Ulm: Umgekehrte Blockseigerung beim Strangguß.

An mehreren teils fehlerhaft vergossenen Stranggußzeugnissen aus Leicht- und Schwermetall wurden die verschiedenartigen Erscheinungsformen der umgekehrten Blockseigerung bei Strangguß besprochen. So ergaben analytische Untersuchungen an 10% Sn enthaltenden Phosphorbronze-Gußstücken, daß in der Nähe des Randes des Gußstückes sich die höchsten Zinngehalte befanden. An den Schmelzzuflußstellen der Gußblöcke wurden Mindestwerte von Zinn gefunden. Untersuchungen an einem Vierkantstranggußknüppel ergaben ein Minimum der Zinngehalte in der Mitte des Blockes. Die Maximalwerte liegen auch hier kurz vor dem Rand, nur an den Eckpunkten gehen sie bis zum Rand, der an diesen Stellen die höchsten Zinngehalte aufweist. Diese Konzentrationsverschiebungen über den Querschnitt werden auf einen im Verlauf des Erstarrungsvorganges stattfindenden Wanderung von Restschmelze in Richtung des Wärmefflusses zurückgeführt. Als Ursache wird die Sogwirkung der infolge Erstarrungsschrumpfung der Primärkristalle zwischen diesen sich ausbildenden Hohlräume angenommen.

An Bildern eines erstarrten Gußblockes wurde gezeigt, wie im Aufstadium ein großer Ausschwitzungsfleck auftritt, der bei der weiteren Erstarrung wieder kleiner wird. Nur größere Tropfen, die sich aus den Ausschwitzungen zusammengeballt haben, werden nicht mehr aufgesaugt. Die Ausschwitzungen auf der Blockoberfläche werden darauf zurückgeführt, daß der Block sich infolge Erstarrungsschrumpfung von der Kokillewand abhebt, worauf als Folge der eingetretenen Verschlechterung der Wärmeableitung eine Wiedererwärmung der Randschichten und Auftauung der niedrigst schmelzenden Bestandteile erfolgt, die dann unter dem Einfluß der damit verbundenen Volumvergrößerung aus der Blockoberfläche hervorquellen.

Aussprache: Bei Phosphoreisen tritt eine Steigerung des Phosphorgehaltes unter der Oberfläche der Gußstücke ein. Die Möglichkeit der Einwirkung von Gasen und Gasdrücken während der Erstarrung wurde besprochen.

#### A. SCHEUFLE, Schorndorf: Messungen der Verformung an unmittelbarer aus dem Strangguß warmgewalzten Blechen.

Die Probestücke waren unmittelbar aus dem Strangguß kommend in zwei langsam rotierenden Walzen verpreßt worden. Die Walzgeschwindigkeit war entsprechend der Gießgeschwindigkeit genau einreguliert. Härtemessungen senkrecht zur Walzrichtung ergaben einen Härteabfall in der Mitte der gewalzten Aluminiumbleche.

Durch Schliffbilder von nur teilweise verwalzten Proben wurde die Walzeinwirkung auf das Gefügebild untersucht. Die dünne aber härteste Außenschicht wird am wenigsten deformiert. Die darauffolgende Schicht von Stengelkristallen wird in die Walzrichtung eingebogen. Die Innenschicht wird am meisten deformiert und auseinandergepreßt. Trotzdem zeigt sie die niedrigsten Härtewerte nach dem Verformen. Die kältere Außenschicht zeigt eine Kaltverformung mit der damit verbundenen Verfestigung und Härtesteigerung, während die heiße Innenschicht eine Warmverformung mit der damit verbundenen Entfestigung durchmacht.

#### K. SCHNEIDER, Nürnberg: Entfernung von Magnesium aus Aluminiumlegierungen.

Beim Verarbeiten von Flugzeug- und anderem Aluminiumschrott ist es notwendig, etwa 10% Magnesium aus dem Schrott zu beseitigen.

Die Bildungswärmen der Nitride  $\frac{1}{2}$  Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> mit 58 und AlN mit 52 kcal/mol und der Oxide MgO mit 143,9 und  $\frac{1}{2}$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 120,7 kcal/mol zeigen, daß durch Nitrieren oder Oxydieren eine Mg-Abtrennung fast unmöglich ist. Behandlung mit NaOH und 5% H<sub>2</sub>O ergab zwar einen starken Rückgang von Mg, gleichzeitig aber einen sehr starken Abbrand von Al. Ein Verfahren über die Sulfide Magnesium abzutrennen gab größere technische Schwierigkeiten wegen der sehr heftigen Reaktionen bei der Zugabe von Na<sub>2</sub>S · 9 H<sub>2</sub>O. Bei direkter Schwefel-Behandlung entstanden große Verluste durch den Abbrand des Schwefels auf der Oberfläche des Bades. Auch ein Brikettieren mit BaCl<sub>2</sub> brachte keine Abhilfe, da die Brikette durch den Schwefel an die Oberfläche getrieben wurden. Bei einer Badtiefe von 45 cm wurden bei 900° 260%, bei Verringern der Badtiefe 180% der theoretisch erforderlichen Schwefel-Menge benötigt. Mit Na<sub>2</sub>S und BaS konnte bei etwa 800° alles Magnesium entfernt werden. Es traten aber noch

starke Explosionen in dem 1400 kg schweren Bad ein, weshalb weitere Versuche unterblieben.

Beim Einleiten von Chlorgas in die Schmelze entstehen keine Al-Verluste, da erst bei unter 0,2% Mg das Al angegriffen wird. Eine Behandlung mit Chloriden wie NaCl, KCl und CaCl<sub>2</sub> erfordert 900°. Ein weiterer Nachteil solcher Salzgemische besteht darin, daß sie mit etwa 5% Mg ihren Sättigungsgrad erreicht haben und dann kein weiteres Magnesium mehr aufnehmen können.

Eine Aufstellung der Raffinationskosten für die Entfernung von 1% Mg aus 1000 kg Legierung ergab für die Chlor-Behandlung 83 DM, für die NaCl- und KCl-Behandlung 120 DM, für NaCl allein 109 DM und für die Schwefel-Behandlung 150 DM. Die Chlorbehandlung stellt also das billigste Verfahren dar.

Aussprache: An Aufnahmen wurde der Aufbau eines fahrbaren Chlorkonverters gezeigt. Die Blasenverteilung ist darin sehr fein und die Beendigung des Raffinations-Vorganges kann an dem Auftauchen von Chlorbläschen an der Oberfläche des Bades leicht erkannt werden.

#### W. HOFMANN, Braunschweig: Bericht über die letzten Arbeiten der Blei-Forschungsstelle.

Nachdem im System Blei-Wismut die  $\beta$ -Phase röntgenographisch festgestellt war, müssen die Dreistoffsysteme von Blei, Wismut und einem weiteren Legierungselement aufgestellt werden. Dies ist bei den Systemen Blei-Wismut-Kadmium und Blei-Wismut-Zinn erfolgt. Die  $\beta$ -Phase konnte nun auch schliffmäßig festgehalten werden.

Mit Blei-Antimon-Hartbleilegierungen wurden bei 20, 50 und 75° Dauerstandfestigkeitsversuche durchgeführt. Die Versuchsdauer betrug bis zu 1000 h, wobei die Fließkurve zuletzt linear verlief. Die Dauerstandfestigkeit nimmt in großen Zügen mit dem Antimon-Gehalt bis zu 6% Sb zu. Das Minimum bei etwa 3% Sb könnte mit der Nähe der Löslichkeitslinie von Antimon in Blei in Zusammenhang gebracht werden. Schwingungsfestigkeitsversuche an homogen (mit einer Zinn-Zwischenschicht) verbleiten Stahlblechen wurden mit Hilfe einer Planbiegemaschine bei 20° und 100° durchgeführt. Die Reißbildung des Bleiüberzugs wurde mittels Widerstandsmessungen verfolgt. Am besten bewährte sich bei 100° das Tellurblei, am schlechtesten verhielt sich in der Wärme Elektrolytblei. Bei Abscherversuchen an Bleidrähten wurde festgestellt, daß die Abscherzeit mit sinkender Temperatur stark zunimmt. Bei -30° tritt eine besonders starke, unstetige Zunahme der Abscherzeit auf. Wahrscheinlich liegt hier die untere Grenze der spontanen RekrySTALLISATION. Durch Umladeversuche an Akkumulatoren mit Großflächenplatten aus Weichblei wird der Einfluß von geringen Zusätzen von As, Sb, Sn, Ag, Cu, Ni, Co, Zn und Hg in Blei auf die Beständigkeit der positiven Platten untersucht. Zusätze von Cu, Ni und Co, die in Blei nicht in fester Lösung vorhanden sind, üben eine ungünstige Wirkung aus. Die schädliche Wirkung eines Wismut-Gehaltes von Blei auf die Haltbarkeit von Großoberflächen war schon früher von der Blei-Forschungsstelle untersucht worden. In Gitterplatten aus Hartblei, wie sie z. B. für tragbare Batterien und Starterbatterien verwendet werden, sind dagegen größere Wismut-Gehalte zulässig. Die Verkratzung von Bleischmelzen wurde meist an Lautenthaler Weichblei (99,99) untersucht. Kleine Zugaben von Zinn verhindern fast jegliche Oxydation von Hartblei. Besondere Aufmerksamkeit wurde der Änderung der Anlauffarben geschenkt, wobei die Schmelze bei einer bestimmten Temperatur gehalten und die Oberfläche durch Entfernung der Oxydschicht immer wieder erneuert wurde. Bei längerem Stehen an der Luft erfolgte die Oxydationswirkung bei Erneuerung der Oberfläche viel langsamer. Dies legt die Möglichkeit einer Sauerstoff-Aufnahme durch das Bad nahe. Nach Behandlung mit Wasserstoff tritt die alte Farbwechselgeschwindigkeit wieder ein. Bei Behandlung des sehr langsam oxydierenden Lautenthaler Bleies mit Wasserstoff ergab sich auch hier eine größere Anlaufgeschwindigkeit. Die Vorgeschichte der Legierung bestimmt also auch die Oxydationsgeschwindigkeit der Schmelze.

Aussprache: Es wurde die Möglichkeit einer Wasserstoff-Aufnahme durch das Bad erörtert. Freiwerden des Wasserstoffs kann zum Aufreißen der Oxydschicht führen, was die Oxydation erleichtern kann. Masing wies darauf hin, daß auch beim Aluminium die Gaslöslichkeit, z. B. für Sauerstoff, groß ist und sich sogar in einer Änderung der Gitterkonstante nachweisen läßt.

#### Nachmittag:

##### G. ALTENPOHL, Göttingen: Potentialschwankungen bei Aluminium<sup>2)</sup>.

Die Untersuchungen wurden an 0,1–100 cm<sup>2</sup> großen 99,99 Al-Blechen in einer 0,5 n NaCl-Lösung (pH-Wert 4–5) durchgeführt. Dabei ergaben sich scheinbar statistisch immer wieder auftretende Potentialschwankungen. Z. B. bei 10 cm<sup>2</sup> in einer Größe von 10–50 mV und einer Frequenz von etwa 5 Hertz. Bei einer kleinen Oberfläche von 0,1 cm<sup>2</sup> erreichte die Amplitude der Schwankung 400 mV.

Untersuchung der korrodierenden Oberfläche des Aluminiums mit einem Wasserimmersionsobjektiv zeigte, daß die Lokalanoden, die die Potentialschwankungen verursachen, in einer kleinen Anzahl winziger Lochfraßstellen lagen. Diese bilden häufig unterbrochene Komplexe unter der Oxydhaut. Auf dem Grunde dieser Hohlräume bilden sich die eigentlich anodisch wirksamen Stellen aus, an denen im Laufe des elektrochemischen Angriffs Wasserstoff entwickelt wird. Die periodische Potentialschwankung kommt dadurch zustande, daß die Blasen periodisch wachsen, die Lochfraßstellen schließen und heraustreten.

Interessant ist, daß an elektrolytisch poliertem Aluminium keine Potentialschwankungen auftreten. Man kann also aus dem Schwankungsbild auf die Oberfläche (Lochfraß) schließen.

<sup>2)</sup> Vgl. diese Ztschr. 59, 28 [1949].

Aussprache: G. Masing, Göttingen: bemerkt, daß diese Methode zu einem Korrosionsuntersuchungsverfahren ausgebaut werden könne. L. Graf, Stuttgart: weist auf den sog. Wehnelt-Unterbrecher hin.

D. KUHLMANN, Göttingen: Das Verhalten des Kupfers bei der Korrosion von kupferhaltigem Aluminium.

Läßt man eine kupferhaltige Legierung in einer essigsäuren 3%igen NaCl-Lösung ( $pH \sim 5$ ) stehen, so bemerkt man nach einigen Tagen einen rötlichen Schimmer auf der Probe. Röntgenrückstrahlungsaufnahmen ergaben neben den Reflexen des Grundmetalls noch zwei schwache Ringe, die als Kupfer-Reflexe (331) und (420) indiziert werden konnten.

Es konnte gezeigt werden, daß das Kupfer mit dem Aluminium gelöst wird und sich erst später wieder abscheidet: eine 6,6% Kupfer enthaltende Probe wurde in 1,2 cm Abstand von einem Platinblech mit einem Strom von 0,1 mA/cm<sup>2</sup> anodisch polarisiert. Nach drei Wochen zeigte sich auch auf dem Platin ein Kupferniederschlag.

Vergleichende Potentialmessungen zwischen Reinstaluminium und Aluminium mit verschiedenen hohen Kupfergehalten zeigten, daß sich der „Wasserstoff-Überspannungsteil“ der Polarisationskurven bei den letzteren im Laufe der Zeit zu immer edleren Potentialen verschiebt, d. h. daß die Wasserstoffüberspannung durch den Kupferniederschlag herabgesetzt wird: Der Potentialanstieg erfolgte um so schneller und war desto stärker je höher die Kupfergehalte waren. Für Korrosionsfragen spielt dies eine wichtige Rolle, da durch die Herabsetzung der Wasserstoffüberspannung in der Umgebung von Angriffstellen durch wiederabgeschiedenes Kupfer die Möglichkeit eines Lochfraßes gegeben ist.

Aussprache: M. Werner, Leverkusen: Kupferhaltiges Aluminium hält sich nicht in Essigsäure. K. Löhberg fand einen ähnlichen Effekt bei Al<sub>3</sub>Cu, das zwei Tage in Wasser von 95° C gehalten worden war. Nach dieser Zeit war die Probe ebenfalls rot gefärbt. L. Graf, Stuttgart: Auch bei Gold-Kupferlegierungen in Salpetersäure wird das Gold vorübergehend ionisiert. In Eisennitrat-Lösungen dagegen nicht. Röntgenaufnahmen zeigten im ersten Fall neben den Reflexen des Grundmetalls auch die des reinen Goldes, während im zweiten Fall die Au-Linien nur noch verschwommen auftraten und in die Linien des Grundmetalls übergingen. G. Masing wies auf den Einfluß des  $pH$ -Wertes und auf die Unbeständigkeit der Niederschläge an der Luft hin.

W. GEILER, Aachen: Theorie der Auf- und Entgasung flüssiger Metallbäder.

Die Gasgleichgewichte wurden an einfachen und leicht herstellbaren Systemen, wie CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O untersucht. Für die Auf- und Entgasung der Schmelzen wurden Gleichungen aufgestellt, die dem Quadratwurzelgesetz gehorchen. Für die Verwendung von Träger- und Spülgasen gelten entsprechend kompliziertere Gleichungen. Bei der Löslichkeit von CO<sub>2</sub> und bei den Ergebnissen der Partialdruckabhängigkeit wurde die Gleichgewichtseinstellung erst bei der Verwendung von feinporigen Filterplatten erzielt. Ferner wurde Wasser mit verschiedenen CO<sub>2</sub>-Ausgangskonzentrationen mit Stickstoff-Spülgas behandelt. Die dabei erhaltenen Gleichgewichtskurven stimmen ebenfalls mit den theoretisch berechneten gut überein.

Schwieriger waren die Verhältnisse bei chlorhaltigem Wasser, wahrscheinlich bedingt durch die Zweiatomigkeit des Gases und die atomare Löslichkeit. Die Versuchsergebnisse lagen deshalb zwischen dem Quadratwurzelgesetz und einem direkten Gesetz für die Löslichkeits-Gasgleichgewichte.

Ferner wurden im Hochfrequenzofen die Entstickung von Stahl mit CO<sub>2</sub> und die Umsetzungen von  $2C + SiO_2 \rightarrow 2CO + Si$  untersucht. In beiden Fällen ergaben sich starke Abhängigkeiten von der Frischgeschwindigkeit. Bei der Entstickung des Stahles war die quantitative Auswertung durch Analysenschwierigkeiten erschwert, so daß eine ziemliche Streuung der Punkte auftritt. Bei unreinem CO<sub>2</sub> wurden die Ergebnisse viel schlechter.

Aussprache: Masing weist auf die Möglichkeit einer Umsetzung des Cl<sub>2</sub> mit dem Wasser zu unterchloriger Säure hin, die die Gleichgewichte ebenfalls beeinflussen könnte. M. Werner, Leverkusen bemerkte, daß auch bei NH<sub>3</sub> die Ergebnisse nicht in einem Quadratwurzelgesetz unterzubringen sind.

H. KAISER, Dortmund: Hohe Schmelzwärme durch Funkenentladungen.

Vortr. gab einige Hinweise auf die Möglichkeit sich in der Metallkonde der hohen Temperaturen, die bei Funkentladungen entstehen, zu bedienen. An den Eintrittsstellen der Funken wird die Schmelze hoch erhitzt und das Volumen der Schmelze im Verhältnis zur Oberfläche sehr klein ist, ist die Abschreckgeschwindigkeit sehr groß. Weiter wurde auf einige spektroskopische Schwierigkeiten, die sich auf die Einwirkung der Kristallgröße auf das Spektrum bezogen und auf solche, die sich bei der Eichung von zinkhaltigen Proben durch die Zink-Verdampfung ergeben, hingewiesen.

Aussprache: W. Hofmann, Braunschweig: zeigte die Möglichkeit einer Unterdrückung von Kristallsäuerungen durch diese unendlich schnelle Abkühlung auf. Weiter wurde die von H. Kaiser erwähnte 12 proz Löslichkeit des Si in Eisen, die durch sehr rasche Abkühlung erhalten worden war, diskutiert.

#### 10. September, Vormittag

H. JAGODZINSKI, Marburg: Bericht und Kritik neuerer Arbeiten über Entmischungsvorgänge in Al-Legierungen.

Vortr. behandelt Arbeiten von A. Guinier und G. D. Preston an Aluminium-Kupferlegierungen und von A. Guinier, S. Barrett, A. H. Geister und R. F. Mehl an Aluminium-Silberlegierungen.

a) Bei Al-Cu-Legierungen bemerkten die Autoren an Einkristallen mit etwa 4% Cu (etwa 2 Atom-%), die homogenisiert, anschließend abgeschreckt und bei verschiedenen Temperaturen angelassen worden waren, „Streifen“ (trainées, streaks) im Röntgeninterferenzbild, die mit zunehmender Anlaß-

temperatur und zunehmender Auslagerungszeit schärfer werden. Bei höheren Anlaßtemperaturen tritt zunächst eine Überstrukturercheinung (etwa 100–150°), dann die Zwischenphase  $\Theta'$  (etwa 150–250°) und schließlich die Endphase  $\Theta$  (CuAl<sub>2</sub>) auf. Mit  $\Theta'$  verschwinden die Streifen im Interferenzbild. Guinier und Preston ordnen die Streifen zweidimensional stärker ausgedehnten Cu-Absonderungen zu. Aus der Streifenbreite und dem Intensitätsabfall berechnet Guinier die durchschnittliche Ausdehnung und Dicke und kommt bei 250° auf etwa 45 Å Ausdehnung und 1–2 Schichten Dicke. Für den Intensitätsverlauf auf den Streifen läßt sich nach Preston mit periodisch schwankenden Spannungen des Gitters eine befriedigende qualitative Erklärung geben. In einer späteren Arbeit unternimmt Guinier einen Deutungsversuch des gesamten Ablaufs der Entmischung (1942).

b) Auch bei Al-Ag-Legierungen treten im Anfangsstadium der Entmischung Streifen auf, sie sind aber trotz des höheren Prozentgehaltes (etwa 20% Ag) und trotz des höheren Streuvermögens des Ag weit schwächer. Um den Primärstrahl tritt ein diffuser Fleck mit einem deutlichen ringförmigen Maximum auf. Aus dem Durchmesser und der Lage des Maximums schließt Guinier auf die Größe und auf einen bevorzugt auftretenden Abstand zwischen den Entmischungsgebieten.

a) Vortr. hält die Guinierschen Deutungen nicht für richtig:

1. Die bekannten Diffusionskonstanten des Al stehen gemäß von O. Intrau ausgeführten, noch nicht veröffentlichten Berechnungen besonders für das Anfangsstadium der Entmischung im krassen Widerspruch zu den von Guinier gemessenen Teilchengrößen; für spätere Stadien wird die Übereinstimmung befriedigend. 2. Die „inkohärente“ Behandlungsweise des Beugungsproblems ist für das Anfangsstadium sicher nicht zulässig. 3. Die von Guinier vorgeschlagenen Modellvorstellungen stehen in keinerlei kristalchemischem Zusammenhang mit  $\Theta'$ . 4. Man kann zu einer einfachen Deutung gelangen, wenn man die Streifen nicht den Cu-Absonderungen allein, sondern den gestörten Kristallgebieten, die im Anfangsstadium sicher größer sind als die reinen Cu-Absonderungen, zuordnet. Der Spannungszustand des Gitters wird aus der starken Heterotendenz Al-Cu hergeleitet. Damit wird auch die Absonderung parallel zu den Würfflächen verständlich. Durch die erhebliche Spannung werden sich die Atome zunächst nur in einer Schicht sammeln. Ein Wachsen in die dritte Dimension findet erst mit der Ausbildung der Überstrukturercheinung statt. Für den weiteren Verlauf lassen sich einfache Modelle für die Ausbildung der Überstruktur und den Übergang zu  $\Theta'$  finden.

b) Die Guinierschen Teilchengrößenbestimmungen dürften ganz falsch sein, weil der Fleck in Primärstrahlhöhe in erster Linie durch die Abweichungen von der statistischen Verteilung hervorgerufen wird. Damit erklären sich auch seine wenig veränderten „Teilchengrößen“ trotz erheblich höheren Temperaturen. Im übrigen wird die Verschiedenheit von a) durch den hohen Verwandtschaftsgrad vom Wirtgitter mit der endgültigen Ausscheidung Al<sub>3</sub>Ag (kubische-hexagonale Kugelpackung) verständlich. Die Streifen sind nicht auf zweidimensionale Absonderungen sondern „eindimensionale“ Fehlordnung (Übergang kubische hexagonale Kugelpackung) zurückzuführen. Damit wird sofort klar, daß die (111)-Streifen besonders schwach werden.

Aussprache: U. Dehlinger, Stuttgart: Man muß bei übersättigten Mischkristallen vorsichtig bezüglich der Anwendung der extrapolierten Diffusionskonstanten sein. Nach unseren Erfahrungen muß sogar mit einer negativen Diffusion gerechnet werden. Vortr.: Mit negativer Diffusion ist zweifellos in der Umgebung solcher Gebiete zu rechnen, die durch den Zufall Anhäufungsgebiete von Cu-Atomen sind. Für das übrige Gebiet kann man wohl größenordnungsmäßig mit den bekannten Diffusionskonstanten rechnen. Die Abweichungen betragen aber etwa 6 Zehnerpotenzen. A. Durrer, Frankfurt: Unmittelbar nach dem Abschrecken homogenisierter Proben zeigt sich sofort eine erhebliche Änderung des Widerstandes, während im Röntgenbild noch nichts zu erkennen ist. Weiterhin ist es merkwürdig, daß trotz der angenommenen Spannungen keine merkliche Veränderung der Gitterkonstanten beobachtet wird. Vortr.: Daß keine Veränderung der Gitterkonstanten eintritt, kann man so erklären, daß das Wirtgitter bereits eine dichteste Kugelpackung ist. Wenn also Verzerrungen erfolgen, so kann das nur so geschehen, daß neben der Kontraktion der Atome auch Dilatationen auftreten. Diese Tatsache läßt sich am Röntgeninterferenzbild am starken Intensitätsabfall der Bragg-Interferenzen nach großen Beugungswinkeln hin direkt ablesen. W. Köster, Stuttgart: Mit dem vorgeschlagenen Deutungsversuch des Ablaufs der Entmischung läßt sich nunmehr die bekannte Erscheinung der Rückbildung ohne weiteres verstehen. F. R. N. Nabarro, Bristol: Zweifellos spielen die Vorgänge beim Abschrecken eine große Rolle. Gibt es Beobachtungen darüber, ob die untersuchten Proben in der Verteilung ihrer Cu-Atome wirklich homogen waren? Vortr.: Es existiert lediglich eine Bemerkung Guiniers, daß unmittelbar nach dem Abschrecken keine Streifen im Interferenzbild zu sehen waren.

W. WASSERMANN, Clausthal: Über die Beeinflussung der Ausscheidungsvorgänge in Aluminium-Kupferlegierungen durch Verformung.

Verschieden lang ausgelagerte Proben wurden plastisch verformt. Mit zunehmender Auslagerungszeit wird die durch eine bestimmte Verformung hervorgerufene Härtezunahme immer geringer. Sie kann bei Überalterung sogar negative Werte erreichen, d. h. in eine Enthärtung übergehen. Die Messungen des elektrischen Widerstandes ergaben ein ähnliches Ergebnis. Die gewöhnlich eintretende Erhöhung des Widerstandes durch Verformung wird im Laufe der Auslagerung immer geringer und geht schließlich in eine erhebliche Widerstandsabnahme über. Die Vorgänge werden so gedeutet, daß der Ausscheidungsvorgang in Aluminium-Kupferlegierungen nur sehr träge abläuft und daß während einer nach der Auslagerung vorgenommenen Verformung eine weitere, zur Härteverminderung und Widerstandsabnahme führende Ausscheidung erfolgt. Wird die Verformung nach dem Abschrecken

vor der Auslagerung vorgenommen, so geht die Ausscheidung beim Anlassen rasch und vollständig vor sich.

Aussprache: A. Durer, Frankfurt: Kerne entstehen bevorzugt an gestörten Gittern, die als Stellen erhöhter freier Energie anzusehen sind. G. Masing, Göttingen: Die Kalttaushärtung durch Verformung kommt der Aushärtung durch erhöhte Temperatur gleich. E. Siebel, Stuttgart: wies auf die Möglichkeit einer Temperaturerhöhung durch die Verformung hin. E. Raub, Schwäbisch-Gmünd: fand ähnliche Vorgänge und Ergebnisse beim Kaltrecken von Edelmetallelegierungen.

H. J. SEEMANN, Berlin: Zur Frage einer „anisotropen“ Aushärtung.

Stranggepreßte Aluminiumlegierungen zeichnen sich nach Kalttaushärtung vor anderen Legierungen durch hohe Festigkeits- und Härtezunahme in der Längsrichtung aus, während die Querwerte ein normales Verhalten zeigen. Rekristallisation muß dabei durch Zusätze von Mn oder Cr vermieden werden. Die bei den stranggepreßten Erzeugnissen gefundene Textur bleibt bei der Kalttaushärtung erhalten. Neben dem Textureinfluß auf die Festigkeitswerte zeigen diese noch einen weiteren anomalen Anstieg während der Kalttaushärtung, der mit Hilfe einer anisotropen Aushärtung gedeutet wird. Diese wird durch eine bevorzugte Aushärtung der Legierung in Richtung der Fasertextur erklärt. Die Festigkeitswerte, die unmittelbar nach dem Abschrecken von lösungsgeglühtem Material gemessen wurden, zeigen bei stranggepreßtem Material eine deutliche Überhöhung gegenüber denen von zusätzlich kaltverformtem Material. Es wird die Frage des Zusammenhanges einer derartigen gerichteten Aushärtung mit den Guinier-Preston-Phasen aufgeworfen.

Aussprache: K. Matthes, Kiel: Die Spannungskorrosion wird ebenfalls von dem Preßeffekt beeinflusst. E. Kostron, Hannover, führt Mikropräversuche an, die eine eindeutige Texturorientierung ergeben haben. W. Köster, Stuttgart: Der Preßeffekt wird bei Hochtemperaturpressung wesentlich geringer.

W. BULIAN, Wölferhausen: Schweißrissigkeit an Leichtmetallblechen.

An einer Magnesium-Mangan-Schweißlegierung wurde festgestellt, daß die Ursache der Schweißrissigkeit in niedrig schmelzenden Korngrenzen-Zwischensubstanzen des Grundmetalls zu suchen ist. Diese Zwischensubstanz, meist ein niedrig schmelzendes Eutektikum, wird durch die Schweißhitze aufgeschmolzen. Beim Abkühlen der Schweißnaht entstehen Schrumpfspannungen, die an den noch flüssigen Korngrenzen-Zwischensubstanzen Schweißrisse erzeugen. Bei weiteren Untersuchungen wurde das zu verschweißende Magnesium mit verschiedenen Zusätzen von Fremdmetallen bis zu 1,5% versehen. Während bei Fremdmetallen mit niedrig schmelzendem Eutektikum (Zn, Al, Hg, Pb, Ag, Cu, Ni, Ca, Bi, Sr, Ce) erwartungsgemäß Schweißrissigkeit gefunden wurde, war dies bei Zusätzen mit höher schmelzenden Eutektika (Sb, Mn, Si, Cd) nicht der Fall. Die Untersuchungen wurden mit der Müllerschen Einspannvorrichtung durchgeführt. Mit ihr wurden auch Untersuchungen an Aluminiumblechen durchgeführt. Mit 1% Zusätzen wurden dieselben Ergebnisse erzielt. Zusätze von Sn, Mg, Cu, Si mit niedrig schmelzendem Eutektikum ergaben Schweißrissigkeit, Ca, Ni, Fe, Sb, Mn, Zn, deren Eutektika höher schmelzen, nicht. Es gilt also für Magnesium, wie für Aluminium, daß Zusätze zum Grundmetall, die ein Eutektikum bilden können, das unter 600° schmilzt als Ursache für die Schweißrissigkeit an den Korngrenzen des Grundmetalls anzusehen sind.

H. MÄDER, Forbach/B.: Der Einfluß des Siliciums auf die Schweißrissigkeit von Aluminiumlegierungen.

Die Untersuchungen wurden mit der Kreuzschweißprobe durchgeführt. Sie beschäftigen sich auch mit niedriglegierten, homogenen Werkstoffen. An gerissenen Schweißnähten von Aluminiumlegierungen wurde festgestellt, daß die Risse von Mikrolunkern ausgingen. Als Ursache dieser Mikrolunker wird Wasserstoff angenommen, der beim Guß frei wird und nicht mehr entweichen kann. Nach der Verformung sind derartige Lunker meist nicht mehr sichtbar. Durch die Erhitzung beim Schweißen kann jedoch ein so großer Druck entstehen, daß das heiße Metall aufgetrieben wird.

Zusätze von Silicium zu Aluminium setzen das Lösungsvermögen für Wasserstoff stark herab und ergeben viel dichtere Güsse. Es wurde die Schweißrissigkeit von Al + 3,5 Mg-Legierungen mit verschiedenen Zusätzen von Silicium geprüft. Sie fällt bei etwa 1% Silicium auf null ab, um dann in ein neues Maximum überzugehen, welches durch Ausscheidungen von Mg<sub>2</sub>Si an den Korngrenzen gedeutet wird. In Legierungen mit hohem Si-Gehalt, die viel ternäres Eutektikum aufweisen, nimmt die Schweißrissigkeit wieder ab. Durch die Verwendung von Mehrstofflegierungen solcher Zusammensetzung kann die Schweißrissigkeit stark herabgemindert werden, während die Verwendung von verschiedenen Schweißdrähten, von denen Übergänge an der Schweißnaht in Gefügebildern gezeigt wurden, keinen so großen Einfluß ausüben.

In der Aussprache wurde festgestellt, daß ähnliche Vorgänge bei Stahl zu finden sind, wo die Schweißrissigkeit durch FeS durch Überführen in MnS durch Mangan-Zusatz verringert werden kann. Entscheidend ist der höhere Schmelzpunkt des MnS.

#### Nachmittag

E. RAUB, Schwäb.-Gmünd: Der Aufbau galvanischer Legierungsniederschläge.

Es wurden Legierungsniederschläge der Zweistoffsysteme Silber-Blei, Silber-Wismut und Kupfer-Wismut untersucht. Die Niederschläge der ersten beiden Systeme wurden aus Cyanid-Lösung und die des letzten Systems aus Perchlorsäure mit einigen Zusätzen abgeschieden. Bei Raumtemperatur haben diese Systeme praktisch keine Löslichkeit und bei höherer Temperatur nur bis 5%. Die Niederschläge in diesen Systemen ergaben stark übersättigte Mischkristalle, deren Löslichkeit nicht der des Zustands-

bildes entsprach. Durch Widerstands- und Gitterparameterrmessungen konnte ebenfalls Übersättigung nachgewiesen werden.

Bei anderen Systemen, wie bei Silber-Zink und Silber-Kadmium findet man bei galvanisch abgeschiedenen Legierungen eine annähernde Übereinstimmung innerhalb der Mischkristallgebiete mit dem Zustandsdiagramm. Im System Silber-Zink bildet sich jedoch im Gebiet der  $\beta$ -Phase nicht wie zu erwarten ist die Tieftemperaturmodifikation, sondern es entsteht die sonst nur bei höheren Temperaturen beständige Modifikation, die das einfachere Gitter aufweist. Durch Anlassen der galvanisch erhaltenen Hochtemperaturmodifikation auf 200° kann die Tieftemperaturmodifikation erhalten werden.

Es zeigt sich also, daß man aus der Zusammensetzung der galvanischen Legierungsniederschläge und aus dem Zustandsdiagramm nicht ohne weiteres auf die Phasen schließen kann.

Aussprache: Wassermann, Clausthal: wies darauf hin, daß eine Wasserstoff-Löslichkeit in den Niederschlägen eintreten kann, die möglicherweise eine Härtung derselben bewirkt. Vortr.: Der Wasserstoff bewirkte keine Aushärtung der Legierungen.

E. SCHMID, Hanau: Neuere ausländische Arbeiten über Rekristallisation.

Es handelt sich um eine Serie von Veröffentlichungen von W. G. Burgers und Mitarbeitern, Delft, und eine Arbeit von W. A. Anderson und R. F. Mehl, Pittsburgh. Die holländischen Arbeiten befassen sich mit den „geometrischen“ Eigentümlichkeiten der Rekristallisation. Als atomistischer Grundvorgang der Erholung wird die Auflösung von Paaren von Taylor-Versetzungen angesehen. Bei der Rekristallisation ist das Wandern der Grenzschicht zwischen nicht parallelen Gitterblöcken wesentlich. Hinsichtlich der Keimbildung schließt sich Burgers der Auffassung Dehlingers, Kornfelds und anderer an, daß als Keimstellen schwach deformierte Gitterbereiche wirken, die von stärker verformten Bereichen umgeben sind. Das Wachsen der Körner erfolgt durch Verschiebung der Trennwand unter Wirkung einer kritischen Spannung. Im feinkörnigen Vielkristall ist die Wachstumsgeschwindigkeit nach allen Richtungen gleich groß. Aus der Analyse der Kornform leitet Sandee ab, daß die Wachstumsgeschwindigkeit verschiedener Kristalle sich bis zum Verhältnis 0,75:1 unterscheiden könne. Besonders bemerkenswert ist der Nachweis von „Auflösungskristallen“, die erst zu wachsen beginnen, wenn ein anderer wachsender Kristall die Keimstelle erreicht hat. Der ausgelöste Kristall wächst dann mit größerer Geschwindigkeit als der herankommende. Orientierungsprüfungen haben ergeben, daß der zweite Keim in Zwillingslage zum herankommenden Kristall liegt (Spinellzwillinge). Auf zahlreiche sich ergebende Fragen kann noch keine befriedigende Antwort gegeben werden. — Anderson und Mehl bestimmten in eingehenden Versuchen die Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit sehr reinen Aluminiums, das als Blech, 0,38 und 3,2 mm stark, mit gleichmäßig feinem Ausgangsgefüge vorlag. Bei dem dünnen Blech übersteigt die Kristallgröße bald die Blechdicke; seine Untersuchung liefert die Gesetzmäßigkeiten der „zweidimensionalen“ Rekristallisation, während an den dicken Blechen wie üblich die dreidimensionale Rekristallisation studiert wird. Die Keimbildungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Reckgraden und verschiedenen Temperaturen steigt auffälligerweise stets mit der Zeit an. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist zeitunabhängig. Mit dem Reckgrad und der Temperatur steigen beide Größen stark an. Aus der Temperaturabhängigkeit der Keimbildungsgeschwindigkeit und Wachstumsgeschwindigkeit werden die zugehörigen Aktivierungswärmen berechnet. Beide fallen mit zunehmendem Reckgrad ab, die für Keimbildungsgeschwindigkeit rascher, als die für die Wachstumsgeschwindigkeit. Die für Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit gewonnenen Feststellungen lassen die Kurve der isothermen Rekristallisation berechnen, wobei sich bei zweidimensionaler Rekristallisation gute Übereinstimmung ergab. Anderson und Mehl bringen eine Reihe von Argumenten dafür vor, daß die Keimbildung im Gegensatz zur oben erwähnten Auffassung Burgers nicht an den Stellen schwächster Verformung, sondern an den Stellen höchsten Spannungsgehaltes eintritt; experimentell kann dies noch nicht entschieden werden. Erwähnt wurde der Burgersche Versuch die mit der Zeit ansteigende Keimbildungsgeschwindigkeit durch das Auftreten ausgelöster Kristalle zu deuten.

Aussprache: E. Scheil, Stuttgart: Man kann eine Funktion des Keimbildungsbeginns errechnen. A. Durer, Frankfurt: Die freie Energie bietet die einzige Möglichkeit atomare Größen zu erklären. Es findet wohl keine eigentliche Keimbildung statt, sondern die Keime sind schon vorgebildet. D. Kuhlmann, Göttingen: fragt nach der Lagerung der positiven und negativen Taylorschen Versetzungen. E. Schmid: Die Versetzungen sitzen in Zwischenreihen der Atomlagen.

H. THOMAS, Hanau: Über den elektrischen Widerstand von Halbleiterlegierungen aus Eisen-Chrom-Aluminium.

Da die eisenreichen FeCrAl-Legierungen als sparstoffarme Heizleiterwerkstoffe für Elektrowärmegeräte eine gewisse Bedeutung gewonnen haben, wurden ihre physikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Wärmebehandlung systematisch untersucht. Die Legierungen bestehen aus 0–10 At% Cr, 0–28 At% Al, Rest Eisen mit geringen Desoxydationszusätzen; sie liegen unterhalb 800° durchweg im Gebiet homogener Mischkristalle, das Feld der  $\gamma$ -Phase wird durch 12 At% Cr bzw. 2 At% Al geschlossen. Aus dem spezifischen elektrischen Kaltwiderstand und seinem Temperaturkoeffizienten in Abhängigkeit vom Cr- und Al-Gehalt ergibt sich eine günstige Zusammensetzung der im Normvorschl. enthaltenen Werte für die Legierung AC 7. Die Widerstand-Temperaturkurven der binären FeCr-Legierungen mit 0–10 At% Cr zeigen bei der Umwandlung  $\gamma$ - $\alpha$  einen leichten Widerstandsabfall, bei der Rückumwandlung  $\alpha$ - $\gamma$  eine leichte Widerstandserhöhung. Mit steigendem Al-

Gehalt wird die durch Kaltverformung hervorgerufene Erhöhung des elektrischen Widerstandes zunächst größer, bei mehr als 4 At % Al jedoch wieder kleiner; bei mehr als 6 At % Al entsteht durch Kaltverformung eine Widerstandserniedrigung, die bei 20 At % Al 9% erreicht. Im kaltverformten Zustand steigt der Kaltwiderstand dieser Legierungen mit höherem Al-Gehalt schon bei einer Erwärmung auf 50°, stärker bei 100° und fast sprunghaft bei 200°. Der sich bei 300–300° einstellende Wert ist höher als der durch eine Glühung bei 500–800° mit nachfolgendem Abschrecken entstehende Wert. Diese anomale Widerstandserhöhung findet sich in gleicher Weise nach Abschrecken von 800°. Der über 18 At % Al einsetzende Ordnungsvorgang, der bei 25 At % Al zur Fe<sub>3</sub>Al-Struktur führt, macht viel dagegen im gleichen Temperaturgebiet von 200–300° durch eine starke Widerstandserniedrigung bemerkbar. Die Endwerte des Widerstandes, die sich im Gebiet zwischen 200 und 450° einstellen, sind nur von der Temperaturhöhe, nicht von der Vorbehandlung abhängig; daher muß man auf einen „einheitlichen Zustand“ schließen, der vermutlich durch die Ausbildung von kleinen Atomkomplexen gekennzeichnet ist. Zur Erklärung der beiden Anomalien des elektrischen Widerstandes (Erhöhung durch Wärmebehandlung bei 200–300°, Erniedrigung durch Kaltverformung), die auch bei anderen Legierungen der Übergangsmetalle beobachtet werden, wird angenommen, daß Elektronen auf nicht abgeschlossene innere Elektronenschalen der Übergangsmetallatome unter gewissen Umständen zurücktreten, eine Erscheinung, die auch für die Struktur solcher Legierungen wichtig ist.

**Aussprache:** O. Heusler, Dillenburg: Auch bei Cu-Mn-Al und anderen Systemen treten ähnliche Erscheinungen auf, die wahrscheinlich auf durch Abschrecken festgehaltene Gitterstörungen zurückzuführen sind. K. Schubert, Stuttgart: Bei der Valenzelektronenkonzentration 1,3 tritt eine Auffüllung der D-Schale ein. Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften würden Aufschluß bringen.

**G. KEMNITZ**, Stuttgart: Spannungsmessung mit Röntgenstrahlen.

Es wurde über die Möglichkeiten der Spannungsmessung mit verschiedenen Aufnahmeverfahren berichtet. Formeln, die es ermöglichen aus einer Aufnahme mit Hilfe der Rückstrahlmethode und dem Beugungsbild Größe und Richtung der gesamten Verformung zu messen, wurden entwickelt. Für die Festlegung der Richtung der Spannung sind zwei Aufnahmen notwendig. Das sogenannte  $\pi/4$ -Verfahren ermöglicht neben dem  $\pi/2$ -Verfahren eine Spannungsmessung mit zwei Aufnahmen.

**J. RAFFELSIEPER**, Göttingen: Mechanische Erholung von Aluminium.

Einkristalldrähte, ähnlicher Orientierung aus hartgezogenem Reinst-Aluminium-Draht durch Rekristallisation hergestellt, wurden im Zug-

versuch durch eine geringe plastische Deformation um einen bestimmten Betrag verfestigt. Zur Aufnahme der Erholungskurven und Erholungisothermen wurden die verfestigten Drähte dann bei 100, 200, 250, 300 und 400° jeweils verschiedene Zeiten von 1 min bis zu 65 h getempert. Bei einem folgenden zweiten Dehnungsversuch konnte die mechanische Erholung (also der Rückgang der Verfestigung ohne sichtbare Gefügeänderung aus der Erniedrigung der jeweiligen Streckgrenze ermittelt werden. Einkristalle aus technisch reinem Al waren zur Untersuchung der Gesetzmäßigkeiten der Erholung weniger geeignet, weil sich in stark störender Weise stets eine Aushärtung überlagerte. Bei Einkristallen aus Reinst-Al ergab sich für die Abnahme der jeweiligen Verfestigung  $x$  in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  bei den einzelnen Temperaturen als empirische Beziehung

$$x = -A m t + B$$

Diese halblogarithmische Beziehung entsteht dadurch, daß bei der Erholung, d. h. bei der Auflösung der bei der plastischen Deformation entstandenen und liegengelassenen Versetzungen, die jeweilige Aktivierungsenergie für solch einen Platzwechselvorgang linear von der jeweiligen Anzahl der Versetzungen abhängt. Es gilt also:

$$dx/dt = -c e^{-\frac{U - \alpha x}{RT}}$$

Eine Bestimmung der jeweiligen Aktivierungsenergie ( $= U - \alpha x$ ) bei verschiedener Restverfestigung aus der Neigung der Erholungisothermen ergab, daß die Aktivierungsenergie linear mit der Verfestigung abnimmt. Für den Platzwechselvorgang im unverfestigten Gitter ergab sich demnach eine Aktivierungsenergie von 48000 cal/Mol.

**Aussprache:** A. Kochendörfer, Stuttgart: Die Auflösungsgeschwindigkeit der Versetzungen muß auch direkt proportional ihrer jeweiligen Anzahl sein. G. Masing und D. Kuhlmann, Göttingen: Solch ein Ansatz würde nur eine ganz geringe Veränderung des linearen Zusammenhanges gegen Ende der Erholung bedeuten. E. Siebel, Stuttgart: Bei Dauerstandsversuchen wurden Kurvenscharen beobachtet, die vielleicht auch in ähnlicher Weise dargestellt werden könnten. G. Masing, Göttingen: Es ist zwar sehr befriedigend, daß die Aktivierungsenergie für die Auflösung der Versetzungen von ihrer jeweiligen Anzahl abhängt, aber nach theoretischen Überlegungen sollte sie sich dabei nicht in so starkem Maße ändern, wie es in den Versuchen gefunden wurde.

Die nächste Tagung soll wieder im Herbst, wahrscheinlich in Goslar, stattfinden. [VR 63]

## Rundschau

**Isotopenanreicherung durch elektrolytische Überführung** konnte A. Klemm an Ag<sup>+</sup>-Ionen in einer Ag<sub>2</sub>J-Schmelze<sup>1)</sup> nachweisen. In USA wurden die Unterschiede in den Wanderungsgeschwindigkeiten bei Elektrolysen in wäßrigen Lösungen bestätigt<sup>2)</sup>. Das Verhältnis der Translationsgeschwindigkeiten relativ zum Wasser betrug bei den Kalium-Isotopen  $^{39}\text{K}/^{41}\text{K} = 1,003_{25}$ , in einer Li-K-Pb-Chlorid-Schmelze bei 630° dagegen 1,016<sup>3)</sup>. Die Geschwindigkeitsunterschiede sind also sehr klein, so daß es verständlich erscheint, daß die früheren Untersuchungen, die sich auf chemische Atomgewichtsbestimmungen stützten, ergebnislos bleiben mußten. Klemm konnte dagegen die einzelnen Abschnitte seines Trennrohrmassenspektrometrisch analysieren. In wäßriger Lösung ist das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten von Anionen und Konzentration unabhängig. Für die Chlorid-Schmelze liegt nur die Messung für eine einzige Konzentration vor (2 Mol %); der Masseneffekt ist bei K relativ groß (im Verhältnis zu Li), die Trennstufenzahl dagegen klein. Klemm berechnet bei einer Wasserhülle von 7 H<sub>2</sub>O-Molekeln<sup>4)</sup> für K<sup>+</sup> für das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten 1,006. Zum Trenneffekt beitragen können auch Unterschiede in der Hydratation der Ionen, sowie ein Isotopieeffekt zwischen Ionen und undissoziierten Molekeln, wie bei CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> und CO<sub>2</sub>. Die experimentelle Bestätigung für die raschere Wanderung der leichteren Isotopen erbrachten Klemm und Mitarb. bisher bei Ag<sub>2</sub>J in einer waagerechten Anordnung und bei den Chloriden von Li und K, sowie von Cd bei senkrechter Stellung des Trennrohrs<sup>5)</sup>. Gegenüber einer normalen Konzentration des Cd-Isotops 106 von 1,43% reichert sie sich nach 50 h Elektrolyse bei 630° und einer Stromdichte von 5,5 Amp/cm<sup>2</sup> in dem der Anode am nächsten liegenden Rohrstück auf 1,68% an, während der Gehalt des schwersten der sieben weiteren Isotope in diesem Raum von 7,07% auf 6,12% abnimmt. — W. (420)

**Der Molekelbau des Diphenyls** wurde von E. Merkel und Ch. Wiegand mit Hilfe der Ultraviolett-Absorption untersucht. In Lösung und gasförmig



<sup>1)</sup> A. Klemm, Naturwiss. 33, 60 [1944], Z. Naturforsch. 2a, 9/16 [1947].

<sup>2)</sup> A. K. Brewer u. Mitarb., — J. Res. nat. Bur. Standards 33, 137 [1947]; J. W. Westhaver, ebenda 33, 169 [1947]; S. Straus u. L. Madorsky, ebenda 33, 185 [1947].

<sup>3)</sup> A. Klemm, H. Hinterberger, P. Hoernes, Z. Naturforsch. 2a, 245/49 [1947].

<sup>4)</sup> A. Klemm, Z. Naturforsch. 3a, 127/28 [1948].

<sup>5)</sup> A. Klemm, H. Hinterberger, W. Seemann-Eggebert, Z. Naturforsch. 3a, 172/76 [1948].

liegt danach die nichtebene Form (I) vor, die sich aus den Elektronenbeugungsaufnahmen, durch die auch die Keilförmige Form (II) mit parallelen Ringebenen ausgeschlossen wird, und durch das Auftreten der Atropisomerie von Disubstitutionsprodukten ergibt. Beim Übergang in den kristallinen Zustand stellen sich beide Ringe in eine Ebene (III) ein, wie Röntgenstrahlenanalyse und Absorptionsmessungen ergeben. Dieser Übergang kommt hier durch zwischenmolekulare Kräfte zustande, während er beim Fluoren, Carbazol, Phenanthren u. a. durch innermolekulare Kräfte erfolgt; cis-Stilben, Dihenzocycloheptatrien u. a. besitzen dagegen wieder nichtebenen Bau. (Z. Naturforsch. 3b, 93 [1948]). — J. (423)

**Ein allgemeines Verfahren zur Herstellung organischer Fluorverbindungen** besteht nach M. E. Gryszkiewicz-Trochimowski und J. Wauk in der Umsetzung der entsprechenden Chlor-Verbindungen mit überschüssigem, trockenem Kaliumfluorid-Pulver im V2A-Autoklaven bei 150–250°. Natriumfluorid ist nicht brauchbar. Es wurden hergestellt (Ausbeute): Fluoressigsäure F-CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub> (90%), Fluorameisensäure F-COOCH<sub>3</sub> (35–40%), Fluoräthyl-fluoracetat F-CH<sub>2</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-F (50%), 1-Fluorpropionsäureester CH<sub>3</sub>CHF-COOCH<sub>3</sub> (50%), Fluormethylacetat CH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>-F (50%), Fluormalonsäureester F-CH(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (40%), Fluorhexan C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>-F (20%), Fluorundecan C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>-F (16%), 2-Fluor-Diäthyläther CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-F (40%), Epifluorhydrin CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-F (45%). Fluoressigsäuremethylester gibt durch

Verseifen mit Ca(OH)<sub>2</sub> die freie Fluoressigsäure in 90% Ausbeute. Durch Einwirkung von Benzotrichlorid in Gegenwart von geringen Mengen ZnCl<sub>2</sub> erhält man das Fluoracetylchlorid, das die üblichen Reaktionen der Säurechloride gibt. Ebenso kann die Difluoressigsäure aus ihrem Ester dargestellt werden. Trifluoressigsäure ist aus Benzotrifluorid erhältlich. Die Monofluor-essigsäure und ihre Derivate sind ungeheuer giftig. Im geschlossenen Raum genügen 0,0001 g/m<sup>3</sup> um größere Säugtiere zu töten; ein Pferd, dem wenige Tropfen in einem Elmer Wasser gegeben wurden, starb; Hunde, die danach mit dem Fleisch des gefallenen Pferdes gefüttert wurden, gingen nach dem Genuß einer kleinen Menge zu Grunde. Fluorpropionsäure ist weniger giftig; Fluorchlor- und Fluordichlor-essigsäure ist ungiftig, ebenso die di- und trifluorierten Essigsäuren und ihre Derivate. Affen und Menschen sind gegen diese Verbindungen weniger empfindlich als die genannten Tiere; 0,03 g Fluoressigsäure/m<sup>3</sup> ließen noch keine Vergiftungserscheinungen bemerken. Recueil. Trav. chim. Pays-Bas 65, 412–419, 418ff. [1947]). — J. (431)