

bei 450°C. Die Größe der Einschlüsse war etwas mehr als 1 Mikron Kantenlänge; es schien eine Mikrofluoreszenzanalyse möglich. Nachdem die metallographische Technik verbessert worden war, zeigten die Schliffe im Lichtmikroskop überraschenderweise zahlreiche größere hellgraue Einschlüsse. Diese enthalten, wie die Mikrofluoreszenzanalyse ergab, neben Aluminium rund 5–7 % (unkorrigierte Werte) Eisen, Mangan und etwas Silicium. Die Eisenverteilung ist im topographischen Bild deutlich zu erkennen. Die elektronenmikroskopisch nachgewiesenen Ausscheidungen von 1 Mikron Kantenlänge waren bisher durch Mikrofluoreszenzanalyse nicht nachzuweisen. Nur in einem Fall reichte die Impulszahl bei Mg und Si aus, um im Röntgenbild die Zuordnung zu einem bestimmten Gefügebestandteil erkennen zu lassen. Beide Elemente können aber durch Punktanalyse bei 100 sec Zählzeit und geringer Abtastgeschwindigkeit gemessen werden.

Kinetik von Ausscheidungsvorgängen in Aluminium-Zink-Legierungen

K.-H. Maierhofer und O. Werner, Berlin

Ausscheidungsvorgänge in Aluminium-Legierungen mit 20 und 40 Gew. % Zink wurden durch Dämpfungs- und Elastizitätsmodulmessungen untersucht. Der zeitliche Ablauf der Ausscheidung kann durch ein von Wert vorgeschlagenes Exponentialgesetz gut beschrieben werden. Der Exponent n aus diesem Gesetz und die Aktivierungsenergie konnten zur Charakterisierung der Ausscheidungsvorgänge herangezogen werden. Die Deutung des Exponenten nach einer Theorie von Zener war möglich.

Die Ausscheidung bei der Auslagerung der homogenen übersättigten Mischkristalle ist mit einer Änderung der Dämpfung und des Elastizitätsmoduls verbunden. Zunächst setzt eine diskontinuierliche Ausscheidung ein. Für sie konnte aus den Dämpfungsmessungen für beide Legierungen die Aktivierungsenergie der Grenzschichtdiffusion ermittelt werden. Bei der 20-proz. Legierung beginnt die Ausscheidung im Innern der Körner mit willkürlicher Keimverteilung und ergibt für n 3,2. Bei der 40-proz. Legierung beginnt die Ausscheidung an den Korngrenzen ($n = 1,5$). Der diskontinuierliche Ausscheidungsvorgang führt noch nicht zur Gleichgewichtskonzentration. Diese wird erst durch einen anschließend oder bei höheren Temperaturen gleichzeitig ablaufenden kontinuierlichen Ausscheidungsvorgang erreicht. Dieser ist mit einer Änderung des Elastizitätsmoduls verbunden, aus der die Aktivierungsenergie der Volumendiffusion von Zink in Aluminium zu 23,6 kcal/Mol bestimmt wurde. Entsprechend der unterschiedlichen geometrischen Anordnung der Ausschei-

dung wurden auch hier unterschiedliche Exponenten, $n = 1,5$ und $n = 0,5$, für die 20- bzw. 40-proz. Legierung ermittelt. Die Ergebnisse konnten durch metallographische, röntgenographische und dilatometrische Untersuchungen bestätigt werden.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse Seltener Erdmetall-Mangan-Legierungen

H. Kirchmayr, Wien

Durch röntgenfluoreszenzanalytische Untersuchungen kann die Zusammensetzung von Seltenern Erdmetall (Gd, Sm, Y)-Mangan-Legierungen auch dann quantitativ bestimmt werden, wenn die üblichen chemischen Verfahren versagen. Die Proben (0,001–0,02 g) wechselnder Reinheit (verunreinigt mit O₂, N₂, C, Ta, Hg etc.) werden 1. in Form von Preßlingen von etwa 3 mm \varnothing und 1–2 mm Höhe oder 2. nach dem Auflösen in Säuren untersucht. Gemäß Methode 1 wurden Metallpulver (z. B. Gd, Mn; Korngröße < 40 μ) eingewogen, gemischt und gepreßt (4 t/cm²). Die Intensität der Gd-L α_1 sowie der Mn-K $\alpha_{1,2}$ -Linien, bezogen auf die Intensitäten der reinen Gd- und Mn-Proben, wurde als Funktion der Probenzusammensetzung bestimmt. Bei Gd stimmten die Meßergebnisse mit der Theorie überein. Die Mn-K α -Linie hingegen wird bei kleinen Mn-Konzentrationen durch die Gd-L β -Linien zusätzlich angeregt. Das Intensitätsverhältnis Linie: Untergrund beträgt 100:1 bis 500:1 (Impulshöhendiskriminator). Die Streuungen der Meßwerte ($\pm 5\%$) sind in Schwankungen bei der Probenherstellung (Korngröße, Preßbedingungen usw.) begründet.

Methode 2 schaltet Meßwertschwankungen sowie Matrixeffekte weitgehend aus. 0,001–0,02 g Legierung werden in 0,1 ml HNO₃ gelöst und auf 5–10 ml aufgefüllt. Die Eichkurven von Gd-Mn, Sm-Mn und Y-Mn sind von 1–99 Gew.-% linear. Die Mn-K $\alpha_{1,2}$ -Intensität ist unabhängig vom Begleitelement; eine gegenseitige Beeinflussung der Intensität ist nicht nachweisbar. Die Meßwertschwankungen betragen etwa $\pm 0,5$ –1,0 %. Änderungen der Salpetersäuremenge von $\pm 10\%$ verursachen einen Fehler von $\pm 0,05\%$. Bei flüssigen Proben liegt das Verhältnis Linie: Untergrund bei 20:1 bis 50:1 (1,0 g Metall/l, Impulshöhendiskriminierung). Die Zusammensetzung zweier Legierungen muß sich um $\pm 0,7\%$ des Gehaltes (im Bereich von 5–100 Gew.-%) unterscheiden, damit ein Unterschied durch Lösungsanalyse sicher feststellbar ist. 2·10⁻² Gew.-% Y, 3·10⁻² Gew.-% Mn, 7·10⁻² Gew.-% Gd oder 8·10⁻² Gew.-% Sm können neben den anderen Legierungspartnern mit Sicherheit nachgewiesen werden. Diese Nachweisgrenze ist bei Verwendung fester Proben um eine Größenordnung kleiner.

[VB 730]

RUNDSCHAU

Eine neuartige Isomerie beschreiben B. T. Kilbourn, H. M. Powell und J. A. C. Darbyshire. Die Neutralkomplexe Bis(benzylidiphenylphosphin)dihalogenennickel(II) mit Halogen = Cl, Br, J existieren in zwei kristallinen Formen; in einer sind die Liganden tetraedrisch, in der anderen planar quadratisch um das Zentralatom angeordnet. Die Isomeren unterscheiden sich in Farbe und magnetischen Eigenschaften. Für solche Isomere wird der Name „allogone“ (von allos = anders, gonion = Winkel) Verbindungen vorgeschlagen. Von der Bromverbindung gibt es eine grüne kristalline Form, die in der Elementarzelle ein quadratisches und zwei tetraedrische Komplexmoleküle enthält. / Proc. Chem. Soc. (London) 1963, 207 / -Hz. [Rd 697]

Aus der Druckabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten läßt sich nach R. J. Withey und E. Whalley auf den Reaktionsmechanismus schließen. Sie konstruierten ein Gerät, das bis zu 3 kbar die Druckänderung durch den Reaktionsablauf

mit einer Empfindlichkeit von 0,04 bar automatisch registriert. Verfolgt wurde die säurekatalysierte Depolymerisation von Paraldehyd und s-Trioxan; die Meßergebnisse sprechen übereinstimmend mit anderen Methoden für den monomolekularen Zerfall des Acetal-Proton-Addukts als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, wenn man plausible Annahmen über die Bindungsverhältnisse im Übergangszustand macht. / Trans. Faraday Soc. 59, 895, 901 (1963) / -Hz. [Rd 673]

Die Struktur der Proton-Addukte von Methylbenzolen untersuchten R. L. Flurry jr. und J. G. Jones. Die Spektren sämtlicher Methylbenzole wurden in flüssigem Fluorwasserstoff gemessen, in dem die Verbindungen protoniert vorliegen. Es erscheint eine langwellige Bande, während die Hauptabsorptionsbande des Aromaten praktisch unverändert bleibt. Die Energie der langwelligen Bande ist der Photoionisationsenergie der zugrunde liegenden Verbindung direkt propor-