

## Zur Arbeit: Die Strychnos-Alkaloide

In meiner zusammenfassenden Arbeit über Strychnos-Alkaloide<sup>1)</sup> könnte ein Satz auf S. 533 Anlaß zu einem Mißverständnis bieten<sup>2)</sup>. Es heißt dort: „Die glänzenden Experimentalarbeiten von R. Robinson und C. Schöpf zur „Alkaloidsynthese unter physiolog. Bedingungen“ haben gezeigt, daß es letztlich die Eiweißbausteine sind, auf deren beschränkte Zahl die ganze bunte Mannigfaltigkeit in der Alkaloiderzeugung zurückgeht...“.

Die genauere Abgrenzung der Verdienste der beiden Forscher ergibt folgendes Bild:

Zwar hat R. Robinson<sup>3)</sup> 1917 die Bedeutung der  $\alpha$ -Amino-carbinole für die Alkaloidsynthese erkannt und anläßlich seiner Tropinon-Synthese

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 62, 527 [1950].

<sup>2)</sup> Eine freundl. Zuschrift von Herrn Prof. Dr. C. Schöpf, Darmstadt, machte mich auf diese Stelle aufmerksam.

<sup>3)</sup> J. chem. Soc. [London] 111, 762, 876 [1917]; 1936, 1079.

aus Succindialdehyd, Methylamin und Acetondicarbonsäure die Vermutung geäußert, daß dieser Weg „is probably the method employed by the plant“. Er hat jedoch die Synthesen des Tropinons und Pseudopelletierins in alkalischem Medium vorgenommen und die zunächst entstehenden Dicarbonsäuren anschließend in saurer Lösung decarboxyliert. Synthesen im physiologischen pH-Bereich sind erstmalig von C. Schöpf durchgeführt worden, der in einer 1932 begonnenen Untersuchungsreihe<sup>4)</sup> die Reaktionsbedingungen zahlreicher Synthesen im pH bewußt denen der lebenden Zelle anpaßte. Dabei fand er u. a., daß im physiolog. pH-Bereich bei der Umsetzung von Aldehyden oder  $\alpha$ -Amino-carbinolen mit  $\beta$ -Ketosäuren die Decarboxylierung mit der Aldolkondensation gekoppelt ist.

R. Huisgen, Tübingen [A 330]

<sup>4)</sup> Liebigs Ann. Chem. 497, 1, 7, 22 [1932]; 513, 190 [1934]; 518, 1, 127 [1935]; 523, 1 [1936]; diese Ztschr. 50, 785 [1937]; Liebigs Ann. Chem. 544, 1 [1940]; 558, 109, 124 [1946].

# Versammlungsberichte

## Deutsche Gesellschaft für Metallkunde

### Arbeitstagung des Ausschusses für zerstörungsfreie Werkstoffprüfung

Konstanz, am 8. – 10. September 1950

G. WASSERMANN, Clausthal: Orientierungsbeziehungen bei Umwandlungen und Entmischungen.

Bei der Ausscheidung einer neuen Phase aus einem Mischkristall oder bei der Umwandlung einer Phase in eine neue Kristallstruktur muß ein Orientierungszusammenhang beider Phasen nicht notwendig vorhanden sein. Wenn er aber besteht, so ist die Korrelation sehr stark. Weiterhin ist bei Ausscheidungen die Ausprägung der Eigengestalt der neuentstehenden Phase von Bedeutung. Besonders häufig ist der Fall plattenförmiger Ausscheidungen, die im Anschluß als Stäbchen sichtbar sind (Widmannstätten-Struktur). Als Verwachsungsfläche zwischen neugebildeter Phase und Grundgitter treten Ebenen auf, in denen die Atomanordnungen beider Gitter möglichst ähnlich sind. Dieses Prinzip ist nur scheinbar rein geometrisch, es hat seinen energetischen Grund. An einer Umwandlung einer kubischen in eine hexagonal dichteste Kugelpackung (Kobalt) sieht man, daß ein Einkristall in mehrere verschiedene orientierte Kristalle zerfallen kann. Am Beispiel einer Umwandlung einer kubisch flächenzentrierten in eine kubisch raumzentrierte Struktur (Eisen) erkennt man zwei verschiedene Umwandlungsmodelle, nach Kurdjumow-Sachs oder nach Nishiyama. Während man bisher annahm, daß bei der Martensit-Umwandlung der Kurdjumow-Sachs-Mechanismus vorläge, hat eine neuere Arbeit von Greninger und Trojano gezeigt, daß verschiedene hoch indizierte Flächen als Verwachsungsebenen auftreten können, und zwar besteht eine Abhängigkeit vom Kohlenstoff-Gehalt, von der Temperatur und vom Spannungszustand. Auch die eigentlichen Ausscheidungen bieten ein vielgestaltiges Bild. Während sich im Ag das Cu auf (111)-Ebenen abscheidet, bildet im Cu das Ag Platten nach (100). Ebenso scheidet sich die  $\epsilon'$ -Phase des Systems Al(Cu) auf (100)-Ebenen ab. Bemerkenswert ist das Verhalten einer Aluminium-Legierung mit 5% Zn und 2% Mg. Die Ausscheidung findet in Streifen längs der Gleitebenen (111) statt. Das Mikroskop zeigt jedoch, daß die Ausscheidung aus vielen kleinen Blättchen besteht, die nach der Würfebene orientiert sind. — Die in röntgenographischen Arbeiten aufgefundenen Guinier-Preston-Zonen haben eine analoge Orientierung wie die später sichtbar werdenden endgültigen Ausscheidungen.

A. NEUHAUS, Darmstadt: Über die molekulare Haftfestigkeit orientiert abgeschiedener Kristallite und Einkristallhäute.

Im Gegensatz zur Mischkristallbildung handelt es sich bei der Frage nach den Gründen orientierter Aufwachsungen nur um eine zweidimensionale Gitteranalogie. Eine kristalline Unterlage ist befähigt, Richtkräfte auf Ausscheidungen, die sich aus flüssiger oder gasförmiger Phase niederschlagen, auszuüben. Diese Fähigkeit kann allerdings schon zerstört werden, wenn man mit dem Finger über die Spaltfläche der Unterlage wischt. Die metrische Toleranz des aufwachsenden Gitters zum Gitter der Unterlage geht bis zu etwa 28%; sie kann bei Ionenkristallen durch geeignete Wahl der DK bis auf 40% heraufgesetzt werden. Die Bindungsfestigkeit des aufgewachsenen Kristalls an seine Unterlage hängt von drei Faktoren ab: 1) der Natur der chemischen Bindungskräfte, 2) von dem Grad der Übereinstimmung der Metrik und 3) von der beim Einzelvorgang frei werdenden Energie. Die chemischen Kräfte lassen sich weitgehend unterteilen, je nachdem ob Pole, Dipole, Spiegelpole oder van der Waals-Resonatoren miteinander in Wechselwirkung stehen. Für die verschiedenen Bindungswirkungen lassen sich Beispiele angeben. Von metallkundlichem Interesse sind besonders Dipol-Spiegelpolverbände, die bei Überzügen von Metallen mit Lacken u. ä. eine Rolle spielen. Der einkristalline Charakter von Ag-Schichten kann durch orientierte Aufwachsung von Bernsteinsäureanhydrid nachgewiesen werden. In manchen Fällen erweist sich die Aufwachsrelation als recht kompliziert, z. B. tritt bei der Abscheidung von Metallen auf Nichtleitern die Orientierung erst bei höheren Temperaturen auf. Ferner kann die gegenseitige Orientierung temperaturabhängig sein.

### Aussprache:

G. Masing, Göttingen: Die Orientierungsprüfung durch Aufwachsen bestimmter Kristallarten stellt eine Experimentalmethode dar, die wegen ihrer Einfachheit öfter angewandt werden sollte. E. Scheil, Stuttgart: Das gemeinsame Wachstum zweier Kristallarten in einem Eutektikum ist noch weitgehend ungeklärt. Von den vorgetragenen Untersuchungen fällt ein neues Licht auf diese Probleme.

H. J. WALLBAUM, Osnabrück: Rekristallisationstextur von Kupferdrähten.

An Elektrolytkupferdrähten mit einem Sauerstoff-Gehalt von 0,03% wurden Ziehversuche (Verformungsintervall 15–96% Durchmesserabnahme) sowie Rekristallisationsversuche angestellt und die entstandene Textur röntgenographisch untersucht. Einfache Ziehbearbeitung ergab die übliche Doppeltextur [111] + [100], 60% [111] und 40% [100]. Rekristallisation nach verschiedenen Verformungsgraden zeigte jedoch folgende Ergebnisse: Bis 20% keine Textur, bis 90% [112]-Textur, über 90% [100] + [111] (überwiegend [100]). Das Schlibbild zeigte, daß im rekristallisierten Draht die Zwillingssebenen bei [112]-Textur fast ausschließlich in der Drahtachse lagen, wogegen sie bei der [111]-Textur, die nach Glühung von extrem harten Drähten oberhalb 900° C nur noch allein gefunden wurde, senkrecht dazu auftraten. Eine Erklärung dieses Verhaltens kann darin gesehen werden, daß während des Ziehvorgangs die Möglichkeit zur mechanischen Zwillingsbildung besteht, wobei von 4 möglichen Zwillingslagen jeweils eine einzige ausgewählt wird, welche bei der Rekristallisation erhalten bleibt. Für die Praxis bedeutungsvoll ist die Feststellung, daß schon bei mittleren Verformungsgraden die niedrigste Rekristallisationstemperatur erreicht wird. Extrem hartgezogene Drähte zeigen wieder einen Anstieg der Rekristallisationstemperatur.

### Aussprache:

R. Mitsche, Leoben: An verformten Kupferdrähten beobachtet man häufig schon eine Rekristallisation bei Raumtemperatur. G. Masing, Göttingen: Die Tieftemperaturrekristallisation macht sich in Widerstandsänderungen beim Auslagern bemerkbar. E. Schmid, Hanau: Die [112]-Textur weist aus rein kristallographischen Gründen keine querliegende Zwillinge auf und die [111]-Textur keine längsliegende.

H. G. MÜLLER, Halle/Saale: Rekristallisationstexturen anomaler rekristallisierter Eisen-Nickel-Kupfer-Legierungen.

Zur Klärung des Zusammenhanges zwischen Verformungs- und Rekristallisationstexturen werden die an ausschheidungsfähigen, hochgradig kaltgewalzten, kubisch flächenzentrierten Legierungen des Systems Fe-Ni-Cu auftretenden Rekristallisationstexturen röntgenographisch untersucht. Dabei zeigt sich eine charakteristische Abhängigkeit der Rekristallisationstemperatur von der Zusammensetzung der Legierungen. Die binären Fe-Ni- und Cu-Ni-Legierungen rekristallisieren erstmalig nach Glühungen bei 500° C. Bei weiterem Vordringen in das Innere des Dreistoffsystems erhöhen sich die Rekristallisationstemperaturen derart, daß die Legierungen zufolge der gesteigerten Glühtemperatur nur noch schwach heterogen sind. Als höchste Rekristallisationstemperatur wird 1000° C erhalten.

Legierungen in der Umgebung 49% Fe, 32% Ni, 18% Cu zeigen ein anomales Verhalten. Neben der normalen Rekristallisation bei oberhalb 900° C rekristallisieren sie bereits in einem abgeschlossenen Temperaturbereich zwischen 500 bis 650° C (Anomale Rekristallisation). Diese Rekristallisationsart findet also in einem Gebiet starker Heterogenität statt. Sie ist durch hohe Inkubationszeiten und sehr geringe Kornwachstumsgeschwindigkeit gekennzeichnet. Bei 500° C wird eine scharf ausgeprägte Rekristallisationstextur mit [100] // WR und (012) // WE beobachtet. Während bei 600 bis 650° C ein regelloses Rekristallisationsgefüge auftritt, erhält man bei 900° C die Walztextur als Rekristallisationstextur. Bei 950° C, also dicht oberhalb der Homogenitätsgrenze ist das Rekristallisationsgefüge wiederum regellos; bei noch höheren Glühtemperaturen tritt die Würfellage als Rekristallisationstextur auf. Die Versuche haben gezeigt, daß der verformte Zustand allein keine hinreichende Bedingung für das Ergebnis der Rekristallisationsglühung darstellt. Darüber hinaus kommen dem Heterogenitätsgrad und der Atombeweglichkeit entscheidende Bedeutung zu.

R. MITSCHKE und E. M. ONITSCH, Leoben: Untersuchungen über Al-Si-Legierungen.

Bei der eutektischen Erstarrung von Al-Si-Legierungen sind, ähnlich wie bei Gußeisen, Keime entscheidend. Diese Keime sind allgemein gesehen Inhomogenitätsstellen in der Schmelze und können Mischkristallkeime, Verbindungskeime und schwer lösliche Verunreinigungen sein. Sie bedingen die artige Unterkühlbarkeit der Schmelze, welche im Verein mit der tatsächlich auftretenden Unterkühlung und den spontan gebildeten Keimen (und der Kristallisationsgeschwindigkeit) maßgeblich das Gußgefüge bestimmen. Die Veredlungswirkung bei eutektischen Al-Si-Legierungen kann (Untersuchungen von H. U. Meyer) außer durch Na auch durch K, Li, Mg, Ca, Ce, Ti (in metallischer oder Salzform) hervorgerufen werden. Durch längeres Stehen im flüssigen Zustand verschwindet der Veredlungseffekt. Daraus kann geschlossen werden, daß neben der Entfernung der „Veredlungstoffe“ durch Abbrand oder Verschlackung auch eine Umlagerung in eine nicht wirksame Form möglich ist. Versuchsergebnisse von E. Scheil bestätigen für Na diese Annahme, da nur freies Na, nicht aber solches in Form der ternären Al-Si-Na-Verbindung wirksam ist. — Eigene Versuche durch Beeinflussung der Ausscheidungsform des primären Si in übereutektischen Al-Si-Legierungen das Wesen der Kugelgraphitbildung im Gußeisen zu erfassen, haben bisher keine eindeutigen Ergebnisse gebracht.

Aussprache:

G. Masing, Göttingen: weist auf eine englische Arbeit hin, in der festgestellt wurde, daß eine Verfeinerung des Gefüges nicht durch Ti allein, sondern durch TiC entsteht. Bei hoher Temperatur zersetzt sich TiC und kann daher nicht mehr kornverfeinernd wirken. E. Scheil, Stuttgart, berichtet über Versuche, bei denen mit Hilfe einer Art Schleudermaschine durch Abschleudern der Keime das Keimbildungsproblem untersucht werden soll.

W. GRUHL mit G. WASSERMANN, Clausthal: Vorgänge bei der Aushärtung von Kupfer-Beryllium.

Im System Cu-Be zerfällt die  $\beta$ -Phase in den  $\alpha$ -Mischkristall und in eine kubische  $\gamma$ -Phase mit CsCl-Überstruktur. Die Umsetzung  $S + \gamma = \beta$  ist nicht sicher nachgewiesen, so daß es möglich erscheint, daß die  $\beta$ -Phase mit der  $\gamma$ -Phase bei hoher Temperatur eine lückenlose Mischkristallreihe bildet, und daß die beiden Phasen erst bei tieferen Temperaturen durch eine Mischungslücke in festem Zustand voneinander getrennt sind. Bei den Untersuchungen wurde speziell eine 1,8% Be enthaltende Legierung untersucht. Das Auftreten einer instabilen Kristallart  $\gamma'$  erklärt das anormale Verhalten der Auslagerungszeit-Widerstandskurven. Bis zu einer Temperatur von 300° C steigt der Widerstand beim Auslagern durch die Bildung der instabilen Kristallart  $\gamma'$  an. Ihr Gitter läßt sich entweder als Überstruktur des kubischen Mischkristalls mit abwechselnd einer Schicht Cu- und Be-Atome, oder als tetragonales Gitter, das um 45° gegenüber dem  $\alpha$ -Gitter gedreht ist, deuten. Oberhalb 300° C geht die  $\gamma'$ -Phase in die  $\gamma$ -Phase über und die tetragonale Struktur verschwindet. Die Auslagerung bei 400° C ergab bei der mikroskopischen Untersuchung unregelmäßige Ausscheidungen, die von den Korngrenzen ausgehen. Bei 300° C findet dagegen eine orientierte Ausscheidung von  $\gamma'$  statt. An den Ausscheidungsstellen verschwinden die Zwillingsgrenzen, so daß die Überstruktur auch im Schlißbild nachweisbar ist. Nach 40 h ist bei dieser Temperatur die Umwandlung in die  $\gamma$ -Phase beendet.

Aussprache:

R. Mitschke, Leoben: Die tetragonale Zwischenphase hat Ähnlichkeit mit Martensit. Härtemessungen würden gute Aufschlüsse geben. Vortr.: Bei Martensit tritt das tetragonale Gitter spontan auf, während hier die Ausscheidungen langsam entstehen. H. Thomas, Hanau: Die Temperatur der  $\beta$ -Umwandlung wurde neu festgelegt. Bei einer 6% Be enthaltenden Legierung wurde nach dem Abschrecken die  $\beta$ -Phase, nach einem Anlassen auf 240° C die tetragonale Phase und bei 300° C die  $\gamma$ -Phase gefunden. W. Köster, Stuttgart: weist auf die Möglichkeit eines instabilen Gleichgewichts hin, das vielleicht durch Verlängerung der Mischungslücke entsteht und dessen Pseudolöslichkeitslinie durch 300° C gehen könnte. Er fragt, ob die Konzentration der  $\gamma'$ -Phase bestimmt werden könnte. Vortr.: verneint.

J. CHR. LANKES mit G. WASSERMANN, Clausthal: Längenänderungen und „umgekehrte Rückbildung“ bei Aluminium-Kupfer.

Bei aushärtbaren Al-Cu-Legierungen weist der homogene Al-Cu-Mischkristall ein kleineres Volumen auf als das mittlere Volumen zwischen dem sich bei der Ausscheidung bildenden Al-Mischkristall und der  $Al_2Cu$ -Phase. Die Ausscheidung von  $Al_2Cu$  ( $\odot$ ) bedeutet also eine Volumvergrößerung. Mit Hilfe von Längenänderungen wurden an einer 4proz. Al-Cu-Legierung die Ausscheidungsvorgänge bei 13 verschiedenen Anlagentemperaturen beobachtet<sup>1)</sup>. Bei Aushärtung bei 300° nimmt die Länge der Probe anfangs entspr. der Bildung von  $\theta'$  und der damit verbundenen Cu-Ausscheidung zu. Nach einiger Zeit, während der keine Längenänderung stattfindet, nimmt das Volumen entsprechend der Bildung von  $\odot$  und  $\odot'$  wieder ab, ohne jedoch auf die ursprüngliche Größe abzufallen. Bei Raumtemperatur tritt entspr. der allmählich auftretenden Al-Cu-Bindung eine Kontraktion des Volumens ein. Während hier in der gemessenen Versuchszeit keine Volumenzunahme gegenüber dem Ausgangsvolumen mehr erfolgt, ist das bei einer Auslagerung bei 150° C nach längerem horizontalem Kurvenverlauf (Volumenänderung = 0) der Fall. Rückbildungsversuche zeigen, daß die beim Auslagern stattgefundenen Verkürzungen rückgebildet wird. Durch eine Art „Umgekehrte Rückbildung“ gelang es, nach einer nicht zu langen Auslagerung bei 260° C, durch einen Übergang auf 150° C die vorhergegangene Ausdehnung in eine Kontraktion überzuführen. Diese geht dann nach einiger Zeit, wie bei normaler Auslagerung von 150°, in eine Volumvergrößerung über. Eine erneute Auslagerung bei 260° führt nach normaler Rückbildung zu einer Fortsetzung der Auslagerungskurve bei 260°. Eine zweite

Überführung zu 150° ergibt erneut eine Kontraktion usw. Dies kann so oft wiederholt werden, bis die Ausscheidung vollständig beendet ist. Aussprache:

A. Dürer, Frankfurt: Man müßte eine Art Gleichgewichtskurve für die Übergangsstellen der verschiedenen Ausscheidungsarten feststellen. W. Köster, Stuttgart: Die Grenze des Feldes der einphasigen Entmischung ist eine derartige Linie. A. Dürer, Frankfurt/M.: Zwischen Raumtemperatur und 150° findet einphasige Entmischung statt, die ohne Einfluß auf die gleichzeitig beim Zeitnullpunkt einsetzende, langsamere verlaufende heterogene Entmischung bleibt. Beide Vorgänge sind voneinander unabhängig. Vortr.: Der über einen längeren Zeitraum gehende horizontale Verlauf der Ausdehnungskurve spricht dagegen. Außerdem läßt das Auftreten der einphasigen Entmischung bei schon vorliegenden tatsächlichen Ausscheidungen („umgekehrte Rückbildung“) ihre Deutung als „Sackgasse“ (Dürer) kaum zu.

K. HAUFFE, Greifswald: Zur Theorie der Zundervorgänge an Metall-Legierungen.

Für das Wachsen einer Oxydschicht ist die Diffusion von Metallionen und Elektronen durch das Metall und die Oxydschicht maßgebend. Da diese Wanderung nur über eine Fehlordnung im Gitter vor sich gehen kann, ist die Anzahl der Gitterfehlstellen von großem Einfluß auf die Wanderungs- und damit Zunderungsgeschwindigkeiten. Zusätze zum Metall, die die Zahl der Fehlstellen vergrößern oder verkleinern, beeinflussen deshalb auch die Zunderungsgeschwindigkeit. Voraussetzung für die Berechnung der Zunderungsgeschwindigkeit mit Hilfe der Wagner'schen Zunderformel ist eine kompakte Deckschicht. Bei der Bromierung von Silber ist sie vorhanden. Durch Zusatz von Ca oder Pb zum Silber gelangen beim Zundern  $Cd^{2+}$ - und  $Pb^{2+}$ -Ionen in die AgBr-Zunderschicht, was aus Elektroneutralitätsgründen eine Erhöhung der  $Ag^+$ -Leerstellen und demzufolge eine Abnahme der Elektronenfehlordnungskonzentration und somit auch eine Verminderung der Zundergeschwindigkeit zur Folge hat. Das Experiment brachte die Bestätigung.

Zundervorgänge an Metallen und Legierungen mit elektronenleitenden Deckschichten wurden ebenfalls untersucht. Quasi freie Elektronen und damit einen Elektronenüberschuß haben ZnO, CdO, TiO, u. a. Bei ZnO tritt bei höheren Temperaturen eine Dissoziation ein, wobei das freiwerdende Zn auf Zwischengitterplätze geht. Bei Zn-Al-Legierungen werden durch den Einbau von  $Al^{3+}$ -Ionen in das ZnO-Gitter  $Zn^{2+}$ -Leerstellen gebildet, die durch Zn-Ionen auf Zwischengitterplätzen aufgefüllt werden, wodurch es zu einer Abnahme der Zn-Fehlordnung kommt. Die Ionenteilfähigkeit nimmt ab, und die Zahl der quasifreien Elektronen nimmt zu, was auch aus dem Verlauf der Leitfähigkeit von ZnO bei Zusatz des Fremdoxyds hervorgeht, sofern sich noch eine homogene Mischphase bildet. Man kann daraus schließen, daß ein Zusatz eines Metalles mit höherer Oxydwertigkeit als das Grundmetall eine kleinere Oxydationsgeschwindigkeit ergibt, während ein Zusatz eines Metalleiters mit kleinerer Oxydwertigkeit eine größere Oxydationsgeschwindigkeit bewirkt, als das reine Metall sie aufweist. Oxydationsversuche an Ni-Legierungen zeigen Komplikationen, da dort die Zunderschicht schon bei kleinen Zusätzen durch eine Spinellphase gestört ist.

Aussprache:

G. Masing, Göttingen: Wurden auch Untersuchungen mit Sulfiden durchgeführt? Vortr.: Ja, die Abhängigkeit der Schwefelungsgeschwindigkeit von Eisen vom Schwefeldampfdruck. Bei Raumtemperatur treten bei der Schwefelung von Ag auch Schichten auf, die dem parabolischen Gesetz gehorchen. Die Schichtdicken der einzelnen Proben sind aber verschieden.

K. LÜCKE, Göttingen: Messung der Rekristallisationswärme an dünnen Drähten.

Als Ausgangsmaterial für die Messung der Rekristallisationswärme dienten zwei 0,2–1 mm dicke Kupferdrähte gleicher Abmessungen, von denen der eine Draht verformt und der andere Draht unverformt war. Sie wurden mit 5 mm Abstand in einem Heizofen aufgehängt. Das Ganze kam unter eine Glasglocke, die auf  $10^{-4}$  mm Hg evakuiert wurde. Beim Aufheizen des Ofens wurde durch direktes elektrisches Nachheizen der Probedrähte die Temperaturdifferenz zwischen ihnen, die mittels eines Differenzthermoelements gemessen wurde, stets auf Null gehalten. Eine Wiederholung des Versuchs nach der Rekristallisation und ein Vergleich der aufgenommenen Wärmemengen gestattete, die bei der Rekristallisation freiwerdende Wärmemenge zu berechnen. In der aufgestellten Leistungs-Zeitkurve wurde die in der Sekunde freiwerdende Rekristallisationswärme gegen die Zeit aufgetragen. Dabei treten zwei Maxima auf, die auf zwei verschiedene Rekristallisationsvorgänge hinweisen. Die Rekristallisationswärme betrug etwa 2 bis 5% der Schmelzwärme (= etwa 2,5 cal/g). Die Oberfläche der beiden Drähte mußte dieselbe Beschaffenheit besitzen, da sonst eine verschiedene starke Absorption der Wärmestrahlung auftrat, die Meßfehler hervorrief.

Aussprache:

G. Masing, Göttingen: Wie groß war die Wärmemenge, die effektiv gemessen wurde? Vortr.: Die kleinste Probe wog etwa 50 mg, die ermittelte Wärmemenge betrug etwa  $\frac{1}{100}$  cal. — In der weiteren Aussprache wurde darauf hingewiesen, daß möglicherweise die beiden Maxima ihre Ursache in der Rekristallisation zweier verschiedener Texturen haben.

H. THOMAS, Hanau: Über Widerstandslegierungen.

In den Gebieten primärer Mischkristalle der Systeme Fe-Al, Ni-Al, Fe-Si, Ni-Cr und zum Teil Ni-Cu-Zn beobachtet man folgende Anomalien des elektrischen Widerstands: Der spez. Widerstand wird durch Kaltverformung erniedrigt und durch eine Wärmebehandlung bei mittleren Temperaturen über den normalen Wert hinaus erhöht. Diese Erhöhung wird der Ausbildung eines besonderen Zustandes („Komplexzustand“) zugeschrieben, der Ähnlichkeit mit der einphasigen Entmischung hat. Unter der durch Versuche nahegelegten Annahme, daß sich auch durch Abschrecken von hoher Temperatur die Bildung des Komplexzustandes nicht völlig unterdrücken läßt, kann man die Wirkung einer

<sup>1)</sup> Die absol. Dickenmessung erfolgte auf  $\pm 0,2$ – $0,3 \mu$  und die Längenänderung auf 0,0005% genau.

Kaltverformung als sehr weitgehende Zerstörung des Komplexzustandes, die mit einer Widerstandserniedrigung verbunden sein muß, deuten. Die Ausbildung des Komplexzustandes verursacht die S-förmige Krümmung der Widerstand-Temperaturkurven von höher legiertem Chromnickel. Zieht man von diesen die aus Wärmebehandlungsversuchen gewonnene „Existenzkurve“ des Komplexzustandes ab, so erhält man eine Anomalie-freie Widerstands-Temperatur-Abhängigkeit. Bei Cu-Ni, zum Teil auch Cu-Ni-Zn und Cu-Mn, liegt die Temperatur maximaler Ausbildung des Komplexzustandes bei oder dicht unter Raumtemperatur, wie aus der Form der Widerstand-Temperaturkurven folgt. Eine Verformung bei Raumtemperatur zerstört also hier nicht, sondern begünstigt die gleichzeitige Bildung des Komplexzustandes, so daß im System Cu-Ni bei Konzentrationen zwischen 30 und 70% Ni durch Kaltverformung eine besonders große Widerstandserhöhung eintritt.

**D. ALTENPOHL**, Singen/Hohentwiel: *Über die Kapazität korrodierender Aluminiumoberflächen.*

Frühere Untersuchungen zeigten, daß die Schwankungen des elektrochemischen Potentials des Aluminiums, welche z. B. in Koehsalzlösungen auftreten, ihre Ursache in den aus Kavitäten der Lokalanoden austretenden Wasserstoff-Bläschen haben. Der Wasserstoff verschleißt zeitweilig die Kavitäten und bewirkt dadurch eine kurzzeitige Veränderung der Lokalstromdichte, welche wiederum einen Potentialsprung bedingt. Je kleiner die Oberfläche und je weniger Lokalanoden pro Flächeneinheit, desto größer ist die Amplitude der Potentialschwankung. Analog wie bei der Dämpfung einer Potentialveränderung durch einen Kondensator wird durch die Kapazität der Oxydhaut und durch die Polarisationskapazität bei korrodierendem Aluminium eine Dämpfung der Potentialschwankungen bewirkt. Die direkte Messung der Oberflächenkapazität der (unformierten) Aluminium-Oberfläche mit sehr kleinen Wechselspannungen ergab eine starke Frequenzabhängigkeit, wie sie für elektrolytische Polarisations-Kapazitäten typisch ist. Je höher die Meßfrequenz, umso kleiner die gemessene Kapazität. Diese setzt sich aus der (statischen) Kapazität der Luft-Oxydhaut und aus der (dynamischen) Polarisationskapazität zusammen, welche durch die Höhe der Potentialveränderung bei einem angelegten Polarisationsstromstoß von einem Coulomb festgelegt wird. Die resultierende Oberflächenkapazität wird durch oxydhaut-lösende Elektrolyte (z. B. Oxalsäure) und durch Korrosionsvorgänge stark erhöht.

Durch Messung der Oberflächenkapazität von Aluminium kann im Laboratorium eine Anzahl praktischer Probleme rasch geklärt werden. U. a. ist so festzustellen, ob eine natürliche oder künstlich aufgetragene Schicht vorliegt und wie weit die Oberfläche gegen irgend ein angreifendes Agens widerstandsfähig ist.

**G. MASING und P. PFÜTZENREUTER**, Göttingen: *Einfluß eines Elektrolyten auf das Fließen von Metallen.*

Die Fließgeschwindigkeit eines etwa 0,1 mm starken Drahtes ist u. a. abhängig von dem ihn umgebenden Medium. Bei Pb wird das Fließen z. B. durch Valerian- und Stearinsäure beschleunigt, und bei Sn beeinflußt eine kathodische Polarisierung ebenfalls die Fließgeschwindigkeit. Bei den bisherigen, meist im Ausland durchgeführten Messungen, widersprechen sich teilweise die Versuchsergebnisse.

Bei der kathodischen Polarisierung von Pb und Zn wird die Fließgeschwindigkeit erhöht, was hier durch den Einfluß von Wasserstoff erklärt werden könnte. Der Effekt wird jedoch auch bei Ag und bei Au und Pt auch bei anodischer Polarisierung gefunden. Je höher die Polarisierung ist, desto rascher fließt der Draht. Einschalten des Polarisationsstromes bewirkt einen Sprung in der Fließkurve. Diese Erscheinungen können mit einer Erniedrigung der Oberflächenspannung der Drähte erklärt werden. Wenn man annimmt, daß beim Fließen eine Vergrößerung der Oberfläche auftritt, so genügt schätzungsweise die durch die Polarisierung bewirkte Erniedrigung der Oberflächenspannung um die Aktivierungsenergie der Versetzungsbildung herabzusetzen und die Fließgeschwindigkeit um die beobachteten Beträge zu erhöhen.

**Aussprache:**

**A. Durer**, Frankfurt: Bei welchem Potential trat das Minimum in der Fließgeschwindigkeit auf? **Vortr.:** Etwa bei dem Potential 0. Die Temperaturabhängigkeit ist noch nicht untersucht. **L. Graf**, Stuttgart: In natürlich gewachsenen Steinsalzkrystallen zeigen sich bei Scher-Verformungen schwellenartige Aufspaltungen, die in künstlichen Steinsalzkrystallen bei dieser Verformung fehlen.

**E. VOGT**, Marburg: *Über einen Hinweis auf negative Co- und Fe-Ionen in Legierungsschmelzen auf Grund magnetischer Messungen von M. L. Weil, Straßburg-Grenoble.*

Der schwache temperaturunabhängige Paramagnetismus des in Cu oder Au gelösten Ni wurde schon früher vom Vortr. damit erklärt, daß die Ni-Atome mit abgeschlossener d-Schale, also ungeladen, in den einwertigen Grundmetallen eingebettet sind. Messungen von **M. L. Weil** (1941) an Legierungsschmelzen zeigen, daß der Abschluß der d-Schale auch bei Co erreicht und bei Fe weitgehend angenähert wird, wenn mehrwertige Metalle (Sb, Zn) als Lösungsmittel dienen. Man hat also in diesen Schmelzen negative Co- und Fe-Ionen anzunehmen. **F. Bitter**, Kaufmann, Starr und **Pan** (1941) fanden auch bei festen Cu-Fe-Legierungen unterhalb 1 Atom% im Temperaturgebiet unter 80° K eine Erniedrigung der Magnetonenzahl von 7 auf 2, was auf das Auftreten von Fe-Ionen in der größten Verdünnung hinweist.

In der Zeitschrift Chemie-Ingenieur-Technik 23, 92 [1951] erscheinen folgende weitere Vortragsreferate der Tagung: **R. V. Baud**, Zürich: Entwicklung und gegenwärtiger Stand der zerstörungsfreien

Werkstoffprüfung, hauptsächlich in magnetischen und ultra-akustischen Verfahren. — **H. Krainer**, Kapfenberg: Die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung in Österreich. — **W. Felix**, Winterthur: Erfahrungen bei betrieblichen Prüfungen mit Ultraschall. — **H. Möller**, Düsseldorf: Röntgenographische Untersuchungen über Wechselbeanspruchung und Kristallzustand. — **G. Kemnitz**, Braunschweig: Bestimmung der Verformungsgrößen mit Röntgenstrahlen und ihre graphische Auswertung. — **E. Mayer**, Ulm: Erfahrungen der betrieblichen zerstörungsfreien Werkstoffprüfung von Metallen. — **O. Gromotka**, Heidenheim-Herbrechtingen: Betriebliche Prüfung von Mo- und W-Drähten auf Risse. — **F. Förster**, Reutlingen: Neuere Verfahren der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung. — **E. Schmid**, Hanau: Bedeutung der Textur für die Eigenschaften metallischer Werkstoffe. — **F. Rohner**, Neuhausen/Rhein: Texturuntersuchungen an stranggepreßtem, zu Holzfaserbruch neigendem Al-Cu-Mg-Material. — **H. Reininger**, Bad Schandau: Gefüge gespritzter Metalle, davon abhängige Eigenschaften und praktische Nutzenanwendung. — **R. Kieffer**, Reutte (Tirol): Hochwarm- und zunderfeste Sinterlegierungen. — **H. Feldmann**, Nürnberg: Pressen von Blei-Kabelmanteilen. — **F. Assmus**, Hanau: Ordnungsvorgänge in höchstpermeablen Legierungen. — **A. Knappwost**, Tübingen: Zur Methodik der Dichtemessungen an Metallschmelzen bei hohen Temperaturen.

1951 soll wieder eine Tagung im September, wahrscheinlich in Berlin, stattfinden. Z. [VB 256]

## GDCh-Ortsverband Aachen

am 14. Dezember 1950

**A. BARTEL**, Passau: *Erweiterte Untersuchungen über die Stabilitätseigenschaften der Metall-Öl-Grenzphase bei Dünnschichtschmierung.*

Vortr. bringt einen Überblick über die Entwicklung des Begriffes „Schmierfähigkeit“ und zeigt, daß seit den ersten meßtechnischen Anfängen (um 1870) eine lebhaft Auseinandersetzung zwischen Anhängern der rein hydrodynamischen Forschungsrichtung und der Molekularphysik stattfand. Diese „friedliche Konkurrenz“ hat nie aufgehört, war indessen aber sehr befruchtend für eine mögliche theoretische Erklärung der vielfältigen Vorgänge in der Grenzphase Metall-Öl bei technischer Schmierung.

Während die reine Hydrodynamik überraschende Erklärungen ermöglichte, die einem allgemein chemischen Bild der „oiliness“ von Schmierstoffen kraß gegenüberstanden, versuchte der Vortr. die Grenzen zu erfassen, die hydrodynamisch nicht mehr erklärbar sind. Es ist das Gebiet der Grenzreibung bei außerordentlich geringen Gleitgeschwindigkeiten ( $1/1000$  mm Vorschub) und im Zustande des Anfahrens von Apparaten und Maschinen (Widerstand gegen Bewegungsbeginn). Die „Temperaturkurven der Ruhereibung“ geben einen klaren Einblick in das plastisch-elastische Verhalten von Schmierstoffschichten, welche als wenige Molekeln dicke Lagen zwischen metallischen Grenzflächen sehr langsam auf gleitende Reibung beansprucht werden. Die Untersuchungen wurden 1940–45 am KWI für physikalische Chemie, Berlin experimentell vertieft und zeigen tragende Eigenschaften der Dünnschichtenbelegung mit Ausschluß der Viscosität. 3 gleichviscose Öle hatten grundverschiedenes Verhalten gezeigt. Auch bisher bekannte Zusätze verlieren ihren Wert bei Untersuchungen in diesen extrem kleinen Gleitgebieten. Gechlorte Schmierstoffe geben Rostspuren an den Laufflächen Lager-Welle. Es ist gelungen, eine Übersicht über das Verhalten verschiedener Schmiermittel (Flugmotorenöle, Maschinenöle mit stabilen und instabilen Eigenschaften, Bohr- und Schneidöle usw.) in diesen Gleitgebieten zu schaffen. Wie die Ergebnisse in die technische (also hydrodynamische) Schmierung eingebaut werden können, bleibt abzuwarten. Sicher ist, daß es sich um neue Zusatzkennzahlen handelt, wenn „Schmierung“ (Einfluß der Werkstoffpaarung, Alterung usw.) in Form einer Ganzheitsbetrachtung erfaßt werden soll.

**Aussprache:**

**M. Kühn**, Bonn: Ergebnisse des Vortr. bestätigen eine Arbeitshypothese, nach der ich Schmieröl-Zusätze aufbaute, die die Haftung des Schmierfilms am Metall auch bei der betriebsbedingten oder zur Verminderung der Viscosität absichtlich herbeigeführten Ölverdünnung gewährleisten sollten.

Die verbesserte Schmierwirkung von Kohlenwasserstoffölen durch bei ginnende Oxydation im Laufe des Gebrauchs wurde so gedeutet, daß die Oxydationsprodukte durch ihren polaren Aufbau eine stärkere Affinität zur Metalloberfläche haben müßten, die das Abreißen des Schmierfilms verhindert. Daher wurden Stoffe aufgebaut, die eine stark polare, jedoch nicht korrodierend wirkende Endgruppe und einen geradkettigen Kohlenwasserstoff-Rest von mindestens 10 Kohlenstoffatomen enthielten. Daß Glycerin trotz hoher Viscosität keine genügende Schmierwirkung aufweist, erklärt sich dadurch, daß es keine orientierte monomolekulare Schicht bilden kann. Wir haben geradkettig alkylierte Benzole, ihre Sulfonamide, Sulfonsäuren, Thiophenole, nitririerte Phenole und Thiophenole mit einem längeren Alkyl-Rest hergestellt und geprüft. Ferner wurden quaternäre Ammoniumsalze, die einen Fettrest enthalten, und Sulfonium-Verbindungen untersucht. Auch ähnliche Verbindungen, die Si, Pb, Sn, P oder As als polare Gruppen am Fettalkylrest gebunden enthielten, wurden bearbeitet. — **J.** [VB 255]

## GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen

Wuppertal-Elberfeld, 7. Dezember 1950

**F. KROLLPFEIFFER**, Gießen: *Bildung, Spaltung und Umlagerung von Sulfonium-Verbindungen als synthetisches Prinzip.*

Das Gleichgewicht zwischen einem Sulfoniumsalz und seinen Komponenten kann durch Komplexbildung nach der Bildungsseite, durch Halogenionen nach der Zerfallsseite verschoben werden. Ferner sind die Wasserstoffatome einer einem Sulfoniumschwefel benachbarten Methyl- oder Methylen-Gruppe reaktionsfähig. Dies haben der Vortr. und seine