

Schmelzpunkt-Mikrobestimmung von *R. Opfer-Schaum*⁶⁾ und beobachtet die Hydrazon-Bildung im Hängetrophen. Bei schwerer flüchtigen Aldehyden (z. B. Formaldehyd) wird zur Beschleunigung der Krystallbildung schwach angeheizt.

Sobald sich genügend Hydrazonkrystalle gebildet haben, nimmt man den Objektträger ab und legt ihn über einen zweiten Objektträger auf dem sich ein Blättchen gehärtetes Filtrierpapier (Schleicher und Schüll Nr. 575) von etwa 18×18 mm Größe befindet. Die überschüssige Reagenslösung wird vom Filtrierpapier aufgesaugt. Durch festes Andrücken des oberen Objektträgers mit einer unten umgebogenen Flachpinzette erreicht man daß die Hauptmasse der Hydrazonkrystalle an diesem haften bleibt. Man hebt ihn ab und legt ihn über einen Objektträger mit einem frischen Filtrierpapierblättchen auf den Heiztisch des Schmelzpunktbestimmungsapparates. Dann wird erwärmt, wobei man den oberen Objektträger immer wieder fest gegen das Filtrierpapier drückt. Es wird das mit dem Ansteigen der Temperatur schmelzende eutektische Gemisch von Hydrazon und Reagensresten vom Filtrierpapier aufgenommen und so das Hydrazon schließlich in völlig reinem Zustand erhalten. Ein Wechsel des Filtrierpapierblättchens ist nicht notwendig, es genügt die Lage des oberen Objektträgers mit den Krystallen im Laufe des Erhitzens einigemale zu verändern. Einige Grade unterhalb der zu erwartenden Schmelztemperatur wird der Objektträger mit den Krystallen abgenommen.

⁶⁾ *R. Opfer-Schaum*, Südd. Apotheker-Ztg. 89, 269 [1949], s. a. Chem.-Ing.-Technik 21, 436 [1949].

Einige Kryställchen kratzt man mit der Lanzettadel ab und bringt sie auf einen Objektträger mit einigen Körnchen Phenacetin. Man legt ein Deckglas auf, vermischt durch Hin- und Herschieben desselben und bestimmt die eutektische Temperatur, d. i. den Schmelzbeginn, der Mischung.

Mit dem Rest der Krystalle nimmt man eine Schmelzpunkt-Mikrobestimmung und eventuell noch eine Mischschmelzpunkt-Bestimmung vor.

Aldehyd bzw. Keton	Eutekt. Temp. des p-Nitrophenylhydrazons im Gemisch mit Phenacetin °C	Fp des p-Nitrophenyl- hydrazons °C
Acetaldehyd	98	129
Aceton	110	149
Acrolein	117	160
Formaldehyd	116	184
Benzaldehyd	120	195

Glycerin (Fett) läßt sich in kleinsten Mengen sicher nachweisen. Man bringt etwas Untersuchungsmaterial mit einigen Lanzettadelspitzen Kaliumbisulfat in den Mikrobecher und erhitzt auf dem Schmelzpunktbestimmungsgerät bis etwa 180°–200°. Dann bringt man den Objektträger mit dem p-Nitrophenylhydrazin „Hängetrophen“ über das Becherrchen und erhält bei Anwesenheit von Glycerin sofort schöne gelbe Krystallnadeln des Acroleinhydrazons. Eingeg. am 10. Nov. 1949. [A 235]

Versammlungsberichte

Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Goslar

Arbeitstagung des Max Planck-Institutes für Metallforschung am 2. September 1949 in Goslar

W. KÜSTER, Stuttgart: *Zur Kinetik des Aushärtungsvorganges.*

Es wird gezeigt, wie mit der auf Grund röntgenographischer Befunde entwickelten Vorstellung, nach der ein kontinuierlicher struktureller Übergang von den ersten Ansammlungen der Atome im Wirtgitter bis zur mikroskopisch sichtbaren ausgeschiedenen Phase bestehen soll, die Theorie der kritischen Dispersion wieder eingeführt worden ist. Diese gilt mit gewissen Abwandlungen für die echte Ausscheidungshärtung, aber nicht immer für die als Kalthärtung oder einphasige Entmischung bezeichneten Vorgänge, die bei Aluminium Legierungen besonders auffällig zu Tage treten. Bei Auslegung der röntgenographischen Befunde sind die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen zu wenig berücksichtigt worden. Aufgabe soll es sein, aus den möglichen Deutungen der Röntgeninterferenzbilder diejenigen auszuwählen, die mit den Ergebnissen der kinetischen Forschung verträglich sind. Eine solche Deutung ist von H. Jagodzinski und F. Laves ohne Anschauung des kinetischen Sachverhalts gegeben worden. Vortr. erläuterte an einer Aluminium-Silber-Legierung, daß zwei Aushärtungsvorgänge zu unterscheiden sind; die zeitliche Änderung, z. B. der Härte, ist grundverschieden bei verschiedenen Anlaßtemperaturen. Der Theorie der kontinuierlichen Strukturentwicklung (sequence) widerspricht auch, daß der kinetische Ablauf, d. h. die Geschwindigkeit der Ausscheidung durch eine vorhergegangene einphasige Entmischung nicht beeinflusst wird. Ein weiterer Hinweis auf die Andersartigkeit der Vorgänge bei der Tieftemperaturhärtung wurde durch die Besprechung des thermochemischen Verhaltens gegeben. Beim Erhitzen bis 150° wird Wärme frei (einphasige Entmischung), darauf wird bis 180° Wärme gebunden (Rückbildung), und dann setzt in guter Übereinstimmung mit den Härte- und Leitfähigkeitsmessungen wieder Wärmenwicklung (Ausscheidung) ein. Die Theorie der sequence, wonach sich ein Zustand immer aus dem vorhergehenden in stetiger Folge entwickeln soll, trifft also gerade für die Legierungen nicht zu, an denen sie vorzugsweise abgeleitet worden ist. Um eine zuverlässige Kenntnis der Erscheinung der Aushärtung zu gewinnen, ist es unerlässlich, die Ergebnisse der röntgenographischen und der kinetischen Untersuchungen in Übereinstimmung zu bringen.

E. SCHEIL, Stuttgart: *Über Korngrenzendiffusion.*

Korngrenzendiffusion konnte bei der Diffusion von flüssigem NiS in Ni, von flüssigem Cu in Fe und von flüssigem Bi und Cu festgestellt werden. Bei Ni-NiS wurden sogar die Grenzen der Zwillinge durch die Korngrenzendiffusion belegt. Am System Cu-Bi wurde bei 650° ein Auftreten der Korngrenzendiffusion an den Kanten der Korngrenzen festgestellt. Bei 850° tritt eine vollkommene Belegung der Korngrenzen ein, und bei 1050° findet man eine starke Verbreiterung der Korngrenzen durch das eindiffundierende Bi. Über 600° tritt dabei gleichzeitig eine Oberflächendiffusion auf.

Technisch ist die Korngrenzendiffusion von Interesse, da Bi im Cu starke Sprödigkeit verursacht. Pb-Zusatz zum Bi bewirkt eine starke Verminderung der Diffusionsgeschwindigkeit des Bi und verringerte Sprödigkeit. Auch NiS in Ni führt zu Versprödung, und Cu in Fe gibt beim Schmieden des Fe Oberflächenrisse. Bei der Diffusion des Cu in Fe bildet sich ein Fe-Cu-Mischkrystall entlang der eindiffundierten Cu-Adern.

U. ZWICKER, Stuttgart: *Über den Einfluß von Zusätzen auf das tetragonale Gitter des γ -Mangans.*

Durch Zusätze von Germanium, Gallium oder Zink zu Mangan wird das Beständigkeitsgebiet des duktilen tetragonalen γ -Mn auf teilweise unter 700° herabgesetzt. In allen Fällen tritt anschließend an das tetragonale Gitter durch weiteren Zusatz ein kubisches Gitter auf. Der Über-

gang der tetragonalen in die kubische Phase wurde genau untersucht. Zahlreiche Debye-Scherrer-Aufnahmen an abgeschreckten Drahtproben im Übergangsgebiet des tetragonalen in das kubische Gitter ergaben stets, im Gegensatz zu früheren Annahmen, ein heterogenes Gebiet dieser beiden Phasen innerhalb eines schmalen Konzentrationsbereichs von 1–2,5 At% Zusatzmetall. In allen drei Systemen folgt der kubischen Phase eine Phase hexagonal dichtester Kugelpackung.

In den Systemen Mn-Cu, Mn-Ni und Mn-Cu-Ni wurde das Übergangsgebiet tetragonal-kubisch ebenfalls untersucht. Auch hier wurden beide Phasen nebeneinander festgestellt. Auf die besonders gute Verarbeitbarkeit der Legierungen dieses Zweiphasengebietes im System Mn-Cu-Ni wurde hingewiesen.

Aussprache:

W. Küster Stuttgart: Damit scheint es gesichert, daß das tetragonale Gitter des γ -Mn nicht homogen in das kubische Gitter der nächsten Phase übergeht, sondern daß zwischen den beiden Phasen ein heterogenes Gebiet liegt.

G. SCHRAG, Stuttgart: *Beobachtungen an flüssigen Kontaktschmelzbrücken.*

Die Untersuchung von Kontaktschmelzbrücken gibt Aufschluß über den Leitungsmechanismus der Kontakte und die Möglichkeit zur Beurteilung der technischen Verwendbarkeit eines Kontaktmaterials.

Bei Edelmetallkontakten wird in reinen Metallbrücken der Strom nur durch Elektronen transportiert; infolge des exzentrischen Abbrechens der Brücke tritt jedoch ein Materialtransport von einer Elektrode zur andern auf (Feinwanderung).

Bei Nichtedelmetallkontakten wie Cu, Ni und Co tritt bei der Brückenbildung zugleich Oxydation auf, so daß zusätzlich Ionenleitung am Stromtransport beteiligt ist. Aus der Menge des gebildeten Metalloxydes und der durchgegangenen Strommenge läßt sich das Verhältnis von Ionenleitung zu Elektronenleitung bestimmen. Diese Oxydschmelzbrücken gehen in reine Metallschmelzbrücken über, wenn der Sauerstoff-Zerfallsdruck des Metalloxydes in der Schmelzbrücke größer ist als der Sauerstoff-Druck der umgebenden Atmosphäre. Reinnickelkontakte oxydieren in normaler Luft stark und können nur in einem Medium mit weniger als 8,6 mm Hg Sauerstoff-Partialdruck benutzt werden. Andererseits gelingt es, durch Zusätze von wenig Edelmetall zu Unedelmetallkontakten (Cu mit 1% Au) eine so hohe Brückentemperatur zu erreichen, daß die entsprechenden Oxyde nicht mehr beständig sind. Bei Ni-Ag-Sinterkontakten tritt bis zu 10% Ag verstärkte Oxydbrückenbildung ein, die bei 20% Ag sehr gering wird und bei 35–40% Ag nicht mehr auftritt.

A. ROLL, Stuttgart: *Über die Beeinflussung der elektrischen Metallabscheidung durch Ultraschall.*

Schwacher Ultraschall, bei dem keine Kavitation auftritt, wirkt wie mechanische Rührung, sofern an der Elektrode Gasabscheidung erfolgt. Die entstehenden Gasbläschen werden durch den Schallstrahlungsdruck beschleunigt und steigen mit größerer Geschwindigkeit auf, wodurch die Flüssigkeit stärker bewegt und damit die mechanische Rührwirkung erklärbar wird.

Die Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit kathodisch abgeschiedenen Metalls durch Ultraschall wurde an Nickel bei einer Schallfrequenz von 34 KHz und bis zu 0,3 Watt/cm² untersucht. Die Schallrichtung lag parallel zur Kathode. Es zeigte sich, daß die Stromdichtengebiete mit wachsender Schallintensität nach wesentlich größeren Werten verschoben werden. Dieses Ergebnis wurde so gedeutet, daß für das Entstehen von glänzenden Niederschlägen der mittlere Auftreffwinkel, unter dem das Ion auf die Kathode auftritt, maßgebend ist. Durch die schwingende Bewegung des Ions im Schallfeld wird dieser Winkel

vergrößert. Bei gleichzeitiger Steigerung der Wanderungsgeschwindigkeit des Ions wird der ursprüngliche Winkel wieder erreicht, so daß mit steigender Schallintensität die Badspannung bzw. Stromdichte gesteigert werden muß, um wieder den für die Glanzabscheidung notwendigen mittleren Auftreffwinkel zu erreichen.

Aussprache:

H. FISCHER, Berlin: Für die Glanzbildung bestehen bis jetzt zwei Theorien: 1) Wenn der Durchmesser des einzelnen Korns kleiner als die Wellenlänge des Lichtes ist, tritt Glanzbildung auf. Dies schlägt eine Brücke zur Theorie des Vortr. (Pfannhauser). 2) Fasertextur und bestimmte Orientierung (Blättchen parallel zur Unterlage) gibt Glanz unabhängig von Blättchen-Korngröße. Beide Theorien sind in bestimmten Fällen gültig. Der Auftreffwinkel allein dürfte wohl nicht ausschließlich maßgebend sein. Das häufige Vorhandensein von Kolloiden macht das Problem noch unübersichtlicher. W. GÜRTLER, Berlin: Es wäre interessant zu untersuchen, ob der Ultraschall eine regelmäßige Kristallisation ohne Fehlstellen ermöglicht. G. GRUBE, Stuttgart: Wurde durch den Ultraschall nicht eine lokale Erwärmung der Kathode hervorgerufen? Vortr.: Eine Wärmeentwicklung konnte nicht beobachtet werden und wurde durch die Versuchsführung unwahrscheinlich gemacht. G. GRUBE, Stuttgart: Läßt sich die Bewegung der Ionen nicht auf andere Weise herstellen? Vortr.: Untersuchungen hierüber führten zu keinem Ergebnis. W. BULIAN, Wölferhausen: Wie wurde die Schallintensität gemessen? Vortr.: Der Schallstrahlungsdruck wurde durch Auswiegen gemessen. L. DURER, Frankfurt: Nach den Gesetzen der Hydrodynamik ist direkt an der Kathode keine Bewegung der Flüssigkeitsteilchen möglich.

L. GRAF, Stuttgart: Die Verfestigung bei intermetallischen Phasen und Salzkristallen.

Da die plastische Verformbarkeit bzw. das Gleitvermögen der kristallinen Stoffe bei Temperaturen fehlender Eigenbeweglichkeit der Atome allein durch die Baufehler in den Realkristallen ermöglicht wird, muß das bei vielen kristallinen Stoffen (intermetallischen Phasen, Salzkristallen) bei tiefen Temperaturen fehlende Gleitvermögen offensichtlich durch sekundäre Effekte gehemmt werden. Als Ursache wird an, genommen, daß der Gleitvorgang bei Anwesenheit zweier verschiedener, nicht vertauschbarer Atomarten im Gitter bei Temperaturen fehlender Eigenbeweglichkeit der Atome stark gehemmt bzw. unmöglich gemacht wird, weil sich im Gleitbereich (innerhalb der Gleitlamelle) die geordnete Atomverteilung nicht aufrecht erhalten läßt. Dies wird durch eine Betrachtung der atomistischen Vorgänge im Gitter (Versetzungswanderungen) bei der Gittertranslation klarzulegen versucht. Mit einer Beseitigung der geordneten Atomverteilung wird aber meist auch die Stabilität des betreffenden Gitters aufgehoben, d. h. es tritt keine Gleitung, sondern bei Erreichung einer bestimmten kritischen Schubspannung sofort der Bruch ein. Diese Vorstellungen werden durch das Verhalten der geordneten metallischen Mischkristallphasen gegenüber einer plastischen Verformung bestens bestätigt. Hierbei verschwindet die geordnete Atomverteilung mit zunehmender Verformung mehr und mehr, wobei die geordnete Phase einen wesentlich höheren Gleitwiderstand besitzt als die ungeordnete, was damit erklärt wird, daß eine Erniedrigung des Ordnungszustands eine Erhöhung der Gitterenergie bedeutet, und dieser Energiezuwachs bei der Verformung eines Kristalls mit geordneter Atomverteilung zur Beseitigung des Ordnungszustandes zusätzlich aufgebracht werden muß.

Aussprache:

K. HAUFFE, Greifswald: Bei Silberhalogeniden kann bei der Verformung das Silber infolge der starken Fehlordnung Zwischengitterplätze einnehmen. E. SCHMID, Hanau: Zwischen intermetallischen Phasen und Salzen muß ein stärkerer Unterschied gemacht werden, worauf auch der Joffé-Effekt hinweist.

Hauptversammlung am 3. September 1949

W. GÜRTLER, Berlin-Dahlem: Verwandtschaftsreihen und Gleichgewichte der Metalle in halbmetallischen Dreistoffsystemen.

Vortr. prüfte die Frage, ob man mit Zustandsdiagrammen Aussagen über die Affinität in Dreistoff-Systemen machen kann. An Hand von theoretischen Dreistoffsystemen wurde die Affinität bei Mischkristall-, Mischungs-lücken- und Verbindungs-bildung untersucht. Die größte Affinität liegt bei den verbindungs-bildenden Elementen. Im Falle einer Mischungslücke gibt die Richtung der Konoden ein Maß für die Affinität. An praktischen Beispielen mit Schwefel als einer der drei Komponenten werden die theoretischen Grundlagen auf Realdiagramme übertragen. Auf Grund der bis jetzt untersuchten Dreistoffsysteme wurde eine Affinitätsreihe aufgestellt, die jedoch noch lückenhaft ist und durch weitere Untersuchungen ergänzt werden muß.

R. VOGEL, Göttingen: Legierungen mit Schwefel in Hüttenkunde, Metallkunde und kosmischer Physik.

Die Entschwefelung sulfid-haltiger Metalle geschieht hauptsächlich durch Umsetzung mit Oxyden oder durch Zusatz von Metallen, deren Affinität zu Schwefel größer ist, als die des Grundmetalls. Das neugebildete Sulfid muß sich dabei als Schlacke abtrennen lassen. Bei der Roheisen-Mangan-Entschwefelung bewirkt das Mangan allein nicht die hohe Entschwefelung, es müssen auch Phosphor und Silicium anwesend sein (Körper, Ventrup). Für die Entschwefelung sind die Affinitäten maßgebend. (S. Vortrag W. Gürtler). Im System Eisen-Mangan-Schwefel verläuft die Gleichgewichtslinie von der Eisen-Ecke zum Mangansulfid, es bildet sich also Mangansulfid, im Gegensatz zum System Eisen-Zink-Schwefel, wo die Gleichgewichtslinie von der Zink-Ecke zum FeS verläuft, weshalb in diesem Fall keine Entschwefelung des Eisens möglich ist. Schwefelmanganstähle (Automatenstähle) enthalten das harte MnS sehr fein verteilt, wodurch sie verarbeitbar bleiben.

Ein Modell vom Aufbau eines Planeten kann man sich an Hand einer Steinschmelze (Silicat-Stein-Eisensau) machen. Die flüssige Silicat-schicht ist mit der Sulfidschicht nicht mischbar. Die Abtrennung des Eisenkerns wird nur verständlich, wenn man die Gegenwart von Ele-

menten annimmt, die auf FeS entschwefelnd wirken. Auf Grund der Meteoritenfunde wird angenommen, daß dabei hauptsächlich Phosphor beteiligt ist.

W. OELSEN, Clausthal: Parallelen zwischen schmelzflüssigen und festen metallischen Lösungen.

In der Eisenmetallurgie kann man die Gleichgewichte mit den Zusetzelementen entweder mit Hilfe der Lehre der heterogenen Gleichgewichte, durch Aufstellen der Zustandsdiagramme der entsprechenden Eisensysteme festlegen und daraus die Löslichkeit entnehmen, oder man kann die Gleichgewichte rechnerisch ermitteln, wobei man von thermodynamischen Ansätzen, dem Massenwirkungsgesetz, dem Nernstschen Satz usw. ausgeht. Eine neue rechnerische Arbeitsweise gestattet unter gewissen Vernachlässigungen und Vereinfachungen mit wenigen Versuchsergebnissen auch Aussagen über ein verwickeltes Gleichgewichtssystem zu machen. Für die Löslichkeit der Schlacken-oxyde in der Eisen-Schmelze wurde eine etwa lineare Abhängigkeit festgestellt. Dabei wirkt das Eisen(II)-oxyd bestimmend auf den Sauerstoffgehalt der Schmelze, während der Manganoxyd-Gehalt ohne Einfluß ist. Kleine Zusätze verhalten sich bei großem Eisen-Überschuß so, daß sie sich gegenseitig nicht beeinflussen. Es erscheint eine Übertragung auf feste Lösungen möglich, sowie eine Berechnung von Mehrstoffsystemen aus binären Systemen. Bei einer Untersuchung des Systems Fe-Si-C wurde zwischen den so berechneten und den tatsächlich gefundenen Werten gute Übereinstimmung erzielt. Ebenso gelang eine Abgrenzung des γ -Gebiets im System Fe-V-C und eine Berechnung der Löslichkeitskurven im System Fe-Ti-C.

K. LÖHBERG, Frankfurt/Main: Über eine Kristallwachstumserscheinung an Blei-Antimon-Zinn-Legierungen.

In übereutektischen Pb-Sb-Sn-Legierungen kann das primär erstarrende Antimon in verschiedenen Kristallformen auftreten. In aus handelsüblichen (schwefelhaltigen) Ausgangsmaterialien hergestellten Legierungen mit z. B. 28,5% Sb, 5% Sn, Rest Pb, kristallisiert Antimon pseudokubisch. Die Kristallisation erfolgt dabei nach der Rhomboederfläche und ist unabhängig vom Sn-Gehalt. Sind die Legierungen jedoch schwefel-frei, so bildet sich das zinn-freie Antimon in Form langgestreckter Dendriten aus. Mit steigendem Zinn-Gehalt des Antimon-Mischkristalls treten immer ausgeprägter große, im Bruch stark glänzend erscheinende Platten auf. Das Kristallwachstum erfolgt jetzt nach der Basis. Bei mehr als 4% Sn tritt neben Antimon die Kristallart SbSn auf.

Die Veränderung des Kornwachstums durch Mischkristallbildung scheint hier nicht auf eine Änderung der Kristallflächenenergien infolge Änderung der Abstandsverhältnisse der nächsten Nachbarn im Sinne der Kosselschen Theorie zurückgeführt werden zu können. Nach vorliegenden, jedoch nicht sehr genauen röntgenographischen Untersuchungen, bleibt das Verhältnis der Abstände der Nachbarn in erster und zweiter Sphäre nahezu gleich. Die Änderung des Kristallwachstums kann vielleicht ihre Ursache in einer mechanischen Verspannung des Gitters oder in einer Änderung der Bindungskräfte durch den Einbau von Zinn in das Antimongitter haben. Die Wirkung des Schwefels könnte darauf beruhen, daß dieser an bestimmten Kristallflächen adsorbiert wird und so die Ausbildung einer andern Tracht herbeiführt, wie es beim Kochsalz bekannt ist.

F. PAWLEK, Berlin: Magnetische Eigenschaften von Schwermetall-amalgamen.

Eisen, Nickel, Kobalt und Mangan wurden elektrolytisch an Quecksilberkathoden abgeschieden, die entstandenen Amalgame vom überschüssigen Quecksilber durch Filtration befreit und dann im Vakuum auf 200–250° erhitzt, um die letzten Reste von Quecksilber zu entfernen. Dabei ergab sich, daß nach dem Erhitzen von Eisen- und Kobaltamalgame die reinen Metalle pyrophor zurückblieben, während bei Nickel- und Manganamalgam pulverförmige Massen zurückblieben, die noch 76–78% Hg enthielten. Röntgenographische Untersuchungen ergaben, daß dem Nickelamalgam ein hexagonales Gitter mit $a = 5,75 \text{ \AA}$ und $c/a = 1,66$ zugeordnet werden kann, während Manganamalgam ein kubisch raumzentriertes Gitter mit $a = 4,685 \text{ \AA}$ aufweist. Wurden diese Amalgame im Vakuum auf 450° erhitzt, so hinterblieben die reinen Metall-Pulver. Die reinen Metallpulver und Nickel- bzw. Manganamalgam wurden mit etwa 2% Öl vermischt, zu prismatischen Körpern verpreßt und magnetisch gemessen. Eisen-, Nickel- und Kobaltpulver zeigten entsprechend den Aussagen von Neel Dauermagneteigenschaften. Am besten erwies sich ein Eisenpulver mit einer Remanenz von 3900 Gauß, einer Koerzitivkraft von 350 Örstedt und einem Energiewert $(B \times H)_{\text{max.}}$ von $0,48 \cdot 10^6 \text{ Gauß} \cdot \text{Örstedt}$. Nickel- und Mangan-Amalgam waren unmagnetisch.

Nach Untersuchungen von Tammann und Schülern ist die Löslichkeit von Eisen in Quecksilber außerordentlich gering, so daß mit Sicherheit anzunehmen ist, daß das Eisen an Quecksilberkathoden in feinsten Verteilung metallisch abgeschieden wird. Dasselbe gilt von Kobalt, während Nickel ein abweichendes Verhalten zeigt. Bei dem dem Quecksilber homologen Zink weist das Nickel in seiner Verbindungs-bildung ein ebenfalls von den anderen Eisenmetallen abweichendes Verhalten auf.

K. HAUFFE, Greifswald: Die Anwendung der Wagnerschen Anlauftheorie auf die Entwicklung zunderfester Metall-Legierungen.

An ausgewählten Modellen aus der Wagner-Schottkyschen Fehlordnungstheorie und den grundlegenden Wagnerschen Arbeiten über Zundervorgänge an reinen Metallen und Metall-Legierungen, sowie auf Grund von rechnerischen Ansätzen betreffend die Zunderung von

Ni-Cr-Legierungen, bietet sich unmittelbar die Möglichkeit, theoretische Gesichtspunkte für die Entwicklung zunderfester Legierungen herauszuarbeiten. Hierbei fallen von vornherein sämtliche Legierungskombinationen mit einer Edelmetallkomponente weg, da keine nennenswerte Verbesserung durch den Zusatz eines Edelmetalls erreicht wird.

Für eine zunderfeste Legierung ist die Zusatzkomponente eines binären Legierungssystems so zu wählen, daß die Störstellenkonzentration der für den zeitlichen Ablauf der Zunderung maßgebenden Komponente herabgesetzt wird. Bei einer praktisch elektronenleitenden Deckschicht muß die Störstellenkonzentration der Ionen und bei einer praktisch ionenleitenden Deckschicht die Störstellenkonzentration der Elektronen vermindert werden. Dieses wird an dem von C. Wagner und K. E. Zimens untersuchten Beispiel der Oxydation von Nickel-Chromlegierungen und an dem von K. Hauffe und Ch. Gensch für den zweiten Fall zutreffenden Beispiel der Bromierung von Silber-Kadmiumlegierungen erläutert. Die durch Versuche erhaltene Abhängigkeit der Bromierungsgeschwindigkeit bei Silber-Kadmium-Legierungen vom Kadmium-Gehalt stimmt überein mit der aus der für Metall-Legierungen erweiterten Wagnerschen Zunderformel errechneten Abhängigkeit.

Weiter, insbes. an Zundersystemen mit oxydischen Deckschichten, kommt die Ausbildung einer neuen Phase, z. B. einer Spinellphase mit besonders geringer Ionenbeweglichkeit in Betracht. An der Nickel-Chromlegierung wird die beträchtliche Zunahme der Zunderbeständigkeit oberhalb 10 Gew.-% Chrom als Auftreten einer Spinellphase gedeutet. Nach Untersuchungen über den Mechanismus der $\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ -Spinellbildung von K. Hauffe und K. Pschera kann als maßgebend für das Fortschreiten der Zunderung von Nickel-Chromlegierungen die Diffusion von Chrom-Ionen + Elektronen durch die Zunderschicht und eine an der äußeren Phasengrenze Spinell/ O_2 (Gas) sich anschließende Verdampfung von Cr_2O_3 angesehen werden.

Aussprache:

L. Horn, Hanau: Durch Al-Zusatz erhält man keine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit bei Ni-Legierungen. Bei Ni-Cr-Legierungen geht der Anstieg der Zundergeschwindigkeit bis 8% Cr, dann tritt ein starker Abfall ein.

W. HOFMANN, Braunschweig: Herstellung übersättigter Mischkristalle durch rasche Abkühlung aus dem flüssigen Zustand.

Von verschiedenen Legierungen lassen sich durch Einsaugen der Schmelze in eine mit flüssiger Luft gekühlte, keilförmig auslaufende Kokille übersättigte Mischkristalle herstellen. Dies gelingt, wie bei Aluminium-Titan, sogar bei Legierungen, die nach dem Zustandsbild keine Löslichkeit im festen Zustand aufweisen, oder die nach dem Zustandsbild mögliche Löslichkeit wird weit übertroffen wie z. B. bei Aluminium-Mangan (7% Mn in Aluminium gegenüber 1,8% nach dem Zustandsbild.) Ebenso kann Blei mit Tellur, Calcium oder Natrium übersättigt werden, wie an bestimmten Aushärtungserscheinungen nachgewiesen wurde. Eine eindeutige Erklärung konnte nicht gegeben werden.

Aussprache:

E. Raub, Schwab.-Gmünd: Es wurden auch schon Kupfermischkristalle mit 10–12% Blei elektrolytisch hergestellt, während sonst keine Löslichkeit von Blei in Kupfer beobachtet wurde. E. Scheil, Stuttgart: Der Begriff der „übersättigten Mischkristalle“ ist für diese Proben mit Vorsicht zu gebrauchen.

W. BULIAN, Wölferhausen: Über die Zerfallsgefüge des übersättigten Magnesium-Aluminium-Mischkristalls.

Eine übersättigte Magnesium-Aluminium-Legierung mit 7% Al enthält jeweils drei Phasen: Primäres Magnesium, Al_2Mg_3 und ein „Eutektoid“. Die Bezeichnung Eutektoid ist nicht ganz zutreffend, da es sich um ein Eutektoid mit gerichteten Ausscheidungen handelt. Die Ausscheidungen treten in zwei Formen auf: Mikroskopisch homogen und mikroskopisch inhomogen. Der Grund für das Auftreten einer homogenen bzw. inhomogenen Ausscheidung ist das „Ausmaß an Homogenität“ wie an sehr vielen Schliffaufnahmen gezeigt werden konnte. Al_2Mg_3 löst sich sehr langsam im Mischkristall. Bei Anlassen unter 250° erhält man schlechte Homogenisierung, also inhomogene Ausscheidung. Beim Anlassen über 250° je nach Anlaßtemperatur und Anlaßzeit gemischte Ausscheidung und bei hoher Temperatur und langer Anlaßzeit gute Homogenisierung und damit homogene Ausscheidung.

TH. HEUMANN, Göttingen: Über den Einfluß der Atom- bzw. Molvolumina auf die Bildung von Schmelzminima bei lückenlosen Mischkristallreihen.

Aus der statistischen Verteilung der Partner im Mischkristall ergibt sich eine Konsequenz, wonach immer dann ein Schmelzminimum innerhalb einer lückenlosen Mischkristallreihe auftritt, wenn die höher schmelzende Komponente das größere Molvolumen hat. Darüber hinaus treten Minima auf und zwar unabhängig davon, ob die höher schmelzende Komponente das größere oder das kleinere Volumen hat, wenn die Volumenunterschiede der Partner besonders groß sind. Tritt innerhalb der Mischkristallreihe kein Minimum auf, so hat die höher schmelzende Komponente das kleinere Volumen. Die Überlegungen, die nur qualitativen Charakter tragen und sich darauf gründen, daß in einem verdünnten Mischkristall größere, nur aus den Atomen des Wirtgitters bestehende Bezirke vorliegen, stehen im Einklang mit dem bis heute vorliegenden Tatsachenmaterial (Legierungen und Systeme mit anorg. Salzen). Für die wenigen scheinbaren Ausnahmefälle kann eine einfache Deutung gegeben werden. Auf Grund dieser Überlegungen kann man schon mit ziemlicher Sicherheit voraussagen, ob in einem noch nicht untersuchten System ein Schmelzminimum zu erwarten ist.

Aussprache:

G. Masing, Göttingen: Diese halbempirische Methode scheint sehr erfolgversprechend zu sein. K. Hauffe, Greifswald: Die Elektronenanordnung dürfte nicht ganz außer Acht gelassen werden. E. Scheil, Stuttgart: Man kann das Material noch sehr vermehren, wenn man nur die Grenzen von Mischkristallen betrachtet. Vortr.: Dies wurde auch schon getan, und auch hier konnten die Befunde bestätigt werden.

Im Anschluß an die Geschäftsitzung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde überreichte der Vorsitzende Prof. Dr. G. Masing Prof. Dr. H. Hanemann die Heyn-Gedenkmünze in Anerkennung seiner Verdienste in der metallkundlichen Forschung.

Über den Inhalt folgender weiterer Vorträge ist in der Zeitschrift Chemie-Ingenieur-Technik berichtet: E. Gebhardt, Stuttgart: Die Verbesserung der Gleiteigenschaften von Lagern durch Verzinnung der Lauffläche; G. Wassermann, Clausthal: Aushärtung und Verformung; H. Kostron, Hannover: Über die Theorie des Tiefziehens und ihre Anwendung auf ein neues Warmtiefziehverfahren für Leichtmetall; A. Buckeley, Mettmann/Rhld.: Seigern von Aluminium-Gußlegierungen; K. Bayer, Oker/Harz: Zinkdruckguß in USA (Mit Filmvorführung); H. Hanemann, Stockholm: Philosophisches Denken in der wissenschaftlichen Technik; A. v. Zeerleder, Neuhausen/Rhein: Über Sintern von Aluminium-Legierungen; E. Raub, Schwab.-Gmünd: Reaktionen in gepreßtem Metallpulvergemisch beim Sintern; O. Werner, Berlin-Lichterfelde: Die Bedeutung der O. Hahn'schen Emaniermethode für die pulvermetallurgische Forschung; O. Heusler, Dillenburg: Interkristalline Korrosion von Kupfer-Silicium-Legierungen durch Luftaustoff. (Vgl. Chem.-Ing.-Technik 22, 62 [1950]). Z. [VB 143]

Physikalisches und Chemisches Kolloquium der Universität Gießen

am 29. November 1949

A. NEUHAUS, Darmstadt: Über orientierte Abscheidung von Kristallen.

Nach Darlegung der Grundlagen zur Orientierung von Kristallen aufeinander, wurden die seit etwa 1941¹⁾ hierüber veröffentlichten Arbeiten²⁾ behandelt, daraus ableitbare allg. Erkenntnisse formuliert³⁾ und einige Anwendungen aufgezeigt (z. B. Züchtung großer Einkristalle, Herstellung von Polarisatoren u. a.).

So reichhaltig dies Untersuchungsgut auch bereits ist und so verschiedenartig die aufeinander orientierbaren Kristallarten waren, so unbefriedigend blieben bisher alle Orientierungsversuche auf bisher zahlreichen, vorherrschend oder doch zu einem wesentlichen Anteil, unpolar gebundenen Trägern, wie Korund, Quarz, Topas u. v. a. harten Silicaten, auf FeS_2 , FeAs_2 u. v. a., insbes. harten Chalkogeniden, ferner auf reinen Kohlenwasserstoffen, Talk, Kaolin u. a., vorherrschend durch Dispersionskräfte zusammengehaltenen Kristallarten. Für sie alle lag daher die von Royer⁴⁾ für Diamant und reine Kohlenwasserstoffe aufgeworfene Frage nahe, ob zwischen Coulomb-Kräften im weiteren Sinne, also Pol-Dipol-Induktions- und Spiegelpol-Kräften einerseits und Kovalenz- bzw. Dispersionskräften andererseits für Orientierungen ausreichende Wechselwirkungen überhaupt möglich sind! Neuere Untersuchungen (mit W. Noll) über die Abhängigkeit der Orientierungsfähigkeit von der Härte des Trägers (gemeint ist nur die Härte bzw. die Gitterfestigkeit senkrecht zur Trägerebene, so daß z. B. Glimmer in diesem Sinne als weich anzusehen ist) führten nun jedoch zu dem Ergebnis, daß bei geeigneter thermischer Aktivierung auch harte Träger ausgezeichnet orientierten, und daß die früheren negativen Befunde sich durch die mangelnde Reaktionsbereitschaft bzw. die Reaktionsträgheit der stark verfestigten Elektronenschalen der Oberflächenbausteine dieser Träger erklären⁵⁾. Demgemäß ließen sich mit metrisch geeigneten Partnern sehr schöne Orientierungen z. B. auf Feldspäten, Hornblenden und Wollastonit erzielen, von denen Orientierungen von NaCl und KBr auf Orthoklas an Strukturskizzen und Photos genau erläutert wurden (Hochvakuumsublimation bei konst. Verdampfungstemperatur der aufzufundenden Substanz und konst. Trägertemperatur). Entscheidend war die nur durch schrittweise Steigerung der Temperatur aufzufindende Aktivierungstemperatur des Trägers. So setzte bei Orientierungsversuchen von KBr auf K-Feldspat erst bei 350° C Trägertemperatur schlagartig die Bildung ausgezeichnet orientierter mikroskopischer Kristallite ein, die bei weiterer T-Steigerung in dünne, kontinuierliche Einkristallhäute übergingen, deren Orientierung und Einkristalleharakter nicht mehr mikroskopisch, sondern nur noch röntgenographisch nachweisbar waren (ähnlich NaCl auf K-Feldspat, aber andere Orientierung und höhere Aktivierungstemperatur). Es besteht also offensichtlich eine von Träger und Fremdkomponente abhängige charakteristische Temperatur des merkbaren Orientierungsbeginnes, wie bei echten Trockenreaktionen, Rekristallisationen u. a. Platzwechselvorgängen⁶⁾. Man darf daher wohl folgern, daß zum wenigsten Verwachsungen der vorstehend diskutierten Art nicht auf bloßer physikalischer Adsorption, sondern auf 2-dimensionaler Reaktion beruhen, d. h. auf völliger Umordnung der Elektronenschalen der in Wechselwirkung tretenden Partnerbausteine im Sinne einer 2-dimensionalen Verbindungsbildung. Überträgt man entsprechend die von Tammann und Mitarb.⁶⁾ für verschiedene Stoffgruppen gefundenen T_R/T_S -Quotienten (T_R = T merkbaren Platzwechsels in abs. T; T_S = abs. Schmelztemp.) auf die orientierten Verwachsungen, so würde sich roh qualitativ

¹⁾ A. Neuhaus, ds. Ztschr. 54, 525 [1941].

²⁾ Fiat-Berichte 8, 28 (D. Kossel) u. 28, 71 (R. Fricke).

³⁾ A. Neuhaus, N. Jahrb. f. Min., Monatshefte (A) 1945–48, 23–40.

⁴⁾ L. Royer, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196, 882 [1933].

⁵⁾ A. Neuhaus, Vortrag d. D. Min.-Ges., Freiburg 1949. Ref. Fortsch. f. Min. i. Druck. Vgl. diese Ztschr. 62, 126 [1950].

⁶⁾ Tammann u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. 128, 119 [1923]; 149, 62 [1925]; 157, 319, 321 [1926].