

graphisch vorgenommen werden, wobei man je nach Konzentration der einzelnen Ionen ein Summenpolarogramm oder ein Differenzpolarogramm aufnimmt. Bei der Polarographie im Abwasser empfiehlt es sich, nach der Methode des Eichzusatzes zu arbeiten. Das hat den Vorteil, daß evtl. Verschiebungen der Abscheidungsspannungen durch Abwasserinhaltsstoffe kompensiert werden.

G. A X T, Hamburg-Blankenese: *Theorie und Praxis zum pH und den Kohlensäure-Gleichgewichten.*

Mit Hilfe der aus dem pH-Wert und der Gesamtkohlensäure (oder der HCO_3^- -Konz.) nach dem Massenwirkungsgesetz leicht erreichbaren Konzentration der CO_3^{2-} -Ionen wurde eine einfache Darstellung des „Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes“ gegeben. Dabei wurde gezeigt, daß es nicht möglich ist, das Verhalten des Wassers gegenüber festem CaCO_3 ausschließlich durch die „kalk-

aggressive Kohlensäure“ zu beschreiben. Vielmehr ist zu unterscheiden zwischen der Lösungskapazität (gegenüber CaCO_3) und der Lösungstendenz. Nur als Maß für die Kapazität ist die kalk-aggressive Kohlensäure brauchbar. Als Maß der Lösungstendenz wurde die chemische Affinität des Kalklösungsvorganges vorgeschlagen und thermodynamisch abgeleitet zu

$$A = \text{konst.} \cdot \lg \frac{L}{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]} \quad (L = \text{Löslichkeitsprodukt des } \text{CaCO}_3)$$

Diese Größe vermag die in der Praxis vor allem für fließendes Wasser wichtige Kalklösungstendenz mindestens qualitativ richtig wiederzugeben, wie an einigen Versuchsbeispielen gezeigt werden konnte. Ihre Eignung zu quantitativen Aussagen wurde noch nicht geprüft. [VB 486]

Deutsche Gesellschaft für Metallkunde

1. bis 5. Juni 1961 in Hamburg

Thema der diesjährigen Tagung waren die Dämpfungs- und Ermüdungserscheinungen in metallischen Werkstoffen. In einem Übersichtsvortrag behandelte P. Schiller, Stuttgart, die Grundtatsachen des Dämpfungsverhaltens der Metalle. Bei der Messung der elastischen Konstanten mit Hilfe statischer und dynamischer Methoden ergibt sich eine Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß nicht nur elastische Verzerrungen in den Proben auftreten. Die zusätzlichen Verzerrungen können auf magnetische Erscheinungen, Ordnungsvorgänge und auf Versetzungen zurückgeführt werden. Die Zeit- und Temperaturabhängigkeit dieser Effekte gestattet es oft, diese voneinander zu trennen, und ermöglicht zum anderen Aussagen über Vorgänge in atomaren Dimensionen. Wesentlich ist, daß man die Auswirkung der möglichen Mechanismen (wie Relaxation, Resonanz und Hysterese) auf die Meßgrößen (wie Schallgeschwindigkeit, E-Modul und Dämpfung) erkennt. Für Relaxationserscheinungen läßt sich die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Meßgrößen bereits angeben und in einzelnen Fällen mit den Daten der zugrunde gelegten Modelle verknüpfen.

W. Köster, Stuttgart, gab einen Überblick über Dämpfungsmessungen als Hilfsmittel metallkundlicher Forschung. Aus der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit einer Eigenschaft, z. B. der Dämpfung, lassen sich Zustandsänderungen in den Metallen und Legierungen erkennen, so bei polymorphen Umwandlungen, beim Schmelzen niedrig schmelzender Beimengungen in Legierungen oder bei der Rekristallisation. In raumzentrierten Metallen läßt sich die Konzentration von Elementen, wie Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff, die Einlagerungsmischkristalle bilden, festlegen, wenn sie im gelösten Zustand vorliegen. Die Kurve der Löslichkeit dieser Stoffe und ihre Diffusionsdaten im Grundmetall sowie die Kinetik ihrer Ausscheidung oder Auflösung ist daraus bestimbar. Das Relaxationsverhalten von raum- und flächenzentrierten Metallen gibt weiter Aufschluß über Wechselwirkungen zwischen gelösten Atomen unter sich oder mit Atomen im Wirtsgitter oder mit Fehlstellen. Aus Dämpfungsmessungen lassen sich Hinweise über das Vorhandensein von Grenzflächen im Gefüge, die durch den Aufbau der Metalle und Legierungen oder durch interkristalline Korrosion bedingt sind, entnehmen.

Dämpfungserscheinungen in Metallen durch Kristallbaufehler waren das Thema des Vortrags von K. Lücke, Aachen. Dämpfungsmessungen eignen sich gut zur Untersuchung der Eigenschaften von Gitterfehlstellen. Die Eigenschaften der Korngrenzen und in jüngster Zeit auch die eindimensionalen Fehlstellen (wie Zwischen-gitteratome) und Anordnungen von Fehlstellen sind so untersucht worden. Man erhält Aufschlüsse über Kenngrößen der Versetzungen, die mit anderen Mitteln nicht zu erlangen sind. Die Versetzungsdämpfung läßt sich aber auch zur Untersuchung der Erscheinungen bei der plastischen Verformung, der Erholung oder der Strahlenschädigung verwenden.

V. Weiß, Syracuse, N.Y., (USA) brachte Beiträge zur Kurzzeitermüdung. Man versteht darunter Ermüdungsvorgänge in Bauteilen, die durch Spannungs- oder Dehnungsschwingungen hervorgerufen werden und die in weniger als 100000 Lastspielen einen Bruch verursachen. Manson zeigte den einfachen Zusammenhang zwischen der Dehnungsspielzahl und der Dehnungsschwingbreite für eine reine Wechselbeanspruchung auf. Gerberich gab eine Gleichung an, nach der die Dehnungsspielzahl zu errechnen ist, wenn die mittlere Dehnung von Null verschieden ist. Beide Gleichungen stimmen im Bereich niedriger Lastspielzahlen gut. Dehnungsschwingungen mechanischen Ursprungs auf Grund periodisch wechselnder Temperaturgradienten

oder auf Grund periodischer Temperaturschwankungen in starr eingespannten Proben führen im allgemeinen zum gleichen Ergebnis. Dagegen ist bei periodischen Temperaturschwankungen an Proben mit konstanter Last vor allem das unterbrochene Kriechen für den Bruch verantwortlich. Der Einfluß der Erhitzungsgeschwindigkeit ist mit dem Konzept des unterbrochenen Kriechens nicht vereinbar, da mit zunehmender Erhitzungsgeschwindigkeit sowohl eine Verlängerung als auch eine Verkürzung der Lebensdauer von Proben beobachtet wurde. Wahrscheinlich sind geschwindigkeits- und spannungsabhängige metallurgische Einflüsse die Ursache dafür.

Über die mechanische Dämpfung infolge magnetischer Vorgänge berichtete H. Franz, Hanau. In ferromagnetischen Werkstoffen treten Dämpfungseffekte magnetischen Ursprungs auf. Diese zusätzlichen Energieverluste werden durch makroskopische oder mikroskopische Wirbelströme oder durch magnetomechanische Hysterese hervorgerufen. Diese drei Beiträge können experimentell in ihren Anteilen bestimmt werden. Theorie und Experiment stimmen im wesentlichen gut überein. Die bei hohen und höchsten Frequenzen stattfindenden Relaxations- und Resonanzvorgänge zwischen Ultraschallschwingungen und der Verteilung und Bewegung der Leitungselektronen sowie der Spinrelaxationen sind in den letzten Jahren untersucht worden. In Werkstoffen mit starker magnetomechanischer Hysterese finden die magnetischen Dämpfungserscheinungen eine technische Nutzung.

Atomare Fehlstellen in Edelmetallen mit Hilfe des elektrischen Widerstands untersuchte W. Schüle, Stuttgart. Durch Abschrecken von etwa 700 °C werden in Edelmetallproben Leerstellen erzeugt, die durch Anlassen zwischen -40 und +250 °C wieder ausheilen. Verschiedenartige atomare Fehlstellen entstehen durch Bestrahlen oder durch Verformen bei tiefer Temperatur. In fünf Temperaturbereichen, den Erholungsstufen, heilen diese wieder aus.

Über den Einfluß von Legierungszusätzen auf die Stapelfehlerbildung in Aluminium berichtete F. Stavenow, Saarbrücken. Röntgenographisch sind in reinem Aluminium nach einer Kaltverformung keine Stapelfehler nachzuweisen. Zusätze von Mg oder Zn (oder beideren) bewirken eine Steigerung der Stapelfehlerwahrscheinlichkeit zu Beträgen, wie sie etwa bei reinem Cu gefunden wurden. Die Ergebnisse werden im Zusammenhang mit den durch Legierungszusätzen hervorgerufenen Gitterverzerrungen deutet.

Die Längenänderungen durch Thermodiffusion untersuchte H. Wever, Berlin. Der Kirkendall-Effekt ist seit langem bekannt. Eine ähnliche Erscheinung tritt auch bei der elektrolytischen Überführung auf. Ein solcher Effekt ließ sich bisher bei der thermischen Diffusion nicht nachweisen, obwohl theoretische Überlegungen ihn auch hier wahrscheinlich machen. In einem System mit einer Hochtemperaturphase kann in einem Temperaturgefälle eine Phasengrenze vorhanden sein. In der Umgebung einer solchen Phasengrenze ist eine Längenänderung als Funktion des Temperaturgefälles nachweisbar. Diese Längenänderungen gehorchen einem linearen Zeitgesetz; es läßt sich dadurch erklären, daß der Effekt auf einem Leerstellenstrom beruht, der als Folge des Temperaturgefälles über die Phasengrenze fließt.

Die Ausbreitung flüssiger Metalle auf der Oberfläche fester Metalle erörterte K. Forch, Münster. Bei der mit „Ausbreitungsdiffusion“ bezeichneten Verteilung flüssiger Metalle, z. B. Hg, auf der Oberfläche fester Metalle handelt es sich um einen Kapillarvorgang. Als Kapillarraum wirkt die Grenzfläche Metall/Deckschicht. Aufgerauhte Oberflächen können ebenfalls ein geeignetes

Kapillarsystem darstellen. Die Oberflächenrauhigkeit kann durch elektrochemische Lösungs- bzw. Abscheidungsvorgänge hervorgerufen werden. Über das Ausmaß der Porosität sind auf Grund der Ausbreitung in den Poren halbquantitative Aussagen möglich. Die Hg-Ausbreitung auf verformten Goldblechen hat ihre Ursache offenbar in einer submikroskopischen Aufrauhung, die vermutlich durch an die Oberfläche gewanderte Versetzungen gebildet wird. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit wird durch Erholungsvorgänge beeinflußt. Damit läßt sich der Ablauf von Erholungsvorgängen studieren.

Über den Einfluß von Beimengungen auf die Ausbildung der Würfeltextur bei Kupfer berichtete *G. Wilhelm*, Berlin. Die Würfeltextur von Cu wird schon durch einen Zusatz von 0,002 Atom-% Pb beeinflußt. Die zur Bestimmung der Stärke der Würfeltextur herangezogenen Maxima der 222-Polfigur eines Zählrohr-goniometers zeigten einen fast linearen Abfall im Bereich zwischen 0 und 0,002 Atom-% Pb. Bei Silber-Legierungen zeigte sich ein analoger Abfall im Bereich zwischen 0 und 0,06 Atom-%. Beide Effekte werden auf die Überschreitung der Löslichkeitsgrenze zurückgeführt, die für beide Elemente bei 200 °C bei den angegebenen Konzentrationen liegt.

H. Binder, Karlsruhe, beschäftigte sich mit dem Zusammenhang zwischen Textur, inneren Spannungen und Härte in elektrolytisch erzeugten Kupfer-Überzügen. Aus saurer Kupfersulfatlösung wurden durch Zusatz steigender Mengen eines Inhibitors (β -Naphthochinolin) elektrolytisch Kupferproben mit unterschiedlicher Orientierung und wechselnden mechanischen Eigenschaften hergestellt. Für die inneren Spannungen ergeben sich röntgenographisch Eigenspannungen von 7,8 kp/mm². Die Teilchengröße (Größe der kohärenten Gitterbereiche) war für alle Proben annähernd konstant. Die Linienbreite als Maß für die inneren Spannungen höherer Art nimmt mit steigender Inhibitorkonzentration zu. Die maximalen Spannungen entsprechen einer Zunahme der Energiedichte des Kupfers um 1,5 kcal/g-Atom. Die Eigenspannungen zeigen Erholungsscheinungen bei Zimmertemperatur. Die Mikrohärte der Niederschläge nimmt beim Lagern ebenfalls ab. Bestrahlung mit Röntgenlicht beschleunigt die Erholung sowohl der Eigenspannung als auch der Härte.

H. Ahlborn, Clausthal, untersuchte das Wachstum und die Orientierung nadelförmiger Wolfram-Kristalle. Entgegen den bisher bei den meisten nadelförmigen Metallkristallen gefundenen niedrig indizierten Wachstumsrichtungen haben die Wolfram-Einkristalle höher indizierte Richtungen als Längsachse. Die Orientierung der Längsachse jedes Nadelkristalles stimmt mit der Orientierung der Längsachse des Aufwachskristalles überein. Der zum Wachstum der Nadelkristalle notwendige Materialtransport wird durch eine Oxydation und nachfolgende Reduktion beim Glühen in feuchtem Wasserstoff erreicht. Wegen der höher indizierten Wachstumsrichtung der Nadelkristalle wird angenommen, daß die im Draht vorhandenen Verunreinigungen einen erheblichen Einfluß auf die Oberflächenenergien der Kristallflächen und damit auf das Wachstum ausüben. Die ähnliche Ausbildung der beim Nadelwachstum und der Sekundär-Rekristallisation entstehenden Kristalle läßt für beide Vorgänge den gleichen Einfluß der Verunreinigungen vermuten.

H. H. Stadelmaier, Raleigh, N.C. (USA), berichtete über ternäre Verbindungen zwischen Übergangsmetall, B-Metall und Nichtmetall. In ternären Legierungen dieser Komponenten findet

man bevorzugt eine Einlagerungsverbindung, deren Struktur aus dem flächenzentriert kubischen Gittertyp hervorgeht. Die Metallatome sind weitgehend geordnet, die Nichtmetall-Atome besetzen die oktaedrische Gitterlücke zwischen sechs T-Metallatomen. Der Prototyp dieser ternären Phase ist Fe_3AlC , bei der die Atome maximal geordnet sind, so daß die Struktur dem Perowskit-Typ entspricht. Die untersuchten Systeme umfassen die T-Metalle Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt sowie die B-Metalle Mg, Al, Zn, Ga, Ge, Cd, In, Sn, Hg, Tl, Pb. Der Gang der Gitterparameter sowie des Gehalts an B-Metallen und Nichtmetall rechtfertigt die Annahme, daß es sich um Elektronenverbindungen handelt. Ersetzt man Kohlenstoff bzw. Stickstoff durch Bor, so erhält man ebenfalls ternäre Verbindungen, bei denen jedoch die Sechserkoordination um das Nichtmetall-Atom verlorengeht.

Die Brucharbeit als Qualitätszahl und Werkstoffeigenschaft behandelte *K. Matthes*, Kiel. Die Arbeit, die ein Metall bei der Verformung bis zum Bruch aufnimmt, ist durch Gleitwiderstand und Formänderungsvermögen bestimmt. Die Brucharbeit ist weitgehend unabhängig von der Beanspruchungsart und der Beanspruchungsgeschwindigkeit. Da sie auch weitgehend unabhängig von der Zusammensetzung, Wärmebehandlung und Festigkeit des Werkstoffes ist, aber durch Alterung, Ausscheidungen und Werkstoff-Fehler beeinflußt wird, ist sie zur Kennzeichnung der Werkstoffqualität geeignet. Die Größe der Brucharbeit und ihre Unabhängigkeit von der Festigkeit des Werkstoffes ist durch den Mechanismus des Gleitvorganges bedingt. Durch Gitterstörungen wird der Gleitwiderstand in dem gleichen Maße erhöht, in dem sich die Gleitwege verringern. Ancheinend besteht auch ein Zusammenhang mit der beim Gleiten auftretenden Volumenänderung.

Die Kaltaushärtung von Aluminium-Zink- und Aluminium-Silber-Legierungen wird nach *V. Gerold*, Stuttgart, von kugelförmigen Entmischungszonen verursacht, die nach dem Abschrecken der Legierung entstehen. In beiden Legierungen existiert eine metastabile Mischungslücke, die die Konzentration der Legierungsatome in und außerhalb der Zonen bestimmt. Bereits kurze Zeit nach dem Abschrecken hat sich der übersättigte Mischkristall vollständig entmischt. Zu Beginn sind die an Legierungsatomen angereicherten Zonen noch klein (ca. 20 Å Ø) und zahlreich. Im Verlauf der Auslagerung tritt ein Zonenwachstum ein, wobei sich die Zahl der Zonen verringert, das Gesamtvolumen aller Zonen aber konstant bleibt. Die Rückbildung der Kaltaushärtung in Al-Ag-Legierungen oberhalb 180 °C wird nicht durch eine Rückbildung der Zonen hervorgerufen, sondern durch eine Verengung der Mischungslücke oberhalb dieser Temperatur.

W. Stößel, Darmstadt, untersuchte Entmischungsvorgänge im System Kupfer-Sauerstoff an der Oberfläche von Kupfer-Einkristallen. Kugelförmige Einkristalle wurden bei $5 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ Torr getempert. Dabei entsteht eine homogene Lösung von O₂ in Cu, ohne daß es zu einer Oxydbildung an der Oberfläche kommt. Beim Abkühlen entmischt sich die Lösung. Im Hochtemperaturmikroskop wurden nadelförmige Oberflächenausscheidungen von Cu₂O beobachtet. Gleichzeitig bilden sich in der Nähe der ausgeschiedenen Cu₂O-Kristallite Stufen in der reinen Kupferoberfläche. Diese Stufen werden als Anzeichen einer Vor-Ausscheidung von Sauerstoff gedeutet. Ein Stufenhof in der Umgebung eines Cu₂O-Kristalliten wäre dann ein mit Sauerstoff stark übersättigtes Gebiet, in dessen Innerem die eigentliche Ausscheidung unter Bildung eines Cu₂O-Kristalliten eingetreten ist. {VB 495}

GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie

24. bis 26. Mai 1961 in Konstanz

Aus den Vorträgen:

K. H. Eyns, Hamburg: Die chemischen Grundlagen der Maillard-Reaktion.

Die Maillard-Reaktion betrifft besonders die Umsetzung von Kohlenhydraten mit Proteinen, Peptiden, Aminosäuren und anderen Aminogruppen-Donatoren. Die aus beiden Substanzklassen herrührenden Umwandlungs- und Abbauprodukte können in vielfältigen Reaktionswegen chemische Umsetzungen miteinander eingehen, wobei Zeit, Temperatur, Konzentrationen, pH, Begleitsubstanzen, Luftzufuhr und andere äußere Einflüsse entscheidend sein können.

Es ist gelungen, die ersten Umsetzungsprodukte der monomeren Kohlenhydratbausteine mit den wichtigsten Aminosäuren zu synthetisieren. Der Reaktionsmechanismus sowie die Untersuchungen der Eigenschaften dieser Substanzen liefern neue Einsichten hinsichtlich des weiteren Ablaufes der Bräunungsreaktionen.

Es wurde nachgewiesen, daß mehrere Reaktionswege zu Melanoidinen führen, die letzten Endes als Polymere und Copolymeren reaktionsfähiger niedermolekularer Zwischenprodukte aufgefaßt werden können. Hierbei lassen sich Reaktionen nachweisen, bei denen die Kohlenstoffkette der Kohlenhydrat-Komponenten erhalten bleiben. Andere Reaktionswege verlaufen über Spaltungsprodukte, speziell der 3-Kohlenstoffreihe.

Die Rolle der Aldosylamin- und Ketosylamin-Umlagerungen der primär gebildeten N-Glykoside wurde erörtert. Es kann gezeigt werden, daß ein bei dieser Umlagerungsreaktion durchlaufenes labiles Zwischenprodukt zu Bräunungsprodukten führt. Dieses Zwischenprodukt läßt sich auch auf dem Wege einer Rückumlagerung bzw. Rückspaltung der Zucker-Aminosäuren-Derivate erreichen.

Das Studium von Modellreaktionen liefert wichtige Hinweise für die Bräunungsreaktionen. Mit weitgehender Sicherheit kann angenommen werden, daß Reaktionen der Zuckerbräunung (Ka-