

reines ²⁾ NaAlP ₂ O ₇	Wallroth- Phase ³⁾		Präparat III		reines NaAlP ₂ O ₇	Wallroth- Phase		Präparat III	
	Int.	29	Int.	29		Int.	29	Int.	29
sss	14,7	sss	14,0		s	60,3	sss	62,0	
		sss	15,9		s	64,4	sss-s	64,1	
m		m	17,8	s					ss
s	18,5	m-st	20,1	m	20,1	ss	68,1	ss	64,6
m-st	20,0	m	21,9				s	68,7	ss
ss	22,8	st	26,1	st	26,4	s-m	75,4	s-m	68,6
m-st	26,8	s-m	28,5	ss	28,6	s-m	76,6	ss	71,7
m-st	30,6	sst	31,0	st	30,9	ss	79,5	sss	71,3
sst	33,6	sst	32,9	st	33,0	sss	82,9	sss	76,8
sst	35,7	sst	35,0	st	35,9	sss	84,9	sss	79,4
s-m	36,8	s-m	36,8	m	40,9	s-m	87,3	sss	80,7
s-m	41,6	m	40,9	m	40,8	ss	90,2	ss	84,3
m	47,0	m-st	43,2	m	43,2	ss	94,1	ss	84,2
ss	50,6	sss	46,2			ss	93,8	ss	87,7
ss	51,9	ss	47,8			s-m	104,3	ss	102,4
ss	55,0	m	51,2	s	51,2	ss	113,0		
ss-m	55,8	s-m	53,3	s	53,1	sss	127,3	s-m	122,9
ss	59,1	s-m	54,8	s	55,0			s-m	122,7
		s-m	55,8					s-m	125,0
		ss	59,4	ss	59,4			s-m	127,8
								s-m	127,7
								s-m	133,1
								s-m	133,1
								s-m	135,7

Tabelle 1. Debyeogramme. CoK_α-Strahlung, Fe-Filter;
Kameraradius 57,28 mm; 29-Werte korrigiert

Calcinierung hergestelltes NaAlP₂O₇, technische Bedeutung als Zwischenprodukt dieses Prozesses gewinnen (vgl. DAS 1013633).

Ein Teil der Debyeogramme wurde von Frau Dr. Grunze (Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Anorganische Chemie) aufgenommen und ausgewertet, die übrigen wurden im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Mainz angefertigt und von Fr. E. Mors ausgewertet. Für diese Unterstützung danken wir auch an dieser Stelle.

Eingegangen am 29. Januar 1958 [Z 572]

*) Kurze Originalmitteilung, die an anderer Stelle nicht mehr veröffentlicht wird. —¹⁾ Bull. Soc. chim. France (2) 39, 319 [1883]. —²⁾ Es wurden 6 Debyeogramme ausgewertet. —³⁾ Es wurden 4 Debyeogramme ausgewertet.

Gestaltsbestimmung der Hämoglobin-Moleköl mit der Röntgen-Kleinwinkelmethode

Von Prof. Dr. O. KRATKY und W. KREUTZ
Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

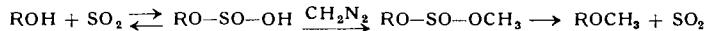
Beim Versuch, die Kleinwinkelstreukurve¹⁾ von 1- und 2proz. Kohlenoxydhämoglobin-Lösungen zu deuten, ergab sich die Schwierigkeit, daß die einigermaßen passenden Kurven von eiförmigen Rotations-ellipsoiden auf ein Volumen führten, welches etwa doppelt so groß ist wie das nach dem Molekulargewicht (66000 bis 67000) zu erwartende. Angeregt durch Arbeiten der Braggschen Schule²⁾ sowie von Crick³⁾ und Pauling⁴⁾, versuchten wir die Interpretation als Hohlzyylinder. Hierzu hatten uns G. Porod und R. Oberdorfer eine Schar entsprechender Streukurven berechnet. Es besteht in einer ziemlich großen Variationsbreite der Gestalt Übereinstimmung mit den theoretischen Streukurven, doch ist in einem Teil der Fälle das aus dem röntgenographischen Volumen berechnete Molekulargewicht von dem tatsächlichen sehr verschieden.

Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden am 31. Januar 1958

G. HESSE, Erlangen: Die Methylierung von Alkoholen und Aminen mit Diazomethan.

Diazomethan wird durch Schwefeldioxyd stürmisch zersetzt, wobei in indifferenten Lösungsmitteln hauptsächlich Äthylensulfon entsteht. Trotzdem wird gleichzeitig vorhandenes Wasser zu Dimethylsulfat methyliert. In alkoholischen Lösungen erhält man die gemischten Alkyl-methyl-sulfite, die so leicht zugänglich sind. Bei der Pyrolyse geben sie Alkylmethyläther in guten Ausbeuten:



Aus Glykol erhält man durch innere Umesterung des primär entstandenen Glykol-CH₂-O-SO-O-CH₃ monomethylsulfits cyclisches Glykolsulfit CH₂-OH → SO + CH₃OH das sich zur Herstellung der cyclischen Glykol-acetale von Aldehyden und Ketonen eignet:

den, so daß diese Fälle ausscheiden. Von den verbleibenden Formen führen wir zwei an, in denen wir auf Grund zahlreicher Auswertungsversuche etwa die Grenzformen des Variationsbereiches der möglichen Gestalten erblicken.

$$\begin{aligned} 1. \quad & r_1 = 25 \text{ \AA} \quad r_2 = 15 \text{ \AA} \quad h = 64 \text{ \AA} \quad \text{Mol.-Gew.} = 65500 \\ 2. \quad & r_1 = 27 \text{ \AA} \quad r_2 = 15 \text{ \AA} \quad h = 54 \text{ \AA} \quad \text{Mol.-Gew.} = 69000 \end{aligned}$$

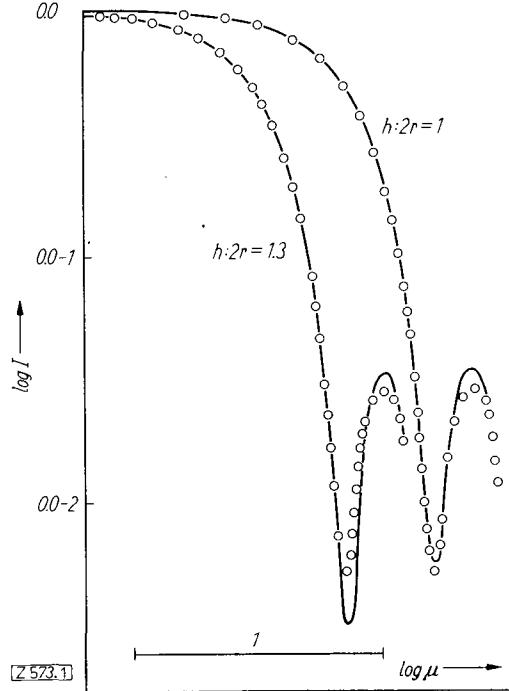


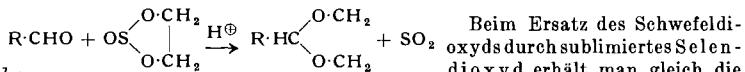
Bild 1 zeigt den Vergleich der entspr. theoretischen Streukurven mit dem Experiment. In dieser doppelt-logarithmischen Auftragung bestehen zwischen den theoretischen und experimentellen Kurven die Abszissendifferenzen von 0,408 beim Fall 1 und 0,366 beim Fall 2, woraus sich die angegebenen Dimensionen der Hohlzylinder errechneten.

Von den verschiedenen Möglichkeiten zur Anordnung der Helices in diesen Körpern scheint wegen des verbreiterten 1,5 Å Reflexes in kristallisiertem Zustand (Perutz) ein Verlauf schief zur Zylinderachse wahrscheinlicher als eine Anordnung parallel dazu. Die Häm-Gruppen sind höchstwahrscheinlich nach innen gerichtet. Der noch verbleibende Hohlraum von 10 Å stimmt mit den Aussagen des Fourier-Diagramms überein.

Der Rockefeller Foundation, der wir wichtige apparative Hilfsmittel für diese Arbeit verdanken, möchten wir unseren ergebnsten Dank sagen, ebenso Herrn Prof. Dr. G. Schultze von den Behring-Werken, Marburg/Lahn, für die Überlassung der Präparate.

Eingegangen am 10. Februar 1958 [Z 573]

¹⁾ Zur Methodik vgl. O. Kratky, Z. Elektrochem. 60, 245 [1956], dort weitere Literatur. —²⁾ L. Bragg u. M. F. Perutz, Proc. Roy. Soc. [London], 225 A, 315 [1954]; vgl. ferner J. C. Kendrew u. M. F. Perutz, Ann. Rev. Biochem. 26, 327 [1957]. —³⁾ F. H. C. Crick, Acta crystallogr. [Copenhagen] 5, 381 [1952]. —⁴⁾ A. Lein u. L. Pauling, Proc. nat. Acad. Sci. USA 42, 51 [1956].



Beim Ersatz des Schwefeldioxys durch sublimiertes Selen-dioxyd erhält man gleich die Äther; nur bei den niedrigsten Gliedern lassen sich die sehr unbeständigen neutralen Ester der Selenigen Säure noch isolieren. Auch Amine werden durch Diazomethan in Gegenwart von Schwefeldioxyd und etwas Wasserglatt methyliert. Entsprechende Reaktionen geben auch andere aliphatische Diazoverbindungen. Aus Diphenyldiazomethan in alkoholischer Lösung und Schwefeldioxyd erhält man Benzhydryl-alkyl-sulfite und durch thermische Spaltung daraus Benzhydryl-alkyl-äther. Wäßrige Schweflige Säure gibt mit dieser Diazoverbindung den recht beständigen sauren Schwefigsäureester des Benzhydrols, der auch durch vorsichtige alkalische Verseifung des Benzhydryl-äthyl-sulfits erhalten wurde. Auch die Verätherung der Alkohole mit Diazoessigester, Diazo-aceton und Diazo-acetophenon wird durch Schwefeldioxyd wirksam katalysiert. Anilin gibt mit Diazoessigester in Gegenwart von Schwefeldioxyd bei 100 °C Phenylglycinester (94 % d. Th.).

[VB 13]

Organozinn-Verbindungen

Diese Tagung am 28. November 1957 in Frankfurt/M. wurde vom Zinn-Informationsbüro, Düsseldorf, und dem Tin Research Institute, London, veranstaltet.

Aus den Vorträgen:

E. S. HEDGES, London: *Organozinn-Verbindungen in der Industrie*.

Vortr. gab zunächst einen Überblick über die Entwicklung der Organozinn-Chemie. Als man nach 1930 in USA feststellte, daß Di-Organozinn-Verbindungen ausgezeichnete Stabilisatoren für Polyvinylchlorid-Kunststoffe zu werden versprachen, kam es zu ersten systematischen Untersuchungen dieser Verbindungen. Der International Tin Research Council beauftragte 1949 G. J. M. van der Kerk (Utrecht) mit Grundlagenforschungen auf dem Gebiet der Organozinn-Chemie. In den folgenden Jahren wurden solche Arbeiten auch an anderen Universitäten in verschiedenen Ländern veranlaßt. Vor allem wurden auch Anwendungsversuche auf den verschiedensten Gebieten durch staatliche Stellen und Industriebetriebe in allen Teilen der Welt angeregt.

Die Di-Organozinn-Verbindungen werden heute in großem Ausmaß für die Hitze- und Lichtstabilisierung bei der Herstellung von Polyvinylchlorid-Kunststoff verwendet. Weitere Anwendungsgebiete sind die Verhinderung der autokatalytischen Zersetzung von synthetischen chlorierten Transformatorenölen, die Verhinderung der Zersetzung von Chlorkautschukfarben durch das Sonnenlicht und ihre Verwendung bei der Behandlung von Wurmkrankheiten von Geflügel.

Die Tri-Organozinn-Verbindungen haben stark biozide Eigenschaften, die ihre Verwendung als Bakterizide, Fungizide und Insektizide möglich erscheinen lassen. Solche Verbindungen werden heute bereits in der Papierindustrie zur Verhinderung der Bildung von bakterienhaltigem Schleim und in der Landwirtschaft zur Bekämpfung der verschiedensten Pflanzenschädlinge verwendet. Ausgedehnte Versuche laufen zurzeit über die Verwendung dieser Verbindungen für den Holzschutz gegen Insekten und Meerwasserschädlinge, als Fungistate bei Farben und als Verrottungsschutzmittel und Insektizide in der Textilindustrie.

G. J. M. van der KERK, Utrecht: *Neue Ergebnisse der Organozinn-Forschung*.

Erscheint demnächst ausführlich in dieser Zeitschrift.

H. H. v. REUSS, Marienberg: *Organozinn-Verbindungen als Stabilisatoren für Polyvinylchlorid*.

Dialkylzinn-Verbindungen sind in Bezug auf Eigenschaften und Herstellungsmöglichkeiten günstigste Stabilisatoren für PVC. Durch Verwendung dienophiler Anionen läßt sich die Wirksamkeit steigern. Es erscheint möglich, daß die dienophilen Anionen mit den Doppelbindungen des abgebauten Harzes reagieren, und dadurch die Ausbildung einer Folge konjugierter Doppelbindungen verhindern, bzw. diese unterbrechen. Wesentliche Verbesserungen der stabilisierenden Wirkung zeigen Alkyldi- und Trialkylzinn-Verbindungen mit zweiwertigem Schwefel, also Mercaptan-Abkömmlinge mit der Gruppe R-S-Sn²⁺, wobei wegen des Geruchs der Mercaptane eine große Reinheit und geschickte Auswahl der Rohstoffe erforderlich ist. Diese Verbindungen haben speziell als Hitzestabilisatoren für schwierige Verarbeitungsbedingungen große Bedeutung erlangt.

In letzter Zeit wurden Alkyldi- und Trialkylzinn-Verbindungen mit längerer Kohlenstoffkette interessant, weil sie eine geringe Toxizität vermuten lassen. Umfangreiche Untersuchungen ergaben, daß die Thermostabilität der PVC-Mischungen, sowohl bei Verwendung von Dialkylzinn-Verbindungen, als auch der Mercapto-Abkömmlinge mit höhermolekularem Alkyl-Rest etwas nachläßt. Durch Auswahl geeigneter PVC-Typen läßt sich auch mit diesen Verbindungen gute Licht- und Hitzestabilität erzielen.

K. HÄRTEL, Frankfurt/M.: *Anwendungsmöglichkeiten organischer Sn-Verbindungen in der Landwirtschaft*.

In Laboratorien der Farbwirke Hoechst AG. wurden organische Sn-Verbindungen des vierwertigen Sn biologisch getestet und als wirksame Fungizide erkannt. Die *in vitro* besonders fungitoxischen Trialkyl-Sn-Verbindungen lassen sich jedoch wegen ihrer pflanzenschädigenden Eigenschaften in landwirtschaftlichen Kulturen nicht verwenden. Triaryl-Sn-Verbindungen, obwohl *in vitro* weniger fungitoxisch, erwiesen sich im Freilandversuch wirksamer und dabei pflanzenverträglicher. Dies führte zur Entwicklung von Brestan®, einem Pflanzenschutzmittel, das von der Biologischen Bundesanstalt Braunschweig mit 1,8 kg/ha¹⁾ zur Bekämpfung

von *Cercospora* in Rüben und *Phytophthora* in Kartoffeln anerkannt ist. Es ist in dieser Konzentration auch bienenungefährlich.

Brestan enthält als Wirkstoff Triphenyl-Sn-monoacetat. Das Wirkungsspektrum dieser Verbindung entspricht etwa dem der Kupfermittel. Die fungizide Aktivität ist dem Kupfer sogar überlegen.

In einer Reihe von Kulturen wie Wein, Obst, Hopfen und Tomaten kann Brestan wegen seiner Nebenwirkungen nicht verwandt werden. Im Hackfruchtbau hat sich Brestan in vier Jahren sehr gut bewährt. Mit der fungiziden Wirkung war eine verblüffende Ertragssteigerung verbunden, besonders bei Sellerie und Zuckerrüben. Bei letzterem wird auch der Zuckergehalt günstig beeinflußt. Ob die Ertragssteigerung der Ausdruck des fungiziden Effektes ist (*Baumann*) oder auf einer möglichen physiologischen, wachstumsfördernden Wirkung von Brestan beruht (*Schupp, Schlösser, Diercks*), ist noch nicht geklärt.

Es bestehen berechtigte Aussichten, daß Brestan auch gegen schwer bekämpfbare Pilzkrankheiten tropischer und subtropischer Monokulturen besser wirksam ist als die bisher verwendeten Kupfermittel und einige organischen Fungizide. Versuche mit Brestan in tropischen und subtropischen Monokulturen sind eingeleitet.

O. R. KLIMMER, Bonn: *Zur Pharmakologie und Toxikologie der Organozinn-Verbindungen*.

Ein Vergleich der Literaturangaben über Zinn und seine anorganischen Verbindungen mit solchen über Blei, Quecksilber, Wismut, Antimon und Arsen und deren Verbindungen zeigt, daß Zinn und anorganische Zinn-Verbindungen relativ harmlos und keine Gewerbegifte im üblichen Sinne sind, wenn auch bei einigen Zinn-Verbindungen unter besonderen Bedingungen akute lokale Haut- und Schleimhautreizungen und gelegentlich chronisch-resorptive Vergiftungsscheinungen aufgetreten sind. Die Gründe liegen sowohl in der relativ schlechten Resorbierbarkeit, als auch in der raschen Ausscheidung bzw. geringeren Speicherung im Organismus. So erklärt es sich, daß die relativ hohen, aus Konserven aufgenommenen Zinn-Mengen, deren Toleranzwert z. B. in England 250 mg Sn/kg Nahrungsmittel beträgt, auf Grund jahrzehntelanger Erfahrung als harmlos angesehen werden können.

Die Organozinn-Verbindungen dagegen müssen, wie alle metall-organischen Verbindungen, prinzipiell als giftig angesehen werden. Die Methyl- und Äthyl-zinn-Verbindungen gehören wie die entspr. Pb- und Hg-Verbindungen zu der Gruppe höchst giftiger und gefährlicher Stoffe, die wegen ihrer guten Resorbierbarkeit und Lipoidlöslichkeit in erster Linie charakteristische schwere akute und chronische Störungen am Nervensystem hervorrufen. Neuere toxikologische und pharmakologische Untersuchungen von Stoner, Barnes und Duff, Maggee und Barnes, Klimer und Tauberger ergaben, daß die Toxizität der Organozinn-Verbindungen je nach Wasserlöslichkeit und Resorbierbarkeit aus dem Magendarmkanal in weiten Grenzen schwankt. Diese Toxizitätsunterschiede sind aber bei geeigneter i. v. und i. p. Verabreichung wesentlich geringer. Bei Verfütterung sind die Dialkyl-Verbindungen des Zinns prinzipiell weniger giftig als die entspr. Trialkyle, die Organozinn-Verbindungen mit längeren Alkyl-Radikalen schlechter resorbierbar und daher weniger giftig als die mit kurzen Ketten. Gewisse Oktyl-Verbindungen werden so schlecht resorbiert, daß die Bestimmung der akuten oralen DL₅₀ an kleinen Laborieren unmöglich ist. Pharmakologisch besitzen die Di- und Trialkyl-Verbindungen des Zinns verschiedene Angriffspunkte im intermediären Stoffwechsel (Hemmung der α -Ketosäureoxydase, der oxydativen Phosphorylierungsprozesse, Blockierung der SH-Gruppen der Zellenzyme), wie Aldridge und Cremer fanden. Dem entsprechen ihre Wirkungen auf das zentrale und peripherale Nervensystem, auf die Zellen lebenswichtiger Organe und auf die Muskulatur, was zu einem charakteristischen akuten und chronischen Vergiftungsbild führt. An Laboratoriumstieren konnten die akuten Toxizitätswerte für einige Äthyl-, Butyl- und Oktyl-Verbindungen und für das fungizide Triphenyl-zinnacetat (Brestan®) ermittelt und die Wirkung dieser Verbindung und einer Oktyl-Verbindung bei chronischer Verfütterung kleinsten Mengen untersucht werden. Dabei scheint das Fehlen histologischer Veränderungen im Gehirn und toxischer Allgemeinerscheinungen für eine sehr geringe chronische Toxizität kleinster, mit der Nahrung zugeführter Mengen zu sprechen.

Bei der Frage, ob Organozinn-Verbindungen als Stabilisatoren für PVC-Materialien zur Lebensmittellagerung und -Verpackung verwendet werden können, sind außer den Toxizitätswerten der Zinn-Verbindungen selbst noch andere Faktoren zu berücksichtigen: Wirkungen eventueller Umwandlungsprodukte der Organozinn-Verbindungen bei der Herstellung des PVC-Materials, die

¹⁾ 0,3 proz. Spritzbrühe bei 600 l/ha.

theoretisch harmloser, aber auch giftiger sein können als das verwendete Ausgangsprodukt. Ferner sind die Wirkungen von Weichmachern im PVC sowie von Alkohol, Fetten und Fruchtsäuren zu beachten, welche die Organozinn-Verbindungen u. U. aus dem PVC herauslösen und die als Schlitten für die Aufnahme der an sich schlecht resorbierbaren Zinn-Verbindungen in den Organismus dienen können. Die zur Klärung dieser Fragen notwendigen Versuche sind im Gange, und erst nach ihrem Abschluß ist eine endgültige Beurteilung möglich.

J. G. A. LUIJTEN, Utrecht und B. KEYSSELITZ, Düsseldorf: *Möglichkeiten für Organozinn-Verbindungen im Holzschutz* (vorgetr. von B. Keyselitz).

Einige Organozinn-Verbindungen mit hoher biozider Aktivität wurden auf ihre Eignung als Holzschutzmittel untersucht. Triäthyl-zinnhydroxyd, Triäthyl-zinnacetat, Tributyl-zinnoxyd und Tributyl-zinnacetat sind für holzzerstörende Pilze sehr giftig. Im Agar-Versuch wurden mit den empfindlicheren Pilzen wie *Polyporus vaporarius* und *Lentinus squamosus* Hemmungswerte von

einigen Zehntausendsteln und mit den widerstandsfähigeren wie *Polystictus versicolor* und *Coniophora puteana* von einigen Tausendsteln % gefunden. Auch das Wachstum der Blaufäule-Erreger wurde von den Organozinn-Verbindungen schon bei niedriger Konzentration gehemmt.

Versuche mit Holz als Substrat ergaben mit den verschiedenen Pilzarten Grenzwerte von einigen $1/_{100}$ bis einigen $1/_{10}$ kg Schutzstoff pro m³ Holz. Ein Versuch zeigte, daß die Verbindungen nur wenig auswaschbar sind. Daß eine Adsorption am Holz stattfindet, wurde durch eine Untersuchung über das Durchdringen vom Triäthyl-zinnhydroxyd durch Holz bestätigt.

Das wasserlösliche und farblose Triäthyl-zinnhydroxyd zeigte sich als das meistversprechende Organozinn-Holzschutzmittel. Eine günstige Verwendungsmöglichkeit erscheint seine Kombination mit schon bestehenden Mitteln.

Sehr gute Resultate wurden mit Triäthyl-zinnhydroxyd und besonders mit Tributyl-zinnacetat als Schutzmittel gegen Bohrmuscheln erreicht. Die Wirkung von Trialkylzinn-Verbindungen gegen holzzerstörende Insekten ergab sich noch nicht so klar. Es bestehen aber entspr. Möglichkeiten. [VB 8]

2. Welt-Metallurgie-Kongreß

2. bis 8. November 1957 in Chicago

Gleichzeitig gemeinsame Tagung der folgenden Gesellschaften: American Society for Metals; Institute of Metals Division, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers; Society for Nondestructive Testing; Special Libraries Association, Metals Division.

Aus den Vorträgen:

S. ISSEROW, Cambridge, Mass.: *Die ε-Phase des Systems Uran-Silicium*.

Proben der tetragonal-raumzentrierten ε-Phase des Systems U-Si werden hergestellt durch Schmelzen der Elemente bei 1650 °C, Guß in Graphit-Formen und Wärmebehandlung bei 800 °C. Vor der Wärmebehandlung bestehen die Proben vorwiegend aus U und U₃Si₂. Für die vollständige Überführung in die ε-Phase muß die Wärmebehandlung bis auf eine Woche ausgedehnt werden. Der Homogenitätsbereich der Phase erstreckt sich von 3,9 bis 4,0 Gewichts-% Si, das ist mehr als der Formel U₃Si (3,78 %) entsprechen würde. Homogenisierte Proben zeichnen sich durch ihre Temperaturbeständigkeit in Wasser aus. Versuche in entgastem dest. Wasser bei 260 °C (46 atm) und 340 °C (150 atm) zeigen gleichmäßigen Angriff und Gewichtsverluste von 50 bzw. 1000 mg/cm²/Monat. Gegenwart von U oder U₃Si₂ setzt die Korrosionsbeständigkeit erheblich herab. Unlegiertes U zeigt in kochendem dest. Wasser einen monatlichen Gewichtsverlust von 1000 mg/cm². Die Zugfestigkeit des stranggepreßten Materials ist 70 kg/mm² und der elektrische Widerstand ist 55 mΩ/cm.

Si wurde kolorimetrisch durch Reduktion des Silicomolybdat-Komplexes bestimmt. Als Lösungsmittel diente HNO₃, zu der einige Tropfen HF zugegeben worden waren. In Gegenwart von U und U₃Si₂ ergaben sich Si-Verluste, die auf die Bildung flüchtiger Silan-Verbindungen zurückgeführt werden konnten. Diese Verluste traten nicht auf, wenn die Proben vor der Auflösung in Luft bei 500 °C oxydiert wurden.

GEORGE E. JAYNES, J. M. TAUB und D. T. DOLL, Los Alamos: *Entwicklung von Gußmethoden für Uran und Uran-Legierungen*.

Die im Los Alamos Scientific Laboratory in den letzten 15 Jahren entwickelten Schmelz- und Gußverfahren und -öfen für U und U-Legierungen wurden beschrieben. Für Produktionszwecke werden ausschließlich Öfen mit im Vakuum angeordneten Induktionsspulen benutzt. In allen Öfen befinden sich Schmelzriegel und Gußform unter dem gleichen Vakuum. Da die Kippmethode sich als nicht anpassungsfähig genug erwiesen hat, fließt die Schmelze durch eine Öffnung im Boden des Tiegels in die Form. In kleinen Öfen bewährten sich ungekühlte Induktionsspulen. Durch Induktionsrührung konnte die Gleichförmigkeit der gegossenen Legierungen wesentlich verbessert werden. Schmelzriegel und Gußformen sind aus Graphit. Für verschiedene Legierungen, z. B. U-Zr-Legierungen, muß der Graphit einen keramischen Überzug (z. B. MgO, Al₂O₃ oder Mg-Zirkonat) erhalten, um Reaktionen mit der Schmelze und Verunreinigung des Metalles mit Kohlenstoff (Carbiden) zu verhindern. Versuche mit Formen aus giessbaren keramischen Massen zeigten keinerlei Vorteile gegenüber Graphit. Für das Gießen von Platten und Stäben konnten ungekühlte Kupfer-

Formen benutzt werden. Das Genaugußverfahren ließ sich erfolgreich auf U anwenden, bietet aber keinerlei Vorteile, da die gleiche Maßhaltigkeit mit Graphit-Formen erreichbar ist.

B. J. BUNTZ, St. Charles, Missouri: *Produktion von Uran-Gußblöcken in den Grundstoffproduktionszentren der Atomic Energy Commission*.

Die in den Betrieben der Mallinckrodt Chemical Works und der National Lead Company of Ohio benutzten Verfahren für die Umwandlung von UF₄ in Metall, die Vorbehandlung, das Schmelzen und Gießen des Metalls wurden beschrieben. Das Metall wird durch Mg-Reduktion des UF₄ in Stahltöpfen erhalten. Die Töpfe haben ein etwa 2,5 cm dickes MgF₂-Futter, das als Beiprodukt der Mg-Reduktion erhalten wird. Die Reaktion ist exotherm und wird durch Erhitzen auf 650–760 °C eingeleitet. Für etwa 210 kg (UF₄ + Mg) benötigt man eine Reaktionsdauer von etwa 3½ Stunden. Nach dem Abkühlen wird die Schlacke von dem reduzierten Metall (für das der Ausdruck „derby“ eingeführt wurde) getrennt. Das Metall wird nach Behandlung mit heißer HNO₃ und Wasser und nach mechanischer Abtrennung von anhaftender Schlacke in einem Vakuumofen überführt, in dem sich Induktionsspule, Schmelzriegel und Gußform im Vakuum befinden. Die Temperatur der Schmelze wird entweder mit Pt-Pt/Rh-Thermopaaren (Mallinckrodt) oder pyrometrisch (National Lead) gemessen. Das geschmolzene Metall fließt durch eine Öffnung im konischen Boden des Schmelzriegels in die Graphit-Form, die einen inneren Durchmesser von etwa 18 cm, einen äußeren Durchmesser von etwa 28 cm und eine Höhe von 120–140 cm hat und aus zwei durch Stahlbänder zusammengehaltenen Längshälften besteht. Der obere Teil der sich unmittelbar unterhalb des Schmelzriegels befindenden Gußform ist gut wärmeisoliert, während der untere Teil keine Isolierung hat. Dadurch entsteht ein steiles Wärmegefälle und damit eine gerichtete Erstarrung, die zu lunkerfreien Gußblöcken führt, in denen sich alle nichtmetallischen Verunreinigungen in einer dünnen, leicht entfernbaren Oberschicht angesammelt haben. Die erhaltenen Gußblöcke sind fertig für das Walzwerk.

NEILL J. CARSON, jr., Lemont, Ill.: *Induktionsschmelzen von Uran-Legierungen*.

Die im Argonne National Laboratory für das Schmelzen von U-Legierungen mit Schmelzpunkten unterhalb 1600 °C benutzten Methoden wurden beschrieben. Induktionsöfen mit der Spule außerhalb des Vakuumraumes werden vorgezogen, da sie so konstruiert werden können, daß praktisch alles von der Schmelze entweichende Mg an dem leicht entfernbaren Ofendeckel kondensiert wird. Im Falle von U-Legierungen ist die Wahl des Tiegel- und Formenmaterials entscheidend. In Laboratoriumsversuchen haben sich Cersulfid sowohl als die Oxide von Ce, Be, Mg, Ca, Zr und U gut bewährt. Für Produktionszwecke kommen aber diese Stoffe – hauptsächlich wegen mangelnder Temperaturwechselfestigkeit – nicht in Frage. Graphit erfüllt die physikalischen Anforderungen, reagiert aber außerordentlich schnell mit U-Legierungen unter Bildung von Carbiden. Solche Reaktionen können durch aufgespritzte oder aufgepinselte wässrige Suspensionen z. B. von Mg-Zirkonat oder ThO₂ verhindert werden. Besonders brauchbar ist eine Mischung von 2 % ZrO₂ und 98 % ThO₂, wobei das ZrO₂ das Haften des ThO₂ am Graphit verbessert.

U-Legierungen mit 0,4–6 % Zr zeichnen sich durch hervorragende Maßhaltigkeit aus. Die Anwesenheit geringer Verunreinigungen von C oder N macht das Gießen homogener U-Zr-Legierungen praktisch unmöglich. Im Falle von U-Nb-Legierungen erlaubt die Einführung des Nb in der Form einer U-Nb-Vorlegierung mit 30 % Nb eine Herabsetzung der Legierungstemperatur und Zeit. Cr löst sich sehr leicht in geschmolzenem U. U-Cr-Legierungen (z. B. mit 5 % Cr) sind leicht gießbar und haben wegen ihrer guten Maßhaltigkeit technisches Interesse.

J. E. BAIRD und N. J. CARSON, Lemont, Ill.: Schmelzen und Gießen von Uran-Legierungen mit Zirkon und Niob.

Die im EBWR (*Experimental Boiling Water Reactor*) benutzte U-Legierung mit 5 % Zr und 1,5 % Nb wird in einem Quarzrohröfen erschmolzen, bei dem sich die Induktionsspule außerhalb des Vakuumraumes befindet. Graphit-Tiegel und -Formen waren durch eine ThO₂-Schicht (aufgetragen auf einer Mg-Zirkonat-Zwischenschicht) geschützt. Der obere Teil der Formen wurde mit erhitzt, wodurch ein langsames und gerichtetes Abkühlen erzielt wurde. Die Ausgangsmaterialien waren Mg-reduziertes U („derby“), Zr-Schwamm und kaltgepresstes Nb-Pulver. Die Schmelztemperatur betrug 1550–1600 °C, das Vakuum 10–20·10⁻⁶ Torr. Nachdem alles Nb und Zr gelöst war, wurde die Schmelze – vor dem Gießen – durch Abkühlung im Tiegel auf 1300 °C entgast. Eine Ultraschallmethode erlaubt die zerstörungsfreie Feststellung einer bisweilen in den Gußblöcken auftretenden Mikroporosität.

ARTHUR B. SHUCK, Lemont, Ill.: Schleudererguß von U-Zr-Legierungsstäben.

Das im Argonne National Laboratory entwickelte Schleudergußverfahren für U-Legierungen mit 2 % Zr wird beschrieben. Die angereicherte Legierung wird im Hochvakuum im ThO₂-Tiegel geschmolzen und in wassergekühlte Kupferformen geschleudert. Die Gießmaschine erlaubt das gleichzeitige Gießen von 16 etwa 10,6 cm langen Stäben (Durchmesser etwa 9,6 mm). Die Gießtemperatur ist 1400–1425 °C, das Vakuum unterhalb 1·10⁻⁶ Torr. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Gießmaschine wurde innerhalb weiter Grenzen variiert. Die beste Oberflächenbeschaffenheit der gegossenen Stangen wurde erhalten, wenn die Geschwindigkeit während des Gießens etwa 400 Umdrehungen je min betrug. Die gegossenen Stangen sind strahlungsbeständig und verwerfen sich nicht bei thermischer Wechselbeanspruchung.

F. L. YAGGEE, J. E. AYER und H. F. JELINEK, Lemont, Ill.: Injektionsguß von Uran-„Fissium“-Legierungsstäben.

Der Ausdruck „Fissium“ kennzeichnet U- und Pu-Legierungen, die unter der Einwirkung schneller Neutronen entstandene Spalt- und Umwandlungsprodukte enthalten. Es wurde ein Gießverfahren beschrieben, in dem Legierungen von unten in oben offene Röhrchen von 6 mm Durchmesser hineingeprägt werden. Versuche mit einer synthetischen (d. h. nicht radioaktiven) U-Legierung mit 0,03 % Zr, 0,01 % Nb, 1,70 % Mo, 1,62 % Ru, 0,21 % Rh und 0,16 % Pd wurden beschrieben. Das Tiegelmaterial war Graphit mit einem ThO₂-Überzug. Die Röhrchen bestanden aus einem SiO₂-Glas („Vycor“), das mit einem hitzebeständigen Innenüberzug aus Mischungen von kolloidalem Graphit und entweder ThO₂ oder UO₂ versehen war. Die Gießtemperatur betrug 1330 °C. Die Temperatur der Röhrchen war 600 °C am unteren (eingetauchten) Ende und 334 °C am oberen Ende. Während des Schmelzens betrug das Vakuum 2·10⁻⁴ Torr. Die Schmelze wurde mittels He gleichzeitig in 25 zusammengebündelte Röhrchen gepresst. Die gegossenen Stäbe haben im Mittel eine Länge von etwa 40 cm. Metallographisch wird gezeigt, daß infolge der fallenden Abkühlungsgeschwindigkeit die Korngröße der Legierung vom oberen zum unteren Ende der Stäbe zunimmt.

W. H. BRITTON und W. B. HAYNES, Pittsburgh, Pa.: Lichtbogenschmelzen von uran-reichen Legierungen.

Lichtbogenschmelzverfahren sind bisher nur sehr begrenzt zum produktionsmäßigen Schmelzen von U-Legierungen herangezogen worden. Die besten Resultate wurden mit U-Mo-Legierungen erhalten. Gußblöcke von etwa 22 kg wurden durch Niederschmelzen einer Legierung mit 12 % Mo erhalten. Die im Vakuuminduktionsofen gegossene selbstverzehrende Elektrode hatte einen Durchmesser von 6,25 cm; der innere Durchmesser der wassergekühlten Cu-Kokille betrug 10 cm. Geschmolzen wurde in einer He-A-Atmosphäre unter einem Druck von 500 Torr. Im System U-Mo sind die Verhältnisse besonders günstig für Lichtbogenschmelzen, da die Liquidus- und Soliduskurven nahe beieinander liegen. Im System U-Nb umfassen diese Kurven einen ziemlich weiten Temperaturbereich, und dementsprechend treten in lichtbogenschmelzenen U-Nb-Legierungen radiographisch und metallographisch nachweisbare Entmischungsscheinungen auf, die sich sehr ungünstig auf das Korrosionsverhalten auswirken. Trotzdem

haben lichtbogenschmelzene U-Nb-Legierungen (z. B. mit 10 % Nb) technische Bedeutung als Vorlegierung für Vakuuminduktionschmelzen erlangt.

JOHN A. FELLOWS und H. J. SCHAFFER, St. Charles, Missouri: Preß-Schmieden von Uran-„Dingots“.

Der Ausdruck „Dingot“ (abgeleitet von „direct ingot“) wurde geprägt zur Kennzeichnung von in Thermitbomben durch Mg-Reduktion von UF₆ hergestellten U-Blöcken. U-Dingots sind wesentlich größer als Gußblöcke und haben annähernd zylindrische Gestalt mit einem Durchmesser von 45 cm und etwa der gleichen Höhe. Im Gegensatz zu Gußblöcken sind die Verunreinigungen (im wesentlichen Schlacke und Mg) nicht gleichmäßig verteilt, sondern in einer dünnen Oberschicht angereichert, die sich leicht auf der Drehbank entfernen läßt. Da außerdem eine Verunreinigung durch Tiegelmaterial (Graphit) ausgeschlossen ist, sind die Dingots sehr rein. Dingots können nicht direkt gewalzt werden, konnten aber durch Schmieden in einer hydraulischen 1000 t-Presse zu walzbaren und strangpreßbaren Stäben und Stangen verformt werden. Vor dem Schmieden müssen die Blöcke in einem Salzbad auf 540 bis 660 °C gebracht werden. Wiedererhitzen ist angebracht, sobald sich das Metall in der Presse auf weniger als 540 °C abkühlt.

GALE S. HANKS, JAMES M. TRAUB und DENTON T. DOLL, Los Alamos: Walzen von Uran.

Die für die Umwandlung von U-Gußblöcken in tiefziehbare Bleche entwickelten Walzverfahren wurden eingehend beschrieben. Gegossene Platten werden zunächst heißgewalzt bei 600–625 °C, dann warmgewalzt bei 300–340 °C, und schließlich bei 600 °C geglüht. Die Vorerhitzung für das Heißwalzen geschieht im Salzbad (35 % Li₂CO₃, 65 % K₂CO₃), die Vorerhitzung für das Warmwalzen im Ölbad. Die Reduktion durch Heißwalzen muß mindestens 60 % betragen. Ein typischer Warmwalzyclus besteht aus einer 60 proz. Reduktion in einer Richtung, gefolgt von einer Zwischenwärmung, einer 25 proz. Reduktion in der gleichen Richtung und einer 55 proz. Reduktion durch Kreuzwalzen. Die Endglühung geschieht entweder im Vakuum oder im Salzbad. Im Salzbad geglühtes Blech hat einen höheren H₂-Gehalt und dementsprechend eine niedrigere Duktilität als vakuumgeglühtes Blech. Typische Eigenschaften für ein vakuumgeglühtes Blech (0,88 mm) sind eine Zugfestigkeit von 93 kg/mm², eine Streckgrenze von 33 kg/mm² und eine Dehnung von 31,2 %. Der ²³⁵U-Gehalt des Metalls hat keinen messbaren Einfluß auf die Walzbarkeit.

P. LOEWENSTEIN, Cambridge, Mass.: Strangpressen von Uran.

Da der β-Bereich zu schmal ist, kann U nur im α-Bereich (unterhalb 650 °C) oder im γ-Bereich (oberhalb 760 °C) stranggepreßt werden. Oxydation sowohl als Festschweißen des U kann beim Strangpressen im α-Bereich durch eine Cu-Ummantlung des U verhindert werden. Im γ-Bereich hat sich eine Preßkonstruktion bewährt, bei der der größte Teil der Oberfläche oxydschicht in der Presse zurückgehalten wird. Glas hat sich als Schmiermittel bewährt, aber es kann im γ-Bereich auch ohne Schmierung gearbeitet werden, da hier mit viel geringeren Drücken gepreßt wird und daher die Gefahr des Festschweißens viel geringer ist. Um die Bestrahlungsempfindlichkeit herabzusetzen, wird im α-Gebiet gepreßtes U einer Wärmebehandlung im β-Gebiet unterzogen und abgeschreckt. Im γ-Gebiet gepreßtes U erleidet eine Kornverfeinerung durch Wärmebehandlung im α-Gebiet und wird anschließend im β-Gebiet behandelt. Außerdem werden auch binäre U-Legierungen mit Nb (5 und 10 %), V (5 %), Ti (1 und 5 %), Zr (2 und 50 %), Cr (5 %) und Mo (5 und 12 %) stranggepreßt. Es ist möglich, in einem Arbeitsgang mit Zr oder Zr-Legierungen umkleidete U-Stangen oder Röhren durch Strangpressen herzustellen.

JAMES M. TRAUB, DENTON T. DOLL und GALE S. HANKS, Los Alamos: Kaltbearbeitung von Uran.

Eine sehr eingehende Untersuchung des Kaltbearbeitungsverhaltens zeigt, daß U ohne besondere Schwierigkeiten gewalzt, tiefgezogen, gehämmert und zu feinem Draht verzogen werden kann. U hat eine Übergangstemperatur von 100–150 °C, und ist oberhalb dieses Bereiches duktil. Charakteristisch für U ist ein kritischer Verformungsgrad von 2,5 %, der einem Maximum der Korngröße im geglühten Metall entspricht. Einem Anstieg des Kaltverformungsgrades von 1 auf 2,5 % entsprach im bei 625 °C geglühten Blech ein Wachsen der Korngröße von 30 auf 150 μ. Bei einem weiteren Anstieg des Verformungsgrades auf 5 und 8 % fiel die Korngröße wieder auf 40 bis 30 μ zurück. Beim Glühen im Salzbad nimmt das Metall H₂ auf und wird dadurch brüchig. Glühen im Vakuum wird daher besonders dann empfohlen, wenn die Kaltbearbeitung nicht oberhalb der Übergangstemperatur, sondern bei Zimmertemperatur vorgenommen werden muß.

E. L. BRUNDIGE, DENTON T. DOLL, GALE S. HANKS und JAMES M. TAUB, Los Alamos: Schmelzschweißen von Uran.

U kann ohne Schwierigkeiten durch Schmelzen unter der Einwirkung eines zwischen einer W-Elektrode und dem Werkstück in einer Edelgasatmosphäre gespannten Lichtbogens geschweißt werden. Die Heliare-Elektrode ist geeignet, es kann aber auch in Argon gearbeitet werden. Zylindrische Teile mit Wandstärken zwischen 0,25 und 6,25 mm konnten zufriedenstellend verschweißt werden. Die Schweißnähte haben eine höhere Zugfestigkeit und Streckgrenze als gegossenes Metall.

JOHN L. ZAMBROW, Bayside, N.Y.: Pulvermetallurgie von Uran und Uran-Legierungen.

Heißpressen erlaubt die Herstellung von U-Teilen gleichförmiger Porosität bis zu einem Porenvolumen von 40 %. Die Bruchfestigkeit von 100 % dichtem, heißgepreßtem U ist 165 kg/mm². Dieser Wert nimmt ab zu 110, 70, 40 und 27 kg/mm² für Porositäten von 6, 12, 22 bzw. 29 %. Pulvermetallurgisch hergestellte U-Mo-Legierungen mit einem Mo-Gehalt oberhalb 1,4 % zeigten ausgezeichnete Temperaturwechselbeständigkeit. Eine Legierung mit 3,5 % Mo und einer Porosität von 4 % war bestrahlungsbeständiger als eine 100 % dichte Legierung gleicher Zusammensetzung. Es wird angenommen, daß die Verwerfung der porösen Probe dadurch verringert wird, daß die entstehenden gasförmigen Bestrahlungsprodukte durch das Poresystem entweichen können. In Versuchen mit unlegiertem U war ein entsprechender Effekt nicht zu beobachten, und es wird angenommen, daß dies auf die geringere Festigkeit der porösen Proben zurückzuführen ist.

HERBERT S. KALISH, Bayside, N.Y.: Pulvermetallurgische Herstellung von Uran und Uran-Legierungen.

Ein als pulvermetallurgisches Ausgangsmaterial geeignetes UPulver wird durch Vakuumzersetzung von UH₃ erhalten. Unlegiertes U wird daraus vorteilhaft durch Warmpressen hergestellt. Ein Druck von 1,7 t/cm² und 600 °C sind für vollständige Verdichtung ausreichend. Kaltpressen und Sintern von reinem U-Pulver führt zu Dichten von 18–18,5 g/cm³, aber die gesinterten Preßlinge sind sehr grobkörnig. Das Kornwachstum kann durch Zugabe von Legierungselementen verhindert werden. Für die Herstellung von Legierungen mit Mo (0,8–5,0 Gewichts-%), Nb (1,6–5,0 %), Si (0,42–0,5 %), Cr (1,0–5,0 %), Zr (2,0–5,0 %) und V (1,0–2,0 %) scheint Kaltpressen und nachfolgendes Sintern die günstigste Verarbeitungsmethode zu sein. Typische Arbeitsbedingungen sind Drucke zwischen 4 und 7 t/cm² und Temperaturen von 1100 °C. Sintern muß man im Hochvakuum. Für die Herstellung spezieller Legierungsteile kann auch Pulverwalzen, Warmpressen oder Strangpressen herangezogen werden. Messungen der Temperaturwechselbeständigkeit und Bestrahlungsversuche deuten darauf hin, daß gesinterte, gegossene und bearbeitete Materialien gleichwertig sind.

C. M. HENDERSON, G. W. TOMPKIN und D. E. RHODES, St. Charles, Missouri: Verschiedene Methoden zur Herstellung von Uradioxyd für Brennstoffelemente.

Die wichtigsten Ausgangsstoffe für die Herstellung von UO₂ sind UF₆ und angereichertes Erz. Das Fluorid, das in Gasdiffusionsanlagen erhalten wird, hat ²³⁵U-Werte zwischen dem natürlichen Gehalt von 0,71 % und über 90 % ²³⁵U. Das Erz und das daraus gewonnene Oxyd haben stets den natürlichen Isotopengehalt. Die Pulvereigenschaften des nach den verschiedenen chemischen und physikalischen Verfahren gewonnenen Dioxyds wurden verglichen. Mallinckrodt Chemical Works gehen für die Herstellung von UO₂ für keramische Brennstoffelemente von UF₆ aus. Gasförmiges UF₆ wird bei etwa 100 °C mit N₂ verdünnt, hydrolysiert zu Uranylfuorid, das durch Reaktion mit NH₄OH in NH₄-Diuramat überführt und ausgefällt wird. Das abfiltrierte und bei 100–200 °C getrocknete Diuramat wird thermisch zu U₃O₈ zerstetzt und dieses bei 800 °C in gespaltenem NH₃ zu UO₂ reduziert. Die Sinterfreudigkeit des erhaltenen Oxydpulvers ist um so größer, je niedriger die Füll- und Klopfichte sind. Für keramische Brennstoffelemente soll die Teilchengröße wesentlich kleiner als 1 μ sein und eine ausgesprochene Neigung zur Wiederoxydation bei 100 °C bestehen. UO₂-Pulver für Cermet-Brennstoffelemente (z. B. aus rostfreiem Stahl mit 30 % UO₂) wird aus dem oben beschriebenen Oxyd durch Sintern bei 1500–1700 °C und nachfolgendes Mahlen und Sieben erhalten. Zweckmäßige Korngrößenverteilungen für Cermet-Elemente liegen zwischen 5 und 150 μ.

J. GLATTER, Pittsburgh, Pa.: Herstellung von massivem Uradioxyd für Kernreaktor-Brennstoffelemente.

Verschiedene Methoden für die Herstellung gesinteter UO₂-Zylinder mit einer Dichte von mehr als 90 % der theoretischen (10,95 g/cm³) wurden beschrieben. Die Zylinder haben einen

kleineren Durchmesser als 1,25 cm und sind kürzer als 2,4 cm. Das Ausgangsmaterial ist durch H₂-Reduktion von U₃O₈ gewonnenes UO₂. Das Pulver wird verdichtet durch Schlickerguß, hydraulisches Strangpressen oder Kaltpressen. Nach dem Schlickergußverfahren erhaltene Stangen sintert man 8–10 h bei 1700–1725 °C in strömendem H₂. Stranggepreßte Stangen werden 5 h bei 1600 °C in H₂ gesintert. Beim Kaltpressen wird die Verdichtung durch Zugabe von TiO₂ (0,2 %) gefördert. Die erforderlichen Preßdrücke nehmen mit ansteigender Höhe der Zylinder zu und schwanken zwischen etwa 11 und 17,5 t/cm². Die Preßlinge werden zwischen 1600 ° und 1675 °C 5–8 h in H₂ gesintert.

T. J. BURKE, J. GLATTER, H. R. HOGE und B. E. SCHANER, Pittsburgh, Pa.: Fabrikation von hochdichten Uranradioxyd-Brennstoffkomponenten für den ersten Druckwasserreaktor.

Für die Brennstoffelemente des Druckwasserreaktors in Shippingport, Pa. werden etwa anderthalb Millionen UO₂-Zylinder (s. vorst. Ref.) von einer Dichte oberhalb 90 % gebraucht. Die entwickelten Produktionsmethoden erlauben die tägliche Herstellung von 25 000 Stück. Das Ausgangspulver (H₂-reduziertes UO₃, Fülldichte 3,1 g/cm³) wird zunächst mechanisch agglomeriert, um die Fließeigenschaften zu verbessern, dann in einer automatischen 100 t-Presse unter Benutzung von hartmetallbestückten Matrizen und Hartmetallstempeln bei einem Druck von 17,5 t/cm² verpreßt. Um Preßsätze zu verflüchtigen, werden die Preßlinge bei 800 °C in CO₂ erhitzt. Nach dem Abkühlen werden sie auf Al₂O₃-Platten in mit Mo-Elementen geheizte Durchsatzöfen (Länge der Heizzone etwa 1 m) eingeführt und bei 1675 °C und einer Durchföhrungsgeschwindigkeit von 30 cm/h in H₂ gesintert.

GEORGE KUCZYNSKI, Notre Dame, Ind.: Untersuchung des Sinterns von Aluminiumoxyd.

Geschliffene, reine Al₂O₃-Kugeln werden in W-Rohren in trockenem H₂, He, Vakuum und Luft auf 1700 ° bis 2000 °C erhitzt, und der Fortschritt des Sinterns wird durch Messen der entstehenden Verbindungsflächen zwischen benachbarten Kugeln verfolgt. Es wird gefunden, daß – wie bei Metallen – ein Gitterdiffusionsmechanismus für die beobachteten Sintereffekte verantwortlich ist. Die Sintergeschwindigkeit ist am höchsten in trockenem H₂. Dies wird erklärt durch die Annahme, daß die Reduktion von Al₂O₃ zur Bildung zusätzlicher Gitterfehlstellen führt. In Gegenwart von W- oder Mo-Oxyden in der Sinteratmosphäre entspricht die Zeitabhängigkeit des Sinterns einem viscosen Fließmechanismus, der dadurch zustande kommt, daß die Verunreinigungen sich im Al₂O₃ unter Bildung von gasförmigen oder flüssigen Oberflächenfilmen lösen. In trockenem H₂ findet gleichzeitig mit dem Sintern eine Facettierung, d. h. eine Umwandlung der Kugeln in Polyeder von hexagonaler Symmetrie statt.

K. A. SEMLAK und F. N. RHINES, Pittsburgh, Pa.: Tränkgeschwindigkeit von Metallen.

Ausgehend von einem weitgehend vereinfachten, im wesentlichen aus einem System paralleler Kapillaren bestehenden Modell wird eine Gleichung für die Höhe des kapillaren Anstieges von flüssigen Metallen in festen Metallpreßlingen in Abhängigkeit von der Tränkzeit, dem Kontaktwinkel (fest-flüssig), der Oberflächenspannung und Viscosität der flüssigen Phase sowie dem mittleren Abstand zwischen Teilchen des Preßlings abgeleitet. Die Geschwindigkeit des kapillaren Anstieges von flüssigem Cu und Pb in Fe- und Fe-Cu-Preßlingen und von flüssigem Ag in Cu-Preßlingen wird durch mikroskopische Untersuchung von longitudinalen Schnitten gemessen. Zum mindesten für Teilchengrößen unterhalb 0,177 mm scheint für alle benetzenden Systeme die von der abgeleiteten Gleichung geforderte lineare Beziehung zwischen der Höhe des Anstieges und der Quadratwurzel der Zeit erfüllt zu sein. Versuche, in denen Teilchengröße, Vorsinterungsgrad, Tränktemperatur und Atmosphäre variiert wurden, ergaben, daß die Kapillaren sich beim Beginn des Vorsinterns aufwölben und erst zu einem späteren Zeitpunkt zusammenziehen. Es wurde ferner festgestellt, daß die erste Stufe des Sinterns in der Gegenwart einer flüssigen Phase (Fließmechanismus) eine sehr kurze Dauer (Größenordnung 10⁻⁵ sec) hat. Das bedeutet, daß die beim Vorsintern gebildeten Brücken zwischen benachbarten Teilchen durch das Tränkmittel gelöst werden, und die Teilchen sich zu einer dichteren Packung umordnen.

KLAUS M. ZWILSKY und NICHOLAS J. GRANT, Cambridge, Mass.: Für hohe Temperaturen interessante Cu-SiO₂-und Cu-Al₂O₃-Legierungen.

Cu-SiO₂- und Cu-Al₂O₃-Legierungen wurden durch hydrostatisches Pressen der Pulvergemische (3 t/cm²), Sintern (1 h bei 500 °C, 2 h bei 1000 °C, H₂) und Strangpressen (760 °C) hergestellt. Das Kupferpulver war verhältnismäßig grobkörnig (< 44 μ), die Korngröße der Oxydpulver wurde variiert (Mittelwerte < 10 μ

und $0,3 \mu$). Die Oxydgehalte waren 1, 3 und 10 Volumen-%. Alle Legierungen zeigen eine Erhöhung der Rekristallisationstemperatur, die um so größer ist, je feiner das Oxydpulver ist. Am ausgeprägtesten ist dieser Effekt bei der 10% feinen Al_2O_3 -Pulver ($0,3 \mu$) enthaltenden Legierung. Die Temperaturabhängigkeit der Härte dieser Legierung weist darauf hin, daß bis zu 80°C unterhalb des Schmelzpunktes von reinem Kupfer keine Rekristallisation stattfindet. Die Standfestigkeiten dieser Legierung bei 450°C und Belastungszeiten von 10, 100 und 1000 h sind 9,5, 8,4 bzw. $7,7 \text{ kg/mm}^2$. Die Streckgrenze der stranggepreßten Legierung ist 21 kg/mm^2 , die Zugfestigkeit 28 kg/mm^2 , die Dehnung 15 % und die Einschnürung 7 %. Infolge der hohen Rekristallisationstemperatur hat Glühen bei 400°C praktisch keinen Effekt auf die Streckgrenze und Zugfestigkeit. Versuche mit grobkörnigem SiO_2 -Pulver ergaben keine entsprechende Erhöhung der Standfestigkeit. Der Bruch in $\text{Cu}-\text{SiO}_2$ -Legierungen bei 250°C ist – wie der in reinem Kupfer bei 350°C – interkristallinisch, während der Bruch in der $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Legierung bei 450°C transkristallinisch ist.

C. G. GOETZEL und ERIC GREGORY, Yonkers, N.Y.: Hochtemperatur-eigenschaften von stranggepreßten Nickel-Kobalt-Pulverlegierungen mit nichtmetallischen Zusätzen.

Es wurde ein Verfahren zum Strangpressen von ummantelten Pulvermischungen ausgearbeitet. Die Blechummantelung verhindert Oxydation bei der Strangpreßtemperatur. Versuche wurden ausgeführt mit 80/20-Ni-Cr- und mit Co-Legierungen. Es ergab sich, daß Zusätze von TiC , Al_2O_3 , MgO oder ThO_2 die Standfestigkeit wesentlich erhöhen. Die Dehnung wird allerdings gleichzeitig herabgesetzt, ist aber immer noch höher als die der Cermets.

E. B. WILSON, D. P. FERRISS und G. J. COMSTOCK, Hoboken, N.J.: Entwicklung verbesselter Koballegierungen durch heißes Nachverdichten von in Gegenwart von Zusatzstoffen gesinterten Metallpulvern.

Eine der Zusammensetzung X-40 entsprechende Stellit-Legierung mit 25 % Cr, 10 % Ni und 7,5 % W wird durch Sintern und nachfolgendes Schmieden zu annähernd voller Dichte gebracht. Die Standfestigkeit und Zugfestigkeit der geschmiedeten Proben sind bei etwa 800°C praktisch identisch mit den entsprechenden Werten genau gegossener X-40-Legierungen. Bei Zimmertemperatur sind Zugfestigkeit und Dehnung der geschmiedeten Legierung höher, und die geschmiedeten Proben weisen eine feinere Struktur und insbesondere eine feinere und gleichmäßige Verteilung ausgeschiedener Carbide auf. Bei Zusätzen von 0,25–5 % von TiC , WC, ZrB_2 , CrB_2 , TiB_2 , B und MoSi_2 wurde eine Erhöhung der Standfestigkeit gefunden. Die Erhöhung war besonders ausgeprägt im Falle der Boride (bis zu 30 %) und war von keinem Dehnungsverlust begleitet. Es wird angenommen, daß der günstige Effekt der Boride auf die Bildung von Carbiden und Bor zurückzuführen ist. Die bor-haltigen Legierungen zeigen auch eine wesentlich erhöhte Ermüdungsgrenze.

JEROME F. KUZMICK, Conshohocken, Pa.: Entwicklung der Herstellung von Eisenpulver für Pulvermetallurgie und andere Anwendungen nach dem Wasserstoff-Prozeß.

Die Anwendung der in der Petroleumindustrie entwickelten Staubfließtechnik erlaubt die direkte Wasserstoff-Reduktion von im Schwebzustande befindlichen Erzteilchen zu Pulver. Durch Erhöhung des Wasserstoff-Druckes auf etwa 30 atm kann die Reduktionstemperatur auf etwa 540°C herabgesetzt und damit das Zusammenbacken des reduzierten Pulvers verhindert werden.

D. P. FERRISS und J. G. BYRNE, Hoboken, N.J.: Einfluß der spezifischen Oberflächengröße von Eisenpulvern auf die Eigenschaften von heiß nachverdichteten gesinterten Proben.

Gesinterte Preßlinge von Eisenpulvern gleicher Korngrößen-Verteilung aber verschiedener spezifischer Oberflächengröße wurden in Matrizen auf etwa 980°C erhitzt und durch Hammer-schläge auf eine Dichte von mindestens 98,5 % der theoretischen gebracht. Die Oberflächengröße der Pulver wurde durch Luft-durchlässigkeitsmessungen ermittelt. Für vergleichbare Dichten steigt die Zugfestigkeit der gehämmerten Proben mit zunehmender spezifischer Oberflächengröße der Ausgangspulver. Einer Zunahme der spezifischen Oberflächengröße von 0,13 auf $0,52 \text{ m}^2/\text{g}$ entspricht z. B. eine Zunahme der Zugfestigkeit um mehr als 18 %. Die Korngröße des nachverdichteten Endprodukts ist um so feiner je größer die spezifische Oberfläche des Ausgangspulvers ist.

WILLIAM N. HAYDEN, JOHN D. SHAW und WALTER V. KNOPP, Patterson, N.Y.: Vom Metallpulver zu festen Blechstreifen – Stand der technischen Produktion.

Walzen von Metallpulvern zu Blechen ist in Massenfabrikation möglich. Optimale Wirtschaftlichkeit erfordert aber ein Produktionsvolumen von etwa 50 t je Tag. Das Verfahren ist besonders

geeignet für das Walzen von Kupferpulvern. Nach dem Kaltrollen ist die Dichte etwa 80–85 % der theoretischen (eine höhere Gründichte würde zu Ausdehnung während des Sinterns führen). Nach dem Sintern ist die Dichte zwischen 99,3 und 99,6 %. Die Zugfestigkeiten von gewalzten Pulvern von Cu, Ni, Al, Fe und rostfreiem Stahl (18/8) waren in der gegebenen Reihenfolge 28,5, 39, 12, 32,5 bzw. 75 kg/mm^2 , die entsprechenden Dehnungswerte 34, 40, 25, 12,5 bis 22 bzw. 33 %.

WILLIAM D. KLOPP, CHESTER T. SIMS und ROBERT I. JAFFEE, Columbus, Ohio: Oxydation und Verunreinigung von Niob bei hohen Temperaturen.

Die Oxydations- und Verunreinigungsgeschwindigkeiten von vakuumgeschmolzenem Niob in O_2 und Luft wurden zwischen 600°C und 1200°C bestimmt. Die Reaktionen in O_2 wurden manometrisch, die in Luft durch Messung der Gewichtszunahme verfolgt. Der Fortschritt der Verunreinigung durch Diffusion wurde durch Bestimmung der Knoop-Härte in Abhängigkeit der Entfernung von der Probenoberfläche erfaßt. Alle Oxydationskurven waren linear. Die Oxydationsgeschwindigkeit in Luft war kleiner als die in O_2 . Die molare Aktivierungsenergie in O_2 zwischen 600°C und 1100°C war 5410 cal.; bei 1200°C war die Reaktionsgeschwindigkeit zu hoch für die Auswertung nach Arrhenius. Die Aktivierungsenergie in Luft zwischen 600°C und 1200°C betrug 10100 cal. Die gebildete Zunderschicht besteht aus einer dünnen, schwarzen Zwischenschicht (bestehend aus NbO und orientiertem Nb_2O_5) und einer porösen, weißen Nb_2O_5 -Außenschicht. Der Beitrag des Stickstoffs zur Verunreinigung durch Diffusion kann vernachlässigt werden. Aus den Härtewerten werden die Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in Nb berechnet; die molare Aktivierungsenergie der Diffusion ist 24900 cal. Da die Diffusionsgeschwindigkeit nicht durch Änderungen des O_2 -Druckes beeinflußt wird, kann angenommen werden, daß der Sauerstoff von der Zwischenschicht in die Metalloberfläche hineindiffundiert. Die für die Oxydation geschwindigkeitsbestimmende Reaktion ist demnach die Diffusion des Sauerstoffs durch die $\text{NbO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Zwischenschicht. Die Dicke dieser Schicht scheint sehr schnell einen Grenzwert zu erreichen, worauf dann die Oxydation linearen Charakter (mit gleichbleibender Dicke der Zwischenschicht) annimmt.

CHESTER T. SIMS, WILLIAM D. KLOPP und ROBERT I. JAFFEE, Columbus, Ohio: Untersuchung des Oxydations- und Verunreinigungswiderstandes von binären Niob-Legierungen.

Binäre Nb-Legierungen mit bis zu 35 Atom-% Ti, Cr und Zr, 25 Atom-% V, Mo, Ta und W, und 5 Atom-% Be, B, Co, Fe, Mn, Ni, Al und Si wurden in Luft bei 600 , 800 und 1000°C untersucht. Die Methoden entsprechen den für die Untersuchung von unlegiertem Nb angewandten (s. vorst. Ref.). Die Messungen der Gewichtszunahme durch Oxydation werden durch Messungen der Gewichtsabnahme nach Abkratzen der Zunderschichten ergänzt. Die Zunderschichtdicke von Nb wird wesentlich erhöht durch Ti, V, Mo und Cr; die wirksamsten atomaren Konzentrationen sind 25 % Ti, 10 % V, 5 % Mo und 5 % Cr. Die Zunderschichtdicke der 25 % Ti-Legierung bei 600°C und 800°C war nicht höher als $1/10$ bis $1/20$ der für reines Nb beobachteten. Zr setzt die Zunderschichtdicke bei 600°C und 800°C herab. Ta, W, B und Si haben keinen wesentlichen Einfluß auf die Oxydationsgeschwindigkeit. Die Versuche mit den anderen Legierungselementen erlauben wegen zu hoher Schmelzverluste keine endgültigen Schlüsse. Zr, Ti, Cr und in geringerem Ausmaß auch V setzen die durch Härtebestimmungen ermittelte Verunreinigung durch Sauerstoff-Diffusion herab, während Mo, Ta, W und Si keinen messbaren Einfluß haben.

R. F. DOMAGALA, D. W. LEVINSON und D. J. MCHERSON, Chicago, Ill.: Umwandlungskinetik und mechanische Eigenschaften von Zr-Mo-Legierungen.

Die Zeit-Temperatur-Umwandlungskurven von Zr-Legierungen mit 1,3, 3,3, 5,4 und 7,5 % Mo wurden durch Bestimmung des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Glühdauer festgelegt, und Zugfestigkeit sowohl als Kerbschlagzähigkeit der gleichen Legierungen wurden nach verschiedenen Wärmebehandlungen bestimmt. Die Umwandlung setzt bei 600 – 650°C ein. Die Glühdauer, die zum Einleiten der Umwandlung notwendig ist, wächst mit zunehmendem Mo-Gehalt. Die besten mechanischen Eigenschaften (z. B. Zugfestigkeit: 95 kg/mm^2 , Dehnung: 12 %, Einschnürung: 29 %) zeigt die Legierung mit 1,3 % Mo nach isothermer Abschreckung. All anderen Legierungen waren spröde. Verantwortlich für die Brüchigkeit dürfte eine erstmalig beobachtete ω -Phase, eine Zwischenstufe der $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung, sein. Die vorläufige Indizierung weist auf eine tetragonale Struktur ($c/a = 1,45$) der ω -Phase hin.

O. J. HUBER, J. E. GATES, A. P. YOUNG, M. PO-BERESKIN und P. D. FROST, Columbus, Ohio: Autoradiographisch bestimmte Wasserstoff-Verteilung in wärmebehandeltem Titan.

In zweiphasigen Titanlegierungen, die verhältnismäßig große Mengen von Elementen enthalten, die die β -Phase stabilisieren, führt Duplex-Wärmebehandlung zur Bildung einer im Ätzbild dunkel erscheinenden Phase in den α - β -Grenzflächen. Autoradiographische Versuche mit Tritium als Indikator wurden an einer Legierung mit 3% Mn, 1% Fe, 1% Cr, 1% Mo und 1% V ausgeführt. In Übereinstimmung mit dem elektronenmikroskopischen Befund zeigen die autoradiographischen Befunde, daß die Grenzflächenphase ein Titanhydrid oder zumindesten wasserstoff-reich ist. Die Befunde zeigen ferner, daß die β -Phase von Titanlegierungen wasserstoff-reicher ist als die α -Phase.

H. J. BEATTIE, jr. und W. C. HAGEL, Schenectady, N.Y.: Intermetallische Verbindungen in Titan-gehärteten Verbindungen.

Der Alterungsmechanismus von Eisenlegierungen der Klasse A-286, die neben 26% Ni und 15% Cr geringe Mengen von Ti, Al, Mo, V und Si enthalten, wurde metallographisch, elektronenmikroskopisch, röntgenographisch und durch Elektronenbeugung untersucht. Die Befunde lassen sich durch die Annahme interpretieren, daß ausgeschiedenes Ni sich mit den Phasen γ' (Ni₃Al), η (Ni₃Ti) und G (wahrscheinlich Ni₁₃Ti₈Si₆) verbindet. Im Gegensatz zu σ - und Laves-Phasen erlauben die interatomaren Abstände in γ' , η und G den Einbau von Ni. Während γ' für die normale Dispersionshärtung verantwortlich ist, führt die Bildung der G-Phase zu weiterer Ni-Abscheidung und damit zur Bildung von Laves-Phasen im Korninneren. Vakuumgeschmolzene Si-arme Legierungen zeigen weder G- noch Laves-Phasen, dafür aber eine neue, bisher nicht identifizierte Phase.

J. R. UPP, F. H. BECK und M. G. FONTANA, Columbus, Ohio: Einfluß von Nickel auf die Korngrenzenkorrosion von 18%-Chromstählen.

Nichtrostender Cr-Ni-Stahl (18/8) verliert den Widerstand gegen Korngrenzenkorrosion durch eine Glühbehandlung bei 650 bis 760 °C. Die gleiche Behandlung erhöht dagegen den Widerstand eines Cr-Stahls mit 18% Cr. Abschrecken von 1040–1095 °C hat den entgegengesetzten Effekt, d. h. erhöht den Widerstand des Cr-Ni-Stahls und setzt den des Cr-Stahls herab. Durch Korrosionsversuche an 12 gegossenen und gewalzten Stählen mit 18% Cr und 0 bis 8,3% Ni wird festgestellt, daß die Übergangskonzentration zwischen 2,5 und 3% Ni liegt. Stähle mit niedrigerer Ni-Konzentration müssen die gleiche Wärmebehandlung erhalten wie die ferritischen Cr-Stähle, und Stähle mit höheren Ni-Gehalten die gleiche wie die austenitischen 18-8-Stähle. Stähle beider Klassen widerstehen Korngrenzenkorrosion nach Abschrecken von 760 °C.

R. A. SWALIN, A. MARTIN und R. OLSON, Minneapolis, Minn.: Diffusion von Magnesium, Silicium und Molybdän in Nickel.

Die Diffusion von Mg, Si und Mo in Ni wurde im Konzentrationsgebiet unterhalb 1 Atom-% untersucht. Um Korngrenzendiffusionseffekte auszuschalten, wurden grobkörnige Proben (0,5–10 mm) benutzt. Die Schweißnähte zwischen den vakuumgeschmolzenen Diffusionspartnern wurden durch Anwendung eines Druckes von 8,5 kg/mm² bei 1000 °C in Wasserstoff hergestellt und mit Hilfe von Wolframdrähten (0,025 mm Durchmesser) markiert. Si und Mo wurden spektrophotometrisch, und Mg wurde spektrographisch bestimmt. Die Messungen ergaben für Mg, Si bzw. Mo die Frequenzfaktoren 0,44, 1,5 bzw. 3,0 cm²/sec und die Aktivierungswärmen 56, 61,7 bzw. 68,9 kcal je Grammatom. Mit Ausnahme von Mg sind die Aktivierungswärmen in der Größenordnung der Aktivierungswärme für die Selbstdiffusion von Ni (66,8). Die Ergebnisse scheinen darauf hinzuweisen, daß der Wertigkeit der diffundierenden Atome eine kleinere Bedeutung zukommt als zuvor angenommen wurde.

A. SAWATZKY und F. E. JAUMOT, jr., Philadelphia, Pa.: Diffusion der Elemente der Untergruppen I B und IIB in Silber.

Die Diffusion von Cu und Hg in Ag-Einkristallen wurden mit Hilfe hochaktiver Isotopen untersucht. Die Temperaturbereiche sind 716,5–944,5 °C (Cu) und 653–947,5 °C (Hg). Die gefundenen molaren Aktivierungswärmen (46,1 kcal für Cu; 38,1 für Hg) und Frequenzfaktoren (1,23 cm²/sec für Cu; 0,079 für Hg) wurden zu den entsprechenden Literaturwerten für die Diffusion von Au, Cd und Zn in Ag und die Selbstdiffusion von Ag in Beziehung gesetzt. Mit der Ausnahme von Hg sind die Aktivierungswärmen innerhalb einer Untergruppe annähernd gleich, während die Frequenzfaktoren erhebliche Unterschiede aufweisen. Die Ergebnisse erlauben die Folgerung, daß im Falle von Mischkristallbildung die

Atomgröße des diffundierenden Atoms die Aktivierungswärme nicht maßgebend beeinflußt. Die Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit mit der Wertigkeit des diffundierenden Atoms wurde bestätigt. Die Ergebnisse sind aber nicht in Einklang mit der Annahme, daß die Diffusionsgeschwindigkeit allgemein um so höher ist, je niedriger die maximale Löslichkeit des diffundierenden Atoms ist. Diese Beziehung ist nicht erfüllt für Au bei niedrigen Temperaturen.

J. F. SMITH, C. E. CARLSON und F. H. SPEDDING, Ames, Iowa: Elastische Eigenschaften von Yttrium und elf Seltenern Erden.

Elastizitätsmodul, Schermodul und Stauchbarkeit (reziproke Druckfestigkeit) der in der Tabelle angeführten Elemente wurden aus Messungen der Ultraschallgeschwindigkeiten berechnet.

Element	Elastizitätsmodul $\times 10^{-11}$ dyn/cm ²	Schermodul $\times 10^{-11}$ dyn/cm ²	Stauchbarkeit $\times 10^6$ cm ² /kg
Y	6,63	2,62	2,09
La	3,84	1,49	3,24
Ce	3,00	1,20	4,95
Pr	3,52	1,35	3,28
Nd	3,79	1,45	3,02
Sm	3,41	1,26	2,56
Gd	5,62	2,23	2,52
Tb	5,75	2,28	2,45
Dy	6,31	2,54	2,39
Ho	6,71	2,67	2,14
Er	7,33	2,96	2,11
Yb	1,78	0,70	7,12

Stauchbarkeit sowohl als Schermodul der Seltenen Erden stehen in annähernd linearer Beziehung zur Atomnummer. Ausnahmen (Ce und Yb im Falle der Stauchbarkeit, La, Sm und Yb im Falle des Schermoduls) sind auf Unterschiede in der Kristallstruktur zurückzuführen.

J. B. NEWKIRK, Schenectady, N.Y.: Ausscheidungsmechanismus in einer Kupfer-Legierung mit 2,5% Fe.

Grobkörnige Proben einer Cu-Legierung mit 2,5% Fe wurden durch Vakuumschmelzen hergestellt, und der Mechanismus der Eisen-Ausscheidung wurde durch Bestimmung der Härte, röntgenographische, metallographische und elektronenmikroskopische Messungen untersucht. Die Ergebnisse erlauben die Schlüssefolgerung, daß α -Fe und γ -Fe gleichzeitig abgeschieden werden, und daß in den ersten Stufen die Ausscheidung der γ -Phase vorherrscht. In den späteren Stufen lösen sich die γ -Teilchen auf, und die gelösten Fe-Atome diffundieren durch das Cu-Gitter zu den stabilen α -Teilchen. Auf diese Weise wachsen die α -Teilchen bis die γ -Phase vollständig verschwunden ist. [VB 7]

Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie

10. bis 12. Oktober 1957 in Berlin¹⁾

E. BAERLECKEN, Düsseldorf: Korrosionserscheinungen durch Schwefel-Verbindungen.

Kohle, Erdöl und Erdgas enthalten u. U. recht erhebliche Mengen Schwefel und Schwefel-Verbindungen, die bei der Verarbeitung (z. B. beim Destillieren des Erdöls) oder beim Verbrennen zu Korrosionen Anlaß geben. Naturgemäß wird diese Korrosion auch durch Druck, Temperatur, Art der Begleitelemente und Bindungsform des Schwefels beeinflußt. Es ist zu unterscheiden zwischen Reaktionen, die in der Gasphase ablaufen, und solchen in wässriger Phase.

Die Korrosionen in der Gasphase können unter oxydierenden oder reduzierenden Bedingungen verlaufen. Oxydierende Bedingungen herrschen beim Verbrennen, wobei die Korrosionen wesentlich geringer sind im Vergleich zu reduzierenden Bedingungen, wie sie z. B. in verschiedenen Anlagen der Erdölwerke auftreten, bei denen H₂S gebildet wird. Das relativ gute Verhalten der technischen Stähle gegenüber oxydischen Schwefel-Verbindungen bei hohen Temperaturen ist wohl auf eine ähnliche Verzunderung zurückzuführen wie durch Luft, so daß die bekannten hitzebeständigen Werkstoffe verwendet werden können. Der durch Reduktion entstandene H₂S greift dagegen legierte Stähle (bis 7% Chrom) ebenso an, wie unlegierten Stahl und zwingt entweder zu einer starken Verminderung der Betriebstemperatur oder zur Verwendung von ferritischen Stählen mit über 15% Chrom oder zu

¹⁾ Weitere, vor allem chemisch-technische Referate vgl. Chemie-Ing.-Techn. 30, 42 [1958].

austenitischen Chrom-Nickel-Stählen. Auch Aluminium ist recht beständig, was beim „Alitieren“ von Stahloberflächen ausgenutzt wird.

Wäßrige Lösungen greifen alle Stähle mehr oder weniger an. Hier steht die Spannungsrißkorrosion durch H₂S-haltiges Wasser im Vordergrund. Deshalb wird der Grad der Werkstoff-Empfindlichkeit besonders von seiner Festigkeit beeinflußt. Diese sollte auf 85 kg/mm² beschränkt sein. Bleiüberzüge erhöhen die Beständigkeit.

M. FREUND und G. FÖLDIAK, Budapest: *Chemische Veränderungen von Kohlenwasserstoffen im Hochspannungsfeld*.

Das Verhalten von Kohlenwasserstoffen in Hochspannungsfeldern ist z. B. für die Herstellung und Verwendung von Elektroisolierölen (Transformatorenölen) wichtig. Im Mittelpunkt stehen Gasaufnahme und Gasabsorption. Es wurde untersucht: a) Einfluß der verschiedenen Strombedingungen (Kennzahlen, Stromdichte, Feldstärke); b) Einfluß von Gasdruck, Temperatur und Filmstärke an den Kondensatorwänden; c) Verhalten verschiedener Kohlenwasserstoffe bzw. Kohlenwasserstoffe; d) Einfluß verschiedener Gase. Aus den Resultaten ist allgemein zu schließen, daß Reaktionen der Gasabsorption und der Gasaufnahme parallel nebeneinander verlaufen. Die Richtung wird nicht nur von den Versuchsbedingungen, sondern auch von der Zusammensetzung der Gasatmosphäre und des Dielektrikums beeinflußt. Paraffinkohlenwasserstoffe geben Wasserstoff ab, aromatische Kohlenwasserstoffe absorbieren Wasserstoff. Naphthene zeigen beide Erscheinungen; die Wasserstoff-Aufnahme ist wahrscheinlich auf Ringspaltungen zurückzuführen. In Wasserstoff-Atmosphäre ist die Gasabsorption meist niedriger als bei Stickstoff, woraus ebenfalls Schlüsse auf parallelverlaufende Reaktionen der Wasserstoff-Aufnahme und -Abgabe gezogen werden können.

Bei Paraffinkohlenwasserstoffen konnte aus der Zusammensetzung der abgespaltenen Gase eine Abhängigkeit zur chemischen Struktur nachgewiesen werden. Es scheinen auch einige Analogien zwischen den Reaktionen im elektrischen Kraftfeld und strahlenschemischen Effekten zu bestehen.

T. H. HABER, Datteln (Westf.): *Rohbenzol-Gewinnung in der Ferngasdruckstufe der Kokerei*.

Die Überschußgase aus den Zechenkokereien werden an das Ruhrgas-Fernleitungsnetz unter Druck abgegeben, so daß – im Gegensatz zu früher – die Bestrebungen stärker dahingehen, die Reinigungsprozesse (Entnaphthalinierung, Schwefelwasserstoff-Entfernung) zu denen auch die Benzol-Entfernung gehört, in die Druckstufe zu verlegen.

Drei Verfahren haben Bedeutung erlangt: 1. Das Gastiefkühlverfahren (Benzol wird bei -40 °C ausgefroren), 2. Die Kaltwäsche (Gas wird mit zirkulierendem Solventnaphtha bei 18 °C ausgewaschen), 3. Das Druck-Waschverfahren (Auswaschen mit „Benzolwaschöl“ wie bei Niederdruckwäsche, sowohl bei Normaltemperatur als auch bei 5 °C. Das benzolangereicherte Waschöl wird getrennt aufgearbeitet oder zusammen mit Niederdruckprodukt). Alle Verfahren sind in die Hochdruckgas-Kühlung eingebaut, gleichzeitig wird Naphthalin in flüssiger Form (Benzol-Lösung) mit ausgeschieden. Die Wirtschaftlichkeit der Verfahren ist weitgehend von der Gleichmäßigkeit der Gasabgabe abhängig (Schwankungen über Wochenenden), im Rahmen der Gesamtbenzinproduktion ist sie gegeben.

H. KÖLBEL und E. VORWERK, Berlin: *Kohlenwasserstoff-Synthese aus Kohlenoxyd und Wasser an Kobalt- und Ruthenium-Kontakten*.

Höhere Kohlenwasserstoffe und sauerstoff-haltige Verbindungen wurden bisher meist mit Eisenkatalysatoren dargestellt. Die katalytische Beschleunigung ist auch mit Kobalt und Ruthenium möglich, und zwar sowohl bei normalen wie bei höheren Drücken.

Bei Verwendung von Kobalt in fester Phase ist eine außerordentlich geringe Metall-Bildung festzustellen. Die Folge sind Verflüssigungsgrade von 98–99 % und Ausbeuten bis zu 200 g C₃-Kohlenwasserstoffe pro m³ Kohlenoxyd. Bei Ruthenium als fester Kontakt ist der Anteil der Wassergasreaktion sehr hoch, wenn bei Normaldruck und in der Gasphase gearbeitet wird. In der Flüssigphase und bei Drucken von ca. 100 atm entstehen nahezu ausschließlich hochschmelzende Paraffine, wobei das Wasser aus dem Flüssig-Kontakt gleichzeitig als Trägermedium und als Reaktionspartner wirkt. Als Gas wird dann nur Kohlenoxyd oder Kohlenoxyd-Inertgas-Gemisch verwendet.

L. RAPPEN, Duisburg-Meiderich: *Neue Wege zur quantitativen Bestimmung der Hauptbestandteile von technischen Phenol-Gemischen*.

Die aus Steinkohleterren stammenden technischen Phenol-Gemische enthalten als Hauptbestandteile Phenol, Kresole, Dimethylphenole und in höheren Fraktionen Isopseudocumol.

Vortr. berichtete über Verfahren, die es gestatten, diese Hauptbestandteile rasch, mit ausreichender Genauigkeit, ohne besonders geschultes Personal und ohne kostspielige, komplizierte Apparaturen zu bestimmen. Die Methode basiert auf der Ermittlung der Erstarrungspunkte einer großen Zahl Gemische der Homologen untereinander auf Grund der Erstarrungspunkte der reinen Substanzen und der Zusammenfassung der Werte in Diagrammen. Tabellen, die aus den erhaltenen Kurven errechnet werden, lassen zu jedem Erstarrungspunkt den Gehalt an Einzelstoff ablesen. Manche Homologen gehen jedoch beim Mischen untereinander Additionsverbindungen ein, so daß das Raoult'sche Gesetz seine Gültigkeit verliert. Vortr. hat verschiedene bisher nicht bekannte Additionsverbindungen in die Methode eingeführt, um über eine Reihe von Verbindungen mit ausgeprägten Erstarrungspunkten verfügen zu können. Damit kann die Grundmethode auch beim Auftreten von Additionsverbindungen benutzt werden. Die Bestimmung des Phenols und m-Kresols mit hoher Genauigkeit ist in jedem Gemisch ohne Destillation möglich.

L. WIESNER, Hannover: *Bedeutung der Strahlenchemie für die Verarbeitung von Erdöl und Kohle*.

Mit der technischen Anwendung der Kernstrahlung ist zwar erst in etwa 10 Jahren zu rechnen, doch sollten bereits jetzt systematische Arbeiten aufgenommen werden. Die Wirkung ionisierender Strahlen (Elektronen-, Röntgen- und γ-Strahlen) beim Durchgang durch Materie besteht in der Erzeugung ionisierter Moleküle und führt dadurch zum Bruch chemischer Bindungen, als deren Folge freie Radikale entstehen. Kohlenwasserstoffe verschiedener Bindung sprechen je nach Strahlungsenergie verschieden an. So absorbieren Aromaten wesentlich größere Energiemengen als Paraffinkohlenwasserstoffe, bevor Veränderungen eintreten. Gewisse Stoffe vermögen die Strahlenwirkung „katalytisch“ zu intensivieren. Es ist anzunehmen, daß die Kernstrahlung in der Erdölindustrie in der ersten Anwendungsstufe zur Veränderung bestimmter Eigenschaften, z. B. zum Entschwefeln (Mercaptan-Entfernung) verwendet werden wird.

Die Bedeutung der Strahlenchemie wird darin gesehen, daß neue Reaktionen zu bisher unbekannten Produkten führen können und strahlenchemische Prozesse sich vielen konventionellen Prozessen als überlegen erweisen werden.

A. HOPPE, Frankfurt/M.: *Die Harnstoff-Entparaffinierungsanlage in Heide*.

Vortr. berichtet über die Erfahrungen mit der von der Edeleanu-Gesellschaft mbH., Frankfurt/Main für die DEA in Heide im Jahre 1954 erstellten Entparaffinierungsanlage, die mit Harnstoff arbeitet. Die Anlage wurde mit einer Gasölfraktion (Siedebereich 320–380 °C) betrieben. Versuchsweise wurden auch andere Gasölfraktionen behandelt, der Erfolg war ebenfalls gut. Als Aktivator wurde Wasser, als Lösemittel Methylenechlorid gewählt, beide haben sich sehr gut bewährt.

Harnstoff bildet mit Paraffin Addukte, die bei einer Wasser-konzentration von 20 Gew.-% in der Harnstoff-Lösung in einfacher Weise mit einem Metallfilter entfernt werden können. Der Gesamtverlust an Harnstoff beträgt durchschnittlich 2 kg/t des Destillates. Als Material für die Apparaturen reicht gewöhnlicher Stahl vollkommen aus. Leicht legierter Stahl wird nur an Stellen verwendet, die mit heißer Harnstoff-Lösung in Berührung kommen. Ablagerung von Harnstoff und Addukten sowie Rohrverstopfungen ließen sich mit Kunststoffauskleidungen vermeiden. Für die Wirtschaftlichkeit ist der Paraffingehalt des Gasöls maßgebend, wobei das Harnstoff-Addukt-Verfahren bei Paraffingehalten unter 15 % Paraffin den üblichen Lösemittelverfahren überlegen ist.

[VB 989]

Deutsche Gesellschaft für Holzforschung

29. und 30. Oktober 1957 in München

Aus den Vorträgen:

H. H. DIETRICH, Reinbek: *Papierchromatographie und Analyse von Holzschutzmitteln*.

Die chemische Analyse organischer Holzschutzmittel wird oft durch Holzhaltsstoffe verfälscht oder gestört. Bei Anwendung der Papierchromatographie bietet sich neben der einfachen Abtrennungsmöglichkeit der R_f-Wert als zusätzliche charakteristische Stoffkonstante an. Mit heptan-gesättigtem Methanol als stationärer Phase und methanol-gesättigtem Heptan als mobiler Phase wurden nach Laufzeiten von ca. 5 h auf dem Papier Schleicher und Schüll 2043 b MgI getrennt: Pentachlorphenol, R_f = 0,57, Nachweis mit wäßriger Lösung von Kupfersulfat und Natriumacetat als braunrotes Kupfersalz; DDT, R_f = 0,87, und „Gamm-

xan", $R_f = 0,76$, Nachweise mit methylalkoholischer KOH, wäßriger Silbernitrat-Lösung und HNO_3 (1:3) und anschließender Belichtung des gebildeten Silberchlorids; E 605, $R_f = 0,06$, Nachweis mit wäßrigem Alkali als gelbes p-Nitrophenolat; Salicylanilid, $R_f = 0,12$, α -Naphthol, $R_f = 0,18$, β -Naphthol, $R_f = 0,14$, Nachweise mit diazotiertem Benzidin als ockerfarbener, blauvioletter und rotvioletter Fleck; Acridin, $R_f = 0,65$, Chinolin, $R_f = 0,48$, Isochinolin, $R_f = 0,43$, Nachweise mit Dragendorffs Reagenz als orangefarbene Flecken; Carbazol, $R_f = 0,90$, Anthracen, $R_f = 0,82$, Nachweise durch blaue Floreszenz im UV-Licht. Einige der angeführten Verbindungen wurden in sechs Handelssteölen ermittelt und z. T. halbquantitativ (Fleckengröße) bestimmt.

W. SANDERMANN, Reinbek: Untersuchungen frühgeschichtlicher Hölzer und deren Bedeutung für den Holzschutz.

Da keines der heutigen Holzschutzmittel allen daran zu stellenden Anforderungen genügt, wurde eine größere Anzahl synthetischer Verbindungen auf ihre Wirksamkeit geprüft. Von 17 chlorierten Benzalanilinen waren 13 gegen Termiten wirksam, aber nur

vier gegen Bläuepilze. Leider waren diese wie auch wirksame Verbindungen anderer Stoffklassen (mehrkerne Phenole) zu leicht flüchtig und damit ihre Wirkdauer zu gering. Aus diesem Grunde interessierten Wirkstoffe gut erhaltenen frühgeschichtlichen Hölzer. Da für deren botanische Klassifizierung anatomische Merkmale nicht ausreichten, wurde die Papierchromatographie zu Hilfe genommen. So wurden folgende Hölzer bestimmt: a) Ägyptisches Holz 1 aus 3. Dynastie (ca. 2500 v. Chr.), *Rhamnaceae*, Gattung *Zizyphus*, Wirkstoff: Anthrachinon-Derivat; b) Ägyptisches Holz 2 aus 20.–24. Dynastie (ca. 1200–712 v. Chr.) Libanonceder, Wirkstoff unbekannt; c) Holz aus dem Tempel IV von Tikal, Guatemala, altes Mayareich, ca. 700 n. Chr., Holzart: *Achras zapota* (= Chicle wood), Inhaltsstoffe: Bassia-Saponin (unwirksam gegen Termiten) und noch unbekannte, termitenwirksame Stoffe; d) Holz aus Chichen Itza, Yucatan (Neues Mayareich) (ca. 1100 n. Chr.): *Caesalpinia platyoba* oder *Brasilettia violacea*. Inhaltsstoffe: Brasilin (unwirksam gegen Termiten) und zwei noch unbekannte Stoffe. Die frühgeschichtlichen Hölzer c) und d) waren noch voll wirksam und töteten Termiten in einigen Tagen. [VB 997]

Rundschau

Eine superschnelle „Wilson-Kammer“. Während Zählrohr und Szintillationszähler geladene Teilchen nur zählen, werden die Spuren in der Photoplatte und der Wilsonschen Nebelkammer sichtbar und messbar. Nicht nur die Photoplatte, auch die Nebelkammer ist aber viel zu langsam, um den raschen zeitlichen Ablauf kernphysikalischer Ereignisse aufzulösen. Der Szintillationszähler dagegen hat ein Auflösungsvermögen von weniger als 10^{-9} sec. Deswegen hat G. T. Reynolds (Princeton) versucht, den Szintillationszähler so abzuwandeln, daß er wie die Nebelkammer Spuren messbar macht. Lagen von 0,5 mm starken Fäden aus Szintillationsmaterial (z. B. Polystyrol mit Szintillationszusätzen) wurden kreuzweise übereinander geschichtet und bilden einen Block. Die längs der Teilchenspur in den einzelnen Fäden erzeugten Lichtquanten werden durch Totalreflexion (Lichtleiter) zu den Fadenenden fortgeleitet: an den Stirnflächen des Blocks erscheint die Spur in zwei zueinander senkrechten Ebenen projiziert. Es fehlt noch das geeignete elektronische Gerät, etwa ein höchstempfindliches Ikonoskop, welches imstande ist, zwei Momentbilder der Stirnseite des Szintillationsblocks, die zeitlich 10^{-9} sec. oder rascher aufeinanderfolgen, aufzuspeichern und der Auswertung zugänglich zu machen; doch scheint diese Aufgabe in naher Zukunft lösbar. (Chem. Engng. News 35, v. 2. Dez. 1957 S. 58). — Mü (Rd 42)

Spurenanalyse von Aluminium und Titan. Nach einem spektrochemischen Verfahren von O. G. Koch werden aus 1 g Probematerial (Metalle oder 1 g Metall enthaltende Verbindungen) die Spurenmetalle durch Extraktion mit Ammoniumpyrrolidin-dithiocarbamat, Dithizon und Chloroform bei den pH-Stufen 3, 5, 7, 9 von Al bzw. Ti abgetrennt und angereichert. Anschließend werden die Elemente nach Zusatz von Beryllium als Bezugselement spektrographisch bestimmt. Es gelingt so bei beiden Metallen, Verunreinigungen bis zu $10^{-5}\%$ quantitativ zu bestimmen. Als Verunreinigungen werden erfaßt die Elemente V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, U und (unvollständig) Nb. (Mikrochim. Acta [Wien] 1958, 92, 151). — Gä. (Rd 33)

Eine Ultramikromethode zur Molgewichtsbestimmung organischer Substanzen mit weniger als 1 mg Probematerial beschreibt G. O. Guerrant. Benutzt wird das Verfahren der isothermen Destillation. Das Untersuchungsgut wird in einem Al-Schälchen an einer kalibrierten Wolframfederwaage aufgehängt. Letztere befindet sich in einem Gefäß, das eine Standardlösung enthält. Von der Standardlösung destilliert nun Lösungsmittel isotherm zur Probe, bis die Dampfdrücke beider gleich sind. Das Molgewicht läßt sich sodann aus dem Gewicht der Probe, der Menge des überdestillierten Lösungsmittels und der (Gewichts-)Konzentration der Standardlösung errechnen. Genauigkeit der Methode etwa 3 %. Das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Lösungen hat sich nach etwa 3 Tagen eingestellt. Die reine Arbeitszeit für eine Bestimmung beträgt nur rd. 2 h. Das System befindet sich in einem Thermostaten, der die Temperatur auf $\pm 0,005^\circ\text{C}$ genau einhält. Stoffe mit $K_p < 275^\circ\text{C}$ können nicht untersucht werden. (Analytic. Chem. 30, 143 [1958]). — Gä. (Rd 31)

Über ein Schnellverfahren zur C–H-Mikrobestimmung in organischen Substanzen berichten M. Veverá, D. Snobl und L. Synek. Die im Pt-Schiffchen eingewogene Substanz wird im Quarzrohr

durch langsame O_2 -Strom unter der katalytischen Wirkung von Co_3O_4 (auf Asbest) verbrannt. Halogene und S-Oxyde werden durch im Verbrennungsrohr befindliche Ag-Wolle zurückgehalten, N-Oxyde werden außerhalb des Quarzrohres durch aktiviertes (granuliertes) MnO_2 adsorbiert. Wasser wird in einem offenen, mit Magnesiumperchlorat gefüllten Röhrchen aufgefangen, CO_2 durch ein verschließbares Absorptionsgefäß, das Natronasbest enthält. Co_3O_4 ist den bisher verwendeten Verbrennungskatalysatoren überlegen. Verbrannt wird bei $650–700^\circ\text{C}$; O_2 -Strom 12 ml/min; Verbrennungsdauer 3–5 min; Dauer einer Analyse 30 min. Nach einiger Übung kann mit der Apparatur alle 12 min eine Analyse ausgeführt werden. Genauigkeit wie die konventionellen Verfahren, Zeitbedarf, Universalität und Unempfindlichkeit (weitgehend auf den neuen Verbrennungskatalysator zurückzuführen), sind jedoch besser als jene. (Mikrochim. Acta [Wien] 1958, 9). — Gä. (Rd 34)

Als neue Standardverbindung für die Mikroanalyse empfiehlt W. H. Smith 5-Chlor-4-hydroxy-3-methoxybenzyl-iso-thioharnstoff-phosphat (I). Die Verbindung enthält die sieben in der organischen

Chemie gebräuchlichsten Elemente und die Methoxyl-Gruppe. Darstellung: Vanillin wird mit Hypochlorit zum 5-Chlor-vanillin chloriert, dessen Aldehyd-Gruppe mit $NaBH_4$ zum Alkohol reduziert wird. Dieser wird in einer Stufe mit Thioharnstoff und sirupöser Phosphorsäure zu I kondensiert; I Fp 175°C (Zers.); I ist hygrokopisch, es soll daher vor seiner Verwendung im Vakuumtrockenschrank (105°C) aufbewahrt werden. (Analytic. Chem. 30, 149 [1958]). — Gä. (Rd 32)

Künstliche Zeolithe als Molekelsiebe. A. und P. Guyer und M. Inlicken stellten fünf Zeolithe mit Analcim-Struktur der allgemeinen Formel $Na_xO(Al_2O_3)_x(SiO_2)_yH_2O$ mit $x = 2,4,6,8$ und 10 her. Sie sind Molekelsiebe der Klasse D und E; Porendurchmesser $< 4 \text{ \AA}$. Alle diese Zeolithe nehmen schon bei Zimmertemperatur relativ viel Ammoniak auf. Teilweise ocludieren sie außerdem beträchtliche Mengen Cyanwasserstoff, Äthylenoxyd, Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff. Bei der Sorption können neben der Molekelfläche des Sorbates noch dessen kritische Temperatur, bzw. Siedetemperatur und Polarität, einen bedeutenden Einfluß ausüben. Die relativ kleine Selektivität dieser Zeolithe für CO_2 und NH_3 konnte durch Erhöhen der Temperatur stark vergrößert werden; die beiden Gase konnten vollständig getrennt werden. (Helv. chim. Acta 40, 1603 [1957]). — Wi. (Rd 28)

Platin-hexafluorid, PtF_6 , synthetisierten B. Weinstock, H. H. Claassen und J. G. Malm. Die Herstellung gelang durch Überleiten von F_2 -Dämpfen über Pt-Spiralen und Kondensation der Reaktionsprodukte mit flüssigem N_2 . Die Reaktion ist exotherm. Als Hauptprodukt entsteht PtF_6 , Fp. $56,7^\circ\text{C}$, ist dunkelrot gefärbt, die Dämpfe sind bräunlichrot (ähnlich Br_2 -Dampf). PtF_6 hat die gleiche Struktur wie OsF_6 und IrF_6 . Man kann es in Ni-Gefäßen bei Raumtemperatur ohne Zersetzung aufbewahren, während in Glas oder Quarz langsam Zersetzung unter Hinterlassung eines rotbraunen Rückstandes eintritt. (J. Amer. chem. Soc. 79, 5832 [1957]). — Ma. (Rd 10)