

**Reine und angewandte Metallkunde
in Einzeldarstellungen**

5

**Die Edelmetalle
und ihre Legierungen**

Von

Ernst Raub

Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen

Herausgegeben von W. Köster

5

Die Edelmetalle und ihre Legierungen

Von

Professor Dr. Ernst Raub

Leiter des Forschungsinstituts und Proberamts
für Edelmetalle Schwäb. Gmünd

Mit 153 Abbildungen



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

ISBN 978-3-642-51273-5
DOI 10.1007/978-3-642-51392-3

ISBN 978-3-642-51392-3 (eBook)

**Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung
in fremde Sprachen, vorbehalten.**
Copyright 1940 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg
Ursprünglich erschienen bei Julius Springer in Berlin 1940
Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1940

Vorwort.

Aufgabe des vorliegenden Buches ist die Darstellung des gegenwärtigen Standes unserer Kenntnisse über die Edelmetalle und ihre Legierungen. Auf eine Heranziehung des gesamten bekannten Schrifttums konnte dabei verzichtet werden, da dieses in Sammelwerken, wie Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie und teilweise auch in dem Tabellenwerk von Landolt-Börnstein-Roth zu finden ist. Einige Gebiete, wie die Edelmetallgewinnung, die Probierekunde und eine systematische Besprechung der Zustandsbilder, sind in der vorliegenden Arbeit unberücksichtigt geblieben, da hierüber zum Teil mehrere zusammenfassende Veröffentlichungen bestehen. Es fehlte dagegen bislang eine zusammenfassende Darstellung der physikalischen, chemischen und technologischen Eigenschaften der Edelmetalle und ihrer Legierungen. Es mag vielleicht die Frage nach dem Bedürfnis für ein derartiges Buch gestellt werden, da die technische Anwendung der Edelmetalle doch begrenzt ist und die technischen Legierungen seit langem eingeführt sind und keine oder nur geringfügige Änderungen erfahren haben. Hierzu ist zu sagen, daß die Edelmetalle auf wichtigen Gebieten der modernen Technik einen sicheren Platz einnehmen und daß teilweise neue Legierungen ausgearbeitet wurden und Anwendung fanden. Alte Probleme, z. B. das Anlaufen des Silbers, gelangten erst seit kurzem zu einer gründlichen Bearbeitung. Außerdem dienen Legierungen der Edelmetalle in der metallkundlichen Forschung vielfach als Grundlage für die Gewinnung oder Erweiterung unserer Kenntnisse über den Aufbau und den Atomzustand der Legierungen überhaupt. Erinnerung sei nur an ihre Bedeutung bei der Erforschung der Ausscheidungs- und Umwandlungsvorgänge in festen Legierungen.

Für das Lesen der Korrekturen danke ich meinen Mitarbeitern, den Herren Dipl.-Ing. G. Buß, Dipl.-Ing. M. Engel, Fräulein Dr. A. Polaczek-Wittek und Herrn Dr. B. Wullhorst.

Schwäbisch-Gmünd, im September 1940.

E. Raub.

Inhaltsverzeichnis.

Vorbemerkung	Seite 1
------------------------	------------

Erster Abschnitt.

Silber.

A. Physikalische Eigenschaften	4
1. Kristallisation	4
2. Dichte	8
3. Thermische Eigenschaften	8
4. Elektrische, magnetische und thermoelektrische Eigenschaften	10
5. Optische Eigenschaften	15
6. Mechanische Eigenschaften des Silbers	17
B. Chemische Eigenschaften	21
1. Oxydische Deckschichten	21
2. Schwefelverbindungen	23
3. Säuren, Laugen und Halogene	30
C. Folgen der Kaltverformung	33
D. Die Erholung von den Folgen der Kaltbearbeitung	38

Zweiter Abschnitt.

Gold.

A. Physikalische Eigenschaften	44
1. Kristallisation	44
2. Dichte	46
3. Thermische Eigenschaften	46
4. Elektrische und magnetische Eigenschaften	48
5. Optische Eigenschaften	53
6. Mechanische Eigenschaften	55
B. Chemische Eigenschaften	59
1. Sauerstoff und Oxyde	59
2. Säuren und Laugen	60
3. Halogene	60
C. Folgen der Kaltbearbeitung	61
D. Erholung von den Folgen der Kaltbearbeitung	63

Dritter Abschnitt.

Platinmetalle.

A. Physikalische Eigenschaften	65
1. Kristallisation	65
2. Dichte	66
3. Thermische Eigenschaften	67
4. Elektrische und magnetische Eigenschaften	70
5. Thermoelektrische Eigenschaften	74
6. Optische Eigenschaften	78
7. Mechanische Eigenschaften	79

	Seite
B. Chemische Eigenschaften	82
1. Sauerstoff und Oxyde	82
2. Schwefelverbindungen	87
3. Säuren, Halogene und Schmelzen	87
C. Folgen der Kaltverformung	89
D. Erholung von den Folgen der Kaltbearbeitung	91
E. Schmelzen und Verarbeitung der Platinmetalle	92

Vierter Abschnitt.

Die Legierungen des Silbers.

A. Reinheitsgrad des Silbers	100
B. Die binären Legierungen des Silbers	102
1. Silber-Kupfer	102
2. Die Legierungen des Silbers mit Metallen der 2. Gruppe des periodischen Systems	130
3. Legierungen des Silbers mit Metallen der 3. Gruppe des periodischen Systems	141
4. Legierungen des Silbers mit Metallen der 4. Gruppe des periodischen Systems	144
5. Legierungen des Silbers mit Metallen der 5. Gruppe des periodischen Systems	149
6. Legierungen des Silbers mit Metallen der 6. bis 8. Gruppe des periodischen Systems	151
C. Die Drei- und Mehrstofflegierungen des Silbers	152
1. Kupferhaltige Drei- und Mehrstofflegierungen	152
2. Die kupferfreien Drei- und Mehrstofflegierungen des Silbers	160

Fünfter Abschnitt.

Die Legierungen des Goldes.

A. Reinheitsgrad und schädliche Verunreinigungen	177
B. Die binären Legierungen des Goldes	178
1. Die Legierungen des Goldes mit Silber und Kupfer	179
2. Die Legierungen des Goldes mit den Metallen der zweiten Nebengruppe des periodischen Systems	196
3. Die Legierungen des Goldes mit Metallen der 4. bis 7. Gruppe des periodischen Systems	200
4. Die Legierungen des Goldes mit den Eisenmetallen	203
5. Gefärbte intermetallische Verbindungen des Goldes	207
C. Die Drei- und Mehrstofflegierungen des Goldes	208
1. Das ternäre System Gold-Silber-Kupfer	208
2. Die Mehrstofflegierungen des Goldes auf Gold-Silber-Kupfer-Grundlage	214
3. Nickelhaltiges Weißgold	220
4. Double	222

Sechster Abschnitt.

Die Legierungen der Platinmetalle.

A. Reinheitsgrad und schädliche Verunreinigungen	224
B. Legierungen innerhalb der Reihe der Platinmetalle	227
1. Platinlegierungen	227
2. Palladiumlegierungen	235
3. Iridium-Osmium-Legierungen	236

	Seite
C. Die binären Legierungen von Platin und Palladium mit den Metallen der 1. Nebengruppe des periodischen Systems	237
D. Die Legierungen der Platinmetalle mit den Metallen der 2. bis 7. Gruppe des periodischen Systems	252
E. Die Legierungen der Platinmetalle mit den Eisenmetallen	255
F. Die Legierungen der Platinmetalle mit drei und mehr Stoffen	266
1. Die Legierungen auf Silber-Palladium-Grundlage	266
2. Legierungen auf Palladium-Gold- und Platin-Gold-Grundlage	269

Siebenter Abschnitt.

Edelmetalle und Gase.

Silber	273
Gold	278
Platinmetalle und Gase	279
1. Sauerstoff	279
2. Wasserstoff und schwerer Wasserstoff	279
Namenverzeichnis	293
Sachverzeichnis	300

Vorbemerkung.

Die 8 Edelmetalle nehmen im periodischen System der Elemente die Atomnummern 44—47 und 76—79 ein. Silber und Gold bilden mit Kupfer die 1. Nebengruppe, die 6 Platinmetalle mit den Eisenmetallen die 8. Gruppe des periodischen Systems.

Zahlentafel 1. Atomeigenschaften der Edelmetalle.

Metall	Ordnungs- zahl	Atom- gewichte Wert d. intern. Tabellen	Isotope Atom- gewichte	Häufigkeit %	Atom- radius	Ionenradius
Ruthenium .	44	101,7	96/98/99 100/101 102/104	5,—/12 14/22 30/17	1,30	0,65 (Ru ⁺⁺⁺⁺)
Rhodium .	45	102,91	101/103	0,08/99,92	1,34	0,69 (Rh ⁺⁺⁺)
Palladium . .	46	106,7	102/104 105/106 108/110	0,8/9,3 22,6/27,2 26,8/13,5	1,37	
Silber	47	107,88	107/109	52,5/47,5	1,44	0,97—1,26* (Ag ⁺)
Osmium . . .	76	191,5	184/186 187/188 189/190 192	0,018/1,59 1,64/13,3 16,2/26,4 40,9	1,31	0,67 (Os ⁺⁺⁺⁺)
Iridium . . .	77	193,1	191/193	38,5/61,5	1,35	0,66 (Ir ⁺⁺⁺⁺)
Platin	78	195,23	192/194 195/196 198	0,8/30,2 35,3/26,6 7,2	1,38	
Gold	79	197,2			1,44	0,83—1,00* (Au ⁺)

* Werte schwanken je nach dem Bestimmungsverfahren.

Mit Ausnahme des Goldes bestehen die Edelmetalle aus einem Gemisch mehrerer Isotope¹, deren Anteil am Aufbau der einzelnen Metalle sehr verschieden ist (Zahlentafel 1).

¹ Nach den Untersuchungen von A. J. Dempster [Nature **136**, 65 (1935)] und S. Imanishi [Nature **136**, 476 (1935)] muß das Gold ein Reinelement sein, obwohl es nach dem Atomgewichtswert der internationalen Tabelle als Element mit ungerader Ordnungszahl aus zwei Isotopen bestehen sollte (vgl. auch O. Hahn, Ber. dtsh. Chem. Ges. Abt. A 1936, Nr 2, S. 13).

Die Werte des Atomradius liegen bei den Platinmetallen dicht beieinander, ebenso bei Silber und Gold. Das gleiche gilt für die Ionenradien, soweit Messungen vorliegen.

Unter den Metallen haben die Edelmetalle eine gewisse Sonderstellung inne, die auf ihrer hohen chemischen Beständigkeit beruht. Man ist gewohnt, ihnen eine geringe chemische Affinität zuzuschreiben und diese als Ursache für die chemische Beständigkeit anzusehen. Demgegenüber ist hervorzuheben, daß die chemische Affinität gar nicht so gering ist, wie besonders die Arbeiten von W. Biltz, F. Weibke und Mitarbeitern über die Phosphide und Sulfide der Edelmetalle gezeigt haben. Die Bildungswärmen von Verbindungen der Edelmetalle liegen teilweise gleich hoch oder sogar noch höher als die analoger Verbindungen anderer Metalle. Die chemische Beständigkeit beruht auf einer ausgesprochenen Reaktionsträgheit.

Die Möglichkeit der Gewinnung in hoher Reinheit und die chemische Beständigkeit machen die Edelmetalle als Normalmaße für physikalische Messungen besonders geeignet. So dient Platin bzw. Platin-Iridium als Werkstoff für die Herstellung des Normalgewichtes und des Normal-längenmaßes. In der gesetzlichen Temperaturskala treten das Platin-Widerstandsthermometer und das Platin-Platinrhodium-Thermoelement auf, und auch sonst dienen Eigenschaften von Gold, Silber und Platin vielfach als Festpunkte bei physikalischen Messungen.

Die hohe Beständigkeit der Eigenschaften des Platins ergibt sich z. B. aus Messungen des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes einer Platinspule, die im U. S. Bureau of Standards über einen Zeitraum von 67 Jahren ausgedehnt wurden. Der Wert 0,00308 hat sich während der ganzen Dauer nicht meßbar geändert¹.

Der Wert, der den Edelmetallen beigemessen wird, hat dazu geführt, daß sie nicht nur zur Herstellung von Münzen verwendet wurden, sondern auch vielfach die Grundlage des gesamten Währungssystems bis in die Gegenwart hinein gebildet haben. Wegen ihres hohen Preises werden sie in der Technik neben dem Gebrauch für Schmuck und wertvolleres Gerät nur dort eingesetzt, wo die besonderen chemischen Eigenschaften ihre Anwendung erforderlich machen. Es gibt aber zahlreiche Zweige der Technik, z. B. der chemischen Industrie und der Elektrotechnik, die auf sie nicht verzichten können². Es sei in diesem Zusammenhang noch an die katalytische Fähigkeit des Platins erinnert, die, von Döbereiner entdeckt, in dem Ammoniakverbrennungsverfahren nach Ostwald zu weltwirtschaftlicher Bedeutung gelangt ist. Die katalytischen

¹ Atkinson, R. H. u. A. R. Raper: J. Inst. Met. **59**, 200 (1936).

² Eine Zusammenstellung der Anwendungen der Edelmetalle in der Technik geben L. Nowack u. J. Spanner: O. Bauer, O. Kröhnke u. G. Masing: Die Korrosion metallischer Werkstoffe, Bd. II, S. 768. Leipzig 1938.

Eigenschaften des Platins fußen auf seiner Fähigkeit, Gase zu adsorbieren und zu aktivieren. Diese Merkmale weisen zwar auch andere Stoffe auf. Die in manchen Fällen nachgewiesene große Überlegenheit des Platins beruht aber auf der erwähnten, den Edelmetallen infolge ihrer chemischen Trägheit zukommenden hohen Beständigkeit und den dadurch bedingten geringen Veränderungen, die die Oberfläche erleidet¹.

Bei dem am meisten verbreiteten, billigsten Edelmetall, dem Silber, ist man in letzter Zeit bestrebt, es in umfangreicherem Maße als technisches Gebrauchsmetall zu verwenden und auch als Bestandteil zahlreicher Legierungen einzuführen².

¹ Feussner, O.: Z. Metallkde. **26**, 251 (1934).

² Vgl. z. B. die Arbeiten des American Silver Producers' Research Project.

Erster Abschnitt.

Silber.

A. Physikalische Eigenschaften.

1. Kristallisation.

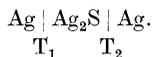
Das Silber hat ein flächenzentriert kubisches Gitter. Mit Hilfe einer besonders entwickelten Debye-Kammer haben W. Hume-Rothery und P. W. Reynolds¹ die Gitterkonstante zwischen -252° und 943° gemessen. Sie fanden für 20° eine Gitterkonstante von $4,0774 \cdot 10^{-8}$ cm. Bei fallender Temperatur sinkt sie auf $4,0606 \cdot 10^{-8}$ cm bei -253° , bei steigender Temperatur wächst sie auf $4,1656 \cdot 10^{-8}$ cm bei 943° . Es sind mehrfach verschiedene allotrope Modifikationen vermutet worden. Heute ist jedoch erwiesen, daß Silber nur in einer Modifikation auftritt².

Die auffälligste Wachstumsform des Silbers ist das seit langem bekannte, oft untersuchte Haarsilber.

Die Faserachse der Silberhaare ist der [112]-Richtung parallel. Beim Erhitzen auf 900° tritt bei gleichzeitiger Kornvergrößerung willkürliche Anordnung der Kristallite auf³.

Für die Bildung natürlicher und künstlicher Silberhaare ist wichtig die Berührung von Silber mit Silbersulfid, -selenid, -tellurid oder -halogenid.

Die Wanderung des Silbers im Silbersulfid über verhältnismäßig große Strecken hinweg, die für die Entstehung von Haarkristallen erforderlich ist, beruht wahrscheinlich auf einem elektrolytischen Vorgang. Nach R. Schenck und Mitarbeitern liefert die für die Elektrolyse notwendige elektromotorische Kraft eine Thermokette von dem Schema:



¹ Hume-Rothery, W. u. P. W. Reynolds: Proc. roy. Soc., Lond. A **167**, 25 (1938).

² Schulze, A.: Chemiker-Ztg. **61**, 89 (1937). — Das von A. Glazunov und E. Drescher [Chem. Listy Vêdu Prumysl **30**, 260 (1936). Ref. Chem. Zbl. **1937 I**, 3768] elektrolytisch hergestellte „schwarze“ Silber dürfte ebenfalls keine besondere Modifikation darstellen.

³ Schenck, R., R. Fricke u. G. Brinkmann: Z. phys. Chem., Abt. A, Haber-Bd. **1928**, 32.

V. Kohlschütter¹ erklärt die Elektrolyse durch eine Dispersionskette, die zustande kommt durch den höheren Lösungsdruck des bei der Reduktion des Silbersulfids entstehenden, submikroskopisch verteilten Metalls gegenüber makroskopischen Silberkeimen².

A. Goetz³ beobachtete die Bildung von fadenförmigen, dicht aneinander gepackten Silberkristallen auf den Anoden bei Untersuchungen über die glühelektrische Emission des Silbers.

Bei der Kristallisation des Silbers durch galvanische Abscheidung aus wässrigen Lösungen ändern sich Wachstumsform und Anordnung der Kristallite mit der Zusammensetzung des Elektrolyten und den Arbeitsbedingungen. Nach R. Glocker und E. Kaupp⁴ ordnen sich bei der Elektrolyse einer n/10-Silbernitratlösung die Silberkristallite mit der [111]- oder der [001]-Richtung parallel zur Stromlinienrichtung, wenn die Stromdichte 0,010 A/cm² beträgt. Bei 0,022 A/cm² tritt an Stelle der geregelten die willkürliche Anordnung der Kristallite auf, die man bei der Elektrolyse von Kaliumsilbercyanidlösung schon bei sehr niedriger Stromdichte erhält. Auf Goldkristallen in der [111]-Orientierung scheiden sich die ersten galvanischen Silberschichten mit der Orientierung des Grundmetalls ab⁵.

Durch Wahl geeigneter Versuchsbedingungen gelingt es, wohlausgebildete Einkristalle bestimmter Orientierung elektrolytisch zu züchten⁶. Dabei verhalten sich Salzschnmelzen als Elektrolyt ganz anders als wässrige Lösungen. Die schönsten Kristalle entstehen auf Kugelkristallen in Silbernitrat-schnmelze oder in wässrigen Lösungen komplexer Silberhalogenide. In Halogenidschnmelzen und Silbernitratlösungen kann man dagegen nicht Einkristalle mit wohlausgebildeten Flächen aus Einkristallkugeln züchten.

Durch chemische Reduktion komplexer Silberverbindungen mit milderer Reduktionsmitteln bilden sich leicht sehr feinkristalline spiegelnde Silberschichten (Liebig'sche Lösung zur Herstellung von Silber spiegeln). Durch Aufwachsenlassen von Silber auf Silber-Kupfer-Legierungen oder Kupfer⁷ aus Silbernitratlösungen, oder durch Reduktion mit aktiver Kohle⁸ bilden sich dagegen unter entsprechenden Arbeits-

¹ Kohlschütter, V.: Z. Elektrochem. **38**, 345 (1932).

² Abweichend von den elektrolytischen Theorien erklärt K. Soellner [Kolloid-Z. **59**, 55 (1932)] die Haarsilberbildung mit den von K. Volmer entwickelten Anschauungen über die Beweglichkeit adsorbierter Moleküle in festen Grenzflächen.

³ Goetz, A.: Z. Phys. **43**, 531 (1927).

⁴ Glocker, R. u. E. Kaupp: Z. Phys. **24**, 121 (1924).

⁵ Finch, G. I. u. C. H. Sun: J. Faraday Soc. **1936**, 852.

⁶ Zum Beispiel: Kohlschütter, V. u. A. Torricelli: Z. Elektrochem. **38**, 213 (1932). — Erdey-Gruz, T.: Naturwiss. **21**, 799 (1933); Z. phys. Chem. Abt. A **172**, 157 (1935). — Erdey-Gruz, T. u. R. F. Kordos: Z. phys. Chem. Abt. A **178**, 255 (1937).

⁷ Tsuboi, S.: Mem. Coll. Engng., Kyoto **11**, 271 (1928).

⁸ Belenki, M. S.: Kolloid-Z. [1] **2**, 225 (1936).

bedingungen nicht selten dendritisch verzweigte bis haar- oder nadel- förmige Wachstumsformen.

Dünne bei 20° abs. im Hochvakuum aufgedampfte Silber- schichten haben nach Suhrmann und Barth¹ noch eine verhältnis-

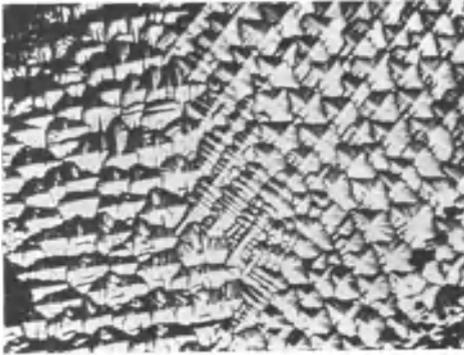


Abb. 1.

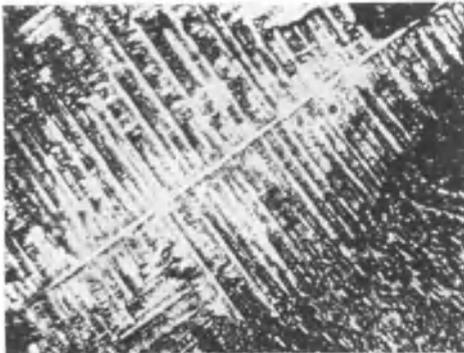


Abb. 2.

Abb. 1 und 2. Dendriten auf der Oberfläche von Silberguß. Vergr. 30 \times .

mäßig gute elektrische Leit- fähigkeit. Beim Erhitzen steigen, ähnlich wie bei dünnen Filmen anderer Me- talle, die elektrische Leit- fähigkeit und die Reflexion. Ein Sprungpunkt, der nach J. Kramer und H. Zahn² als Umwandlungspunkt von amorphem in kristallines Silber zu deuten wäre, tritt aber nicht auf. Die Um- wandlungstemperatur der Silberschichten muß sehr viel tiefer liegen, als von Kramer und Zahn berechnet wurde.

G. Hass³ beobachtete bei der Durchstrahlung von Sil- berschichten, die bei -175° hergestellt waren, mit Elek- tronem stark verbreiterte Interferenzringe, die mit steigender Temperatur durch Anwachsen der Kristallite schärfer wurden. Je dünner die Schichten waren, desto verwaschener erschienen bei tiefen Temperaturen die Ringe.

H. Howey⁴ erhielt beim Aufdampfen von Silber auf geeigneten Silberkeimen, deren Temperatur dicht unter dem Schmelzpunkt lag, bis zu 3 mm lange, nadelförmige Einkristalle. In manchen der Nadeln traten plötzliche Richtungsänderungen ein, aber keine Verzweigungen.

Durch Aufdampfen auf Kochsalz hergestellte Silberschichten orien- tieren sich jedoch nach neueren Untersuchungen von G. Menzer⁵ nicht

¹ Suhrmann R. u. G. Barth: Phys. Z. **35**, 971 (1934).

² Kramer, J. u. H. Zahn: Ann. Phys., Lpz. **19**, 37 (1934).

³ Hass, G.: Naturwiss. **25**, 232 (1937).

⁴ Howey, H.: Phys. Rev. **49** [2], 200 (1936).

⁵ Menzer, G.: Z. Kristallogr. **99**, 410 (1938).

in Abhängigkeit vom Kochsalz mit den Würfelkanten parallel den Würfelkanten des Kochsalzes¹. Sie bestehen nicht aus einem einheitlichen Metallgitter, sondern werden vielmehr in den an das Kochsalz grenzenden Teilen von aneinanderstoßenden und sich durchkreuzenden Gitterschichten aufgebaut.

Die Kristallisation aus dem Schmelzfluß ist gekennzeichnet durch ein ausgesprochen dendritisches Wachstum. Man erkennt dieses auf der Oberfläche der Gußstücke (Abb. 1 und 2), bei der Kristallisation in Hohlräumen und auch im Schliffbilde nach geeigneter Ätzung (Abb. 3). Die Form der Dendriten ändert sich zwar mit den Erstarrungsbedingungen, oft ist sie aber lang und schmal. G. Tammann und A. V. Löwis of Menar² machten die bei der Erstarrung von Silber entstehende dendritische Struktur sichtbar durch Herstellung von Radiogrammen von Polonium enthaltendem Silber. Sphärolithische Kristallisation tritt nach Adcock³ besonders bei im Vakuum geschmolzenem Silber auf. Die strahlig ausgebildeten Körner in der Randzone von Silberguß weisen, wie bei anderen kubisch flächenzentrierten Metallen, einfache Fasertextur auf mit Ordnung der Würfelkante parallel der Längsrichtung der Körner⁴.



Abb. 3. Schnitt durch langsam erstarrten Silberkönig. Chrom-Schwefelsäure-Ätzung. Vergr. 3 ×.

Aus Silber-Blei-Schmelzen scheidet sich nach Tammann und Dreyer⁵ das Silber bei hoher Erstarrungstemperatur und geringer Abkühlungsgeschwindigkeit in runden, bei niedriger Erstarrungstemperatur und großer Abkühlungsgeschwindigkeit in eckigen Kristallformen ab. Die Ecken und Kanten der Polyeder runden sich zwischen 470 und 540° unter der Einwirkung der Oberflächenspannung, die mit steigender Temperatur langsamer fällt als die Festigkeit.

¹ Brück, L.: Ann. Phys., Lpz. [5] **26**, 233 (1936). — Lassen, H. u. L. Brück: Ann. Phys., Lpz. [5] **22**, 65 (1935); **23**, 18 (1935). — Kirchner, F. u. O. Rüdiger: Ann. Phys., Lpz. [5] **30**, 505 (1937).

² Tammann, G. u. A. V. Löwis of Menar: Z. anorg. allg. Chem. **205**, 145 (1932).

³ Adcock, F.: J. Inst. Met. **42**, 144 (1929).

⁴ Nix, F. C. u. E. Schmidt: Z. Metallkde. **21**, 286 (1929).

⁵ Tammann, G. u. K. L. Dreyer: Z. anorg. allg. Chem. **205**, 77 (1932).

2. Dichte.

Die Dichte des Silbers ist bei 20° 10,498. Sie sinkt zwischen Raumtemperatur und dem Schmelzpunkt um 5,05%. Beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand bei 960,5° hat Sauerwald¹ eine Dichteabnahme von 3,67% gemessen. Nach Endo² ist die Erstarrungsschrumpfung 5,0%. Zwischen 960,5 und 1100° fällt nach Sauerwald die Dichte um 1,56%; Jouniaux³ hat zwischen 970 und 1305° eine Abnahme von 9,32 auf 9,00 gemessen. Y. Matuyama⁴ gibt für geschmolzenes Silber bis zu 1063° einen mittleren kubischen Ausdehnungskoeffizienten von 0,000114 an.

3. Thermische Eigenschaften.

Auf den Schmelzpunkt des Silbers, dessen richtiger Wert bei 960,5° liegt, ist, wie W. F. Roeser und A. I. Dahl⁵ zeigten, der Sauerstoff von besonders großem Einfluß. Schon 0,007% O₂, die bei einem Sauerstoffdruck von 0,4 mm Hg gelöst werden können, genügen, den Schmelzpunkt um 0,5° zu senken. Eine indifferente Atmosphäre ist dem Vakuum gleichwertig. Damit eine Genauigkeit von 0,1% erreicht wird, dürfen die metallischen Verunreinigungen insgesamt 0,01% nicht übersteigen.

Zahlentafel 2.
Dampfdruck
des Silbers.
(Nach J. Fischer.)

Temperatur °C	Druck mm Hg
1550	8,5
1611	15,7
1616	19
1631	22
1742	54
1838	100
1944	199
2025	390
2152	760 (extra- poliert)

Schon das feste Silber besitzt bei erhöhter Temperatur einen merklichen Dampfdruck. Bei 750° wird nach O. Hönigschmid und R. Sachtleben⁶ die Verdampfung in Wasserstoff meßbar und steigt mit der Temperatur stark an. Langmuir und Mackay⁷ bestimmten an im Vakuum elektrisch erhitzten Silberdrähten bei 894° eine Verdampfungsgeschwindigkeit von $1,54 \cdot 10^{-6}$ g/cm²·min, die bei 925° auf $2,11 \cdot 10^{-6}$ g/cm²·min stieg.

Unter den Dampfdruckmessungen von flüssigem Silber kommt nach A. Eucken⁸ den Bestimmungen von Hardeck⁹ und J. Fischer¹⁰ (Zahlentafel 2) die größte Genauigkeit zu.

¹ Sauerwald, F.: Z. Metallkde. **14**, 457 (1922).

² Endo, H.: J. Inst. Met. **30**, 132 (1923).

³ Jouniaux, A.: Bull. Soc. chim. Fr. [4] **47**, 528 (1930).

⁴ Matuyama, Y.: Sci. Rep. Tôhoku Univ. **18**, 737 (1929).

⁵ Roeser, W. F. u. A. I. Dahl: U. S. Bur. Stand. J. Res. **10**, 661 (1933).

⁶ Hönigschmid, O. u. R. Sachtleben: Z. anorg. allg. Chem. **195**, 207 (1931).

⁷ Jones, H. A., J. Langmuir u. G. M. J. Mackay: Phys. Rev. [2] **30**, 201 (1927).

⁸ Eucken, A.: Metallwirtsch. **15**, 27, 63 (1936).

⁹ Hardeck, P.: Z. phys. Chem. Abt. A **134**, I (1928).

¹⁰ Fischer, J.: Z. anorg. allg. Chem. **219**, 367 (1934).

Die Konstanten der für größere Temperaturbereiche erweiterten Dampfdruckformel:

$$\lg p = -\frac{A}{T} + B + C \cdot \lg T + DT$$

berechnete A. Eucken, der für die Siedetemperatur als richtigsten Wert 2450° abs. angibt. Die Verdampfungswärme ist 60000 cal und die Troutonsche Konstante gleich 24,5.

In Zahlentafel 3 sind die wahren spezifischen Wärmen des festen Silbers nach A. Eucken, K. Clusius und H. Voitinek¹ und nach H. Moser² wiedergegeben. Keesom und Kok³ verfolgten den Verlauf von c_p bis zu tiefsten Temperaturen, sie maßen bei 1,35° abs. noch 0,0₅235 cal⁵. Nach Rosenbohm⁶ beeinflussen geringe, nicht mehr nachweisbare Gasmengen, z. B. ein aus der Luft aufgenommener Gasrest, den Verlauf von c_p sehr stark und verursachen einen schnellen Anstieg oberhalb 600°.

Die spezifische Wärme des flüssigen Silbers liegt bei 0,0761 cal, die Atomwärme bei 8,2 cal. Nach K. K. Kelley ist die spezifische Wärme zwischen dem Schmelzpunkt und 1300° innerhalb etwa 3% konstant.

Der wahrscheinlichste Wert der Schmelzwärme des Silbers ist 2,70 ± 0,1 kcal/g-At., bzw. 24,9 cal/g.

Die Wärmeleitfähigkeit des Silbers, ausgedrückt in cal/cm·sec·Grad, liegt innerhalb eines weiten Temperaturbereiches um 1, bei 0° ist sie 0,999. Nach Grüneisen und Reddemann⁷ nimmt das Wärmeleitvermögen erst bei tiefen Temperaturen stark zu. Bei -193,8° ist

Zahlentafel 3.
Die spezifische Wärme des Silbers⁴.

Nach Eucken, Clusius und Voitinek		Nach Moser	
t °C	c_p cal/g	t °C	c_p cal/g
-261,77	0,000667	51,6	0,0563
-259,46	0,001177	98,7	0,0569
-256,41	0,002206	152,0	0,0573
-253,00	0,003689	249,0	0,0583
-240,86	0,01259	299,1	0,0589
-229,72	0,02163	353,7	0,0596
-217,32	0,02965	399,5	0,0600
-203,27	0,03615	449,3	0,0607
-184,29	0,04187	501,1	0,0613
-141,93	0,04910	569,9	0,0625
- 67,90	0,05334	652,2	0,0635

¹ Eucken, A., K. Clusius u. H. Voitinek: Z. anorg. allg. Chem. **203**, 39 (1931).

² Moser, H.: Phys. Z. **37**, 737 (1936).

³ Keesom, W. H. u. J. A. Kok: Proc. Akad. Wetensch. Amsterd. **35**, 301 (1932).

⁴ Die Messungen von H. L. Bronson, E. W. Hewson und A. J. Wilson [Canad. J. Res. [A] **14**, 181, 194 (1936)] stimmen mit denen Mosers gut überein, die Abweichungen beschränken sich auf die 4. Dezimale. Die Werte von Moser liegen durchweg etwas niedriger.

⁵ Formeln für den Temperaturgang der spezifischen Wärme s. Landolt-Börnstein-Roth: Physik.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. 1, S. 2231.

⁶ Rosenbohm, R.: Vortr. Tagg. nordwestdtsh. Chemiedozenten 1938; Angew. Chem. **51**, 171 (1938).

⁷ Grüneisen, E. u. H. Reddemann: Ann. Phys., Lpz. [5] **20**, 843 (1934).

es noch $1,05 \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{Grad}$, bei $-251,9^\circ$ erreicht es dagegen schon $2,27 \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{Grad}$. Es hat nach Starr¹ einen positiven Druckkoeffizienten von $4,5 \cdot 10^{-6}$. Die Wiedemann-Franz'sche Zahl steigt bei einem Druck von 10000 kg/mm^2 um etwa 1%. Die früheren Messungen von Bridgman² unterliegen nach Starr einem systematischen Fehler.

Zahlentafel 4. Linearer Ausdehnungskoeffizient von Ag. (Nach Eucken und W. Dannöhl.)

$$\alpha = 0,0_41872 + 0,0_87393 \cdot t + 0,0_{11}7381 \cdot t^2.$$

$t^\circ \text{C}$	Beobachtet	Berechnet	Fehler %
57,5	0,0 ₄ 1925	0,0 ₄ 1917	+ 0,4
71,3	0,0 ₄ 1945	0,0 ₄ 1929	+ 0,8
134,6	0,0 ₄ 1975	0,0 ₄ 1985	- 0,5
202,3	0,0 ₄ 2040	0,0 ₄ 2052	- 0,6
302,6	0,0 ₄ 2160	0,0 ₄ 2163	- 0,1
393,6	0,0 ₄ 2295	0,0 ₄ 2277	+ 0,8
443,2	0,0 ₄ 2370	0,0 ₄ 2340	+ 1,1
550,7	0,0 ₄ 2480	0,0 ₄ 2502	- 0,9
665,0	0,0 ₄ 2705	0,0 ₄ 2696	+ 0,3
745,5	0,0 ₄ 2810	0,0 ₄ 2833	- 0,8
802,5	0,0 ₄ 2940	0,0 ₄ 2941	
860,1	0,0 ₄ 3060	0,0 ₄ 3054	+ 0,2

Durch eine Zugbeanspruchung von 790 kg/cm^2 sinkt die Wärmeleitfähigkeit um etwa 1%. Magnetische Felder bis zu 8000 Gauß beeinflussen sie nach Brown³ dagegen nicht.

Der lineare Ausdehnungskoeffizient zeigt von tiefsten Temperaturen bis zum Schmelzpunkt einen stetigen Temperaturgang. Zahlentafel 4 gibt die von A. Eucken und W. Dannöhl⁴ zwischen 50 und 860° gemessenen und berechneten Werte wieder.

Nach Ebert⁵ ist der mittlere Ausdehnungskoeffizient zwischen 0 und -253° gleich $0,0_4148$. Owen und Yates⁶ berechneten aus röntgenographischen Bestimmungen der Ausdehnung des Kristallgitters an im Vakuum erhitzten Silberproben die Länge l_t bei der Temperatur t° aus der Formel:

$$l_t = l_0 (1 + 18,891 \cdot 10^{-6} t + 3,817 \cdot 10^{-9} t^2).$$

4. Elektrische, magnetische und thermoelektrische Eigenschaften.

Das Silber ist der beste Wärme- und Elektrizitätsleiter. Der spezifische elektrische Widerstand hat bei 0° einen Wert von $1,50 \cdot 10^{-6} \Omega$. sein Temperaturkoeffizient zwischen 0 und 100° ist $0,004056$. Nach Messungen von J. W. Stout und R. E. Barieau⁷ an einer Probe mit 99,99% Ag wird der Widerstand bei tiefsten Temperaturen konstant, erst über etwa 25° abs. fängt er an zu steigen.

¹ Starr, C.: Phys. Rev. **54**, 210 (1938).

² Bridgman, P. W.: Proc. Amer. Acad. **57**, 77 (1922).

³ Brown, H. M.: Phys. Rev. **32**, 508 (1928).

⁴ Eucken, A. u. W. Dannöhl: Z. Elektrochem. **40**, 814 (1934).

⁵ Ebert, H.: Z. Phys. **47**, 712 (1928). — Weitere Messungen bei tiefer Temperatur: Keesom, W. H. u. A. F. J. Jansen: Phil. Mag. [7] **17**, 113 (1934); Latimer: J. Amer. chem. Soc. **48**, 2305 (1926).

⁶ Owen, E. A. u. E. L. Yates: Proc. Amer. Acad. Arts. a. Sci. **57**, 131 (1922).

⁷ Stout, J. W. u. R. E. Barieau: J. Amer. chem. Soc. **61**, 238 (1939).

Bridgman¹ fand bei $5 \cdot 10^6$ A/cm² Stromdichte einen Widerstandsanstieg von 1%.

Nach Linde ändert sich die Leitfähigkeit mit der Temperatur der Glühung vor der Messung und damit mit der Korngröße nur wenig.

Bei dünnen Silberschichten ist der spezifische Widerstand außer von der Dicke von der Art der Herstellung der Schichten, der Temperatur bei der Entstehung, vom Untergrund und der Nachbehandlung abhängig².

Nach L. Hamburger und W. Reinders³ beginnt die Leitfähigkeit von bei -185° aufgedampften Schichten bei einer Schichtdicke von etwa 2 Atomen. J. Krautkrämer⁴, der sich die Auffassungen Kramers über den Zustand dünner Schichten nicht zu eigen macht, sondern ihnen kolloidale Struktur gibt, bestimmte für Silberschichten auf Quarz die kritische Schichtdicke, bei der der Widerstand rasch unmeßbar groß wird, zu $5 \text{ m}\mu$ bei 20° und zu $37\text{--}39 \text{ m}\mu$ bei 300° .

Die irreversible Abnahme des Widerstandes dünner Schichten bei Temperaturerhöhung wurde von Suhrmann und Barth an einer bei 20° abs. hergestellten Silberschicht von $20 \text{ m}\mu$ Stärke untersucht.

Den spezifischen Widerstand des geschmolzenen Silbers haben Northrup⁵, Tsutsumi⁶ und Matuyama⁷ bestimmt, beim Schmelzpunkt fand Matuyama $17,3 \mu\Omega$, Northrup $16,6 \mu\Omega$. Mit steigender Temperatur wächst nach Northrup der spezifische Widerstand auf $21,0 \mu\Omega$ bei 1340° .

Verunreinigungen des Silbers beeinflussen das Widerstandsverhältnis besonders stark bei tiefer Temperatur. Meißner konnte feststellen, daß es bei reinstem Silber, das von Hönigschmid für Atomgewichtsbestimmungen benutzt wurde, bei der tiefsten untersuchten Temperatur nur noch 0,0029 gegenüber dem doppelten Wert von nicht so reinem Silber ist.

¹ Bridgman, P. W.: Proc. Amer. Acad. Arts. a. Sci. **57**, 131 (1922).

² Sehr dünne, durch Aufdampfen erhaltene Silberschichten sind außerordentlich empfindlich. Kurze Berührung mit der Atmosphäre, insbesondere geringe Mengen von Feuchtigkeit, führen zu einer raschen Zerstörung der Schichten, weshalb alle Messungen und Beobachtungen im Hochvakuum vorgenommen werden müssen. Aber auch im Vakuum beobachtet man eine langsame Alterung. Auch bei etwas stärkeren Silberfilmen sind noch Alterungserscheinungen festzustellen, die sich sowohl auf die elektrischen als auch auf die optischen Eigenschaften auswirken. Der Ablauf der Alterung ist stark von der Art der Aufbewahrung abhängig (Vakuum, Belichtung). Vgl. z. B. A. Jagersberger u. F. Schmid [Z. Phys. **88**, 265, (1934); **89**, 557, 564 (1934)]. Die Ursachen des Alterns sind 1. Strukturänderungen (Kristallwachstum), 2. Gaseinsaugung [M. Kindinger u. K. Koller: Z. Phys. **110**, 237 (1938)], 3. Chemische Reaktionen.

³ Hamburger, L. u. W. Reinders: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**, 441 (1931).

⁴ Krautkrämer, J., Ann. Phys., Lpz. [5] **32**, 537 (1938).

⁵ Northrup, E. F.: J. Franklin Inst. **178**, 85 (1914).

⁶ Tsutsumi, H.: Sci. Rep. Tôhoku Univ. **7**, 93 (1918).

⁷ Matuyama, Y.: Sci. Rep. Tôhoku Univ. **16**, 447 (1927).

Zahlentafel 5 gibt nach Linde¹ die atomare Widerstandserhöhung² des Silbers durch verschiedene Zusätze, die unter Mischkristallbildung aufgenommen werden, wieder. Ähnliche Zusammenhänge, wie sie sich daraus über die Abhängigkeit der Widerstandserhöhung von der Stellung des Zusatzes im periodischen System ergeben, ließen sich auch für die Diffusion von Fremdmetallen in Silber finden³. Diese Tatsache legt nach Eucken⁴

Zahlentafel 5. Atomare Widerstandserhöhung des Silbers durch Fremdmetalle.
(Nach J. O. Linde.)

Metall	$\frac{\mu\Omega \cdot \text{cm}}{\text{At.}\%}$	Metall	$\frac{\mu\Omega \cdot \text{cm}}{\text{At.}\%}$
Cu	0,068	Cd	0,382
Pd	0,436	In	1,78
Au	0,38	Sn	4,32
Pt	1,59	Sb	7,26
Zn	0,62	Hg	0,79
Ga	2,28	Tl	2,27
Ge	5,52	Pb	4,64
As	8,46	Bi	7,3

die Vermutung nahe, daß sowohl die Widerstandserhöhung wie auch die Diffusion auf die Gitterstörungen durch das Fremdmetall zurückzuführen sind.

Die Abnahme des spezifischen Widerstandes unter allseitigem Druck wird nach Bridgman⁵ wiedergegeben durch die Formel:

$$\frac{\Delta R}{R} = -3,575 \cdot 10^{-6} p + 1,90 \cdot 10^{-11} p^2.$$

Die Widerstandserhöhung unter Zug innerhalb der Elastizitätsgrenze ist nach Bridgman⁶

$2,86 \cdot 10^{-6}$, nach Rolnick⁷ $2,51 \cdot 10^{-6}$ bei 20° bzw. Raumtemperatur. Die Widerstanderniedrigung senkrecht zur Zugrichtung liegt bei $0,04 \cdot 10^{-6}$.

Der magnetische Koeffizient des Widerstandes wird bei tiefer Temperatur wie der Widerstand selbst konstant⁸. Bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs und Feldstärken von 100000 bis 300000 Gauss beobachtete Kapitza⁹ einen Anstieg des Widerstandsverhältnisses $\frac{\Delta R}{R}$ von 0,090 auf 0,376.

A. Deubner¹⁰ stellte bei dünnen, etwa 40 Atomlagen dicken Silberschichten durch Aufladung mit 5000 V eine Zunahme des Widerstandes von 0,118₀₀ fest.

Die allen anderen Metallen überlegene elektrische Leitfähigkeit, verbunden mit der gegenüber vielen Unedelmetallen geringen Neigung zur Oxydation bei erhöhter Temperatur, sind der Grund für die weitreichende

¹ Linde, J. O.: Ann. Phys., Lpz. [5] **14**, 353 (1932); **15**, 219 (1932).

² Der atomare Widerstand bezieht sich auf das Volumen eines Grammatoms.

³ Seith, W.: Z. Elektrochem. **42**, 570 (1936).

⁴ Eucken, A.: Z. Elektrochem. **42**, 578 (1936).

⁵ Bridgman, P. W.: Proc. Amer. Acad. Arts. a. Sci. **70**, 71 (1935).

⁶ Bridgman, P. W.: Proc. Amer. Acad. Arts. a. Sci. **60**, 423 (1924).

⁷ Rolnick, H.: Phys. Rev. **36**, 506 (1930).

⁸ Stout, J. W. u. D. E. Barieau: Vgl. Fußnote 7. S. 10.

⁹ Kapitza, P.: Proc. roy. Soc., Lond. [A] **123**, 342 (1929).

¹⁰ Deubner, A.: Ann. Phys., Lpz. [5] **20**, 449 (1934).

Anwendung des Silbers in der Elektrotechnik. Allgemein bekannt ist der Gebrauch in Schmelzsicherungen, daneben dient es auch oft als Kontaktmetall. Bei Silberkontakten, die in Stromkreisen mit geringen Stromdichten benutzt werden, ist der Kontaktwiderstand, der durch Bildung von Silbersulfidschichten auf den Kontaktflächen entstehen kann, allerdings unter Umständen störend. Gegenüber Kupfer und feuerverzinnem Kupfer ist bei Kontakten für stärkere Dauerbelastung die zeitliche Zunahme des Kontaktwiderstandes klein, und die Erwärmung¹ der Kontakte bleibt geringer.

Bei sich häufig wiederholendem Öffnen und Schließen des Stromkreises unter Anwendung von hohen Stromdichten, wie dies z. B. bei automatischen Fernsprechapparaten der Fall ist, ändert sich der Kontakt durch Verdampfen, Zerstäuben, Oxydation und Schmelzen. Diese Vorgänge führen zu einer Metallübertragung und zu Metallverlusten, durch die die Form der Kontakte wesentlich verändert und ihre Brauchbarkeit stark herabgesetzt werden kann.

Nach Untersuchungen von Krüger² ist Silber als Kontaktmaterial in Fernmeldegeräten zwar weniger geeignet als Platin, aber besser als eine Legierung aus 7% Pt, 68% Au und 25% Ag.

Der verhältnismäßig niedrige Schmelzpunkt ist zusammen mit dem hohen Dampfdruck ein Nachteil für Silber als Kontaktmaterial, wenn bei häufigen Stromunterbrechungen Funkenbildung auftritt³. Die Metallüberführung und die damit verbundenen Veränderungen des Kontaktes können unter diesen Umständen recht erheblich sein und übertreffen die anderer Edelmetalle.

An Stelle von Silberdraht wurde in letzter Zeit als Werkstoff für Schmelzsicherungen mit Silber überzogener Magnesiumdraht vorgeschlagen. Es gelingt so, die wertvolle Eigenschaft des Magnesiums, durch sofortige Oxydation beim Durchschmelzen die Bildung eines Lichtbogens zu verhindern, nutzbar zu machen⁴.

Die diamagnetische Suszeptibilität des Silbers ist nach de Haas und van Alphen⁵ bei 16° gleich $-0,188 \cdot 10^{-6}$, bei -259° wurde der nur wenig höhere Wert von $-0,190 \cdot 10^{-6}$ gefunden.

Honda und Shimizu⁶ maßen beim Schmelzen einen Suszeptibilitätssprung von $-0,097 \cdot 10^{-6}$.

Die transversalen galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte (Zahlentafel 6) lassen, soweit Messungen vorliegen,

¹ Höpp, W.: ETZ 54, 203 (1933).

² Krüger, W.: Z. Fernmeldetechn. 17, 1, 24 (1936).

³ Kingsbury, E. F.: Amer. min. metallurg. Engr., Techn. Publ. 95, 1 (1928).

⁴ Fröhlich, K. W.: Vortrag in der Sitzung des Fachausschusses für Edelmetalle am 21. Jan. 1938 in Stuttgart.

⁵ de Haas, W. J. u. P. M. van Alphen: Proc. Akad. Wetensch. Amsterd. 36, 263 (1933).

⁶ Honda, K. u. Y. Shimizu: Nature 136, 393 (1935).

Zahlentafel 6. Galvanomagnetische und thermomagnetische Koeffizienten des Silbers.

Hall $R \cdot 10^6$	Etting- hausen $P \cdot 10^9$	Nernst $Q \cdot 10^6$	Righi- Leduc $S \cdot 10^9$	Corbino $C \cdot 10^9$	Beobachter
— 798					Kamerlingh-Onnes und Beckman
— 890					Koenigsberg und Gottstein
— 897		— 430	— 404		Zahn
— 510	— 1,65	— 180	— 270		Unwin
				— 590	Smith und O'Bryan
				— 490	Chapman

eine lineare Zunahme mit der Feldstärke erkennen. Der Hallkoeffizient steigt bei tiefen Temperaturen sehr stark an. Kamerlingh-Onnes und

Zahlentafel 7. Thermokräfte des Konstantan-Silber-Elementes. (Nach Schulze.)

$t^\circ \text{C}$	Konstantan-Silber	
	E	$\frac{dE}{dt}$
	mV	$\mu\text{V}/\text{Grad}$
0	0,0	} 41,2
20	0,78	
100	4,12	} 42,2
200	8,84	
300	14,10	52,6
400	19,77	56,7
500	25,79	60,2
600	32,15	63,6

Mitarbeiter¹ maßen bei -270° einen Wert von $-1600 \cdot 10^{-6}$ gegenüber $-985 \cdot 10^{-6}$ bei -258° ; bei höherer Temperatur besteht nur noch eine geringe Temperaturabhängigkeit. Der Einfluß der Schichtdicke und Herstellungsart auf den Hall-Effekt dünner Silberfilme ist noch nicht genau festgelegt².

Unter den zahlreichen Messungen der Thermokraft des Silbers³ sei eine Arbeit von Borelius, Keesom und Johansson⁴ erwähnt, in der die thermoelektrische Kraft gegen eine Normal-silberlegierung mit 0,37 At.-% Au bis zu 10° abs. gemessen wurde. Bei tiefer

Temperatur verläuft die Thermokraft, ähnlich wie bei anderen Metallen, unregelmäßig. Für reinstes Silber ist sie auch bei 10° abs. noch positiv.

Praktische Bedeutung für Temperaturmessungen zwischen 0 und 600° erreichte das Silber-Konstantan-Element. Wie Zahlentafel 7 zeigt, ist dieses Element durch große Thermokräfte und damit durch ziemlich hohe Empfindlichkeit ausgezeichnet.

¹ Kamerlingh-Onnes, H. u. Mitarbeiter: Proc. Akad. Wetensch. Amsterd. 17, 520 (1914).

² Raethjen, P.: Phys. Z. 25, 84 (1924). — Steinberg, J. C.: Phys. Rev. [2] 21, 22 (1923).

³ Siehe Landolt-Börnstein-Roth: Hw. S. 1030—1031; Erg.-Bd. I, S. 551 bis 553 und Erg.-Bd. III, S. 1876—1880.

Außer gegen andere Metalle oder gegen Legierungen wurde auch die Thermokraft gegen unter Zug oder Druck stehendes Silber und in verschiedenen Ketten fester Elektrolyte gemessen.

⁴ Borelius, G., W. H. Keesom u. C. H. Johansson: Proc. Akad. Wetensch. Amsterd. 35, 15 (1932).

Die Thermokraft des Silbers gegen seine Mischkristalle mit Metallen der 1., 2. und 8. Gruppe des periodischen Systems verhält sich ganz ähnlich wie bei Kupfer und Gold. Die Metalle der 1. und 2. Gruppe haben eine mit zunehmender Konzentration im Mischkristall schwach steigende elektronegative Wirkung, jene der 8. Gruppe wirken sehr stark elektronegativ¹.

Der Thomson-Effekt ist bei höheren Temperaturen nach Borelius, Keesom, Johansson und Linde² positiv und steigt mit wachsender Temperatur. Bei niedrigen Temperaturen wird er negativ und durchläuft bei etwa 50° abs. ein Minimum³. Zwischen 100 und 500° steigt nach Lecher⁴ der Thomson-Koeffizient von 3,46 bis $4,95 \cdot 10^{-6}$ V/Grad.

Der aus Messungen von Borelius und Mitarbeitern errechnete Wert für den Peltier-Effekt der Kombination Silber-Kupfer beträgt — 90 μ V. Der Peltier-Koeffizient beim Durchfließen des Stromes durch die Verbindungsstelle von druckfreiem zu unter Druck stehendem Silber ist nach Bridgman⁵ gleich 10,6 μ V.

5. Optische Eigenschaften.

Im sichtbaren Licht hat frisch poliertes Silber das höchste Reflexionsvermögen aller Metalle und ist daher für die Herstellung von Spiegeln und Reflektoren besonders geeignet.

Die höchsten Reflexionswerte wurden an Silberspiegeln beobachtet, die auf chemischem Wege, durch Kathodenzerstäubung oder durch Aufdampfen hergestellt wurden.

Bei diesen wurde eine Reflexion von zum Teil über 99% im sichtbaren Licht gemessen, während für poliertes, massives Silber gewöhnlich um einige Prozent niedrigere Werte gefunden wurden.

Der Verlauf der Reflexionskurve des Silbers ist aus Abb. 4 zu ersehen. Ähnlich wie bei zahlreichen anderen Metallen nimmt die Reflexion mit sinkender Wellenlänge ab. Im ultraroten und im sichtbaren Licht ist die Abnahme nur gering. Der Steilabfall im ultravioletten Gebiet führt bei 3140 bis $3120 \cdot 10^{-8}$ cm zu einem Minimum, in dem die Reflexion nur noch einige Prozent beträgt.

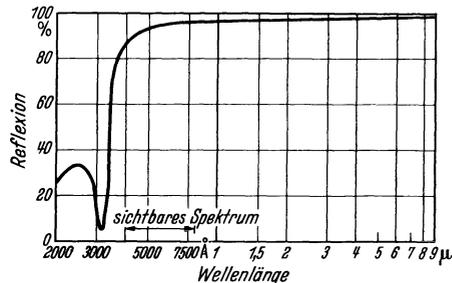


Abb. 4. Die Reflexion des Silbers.

¹ Norbury, A. L.: Phil. Mag. [7] 2, 1188 (1926).

² Borelius, G., W. H. Keesom, C. H. Johansson u. J. O. Linde: Proc. Akad. Wetensch. Amsterd. 33, 17 (1930).

³ Siehe auch Sansoni, M.: Nuovo Cim. 1935, 616.

⁴ Lecher, E.: Ann. Phys., Lpz. [4] 19, 853 (1906).

⁵ Bridgman, P. W.: Proc. Amer. Acad. Arts. a. Sci. 53, 269 (1918).

Mit steigender Temperatur verschiebt sich dieser Tiefstwert zu höheren Wellenlängen, außerdem tritt eine geringe Verflachung des Minimums ein¹. Hlučka² beobachtete nach einem Höchstwert der Reflexion von 34% bei $2700 \cdot 10^{-8}$ cm ein zweites, flaches Minimum bei noch kürzeren Wellenlängen.

Silberspiegel ändern unter dem Einfluß der Luft ihre Reflexion durch Anlaufen ziemlich schnell. Nach H. W. Edwards und R. P. Petersen³ sollen dagegen auf Glas im Hochvakuum aufgedampfte Silberspiegel sehr langsam anlaufen und nach 6wöchiger Aufbewahrung in Laboratoriumsluft ohne Schutz nur einen Reflexionsabfall von weniger als 1% aufweisen. Als Ursache hierfür wird auf die Unterschiede in der Struktur zwischen den nach verschiedenen Verfahren gewonnenen Spiegeln hingewiesen.

Bei der regelmäßigen, einmaligen Reflexion an polierten Flächen tritt ein nahezu farbloser Glanz auf. Die diffuse Reflexion an rauen Flächen führt zu mattweißer Farbe, bei wiederholter Reflexion ist die Farbe je nach Häufigkeit derselben gelbgrau bis schwarz. Photometrisch kann immer ein gelber Farbanteil bestimmt werden⁴.

Die Änderung von Reflexion und Durchlässigkeit dünner Silberfilme mit der Schichtdicke wurde vom Ultrarot bis zum Ultraviolett von F. Goos⁵ näher untersucht. Mit steigender Schichtdicke nimmt im Ultrarot und im sichtbaren Licht die Reflexion rasch zu, bei 29,4 m μ Schichtdicke liegt sie nur noch wenig unter der des kompakten Silbers. Die Reflexion im Ultraviolett ist dagegen auch bei dünnsten Schichten nur wenig verschieden von der des massiven Silbers. Mit abnehmender Schichtstärke kommt also das Minimum der Reflexion im Ultraviolett allmählich zum Verschwinden.

Steigt die Schichtdicke über 29,4 m μ hinaus, so wird die Durchlässigkeit im Ultrarot und im sichtbaren Licht sehr klein. Im Ultraviolett beträgt sie aber bei einer Schichtstärke von 142 m μ noch fast 7%.

Die Lage des Maximums der Durchlässigkeit im Ultraviolett verschiebt sich mit steigender Temperatur zu höheren Wellenlängen⁶.

Die optischen Eigenschaften von dünnen Silberschichten sind ebenso wie die elektrischen sehr stark von dem Zustand abhängig, in dem sich die Schichten befinden. Auch für sie spielt die Alterung, die nach M. Kindinger und K. Koller durch Gaseinsaugung entsteht, eine bedeutende Rolle.

¹ Fujioka, T. u. T. Wada: Sci. Pap. Inst. phys. Chem. Res., Tokio **25**, 9 (1934).

² Hlučka, F.: Z. Phys. **96**, 230 (1935).

³ Edwards, H. W. u. R. P. Petersen: Phys. Rev. **50**, 871 (1936).

⁴ Kutzelnigg, A.: Kolloid-Z. **61**, 48 (1932).

⁵ Goos, F.: Z. Phys. **100**, 95 (1936).

⁶ McLennan, J. C., C. E. Smith u. J. O. Wilhelm: Phil. Mag. [7] **12**, 833 (1931).

Die Grenze der Wahrnehmbarkeit dünner Silberschichten mit dem unbewaffneten Auge liegt nach Reinders und Hamburger¹ bei einer etwa 2 Atomlagen entsprechenden Dicke. Im Ultramikroskop weisen gerade noch sichtbare Schichten keine Struktur mehr auf. Unsichtbare Schichten können durch Entwicklung in sichtbare Niederschläge überführt werden. Durch nasse Entwicklung mit Silbernitratlösung gelingt es, Schichten bis zu Mindeststärken von 10^{-10} bis 10^{-11} cm noch sichtbar zu machen.

Die Absorptionsfarben dünner Silberschichten wechseln stark mit den Entstehungsbedingungen und der Nachbehandlung, vor allem aber mit der Schichtdicke. Die dünnsten Schichten sehen hellgelb oder grünlichgelb aus. Mit zunehmender Schichtdicke geht die Farbe über gelbe bis rote und violette Töne und wird schließlich rein blau. Über 7 μ dicke Schichten weisen metallische Reflexion auf.

Die Angaben über die photoelektrische Austrittsarbeit des Silbers schwanken stark². Borelius³ gibt aus dem neueren Schrifttum als besten Wert für 20° bei einer Grenzwellenlänge von 2610 Å eine Austrittsarbeit von 4,73 V an. Bei 600° liegt die Grenzwellenlänge bei 2700 Å und die Austrittsarbeit bei 4,56 V.

Die glühelektrische Austrittsarbeit ist für festes Silber bei 1230° abs. 3,56 V, für flüssiges Silber bei 1350° abs. 4,53 V.

6. Mechanische Eigenschaften des Silbers.

Die Oberflächenspannung des flüssigen Silbers fällt nach W. Krause und F. Sauerwald⁴ zwischen 995 und 1163° mit steigender Temperatur langsam nahezu linear von 923 auf 902 dyn/cm.

Der Koeffizient der inneren Reibung (η) ist bei 1200° gleich 0,0298 g/cm · sec. Seine Temperaturabhängigkeit wird nach der Formel

$$\eta = \frac{1}{0,03863 (T - T_s) + 24,15}$$

berechnet⁵.

Der Verlauf der Schrumpfung von Silberlamellen unter der Einwirkung der Oberflächenkräfte beim Erhitzen hängt von der Zusammensetzung der Atmosphäre ab. Silberlamellen, die in Sauerstoff bei 300° schrumpfen, bleiben in Wasserstoff bis über 500° unverändert.

Schottky⁶ bestimmte die Oberflächenkräfte, die beim Schrumpfungspunkt wirken und fand für 0,19 μ dickes Blattsilber bei 300° einen

¹ Reinders, W. u. L. Hamburger: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**, 351 (1931).

² Spanner, J.: In A. E. van Arkel: Reine Metalle, S. 418. Berlin 1939.

³ Masing, G.: Metallphysik. Leipzig 1935. — Borelius, G.: Physikalische Eigenschaften der Metalle, S. 446—451.

⁴ Krause, W. u. F. Sauerwald: Z. anorg. allg. Chem. **181**, 353 (1929).

⁵ Radecker, W. u. F. Sauerwald: Z. anorg. allg. Chem. **203**, 156 (1931).

⁶ Schottky, H.: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1912**, 180.

Wert von 10 g/cm Breite. Für 0,7 μ dickes Blattsilber mit einer Schrumpfungstemperatur von 400° waren die Oberflächenkräfte gleich 33 g/cm Breite.

Nach J. Sawai, Y. Ueda und M. Nishida¹ nimmt die Temperatur des Schrumpfungsbeginns bei längerer Erhitzungsdauer ab. J. Sawai und M. Nishida² bestimmten bei verschiedenen Temperaturen die Belastung, die den zur Schrumpfung führenden Oberflächenkräften das Gleichgewicht hält. Die Schrumpfkraft steigt mit der Temperatur rasch, ist aber von der Dicke der Lamellen nur wenig abhängig.

Zahlentafel 8. Mechanische Eigenschaften des Silbers.

Eigenschaft	Wert
<i>E</i> -Modul bei Raumtemperatur	0,82 · 10 ⁶ kg/cm ²
Torsionsmodul bei Raumtemperatur	0,288 · 10 ⁶ kg/cm ²
Temperaturkoeffizient des <i>E</i> -Moduls zwischen 0 und 80° C	0,000399
Querdehnungszahl	0,376
Koeffizient der Kompressibilität bei 30°	0,987—4,4 · 10 ⁻⁶ <i>p</i>
Zugfestigkeit	13,8—14,4 kg/mm ²
Dehnung	48—50 %
Bruchquerschnittsabnahme	90—91 %
Fließdruck bei 293° abs.	570 kg/cm ²
bei 20° abs.	20000 kg/cm ²
Brinellhärte	25 kg/mm ²
Skleroskophärte	4
Pendelhärte: Zeithärte T _{0,21}	9,48
Skalenhärte S _{0,21}	2,1
Ritzhärte: Mohs	2,7
Martens	3,7

Die Änderungen der Struktur von Silberlamellen beim Erhitzen, insbesondere die Rekristallisations- und Kornwachstumserscheinungen, sind durch mikroskopische und röntgenographische Untersuchungen sowie auch nach der Elektronenbeugungsmethode mehrfach bestimmt worden³.

Über den Reibungswiderstand von Silber gegen Silber, andere Metalle und Glas im Vakuum liegt eine Untersuchung von Shaw und Leavey⁴ vor. Danach ist der Reibungskoeffizient bei der Reibung von Silber gegen Silber sehr stark temperaturabhängig. Bei anderen Systemen aus gleichen Stoffen wurde kein oder nur ein sehr geringer Temperaturkoeffizient festgestellt.

Bei der Dehnung von vollkommen weich geglühtem Silber tritt ebenso wie bei anderen kubisch flächenzentrierten Metallen (Gold,

¹ Sawai, J., Y. Ueda u. M. Nishida: Z. anorg. allg. Chem. **193**, 119 (1930).

² Sawai, J. u. M. Nishida: Z. anorg. allg. Chem. **190**, 375 (1930).

³ Vgl. z. B. G. D. Preston u. L. L. Bircumshaw: Phil. Mag. [7] **21**, 713 (1936). — Andrade, E. N. da C.: Trans. Faraday Soc. **31**, 1137 (1935).

⁴ Shaw, P. E. u. E. W. Leavey: Phil. Mag. [7] **10**, 809 (1930).

Kupfer) nach McKeown und Hudson¹ keine Proportionalitätsgrenze auf. Eine meßbare Proportionalitätsgrenze, die oft bei geglühtem Silber noch zu beobachten ist, wird auf vorangegangene plastische Verformung, an die noch Erinnerungen hinterblieben, zurückgeführt.

Schon geringe Kaltverformung in Höhe von etwa 5% bewirkt beim Feinsilber das Auftreten einer scharfen Proportionalitätsgrenze in der Größenordnung von 2,33 kg/mm², der Elastizitätsmodul des so verformten Silbers ist gleich $0,71 \cdot 10^6$ kg/cm². Durch nachträgliche Glühbehandlung nimmt die durch Kaltverformung bewirkte Proportionalitätsgrenze nur langsam ab und ist nach einstündigem Glühen bei 700° noch nicht ganz verschwunden. Durch Glühen steigt der Elastizitätsmodul von schwach verformtem Silber mit zunehmender Glüh Temperatur stark an. Die Werte der elastischen Konstanten von polykristallinem Silber gibt Zahlentafel 8 wieder.

Die Änderung von Elastizitäts- und Gleitmodul in einem größeren Temperaturgebiet gibt nach den letzten vorliegenden Messungen von Köster² bzw. Kikuta³ Zahlentafel 9 wieder.

Es ist schwierig, die Festigkeitseigenschaften des Silbers (Zahlentafel 8) eindeutig festzulegen, da sie außer vom Bearbeitungszustand der Proben und ihrem Reinheitsgrad teilweise stark von der Korngröße abhängen.

Die Plastizität bestimmte Shoji⁴ durch Messung der Geschwindigkeit der Verlängerung eines weichen Silberdrahtes. Die Längenänderung bei der Torsion unter konstanter Belastung wurde von Lonsdale⁵ gemessen. Beim Verwinden von Drähten traten bei einer Last, die weit unter der Streckgrenze lag, schon erhebliche Verlängerungen auf.

Während des Druckversuchs nimmt die Längenänderung nach Überschreiten der Elastizitätsgrenze mit steigender Belastung zunächst zu, um oberhalb eines gewissen Grenzwertes der Belastung (kritische Plastizität) wieder abzunehmen. Bei Silber, das bei 800° weichgeglüht wurde, liegt der Wert der kritischen Plastizität bei einer Verkürzung von 31,1%. Die entsprechende Belastung ist, bezogen auf den Anfangs-

Zahlentafel 9.
Änderung des Elastizitäts- und Gleitmoduls mit der Temperatur.

Elastizitätsmodul (nach W. Köster)		Gleitmodul (nach Kikuta)	
$t^{\circ} \text{C}$	$E \cdot 10^{-6}$ kg/cm ²	$t^{\circ} \text{C}$	$G \cdot 10^{-6}$ kg/cm ²
20	0,820	27	0,268
100	0,798	130	0,260
200	0,770	255	0,240
300	0,717	327	0,225
400	0,662	457	0,193
500	0,614	655	0,142
600	0,566	755	0,111
700	0,517	811	0,104
800	0,465		
900	0,410		
950	0,376		

¹ McKeown, J. u. O. F. Hudson: J. Inst. Met. **60**, 109 (1937).

² Köster, W.: Briefliche Mitteilung.

³ Kikuta, T.: Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **10**, 139 (1921).

⁴ Shoji, H.: Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokio **4**, 189 (1926).

⁵ Lonsdale, T.: Phil. Mag. [7] **11**, 1169 (1931).

querschnitt, $29,5 \text{ kg/mm}^2$ und auf den Querschnitt nach dem Stauchen $20,7 \text{ kg/mm}^2$ *¹.

Mit steigender Temperatur fällt nach D. H. Inghall² die Zugfestigkeit bis zu 310° linear, bei hoher Temperatur nimmt sie auf einer logarithmischen Kurve ab. Die Dehnung und Bruchquerschnittsabnahme ändern sich zwischen 0 und 500° nicht deutlich.

Der Fließdruck des Silbers steigt nach R. Holm und W. Meissner³ bei tiefen Temperaturen sehr stark (Zahlentafel 8).

Die Härte von gepreßtem Silberpulver steigt mit dem Preßdruck und mit sinkender Teilchengröße, sie fällt dagegen mit wachsender Anlaßtemperatur⁴.

Den Abnutzungswiderstand von galvanischen Silberüberzügen auf Messing ermittelte Hudson⁵ durch Bestimmung des Abriebs auf rotierenden Scheiben unter Verwendung von Magnesia als Poliermittel. Unter den geprüften Metallen (außer Silber wurden noch Platin, Palladium, galvanische Nickelüberzüge und Ms 60 untersucht) zeigte das Silber den geringsten Abnutzungswiderstand.

Sachs und Weerts⁶ bestimmten an verschiedenen orientierten Silbereinkristallen das Spannung-Dehnung-Schaubild. In den meisten Fällen beobachteten sie eine kleine, jedoch deutliche Streckgrenze bei einer Zugspannung von $0,107$ bis $0,145 \text{ kg/mm}^2$. Als Mittelwert für die kritische Schubspannung an der Streckgrenze errechneten sie $0,06 \text{ kg/mm}^2$. R. F. Miller und E. W. Milligan⁷ stellten den Einfluß der Temperatur auf die Elastizitätsgrenze von Einkristallen aus sehr reinem Silber fest unter Verwendung einer Apparatur, in der die Last langsam kontinuierlich gesteigert wurde (Belastungsgeschwindigkeit $1,3608 \text{ kg/min}$). Unterhalb der Rekristallisationstemperatur wurde ebenfalls eine deutliche Streckgrenze gefunden, bei der die kritische Schubspannung an verschiedenen Kristallen und bei Temperaturen zwischen 100 und 300° zu $0,023$ bis $0,055 \text{ kg/mm}^2$ bestimmt wurde. Mit steigender Temperatur wurde ein deutlicher Anstieg der Streckgrenze beobachtet⁸.

Das Kriechen von Silbereinkristallen bei erhöhter Temperatur unter konstanter Belastung bestimmte C. F. Elam⁹ in Langzeitversuchen, die

*¹ Coe, H. J.: J. Inst. Met. **30**, 309 (1923).

² Inghall, D. H.: J. Inst. Met. **32**, 41 (1924).

³ Holm, R. u. W. Meissner: Z. Phys. **74**, 736 (1932).

⁴ Kikuchi, R.: Sci. Rep. Tôhoku Univ. **26**, 130 (1937).

⁵ Hudson, O. F.: J. Inst. Met. **52**, 101 (1933).

⁶ Sachs, G. u. J. Weerts: Z. Phys. **62**, 473 (1930).

⁷ Miller, R. F. u. E. W. Milligan: Amer. Inst. min. metallurg. Engr. Inst., Met. Div. **124**, 229 (1937).

⁸ Die untersuchten Einkristalle wurden wie bei Sachs und Weerts durch langsames Wachstum aus der Schmelze hergestellt.

⁹ Elam, C. F.: J. Franklin Inst. **217**, 620 (1934).

sich zum Teil über mehr als 9 Monate erstreckten. Die Kriechgeschwindigkeit bei 400° ändert sich mit der Richtung zu den Kristallachsen. Sie ist am geringsten senkrecht zur Würfel­fläche.

Die komplizierteren Verhältnisse der elastischen Konstanten von Silbereinkristallen bei Zimmertemperatur hat H. Röhl¹ vor einigen Jahren überprüft. Sie weisen starke Anisotropieerscheinungen auf. Das Verhältnis des größten zum kleinsten Elastizitätsmodul ($E_{111} : E_{100}$) ist 2,72, beim Gleitmodul ist das Verhältnis $G_{111} : G_{100} = \frac{1}{2,26}$. Die Berechnung der Hauptelastizitätskonstanten ergab:

$$\begin{aligned} s_{11} & \cdot \cdot \quad 23,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^2/\text{dyn} \\ s_{12} & \cdot \cdot \quad -9,93 \text{ cm}^2/\text{dyn} \\ s_{44} & \cdot \cdot \quad 22,9 \text{ cm}^2/\text{dyn} \end{aligned}$$

Die elastische Anisotropie der Silberkristalle verringert sich mit fallender Temperatur, bleibt aber bis zu den tiefsten Temperaturen bestehen².

Die Längenänderung von Silbereinkristallen durch Druck läßt sich nach H. Ebert³ auf Grund von Messungen bis zu Drucken von 4200 kg/cm^2 bei 20° nach der Formel $\Delta l/l = 3,35 \cdot 10^{-7} p - 0,5 \cdot 10^{-12} p^2$ berechnen. Der Koeffizient der kubischen Kompressibilität liegt mit einem Wert von $1,005 \cdot 10^{-6}$ etwas über dem des polykristallinen Silbers.

Die Silbereinkristalle verfestigen sich mit steigender Belastung zunächst viel langsamer als Gold und Aluminium. Während jedoch bei diesen Metallen die Verfestigung mit steigender Dehnung rasch abnimmt, verzögert sie sich bei Silber nicht in dem Maße, so daß sich die Kurven schließlich schneiden und bei höherer Dehnung das Silber die höhere Verfestigung aufweist. Beim Kupfer dagegen bleibt die Verfestigung etwa doppelt so groß wie bei Silber.

Die Ermüdungsgrenze von Silbereinkristallen liegt nach Gough und Cox⁴ in der Nähe von 3 kg/mm^2 , diese Belastung führt nach $2,4 \cdot 10^6$ Lastwechseln zum Bruch.

B. Chemische Eigenschaften.

1. Oxydische Deckschichten.

Das Silber bedeckt sich an der Luft ebenso wie Unedelmetalle mit einer Oxydschicht. Tammann und Arntz⁵ leiteten das Vorhandensein derselben aus dem Verlauf der Ausbreitung eines Quecksilbertropfens auf Silber ab.

¹ Röhl, H.: Ann. Phys., Lpz. [5] **16**, 887 (1933).

² Goens, E.: Phys. Z. **36**, 246 (1935).

³ Ebert, H.: Phys. Z. **36**, 383 (1935).

⁴ Gough, H. J. u. H. L. Cox: J. Inst. Met. **45**, 71 (1931).

⁵ Tammann, G. u. F. Arntz: Z. anorg. allg. Chem. **192**, 45 (1930).

Nach Hönigschmid und Birkenbach¹ lösen sich 0,04 bis 1,06 mg Silber in 1000 cm³ Wasser.

Krepelka und Toul² ermittelten eine Löslichkeit von 0,01 mg/l nach 7tägiger und von 0,037 mg/l nach 21tägiger Einwirkung von Wasser auf Silber. Diese Löslichkeit ist abhängig von der Vorbehandlung. Silber, dessen Oberfläche vor dem Versuch mit trockenem Wasserstoff reduziert wurde, löst sich in destilliertem, gasfreiem Wasser nicht auf. Die Löslichkeit kann daher nur durch eine oberflächliche Oxydschicht entstehen. Ein Sauerstoffgehalt des Wassers kann natürlich in gleicher Weise ein Lösen des Silbers veranlassen.

Hunter³ schließt aus Messungen der photoelektrischen Eigenschaften von Silber im Sauerstoffstrom bei 250°, daß zwischen der Oxydation der Oberfläche und der ihr vorangehenden Adsorption von Sauerstoff ein verhältnismäßig großer Zeitraum liegt.

Die auf der Oxydhaut beruhende Löslichkeit in Wasser ist auch die Ursache für die bekannte, oft untersuchte oligodynamische Wirkung des Silbers. Durch das als Ion in Lösung gehende Silber werden die Bakterien getötet. Ausgeglühtes oder in Wasserstoff reduziertes Silber zeigt keine oligodynamischen Eigenschaften. Der Nachweis, daß allein dem in Lösung befindlichen Silberion die keimtötende Wirkung zukommt, wurde von R. Doerr⁴ erbracht. Aus dem umfangreichen Schrifttum über diesen Gegenstand sei nur eine Arbeit von Fromherz⁵ erwähnt, der nachwies, daß keimtötende Wirkung nur dann eintritt, wenn die Konzentration der Silberionen in der betreffenden Lösung $2 \cdot 10^{-11}$ Mol/l überschreitet. Über diesem erforderlichen Schwellenwert liegt noch die Löslichkeit der meisten schwer löslichen Silberverbindungen, auch die des Silberjodids. Nur das Silbersulfid mit seinem außerordentlich kleinen Löslichkeitsprodukt von 10^{-51} weist keine oligodynamischen Eigenschaften mehr auf. Die erforderliche Silberionenkonzentration kann nach Fromherz außer durch Silberoxyd auch durch andere Silberverbindungen oder durch Lokalströme in Konzentrationsketten, die sich an oberflächlich oxydiertem Silber bilden, erreicht werden.

In der Medizin wird die oligodynamische Wirkung des Silbers schon lange ausgenutzt. Auch für die Sterilisierung von Wasser, Fruchtsäften u. dgl. wurde sie herangezogen. Bei dem Katadynverfahren wird die zur Sterilisierung erforderliche Konzentration an Silberionen durch elektrolytische Auflösung von Silber unter Anwendung einer äußeren Stromquelle erreicht.

¹ Hönigschmid, O. u. L. Birkenbach: Ber. dtsh. chem. Ges. **1921**, 1883.

² Krepelka, H. u. F. Toul: Chem. News **138**, 244 (1929).

³ Hunter, J. S.: Phil. Mag. [7] **19**, 958 (1935).

⁴ Doerr, R.: Biochem. Z. **107**, 207 (1920); **131**, 351 (1922). — Vgl. M. Hosenfeld: Chemiker-Ztg. **62**, 3 (1938).

⁵ Fromherz, H.: Angew. Chem. **50**, 679 (1937).

Die praktische Anwendung des Silbers zur Sterilisierung von Getränken zeigte jedoch, daß in manchen Fällen die Gegenwart bestimmter Stoffe die keimtötende Wirkung des Silbers stark herabsetzt und damit die Entkeimung unsicher macht, oder aber Silbermengen erfordert, die den sonst benötigten Schwellenwert weit übersteigen¹. In dieser Richtung wirken vor allem organische Kolloide oder fein verteilte Schwebstoffe, die das Silberion adsorbieren. Ebenso wird in Gegenwart von Stoffen, die das Silberion komplex binden oder ausfällen, wie z. B. Zyankali oder Schwefelwasserstoff, die keimtötende Wirkung des Silbers aufgehoben oder doch wenigstens stark herabgemindert. Bei dem Matzka-Verfahren² wird die oligodynamische Wirkung des Silbers verstärkt durch Erwärmen der Fruchtsäfte auf 50—60°; dadurch soll die Abtötung der Keime stark beschleunigt und die dazu nötige Silbermenge auf einen kleinen Bruchteil der in der Kälte erforderlichen herabgesetzt werden. G. A. Krause erhält durch thermische Zersetzung von Silberverbindungen ein besonders wirksames Silberpulver.

2. Schwefelverbindungen.

Das Silber verbindet sich sehr leicht mit Schwefel und Schwefelverbindungen. Je nach der Art der Schwefelverbindungen, mit denen es in Berührung ist, kommt es dabei zu zwei verschiedenen charakteristischen Veränderungen der Oberfläche, dem Silbergeruch und -geschmack ohne sichtbare Verfärbungen, oder dem Anlaufen.

Das Auftreten eines kennzeichnenden Geruchs und Geschmacks wird hin und wieder an Bestecken, aber auch an anderen silbernen und versilberten Geräten beobachtet.

Die viel geäußerte Ansicht, daß es sich dabei um dem Metall selbst eigene Merkmale handle, wird schon durch die Tatsache widerlegt, daß nicht alles Silber riecht, sondern nur bestimmte im Gebrauch gewesene oder gelagerte Waren. Mögliche Verunreinigungen, z. B. Selen oder Tellur, konnten als Erklärung für ihr Auftreten nicht herangezogen werden, denn Zusätze bis 0,5% rufen den Geruch und Geschmack nicht hervor.

Dagegen müssen als Ursache Schwefelverbindungen der Mercaptan- und Thioäthergruppe angenommen werden, die sich mit dem Silber verbinden und ihm so die unangenehmen Eigenschaften verleihen. Auf diese Art der Entstehung von Geruch und Geschmack weisen zahlreiche Eigenschaften des riechenden Silbers hin³.

Das Anlaufen des Silbers. Die Bildung von Sulfidschichten auf Silber ist von größter praktischer Bedeutung. Sie bewirkt das Auftreten von Interferenzfarben und verursacht auf diese Weise das sog.

¹ Hosenfeld, M.: Chemiker-Ztg. **62**, 20 (1938).

² Ref. Chemiker-Ztg. **62**, 604 (1938).

³ Raub, E.: Angew. Chem. **47**, 673 (1934).

Anlaufen. Die Dicke der Silbersulfidschichten auf angelaufenen Gegenständen erreicht nach Vinal und Schramm¹ zwischen 0,18 und 0,36 μ .

Wird das Anlaufen durch gasförmige oder flüssige Stoffe bewirkt, so überzieht sich die Oberfläche mit einer mehr oder weniger gleichmäßig gefärbten Schicht von Schwefelsilber. Geht dagegen die Schwefelsilberbildung von festen Staubteilchen aus, so breitet sich der Anlauf in nahezu konzentrischen Schichten auf der Oberfläche mit abnehmender Schichtstärke nach außen hin aus.

Die Verstärkung der Sulfidschichten findet an der Grenze Sulfid/Gas oder -/Lösung bzw. -/feste schwefelhaltige Substanz statt unter Wanderung des Silberions durch die Sulfidschicht hindurch².

K. Fischbeck³ bestimmte die zeitliche Aufeinanderfolge der Anlauffarben und die zugehörige Dicke der Sulfidschicht bei der anodischen Polarisierung des Silbers in einer Lösung von Natriummonosulfid und wies dabei für diesen Anlaufvorgang die Gültigkeit des Fickschen Diffusionsgesetzes nach.

L. E. Price und G. J. Thomas⁴ beobachteten, daß die Verstärkung der Sulfidschichten auf walzblankem und geschmirgeltem Silber sich zunächst nach der Parabelformel vollzieht, bei geschmirgeltem Silber dann aber linear mit der Zeit zunimmt, da die Sulfidschicht nicht mehr als geschlossener Film die Oberfläche überzieht.

Verfolgt man das Anlaufen des Silbers im Dauerversuch unter der Einwirkung normaler Wohn- oder Arbeitsraumatmosfera so vollziehen sich die Anlaufvorgänge infolge der wechselnden Zusammensetzung der Atmosphäre oft in sehr verschiedener Weise⁵. Neben Interferenzfarben durch Sulfidbildung beobachtet man Korrosionserscheinungen, die sich nicht selten unter dem Einfluß elektrolytischer Vorgänge vollziehen.

Die Hauptbedeutung bei den Veränderungen des Silbers an der Luft gibt man gewöhnlich dem Schwefelwasserstoff und den sich von ihm ableitenden Schwefelverbindungen. Dies ist nur teilweise richtig. Die schweflige Säure kann zwar nicht unmittelbar das Auftreten von Anlauffarben bewirken, sie ist aber trotzdem durch ihre leichte Oxydierbarkeit zu Schwefelsäure sowohl für das Anlaufen als insbesondere für andere Korrosionserscheinungen wichtig.

Nur in einer schwefeldioxydarmen Luft beobachtet man ähnlich wie im Kurzversuch das Auftreten von nach der Parabelformel durch Diffusion

¹ Vinal, G. W. u. G. N. Schramm: J. Acad. Sci. Washington **13**, 139 (1923).

² Reinhold, H. u. H. Seidel: Z. Elektrochem. **41**, 499 (1935). — Reinhold, H. u. H. Möhring: Z. phys. Chem. Abt. B **28**, 178 (1935). — Wagner, C.: Angew. Chem. **49**, 736 (1936).

³ Fischbeck, K.: Z. anorg. allg. Chem. **201**, 177 (1931).

⁴ Price, L. E. u. G. J. Thomas: J. Inst. Met. **63**, 29 (1938).

⁵ Raub, E.: Mitt. Forsch.-Inst. Edelmet. **8**, 63 (1934). — Price, L. E. u. G. J. Thomas: Vgl. Fußnote 4, S. 24.

wachsenden Sulfidschichten, wenn nicht durch die Beschaffenheit der Silberoberfläche ihre einheitliche Ausbildung verhindert wird. Die Abnahme, die die Reflexion des Silbers hierbei im Spektralgebiet des sichtbaren Lichtes zeigt, gibt Abb. 5 wieder, aus der man ersieht, daß auch in normaler Wohnraumatmosphäre der Anlauf ziemlich schnell zunimmt und besonders im blauen und violetten Licht zu einem raschen Abfall der Reflexion führt.

In schwefeldioxydreicher Atmosphäre kommt es nach Price und Thomas unter Umständen nicht zur Ausbildung von Interferenzfarben. Die auf der Oberfläche entstehenden Schichten enthalten neben Schwefelsilber wechselnde Mengen von Silbersulfat.

Neben dem Schwefel ist der Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre besonders wichtig; in trockener Luft läuft das Silber nicht an. Ammoniak beschleunigt die Bildung von Sulfidschichten, offenbar durch Auflösung vorhandener Deckschichten, die das Silber bis zu einem gewissen Grade schützen können. Staub, der sich auf der Oberfläche absetzt, fördert

nicht nur dann, wenn er selbst schwefelhaltig ist, das Anlaufen durch Bildung der weiter oben erwähnten Flecken, sondern er beschleunigt auch die Verstärkung der die Oberfläche mehr oder weniger gleichmäßig bedeckenden Sulfidschichten. Diese Wirkung von Staubteilchen beruht wahrscheinlich darauf, daß sie die Bildung zusammenhängender, das Anlaufen verzögernder Deckschichten verhindern, oder aber auch durch Elementbildung ihre Zerstörung beschleunigen.

Von nicht geringem Einfluß auf die Anlaufgeschwindigkeit ist auch die Oberflächenbeschaffenheit des Silbers. Hochglänzend poliertes Silber läuft unter den gleichen Bedingungen gewöhnlich langsamer an als mattiertes, sog. „oxydiertes“ Silber. Auf der polierten Oberfläche können sich bei der Berührung mit der Atmosphäre einheitliche, oxydische Deckschichten ausbilden, die die Bildung von Schwefelsilberschichten etwas hemmen, auf der rauhen Oberfläche des geätzten, geschliffenen oder gekratzten Silbers dagegen nicht. Price und Thomas beobachteten bei walzblanken Silberblechen infolge der in der Oberfläche vorhandenen Verunreinigungen ungleichmäßige Anlauffarben, geschmirgelte Bleche

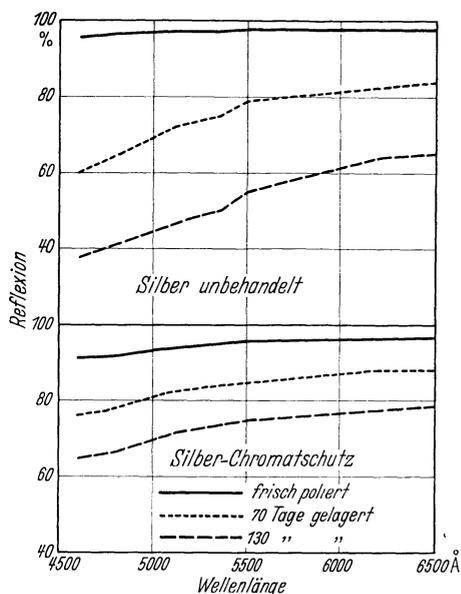


Abb. 5. Abnahme der Reflexion des Silbers in normaler Wohnraumatmosphäre.

zeigten dagegen einen die Oberfläche gleichmäßig überziehenden Anlauf. Elektrolytisch abgeschiedenes Silber hatte vielfach eine etwas höhere Anlaufbeständigkeit als gegossenes und gewalztes. Eine gewisse Abhängigkeit der Anlaufgeschwindigkeit vom Poliermittel scheint nach Price und Thomas bei polierten Proben zu bestehen. Alkalische Poliermittel, wie Wiener Kalk und Magnesia, erhöhten die Anlaufgeschwindigkeit anscheinend ein wenig, während Eisenoxyd, Chromoxyd und Tripel ohne Einfluß blieben.

Den verschiedenen vorgeschlagenen Kurzversuchen zur Prüfung der Anlaufbeständigkeit von Silber haften Fehler an, die man auch sonst bei Kurzprüfungen zur Feststellung der Korrosionsbeständigkeit metallischer Werkstoffe kennt. Es ist schwierig, die Bedeutung der zahlreichen Einzelvorgänge, die das Anlaufen des Silbers im Gebrauch mitbestimmen, richtig zu erfassen. Die Kurzversuche können stets nur einen oder wenige davon ermitteln, nicht aber die normalen Bedingungen in dem gewünschten verstärkten Maßstabe wiedergeben. Aus diesem Grunde kommt dem Schnellversuch nur eine beschränkte Bedeutung zu, und er kann den Dauerversuch nicht ersetzen. Man beobachtet z. B. im Kurzversuch, daß sich die Silber-Kupfer-Legierungen rascher verfärben als Feinsilber; im Dauerversuch hat aber nicht selten die Legierung gegenüber dem Feinsilber die höhere Anlaufbeständigkeit.

Das einfachste Verfahren der Kurzprüfung des Anlaufwiderstandes ist die Behandlung des entfetteten Gegenstandes in Natriumpolysulfidlösung. Durch Änderung der Konzentration der Lösung und der Versuchstemperatur läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit in weiten Grenzen verschieben. Unter Anwendung einer $n/100$ -Natriummonosulfidlösung, die mit Schwefel gesättigt wurde, beobachtet man bei 20° schon nach 10 sec eine deutliche Verfärbung von poliertem Feinsilber¹. Mit steigender Versuchsdauer verstärken sich die Verfärbungen rasch. Da Natriumpolysulfidlösung nur eine geringe Haltbarkeit hat, schlägt Fischbeck² eine beständigere gesättigte Lösung von Schwefel in Anilin vor, die Anlaufgeschwindigkeit ist in dieser Lösung geringer als in einer n - Na_2S_5 -Lösung.

In schwefelfreier Natriummonosulfidlösung läuft das Silber nicht an, man kann diese aber trotzdem mit Erfolg für Schnellversuche zur Prüfung des Anlaufwiderstandes von Silber verwenden, wenn die Probe in der Lösung anodisch polarisiert wird³.

Neben den Anlaufversuchen in Sulfidlösungen haben weiterhin die Gasanlaufversuche größere Bedeutung. Hierbei benutzt man als wichtigstes Reagens Schwefelwasserstoff, außerdem noch Wasserdampf und

¹ Moser, H. u. E. Raub: Korrosion u. Metallsch. **7**, 139 (1931).

² Fischbeck, K.: Z. Elektrochem. **37**, 593 (1931).

³ Fischbeck, K.: Z. anorg. allg. Chem. **201**, 177 (1931). — Grube, G. u. E. Kesting: Z. Elektrochem. **39**, 948 (1933).

Schwefeldioxyd. Vinal und Schramm¹ schlagen ein Gasgemisch vor, bestehend aus 1% Schwefelwasserstoff, 5% Schwefeldioxyd, Rest Luft. Die Einwirkungsdauer in dem Gemisch soll 15 min betragen. Jordan, Grenell und Herschman² halten, wenn Proben mit hohem Anlaufwiderstand vorliegen, ein Gasgemisch, das einen auf 2% erhöhten Schwefelwasserstoffgehalt hat, für geeigneter. Außerdem wählen sie eine Versuchsdauer von 45 min.

Price und Thomas verwandten für die Kurzprüfung in Gasen Gefäße mit 200 cm³ Inhalt, in denen sich 50 cm³ einer 1 : 10 verdünnten gesättigten Schwefelwasserstofflösung befanden, der teilweise noch 0,5 cm³ Ammoniak von der Dichte 0,880 zugesetzt wurde.

Die Kurzprüfung des Anlaufwiderstandes mit festen schwefelhaltigen Substanzen wird in der Praxis des öfteren vorgenommen. Bei Tafelgeräten verwendet man vielfach schwefelhaltige Speisen. Ein beliebtes Prüfverfahren ist auch das Bestreuen mit geriebenen Gummistückchen.

Die Anlaufgeschwindigkeit bestimmt man gewöhnlich durch Vergleich der Interferenzfarben. Diese Methode versagt stets dann, wenn keine einwandfreien, die Oberfläche gleichmäßig überziehenden Interferenzfarben auftreten, wie dies oft im Dauerversuch der Fall ist.

Sind einwandfreie Anlauffarben zu beobachten, so gilt als Maß für die Anlaufgeschwindigkeit die Zeit, in der eine bestimmte Anlauffarbe erreicht wird, oder die Anlauffarbe, die sich nach einer bestimmten Zeit zeigt. Die Anlaufbeständigkeit ist gegeben durch die Zeit, die bis zu der ersten sichtbaren Veränderung der Oberfläche verstreicht.

Die subjektive Ablesung der Interferenzfarben läßt sich bei Silbersulfidschichten durch ein Spektroskop nicht verbessern, dagegen ist das Pulfrichsche Stufenphotometer für diesen Zweck sehr geeignet³. Durch Reflexionsmessungen mit dem Stufenphotometer, die zweckmäßig über den ganzen Spektralbereich des sichtbaren Lichtes ausgedehnt werden, gelingt es, Anlaufbeständigkeit und Anlaufgeschwindigkeit zahlenmäßig zu erfassen.

Die Bestimmung des Dickenwachstums der Sulfidschichten durch Wägung ist zu ungenau, solange die Farben erster und zweiter Ordnung durchlaufen werden, erst bei dickeren Schichten wird sie genügend genau.

Setzt man nach der Newtonschen Farbenskala die Dicke gleichfarbiger Luftschichten zwischen zwei Glasplatten ein, so erhält man eine Kurve, die in ziemlich regelmäßigen Abständen Knicke aufweist,

¹ Vinal, G. W. u. G. N. Schramm: *Metal. Ind.*, N. Y. **22**, 15, 110, 151, 231 (1924).

² Jordan, L., L. H. Grenell u. H. K. Herschman: *Technol. Pap. U.S. Bur. Stand.* **21**, 459 (1926/27).

³ Fischbeck, K.: Vgl. Fußnote 2, S. 26.

die durch eine anomale Dispersion des Silbersulfids entstehen. K. Fischbeck bestimmte das Verhältnis von wahrer Schichtdicke zu äquivalenter Luftschichtdicke bei anodischer Sulfidbildung auf Silber in Natriummonosulfidlösung. Der bei anodischer Polarisation von Silber in Natriummonosulfidlösung am Silber entladene Schwefel wird vollkommen zu Silbersulfid gebunden. Die gebildete Menge Silbersulfid ist also der aufgewandten Strommenge äquivalent. Die Dicke der Sulfidschichten und damit auch die einer bestimmten Interferenzfarbe entsprechende Schichtdicke läßt sich daher auch für den Fall berechnen, daß man den Anlaufvorgang nicht anodisch, sondern chemisch vor sich gehen läßt unter der Voraussetzung, daß es ebenso wie bei der anodischen Polarisation in Monosulfidlösung zur Ausbildung reiner, Interferenzfarben aufweisender Sulfidschichten kommt.

Price und Thomas setzten die Dicke der Sulfidschichten auf Silber in Beziehung zu Kupferoxydulschichten auf Kupfer mit gleicher Anlauf Farbe. Sie legten dem Vergleich die von Constable¹ gegebene Tabelle über die bestimmten Anlauf Farben entsprechende Dicke von Kupferoxydulschichten zugrunde. Wenn man auch nicht die Schichtdicke für äquivalente Farben bei verschiedenem Grundmetall und verschieden zusammengesetzten Filmen gleichsetzen kann, so liefert diese Methode doch Anhaltspunkte für das Dickenwachstum der Silbersulfidschichten.

Durch kathodische Behandlung in einem Elektrolyten geeigneter Zusammensetzung wird das Silbersulfid reduziert. Nach Beendigung der Reduktion, die durch einen Sprung des Kathodenpotentials gekennzeichnet ist, tritt Wasserstoffentwicklung auf. Aus der bis zum Sprungpunkt des Kathodenpotentials verbrauchten Strommenge bestimmten Price und Thomas die Dicke der Sulfidschicht. Enthält diese Sulfat, so beobachtet man in Ammoniumchlorid als Elektrolyt zwei Sprungpunkte, von denen der eine der Reduktion des Silbersulfids, der andere der von Silberchlorid entspricht, das aus dem Sulfat in Ammoniumchloridlösung entsteht. Es läßt sich daher auf diese Weise auch der Sulfatgehalt von Sulfidschichten bestimmen.

Zum Schutz von Silberoberflächen gegen das Anlaufen sind neben den schwer anlaufenden Legierungen zahlreiche Verfahren vorgeschlagen worden, die sich in drei Gruppen einteilen lassen,

1. Bedecken der Oberfläche mit einem anlaufbeständigen Metall durch galvanische Abscheidung.
2. Überziehen der Oberfläche mit einem farblosen, durchsichtigen Lack.
3. Passivierung der Oberfläche durch Erzeugung zusammenhängender Deckschichten von Oxyden oder Salzen.

Zur ersten Gruppe gehören die galvanischen Rhodium- und Chromüberzüge auf Silber. Die Anwendungsgebiete beider Metalle sind

¹ Constable, F. H.: Proc. roy. Soc., Lond. (A) 117, 376 (1927).

begrenzt, das Chrom wird nur in der Uhrenindustrie gebraucht, das Rhodium bei der Uhren- und Silberschmuckherstellung. Bei Großsilberwaren konnte Chrom überhaupt nicht, Rhodium nur vorübergehend eingeführt werden. Die Hauptursache der nur begrenzten Ausbreitung dieser Metalle als Anlaufschutz für Silber, trotz ihrer vorzüglichen Schutzwirkung, sind ihre hinter dem Silber zurückbleibenden optischen Eigenschaften. Die Reflexion des Rhodiums liegt im sichtbaren Licht nahezu 20% unter der des Silbers, die des Chroms liegt noch viel tiefer.

Um die Schwierigkeiten zu umgehen, die durch die Änderung der Reflexion entstehen, hat Fischbeck¹ vorgeschlagen, auf dem Silber galvanisch anlaufbeständige Metalle in so dünner Schicht abzuscheiden, daß diese noch durchsichtig ist und auf den Glanz und die Farbe des Silbers ohne Einfluß bleibt. Mit diesem Verfahren verläßt man den Hauptvorteil der metallischen Schutzschichten gegenüber den Verfahren der Gruppen 2 und 3, nämlich ihren höheren Widerstand gegen mechanische Abnutzung; außerdem ist es schwierig, profilierte Gegenstände galvanisch gleichmäßig mit einem dünnen, noch durchsichtigen Metallfilm zu überziehen. Praktische Anwendung hat dieser Vorschlag bis heute nicht gefunden.

Die Verfahren der Gruppen 2 und 3 verändern das Aussehen der Oberfläche zwar vielfach weit weniger als die metallischen Überzüge, sie haben aber den Nachteil der geringeren mechanischen und teilweise auch chemischen Beständigkeit. Den wirksamsten Schutz erhält man bei diesen Verfahren auch nur dann, wenn die Oberfläche des zu schützenden Gegenstandes hochglänzend ist, bei matten Oberflächen ist die Schutzwirkung beschränkter, und man beobachtet oft schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit das Auftreten von Verfärbungen.

Die farblosen Lacke, die zum Überziehen des Silbers benutzt werden, sind gewöhnlich Nitrozelluloselacke, die sogenannten Zapone. Ihre Anwendung ist vorwiegend auf galvanisch versilberte Gegenstände aus Unedelmetall beschränkt. Der Hauptnachteil des Zapone ist die geringe Temperaturbeständigkeit, insbesondere bei Berührung mit wässrigen Lösungen, weshalb die Zaponierung nicht als Schutz angewendet werden kann bei Gegenständen, die derartigen Einwirkungen ausgesetzt sind.

Die Herstellung passivierender Deckschichten aus Oxyden und Salzen ist mehrfach vorgeschlagen worden. Als erstes Verfahren dieser Art wurde ein amerikanisches Patent² bekannt. Danach wird das Silber mit freiem oder gebundenem Halogen behandelt, wobei auf der Oberfläche Halogensilberschichten gebildet werden.

Praktische Bedeutung als Anlaufschutz für Silber konnten chromoxydhaltige Deckschichten erlangen³. Diese werden gewonnen durch

¹ Fischbeck, K.: DRP. 496972.

² A.P. 1750293.

³ Raub, E.: Mitt. Forsch.-Inst. Edelmet. 5, 67 (1931); 8, 3 (1934).

Behandlung des Silbers in Lösungen, die Chromsäure-Ionen enthalten. Die besten Schichten erzielt man durch kathodische Polarisation in chromathaltigen alkalischen Bädern und nachträgliches Tauchen in freisäurefreie Chromsäure- oder Dichromatlösungen. Der Aufbau der dabei entstehenden chromoxydhaltigen Deckschichten ist im einzelnen nicht bekannt. Der Einfluß auf die Farbe und den Glanz des Silbers ist unmerklich. Ihre Verzögerung des Anlaufens des Silbers zeigt Abb. 5. Ihr Hauptnachteil ist die leichte Löslichkeit in schweflige Säure enthaltender Luft oder sauren Lösungen und ihre fehlende mechanische Beständigkeit.

Price und Thomas¹ untersuchten kürzlich die kathodische Abscheidung von Beryllium- und Aluminiumoxydschichten auf Silber, in der Absicht, auf diese Weise auf dem Silber eine Oxydschicht geringer elektrischer Leitfähigkeit herzustellen, die nach der von C. Wagner entwickelten Theorie über das Wachstum von Oxydschichten auf Metallen die Diffusionsgeschwindigkeit des Silberions stark zurückdrängen und damit das Anlaufen unterbinden muß. Aus Aluminiumsalze enthaltenden Lösungen entstehen bei der Elektrolyse auf Silberkathoden stets nur lockere, unzusammenhängende Schichten. Die Abscheidung von Berylliumoxydschichten hängt vor allem von der p_H -Zahl des Elektrolyten ab².

Gegen Anlaufen weitgehend beständiges Silber wird durch kathodische Abscheidung von Berylliumhydroxyd nur dann erhalten, wenn die Schichten so dick hergestellt werden, daß sie auf poliertem Silber irisieren und die Reflexion deutlich herabsetzen. Mit zunehmender Schichtdicke steigt der Schutzwert. Auf poliertem Silber unsichtbare Schichten erhöhen die Anlaufbeständigkeit nicht. Als praktischer Anlaufschutz für Silber ist daher die kathodische Abscheidung von Berylliumhydroxyd unbrauchbar.

Für einen Sonderzweck, den Schutz von Silberspiegeln gegen Anlaufen, wurde das Bedecken mit einer dünnen Quarzschicht durch Aufdampfen im Hochvakuum vorgeschlagen.

3. Säuren, Laugen und Halogene.

Das Normalpotential Ag/Ag^+ liegt bei + 0,81 V. Das Silber wird daher von Säuren nicht unter Wasserstoffentwicklung gelöst. In oxydierenden Säuren oder in nichtoxydierenden Säuren in Gegenwart von Oxydationsmitteln löst es sich dagegen mehr oder weniger leicht.

Charakteristisch ist die besonders hohe Beständigkeit gegen Laugen. Auch durch geschmolzene Alkalien wird Silber nicht angegriffen. Neben der hohen Alkalibeständigkeit ist kennzeichnend die geringe Löslichkeit

¹ Price, L. E. u. G. J. Thomas: *J. Inst. Met.* **63**, 29 (1938); **65**, Adv. copy 844 (1939).

² Raub, E. u. M. Engel: *Z. Metallkde* **31**, 339 (1939). *Mitt. Forsch.-Inst. Edelmet.* **1939**, Heft 3.

in vielen organischen Säuren, insbesondere Essigsäure und anderen Speisesäuren.

Auf dieses Verhalten gründet sich die steigende Anwendung des Silbers im chemischen Apparatebau (Abb. 6). Zur Steigerung der Festigkeitseigenschaften und aus Ersparnisgründen wird dabei für Großapparaturen gewöhnlich Silber nur als Auskleidung oder in neuerer Zeit als Plattierung benutzt. Bei der mechanischen Plattierung auf Eisen dient als Zwischenschicht Kupfer, daneben hat sich auch die unmittelbare Plattierung eingeführt¹.

Sehr rasch wird das Silber von Salpetersäure und heißer konzentrierter Schwefelsäure angegriffen. Liegt die Dichte der angreifenden Schwefelsäure unter etwa 1,7, so tritt auch in der Hitze keine Auflösung mehr ein. Bei der Auflösung in Salpetersäure beobachtet man zunächst je nach der Temperatur und der Säurekonzentration eine längere oder kürzere Inkubationszeit, nach der dann der eigentliche Lösungsvorgang mit hoher Geschwindigkeit einsetzt. Die anfängliche Beständigkeit des Silbers in Salpetersäure ist auf das Fehlen von Stickoxyden, die die Auflösung katalysieren, zurückzuführen. Bei langsamem Lösen in Salpetersäure ist häufig das Auftreten von festem Silbernitrit, das in Form von verästelten Nadeln an der Oberfläche des sich lösenden Silbers aufwächst, festzustellen².

Ganz anders ist das Verhalten in heißer Essigsäure. Das Silber wird zu Versuchsbeginn deutlich angegriffen, mit steigender Versuchsdauer verlangsamt sich der Angriff rasch und hört schließlich ganz auf. Die anfängliche geringe Gewichtsabnahme ist auf die Auflösung vorhandener oxydischer Deckschichten und den Sauerstoffgehalt der Säure zurückzuführen.

In sauerstoffhaltiger Salzsäure überzieht sich das Silber mit Silberchlorid, durch das eine weitgehende Passivierung eintritt. Nach E. Rabald³ ist bei 25° der Silberverlust in 15%iger Salzsäure 0,3 mm/Jahr.

¹ Kaltschweißen von Silber vgl. A. Butts u. G. R. van Duzee: *J. electrochem. Soc.* **74**, 327 (1938).

² Urmánzy, A. beobachtete bei der Auflösung von sich drehenden Silberplatten in Salpetersäure charakteristische wirbelförmige Ätzfiguren. *Z. anorg. allg. Chem.* **235**, 363 (1938).

³ Rabald, E.: *Chem. Fabrik* **11**, 294 (1938).



Abb. 6. Kühler und Destillationsblasen aus Silber bzw. mit Silber plattiertem Stahl. (Werkphoto Siebert.)

Die Stärke des in Chlorwasser entstehenden Silberchloridfilms auf Silber nimmt nach Shimadzu¹ zunächst mit steigender Tauchdauer rasch zu, danach tritt über eine gewisse Tauchzeit hinweg keine Verstärkung mehr ein, bis schließlich wieder erneutes Wachstum einsetzt, wobei die Schichtstärke nahezu linear mit der Zeit anwächst.

Gegen flüssiges Chlor ist Silberpulver bei Zimmertemperatur beständig, auch bei 80° konnten Meyer und Aulich² nur eine schwache Silberchloridbildung beobachten. Durch geringe Wassermengen wird der Angriff bedeutend verstärkt.

Gasförmige Halogene rufen wie Schwefelwasserstoff auf dem Silber Anlauffarben hervor. Tammann³ wies nach, daß auch für das Anlaufen des Silbers unter Einwirkung von Joddampf das Ficksche Diffusionsgesetz gilt.

Die Wachstumsgeschwindigkeit von Silberjodidfilmen beim Überleiten jodhaltiger Luft über Silber ist abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit des Silbers. Mit zunehmender Glätte der Oberfläche steigt sie an.

In der Anlaufschrift wandern bei der Bildung von AgBr und AgJ aus Ag und Br₂ bzw. Ag und J₂ die Metallionen in gleicher Weise wie bei der Ag₂S-Bildung⁴.

Die Bildung von Silberchlorid aus Silber und gasförmigem Chlor und seine Verflüchtigung bei höherer Temperatur sind für die verflüchtigende, chlorierende Röstung von Interesse. Nach H. Borchers⁵ ist die Chlorierungsgeschwindigkeit bis zu etwa 300° nur gering. Bei höherer Temperatur beginnt sie rasch anzusteigen. Die Verflüchtigung beginnt schon bei tiefen Temperaturen, aber erst bei über 1000° setzt sie in stärkerem Maße ein.

Die Löslichkeit des Silbers in Alkalizyanidlösungen in Gegenwart von Sauerstoff ist von technischer Bedeutung bei der Gewinnung des Silbers aus seinen Erzen. Sie ist oft Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, deren Ergebnisse in dem hüttenkundlichen Schrifttum eingehender besprochen werden, weshalb auf ihre Wiedergabe an dieser Stelle verzichtet werden kann. Es sei nur auf eine eigentümliche Form der Korrosion hingewiesen, die der leichten Löslichkeit des Silbers in sauerstoffhaltigen Zyanidlösungen ihre Entstehung verdankt. Bei galvanisch versilberten Gegenständen aus Silber- oder Kupferlegierungen beobachtet man oft nach längerer oder kürzerer Zeit das Auftreten von rundlichen oder länglichen mattweißen Flecken⁶, die bei schwacher

¹ Shimadzu, S.: Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. **19**, 229 (1936).

² Meyer, J. u. W. Aulich: Angew. Chem. **44**, 23 (1931).

³ Tammann, G.: Z. anorg. allg. Chem. **111**, 78 (1920).

⁴ Wagner, C.: Z. phys. Chem. Abt. B **32**, 447 (1936). — Nagel, K.: u. C. Wagner: Z. phys. Chem. Abt. B **25**, 71 (1934).

⁵ Borchers, H.: Metallwirtsch. **14**, 713 (1935).

⁶ Moser, H., K. W. Fröhlich u. E. Raub: Angew. Chem. **44**, 97 (1931).

Vergrößerung das Aussehen von Abb. 7 haben. Die Flecken stellen Anätzungen der Oberfläche dar. Es ließ sich nachweisen, daß sie immer von Poren in der Oberfläche ausgehen und sich von dort nach allen Seiten verbreiten. Als Ursache dieses in der unmittelbaren Umgebung von Poren einsetzenden Angriffs wirken Reste des zyankalischen Silberbades, die in den Poren verblieben und beim Spülen nach der Versilberung nicht beseitigt wurden. Beim Auftrocknen der Gegenstände kristallisierten sie in den Poren aus. Da die eingetrockneten Badsalze



Abb. 7. Ausblühungen auf einem versilberten Gegenstand. Vergr. 15 ×.

aber hygroskopisch sind, nehmen sie in feuchter Atmosphäre wieder Wasser auf, verflüssigen sich und treten aus den Poren aus, wobei sie dann das Silber angreifen. Die erfolgreiche Bekämpfung dieser Korrosionserscheinungen gelingt durch möglichste Beseitigung aller Fehler im Grundmetall und in der Versilberung, durch die porige Niederschläge entstehen. Auskochen der versilberten Gegenstände in schwach saueren Lösungen erleichtert die Beseitigung der Silberbadreste aus den Poren der Versilberung durch das Spülen.

C. Folgen der Kaltverformung.

Änderung der physikalischen Eigenschaften. Im Silber sind wie bei anderen flächenzentrierten Metallen die Oktaederebenen die Gleitebenen, auf jeder Gleitebene treten die $[110]$ -Richtungen als Gleitrichtungen auf¹. Die Oktaederebenen sind auch die Zwillings Ebenen.

¹ Elam, C. F.: Proc. roy. Soc., Lond. **112**, 289 (1926).

Die Ziehtextur wurde von E. Schmid und G. Wassermann¹ an hart gezogenem Silber bestimmt. Ebenso wie auch bei anderen kubisch flächenzentrierten Metallen, treten die [111]- und die [100]-Richtung parallel zur Zugrichtung auf. Es besteht jedoch insofern ein Unterschied gegenüber anderen kubisch flächenzentrierten Metallen, als die zweite, die [100]-Lage, stark überwiegt. Nur 25% der Kristallite lagern sich mit der [111]-Richtung parallel zur Zugrichtung. Der Streuwinkel beträgt bei der [100]-Richtung $7^{\circ} 30'$, bei der [111]-Richtung nur $3^{\circ 2, 3}$.

Die Walztextur des Silbers ist nach R. Glocker⁴ und v. Göler und Sachs⁵ gekennzeichnet durch nur eine bevorzugte Lage: die bei hohen Walzgraden eintretende weitgehende Ordnung der [112]-Richtung parallel zur Walzrichtung und der (011)-Ebene parallel zur Walzebene. F. Wever und W. Schmidt⁶ beobachteten dagegen auch bei Silber die zweite bei anderen kubisch flächenzentrierten Metallen festgestellte Textur, bei der die [111]-Richtung der Walzrichtung und die (112)-Ebene der Walzebene parallel geordnet sind. Nach Wassermann⁷ sind diese Unstimmigkeiten nicht, wie früher angenommen wurde, auf verschiedene Vorbehandlung der Proben und dadurch bedingte Unterschiede in der Textur zurückzuführen, sondern sie beruhen in der Hauptsache darauf, daß ein wirklich objektives Auswertungsverfahren für die Texturen von Blechen fehlt.

Bei der Verformung von polykristallinem Silber tritt leicht Zwillingsgleitung ein, bei der Verformung von Einkristallen dagegen beobachtete H. J. Gough⁸ nicht die geringste Andeutung für die Bildung von Zwillingslamellen bei mikroskopischer und röntgenographischer Untersuchung, obwohl die Oberfläche sich mit einem vollkommenen System von Gleitlinien überzog. Auch bei nachträglicher Glühbehandlung bis zu 300° trat keine Zwillingsbildung ein, während nach Rosenhain⁹ leichtes Polieren der Oberfläche bei gegossenem, polykristallinem Silber genügt, beim Glühen in sehr starkem Maße Zwillingslamellen hervorzubringen.

Das Auftreten der Verformungstextur hat einen starken Einfluß auf einige plastische Eigenschaften des Silbers. Besonders deutlich

¹ Schmid, E. u. G. Wassermann: Z. Metallkde. **19**, 325 (1927).

² Die Angaben gelten nur für die durch kräftiges Ätzen freigelegten Kernzonen der Drähte, an der Oberfläche ist die Fasertextur weit unvollkommener.

³ Beim Silber-Kupfer-Eutektikum ist nach G. Wassermann (Texturen metallischer Werkstoffe, S. 71. Berlin 1939) keine gegenseitige Beeinflussung der Texturen festzustellen.

⁴ Glocker, R.: Z. Phys. **31**, 386 (1925).

⁵ Göler, Frhr. v. u. G. Sachs: Z. Phys. **56**, 477 (1929).

⁶ Wever, F. u. W. Schmidt: Z. techn. Phys. **8**, 398 (1927).

⁷ Wassermann, G.: Texturen metallischer Werkstoffe, S. 74. Berlin 1939.

⁸ Gough, H. J.: J. Inst. Met. **55**, 71 (1931).

⁹ Rosenhain, W.: J. Inst. Met. **55**, 90 (1931).

zeigt sich dieser Einfluß in der Anisotropie der Festigkeitseigenschaften von einseitig gewalztem Silberblech¹. Mit zunehmendem Winkel zur Walzrichtung steigt die Zugfestigkeit, während die Dehnung entsprechend abnimmt (Abb. 8).

Parallel der Walzrichtung liegt die Zugfestigkeit etwa 8 kg tiefer als senkrecht dazu. Die Anisotropie der Festigkeitseigenschaften wird durch wechselseitiges Walzen in zwei zu einander senkrechten Richtungen bei gleichbleibendem Gesamtwalzgrad stark verringert (vgl. Abb. 8).

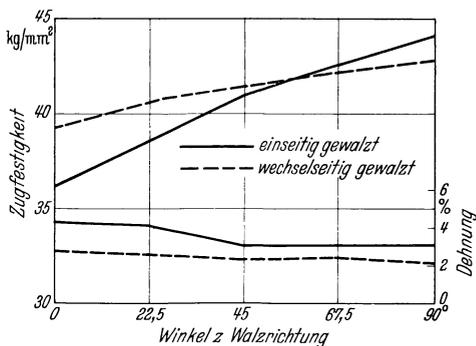


Abb. 8. Anisotropie der Zugfestigkeit und Dehnung von hartgewalztem Silber.

Die Tiefung nimmt, wie Holzmann² zeigte, bei einseitigem Walzen mit steigendem Walzgrad zunächst stark, dann langsamer ab (Abb. 9). Bei 90° Abwälzung weist sie einen Mindestwert auf, um dann wieder anzusteigen.

Verhindert man die Ausbildung der Walztextur durch Drehen der Probe um 90° nach jedem Walzstich, so bleibt die Tiefung bis zu den höchsten Walzgraden innerhalb der Fehlergrenze gleich.

Wesentlich geringer ist der Einfluß der Walztextur auf die Brinellhärte. Bei einseitig gewalztem Silber steigt mit zunehmender Verformung die Härte nach Kurve c in Abb. 9, während bei wechselseitig gewalztem Silber die Härte etwas langsamer, gemäß Kurve d, ansteigt.

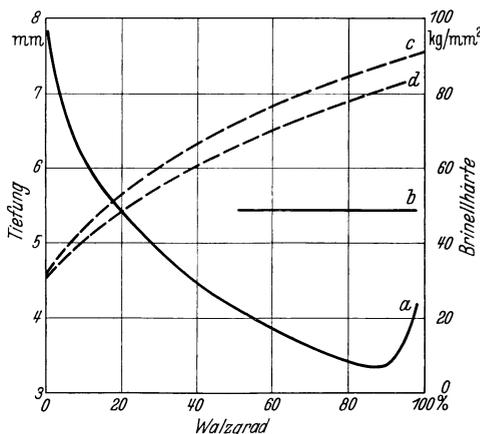


Abb. 9. Änderung von Härte und Auftiefung bei einseitigem und wechselseitigem Walzen.

(Nach Holzmann.)

a Tiefung, einseitig gewalzt; b Tiefung, wechselseitig gewalzt; c Härte, einseitig gewalzt; d Härte, wechselseitig gewalzt.

Die Änderung der anderen physikalischen Eigenschaften durch die Kaltverformung bewegt sich mit einigen Ausnahmen in ziemlich engen Grenzen, eine deutliche Richtungsabhängigkeit wurde bisher nicht beobachtet.

¹ Göler, Frhr. v. u. G. Sachs: Z. Phys. 56, 495 (1929).

² Holzmann, H.: Siebert-Festschrift 1931, S. 121.

Über die Energiemengen, die das Silber während der Kaltverformung latent bindet, gewann G. Sato¹ Vergleichswerte durch Aufnahme der Erhitzungskurven von kaltverformten und weichgeglühten Proben mit Differentialthermoelementen. Dabei ergab sich, daß mit steigender Verformung der latent werdende Anteil der aufgewendeten Energie stark abnimmt.

Die Dichte des Silbers sinkt mit zunehmender Verformung. K. Honda und Y. Shimizu² beobachteten eine Abnahme von 10,4898 auf 10,4403 beim Pressen von Silber unter einem Gesamtpreßdruck von 90510 kg. A. Igata³ bestimmte bei 30- bis 50%iger Verformung durch Hämmern eine Dichteabnahme von etwa $4 \cdot 10^{-4}$. Beim Walzen und Hämmern war die Dichteänderung geringer als bei der Dehnung durch Zug.

Von Sauerwald, Patalong und Rathke⁴ unter möglicher Ausschaltung aller Fehlerquellen durchgeführte Versuche ergaben im Vakuum eine um 57—214% höhere Verdampfung des harten Silbers gegenüber dem weichen.

Jaeger, Rosenbohm und Bottema⁵ fanden für kaltbearbeitetes Silber eine höhere spezifische Wärme. Aus ihren Interpolationsformeln ergibt sich bei 0° für umgeschmolzenes, langsam abgekühltes Silber ein c_p -Wert von 0,055614, für kalt gewalztes und gehämmertes Silber von 0,055936.

Der Koeffizient der thermischen Ausdehnung ändert sich wie bei anderen kubischen Metallen nicht.

Das Wärmeleitvermögen wird nach Tammann und Boehme⁶ in gleicher Weise durch die Kaltverformung beeinflußt wie die elektrische Leitfähigkeit; bei 98%iger Verformung steigt der Wärmewiderstand um 5,8%.

Der spezifische Widerstand des Silbers erhöht sich um 5,2% bei einer Verformung um 98%⁷. Nach Tammann und Dreyer⁸ erhöhen Zink und Kadmium die Widerstandsänderung durch Kaltbearbeitung stark, Gold dagegen erniedrigt sie.

Die Widerstandszunahme $\Delta R/R$ im senkrechten Magnetfeld erreicht bei 300 kGauß 0,30 für hartes Silber bei der Temperatur

¹ Sato, G.: Sci. Rep. Univ. Sendai [1] **20**, 140 (1931).

² Honda, K. u. Y. Shimizu: Sci. Rep. Univ. Sendai [1] **20**, 460 (1931).

³ Igata, A.: Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. **19**, 215 (1936); **20**, 35 (1937).

⁴ Sauerwald, F., H. Patalong u. H. Rathke: Z. Phys. **41**, 355 (1927).

⁵ Jaeger, F. M., E. Rosenbohm u. J. A. Bottema: Proc. Akad. Wetensch. Amsterd. **35**, 763 (1932).

⁶ Tammann, G. u. W. Boehme: Ann. Phys., Lpz. [5] **22**, 500 (1935).

⁷ Nach K. Takahasi [Sci. Rep. Univ. Sendai (1) **19**, 265 (1930)] steigt der Widerstand von gezogenem Draht bis zu einem Verformungsgrad von 40% um etwa 3%, mit weiter zunehmender Verformung sinkt er wieder.

⁸ Tammann, G. u. K. L. Dreyer: Ann. Phys., Lpz. [5] **16**, 357 (1933).

der flüssigen Luft, 0,38 für weiches Silber bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs.

Die diamagnetische Suszeptibilität liegt bei kalt verformtem Silber deutlich höher als bei weich geglühtem. K. Honda und Y. Shimizu¹ fanden für weichgeglühtes Silber $\kappa = -0,185 \cdot 10^{-6}$, für verformtes $\kappa = -0,198 \cdot 10^{-6}$. Die früher beobachtete scheinbare Abnahme² der diamagnetischen Suszeptibilität mit steigender Verformung und der schließliche Übergang in Paramagnetismus sind auf geringe Mengen ferromagnetischer Verunreinigungen zurückzuführen.

In einem Thermolement aus kaltverformtem und weichgeglühtem Silber bildet ersteres den positiven Schenkel. Tammann und Bandel³ maßen bei einem Ziehgrad von 90% eine Thermokraft von $+0,46 \cdot 10^{-6}$ V/Grad, während Noll⁴ $+0,39$ und Borelius⁵ $+0,55 \cdot 10^{-6}$ V/Grad fanden. Bei der Kaltbearbeitung eines Silberdrahtes durch Tordieren beobachteten Tammann und Bandel nach der Torsion um $6 \cdot 360^\circ/\text{cm}$ gegenüber geglühtem Silber eine Thermokraft von $+0,129 \cdot 10^{-6}$ V/Grad.

Das Minimum der Reflexion im Ultraviolett liegt nach Margenau⁶ für poliertes, also bearbeitetes Silber, bei höheren Wellenlängen als für geätztes. Der größte beobachtete Unterschied betrug $20 \cdot 10^{-8}$ cm.

An einem harten Draht beobachtete A. Wertheim⁷ einen um 3% höheren Elastizitätsmodul als an weichem.

Für den Gleitmodul fand Tomlison⁸ bei hartem Silber einen Wert von $2,69 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² und bei weichem Silber von $2,66 \cdot 10^{11}$ dyn/cm².

Der Einfluß der Kaltbearbeitung auf die Festigkeit und Härte ist ziemlich groß, wenn auch geringer als bei manchen anderen Metallen. Wie weiter oben gezeigt wurde, ist mit dem Auftreten der Verformungstextur teilweise eine starke Richtungsabhängigkeit dieser Eigenschaften verbunden. Die plastischen Eigenschaften hängen daher oft nicht so sehr vom Verformungsgrad als vielmehr von der Verformungsart ab. Ihre Größenordnung ist aus den Abb. 8 und 9 zu ersehen.

Änderung der chemischen Eigenschaften. Durch Kaltbearbeitung wird das Silber unedler. G. Tammann und C. Wilson⁹ stellten jedoch bei der Messung des Potentials einer Kette



ziemlich starke Schwankungen fest. Das nach jeweils 5 min. Tauchdauer

¹ Honda, K. u. Y. Shimizu: Nature, Lond. **1933**, 565.

² Honda, K. u. Y. Shimizu: Sci. Rep. Univ. Sendai [1] **20**, 460 (1931).

³ Tammann, G. u. G. Bandel: Ann. Phys., Lpz. [5] **16**, 120 (1933).

⁴ Noll, K.: Ann. Phys., Lpz. **53**, 895 (1894).

⁵ Borelius, G.: Ann. Phys., Lpz. **60**, 381 (1919).

⁶ Margenau, H.: Phys. Rev. [2] **33**, 1035 (1929); **40**, 800 (1932).

⁷ Wertheim, A.: Pogg. Ann. **78**, 391 (1849).

⁸ Tomlison: Trans. roy. Soc., Lond. [A] **174**, 1 (1883).

⁹ Tammann, G. u. C. Wilson: Z. anorg. allg. Chem. **173**, 156 (1928).

gemessene Potential betrug 1 bis 10 mV, wobei in 20 Fällen das harte Silber, in 9 Fällen das weiche Silber unedler war. Durch Polieren oder Hämmern wird nach Fawsitt¹ das Potential um 5 bzw. 3 mV unedler.

Das unedlere Verhalten des harten Silbers kommt deutlicher bei der Fällungsgeschwindigkeit von Polonium aus wässrigen Lösungen zum Ausdruck. Tammann und Wilson² beobachteten an harten, geschmirgelten Silberoberflächen gegenüber weichen eine um 16,3% höhere Fällungskonstante. Bei Verwendung einer schwachen 10%igen Bleinitratlösung an Stelle einer reinen Poloniumlösung mit gleichem Poloniumgehalt wurde der Unterschied in der Fällungsgeschwindigkeit noch bedeutend verstärkt.

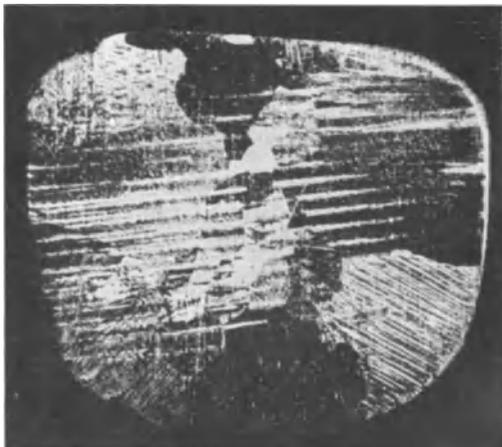


Abb. 10. Verstärkte Auflösung kalt verformter Gebiete von Silber bei der Ätzung mit Chrom-Schwefelsäure.

Die Steigerung der Auflösungs geschwindigkeit des Silbers in Säuren durch Kaltverformung zeigt Abb. 10 an einem kleinen Silberkönig, bei dem durch das Ätzen nach dem Polieren die beim Sägen aufgetretene Kaltverformung wieder sichtbar wurde.

Hart gewalztes Silber reagiert, wie Beutel und Kutzelnigg³ feststellten, schneller mit Eisenchlorid als umgeschmolzenes. Auf hart gewalztem Silber entsteht durch Angriff des Eisenchlorids eine dunkelbraun gefärbte Silberchloridschicht. Auf aus dem Schmelzfluß erstarrtem, nicht verformtem Silber bildet sich eine schmutzig weiße Schicht mit einem rötlichen Stich.

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Hofes eines Quecksilbertropfens ist auf hartem Silber etwa doppelt so groß wie auf weichem. Auf hartem Silber maßen Tammann und Arntz⁴ $0,25 \pm 0,02$ mm/min, auf weichem dagegen nur $0,12 \pm 0,02$ mm/min.

D. Die Erholung von den Folgen der Kaltbearbeitung.

Die Erholung des Silbers von der Kaltbearbeitung durch Erhitzen vollzieht sich in einem begrenzten Temperaturbereich, der für

¹ Referat, McDonald, D.: Met. Ind., Lond. **38**, 242 (1931).
² Tammann, G. u. C. Wilson: Z. anorg. allg. Chem. **173**, 137 (1928).
³ Beutel, E. u. A. Kutzelnigg: Mh. Chem. Wien **61**, 189 (1932).
⁴ Tammann, G. u. F. Arntz: Z. anorg. allg. Chem. **192**, 56 (1930).

alle Eigenschaften gleich ist¹. Bei der graphischen Darstellung einer Eigenschaft von verformtem Silber in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet man daher stets in einem bestimmten engen Temperaturgebiet einen ausgesprochenen Wendepunkt, bei dem der harte Zustand in den weichen übergeht. Nach Tammann sinkt die Federkraft zwar schon von 20° an, der Wendepunkt ihrer Temperaturkurve stimmt aber trotzdem mit dem der anderen Eigenschaften überein. Die Temperatur des Wendepunktes, die gleichzeitig die Rekristallisationstemperatur des Silbers ist, schwankt innerhalb weiter Grenzen, und nicht immer läßt sich eine eindeutige Erklärung hierfür geben.

Mit zunehmendem Grade der Verformung sinkt die Rekristallisationstemperatur. Nach Tammann und Dreyer liegt sie nach 50%iger Verformung 150° tiefer als nach 10%iger. Diese Abhängigkeit der Erholungs- und Rekristallisationstemperatur vom Grade der Kaltbearbeitung äußert sich auch in der Temperatur der Wärmeabgabe beim Erhitzen von kaltverformtem Silber².

Der elektrische Widerstand von hartgezogenem Silberdraht (Bearbeitungsgrad 90%) fällt nach Tammann und Straumanis³ am stärksten zwischen 200 und 300°. Bei höherer Glüh-temperatur sinkt die Widerstandsabnahme zunächst langsam, dann schneller. Durch Glühen bei Temperaturen von mehr als 800° wird eine Widerstandszunahme beobachtet als Folge der Grobkristallisation und des damit verbundenen Auftretens kapillarer Hohlräume.

Die spiegelnde Reflexion von walzblankem, fettfreiem Silber sinkt bei der Rekristallisation im Hochvakuum um etwa 10%, bleibt mit steigender Glüh-temperatur dann nahezu konstant, bis sie bei höherer Glüh-temperatur durch die eintretende Sammelkristallisation wieder abfällt⁴ (Abb. 11).

Die Zugfestigkeit-Temperaturkurve von kaltverformtem Silber zeigt nach Ingall⁵ qualitativ den gleichen Verlauf wie die des unverformten Silbers. Mit steigendem Verformungsgrad fällt die Temperatur, bei der die geradlinige Abhängigkeit der Zugfestigkeit von der Temperatur aufhört, stark ab. Für ein um 75% verformtes Silber liegt sie bei 180°, ein nur um 25% verformtes Silber hat noch eine Wendetemperatur von 260°.

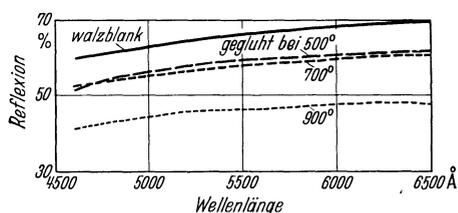


Abb. 11. Änderung der Reflexion von walzblankem Silber beim Glühen.

¹ Tammann, G.: Z. Metallkde. **24**, 220 (1932); **28**, 6 (1936).

² Sato, G.: Vgl. Fußnote 1, S. 36.

³ Tammann, G. u. M. Straumanis: Z. anorg. allg. Chem. **169**, 372 (1928).

⁴ Raub, E. u. M. Engel: Z. Metallkde. **31**, 342 (1939).

⁵ Vgl. Fußnote 2, S. 20.

Nach Glocker und Kaupp¹ liegt die Rekristallisationstemperatur bei gleichem Gesamtwalzgrad um so tiefer, je größer die Dickenabnahme bei jedem Stich während des Walzens war. Widmann² stellte fest, daß auch die Temperatur, bei der Zwischenglühungen während der Bearbeitung vorgenommen werden, die Rekristallisation stark beeinflussen kann.

Durch Dauerbeanspruchung wird, wie Dehlinger³ zeigte, die Rekristallisationstemperatur stark herabgesetzt. Nach einer Lastwechselzahl von 500000 und darüber ist röntgenographisch Kornneubildung festzustellen bei einem Silber, das unter normalen Bedingungen erst bei 180° rekristallisiert⁴.

Neben den genannten Faktoren ist aber für die Rekristallisation der Reinheitsgrad des Silbers von ausschlaggebender Bedeutung. Geringe Mengen von Verunreinigungen können die Rekristallisationstemperatur stark verschieben. Schon das Feinsilber des Handels weist ohne absichtliche Zusätze sehr stark schwankende Rekristallisationstemperaturen auf, wie aus Zahlentafel 10 hervorgeht.

Besonders auffällig ist die Spontanrekristallisation, die gerade bei den Proben mit dem höchsten Reinheitsgrad nach längerem oder kürzerem Liegen bei Zimmertemperatur einsetzt. Durch einen geringen Kupfergehalt wird sie vollkommen unterbunden. Eisen, das nur in Spuren von Silber aufgenommen wird, bleibt ohne Einfluß, beschleunigt nach Oswald aber offenbar die Rekristallisationsgeschwindigkeit der bei Zimmertemperatur rekristallisierenden Proben.

Metalle, die mit Silber Mischkristalle bilden, wie Gold, Zink, Aluminium, Antimon und Kadmium, erhöhen die Rekristallisationstemperatur. Dabei sind die ersten kleinen Zusätze stets von besonders großem Einfluß. Größere Mengen an Zusatzmetall führen zum Auftreten von zwei Wendepunkten in den Eigenschaftstemperaturkurven des harten Silbers. Nach Parravano und Agostini⁵ erhöht auch Wasserstoff die Rekristallisationstemperatur sehr stark, während Stickstoff, Kohlendioxyd und Sauerstoff nur einen geringen Einfluß haben.

¹ Glocker, R. u. E. Kaupp: *Z. Metallkde.* **16**, 377 (1924). — Glocker, R., E. Kaupp u. H. Widmann: *Z. Metallkde.* **17**, 353 (1925). — Glocker: *Z. Phys.* **31**, 386 (1925).

² Widmann, H.: *Z. Phys.* **45**, 200 (1927).

³ Dehlinger, U.: *Metallwirtsch.* **16**, 26 (1931).

⁴ W. Seith und G. Kupferle [*Z. Metallkde.* **29**, 218 (1937)] prüften die Anwendbarkeit der Emaniermethode nach Hahn auf die Bestimmung der Rekristallisationstemperatur. Während bei nicht bearbeitetem Silber die Emanationsabgabe mit der Temperatur stetig steigt, treten bei verformten Proben Abweichungen von diesem Verlauf auf, die bei der Temperatur des Rekristallisationsbeginns aber nur gering sind und erst bei höherer Temperatur durch die Umordnung der Kristallite stärker hervortreten.

⁵ Parravano, N. u. P. Agostini: *Atti R. Accad. Lincei Roma* [5] **30**, 481 (1921).

Zahlentafel 10. Rekristallisationstemperatur von Silber verschiedenen Reinheitsgrades.

Messung: röntgenographisch, Walzgrad 99%. (Nach Osswald.)

Bezeichnung bzw. Zusammensetzung der Probe	Rekristalli- sations- temperatur ° C	Zeit
Ag (a) (enthält 0,04 bis 0,05% Cu)	175	Sofort nach dem Auswalzen best. Rekristallisationstemperatur. Bei Zimmertemperatur keine Korn- neubildung selbst nach 5 Monaten Lagern
Ag (a) + 0,2% Au	170	Desgl.
Ag (a) + 0,1% Fe	150	Desgl.
Ag (b) (chemisch rein, alte Lieferung, enthält Spuren Fe, Cu, Au)	95 25	Sofort nach dem Walzen. Nach 3 Wochen Lagerung vollständig rekristallisiert
Ag (c) (chemisch rein, neue Lieferung, enthält Spuren Cu)	25	Schon am Tage nach dem Walzen haben sich neue Körner gebildet
Ag (c) + 0,1% Fe	25	Desgl.
Ag (d) (analysenrein, enthält Cu-Spuren)	90 20	Sofort nach dem Walzen Bei verschiedenen Proben nach 12 bis 22 Tagen nach dem Walzen
Ag (d) + 0,1% Fe	80 20	Sofort nach dem Walzen 14 Tage nach dem Walzen schon vollständig rekristallisiert

T. H. Rose¹ fand für stark verformtes reines Silber die Temperatur des Erholungsbeginns bei 80°. Nahezu vollständige Erholung war eingetreten nach 1/2stündigem Erhitzen bei 400°. In weniger als einer Minute war bei einer Glüh-temperatur von 500° die Erholung beendet. Durch einen Kupferzusatz von 7,5 bis 10% wurde die Temperatur des Erholungsbeginns auf 230° heraufgesetzt. Nahezu vollkommen erholt waren diese Legierungen nach 1/2stündigem Glühen bei 500 bis 600°. Bei einem Kupfergehalt von 20% begann die Erholung bei 300°, abgeschlossen war sie erst nach 1/2stündigem Glühen bei 700°.

Wird gewalztes Silber erhitzt, so bleibt bis zur Erholungstemperatur die Walztextur bestehen. Oberhalb der Wendetemperatur der Eigenschaften tritt Kornneubildung ein. Hierbei stellt sich aber nicht die regellose Verteilung der Kristallite ein, sondern es behält die [112]-Richtung ihre parallele Lage zur Walzrichtung². Die neu gebildeten Kristallite entstehen unter Drehung um diese Richtung als Achse, so daß bei der Rekristallisationstextur die Kristallite mit der (113)-Ebene parallel der Walzebene liegen und nicht wie bei der Walztextur mit der

¹ Rose, T. H.: J. Inst. Met. 8, 86 (1912).² Glocker, R. u. E. Kaupp: Z. Metallkde. 16, 377 (1924). — Glocker, R., E. Kaupp u. H. Widmann: Z. Metallkde. 17, 353 (1925).

(011)-Ebene. Die Rekristallisationstextur bleibt nach Glocker bei Glüh-temperaturen bis zu 750° bestehen, mit Steigerung der Glüh-temperaturen tritt sogar eine Verschärfung der Rekristallisationslage der Kristallite ein. Durch längere Glühdauer bei Temperaturen von 200 bis 700° gelingt es nicht, den ungeordneten Verteilungszustand der Kristallite herzustellen. Erst nach einer Glüh-temperaturen von 850° ist die Re-kristallisationstextur verschwunden und an ihre Stelle die willkürliche

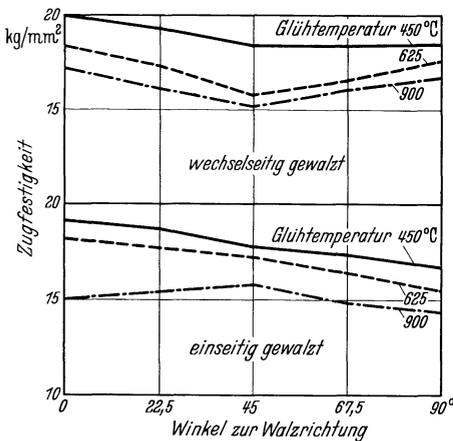


Abb. 12. Anisotropie der Zugfestigkeit von rekristallisiertem Silber.

Anordnung der Kristallite getreten. Nach v. Göler und Sachs¹ kann die Rekristallisationstextur auch bis zu den höchsten Glüh-temperaturen erhalten bleiben.

Das Auftreten der Rekristallisationstextur führt, wie schon v. Göler und Sachs feststellten, zu einer Umkehr der Anisotropie der Zugfestigkeit, die beim geglähten Silber parallel der Walzrichtung ihren Höchstwert, senkrecht zur Walzrichtung ihren Tiefstwert erreicht. Wie aus Abb. 12 ersichtlich, ändert sich das Verhalten etwas bei der

höchsten Glüh-temperaturen, das Minimum der Zugfestigkeit senkrecht zur Walzrichtung bleibt aber bestehen.

Ändert man während der Kaltbearbeitung durch Walzen die Richtung nach jeweils gleichen Walzgraden um 90° , so treten nach dem Glühen bei höheren Temperaturen Anisotropieerscheinungen auf, die ähnlich denen bei anderen flächenzentriert kubischen Metallen sind. Unter 45° zu den beiden Walzrichtungen beobachtet man ein ausgesprochenes Minimum der Festigkeit (vgl. Abb. 12) und ein entsprechendes Maximum der Dehnung².

Das Kornwachstum bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit kann nach Tammann und Crone³ durch eine unsymmetrische Hyperbel dargestellt werden. Die Kornzahl n nach der Zeit z läßt sich durch die Gleichung

$$n \cdot z = k + b \cdot z$$

wiedergeben. In dieser Gleichung sind k und b zwei Konstanten.

Das Kornwachstum bei der Rekristallisation von Silber verschiedenen Verformungsgrades zeigt nach Feussner⁴ den von anderen Metallen

¹ Göler, Frhr. v. u. G. Sachs: Z. Phys. **56**, 435 (1929).

² Raub, E.: Mitt. Forsch.-Inst. Edelmet. **121**, 89 (1937).

³ Tammann, G. u. W. Crone: Z. anorg. allg. Chem. **187**, 294 (1930).

⁴ Feussner, O.: Z. Metallkde. **19**, 342 (1927).

her bekannten Verlauf. Es tritt ein kleiner, mit steigender Temperatur schmaler werdender Verformungsbereich auf, in dem keine Rekristallisation eintritt, daran schließt sich das Gebiet der starken Grobkristallisation bei schwacher Verformung an. Mit steigendem Bearbeitungsgrad sinkt die Korngröße zunächst schnell, dann langsam. Bei den höchsten Glühtemperaturen wird die Korngröße vom Bearbeitungsgrade fast unabhängig. Das von J. Czochralski und J. Rohozinska¹ aufgestellte

Rekristallisationsdiagramm (Abb. 13), weist in Abweichung von den Rekristallisationsdiagrammen anderer Metalle ein Minimum der Korngröße bei 10% Stauchgrad und 900° Glüh-temperatur auf, je ein Maximum der Korngröße ist bei 2 und 25% Stauchung zu beobachten.

An stark verformtem Silber lassen sich nach Graf² bei der Rekristallisation die beiden nacheinander verlaufenden Vorgänge, die Bearbeitungsrekristallisation und die Oberflächenrekristallisation oder Sammelkristallisation sehr schön getrennt voneinander beobachten. Die Bearbeitungsrekristallisation,

die nach erfolgter Keimbildung unter Weiterwachsen der Keime zum vollkommenen Verschwinden des Verformungsgefüges führt, ist sehr rasch abgeschlossen. Sie ist verbunden mit der sprunghaft bei gleicher Temperatur sich vollziehenden Erholung der Eigenschaften. Infolge der hohen Keimzahl ist das bei der Bearbeitungsrekristallisation entstehende Kristallkorn sehr fein. Zwischen 200 und 700° ändern sich Korngröße, Festigkeit und Dehnung nur sehr wenig. Bei 700° setzt die stark

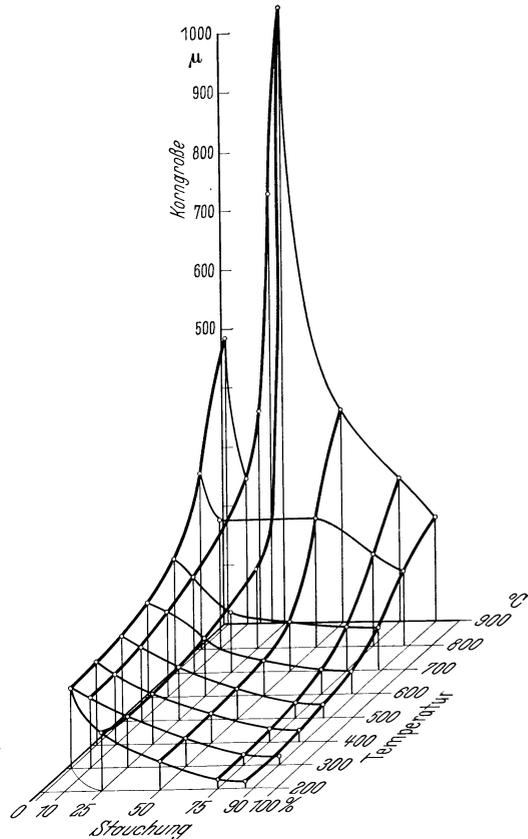


Abb. 13. Rekristallisationsdiagramm des Silbers.
(Nach Czochralski u. Rohozinska.)

¹ Czochralski, J. u. J. Rohozinska: Mitt. Inst. Met. Metallkde. Techn. Hochsch. Warschau 4, Nr. 3—4, 82 (1937).

² Graf, L.: Z. Metallkde. 30, 106 (1938).

zeitabhängige Sammelkristallisation¹, das Kornwachstum ohne vorherige Keimbildung, ein. Sie ist mit einem allmählichen, mit zunehmender Korngröße stärker werdenden Abfall von Festigkeit und Dehnung verbunden.

Außer durch Verformungsgrad und Glühtemperatur kann das Kornwachstum auch durch die Vorbehandlung und den Reinheitsgrad stark beeinflußt werden. So ist nach Widmann für das Kornwachstum bei der Rekristallisation die Temperatur, bei welcher Zwischenglühungen während der Bearbeitung vorgenommen wurden, von besonderer Bedeutung. Nach Saefel und Sachs sinkt die Temperatur des Beginns der Grobkristallisation durch Zusatz von Zink, Kadmium und Antimon um 50 bis 100°.

Lange Glühdauer führt schon bei verhältnismäßig niedriger Glühtemperatur zu einem starken Kornwachstum. Nach K. W. Fröhlich² kommt ein mehrwöchiges Erhitzen auf 400 bis 600° in seiner Wirkung auf die Korngröße einem mehrstündigen Glühen bei 700 bis 800° gleich. Durch Sammelkristallisation entstandene Grobkörnigkeit hat eine starke Versprödung im Gefolge. Um der Kornvergrößerung von Silber in Apparaten der chemischen Industrie, die oft lange Zeit hindurch erhöhter Temperatur ausgesetzt sind, zu begegnen, verwendet K. W. Fröhlich einen Zusatz von etwa 0,3 bis 0,5% Ni.

Zweiter Abschnitt.

Gold.

A. Physikalische Eigenschaften.

1. Kristallisation.

Das Gold kristallisiert wie Silber kubisch flächenzentriert und hat nahezu die gleiche Gitterkonstante, nämlich $4,070 \text{ cm}^{-8}$. Es tritt ebenfalls nur in einer Modifikation auf³.

Die Natur der polierten Oberfläche ist wie bei anderen Metallen noch umstritten. Nach Hopkins⁴ befindet sich an der polierten Ober-

¹ Saefel, F. u. G. Sachs: Z. Metallkde. **17**, 158 (1925). — Glocker, R., E. Kaupp u. H. Widmann: Z. Metallkde. **17**, 353 (1925). — Widmann, H.: Z. Phys. **45**, 200 (1927).

² Fröhlich, K. W.: Chem. Fabrik **12**, 30 (1939).

³ A. G. Quarell [Proc. phys. Soc., Lond. **49**, 279 (1937)] schließt aus Untersuchungen mittels Elektronenstrahlen, daß die bei der Entstehung von Filmen sich abscheidende erste Atomschicht nicht kubisch flächenzentriert, sondern in hexagonaler dichtester Kugelpackung auftritt. Bei wachsender Schichtdicke geht das Gitter schrittweise in das kubische über. Die Untersuchung erstreckte sich außer auf Gold noch auf Silber, Palladium und Platin.

⁴ Hopkins, H. G.: Trans. Faraday Soc. **31**, 1095 (1935).

fläche eine 30 Å starke amorphe Schicht. Mit wachsender Tiefe unter der Oberfläche nimmt die Korngröße zu. Die amorphe Oberflächenschicht ist von dem ungestörten Untergrund durch eine Schicht gerichteter Kristallite getrennt¹.

Dünne Goldfilme sollten nach Berechnungen von Kramer und Zahn² bei 80° abs. einen Umwandlungspunkt amorph-kristallin aufweisen. Ein Sprungpunkt der elektrischen Leitfähigkeit konnte bisher aber selbst bei Schichten, die bei 20° abs. hergestellt wurden, nicht festgestellt werden³.

Dünne galvanische Goldschichten aus zyanalkalischen Elektrolyten haben die Orientierung der Oberfläche des Grundmetalls. Stärkere Schichten sind so geordnet, daß die (111)-Ebene parallel der Oberfläche des Grundmetalls liegt⁴. Mit den Arbeitsbedingungen kann sich die Ordnung der Kristallite verschieben.



Abb. 14. Schrumpfungsringe auf der Oberfläche eines Goldbarrens. Vergr. 25 ×.

Bei der Kristallisation aus dem Dampf hängt die Anordnung der Kristallite von den Abscheidungsbedingungen, insbesondere von der Temperatur und der Struktur der Unterlage, ab. Im allgemeinen steigt der Grad der Orientierung, wie auch bei aufgedampften Schichten anderer Metalle, mit der Temperatur an⁵.

Durch Kristallisation aus dem Schmelzfluß entstandene stengelige Kristallite liegen mit der [100]-Richtung in ihrer Längsrichtung⁶.

In der Technik wird das Gold oft in liegende Formen zu kleinen, flachen Barren, mit 150 bis 200 g Gewicht gegossen. Auf der Oberfläche dieser Barren zeigen sich gewöhnlich kennzeichnende Schrumpfungsringe, die von dem zuerst erstarrten Rand ausgehen und die zuletzt verfestigten eingesunkenen Teile umschließen (Abb. 14).

¹ Lees, C. S.: Trans. Faraday Soc. **31**, 1102 (1935).

² Kramer, J. u. H. Zahn: Naturwiss. **20**, 792 (1932).

³ Suhrmann, R. u. G. Barth: Phys. Z. **36**, 843 (1935).

⁴ Finch, G. J. u. C. H. Sun: Trans. Faraday Soc. **1936**, 852.

⁵ Brück, L.: Ann. Phys., Lpz. [5] **26**, 233 (1936). — Rüdiger, O.: Ann. Phys., Lpz. [5] **30**, 505 (1937).

⁶ Nix, F. C. u. E. Schmid: Vgl. Fußnote 4, S. 7.

Bannister¹ beobachtete bei der Untersuchung der Sphärolithe auf der Oberfläche von Goldkörnern, wie sie bei der Feuerprobe durch Abtreiben mit Blei entstehen, ebenfalls den Kristallisationskeim umschließende Schrumpfungslinien.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit nach dem Verfahren von Czochralski bestimmte Beckerowna² bei dendritischen Gold-Einkristallen zu 24 mm/min.

2. Dichte.

Für spektroskopisch reines Gold ergibt sich aus den Röntgeninterferenzen nach Owen und Yates³ eine Dichte von 19,309 bei 0° und von 19,294 bei 20°. W. Trzebiatowski⁴ beobachtete an bei 300° unter einem Druck von 15000 kg/cm² aus Goldpulver hergestellten Preßlingen einen Dichtehöchstwert von 19,11. Nach Krause und Sauerwald⁵ fällt die Dichte des Goldes zwischen 18° und 1000° von 19,21 auf 18,23. Das spezifische Volumen des flüssigen Goldes ist eine geradlinige Funktion der Temperatur⁶. Die Erstarrungsschrumpfung ist 4,79%, nach Endo 5,1%. Zwischen 1200° und dem Beginn der Erstarrung schwindet das flüssige Gold um 0,94% des Volumens bei 1200°. Zwischen 1200 und 20° beobachteten Krause und Sauerwald eine Gesamtschwindung von 10,9%.

3. Thermische Eigenschaften.

Der Schmelzpunkt des Goldes liegt bei 1063°. Auf seine Lage ist die Zusammensetzung der Atmosphäre ohne Einfluß, da die normalerweise vorkommenden Gase nicht, oder wie z. B. Sauerstoff, nur sehr wenig gelöst werden. Metallische Verunreinigungen senken teilweise den Schmelzpunkt sehr stark. Sie sind aber leicht auszuschließen, da das Gold ohne Schwierigkeiten in genügendem Reinheitsgrad zu gewinnen ist.

Der Dampfdruck ist sehr viel niedriger als der des Silbers. Der genaue Verlauf der Dampfdruckkurve ist noch nicht festgelegt. Nach A. Eucken⁷ sind nur die Messungen Hartecks genügend sicher, der nach der Effusionsmethode von Knudsen bei 1155 und 1200° einen Dampfdruck von $7 \cdot 10^{-5}$ bzw. $1,7 \cdot 10^{-4}$ mm Hg bestimmte.

Eucken berechnete mit Hilfe dieser Werte einen Siedepunkt von 3220° abs. bei 760 mm und von 2130° abs. bei 1 mm. Für die

¹ Bannister, C. O.: J. Inst. Met. **42**, 141 (1929).

² Beckerowna, Z.: Wiadomosci Institutu Metallurgi i Metalaszauawstwa 1934, I. Ref. J. Inst. Met. Abstr. **1936**, 385.

³ Owen, L. A. u. E. L. Yates: Phil. Mag. [7] **15**, 472 (1933); **16**, 606 (1933).

⁴ Trzebiatowski, W.: Z. phys. Chem. Abt. B **24**, 45 (1934).

⁵ Krause, W. u. F. Sauerwald: Z. anorg. allg. Chem. **181**, 347 (1929).

⁶ Vgl. auch A. Jouniaux: Bull. Soc. chim. Fr. [4] **47**, 682 (1930).

⁷ Vgl. Fußnote 8, S. 8.

Verdampfungswärme (L_s) gibt er 82300 cal und für die Troutonsche Konstante die Zahl 25,6 als richtigste Werte an.

Die mehrfach beobachteten Unterschiede in der spezifischen Wärme des Goldes beruhen, wie Jaeger, Rosenbohm und Bottema¹ zeigten, darauf, daß der innere Zustand der Proben oft schlecht definiert ist und daß zum Ausgleich der Spannungen, die die spezifische Wärme beeinflussen, eine bestimmte Wärmebehandlung erforderlich ist. Für durch Schmelzen und langsame Abkühlung stabilisiertes Gold wurde von Jaeger und Mitarbeitern ein Temperaturgang der spezifischen Wärme nach der Formel $c_p = 0,031234 + 0,16635 \cdot 10^{-5} t + 0,46558 \cdot 10^{-8} t^2$ gefunden.

Bei tiefer Temperatur läßt sich die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme nicht durch die einfache Debyesche Funktion wiedergeben, obwohl das Gold regulär kristallisiert².

Die Atomwärme des flüssigen Goldes ist nach Kelley 7,00 und bleibt bis zu 1573° abs. innerhalb 5% konstant.

Die Schmelzwärme liegt bei $3,03 \pm 0,2$ kcal/g-At.

Gold hat bei 0° ein Wärmeleitvermögen von 0,744 cal/cm·sec·Grad, der Temperaturkoeffizient zwischen 0 und 100° ist 0,00400.³ Bei einem Einkristall maßen Grüneisen und Goens⁴ 3,72 und 0,799 cal/cm·sec·Grad bei -252 bzw. -190°. Nach Hämmern und längerem Glühen bei 380°, wodurch der Einkristall in ein feinkörniges, polykristallines Gold überging, war die Wärmeleitfähigkeit bei den gleichen Temperaturen mit Werten von 3,70 und 0,794 nur wenig geringer. Stark vermindert wird sie bei tiefen Temperaturen dagegen, ähnlich wie bei Silber, durch Verunreinigungen. Technisch reines, weich geglühtes Gold hat nach Grüneisen und Goens bei -252° nur eine Wärmeleitfähigkeit von 0,994.

In einem magnetischen Längsfeld von 10000 Gauß ändert sich die thermische Leitfähigkeit nicht meßbar⁵. Der Druckkoeffizient der Wärmeleitfähigkeit von 99,97%igem Gold ist nach C. Starr zwischen 0 und 12000 kg/mm² gleich $4,0 \pm 0,4 \cdot 10^{-6}$.

Der Druckkoeffizient der Wiedemann-Franz'schen Zahl ist gleich $1,0 \pm 0,4 \cdot 10^{-6}$, bei einem Druckkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit von $2,98 \cdot 10^{-6}$.

¹ Jaeger, F. M., E. Rosenbohm u. J. A. Bottema: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **52**, 61 (1933).

² Clusius, K. u. P. Harteck: Z. physik. Chem. Abt. A **134**, 243 (1928).

³ Andere Messungen liegen unter diesen von W. Meißner [Ann. Phys. (Lpz.) **47**, 1001 (1915)] beobachteten Werten; am nächsten kommen ihnen die von W. G. Kannuluik [Proc. Roy. Soc. [A] **131**, 320 (1931)].

⁴ Grüneisen, E. u. E. Goens: Z. Phys. **44**, 615 (1927).

⁵ Brown, H. M.: Phys. Rev. **32**, 508 (1928).

Der Ausdehnungskoeffizient hat bei 0° einen Wert von $0,0_4140$, er steigt mit der Temperatur stetig. Borelius¹ errechnete aus den vorliegenden Messungen bei -200 , -100 und 100° Ausdehnungskoeffizienten von $0,0_591$, $0,0_4130$ und $0,0_4146$.

4. Elektrische und magnetische Eigenschaften.

Gold hat bei 0° einen spezifischen elektrischen Widerstand von $2,06 \cdot 10^{-6} \Omega$.² Bei $1,34^\circ$ abs. hat Meißner noch ein Widerstandsverhältnis R_T/R_0 von $0,0_3291$ gemessen. Das Widerstandsverhältnis R_{1063}/R_{20} ist nach E. F. Northrup³ $5,827$. Beim Schmelzpunkt hat das flüssige Gold einen 2,283mal größeren Widerstand als das feste.

Besondere Beachtung verdient eine Beobachtung von de Haas, deBoer und van den Berg⁴, nach der ein Widerstandsminimum bei einer Temperatur von $3,7^\circ$ abs. auftritt. Der Widerstandsanstieg bis zu $1,63^\circ$ abs. beträgt etwa 1%. Unterhalb 1° abs. ist der Widerstandsanstieg von sehr reinem Gold noch ausgeprägter, wodurch die Vermutung nahe gelegt wird, daß beim absoluten Nullpunkt der Widerstand unendlich wird⁵.

Steigt der Restwiderstand des Goldes, z. B. durch Verunreinigungen, so verschiebt sich der Tiefstwert zu höherer Temperatur. Giaouque, Stout und Clark⁶ stellten bei Gold, das mit 0,1% Ag legiert war, das Widerstandsminimum bei etwa 8° abs. fest. Bei $1,6^\circ$ abs. lag der Widerstand etwa 2% höher als bei 4° abs.

Die Wiedemann-Franzsche Zahl ist bei tiefsten Temperaturen außerordentlich stark vom Reinheitsgrad abhängig. So wächst sie bei $21,2^\circ$ abs. nach Grüneisen und Goens mit zunehmender Verunreinigung des Goldes von 1,05 auf $3,06 \cdot 10^{-8}$.

Nach Barlow⁷ hat das Ohmsche Gesetz bei Goldfolien von 10^{-5} cm Stärke bis zu einer Stromdichte von $2 \cdot 10^6$ A/cm² Gültigkeit. Bridgman⁹ findet für Blattgold bei $5 \cdot 10^6$ A/cm² eine Abweichung von 1%.

Bei Goldpreßlingen, hergestellt aus fein verteiltem Metallpulver unter einem Druck von 30000 kg/cm², beobachtete Trzebiatowski⁹

¹ Borelius, G.: Masings Handbuch der Metallphysik, Bd. I, S. 224. Leipzig 1935.

² Meißner, W.: Ann. Phys. (Lpz.) [4] **47**, 1001 (1915). — An Einkristallen aus reinstem Gold haben E. Grüneisen u. E. Goens [Z. Phys. **44**, 615 (1927)] bei gleicher Temperatur $2,04 \cdot 10^{-6} \Omega$ bestimmt.

³ Northrup, E. F.: J. Franklin Inst. **177**, 1287 (1914); **178**, 85 (1914).

⁴ de Haas, W. J., J. de Boer u. G. J. van den Berg: Physica, Haag **1**, 1115 (1934).

⁵ de Haas, W. J., H. B. G. Casimir u. G. J. van den Berg: Physica, Haag **5**, 225 (1938).

⁶ Giaouque, W. F., J. W. Stout u. C. W. Clark: Phys. Rev. **51**, 1108 (1937). Giaouque, W. F. u. J. W. Stout: J. Amer. chem. Soc. **60**, 388 (1938).

⁷ Barlow, H. M.: Phil. Mag. (7) **9**, 1041 (1930).

⁸ Bridgman, P. W.: Amer. Acad. Arts. Sci. **57**, 131 (1922).

⁹ Vgl. Fußnote 4, S. 46.

einen spezifischen Widerstand von $2,8 \cdot 10^{-6}$. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes der Preßlinge zeigte einen ähnlichen Verlauf wie der dünner Schichten; dies wird auf adsorbierte Gasschichten und Rekristallisationsvorgänge zurückgeführt.

Bei dünnen Goldschichten nimmt der spezifische Widerstand mit abnehmender Schichtdicke zu. Bei grün und blau durchscheinenden Schichten ist der Widerstandsanstieg nur klein, beim Übergang zu den rot durchscheinenden Schichten erreicht er sehr schnell außerordentlich hohe Werte¹. Nach Krautkrämer ist die kritische Dicke, unter der der Widerstand rasch unendlich groß wird, bei 100° gleich $4,1 \text{ m}\mu$, bei 200° gleich 16 bis $17 \text{ m}\mu$. Auch bei dickeren Schichten, deren spezifischer Widerstand wie beim kompakten Metall schon von der Schichtdicke unabhängig ist, beobachtet man noch einen irreversiblen, negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes, wenn die Schichten bei genügend tiefer Temperatur hergestellt wurden. Deaglio² stellte fest, daß auch für dünne Goldfilme die von Biltz abgeleitete Abhängigkeit zwischen Leitfähigkeit und ihrem Temperaturkoeffizienten besteht³.

Zahlentafel 11. Atomare Widerstandserhöhung des Goldes durch Mischkristallbildung. (Nach Linde.)

Element	$\frac{\mu\Omega \cdot \text{cm}}{\text{At.}\%}$	Element	$\frac{\mu\Omega \cdot \text{cm}}{\text{At.}\%}$
Cu	0,485	Rh	4,2
Ni	1,000	Pt	1,02
Co	6,1	Zn	0,96
Fe	7,66	Ga	2,2
Mn	2,41	Ge	5,2
Cr	4,25	Cd	0,64
Tl	14,4	In	1,41
Ag	0,38	Sn	3,63
Pd	0,407	Hg	0,41

Die atomare Widerstandserhöhung durch Metalle, die unter Mischkristallbildung aufgenommen werden, gibt Zahlentafel 11 nach Linde wieder. Bei Gold lassen diese Werte die gleichen Beziehungen des Widerstandsanstiegs zu der Stellung der betreffenden Elemente im periodischen System erkennen wie bei Silber.

Beim Zufügen eines *b*-Metalles nimmt der atomare Widerstand annähernd linear mit dem Quadrat seines Abstandes vom Gold im periodischen System zu. Weniger einfach liegen die Verhältnisse bei den Legierungen mit *a*-Metallen; bei diesen ist es notwendig, für die Deutung der Ergebnisse auch die quantenmäßigen Unterschiede in den Eigenschaften der Atome mit heranzuziehen.

Die Widerstandsänderung unter Druck wird von Bridgman⁴ wiedergegeben durch die Gleichung:

$$\frac{\Delta R}{R} = -3,017 \cdot 10^{-6} p + 1,05 \cdot 10^{-11} p^2.$$

¹ Schulze, R.: Phys. Z. **34**, 24 (1933).

² Deaglio, R.: Z. Phys. **91**, 657 (1934).

³ Wie bei anderen Metallen hängt die elektrische Leitfähigkeit dünner Goldfilme von den Herstellungsbedingungen und der Nachbehandlung stark ab.

⁴ Bridgman, P. W.: Proc. Amer. Acad. Arts. a. Sci. [3] **70**, 71 (1935).

Mit sinkender Temperatur steigt bei tiefen Temperaturen der Druckkoeffizient des Widerstandes stark an.

Der Widerstandsanstieg durch Zug bei der Spannung s in kg/cm^2 ist nach Bridgman¹ $3,87 \cdot 10^{-6} s$, nach Rollnick² $2,86 \cdot 10^{-6} s$.

In einem senkrechten Magnetfeld steigt der Widerstand nahezu proportional, der Feldstärke und zwar bei tiefer Temperatur stärker als bei hoher. Bei Einkristallen fanden Justi und Scheffers³ eine bisher bei kubischen Kristallen nicht bekannte Anisotropie, die darin besteht, daß die Zunahme des elektrischen Widerstandes nicht nur von Feldstärke und Temperatur, sondern vor allem auch von dem Winkel zwischen magnetischer Feldrichtung und den Kristallachsen abhängt. Es treten beim Drehen des Feldes um die [100]-Achse des Goldkristalls 8 Maxima auf, beim Drehen um die [111]-Achse 12 Maxima. Vergleiche mit Aluminium-, Kupfer- und Silber-Kristallen, die allerdings unreiner waren, ergaben eine viel geringere Anisotropie als bei Gold.

Bei der Untersuchung des magnetischen Koeffizienten bei tiefsten Temperaturen wurden mehrfach Anomalieerscheinungen beobachtet, die mit dem Widerstandsminimum des Goldes zusammenhängen dürften. Meißner und Scheffers⁴ stellten bei $4,2^\circ$ abs. unter Anwendung einer Feldstärke bis zu 200 Gauß einen Widerstandsabfall, bei höherer Feldstärke dagegen den normalen Widerstandsanstieg fest. Giaque und Stout⁵ fanden für ein durch 0,1% Ag verunreinigtes Gold bei $1,63^\circ$ abs. einen mit der Feldstärke ansteigenden negativen magnetischen Koeffizienten des Widerstandes. Bei $4,23^\circ$ abs. zeigte das Gold wieder normales Verhalten. An einer anderen, ebenfalls stärker verunreinigten Goldprobe beobachteten J. W. Stout und R. E. Bureau⁶, daß durch steigende Magnetfelder das Widerstandsminimum bei etwa 8° abs. verflachte, der magnetische Koeffizient des Widerstandes aber bis zu der tiefsten untersuchten Temperatur von $1,548^\circ$ abs. ein positives Vorzeichen behielt. Die Extrapolation der Widerstandstemperaturkurven ergab jedoch für noch tiefere Temperaturen ebenfalls das Auftreten eines negativen magnetischen Koeffizienten des Widerstandes.

Deaglio⁷ beobachtete bei der Aufladung von Goldfilmen mit 5000 V eine reversible Widerstandszunahme von bis zu 40%, Deubner⁸ dagegen nur einen gerade noch meßbaren, sehr geringen Effekt. Eine eindeutige Erklärung dieser Unterschiede fehlt noch.

Das Gold bietet in der Elektrotechnik durch seine besonders hohe chemische Beständigkeit gegenüber den anderen Edelmetallen

¹ Bridgman, P. W.: Proc. Amer. Acad. Arts. a. Sci. **67**, 305 (1932).

² Vgl. Fußnote 7, S. 12.

³ Justi, E. u. H. Scheffers: Phys. Z. **37**, 383, 475 (1936).

⁴ Meißner, W. u. H. Scheffers: Phys. Z. **30**, 827 (1929); **31**, 574 (1930).

⁵ Vgl. Fußnote 6, S. 48. ⁶ Vgl. Fußnote 7, S. 10.

⁷ Deaglio, R.: Nuovo Cim. **11**, 288 (1934). ⁸ Vgl. Fußnote 10, S. 12.

gewisse Vorteile. Es ist im Gegensatz zu Silber praktisch vollkommen beständig gegen Schwefelverbindungen und bildet bei höherer Temperatur nicht in stärkerem Maße intermediäre, flüchtige Oxyde, durch die die Verluste durch Verdampfung erheblich gesteigert werden können. Diese Eigenschaften machen Gold als Kontaktmaterial besonders geeignet, allerdings sind bei der Verwendung für diesen Zweck die niedrigen Festigkeitseigenschaften und der gegenüber Platinmetallen niedrige Schmelzpunkt ein Nachteil.

Kingsbury¹ beobachtete in seiner für die Untersuchung von Kontaktmetallen gewählten Anordnung unter den geprüften Edelmetallen bei Gold die geringsten Volumenverluste an der Kathode. Der Gewichtsverlust war allerdings größer als bei Palladium, jedoch kleiner als bei Platin und insbesondere Silber.

C. Benedicks und J. Hårdén² untersuchten die mit der Metallüberführung und den Metallverlusten bei Kontakten aus Gold und einigen seiner Legierungen auftretenden Fragen. Sie stellten fest, daß bei Änderung der Stromdichte die Metallübertragung zwischen den Kontakten sich nicht nur der Größe, sondern auch der Richtung nach ändert. Bei niedrigen Stromdichten wird allgemein Metall von der Anode zur Kathode übertragen. Mit steigender Stromdichte wächst der Metallverlust an der Anode zunächst an, nimmt dann aber ab und sinkt schließlich auf Null; mit weiterem Wachsen der Stromdichte verliert dann die Kathode mit dem Strom langsam ansteigend an Gewicht, während die Anode schwerer wird. Die Metallübertragung kehrt sich also bei einer bestimmten Stromdichte um. Der Metalltransport von Anode zu Kathode führt gewöhnlich zu einer zentralen Erhöhung der Kathode und einer kraterförmigen Aushöhlung der Anode. Der Metalltransport in umgekehrter Richtung läßt an den Randzonen der Anode leicht Auswüchse entstehen, die für die Arbeitsweise der Kontakte besonders störend sind. Für die Formänderungen der Kontaktstifte ist die Wärmeabfuhr besonders wichtig; bei rascherer Wärmeabfuhr, wie sie bei dünnen Stiften eintritt, zeigen die Kontakte besseres Verhalten als bei langsamer Wärmeabfuhr, wie sie dickere Stifte bei gleicher Stromdichte aufweisen.

Das reine Gold, das in der Praxis als Kontaktmaterial nicht selten Anwendung findet, ist unter den Arbeitsbedingungen, wie sie in der von Benedicks und Hårdén benutzten Apparatur herrschten, als Kontaktmaterial weniger geeignet als seine Legierungen mit Kobalt, Mangan, Kupfer, Kadmium, Wolfram, Iridium, Silber und Platin. Unter den geprüften Legierungen zeigte das günstigste Verhalten ein Gold mit 7% Pt.

¹ Vgl. Fußnote 3, S. 13.

² Benedicks, C. u. J. Hårdén: Z. techn. Phys. **13**, 71, 111, 166 (1932).

Die diamagnetische Suszeptibilität des Goldes ist nach den letzten vorliegenden Messungen von de Haas und van Alphen¹ bei 14,2° abs. gleich $-0,139 \cdot 10^{-6}$, bei +16° gleich $-0,132 \cdot 10^{-6}$, also wie die des Silbers von der Temperatur nur wenig abhängig. K. Honda² hat beim Schmelzen einen Suszeptibilitätssprung von $-0,071 \cdot 10^{-6}$ festgestellt.

Von den elektromagnetischen und thermomagnetischen Effekten ist der Hall-Koeffizient von verschiedenen Bearbeitern innerhalb eines weiten Gebietes von Feldstärke und Temperatur untersucht worden. Über die anderen Effekte liegen Messungen von E. H. Hall³ vor, dessen Ergebnisse

Zahlentafel 12. Galvanometrische und thermomagnetische Effekte.
(Nach Hall.) Feldstärke 9000 Gauß.

Effekt	Temperatur °C	Wert
Hall	+ 25	$-704 \cdot 10^{-6}$
	+ 55	$-699 \cdot 10^{-6}$
Ettinghausen .	+ 25	$-1,1 \cdot 10^{-9}$
	+ 55	$-0,6 \cdot 10^{-9}$
Nernst	+ 25	$-181 \cdot 10^{-6}$
	+ 55	$-181 \cdot 10^{-6}$
Righi-Leduc . .	+ 25	$-300 \cdot 10^{-9}$
	+ 55	$-264 \cdot 10^{-9}$

Zahlentafel 12 wiedergibt.

Aus den Literaturauszügen von A. Goetz⁴ ist wie bei Silber bei sehr tiefen Temperaturen eine starke Zunahme des negativen Wertes des Hall-Koeffizienten zu entnehmen. Von W. Frey

wurde der Hall-Koeffizient bis zu 840° herauf verfolgt, die Messungen bei den tiefen Temperaturen wurden von Kamerlingh-Onnes und Beckman durchgeführt.

Warburton und Todd⁵ beobachteten an dünnen, durch Kathodenzerstäubung hergestellten Goldfilmen beim Erhitzen von Raumtemperatur auf 110° einen anormalen Verlauf des Hall-Koeffizienten, ähnlich dem des elektrischen Widerstandes.

Die Thermokräfte von reinem Gold gegen eine Normalsilberlegierung, die bis zu tiefen Temperaturen herab Borelius, Keesom, Johansson und Linde⁶ verfolgten, sinken mit fallender Temperatur und werden bei etwa -235° negativ⁷.

¹ Haas, W. J. de u. P. M. van Alphen: Proc. Akad. Wetensch. Amsterd. **36**, 263 (1933).

² Vgl. Honda, K. u. Y. Shimizu: Nature, Lond. **136**, 393 (1935).

³ Hall, E. H.: Proc. nat. Acad. Amer. **11**, 416 (1925). Phys. Rev. (2) **26**, 820 (1925).

⁴ Goetz, A.: Landolt-Börnstein-Roth: Phys.-Chem. Tabellen, Erg.-Bd. I, S. 667.

⁵ Warburton, F. W. u. J. W. Todd: Phys. Rev. **37**, 775 (1931).

⁶ Borelius, G., W. H. Keesom, C. H. Johansson u. J. O. Linde: Proc. Akad. Wetensch. Amsterd. [1] **33**, 17 (1930).

⁷ Eine Zusammenstellung der zahlreichen Messungen über die thermoelektrische Kraft von Gold verschiedenen Reinheitsgrades gegen andere Metalle ist in dem Tabellenwerk von Landolt-Börnstein-Roth zu finden.

Deaglio¹ beobachtete zwischen massivem Gold und grün durchscheinenden Filmen mit einem elektrischen Widerstand von $5 \cdot 10^5$ bis $10^9 \Omega$ eine thermoelektrische Kraft von (5 bis 40) 10^{-4} V bei einer Temperaturdifferenz der beiden Verbindungsstellen von 50° .²

Beim Gold steigt unterhalb 76° abs. der von Borelius und Mitarbeitern aus den Thermokräften berechnete Thomson-Koeffizient steil an, ohne jedoch, im Gegensatz zu Silber, irgendwelche Andeutungen für das Vorhandensein eines Maximums aufzuweisen. Während der Thomson-Koeffizient von Silber und Kupfer im Minimum negativ wird, bleibt er beim Gold positiv³.

Der Peltier-Effekt von Gold gegen Kupfer ist nach Borelius⁴ bei 0° 0,0813 mcal/Coul.

5. Optische Eigenschaften.

Das Gold reflektiert das weiße Tageslicht in gelber Farbe. Dementsprechend ändert sich das Reflexionsvermögen mit der Wellenlänge im sichtbaren Licht schon stark.

Während es im Ultrarot mit wachsender Wellenlänge langsam zunehmend nahezu gleich 100% wird, beginnt es bei etwa $5500 \cdot 10^{-8}$ cm steil abzufallen, um im langwelligen Ultraviolett ein schwach ausgeprägtes Minimum zu durchlaufen, auf das bei weitersinkender Wellenlänge wieder ein Maximum folgt. Der quantitative Verlauf der Reflexionskurve ist sowohl an massivem Gold wie auch an auf verschiedene Weise hergestellten Goldüberzügen mehrfach gemessen worden und ist aus Abb. 15 zu entnehmen.

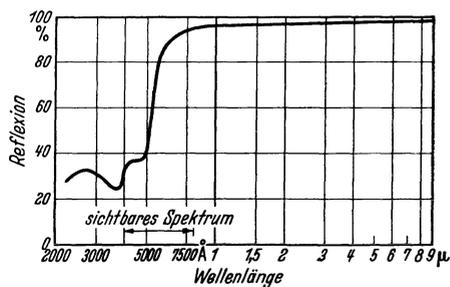


Abb. 15. Die Reflexion des Goldes.

Zwischen -180° und $+100^\circ$ weist nach Fujioka und Wada⁵ die Reflexionskurve im sichtbaren Licht und im Ultraviolett keinen einheitlichen Temperaturgang auf. Im allgemeinen liegt bei -180° die Reflexion jedoch tiefer als bei $+100^\circ$.

Dickere Goldfilme erscheinen im durchfallenden Licht grün. Mit abnehmender Stärke beobachtet man blaue, violette und rote Farben.

¹ Deaglio, R.: C. R. Acad. Sci., Paris **202**, 831 (1936).

² Die Filme wiesen dagegen gegenüber massivem Gold in Wasser keinen meßbaren Potentialunterschied auf. Erst bei blau oder rot durchscheinenden Goldhäutchen war bei gleicher Versuchsanordnung gegenüber massivem Gold ein starker Spannungsunterschied festzustellen.

³ Vgl. auch Sansoni, M.: Nuovo cim. **1935**, 616.

⁴ Borelius, G.: Ann. Phys. **56**, 388 (1918). ⁵ Vgl. Fußnote 1, S. 16.

Die Farbe ist zum Teil wenig stabil¹. Besonders unbeständig sind die rot durchscheinenden dünnsten Filme. Wie andere physikalische Eigenschaften, so weisen auch die optischen Konstanten bei den Farbübergängen kennzeichnende Merkmale auf. So tritt bei dem Übergang zu den rot durchscheinenden Filmen ein plötzlicher Anstieg der Reflexion auf, der zu einem ausgesprochenen Maximum führt². Diesem Maximum der Reflexion entspricht ein Minimum der Durchlässigkeit, das den Anstieg der Durchlässigkeitskurve mit sinkender Schichtstärke unterbricht. Bei den grün durchscheinenden dickeren Schichten nimmt

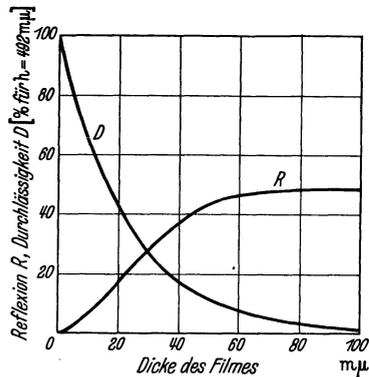


Abb. 16. Durchlässigkeit und Reflexion von Goldfilmen. (Nach R. Schulze.)

steigender Wellenlänge die Reflexion sehr stark zu, nicht hingegen bei den blauen und roten Schichten. Bei den grünen Filmen bleibt nach Haringhuizen und Mitarbeitern die Absorption von der Wellenlänge unabhängig, wenn diese etwa $5000 \cdot 10^{-8}$ cm übersteigt, während die dünneren Filme zwischen 5000 und $7000 \cdot 10^{-8}$ cm ein deutliches Maximum der Absorption aufweisen, das sich mit abnehmender Schichtdicke zu kürzeren Wellenlängen verschiebt.

Die Deutung der verschiedenen Färbungen bei den Goldschichten und der gleichzeitig auftretenden anormalen Änderungen der physikalischen Eigenschaften wird bis in die letzte Zeit in verschiedener Weise gesucht.

Den Verlauf von Durchlässigkeit und Reflexion mit zunehmender Schichtdicke gibt nach R. Schulze Abb. 16 für die Wellenlänge wieder, die dem Maximum der Durchlässigkeit im sichtbaren Licht entspricht. Bis zur Dicke des Filmes von etwa $50 \text{ m}\mu$ ändern sich beide Eigenschaften rasch, mit weiterer Zunahme der Schichtdicke nähern sie sich allmählich dem Verhalten des kompakten Goldes.

Das Gold weist zwei ausgesprochene Maxima der Durchlässigkeit auf. Das erste liegt im sichtbaren Licht bei etwa $4900 \cdot 10^{-8}$ cm, das zweite im Ultraviolett bei $2950 \cdot 10^{-8}$ cm, letzteres ist für alle Metalle der ersten Nebengruppe des periodischen Systems kennzeichnend³. Bre-

¹ Vgl. z. B. L. Hamburger: Kolloid-Z. **23**, 177 (1919). — Haringhuizen, P. J., D. A. Was u. A. M. Kruithof: Physica, Haag **4**, 695 (1937). — Beobachtungen über die Abhängigkeit der Farbe von der Wärmebehandlung siehe besonders S. R. Swamy: Proc. roy. Soc., Lond. [A] **131**, 307 (1931).

² Schulze, R.: Vgl. Fußnote 1, S. 49. — Haringhuizen, P. J., D. A. Was u. Kruithof: Vgl. Fußnote 1, S. 54.

³ Haringhuizen, P. J., D. A. Was u. A. M. Kruithof: Vgl. Fußnote 1, S. 54. — Vgl. auch Hartzler, H. H.: J. opt. Soc. Amer. **24**, 339 (1934).

chungsindex und Absorptionskoeffizient bleiben bis zu einer Schichtdicke von 2μ konstant, bei den niedrigsten Schichtdicken ändern sie sich¹.

Die Grenzwellenlänge der photoelektrischen Emission liegt für 20° bei $2650 \cdot 10^{-8}$ cm und für 740° bei $2610 \cdot 10^{-8}$ cm. Die photoelektrische Austrittsarbeit ist bei diesen Temperaturen 4,82 bzw. 4,73 V.

Die glühelektrische Austrittsarbeit beträgt bei 1350° abs. 3,9 V.²

6. Mechanische Eigenschaften.

Die Oberflächenspannung des flüssigen Goldes sinkt mit steigender Temperatur nahezu linear. Zwischen 1120° und 1310° fällt sie nach Krause und Sauerwald³ von 1128 auf 1109 dyn/cm.

Sawai u. Nishida⁴ bestimmten bei einem Blattgold von $7,7 \cdot 10^{-4}$ mm Stärke zwischen 650 und 850° die Belastung, bei der weder Schrumpfung noch Verlängerung eintritt und errechneten auch die Schrumpfungskraft in diesem Temperaturgebiet in gleicher Weise wie bei Blattsilber. Tammann und Boehme⁵ maßen an elektrolytisch hergestellten Goldhäutchen die Schrumpfungstemperatur, die Schrumpfungsgeschwindigkeit und die Oberflächenspannung des festen Goldes.

Die Schrumpfungstemperatur der Goldschlägerfolien liegt bei gleicher Dicke nahezu 200° höher als die elektrolytisch hergestellter Lamellen; dies führen Tammann und Boehme auf Unterschiede in der Struktur und auf die geringere Reinheit der Goldschlägerfolie zurück.

Zur Feststellung der Oberflächenspannung von Goldlamellen bestimmten Tammann und Boehme für gleiche Temperaturen die Anfangsgeschwindigkeit der Längenänderung und ihre Abhängigkeit von der Belastung. Die Belastung, bei der die so erhaltene Isotherme die Nullachse schneidet, also weder Verlängerung noch Verkürzung eintritt, ist doppelt so hoch wie die Oberflächenspannung. Abb. 17 zeigt den Verlauf der Oberflächenspannung beim festen und flüssigen Gold in Abhängigkeit von der Temperatur. Beim festen Gold fällt mit steigender Temperatur die Oberflächenspannung linear, beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand tritt eine geringe sprunghafte Abnahme ein.

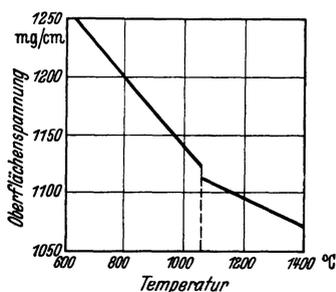


Abb. 17. Oberflächenspannung von Gold.
(Nach Tammann u. Boehme.)

¹ Woltersdorff, W.: Z. Phys. **91**, 230 (1934).

² Borelius, G.: Physikalische Eigenschaften der Metalle. In G. Masing: Handbuch der Metallphysik, Bd. I, S. 445—451.

³ Krause, W. u. F. Sauerwald: Z. anorg. allg. Chem. **181**, 357 (1929).

⁴ Vgl. Fußnote 2, S. 18.

⁵ Tammann, G. u. W. Boehme: Ann. Pys. [5] **12**, 820 (1932).

Beim flüssigen Gold sinkt mit steigender Temperatur die Oberflächenspannung wiederum linear, aber langsamer.

Bartell und Miller¹ beobachteten bei der Messung des Kontaktwinkels zwischen Gold, Silber oder Platin und nicht mischbaren Flüssigkeiten, sowie zwischen diesen Metallen und Flüssigkeit und Luft sehr starke Schwankungen bei Änderungen der Oberfläche der Metallproben, wie sie z. B. durch Wärmebehandlung in verschiedenen Atmosphären hervorgerufen werden.

Die elastischen Eigenschaften des Goldes sind nur wenig verschieden von denen des Silbers. Eine Elastizitätsgrenze tritt beim Zugversuch nach McKeown und Hudson² nur dann auf, wenn das Gold nicht vollkommen weichgeglüht ist. Bei um 5% kalt verformtem Gold maßen McKeown und Hudson eine Proportionalitätsgrenze von 2,02 kg/mm², die durch Glühen nur langsam sank; nach 1/2stündigem Erhitzen auf 300° betrug sie noch 0,93 kg/mm².

Zahlentafel 13.
Elastizitätsmodul
von Gold.
(Nach W. Köster.)

Temperatur ° C	E-Modul kg/mm ²
20	7900
100	7750
200	7550
300	7300
400	7000
500	6620
600	6215
700	5810
800	5405
900	5000
950	4800

Zahlentafel 13 gibt nach Köster³ den Elastizitätsmodul bei 20° und seine Änderung mit der Temperatur bis zu 950° wieder.

Jaquerod und Mügli fanden für die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls zwischen 0 und 100° die Formel

$$\frac{e}{e_0} = 1 - 0,039875 t.$$

Der Gleitmodul ist nach Grüneisen bei reinem Gold 0,282 · 10⁶ kg/cm², die Querkontraktionszahl 0,420.

Die Änderung des Gleitmoduls über größere Temperaturgebiete hinweg wurde von Guye und Schapper (—195° bis +100°), Koch und Dannecker (0° bis 900°), Jokibé und Sakai (53° bis 318°) und Kikuta (26° bis 912°) bestimmt⁴. Nach Bridgman ist der Koeffizient der Kompressibilität bei 30° 0,58 · 10⁻⁶.

Die plastischen Eigenschaften des Goldes gibt Zahlentafel 14 wieder.

¹ Bartell, F. E. u. M. A. Miller: J. phys. Chem. 40, 889 (1936).

² McKeown, J. u. O. F. Hudson: Vgl. Fußnote 1, S. 19.

³ Köster, W.: Briefliche Mitteilung. Frühere Messungen bei Raumtemperatur: Grüneisen, E.: Ann. Phys., Lpz. 22, 801 (1907). 0,812 · 10⁶ kg/cm². — Jaquerod, A. u. H. Mügli: Helv. phys. Acta 4, 3 (1931). 0,806 · 10⁶ kg/cm². — McKeown, J. u. O. F. Hudson (vgl. Fußnote 1, S. 19) 0,724 · 10⁶ bis 0,795 · 10⁶ kg/cm², je nach Vorbehandlung.

⁴ Siehe Landolt-Börnstein-Roth: Phys.-Chem. Tabellen, Erg.-Bd. I, S. 15. 1927.

Die Plastizität, gekennzeichnet durch die Geschwindigkeit der Verlängerung bei einer Belastung, die wenig über der Streckgrenze liegt, ist nach Schogi bei Gold höher als bei Silber. Für die untersuchten Metalle ergab sich nach sinkender Plastizität geordnet die Reihenfolge: Cd, Pb, Sn, Au, Zn, Ag, Al, Cu. Versuche von Lonsdale über die Längenänderung bei der Torsion mit geringer Belastung führten zu gleichen Ergebnissen wie bei Silber.

Die Härtezahlen liegen für Gold durchweg etwas niedriger als für Silber. Der höhere Wert der Pendelhärte dürfte darauf zurückzuführen sein, daß von Sandifer¹ ein unreines Gold verwendet wurde.

Der Fließdruck des Goldes steigt nach Holm und Meißner² mit sinkender Temperatur im Gegensatz zu Silber und Platin verhältnismäßig langsam.

Die Dauerfestigkeit von weichgeglühtem Gold mit einer Brinellhärte von 28 kg/mm² liegt, wie Lauderdale, Dowell und Casselman⁴ durch Biegeschwivungsversuch feststellten, bei 3,24 kg/mm². Eine vergleichsweise mitgeprüfte Dentallegierung, die 75% Au, 12,75% Ag, 6,25% Cu und 6% Pt enthielt, hatte bei einer Brinellhärte von 115 kg/mm² eine Schwingungsfestigkeit von 20,04 kg/mm².

Auf die außerordentlich hohe Verformbarkeit des Goldes gründet sich eines der ältesten Gewerbe, die Goldschlägerei, die für die verschiedensten Zwecke der Vergoldung dünne Goldfolien herstellt. Die gewöhnlich erreichte Dicke des Blattgoldes liegt bei etwa $\frac{1}{9000}$ mm⁵, womit aber bei weitem nicht die Grenze des Möglichen erreicht ist. Für die Herstellung des Blattgoldes verwendet man Feingold, daneben aber auch vielfach Legierungen mit wechselndem Silber- und Kupfergehalt. Durch die Zusatzmetalle gelingt es, Blattgold verschiedener Farbe herzustellen, allerdings dürfen die Zusätze nur einige Prozent

Zahlentafel 14. Plastische Eigenschaften des Goldes.

Eigenschaft	Wert
Zugfestigkeit in kg/mm ²	12,2
Dehnung in %	40—50
Bruchquerschnittsabnahme in %	90—94
Brinellhärte in kg/mm ²	18,5
Skleroskophärte	3—4
Pendelhärte ³ :	
Zeithärte $T_{0,21}$	9,38
Skalenhärte $S_{0,21}$	2,3
Ritzhärte:	
Mohs	2,4
Martens	3,7
Fließdruck in kg/cm ²	
bei 293° abs.	$1,3 \cdot 10^3$
bei 20° abs.	$2,7 \cdot 10^3$

¹ Sandifer, D. A. N.: J. Inst. Met. 44, 115 (1930).

² Holm, R. u. W. Meißner: Z. Phys. 74, 736 (1932).

³ Reinheitsgrad des Goldes: 99,5% Au.

⁴ Lauderdale, R. H., R. L. Dowell u. K. Casselmann: Metals & Alloys 10, 24 (1939).

⁵ Blattsilber erreicht eine Stärke von etwa $\frac{1}{5000}$, Rauschgold (Messing) von $\frac{1}{2500}$ mm.

erreichen, wenn die durch die verminderte Dehnbarkeit erreichbare Mindestdicke nicht zu sehr erhöht werden soll¹.

Die Herstellung des Blattgoldes aus dem Gußstück geschieht heute zumeist durch Kaltwalzen, mit Zwischenglühungen bis zu einer Dicke² von 0,02 mm. Unter dem Federhammer wird das Goldblech weiter gestreckt. Bei dieser Arbeit werden etwa 500 durch Pergamentzwischenlagen getrennte quadratische Bleche von 2,5 auf 15 cm Kantenlänge gehämmert. Die darauf folgende Feinarbeit geschieht von Hand durch den Goldschläger, der etwa 1000—1200 Folien, die durch Zwischenlagen aus der sog. Goldschlägerhaut³ getrennt sind, mit verschiedenen Hämmer bis zur gewünschten Stärke bearbeitet⁴.

Folien gleichmäßiger Dicke, wie sie durch Goldschlägerei nicht zu gewinnen sind, lassen sich nach einem Verfahren von Müller elektrolytisch herstellen. Hierbei wird das Gold auf eine stärkere Hilfsschicht zunächst niedergeschlagen. Der dünne Goldniederschlag wird dann noch mit einer Metallschicht überzogen und die Hilfsschichten, in die das Gold eingebettet ist, schließlich weggelöst⁵.

Sachs und Weerts⁶ stellten an Goldkristallen ebenso wie an Silberkristallen eine deutliche Streckgrenze bei einer kritischen Schubspannung von 0,091 kg/mm² fest.

Die von Goens⁷ gemessenen Werte der elastischen Konstanten von Einkristallen stimmen mit denen von Röhl überein, soweit sie die Anisotropie betreffen, die für den Elastizitätsmodul 2,72:1 und für den Gleitmodul 1:2,26 wie bei Silber ist. Für die Hauptelastizitätskonstanten findet jedoch Goens die folgenden, von denen Röhl's abweichenden Werte:

$$\begin{aligned} S_{11} &= 23,3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^2/\text{dyn}, \\ S_{12} &= 10,65 \cdot 10^{13} \text{ cm}^2/\text{dyn}, \\ S_{44} &= 23,80 \cdot 10^{13} \text{ cm}^2/\text{dyn}. \end{aligned}$$

Ebert⁸ beobachtete bei der Kompression unter 1506 kg/cm² eine Längenänderung von 0,295 mm/m, unter 3999 kg/cm² eine solche von 0,750 mm/m. Der Koeffizient der kubischen Kompressibilität von Goldeinkristallen ist gleich $0,588 \cdot 10^{-6}$ und ist etwas höher als beim polykristallinen Gold, ändert sich allerdings weniger mit dem Druck.

¹ Zusammensetzung verschiedener Blattgoldlegierungen s. L. Sterner-Rainer: Die Edelmetallegerungen in Industrie und Gewerbe, S. 126. Leipzig 1930.

² Die Walzbarkeit geht bei Gold und den andern gut verformbaren Edelmetallen (Silber, Platin, Palladium) bis auf $\frac{2}{1000}$ mm herab. [Müller, C.: Metallwirtsch. 7, 472 (1928)].

³ Besonders präparierte Oberhaut des Blinddarms des Rindes.

⁴ Nähere Angaben s. Th. Wolf: Metallbörse 25, 114, 146 (1935).

⁵ Müller, C.: Metallwirtsch. 7, 472 (1928). ⁶ Vgl. Fußnote 6, S. 20.

⁷ Goens, E.: Phys. Z. 37, 321 (1936). ⁸ Vgl. Fußnote 3, S. 21.

Goldeinkristalle verfestigen bei der Belastung unter Zug zunächst schneller als Silbereinkristalle. Mit steigender Belastung verlangsamt sich die Verfestigung aber mehr als bei diesem.

B. Chemische Eigenschaften.

1. Sauerstoff und Oxyde.

Sauerstoff und die anderen Bestandteile der Luft verändern in der Kälte und Hitze die Oberfläche des Goldes nicht sichtbar. Bei Beobachtungen über das anodische Verhalten in Salzsäure wiesen jedoch Müller und Löw¹ nach, daß auch das Gold sich mit einer unsichtbaren Oxydschicht bedeckt. Thiessen und Schütza² konnten an feinverteiltem Gold eindeutig den chemischen Nachweis für die Bildung von Goldoxyd erbringen. So oxydierte sich z. B. ein durch Reduktion mit Wasserstoff bei 350° aus Goldoxyd hergestelltes Gold bei 450° in Sauerstoff so stark, daß das auf der Oberfläche entstandene Oxyd durch Ablösen leicht nachweisbar war³.

Auf das Vorhandensein von Oxyd auf der Oberfläche von Gold ist auch die, gegenüber Silber allerdings geringe, keimtötende Wirkung zurückzuführen.

Clark und Wolthuis⁴ vermuten auf Grund von Untersuchungen der Elektronenbeugung an Goldfolien, die in verschieden zusammengesetzter Atmosphäre auf 350—450° erhitzt wurden, das Auftreten eines Oxyds.

Walmsley⁵ konnte in Goldnebeln, die er durch Lichtbogenübergang zwischen Goldelektroden in Sauerstoffatmosphäre erzeugte, stets nur Metall, niemals Oxyd nachweisen.

Die Auflösung des Goldes in Silikatschmelzen in Gegenwart von Sauerstoff, die für die Bildung des sog. Rubinglases Bedeutung hat, vollzieht sich nicht kolloidal oder molekular, sondern chemisch in der Weise, daß das Gold bei der Aufnahme als chemische Verbindung gelöst wird⁶.

¹ Müller, W. J. u. E. Löw: Ber. dtsch. Chem. Ges. **1935 I**, 989.

² Thiessen, P. A. u. H. Schütza: Z. anorg. allg. Chem. **243**, 32 (1939).

³ Schon G. Neumann [Mh. **13**, 40 (1892)] beobachtete nach längerem Erhitzen von Gold bei etwa 450° im Sauerstoffstrom und nachträglicher Reduktion mit Wasserstoff eine Aufnahme von Sauerstoff durch Gold.

⁴ Clark, G. L. u. E. Wolthuis: J. appl. Physics **8**, 630 (1937). Ref. Chem. Zbl. **1938 I**, 1543.

⁵ Walmsley, H. P.: Phil. Mag. **7**, 1097 (1929).

⁶ Eitel, W. u. B. Lange: Z. anorg. allg. Chem. **171**, 168 (1928). — Lange, B.: Veröff. K.-Wilh.-Inst. Silikatforschg. **3**, 5 (1930).

2. Säuren und Laugen.

Gegenüber den meisten Säuren ist Gold beständig. Wie jedoch Tammann und Brauns¹ zeigten, wird es von Schwefelsäure und Salzsäure merklich angegriffen. In Schwefelsäure wird die Löslichkeit bei 250° deutlich und steigt mit der Temperatur. In Schwefelsäure, deren Temperatur durch Zugabe von 50% Natriumsulfat auf 350° gesteigert werden konnte, beobachteten Tammann und Brauns nach 1stündigem Erhitzen auf 345° einen Gewichtsverlust von 0,032 bis 0,078 mg/10 cm² Oberfläche, wobei die Auflösung mit der Zeit stark stieg. Die Löslichkeit des Goldes in heißer, konzentrierter Schwefelsäure ist auf die oxydierenden Eigenschaften derselben zurückzuführen.

Von hochkonzentrierter, chlorfreier Salpetersäure ($s = 1,5$) wird das Gold schon bei 20° merklich gelöst.

Für die Vorgänge bei der Bildung von Goldlagerstätten ist die Löslichkeit in Ferrisulfat- und Ferrichloridlösungen von Bedeutung. Der Angriff dieser Lösungen steigt mit ihrem Gehalt an freier Säure, mit der Temperatur und dem Druck².

Laugen greifen in der Kälte und in der Hitze das Gold nicht merklich an. Leicht löslich ist es dagegen in Alkalicyanidlösungen bei Anwesenheit von Sauerstoff. Für die Gewinnung des Goldes aus seinen Erzen ist diese Reaktion von besonderer technischer Bedeutung³. Neben verdünntem Königswasser oder Säuren mit Zusatz von stärkeren Oxydationsmitteln ist auch eine Wasserstoffsperoxyd enthaltende Cyankalilösung, die sich allerdings rasch zersetzt, ein beliebtes metallographisches Ätzmittel für Gold und Goldlegierungen.

3. Halogene.

Am schnellsten gelöst wird das Gold von freien Halogenen. Das eigentliche Lösungsmittel ist daher auch das Königswasser (3 Teile HCl und 1 Teil HNO₃), in dem es sich unter Bildung von AuCl₃ bzw. HAuCl₄ rasch löst. Bei Raumtemperatur löst nach Rabald 10% iges Königswasser 7,5 g/m²Tg., konzentriertes dagegen 12960 g/m²Tg. Auch von flüssigem Chlor wird Gold verhältnismäßig leicht unter Bildung von Goldtrichlorid⁴ angegriffen. Im Chlorstrom tritt nach H. Borchers⁵ bei niedriger Temperatur langsam Chlorierung ein, mit steigender Temperatur beginnt das Chlorid sich zu verflüchtigen. Bei etwa 300° zerfällt es, mit weiter steigender Temperatur nehmen daher Chlorierung und

¹ Tammann, G. u. E. Brauns: Z. anorg. allg. Chem. **200**, 212 (1931).

² Ogryzlo, S. P.: Econ. Geol. **30**, 400 (1935); Chem. Zbl. **1935 II**, 2192. — Milner, R. L.: Proc. Nova Scotian Inst. Sci. **18**, 267 (1935); Chem. Zbl. **1935 II**, 2192.

³ Alle Einzelheiten über die Cyanidlaugerei sind aus dem hüttenkundlichen Schrifttum zu entnehmen.

⁴ Meyer, J. u. W. Aulich: Angew. Chem. **44**, 22 (1931).

⁵ Vgl. Fußnote 5, S. 32.

Verflüchtigung ab. Zwischen etwa 400 und 700° tritt keine Chlorierung ein. Das bei hoher Temperatur entstehende Chlorid ist bei der Bildungstemperatur sehr flüchtig, so daß die Chlorierungs- und Verflüchtigungskurven zusammenfallen.

C. Folgen der Kaltbearbeitung.

Der Verformungsvorgang ist für Gold und Silber gleich. Die Verformungstexturen beider Metalle weichen aber teilweise voneinander ab.

Schmid und Wassermann¹ beobachteten bei stark abgeätzten gezogenen Golddrähten die gleichen bevorzugten Lagen wie bei Silber und Kupfer, nämlich die [100]- und die [111]-Richtung parallel der Zugrichtung, der Anteil beider Lagen ist aber je 50%. Die Streuung der Einstellung ist größer als bei Silber und Kupfer. Beim gewalzten Gold tritt wie bei anderen flächenzentriert kubischen Metallen neben der [112]-Textur als zweite Lage die [111]-Richtung parallel der Walzrichtung geordnet auf. Parallel der Walzebene sind die (110)- und die (112)-Ebene gelagert.

Bei Goldschlägerfolien ist nach S. Tanaka² die (110)-Ebene parallel der Oberfläche der Folie geordnet.

Der Einfluß der durch die Kaltbearbeitung auftretenden Textur auf die mechanischen Eigenschaften wurde bisher nicht untersucht. Aus der Gleichheit der Texturen dürfen wir aber ähnliche Ergebnisse wie bei Kupfer und Aluminium erwarten.

Die Dichte von hart gezogenem Golddraht ist nach Kahlbaum und Sturm³ 19,2504, die des weichgeglühten 19,2601. Honda und Shimizu⁴ fanden bei der Verformung durch Pressen eine kontinuierliche Abnahme der Dichte von 19,2697 beim Preßdruck 0 auf 19,2452 bei einem Gesamtpreßdruck von 83120 kg.

Jaeger, Bottema und Rosenbohm⁵ fanden für kalt bearbeitetes Gold eine höhere spezifische Wärme als für geschmolzenes und langsam erstarrtes.

Der elektrische Widerstand steigt bei reinem Gold durch Kaltbearbeitung um 1,6%. Durch Silber wird dieser Wert zunächst erniedrigt, durchläuft bei 2,5% Ag ein Minimum, um mit weiter steigendem Silbergehalt wieder zu wachsen⁶.

¹ Schmid, E. u. G. Wassermann: Vgl. Fußnote 1, S. 34.

² Tanaka, S.: Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. (A) 10, 183 (1927).

³ Kahlbaum, G. W. A. u. E. Sturm: Z. anorg. allg. Chem. 46, 217 (1905).

⁴ Honda, K. u. Y. Shimizu: Sci. Rep. Univ. Sendai (1) 20, 460 (1931).

⁵ Jaeger, F. M., J. A. Bottema u. E. Rosenbohm: Proc. Akad. Wetensch. Amsterd. 35, 763 (1932).

⁶ Tammann, G. u. K. L. Dreyer: Vgl. Fußnote 8, S. 36.

Die Widerstandszunahme im senkrechten Magnetfeld ist gleich 0,16 für hartes Gold bei einer Feldstärke von 300 kGauss und der Temperatur der flüssigen Luft. Geglühtes Gold erreicht nach Kapitza bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs eine Widerstandsänderung von 0,28 bei 300 kGauss.

Seemann und Vogt¹ beobachteten bei gewalztem Gold eine magnetische Suszeptibilität von $-0,138 \cdot 10^{-6}$. Nach dem Glühen bei 800° und langsamer Abkühlung stieg die diamagnetische Suszeptibilität auf $-0,141 \cdot 10^{-6}$. Der Einfluß der Kaltbearbeitung auf die magnetische Suszeptibilität ist danach klein, aber immerhin meßbar.

Hartes Gold mit 93% Ziehgrad weist gegenüber weichgeglühtem eine thermoelektrische Kraft von $+0,045 \cdot 10^{-6} \text{ V}/^\circ \text{ C}$ auf². Bei Verformung durch Tordieren tritt ebenfalls eine geringe thermoelektrische Kraft auf. Tammann und Bandel beobachteten bei einer Torsion von $6 \cdot 360^\circ/\text{cm}$ gegen nicht tordierten weichen Draht eine thermoelektrische Kraft von $0,01 \cdot 10^{-6} \text{ V}/^\circ \text{ C}$.

Tammann und Boehme³ stellten fest, daß bei Gold durch Kaltverformung die Temperatur des Beginns der Graustrahlung von 398 auf etwa 388° , also um 10° , herabgesetzt wird; Platin zeigte das gleiche Verhalten, beim Silber konnte dagegen kein Unterschied festgestellt werden.

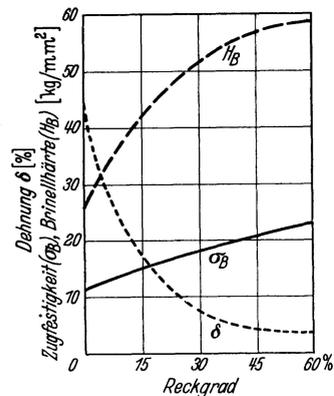


Abb. 18. Änderung der plastischen Eigenschaften von Gold durch Kaltverformung. (Nach Sterner-Rainer.)

Die im Schrifttum zu findenden Angaben über die mechanischen Eigenschaften von kaltverformtem Gold hat Burkhardt⁴ zusammengestellt. Die verschiedenen Werte stimmen teilweise wenig überein, sie sind infolge des voneinander abweichenden Zustandes der untersuchten Proben meistens nicht miteinander vergleichbar. Die Abhängigkeit von Zugfestigkeit, Dehnung und Brinellhärte vom Bearbeitungsgrad bestimmte Sterner-Rainer⁵ bis zu Verformungen von 60% (Abb. 18). Die Bruchquerschnittsabnahme wird nach Sachs bei Drähten durch Ziehen bei einer Querschnittsabnahme von 49% nur wenig beeinflusst. Die Änderung

¹ Seemann, H. J. u. E. Vogt: Ann. Phys., Lpz. [5] 2, 980 (1929).

² Tammann, G. u. G. Bandel: Vgl. Fußnote 3, S. 37.

³ Tammann, G. u. W. Boehme: Ann. Phys., Lpz. [5] 7, 863 (1933).

⁴ Burkhardt, H.: Die mechanisch-technologischen Eigenschaften der reinen Metalle, S. 325—329. Berlin 1935.

⁵ Sterner-Rainer, L.: Die Edelmetalllegierungen in Industrie und Gewerbe, S. 55, Leipzig 1930.

der Pendelhärte mit dem Bearbeitungsgrad ermittelte Sandifer¹. Der durch Bearbeitung erreichte Maximalwert betrug für die Zeithärte bei 0,21 mm Pendellänge 20,34, gegenüber dem ursprünglichen Wert von 9,48.

An Goldpulver, das unter hohem Druck gepreßt wurde, erreichte Trzebiatowski bei 200° einen Härtehöchstwert, der den durch Kaltbearbeitung erreichten um ein Vielfaches übertraf.

D. Erholung von den Folgen der Kaltbearbeitung.

Wie bei Silber erholen sich alle Eigenschaften des kaltbearbeiteten Goldes nach Tammann bei der gleichen Temperatur, die auch die Rekristallisationstemperatur ist. Die Wendetemperatur der Eigenschaften ist auch durch eine starke Abhängigkeit vom Bearbeitungsgrad gekennzeichnet. Die Wendetemperatur ist allerdings teilweise nicht so scharf ausgeprägt wie bei Silber.

Das Gold hat wie Kupfer, Aluminium und Nickel als Rekristallisationstextur die Würfellage, die gekennzeichnet ist durch Ordnung der [100]-Richtung in die Walzrichtung und der (001)-Ebene parallel der Walzebene.

Nach Tammann² bleibt bei 100° die Fasertextur des harten Bleches auch nach längerem Erhitzen noch bestehen. Nach 2stündigem Erwärmen auf 200° läßt sich jedoch Kornneubildung in den Fasern beobachten. Bei Steigerung der Erhitzungstemperatur bleiben bis etwa 600° die Grenzen der Fasern sichtbar, das Gefüge des Rekristallisationskornes tritt aber in steigendem Maße hervor. Ab 700° ist starkes Kornwachstum zu beobachten. Bei diesen höheren Glühtemperaturen konnte zwar eine gewisse Umordnung der Kristallite beobachtet werden, regellose Verteilung wurde jedoch auch bei 1000° nicht erreicht. Bei den Verschiebungen der Grenzen der Kristallite durch Kornwachstum bleiben die alten Grenzen zunächst sichtbar. Bei längerer Erhitzung tritt dann starke Zwillingsbildung auf³.

Nach Rose⁴ beginnt die Rekristallisation von um 97% verformtem Gold mit dem Beginn der Erholung der Härte und ist erst nach vollkommener Erholung abgeschlossen. Kornwachstum durch Sammelkristallisation tritt ähnlich wie bei Silber erst nach beendeter Bearbeitungsrekristallisation ein.

Für die Rekristallisationstemperatur finden sich im Schrifttum Werte zwischen 100 und 400°. Die Ursache hierfür dürfte weniger in der verschiedenen Art der Meßmethode bzw. in nicht gleichem Bearbeitungsgrade liegen als in Verunreinigungen des Goldes. Besonders stark ist

¹ Vgl. Fußnote 1, S. 57.

² Tammann, G.: J. Inst. Met. 44, 60 (1930).

³ Vogel, R.: Z. anorg. allg. Chem. 126, 13 (1923).

⁴ Rose, T. K.: J. Inst. Met. 10, 162 (1913).

unter Umständen der Einfluß von Gasen auf die Rekristallisationstemperatur¹.

Nach Tammann und Dreyer² rekristallisiert reines Gold mit einem Bearbeitungsgrad von 97% bei 115°. Portevin und Chevenard³ finden den Wendepunkt für den Gleitmodul von hart gezogenem Golddraht bei etwa 225°. Nach Czochralski und Wrzesinska liegt die Rekristallisationstemperatur zwischen 200 und 400°. Durch Verunreinigungen steigt sie im allgemeinen. Geringe Silbermengen bleiben allerdings

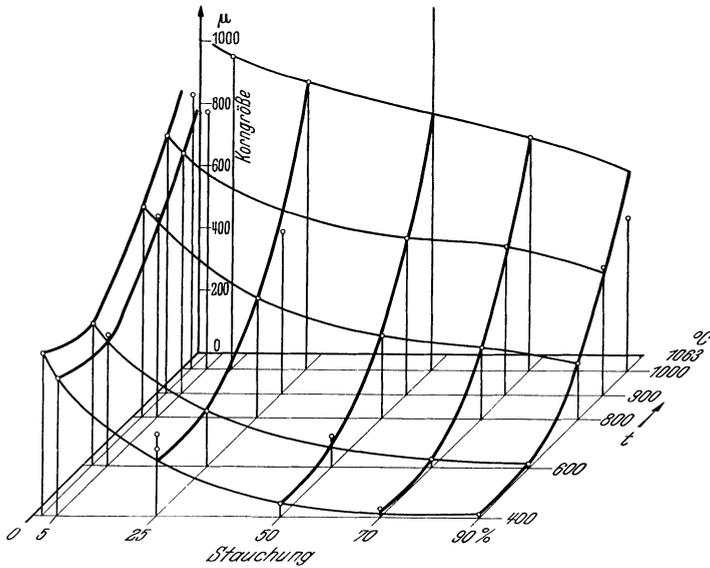


Abb. 19. Rekristallisationsdiagramm des Goldes. (Nach Czochralski u. Wrzesinska.)

ohne stärkeren Einfluß. Bei Silbergehalten von 5% und mehr treten zwei Wendepunkte auf. Für eine Legierung mit 5% Ag liegt die Temperatur des oberen Wendepunktes bei 250, die des unteren bei 90°. Viel stärker als Silber beeinflusst Kupfer die Wendetemperatur der Härte des Goldes. Nach Rose wird durch 10% Cu die Temperatur des Rekristallisationsbeginns von 80 auf 300° erhöht. Die Temperatur, bei der nach weniger als einer Minute die Erholung nahezu abgeschlossen ist, steigt von 200° für reines Gold auf 600° für die Legierung mit 10% Cu. Nach Sachs⁴ führt die Sammelkristallisation bei hoher Glüh-temperatur nicht zu einer deutlichen Versprödung des Goldes. Die Zugfestigkeit sinkt zwar, die Bruchquerschnittsabnahme bleibt aber erhalten.

¹ Parravano, N. u. P. Agostini: Vgl. Fußnote 5, S. 40.

² Vgl. Fußnote 8, S. 36.

³ Portevin, A. M. u. P. Chevenard: C. R. Acad. Sci., Paris 181, 716 (1925).

⁴ Sachs, G.: Sachs-Fiek; Der Zugversuch, S. 120. Leipzig 1926.

Das Rekristallisationsdiagramm des Goldes stellten Czochralski und Wrzesinska¹ auf (Abb. 19). Es wurden dabei gestauchte Goldproben mit einem Verformungsgrad von 2 bis 90% benutzt und diese zwischen 200 und 1000° rekristallisiert. Das Diagramm zeigt keine Abweichungen von dem bekannten Schema anderer Metalle.

Dritter Abschnitt.

Platinmetalle.

A. Physikalische Eigenschaften.

1. Kristallisation.

Palladium, Iridium und Platin haben ein kubisch flächenzentriertes Gitter, Umwandlungen konnten bei ihnen nicht beobachtet werden.

Die Allotropieverhältnisse des Rhodiums sind noch nicht vollkommen geklärt. Dieses Metall tritt in zwei Modifikationen auf. Ein eigentlicher Umwandlungspunkt, gekennzeichnet durch diskontinuierliche Übergänge der Eigenschaften, wurde bisher jedoch nicht beobachtet. Auch die um 1200° mehrfach festgestellten Eigenschaftsänderungen sind kein Beweis für das Auftreten eines Umwandlungspunktes bei dieser Temperatur. Nach Jaeger² handelt es sich beim Rhodium um einen Fall von dynamischer Allotropie, wobei sich bei jeder Temperatur ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen beiden Modifikationen einstellen sollte, wenn nicht die Gleichgewichtseinstellung gehemmt würde. Zwischen 1100 und 1200° ist die Zustandsänderung nach dem Verhalten mancher Eigenschaften offenbar am deutlichsten. Von den beiden auch röntgenographisch beobachteten Modifikationen ist die kubisch flächenzentrierte β -Form, die bei genügend hoher Temperatur allein existieren dürfte, am besten untersucht. Das α -Rhodium hat ein einfaches kubisches Gitter.

Osmium kristallisiert in hexagonaler dichtester Kugelpackung, es besteht nur in einer Modifikation. Dagegen tritt Ruthenium in mehreren Modifikationen auf. Bei der Messung der Atomwärme zwischen 0 und 1600° fanden Jaeger und Rosenbohm³ Umwandlungspunkte bei etwa 1035, 1200 und 1500°. Näher untersucht wurde bisher nur das α -Ruthenium, das ein Gitter von hexagonal dichtester Kugelpackung besitzt.

¹ Czochralski, J. u. E. Wrzesinska: Mitt. Inst. Met. Metallkde. Techn. Hochsch. Warschau 4, 79 (1937).

² Jaeger, F. M.: Z. anorg. allg. Chem. 203, 99 (1931).

³ Jaeger, F. M. u. E. Rosenbohm: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 1 (1932).

Die Gitterkonstanten der Platinmetalle sind in Zahlentafel 15 zusammengestellt.

Über die Ausbildung von Texturen bei der Kristallisation und über die Wachstumsformen von Platinmetallkristallen liegen Beobachtungen

Zahlentafel 15.
Gitterkonstanten
der Platinmetalle.

Metall	Gitterkonstante $\cdot 10^{-8}$ cm	c/a
Ruthenium α	$a = 2,69$	1,59
Rhodium . .	$a = 3,795_6$	
Palladium .	$a = 3,881$	
Osmium . . .	$a = 2,724$	1,585
Iridium . . .	$a = 3,831_2$	
Platin . . .	$a = 3,915$	

vor, die sich hauptsächlich auf dünne Filme, vor allem des Platins und Palladiums, beziehen; hierbei konnten ähnliche Gesetzmäßigkeiten der Orientierung der Kristallite festgestellt werden wie bei Gold- und Silberfilmen¹. Sprungpunkte der elektrischen Leitfähigkeit, die nach Kramer auf dem Übergang des amorphen Zustandes in den kristallinen beruhen, wurden bei Platin- und Palladium-Filmen² fest-

gestellt, solange die Dicke der Filme etwa $300 \cdot 10^{-8}$ cm nicht übersteigt. Im Hochvakuum auf Glimmer aufgedampfte Rhodium- und Iridiumschichten weisen dagegen nach Auwärter und Ruthardt keine diskontinuierliche Leitfähigkeitszunahme bei bestimmter Temperatur auf.

2. Dichte.

Man unterscheidet die Platinmetalle nach ihrer Dichte in die drei leichten und die drei schweren Platinmetalle. In jeder Gruppe weichen

Zahlentafel 16. Dichte der Platinmetalle bei 20° C.

Metall	d_{20}	Metall	d_{20}
Ruthenium	12,3	Osmium	22,48
Rhodium (spektr. rein) . . .	12,41 ₄	Iridium (99,8 % Ir.)	22,65 ₀
Palladium (spektr. rein) . .	12,027	Platin (spektr. rein)	21,447

die Dichtewerte nur wenig voneinander ab (Zahlentafel 16). Dichtemessungen bei hoher Temperatur fehlen³.

Jaeger und Rosenbohm konnten bei Rhodium nach verschiedener Wärmebehandlung keine Dichteunterschiede feststellen.

¹ Dembinska, S.: Z. Phys. 54, 46 (1929). — Thomson, G. P., N. Stuart u. C. A. Murison: Proc. phys. Soc., Lond. 45, 381 (1933). — Finch, G. J.: Proc. roy. Soc., Lond. 49, 114 (1937). — Rüdiger, O.: Vgl. Fußnote 5, S. 45.

² Kramer, J.: Z. Phys. 106, 675 (1937). — Auwärter, M. u. K. Ruthardt: Z. Elektrochem. 44, 581 (1938).

³ Die Temperaturabhängigkeit des Atomvolumens der Platinmetalle bestimmten G. Destrian [J. Chim. physique 33, 527 (1936)] und E. Owen u. E. W. Roberts [Z. Kristallogr. 96, 497 (1937)].

3. Thermische Eigenschaften.

Der Schmelzpunkt ist für die beiden höchstschmelzenden Platinmetalle, Ruthenium und Osmium, noch nicht genau ermittelt. Ruthenium schmilzt bei etwa 2500°, Osmium zwischen 2500 und 2700°. Zahlentafel 17 zeigt, daß bei den leichten und auch bei den schweren Platinmetallen mit steigendem Atomgewicht der Schmelzpunkt fällt. Das schwere Platinmetall hat jeweils einen höheren Schmelzpunkt als das entsprechende leichte. Die gleiche Reihenfolge beobachtet man bei den allerdings nur in grober Annäherung bekannten Siedepunkten.

Zahlentafel 17. Thermische Eigenschaften der Platinmetalle.

Metall	Schmelzpunkt ° C	Schmelzwärme cal/g	Siedetemperatur ° C
Ruthenium	höher als Iridium	46	2700
Rhodium .	1966 ± 3	52	2500
Palladium .	1553 ± 2	34,2	2200
Osmium . .	höher als Ruthenium	35	5300
Iridium . .	2454 ± 3	28	4800
Platin . .	1773,5 ± 1	23,7	4200

Nach Moissan sind alle Platinmetalle im Lichtbogen destillierbar. Die verhältnismäßig leichte Verdampfbarkeit des Platins kann man an elektrischen Platindrahtöfen feststellen, bei denen aber gewöhnlich durch die Gegenwart von Sauerstoff die Verdampfung beeinflusst wird. Den Verdampfungsbeginn beobachtete Boldyrew¹ bei 1010°². Der Dampfdruck des Platins wurde von Langmuir und Mackay³ durch Messung der Verdampfungsgeschwindigkeit von Platindrähten festgestellt. Die nach diesen Messungen von Eucken⁴ neu berechneten Werte des Dampfdruckes gibt Zahlentafel 18 wieder.

Zahlentafel 18. Dampfdrucke des Platins. (Nach Jones, Langmuir und Mackay). (Neuberechnet von Eucken.)

t° abs.	p mm Hg
1700	3,09 · 10 ⁻⁷
1800	2,28 · 10 ⁻⁶
1900	1,35 · 10 ⁻⁵
2000	0,67 · 10 ⁻⁴

Den Siedepunkt berechnete Eucken zu 4400° abs. und die Verdampfungswärme L_s zu 112000 cal. Daraus ergibt sich eine Troutonsche Konstante von 25,5.

Zahlentafel 19 gibt nach einer Zusammenstellung von Atkinson und Raper⁵ die mittleren spezifischen Wärmen der Platinmetalle zwischen 0 und 100° wieder. Die leichten Platinmetalle haben eine fast doppelt so hohe spezifische Wärme wie die schweren. Nach Jaeger und Mitarbeitern ist die spezifische Wärme gegen Änderungen im Zustand der Proben besonders empfindlich.

¹ Boldyrew, A. K.: Zbl. Min. Geol. Paläont. A 1930, 408.

² Offenbar war bei diesen Versuchen der Sauerstoff nicht ausgeschlossen, der von starkem Einfluß auf die Verdampfung von Platin ist.

³ Langmuir, J. u. G. M. J. Mackay: Phys. Rev. 4, 377 (1914).

⁴ Eucken, A.: Metallwirtsch. 15, 67 (1936).

⁵ Atkinson, R. H. u. A. R. Raper: J. Inst. Met. 59, 199 (1936).

Zahlentafel 19. Spezifische Wärme, Wärmeleitfähigkeit und lineare Ausdehnung der Platinmetalle.

Metall	Mittlere spezifische Wärme zwischen 0 und 100° C cal/g	Wärmeleitfähigkeit bei 17 bis 18° C $\frac{\text{cal}}{\text{cm Grad sec}}$	Lineare Ausdehnung	
			$\beta \cdot 10^{-6}$	Temperatur ° C
Ruthenium . . .	0,061	—	7,0	0—100
Rhodium . . .	0,058	0,210	8,5	12—30
Palladium . . .	0,0590	0,1683	11,86	50
Osmium	0,031	—	6,57	40
Iridium	0,032	0,141	6,58	17—100
Platin	0,0319	0,167	8,99	0—100

Jaeger und Rosenbohm¹ maßen für alle sechs Platinmetalle die spezifische Wärme über ein weites Temperaturgebiet hinweg und klärten dabei die Allotropieerscheinungen beim Ruthenium auf. In den Abb. 20 und 21 sind die Temperaturkurven der Atomwärme nach Jaeger und Rosenbohm dargestellt. In der Kurve des Rutheniums treten die 4 früher erwähnten Modifikationen deutlich hervor.

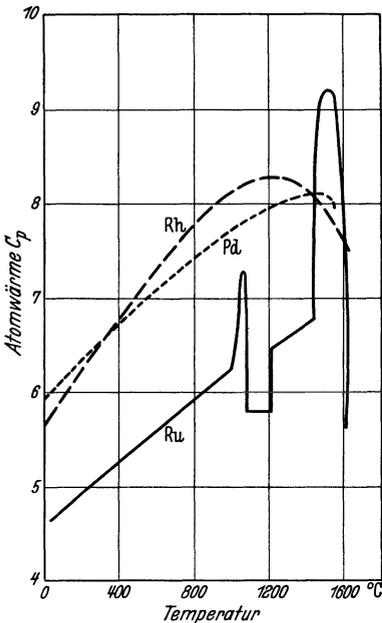


Abb. 20.
Die Atomwärme der leichten Platinmetalle.
(Nach Jaeger u. Rosenbohm.)

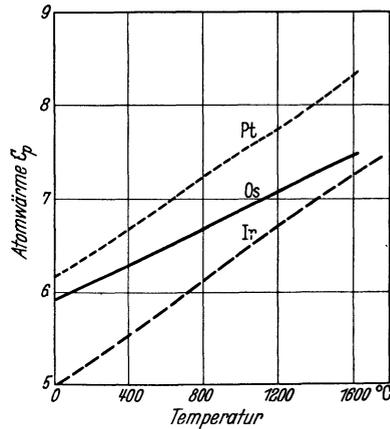


Abb. 21.
Die Atomwärme der schweren Platinmetalle.
(Nach Jaeger u. Rosenbohm.)

Die Atomwärme des Rhodiums weist bei 1200° ein ausgesprochenes Maximum auf, das jedoch nicht ohne weiteres durch eine Modifikationsänderung gedeutet werden kann.

¹ Jaeger, F. M. u. E. Rosenbohm: Proc. Acad. Sci. Amsterd. **30**, 905, 1069 (1927); **33**, 457 (1930); **34**, 808 (1931). — Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**, 513 (1928); **50**, 1085 (1931).

Auch beim Palladium ist dicht unter dem Schmelzpunkt eine Abnahme der Atomwärme festzustellen, die allerdings schwächer als beim Rhodium ist. Obwohl auch von anderer Seite auf Grund des Verhaltens schwach belasteter Palladiumdrähte beim Schmelzen auf eine Umwandlung dicht unter dem Schmelzpunkt geschlossen wurde¹, rechtfertigen andere Untersuchungen diese Annahme nicht. Jaeger² stellt jedoch die Möglichkeit einer dynamischen Allotropie ähnlich der des Rhodiums nicht in Abrede. Bei den drei schweren Platinmetallen steigt die Atomwärme mit der Temperatur nahezu linear ohne irgendwelche Unstetigkeiten.

Kalorimetrische Messungen der Schmelzwärme der Platinmetalle liegen bis auf eine Bestimmung von Violle³ nicht vor. Die berechneten Schmelzwärmen schwanken mit der der Berechnung zu Grunde liegenden Formel. E. Grüneisen⁴ berechnete für die Platinmetalle aus dem Atomvolumen und dem Ausdehnungskoeffizienten nach der Formel von Richards⁵ die folgenden Werte: Ruthenium 46 cal/g, Rhodium 52 cal/g, Palladium 27,8 cal/g, Osmium 35 cal/g, Iridium 28 cal/g, Platin 27,8 cal/g.

Die Wärmeleitfähigkeit wurde gemessen bei Rhodium, Palladium, Iridium und Platin (Zahlentafel 19). Die Wärmeleitfähigkeit des Platins fällt oberhalb Raumtemperatur mit sinkender Temperatur⁶. Bei tieferen Temperaturen durchläuft sie jedoch ein Minimum und steigt dann wieder an. Bei den tiefsten Temperaturen wird ihr Anstieg besonders stark. Nach Meißner⁷ erreicht das Leitfähigkeitsverhältnis k_T/k_{273} bei 20,7° abs. einen Wert von 5,2, während es bei 91,4° abs. erst gleich 1,09 ist. Wie das Platin weisen auch Palladium⁸ und Rhodium⁹ bei tiefer Temperatur einen starken Anstieg der Wärmeleitfähigkeit auf. Verunreinigungen setzen wie auch bei anderen Metallen den Wärmeleitfähigkeitsanstieg von Platin und Palladium im Gebiet tiefer Temperaturen stark herab.

Durch allseitigen Druck nimmt bei 12000 kg/cm² die Wärmeleitfähigkeit von Platin um 1,9% ab¹⁰. Bei der Einwirkung von Zug ergibt sich ebenfalls eine Abnahme, die bei 780 kg/cm² 0,189% erreicht¹¹. Der Druckkoeffizient der Wärmeleitfähigkeit beträgt somit — $1,6 \cdot 10^{-6}$ und ihr Zugkoeffizient — $2,39 \cdot 10^{-6}$.

¹ Ribaud, G. u. S. Nikitine: Ann. Phys., Paris **1929**, 451.

² Jaeger, F. M.: Z. anorg. allg. Chem. **203**, 103 (1931).

³ Violle, J.: C. r. Acad. Sci., Paris **85**, 546 (1877).

⁴ Grüneisen, E.: Verh. dtsh. phys. Ges. **14**, 330 (1912).

⁵ Richards, J. H.: Chem. News **75**, 278 (1897).

⁶ Holm, R. u. R. Störmer: Wiss. Veröffentl. Siemens-Konzern **9**, 312 u. 323 (1930).

⁷ Meißner, W.: Ann. Phys., Lpz. [4] **47**, 1038 (1915).

⁸ Grüneisen, E. u. H. Reddemann: Ann. Phys., Lpz. [5] **20**, 843 (1934).

⁹ Grüneisen, E. u. E. Goens: Z. Phys. **44**, 615, 642 (1927).

¹⁰ Bridgman, P. W.: Proc. Amer. Acad. Arts. a. Sci. **57**, 13 (1921/22).

¹¹ Bridgman, P. W.: Proc. Amer. Acad. Arts. a. Sci. **59**, 127 (1923/24).

Der Ausdehnungskoeffizient der Platinmetalle ist gering, er erreicht teilweise den Wert verschiedener Gläser (Zahlentafel 19). Dies führte auch zu der Anwendung des Platins für Einschmelzungen in Glas. Das Palladium hat die größte lineare Ausdehnung; es folgen in ziemlich weitem Abstand Platin und Rhodium. Eine Zusammenstellung der zahlreichen Messungen über die lineare Ausdehnung des Platins gibt Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie¹, so daß es sich erübrigt, darauf einzugehen.

Die Ausdehnung-Temperaturkurven der Platinmetalle weisen keine Diskontinuität auf; für Ruthenium liegen im Temperaturgebiet der Umwandlungen allerdings keine Bestimmungen vor. Die Ausdehnung des Rhodiums verläuft aber, wie Ebert² zeigte, bis zu 1500° vollkommen kontinuierlich ohne Andeutungen für eine Umwandlung zwischen 1100 und 1200°.

Nach Holzmann³ ist der Ausdehnungskoeffizient des Rhodiums bis zu 1000° eine lineare Funktion der Temperatur, während der des Palladiums sich nur durch eine Formel mit drei Konstanten wiedergeben läßt.

4. Elektrische und magnetische Eigenschaften.

In Zahlentafel 20 sind die wichtigsten elektrischen Konstanten der Platinmetalle zusammengestellt. Neben der thermoelektrischen Kraft

Zahlentafel 20. Elektrische Konstanten der Platinmetalle.

Metall	Spezi- fischer Widerstand $\epsilon_0 \cdot 10^8$	Temperatur- koeffizient des Widerstandes zwischen 0 und 100°	Wiede- mann- Franz'sche Zahl bei 18°	Widerstandsänderung durch Druck		Widerstands- änderung durch Zug $\frac{\Delta R}{R_0} \cdot 10^8$ parallel der Zugrichtung
				$\frac{\Delta R}{R_0} \cdot 10^8$ — 182,9°	$\frac{\Delta R}{R_0} \cdot 10^8$ — 78,4°	
Ru	7,64	0,004 58	—	2,48 (0°)	3,20 (95°)	—
Rh	4,3	0,004 43	$2,57 \cdot 10^{-8}$	—2,26	—1,86	—
Pd	10,2	0,003 77	$2,59 \cdot 10^{-8}$	—2,82	—2,32	+ 2,44
Os	8,9	0,004 20	—	—	—	—
Ir	4,85	0,004 11	$2,49 \cdot 10^{-8}$	—1,35 (30°)	—1,34 (95°)	—
Pt	9,81	0,003 923	$2,51 \cdot 10^{-8}$	—2,34	—1,97	+ 2,08

gilt der Temperaturkoeffizient des Widerstandes als Kennzeichen für den Reinheitsgrad des Platins. Das höchste, an reinstem Platin gemessene Widerstandsverhältnis R_{100}/R_0 liegt bei 1,3923. Meißner, Franz und Westerhoff⁴ haben an reinstem Platin bei 1,35° abs. ein Widerstands-

¹ Gmelin: Handbuch der anorganischen Chemie. Berlin 1939, System-Nummer 68, Teil B, Lieferung I, S. 29—34.

² Ebert, H.: Phys. Z. **39**, 6 (1938).

³ Holzmann, H.: Siebert-Festschr. 1931, S. 154.

⁴ Meißner, W., H. Franz u. H. Westerhoff: Phys. Z. **35**, 220 (1934).

verhältnis von nur 0,0003 ermittelt. Schon geringe Verunreinigungen erhöhen diesen Wert sehr stark; so maß Meißner¹ an nicht ganz so reinem Platin ein Widerstandsverhältnis von 0,0016.

Das Platinwiderstandsthermometer tritt in der gesetzlichen Temperaturskala zwischen -190 und 660° als Normalthermometer auf. Nach Henning² kann man sich auch zwischen 20 und 90° abs. mit Vorteil des Platinwiderstandsthermometers bedienen. Die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur läßt sich bei diesen tiefsten Temperaturen mit genügender Genauigkeit durch eine Formel mit 5 Konstanten wiedergeben. Meißner und Voigt³ bestimmten das Widerstandsverhältnis der Platinbeimetalte bis zu sehr tiefen Temperaturen. Sie fanden für: Ruthenium 0,0827 bei $1,17^\circ$ abs., Rhodium 0,0030₀ bei $1,32^\circ$ abs., Palladium 0,0055₉ bei $1,17^\circ$ abs. und Iridium 0,0478 bei $1,3^\circ$ abs. Bei reinstem Palladium maßen Meißner, Franz und Westerhoff noch einen Restwiderstand von nur $5 \cdot 10^{-4} R_0$. Bei keinem der Platinmetalle tritt Supraleitung auf.

In den Widerstand-Temperaturkurven des Rhodiums wurden Andeutungen für das Auftreten allmählich vor sich gehender Strukturänderungen beobachtet⁴.

Mit 2500 atü im zweiten Preßgang gepreßtes Platinpulver hat nach Skaupy und Kantorowicz⁵ den 100fachen Widerstand des kompakten Platins.

Die von Reuter⁶ gemessenen Widerstandszunahmen bei dünnen Drähten und die sich daraus ergebende, gegenüber anderen Metallen außerordentlich hohe freie Weglänge der Leitungselektronen ist nach Riedel⁷ nicht richtig; er fand bei dünnen Drähten geringere Widerstandserhöhungen, aus denen sich die auch bei anderen Metallen bekannten Werte von 10 — 100μ für die freie Weglänge errechnen lassen.

Bei der Messung des elektrischen Widerstandes dünner Platinfilme beobachtet man das gleiche Verhalten wie bei dünnen Filmen anderer Metalle. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen hängen ebenfalls von den Herstellungsbedingungen und der Vorbehandlung der Filme vor der Messung ab.

Unter $1,5$ — 3μ dicke Schichten leiten den elektrischen Strom nicht mehr. Mit wachsender Schichtdicke wird der spezifische Widerstand rasch

¹ Meißner, W.: Z. Phys. **38**, 647 (1926).

² Henning, F.: Phys. Z. **37**, 601 (1936). — Henning, F. u. G. Otto: Phys. Z. **37**, 639 (1936).

³ Meißner, W. u. B. Voigt: Ann. Phys., Lpz. [5] **7**, 761, 892 (1930).

⁴ Holborn, L. u. W. Wien: Wied. Ann. **56**, 385 (1895). — Dixon, E. H.: Phys. Rev. [2] **37**, 66 (1931). — Jaeger, F. M. u. E. Rosenbohm: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **51**, 19 (1932).

⁵ Skaupy, F. u. O. Kantorowicz: Metallwirtsch. **10**, 46 (1931).

⁶ Reuter, H.: Ann. Phys., Lpz. [5] **30**, 494 (1937).

⁷ Riedel, L.: Ann. Phys., Lpz. [5] **33**, 733 (1938).

kleiner, die Schichtdicke, bei der der Widerstand konstant wird, wurde zwischen 7 und 50 μ gefunden. Féry¹ erhielt durch kathodische Zerstäubung von Platin in Luft bei tiefer Temperatur Filme von „schwarzem Platin“, deren Widerstand erst bei 285 μ konstant wurde, aber auch bei dieser Dicke noch um ein Vielfaches über dem des normalen Platins lag. Der Übergang des schwarzen Platins in das normale durch Erhitzen vollzog sich bei 300° über verschiedene Schwellenwerte der Temperatur hinweg, bei denen eine sprunghafte irreversible Abnahme des Widerstandes auftrat. Bei sehr geringen Schichtdicken, 3–6 μ , ließ sich zwischen beiden Formen des Platins nicht unterscheiden.

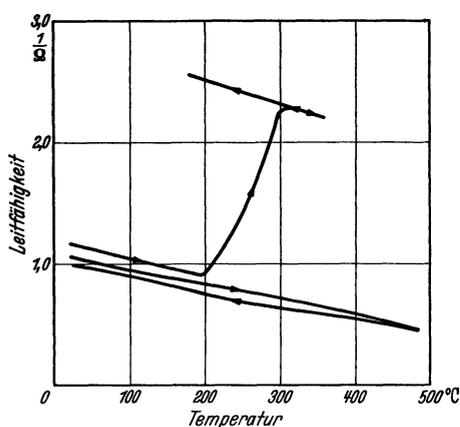


Abb. 22. Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von Rhodiumfilmen (untere Kurve) und Palladiumfilmen (obere Kurve) mit der Temperatur. (Nach Auwärter.)

Die Widerstand-Temperatur-Kurve dünner Platinfilme, die bei genügend tiefer Temperatur hergestellt wurden, weist in einem bestimmten Temperaturgebiet einen irreversiblen, sprunghaften Abfall des Widerstandes auf, der nach Kramer bei 510° abs. liegt und dem Umwandlungspunkt amorph/kristallin entspricht. Abb. 22 zeigt nach Auwärter² die Leitfähigkeit-Temperaturkurve dünner Palladiumschichten, bei denen ebenfalls, und zwar zwischen 200 und 300°, ein starker irreversibler Anstieg der Leitfähigkeit beobachtet wird. Im Gegensatz dazu weisen Rhodium-

schichten diese Anomalie nicht auf; die aus Abb. 22 zu entnehmende geringe Hysterese ist auf Oxydbildung an der Oberfläche zurückzuführen.

Auwärter und Ruthardt³ erreichten die in einem engen Temperaturintervall eintretende sprunghafte Abnahme des Widerstandes dünner Platin- und Palladiumschichten schon bei Zimmertemperatur durch Sättigung mit Wasserstoff. Die zeitliche Widerstandsabnahme ist in Wasserstoff jedoch viel geringer als nach dem Erhitzen auf die „Rekristallisationstemperatur“, sie hält jedoch auch noch an, wenn der Wasserstoff durch Stickstoff ersetzt wird.

Bei erhöhter Temperatur wird unter der Einwirkung von Gasen der Widerstand dünner, durchsichtiger Schichten in einem begrenzten, für jedes Gas charakteristischen Temperaturgebiet unendlich groß. Dieser Widerstandsanstieg ist auf die Bildung von Verbindungen zwischen Metall

¹ Féry, A.: Proc. phys. Soc., Lond. **49**, 136 (1937).

² Auwärter, M.: Z. techn. Phys. **18**, 459 (1937).

³ Auwärter, M. u. K. Ruthardt: Z. Elektrochem. **44**, 578 (1938).

und Gas zurückzuführen. Dabei reagieren Platin- oder Palladiumschichten nur bis zu einer bestimmten Tiefe mit dem betreffenden Gas.

Den Druck- und Zugkoeffizienten des elektrischen Widerstandes gibt Zahlentafel 20 wieder. Soweit die vorliegenden Messungen erkennen lassen, sind die Widerstandsänderungen den wirkenden Kräften proportional.

Nach Bridgman beobachtet man auch senkrecht zur Zugrichtung eine geringe Widerstandserhöhung.

Die Zunahme des spezifischen Widerstandes von reinstem Platin in einem senkrechten Magnetfeld von 12200 Oerstedt bei $-252,82^\circ$ ist nach Grüneisen und Adenstedt¹ $6,53 \cdot 10^{-9} \Omega$. Die Wiedemann-Franzsche Zahl ändert sich von $0,959 \cdot 10^{-8}$ bei der Feldstärke 0 auf $0,990 \cdot 10^{-8}$ bei der Feldstärke 12200. Aus den Messungen von Kapitza ergibt sich bei 78° abs. und 100000 Gauß Feldstärke ein Widerstandsverhältnis $\Delta R/R$ von 0,02 für Palladium und von 0,008 für Platin. Bei 300000 Gauß steigen die Werte auf 0,102 bzw. 0,072.

Ein paralleles Magnetfeld ruft nur eine sehr geringe, mit der Feldstärke linear ansteigende Änderung des Widerstandes von Platin hervor.

Das Platin und seine Beimetalle stellen ein wertvolles Hilfsmittel der Elektrotechnik dar, und ein nicht geringer Anteil des Verbrauchs beruht auf der besonderen Eignung als Werkstoff für empfindliche Kontakte. Gegenüber dem Silber bietet Platin den Vorteil der höheren chemischen Beständigkeit, des höheren Schmelzpunktes und des niedrigeren Dampfdruckes. Ein geringer Übergangswiderstand tritt zwar ebenso wie bei Gold auch auf, verschwindet aber durch Erhitzen oder Behandlung im Vakuum². Höhere Übergangswiderstände durch Bildung stärkerer Deckschichten beobachtet man im allgemeinen nicht.

Gegenüber Gold hat das Platin vor allem den Vorteil der besseren Festigkeitseigenschaften und des höheren Schmelzpunktes, besonders in Legierungen mit Iridium oder Rhodium. Bei Kontakten, die sich unter Funkenbildung häufiger öffnen und schließen, ist der Angriff des Platins geringer als der der anderen Edelmetalle, insbesondere des Silbers. Nach Versuchen von Kingsbury³ bleibt in diesen Fällen der Angriff von Platin allerdings größer als der der höchstschmelzenden Unedelmetalle, z. B. Wolfram und Molybdän.

Die paramagnetische Suszeptibilität, deren Temperaturabhängigkeit Zahlentafel 21 zeigt, verhält sich bei den Platinmetallen verschieden. Das Palladium weist bei Raumtemperatur weitaus die höchste Suszeptibilität auf; ihr Wert fällt aber mit wachsender Temperatur stark. Ebenso sinkt auch beim Platin die Suszeptibilität mit steigender Temperatur. Beide Metalle folgen dem Curie-Weißschen

¹ Grüneisen, E. u. H. Adenstedt: Ann. Phys., Lpz. [5] **31**, 723 (1938).

² Holm, R. u. W. Meißner: Z. Phys. **86**, 787 (1933).

³ Vgl. Fußnote 3, S. 13.

Zahlentafel 21. Magnetische Suszeptibilität der Platinmetalle.
(Nach Goutrie und Bourland.)

Temperatur ° abs.	$\kappa \cdot 10^6$			Temperatur ° abs.	$\kappa \cdot 10^6$		
	Ru	Rh	Pd		Os	Ir	Pt
298	0,427	1,08	5,15	298	0,052	0,133	0,982
333	0,431	1,09	4,79	348	—	0,138	0,947
380	0,435	1,11	4,39	398	0,059	0,141	0,925
433	0,443	1,12	4,03	473	—	0,146	0,876
480	0,452	1,14	3,73	548	0,065	0,151	0,831
523	0,457	1,15	3,53	623	—	0,159	0,795
573	0,466	1,16	3,27	698	0,070	0,167	0,745
623	0,475	1,17	3,05				
673	0,487	1,18	2,85				
723	0,496	1,19	2,66				

Gesetz. Bei Ruthenium, Rhodium, Osmium und Iridium steigt die paramagnetische Suszeptibilität dagegen mit der Temperatur langsam, fast linear an. Beim Ruthenium beobachtete HONDA¹ zwischen 1000 und 1100° eine starke Zunahme der Suszeptibilität. Nach Jaeger und Rosenbohm ist dieses Verhalten auf die in diesem Temperaturgebiet liegende Umwandlung zurückzuführen.

Zahlentafel 22. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effekte der Platin-Metalle.

Metall	t° C	Hall R · 10 ⁶	Etting- hausen P · 10 ⁹	Nernst Q · 10 ⁶	Righi-Leduc S · 10 ⁹
Pd	45	—855	+ 18,8	+ 326	—41,4
Ir	20	+ 402	klein	—5	+ 55
Pt	18	—127	—	—21	—

Die Koeffizienten der galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte von Palladium, Iridium und Platin gibt Zahlentafel 22 nach den Literaturauszügen des Tabellenwerkes von Landolt-Börnstein-Roth² wieder, wobei die an gleichen Proben gemessenen Werte ausgewählt wurden.

Der Hall-Effekt von Palladium- und Platinfilmen ist nur wenig niedriger als der der kompakten Metalle³. Nach Riede bleibt er bei Pt-Filmen nahezu konstant bis zu einer Dicke von 30 μ , nimmt mit weiter sinkender Dicke aber rasch ab.

5. Thermoelektrische Eigenschaften.

Die thermoelektrische Kraft des Platins hängt sehr stark von seiner Reinheit ab und ist nach Atkinson und Raper⁴ ein empfind-

¹ Honda, K.: Ann. Phys., Lpz. [4] **32**, 1027 (1910).

² Landolt-Börnstein-Roth: Erg.-Bd. I, S. 670 u. 671.

³ Peacock, H. B.: Phys. Rev. **27**, 474 (1926).

⁴ Atkinson, R. H. u. A. R. Raper: J. Inst. Met. **59**, 197 (1936).

licheres Reagens auf Verunreinigungen als die spektroskopische Untersuchung. Die geringste, noch spektroskopisch nachweisbare Verunreinigung entspricht bei einer Temperatur der heißen Lötstelle von 1200° einer thermoelektrischen Kraft von etwa $20 \mu\text{V}$. Verunreinigtes Platin ist gegenüber reinem im allgemeinen thermoelektrisch positiv.

Booth und Dixon¹ beobachteten eine diskontinuierliche Änderung der Thermokraft des Rhodiums bei 1091° , die sie durch eine Strukturänderung des Rhodiums erklären. Nach Wensel und Tuckerman² ist diese Änderung nicht real, sondern muß auf die Bildung von Rhodiumoxyd an der Oberfläche zurückgeführt werden.

Unter den vielen Metallkombinationen mit Platin, deren thermoelektrische Kraft untersucht wurde, ist das zuerst von Le Chatelier im Jahre 1887 in Vorschlag gebrachte Platin-Platinrhodium-Element, dessen legierter Schenkel 10% Rh enthält, auch heute noch von größter praktischer Bedeutung. Es ist für Temperaturmessungen zwischen 200 und 1600° verbreitet und tritt in der gesetzlichen Temperaturskala zwischen 600 und 1063° als Normalthermometer auf. Die hohe Empfindlichkeit der Thermokraft des Platins gegen Verunreinigungen stellt an den Reinheitsgrad des zur Herstellung der Thermoelemente verwendeten Platins besondere Ansprüche. Besonders störend ist eine Verunreinigung durch Eisen. Geringer ist der Einfluß von Iridium und von Palladium.

Zahlentafel 23. Eichwerte für das Platin-Platinrhodium-Thermoelement, bezogen auf eine Temperatur der kalten Lötstelle von 20°C . (Bei 0° Bezugstemperatur sind die Werte um $0,11 \text{ mV}$ zu erhöhen.)

Temperatur $^{\circ}\text{C}$	Thermo- spannung mV	Temperatur $^{\circ}\text{C}$	Thermo- spannung mV	Temperatur $^{\circ}\text{C}$	Thermo- spannung mV
20	0,00	600	5,13	1200	11,85
100	0,54	700	6,16	1300	13,04
200	1,33	800	7,23	1400	14,25
300	2,22	900	8,36	1500	15,45
400	3,15	1000	9,50	1600	16,62
500	4,12	1100	10,66		

In Deutschland ist die Thermokraft des Le Chatelier-Elements auf bestimmte Werte festgelegt (Zahlentafel 23). Die höchste erreichbare Genauigkeit ist 1° , wenn die Temperatur nicht wesentlich über 1200° gesteigert wird. Durch längeren Gebrauch bei höheren Temperaturen ändert sich das Element, so daß nur mehr eine Genauigkeit von 5° bestehen bleibt. Es hat nicht an Versuchen zur Herstellung empfindlicherer Elemente mit höherer Thermokraft gefehlt³. Die Empfindlichkeit des Le Chatelier-Elementes kann durch Erhöhung des Rhodium-

¹ Booth, E. T. u. E. H. Dixon: Rev. sci. Instrum. 8, 381 (1937).

² Wensel, T. H. u. L. B. Tuckerman: Rev. sci. Instrum. 9, 237 (1938).

³ Goedecke, W.: Siebert-Festschr. 1931, S. 72.

gehaltenes des legierten Schenkels nur wenig gesteigert werden¹, außerdem steigen bei höheren Rhodiumzusätzen die Schwierigkeiten bei der Herstellung des Drahtes.

Goedecke zeigte, daß eine Anzahl von Platinlegierungen Thermo-elemente mit sehr viel höheren Thermokräften als die Rhodiumlegierungen liefert. Dabei verhalten sich besonders günstig: Rhenium, Osmium, Wolfram und Molybdän, die auch bis zu Gehalten von 10% bearbeitbare Legierungen mit Platin bilden. Elemente, die unter Verwendung dieser Legierungen hergestellt wurden, haben aber den Nachteil der rascheren Veränderung, da die Zusatzmetalle eine hohe Affinität zum Sauerstoff haben.

Bei der sonst durch gute Eigenschaften ausgezeichneten Rhenium-legierung² lassen sich die vorhandenen Schwierigkeiten weitgehend beheben durch Zusatz von Rhodium, wodurch die Thermokraft allerdings etwas herabgesetzt wird, aber immerhin noch doppelt so hoch bleibt wie die des Le Chatelier-Elementes. Es gelingt so mit Hilfe einer Legierung, die 4,5% Re und 5% Rh enthält, ein Thermolement herzustellen, das bei Beachtung der auch beim Le Chatelier-Element erforderlichen Vorsichtsmaßnahmen für Dauerbetrieb geeignet ist³.

Alle Thermolemente, bei denen ein Schenkel aus Platin besteht, sind nur brauchbar bis zu 1600°; bei höheren Temperaturen verwendbare Thermolemente erhält man bei Benutzung höher schmelzender Platinmetalle und -legierungen. Bis zu 1800° läßt sich nach Goedecke ein Element verwenden, bei dem ein Schenkel aus Rhodium und der andere aus einer Platin-Rhenium-Legierung mit 8% Re besteht; bis zu 1900° kann ein Element aus Rhodium und einer Legierung von Rhodium mit 8% Rhenium Verwendung finden. Die Thermokraft dieses Elementes bleibt aber ziemlich klein.

Ein in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt⁴ ausgearbeitetes Thermolement, bei dem ein Schenkel aus Iridium und der andere aus einer Legierung von Iridium mit 10% Ru besteht, gestattet, eine Temperatur von 2000° zu erreichen. Das Element ist allerdings infolge der Oxydation des Rutheniums ziemlich unbeständig und bedarf häufiger

¹ Vgl. auch W. A. Nemilow u. N. M. Woronow: Z. anorg. allg. Chem. **226**, 189 (1936).

² Goedecke bestimmte außer der Thermokraft auch den spezifischen Widerstand, den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes und die Brinellhärte der platinreichen Platin-Rheniumlegierungen.

³ Feußner, O.: ETZ 48, 535 (1927) schlägt an Stelle des Le Chatelier-Elementes ein solches vor, bei dem beide Schenkel legiert sind, und zwar so, daß der eine Schenkel gegen reines Platin positiv, der andere negativ ist. Auf diese Weise erhält er ein Thermolement mit besonders hoher Empfindlichkeit.

⁴ Vgl. A. Schulze: Chemiker-Ztg **62**, 285 (1938). Siehe auch die zusammenfassende Darstellung über Thermolemente von A. Schulze: Metallwirtsch. **18**, 249 (1939).

Zahlentafel 24. Thermokräfte des Iridium-Iridiumruthenium-Elementes.
(Nach F. Hoffmann.)

$t^{\circ} \text{C}$	E mV	$\varepsilon = \frac{dE}{dt}$ $\mu\text{V}/\text{Grad}$	$t^{\circ} \text{C}$	E mV	$\varepsilon = \frac{dE}{dt}$ $\mu\text{V}/\text{Grad}$
0	0		1400	3,47	
1000	2,45		1500	3,68	2,1
1100	2,73	2,8	1600	3,87	1,9
1200	3,00	2,7	1700	4,09	1,7
1300	3,24	2,4	1800	4,19	1,5
		2,3			

Nacheichung. Wie aus Zahlentafel 24 ersichtlich ist, sind die Thermokräfte dieses Elementes sehr klein; bei 2300° steigen sie erst auf 10 mV, mithin bleibt auch die Empfindlichkeit weit hinter der des Le Chatelier-Elementes zurück. Ein empfindlicheres Element für hohe Temperaturen stellte Feußner¹ her durch Verwendung von Iridium und einer Rhodium-Iridium-Legierung mit 60% Rh, die noch bearbeitbar ist. Die Thermokräfte dieses Elementes sind in Zahlentafel 25 wiedergegeben.

Zahlentafel 25. Thermokräfte des Iridium-Rhodiumiridium-Elementes.
(Nach O. Feußner.)

$t^{\circ} \text{C}$	E mV	$\varepsilon = \frac{dE}{dt}$ $\mu\text{V}/\text{Grad}$	$t^{\circ} \text{C}$	E mV	$\varepsilon = \frac{dE}{dt}$ $\mu\text{V}/\text{Grad}$
200	1,10		1200	6,60	
400	2,20	5,5	1400	7,65	5,25
600	3,30	5,5	1600	8,70	5,25
800	4,40	5,5	1800	9,80	5,5
1000	5,50	5,5	2000	10,85	5,25
		5,5			

Als Schutzrohrmaterial für Thermoelemente eignet sich nach Feußner bis 1700° Korund, bis 1950° Spinell, für noch höhere Temperaturen Magnesiumoxyd, Berylliumoxyd und Thoriumoxyd.

Messungen des Thomson- und Peltier-Effektes liegen bei Platin und Palladium vor. Der Verlauf des Thomson-Effektes von Platin und Palladium bei tiefen Temperaturen² ist für beide Metalle nahezu gleich. Bei tiefen Temperaturen ist der Thomson-Koeffizient positiv,

¹ Feußner, O.: ETZ 54, 155 (1923).

² Borelius, G., W. H. Keesom, C. H. Johansson u. J. O. Linde: Vgl. Fußnote 2, S. 15.

durchläuft ein Maximum, um zwischen 60 und 70° abs. negativ zu werden und mit steigender Temperatur langsam weiter zu sinken.

Der Peltier-Effekt von Kupfer-Platin und Kupfer-Palladium ist bei 0° gleich 0,238 (Cu-Pt) bzw. 0,538 mcal/Coul. (Cu-Pd).

6. Optische Eigenschaften.

Die optischen Konstanten wurden bei Rhodium, Palladium, Iridium und Platin untersucht. In Abb. 23 ist die Reflexion dieser Metalle in Abhängigkeit von der Wellenlänge im sichtbaren Licht nach Auwärter¹

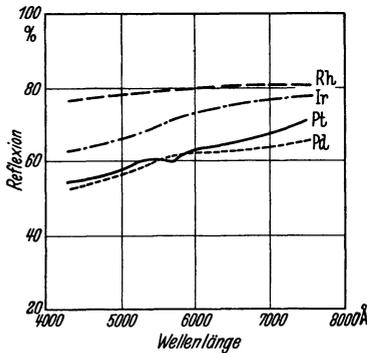


Abb. 23. Die Reflexion der Platinmetalle.
(Nach Auwärter.)

wiedergegeben. Die von verschiedenen Bearbeitern gemessenen Werte schwanken zum Teil stark, stets wurde aber der auch von den meisten anderen Metallen bekannte Abfall der Reflexion mit sinkender Wellenlänge festgestellt. Das höchste Reflexionsvermögen bis ins langwellige Ultrarot hat das Rhodium. Im sichtbaren Licht sinkt seine Reflexion mit der Wellenlänge weniger als die der anderen Platinmetalle. Aus diesem Grunde eignet es sich auch besonders für die Herstellung von Reflektoren und infolge der hohen Anlaufbeständigkeit für Schutzschichten auf Silber. Seine Reflexion bleibt jedoch

hinter der des frisch polierten Silbers um fast 20% zurück, außerdem fällt sie mit der Wellenlänge im sichtbaren Licht stärker, so daß das Rhodium nicht den Glanz und die Farbe des Silbers erreicht. Der Abfall der Reflexion im Ultraviolett ist bei den Platinmetallen ziemlich stark, bleibt aber wesentlich unter dem des Silbers. Beim Rhodium ist nach Coblenz und Stair² die Reflexion noch etwa $\frac{2}{3}$ der im sichtbaren Licht.

Bei dünnen Platinschichten beobachtet man zunächst die gleiche Wellenlängenabhängigkeit der Reflexion wie bei massivem Platin, bei sehr dünnen Schichten sinkt die Reflexion jedoch umgekehrt mit steigender Wellenlänge. Dies ist bei allen Schichten der Fall, deren Reflexion nicht mehr als etwa 10% beträgt³. Die Durchlässigkeit von Platinfilmen zeigt nach Schuch u. a. die umgekehrte Abhängigkeit von der Schichtdicke. Bei den dünnsten Schichten mit hoher Durchlässigkeit steigt mit der Wellenlänge des Lichtes die Durchlässigkeit, bei den dickeren Schichten beobachtet man das umgekehrte Verhalten.

¹ Auwärter, M.: Z. techn. Phys. 1937, 457.

² Coblenz, W. W. u. R. Stair: Bur. Stand. J. Res. 4, 189 (1930).

³ Schuch, E.: Ann. Phys., Lpz. [5] 13, 297 (1932).

Dazwischen ergibt sich eine bestimmte Schichtdicke, bei der die Durchlässigkeit nahezu unabhängig von der Wellenlänge des Lichtes ist.

Auwärter stellte an Rhodiumschichten fest, daß ihre Durchlässigkeit im Gegensatz dazu bei verschiedenen Schichtdicken im sichtbaren Licht von der Wellenlänge des Lichtes unabhängig ist. Im Ultrarot zeigen sich nach Messungen von Gerlach jedoch Abweichungen vom konstanten Verlauf der Durchlässigkeit im gleichen Sinne wie bei Platin. Bei Rhodiumschichten mit einer Durchlässigkeit von 10% im sichtbaren Licht steigt im Ultraviolett mit sinkender Wellenlänge die Reflexion ähnlich wie bei Platinfilmen an.

Zahlentafel 26. Konstanten der photo- und thermoelektrischen Emission der Platinmetalle. (Nach einer Zusammenstellung von Borelius.)

Metall	Lichtelektrische Konstanten		Temperatur C	Thermoelektrische Austrittsarbeit in V
	Grenzwellenlänge in Å	Austrittsarbeit in V		
Rh	2500 2700	4,57 —	20 240	4,58 (bei 1550° abs.)
Pd	2490	4,96	R.T.	4,99 (bei 1550° abs.)
Pt	1962	6,30	R.T.	6,37 (bei 1550° abs.)

Die Konstanten der photoelektrischen und thermoelektrischen Emission der Platinmetalle gibt Zahlentafel 26 wieder.

Die thermoelektrische Austrittsarbeit von Platin verschiedenen Reinheitsgrades ändert sich mit der Temperatur auf stark streuenden Geraden, die sich in der Nähe des Schmelzpunktes schneiden. Die Streuung der Werte ist bei tiefen Temperaturen sehr groß und erreicht in der Nähe des absoluten Nullpunktes bis zu etwa 300%.

7. Mechanische Eigenschaften.

Zahlentafel 27 gibt den Elastizitätsmodul der Platinmetalle nach Messungen von Grüneisen¹ wieder. Nach Jaquerod und Mügli liegt

Zahlentafel 27. Elastische Konstanten der Platinmetalle bei 18° C. (Nach Grüneisen.)

Metall	Reinheitsgrad und Vorbehandlung	E-Modul 10 ⁸ kg/cm ²	G-Modul 10 ⁸ kg/cm ²	Quer- dehnungszahl
Rhodium . . .	rein, gegossen	2,800		
Palladium . . .	„ „	1,148	0,521	0,393
Iridium	„ „	5,25		
Platin	„ „	1,708	0,622	0,387

der mittlere Temperaturkoeffizient für Platin zwischen 0 und 80° bei 0,0₄75. Die Temperaturabhängigkeit des Gleitmoduls wurde für Platin

¹ Grüneisen, E.: Ann. Phys., Lpz. [4] 22, 801 (1907); 25, 825 (1908).

und Palladium über ein größeres Temperaturgebiet hinweg von Guye und Schapper¹, Koch und Dannecker², und für Platin auch von

Zahlentafel 28.
G-Modul von Palladium und Platin
bei verschiedenen Temperaturen.
(Nach Koch und Dannecker.)

t° C	G-Modul 10 ⁶ kg/cm ²	
	Pd	Pt
0		0,724
20	0,490	—
200	0,487	0,724
400	0,469	0,720
600	0,426	0,694
800	0,370	0,574
1000	0,279	0,471

Jokibé und Sakai³ und Kikuta⁴ bestimmt. Einige der Werte von Koch und Dannecker sind in Zahlentafel 28 zusammengestellt.

Die Kompressibilität der Platinmetalle ist nach den letzten von Bridgman⁵ vorliegenden Ergebnissen in Zahlentafel 29 wiedergegeben. Bridgman bestimmte auch die Scherfestigkeit zwischen 10000 und 50000 kg/cm² Druck.

Einigermaßen vollständig untersucht sind die plastischen Eigenschaften der beiden leichtest verformbaren Metalle, des Palladiums und des Platins. Nur die Härte wurde bei allen Platinmetallen

Zahlentafel 29. Kompressibilität der Platinmetalle bei 0—12000 kg.
(Nach Bridgman.)

Metall	Reinheitsgrad und Vorbehandlung	t° C	10 ⁻⁶ cm ² /kg
Ruthenium . . .		30	0,342 — 2,13 · 10 ⁻⁶ p
		75	0,345 — 2,13 · 10 ⁻⁶ p
Rhodium	sehr rein	30	0,3606 — 2,73 · 10 ⁻⁶ p
		75	0,3703 — 2,75 · 10 ⁻⁶ p
Palladium	sehr rein, 800° geglüht	30	0,519 — 2,1 · 10 ⁻⁶ p
		75	0,511 — 2,0 · 10 ⁻⁶ p
Iridium		30	0,268 — 1,3 · 10 ⁻⁶ p
		75	0,281 — 2,2 · 10 ⁻⁶ p
Platin	chem. rein, 800° geglüht	30	0,360 — 1,8 · 10 ⁻⁶ p
		75	0,364 — 1,8 · 10 ⁻⁶ p

gemessen. Die zur Zeit vorliegenden sichersten Werte sind in Zahlentafel 30 zusammengestellt. Die höchste Härte hat das Osmium; es folgen in ziemlich weitem Abstand Ruthenium und Iridium.

Die Angaben über die Zugfestigkeit von Platin und Palladium schwanken und sind vom Reinheitsgrad der untersuchten Metalle abhängig. Nach Geibel hat Handelsplatin eine Zugfestigkeit von 22 kg/mm², Reinplatin von 16 kg/mm².

¹ Guye, E. u. H. Schapper: C. R. Acad. Sci., Paris 150, 962 (1910).

² Koch, K. R. u. C. Dannecker: Ann. Phys., Lpz. [4] 47, 197 (1915).

³ Jokibé, K. u. S. Sakai: Sci. Rep. Tôhoku Univ. 10, 14 (1921).

⁴ Kikuta, T.: Sci. Rep. Tôhoku Univ. 10, 139 (1921).

⁵ Bridgman, P. W.: Proc. Amer. Acad. Arts. a. Sci. 68, 27 (1933) (Ru, Rh); 58, 163 (1923) (Pd, Pt); 59, 107 (Ir).

Zahlentafel 30. Die plastischen Eigenschaften der Platinmetalle im weichgeglühten oder gegossenen Zustand.

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Proportionalitätsgrenze kg/mm ²			3,4			3,7—7,0
Zugfestigkeit kg/mm ²			21—21,8 ¹			15—16,6
Dehnung δ_{10} in %			55			50
Bruchquerschnitts- abnahme in %			etwa 90			etwa 90
Härte						
Brinell	220	101	52		172	50
Vickers		121—125		350		
Skleroskop		12	8			7
Pendelhärte (Zeithärte, Pendellänge 0,1 mm)		15,09	14,05		33,03	21,24
Mohs	6,5	6,0	4,8	7,0	6,5	4,3
Ericksen-Tiefung mm			12,0			12,2

Seidl² bestimmte den Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit auf die Zugfestigkeit von 0,01 mm starken Platinfäden. Bei langsam, stetig steigender Belastung fand er eine Zugfestigkeit von 49 kg/mm². Wurde die Belastung diskontinuierlich in Zeitabständen von 1 min um 1 kg gesteigert, so erreichte die Zugfestigkeit 96,08 kg/mm², bei rascher Zunahme der Belastung wurde dagegen nur eine Zugfestigkeit von 21 kg/mm² festgestellt.

Das Palladium weist gegenüber dem Platin bei Zimmertemperatur höhere Zugfestigkeit und Härte auf. Bei Palladium sind nach Wise und Eash³ die plastischen Eigenschaften von der Atmosphäre abhängig, in der das Metall geglüht wurde. Für in Wasserstoff geglühtes und rasch abgekühltes Palladium wurde z. B. eine besonders hohe Festigkeit bei stark herabgeminderter Dehnung gefunden.

Platin und Palladium haben eine hohe Bruchquerschnittsabnahme, sie lassen sich ähnlich wie Gold und Silber zu dünnen Lamellen ausschlagen⁴, die auch gewisse technische Bedeutung erlangten.

Der Fließdruck des Platins, ausgedrückt in 10³ kg/cm², steigt nach Holm und Meißner mit fallender Temperatur von 3,0 bei 293° abs. auf 11,4 bei 77° abs. und auf 26,7 bei 20° abs.

Hudson⁵ fand für Palladium eine etwa doppelt so starke Abnutzung, bezogen auf die Dickenabnahme, wie für Platin. Der Gewichtsverlust war hingegen beim Palladium nur wenig größer. Galvanische Überzüge von

¹ Tiefster Literaturwert 14 kg/mm². ² Seidl, F.: Z. Phys. **75**, 735 (1932).

³ Wise, E. M. u. J. T. Eash: Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div. **117**, 313 (1935).

⁴ Siehe z. B. M. Ballay: J. Inst. Met. **59**, 208 (1936). — Kunz, G. F.: Miner. Ind. **39**, 474 (1931).

⁵ Hudson, O. F.: Vgl. Fußnote 5, S. 20.

Platin und Palladium nutzten sich langsamer ab als die kompakten Metalle. Die Dickenabnahme war nach gleicher Beanspruchung bei Palladium größer als bei Platin, der Gewichtsverlust verhielt sich in diesem Falle allerdings umgekehrt.

Wise und Eash¹ ermittelten zwischen Raumtemperatur und 1100° die in Abb. 24 wiedergegebene Temperaturabhängigkeit von Festigkeit, Dehnung und Bruchquerschnittsabnahme von Palladium und Platin.

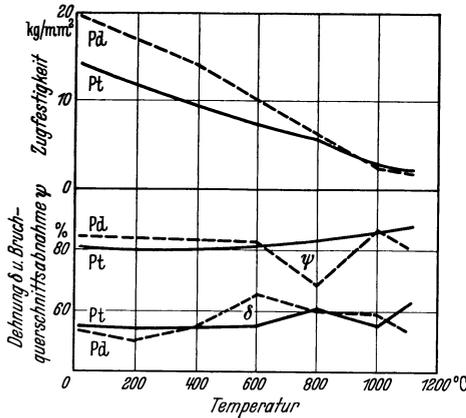


Abb. 24. Zugfestigkeit, Dehnung und Bruchquerschnittsabnahme von Palladium und Platin in Abhängigkeit von der Temperatur. (Nach Wise u. Eash.)

Die mehrfach bestätigte höhere Zugfestigkeit des Palladiums bei Raumtemperatur bleibt danach bei hoher Temperatur bestehen. Die Dehnung und auch die Bruchquerschnittsabnahme schwanken bei höherer Temperatur teilweise infolge der Kornvergrößerung.

Schon Jedelev² beobachtete die später von Wise und Eash bestätigte Tatsache, daß bei Raumtemperatur das Palladium, bei hoher Temperatur das Platin die höhere Zugfestigkeit aufweist. Er fand für Palladium bei Raumtemperatur eine Zugfestigkeit von 22,4 kg/mm², bei

850° von 5,3 kg/mm². Beim Platin ergaben sich für die gleichen Temperaturen die Werte 14,8 kg/mm² und 6,9 kg/mm².

B. Chemische Eigenschaften.

1. Sauerstoff und Oxyde.

Beim Lagern an der Luft passivieren sich die kompakten Platinmetalle gegenüber den äußeren chemischen Einwirkungen ebenfalls durch Bildung von oxydischen Deckschichten. Beim Platin tritt bei der Berührung mit Luft die Bildung einer Oxydschicht auf, die sich ähnlich wie bei Silber durch Erhitzen oder durch Reduktion beseitigen läßt³.

Osmiumpulver oxydiert sich bei Zimmertemperatur an der Luft langsam und weist den charakteristischen Geruch des Osmiumtetroxyds auf. In der Hitze zersetzt das Osmium Wasserdampf. Schon Berzelius beobachtete, daß feinverteiltes Osmium leicht brennbar ist, und an einem

¹ Wise, E. M. u. J. T. Eash: Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Met. Techn. Publ. 1938, Nr 899.

² Jedelev, A.: Z. Metallkde 27, 271 (1935).

³ Günterschulze, A. u. H. Betz: Z. Elektrochem. 44, 253 (1938).

Punkte angezündet, fortfährt zu verglimmen, wobei es unter Auftreten des heftigen Geruchs von Osmiumtetroxyd verschwindet. Gesintertes Osmium oxydiert sich bei erhöhter Temperatur weit langsamer; die bei der Oxydation freiwerdende Wärme reicht nicht mehr aus, ohne Wärmezufuhr die Verbrennung zu unterhalten¹.

Bei pulverförmigem Ruthenium wird die Oxydation bei etwa 100° deutlich wahrnehmbar, sie nimmt mit der Temperatur rasch zu. Auch die anderen 4 Platinmetalle lassen sich in fein verteiltem Zustande durch Erhitzen auf Temperaturen, die noch im Existenzbereich der Oxyde liegen, mehr oder weniger rasch oxydieren. Die Oxydationsgeschwindigkeit hängt von der Temperatur und dem Verteilungsgrad ab. Von feinverteilterm Rhodium ist bekannt, daß es unter Umständen pyrophore Eigenschaften aufweist².

Auch bei den pulverförmigen Metallen gelingt es nicht, die Oxydation quantitativ durchzuführen. Nach raschem Einsetzen kommt sie stets vor vollkommener Überführung des Metalls in Oxyd zum Stillstand. Durch die mit der Versuchsdauer zunehmende Sinterung verkleinert sich die Oberfläche der restlichen Metallteile so stark, daß die Oxydation nur noch sehr langsam fortschreitet.

Kompakte Platinmetalle oxydieren bei erhöhter Temperatur im allgemeinen nur langsam. Aber nicht nur bei Rhodium und Iridium beobachtet man beim Erhitzen in Sauerstoff die Bildung von Oxydschichten, sondern auch Platin und Palladium werden in Gegenwart von Sauerstoff oberflächlich oxydiert, wenn bei der betreffenden Erhitzungstemperatur der Sauerstoffdruck über der Dissoziationsspannung des betreffenden Oxyds liegt.

Bei 400° läuft nach Tammann und Schneider³ das Palladium in 1 Stunde bis zum Rot 1. Ordnung an, bei Steigerung der Temperatur bis zu 750° werden die Farben von Orange 1. Ordnung bis Gelbgrün 2. Ordnung beobachtet. Wöhler⁴ stellte nach einstündigem Erhitzen von Palladiumblech auf 810° eine graublaue Anlauffarbe ohne Gewichtszunahme⁵ fest; nach 3 Stunden war eine deutliche Gewichtszunahme eingetreten, die nach 100 Stunden bei einem 0,1 mm dicken Blech von 1,0595 g Gewicht 3,5 mg erreichte. Das Palladium hatte dabei die graugrüne Farbe von Palladiumoxydul angenommen.

Bei Platinfolie konnte Wöhler durch wochenlanges Erhitzen auf 520° erstmals die unmittelbare Bildung von Oxyd aus Metall und Sauerstoff nachweisen.

¹ Berzelius, J. J.: Lehrbuch der Chemie, übersetzt von F. Wöhler, 4. Aufl. Bd. 3, S. 201—202. 1836.

² Bunsen, R.: Ann. Chem. Pharm. **146**, 265. — Brunck, O.: Chemiker-Ztg. **48**, 433, 497 (1937). — Weller, A.: Chemiker-Ztg. **48**, 497 (1937).

³ Tammann, G. u. A. Schneider: Z. anorg. allg. Chem. **171**, 367 (1928).

⁴ Wöhler, L.: Z. Elektrochem. **11**, 836 (1905).

⁵ Palladiumschwamm war nach dieser Behandlung schon zu 80% oxydiert.

Das Platin hat die geringste Affinität zum Sauerstoff. Bei der thermischen Dissoziation des Platindioxyds tritt unmittelbar metallisches Platin auf. Dem Sesquioxid oder Oxydul entsprechende Zwischenstufen sind nicht zu beobachten. Die Oxyde des niedriger wertigen Platins besitzen eine höhere Sauerstofftension, beim Erhitzen zerfallen sie in Dioxyd und Metall. Die Aufnahme einwandfreier Sauerstoffdruck-Temperaturkurven ist beim Platindioxyd nicht möglich wegen der außerordentlich starken Beeinflussung der Reaktion durch das Sintern

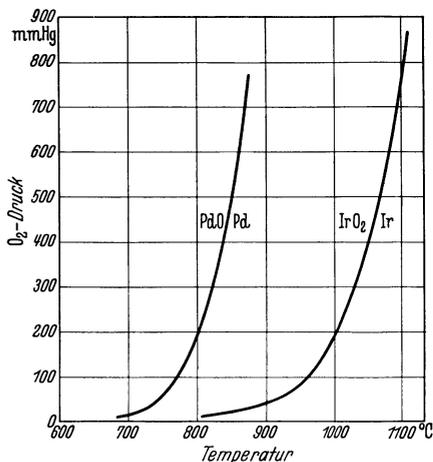


Abb. 25.
Dissoziationsdruckkurve von PdO und IrO₂.
(Nach Wöhler und Wöhler u. Witzmann.)

des Platins und des Dioxyds, wozu noch die Bildung fester Lösungen tritt. Es gelang Wöhler und Frey¹, nur festzustellen, daß bei 530° der Sauerstoffdruck unter 592 mm und bei 510° unter 203 mm liegt. Bei 458° erreicht er höchstens 162 mm.

Bei den Oxyden des Palladiums und Iridiums ist dagegen die Beobachtung des Dissoziationsgleichgewichtes ohne weiteres möglich. Druckkonstanz wird bei den höheren Dissoziationstemperaturen dieser Oxyde schon in kurzer Zeit erreicht. Auch bei Palladiumoxydul und Iridiumdioxyd machen sich die Sinterung und das Auftreten beschränkter gegenseitiger Löslichkeit von Oxyd und Metall bemerk-

bar und bewirken Reaktionshemmungen und Änderungen der Gleichgewichtsdrucke.

Abb. 25 gibt für Palladiumoxydul² und für Iridiumdioxyd³ die Zersetzungsdrucke wieder, die bei Verwendung von nicht gesinterten, an Sauerstoff weitgehend gesättigten Bodenkörpern gemessen wurden. Schenck und Kurzen⁴ bestimmten die Abhängigkeit der Sauerstofftension über Palladiumoxyd vom Sauerstoffgehalt des Bodenkörpers durch isothermen Abbau bei 780°. Im Gebiet der sauerstoffreichsten Bodenphasen mit Sauerstoffgehalten von 13,01—12,5 Gew.-% beobachteten sie mit abnehmender Sauerstoffkonzentration einen Steilabfall des Druckes von 246 auf 111 mm. Zwischen 12,5 und 1 Gew.-% O₂ blieb der Sauerstoffdruck konstant. Es treten also in diesem Gebiet zwei Phasen, eine metallische und eine oxydische, nebeneinander auf. Der

¹ Wöhler, L. u. W. Frey: Z. Elektrochem. **15**, 129 (1909).

² Wöhler, L.: Z. Elektrochem. **11**, 836 (1905).

³ Wöhler, L. u. W. Witzmann: Z. Elektrochem. **14**, 97 (1908).

⁴ Schenck, R. u. F. Kurzen: Z. anorg. allg. Chem. **220**, 97 (1934).

festgestellte Druckabfall über sauerstoffarmen Bodenkörpern ist eine auch bei anderen Systemen häufig beobachtete Erscheinung¹. Als Ursache für die starke Abhängigkeit der Sauerstofftension von der Zusammensetzung bei den sauerstoffreichsten Bodenkörpern vermuten Schenck und Kurzen Verunreinigungen des Palladiumoxyduls durch andere Edelmetalle.

Die Dissoziation von IrO_2 und PdO führt direkt zu Metall. Beim thermischen Zerfall des Rhodiumsesquioxids (Rh_2O_3) treten dagegen als Zwischenstufen die Oxyde des zwei- und einwertigen Rhodiums auf. WÖHLER und MÜLLER² fanden, daß die Sauerstofftensionen der drei Oxyde sich nur wenig voneinander unterscheiden. Das höchste, durch unmittelbare Vereinigung von Sauerstoff und Rhodium herstellbare Oxyd³, das Rh_2O_3 , erreicht bei 1113° Atmosphärendruck, beim RhO wird bei 1121° und beim Rh_2O bei 1127° der Sauerstoffdruck gleich einer Atmosphäre. Die Sauerstoffdruck-Temperaturkurven der Rhodiumoxyde fallen mit der Kurve des IrO_2 fast zusammen.

Die von Wöhler und Jochum⁴ aus den Versuchsergebnissen errechneten Bildungswärmen der Oxyde, bezogen auf 1 At. Sauerstoff, weichen nur wenig voneinander ab (Zahlentafel 31).

Durch Adsorption an Silikagel oder Aluminiumoxyd wird das Palladiumoxydul stabilisiert. Nach Schenck und Kurzen sinkt beim isothermen Abbau von an Silikagel adsorbiertem Palladiumoxydul der Sauerstoffdruck schon bei einem Sauerstoffgehalt des Bodenkörpers von 8,2% und fällt dann weiter rasch ab. Wird der Abbau mit dem gleichen Präparat wiederholt, so sinkt der Druck erst bei 4% O_2 . Bei mehrfach wiederholtem Abbau tritt dann jedoch keine wesentliche Änderung mehr ein. Durch das Sintern bei längerem Erhitzen geht also ein Teil des an Silikagel adsorbierten Palladiumoxyduls wieder in den Normalzustand über.

Osmium und Ruthenium bilden flüchtige Tetroxyde, durch die sie sich schon bei verhältnismäßig tiefer Temperatur leicht verflüchtigen lassen. Aber auch bei den anderen Platinmetallen liegen zahlreiche Beobachtungen über ihre Flüchtigkeit in Gegenwart von Sauerstoff vor,

Zahlentafel 31. Bildungswärmen der Oxyde der Platinmetalle. (Nach Wöhler und Jochum.)

Oxyd	Molekulare Bildungswärme kcal	Bildungswärme je Atom Sauerstoff kcal
IrO_2	40,14	20,07
PdO	20,40	20,40
Rh_2O_3	68,30	22,73
RhO	21,72	21,72
Rh_2O	22,70	22,70

¹ Schenck, R.: Z. anorg. allg. Chem. **206**, 73 (1932).

² Wöhler, L. u. W. Müller: Z. anorg. allg. Chem. **149**, 133 (1925).

³ Zur Herstellung von fein verteiltem Rh_2O_3 empfehlen Wöhler und Müller das Erhitzen von RhCl_3 im Sauerstoffstrom bei etwa 800° .

⁴ Wöhler, L. u. N. Jochum: Z. phys. Chem., Abt. A **167**, 176 (1933).

die wie bei Silber mit steigendem Sauerstoffdruck und steigender Temperatur ansteigt. Es bilden also auch die Platinmetalle mit dem Sauerstoff bei hoher Temperatur intermediäre, flüchtige Oxyde.

Die Erhöhung der Verdampfungsgeschwindigkeit von Platin durch Sauerstoff untersuchten Rideal und Wansbrough-Jones¹; sie versuchten auch gleichzeitig, den Reaktionsvorgang zu deuten. Den Gewichtsverlust von Platin beim Glühen bestimmten Burgess und Mitarbeiter². Die dabei festgestellten Verluste sind ab 1000° merklich.

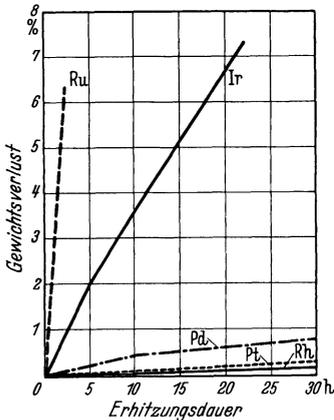


Abb. 26. Flüchtigkeit der Platinmetalle in Luft bei 1300° C. (Nach Crookes.)

Iridium, das zur Erhöhung der mechanischen und chemischen Beständigkeit dem Laboratoriumsplatin zulegiert wird, erhöht die Flüchtigkeit stark. Rhodium ruft dagegen bei einem Zusatz von 8% eine geringe Abnahme der Flüchtigkeit hervor. Nach Feußner³ läßt sich die Flüchtigkeit des Platins in Gegenwart von Sauerstoff bei hoher Temperatur zurückdrängen durch Zugabe von leicht oxydierbaren Metallen, die, wie z. B. Kalzium, auf der Oberfläche einen Film eines feuerfesten Oxyds bilden. Crookes⁴ untersuchte auch den Gewichtsverlust der Platinmetalle beim Glühen in Luft. Palladium und Iridium zeigten schon bei 900° deutliche Gewichtsabnahmen. Bei Steigerung der Temperatur auf 1300° (vgl. Abb. 26) weist Ruthenium einen mit

der Zeit sehr schnell zunehmenden Gewichtsverlust auf, dann kommt Iridium, und schließlich folgen in weitem Abstand die anderen Platinmetalle⁵. Am wenigsten flüchtig ist das Rhodium.

Die relativ hohe Flüchtigkeit des Iridiums in Gegenwart von Sauerstoff bei erhöhter Temperatur stellten schon früher Holborn, Henning und Austin⁶ und Wöhler und Witzmann⁷ fest. Letztere bestimmten auch die Flüchtigkeit bei tieferen Temperaturen und stellten dabei fest, daß Iridiumschwamm schon bei 775° eine ziemlich starke Verflüchtigung

¹ Rideal, E. K. u. O. H. Wansbrough-Jones: Proc. roy. Soc., Lond. [A] **123**, 202 (1929).

² Burgess, G. K. u. P. D. Sale: U. S. Bur. Stand. Sci. Pap. **1915**, Nr. 254. — Burgess, G. K. u. R. G. Waltenburg: U. S. Bur. Stand. Sci. Pap. **1916**, Nr. 280.

³ Feußner, O.: Z. Metallkde. **26**, 253 (1934).

⁴ Crookes, W.: Proc. roy. Soc., Lond. [A] **86**, 461 (1911/12).

⁵ Das Osmium, das bekanntlich in Gegenwart von Sauerstoff bei erhöhter Temperatur sehr flüchtig ist, wurde von Crookes nicht untersucht.

⁶ Holborn, L., F. Henning u. L. Austin: Wiss. Abh. phys.-techn. Reichsanst. Berlin **4**, 85 (1904).

⁷ Wöhler, L. u. W. Witzmann: Z. Elektrochem. **14**, 106 (1908).

aufweist. Auch bei den tieferen Temperaturen, die noch im Existenzbereich des als feste Phase auftretenden Iridiumdioxyds liegen, nimmt die Verflüchtigung des Iridiums mit dem Sauerstoffdruck und mit der Temperatur zu¹.

Die Platinmetalle besitzen die Fähigkeit, sich bei hoher Temperatur mit Metalloxyden, aber auch mit keramischen Massen verschiedener Art zu verbinden. Diese Reaktion tritt auch an der Oberfläche der kompakten Metalle auf. Zahlreiche Beobachtungen aus der chemischen Laboratoriumspraxis liegen hierfür vor. Es handelt sich hierbei jedoch in vielen Fällen nicht um eine Oxydation der Platinmetalle, sondern um die oft nachgewiesene Erhöhung des Zersetzungsdrukkes von Oxyden durch die Gegenwart eines Metalls, durch das die Möglichkeit zur Legierungsbildung gegeben ist. Hierfür sprechen auch Ergebnisse von Kohlmeier und Westermann², die fanden, daß die Temperatur, bei der Reaktionen zwischen Platin und Oxyden eintreten, mit steigender Bildungswärme der Oxyde ansteigt.

2. Schwefelverbindungen.

Schwefeldioxyd wirkt bei Temperaturen bis zu 1100° auf Platin nach Wise und Eash³ nicht stärker ein als Luft. Durch Schwefelwasserstoff wird bei erhöhter Temperatur Platin unter Bildung eines dünnen blauen Films leicht angegriffen. Der Sulfidfilm scheint jedoch das Platin zu passivieren, da ein Vordringen von Schwefel an den Korngrenzen oder eine Versprödung des Platins nicht beobachtet wurde. Mit der Filmbildung in Schwefelwasserstoff ist stets eine deutliche Gewichtszunahme verbunden.

3. Säuren, Halogene und Schmelzen.

Gegen Säuren sind die Platinmetalle im allgemeinen sehr beständig. Am leichtesten lösen sich das Palladium und das Platin. Das Lösungsmittel für beide Metalle ist Königswasser, das das Palladium schon in der Kälte, das Platin in der Hitze rasch auflöst. In kaltem, 10%igem Königswasser lösen sich 0,5 g/m²·Tg, in konzentriertem Königswasser lösen sich ebenfalls bei Raumtemperatur 9,6 g/m²·Tg Platin⁴. Das Palladium wird auch von Salpetersäure und Schwefelsäure, namentlich, wenn es in feiner Verteilung vorliegt, verhältnismäßig leicht angegriffen.

¹ Ein interessantes Beispiel für die Empfindlichkeit des Iridiums gegen geringe Sauerstoffmengen bei hoher Temperatur zeigte Emich (Sitzgsber. Wien. 1905, Abt. 2b, 545), der die Flüchtigkeit des Iridiums in Kohlensäure mit Erfolg als Maß für die Dissoziation derselben in Kohlenoxyd und Sauerstoff benutzte.

² Kohlmeier, E. J. u. I. Westermann: Siebert-Festschr. 1931, S. 193.

³ Wise, E. M. u. J. T. Eash: Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Met. Techn. Publ. 1938, Nr. 899.

⁴ Rabald, E.: Chem. Fabrik 11, 294 (1938).

Die übrigen Platinmetalle sind in allen Säuren, auch in Königswasser, im kompakten Zustande praktisch unlöslich. Die Verhältnisse ändern sich allerdings teilweise, wenn sie fein verteilt oder mit löslichen Metallen legiert vorliegen. Es tritt dann oft ein deutlicher Angriff ein, der entweder zur Auflösung unter Bildung löslicher Salze oder wie beim Osmium zum Auftreten von flüchtigem Oxyd führt.

Salzsäure löst unter erhöhtem Druck auch sonst sehr beständige Platinmetalle, wie Rhodium und Iridium¹.

Halogene greifen bei Rotglut die Platinmetalle an und führen sie in die entsprechenden Halogenide über. Durch Mischen mit Kochsalz und Überleiten von Chlor bei Glühtemperatur wird oft der Angriff sehr stark erleichtert, so daß dieses Verfahren zur Auflösung von Rhodium und Iridium benutzt wird.

Salzschmelzen verhalten sich gegenüber Platinmetallen verschieden. Wenig beständig sind die Platinmetalle gegen alkalische Schmelzen, insbesondere in Gegenwart von Sauerstoff und Oxydationsmitteln. Mit steigender Temperatur wächst der Angriff stark an. Die dabei auftretenden Reaktionsprodukte richten sich nach der Zusammensetzung der Schmelzen und nach der Art des Metalles. Mit der Affinität zum Sauerstoff nimmt die Angreifbarkeit zu. So wird das Platin von Bisulfatschmelzen nicht angegriffen, wohl dagegen Iridium und Rhodium, wobei das erstere unlösliches Oxyd bildet, das letztere gelöst wird. Die Korrosion von Platingeräten durch die verschiedensten Salzschmelzen, die in der analytischen Laboratoriumspraxis vorkommen können, untersuchte Bauer².

Die Entwicklung des Gefüges der Platinmetalle durch Ätzung ist infolge der teilweise sehr geringen chemischen Angreifbarkeit oft schwierig. Für Platin und Palladium kommt als Ätzmittel vor allem Königswasser in Frage, das auch für lösliche Legierungen brauchbar ist. Die Hauptschwierigkeit beim Ätzen besteht darin, daß nur eine schmutzige Oberflächenschicht entsteht, ohne daß ein klares Gefügebild entwickelt wird. Jedele³ zeigte, daß dieses Verhalten auf das Vorhandensein der dünnen, beim Polieren sich bildenden oberflächlichen Schmierschicht zurückzuführen ist, die bei Platin durch Rekristallisation bei etwa 800° beseitigt werden kann. In Königswasser nicht oder nur wenig lösliche Platinmetalle und ihre Legierungen werden in Kaliumbisulfatschmelze geätzt, deren Wirkung Nemilow⁴ durch Zugabe von Natriumchlorid und Braunstein beim Ätzen von Platin-Iridium-Legierungen verstärkte. Nach Beck⁵ eignet sich rotglühende Kalium-

¹ Tronew, W. G.: C. R. Acad. Sci. URSS, N. s. **15**, 555 (1937). Ref. Chem. Zentralbl. **1938 II**, 2094.

² Bauer, G.: Chemiker-Ztg. **62**, 257 (1938).

³ Jedele, A.: Metallwirtsch. **13**, 335 (1934).

⁴ Nemilow, W. A.: Z. anorg. allg. Chem. **204**, 41 (1932).

⁵ Beck, F.: Metallwirtsch. **12**, 636 (1933).

bisulfatschmelze nicht zum Ätzen von Rhenium-Legierungen der Platinmetalle. Eine brauchbare Ätzung erhielt Beck durch anodische Auflösung in Kochsalzschmelze bei 860°. Eine weitere Möglichkeit der Ätzung bei hoher Temperatur bietet die Flüchtigkeit in Gegenwart von Sauerstoff. Es lassen sich bei den Platinmetallen und ihren Legierungen, soweit sie keine Unedelmetalle enthalten, die beständige Oxyde bilden, schon durch Erhitzen in Luft oft klare Gefügebilder erhalten.

Alle bei hoher Temperatur arbeitenden Ätzverfahren haben den Nachteil, daß die Rekristallisationstemperatur überschritten wird und dadurch oft unerwünschte Gefügeänderungen eintreten.

Eine einfache Möglichkeit der Gefügeentwicklung in der Kälte bietet die Auflösung durch Wechselstromelektrolyse¹.

Bei Platin erhält man gut entwickelte Gefügebilder durch Wechselstromelektrolyse in Salzsäure und in Kaliumzyanidlösung. Salzsäure liefert Kornfelderätzung, während in Kaliumzyanidlösung eine ausgesprochene Korngrenzenätzung auftritt. Iridium wird durch Wechselstromelektrolyse in allen Elektrolyten langsamer angegriffen als Platin, die klarsten Ätzbilder erhält man in Schwefelsäure. Für die Rhodiumätzung sind Salzsäure und Zyankalilösung als Elektrolyt am geeignetsten, sie führen zunächst zu einer ausgesprochenen Korngrenzenätzung; bei stärkerem Angriff zeigt sich aber auch durch verschieden starken Angriff der einzelnen Kornfelder eine deutliche Felderätzung.

Für Palladium eignet sich die Auflösung durch Wechselstromelektrolyse zur Gefügeentwicklung weniger als die einfache chemische Ätzung in Königswasser oder oxydischer Zyankalilösung, da die Übersättigung des Palladiums mit Wasserstoff durch die Wasserstoffentladung bei den kathodischen Stromstößen zu einer weitgehenden Zerstörung der Oberfläche führt. Durch Verkürzung der Ätzdauer und Herabsetzung der Stromdichte kann man allerdings auch durch Wechselstromelektrolyse zu brauchbaren Ätzbildern auf Palladium kommen.

C. Folgen der Kaltverformung.

Beim Walzen des Platins tritt wie bei anderen kubisch flächenzentrierten Metallen als Hauptlage die [112]-Richtung parallel der Walzrichtung und die (110)-Ebene parallel der Walzebene auf. Daneben beobachtet man als zweite Lage die [100]-Richtung parallel der Walzrichtung und die (001)-Ebene parallel der Walzebene.

Nach GREENWOOD² ist bei gezogenem Platin nur die Orientierung der [111]-Richtung parallel der Kraftrichtung festzustellen, ähnlich wie

¹ Raub, E. u. G. Buß: Z. Metallkde **30**, 152 (1938). — Z. Elektrochem. **46**, Schenck-Heft 195 (1940).

² Greenwood, G.: Z. Kristallogr. **78**, 242 (1931).

bei Aluminium und Blei. Gezogenes Palladium weist jedoch nach Ettisch, Polanyi und Weissenberg¹ daneben noch die [100]-Orientierung auf.

Die Dichte des Platins sinkt nach Honda und Shimizu² beim Pressen unter einem Gesamtdruck von 121 250 kg von 21,4313 auf 21,4013.

Bei Platindrähten steigt der elektrische Widerstand nach einem Ziehgrad von 96% um 0,5%; bei Palladium beobachtet man einen Widerstandsanstieg von 2%. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes ist zwischen 0 und 100° bei hartem Platin 0,003917 gegenüber 0,003923 bei weichem. Die paramagnetische Suszeptibilität des Platins sinkt nach Honda und Shimizu³ bei der Bearbeitung von $1,100 \cdot 10^{-6}$ auf $1,073 \cdot 10^{-6}$.

Die Angaben über die Thermokraft zwischen bearbeitetem und weichem Platin schwanken. Tammann und Bandel beobachteten je Grad Temperaturunterschied +0,065 μ V, Noll +0,04 μ V und Borelius -0,25 μ V.⁴ Die starken Unterschiede können nur auf die besonders hohe Empfindlichkeit der thermoelektrischen Kraft gegen Verunreinigungen zurückgeführt werden.

Zahlentafel 32. Einfluß der Kaltverformung auf die plastischen Eigenschaften von Palladium und Platin.

Eigenschaft	Pt		Pd	
	nach Carter	nach Atkinson und Raper	nach Carter	nach Atkinson und Raper
Zugfestigkeit kg/mm ² . . hart	34	24,8	39	32,4
weich	15	15,2—16,6	14	21,8
Proportionalitätsgrenze kg/mm ² hart		18,6		22,0
weich		3,7—7		3,4
Dehnung % (Meßlänge 5,08 cm, 0,5 mm Draht) hart	0,8	2,5	1,0	1,5
weich	32	24—34	24	39—41
Bruchquerschnitts- abnahme % hart		95		91,5
weich		92		89—92
Härte: Brinell hart	97		109	
weich	47		49	
Skleroskop hart	21		25	
weich	7		8	
Erichsen-Tiefung mm hart	7,8		7,6	
weich	12,2		12,0	

¹ Ettisch, U., M. Polanyi u. K. Weissenberg: Z. Phys. 7, 181 (1921); Z. phys. Chem. 99, 332 (1921).

² Vgl. Fußnote 4, S. 61.

³ Honda, K. u. Y. Shimizu: Nature, Lond. 32, 565 (1933).

⁴ Vgl. Fußnoten 3—5, S. 37.

Die Änderung der mechanischen Eigenschaften von Platin und Palladium durch Kaltverformung ist aus Zahlentafel 32 zu ersehen. Ihre Abhängigkeit vom Bearbeitungsgrad wurde von Sterner-Rainer bei Platin und Palladium bis zu einer Verformung von 60% bestimmt¹.

D. Erholung von den Folgen der Kaltbearbeitung.

Tammann stellte fest, daß im Gegensatz zu Kupfer, Silber und Gold in der Erholungstemperatur der verschiedenen Eigenschaften von Palladium und Platin teilweise sehr erhebliche Unterschiede bestehen. Der elektrische Widerstand und die Federkraft von Drähten beginnen schon bei ziemlich tiefer Temperatur abzusinken. Die Wendetemperatur liegt für Platin bei 220° und für Palladium bei 200°. Die Thermokraft von harten Drähten erholt sich bei der gleichen Temperatur (150 bis 400°). Die Härte des Platins erholt sich dagegen erst bei 900°, die des Palladiums bei 500°. Die Wendetemperatur der Biegezahl liegt zwischen der von Härte und elektrischem Widerstand. Das erste, mikroskopisch sichtbare Auftreten der Rekristallisation wird bei der Temperatur beobachtet, bei der der Härteabfall einsetzt. Nach Feußner² treten diese Unterschiede in der Temperatur der Erholung von den Folgen der Kaltverformung bei reinsten Metallen nicht auf. Sie beruhen vielmehr nur auf speziellen Einflüssen von Fremdstoffen.

Weiterhin ist für die Erholung von Platin und Palladium kennzeichnend die Unabhängigkeit der Wendetemperatur der Härte vom Bearbeitungsgrad und der große Temperaturbereich, in dem die Erholung vor sich geht. Nach Tammann und Bandel erstreckt sich die Erholung der Thermokraft bei Platin über ein Temperaturgebiet von 350° und bei Palladium sogar über ein solches von 450°.

Im gewalzten Palladium liegen nach Tammann und Schneider³ die Dodekaederebenen in der Walzrichtung. Beim Erhitzen des Bleches tritt bei 400° Kornneubildung auf. Nach dem Erhitzen auf 550° ist das Rekristallisationskorn so groß, daß die Bestimmung der Orientierung nach dem Ätzen möglich ist. Mit steigender Glühtemperatur tritt eine Umordnung der Kristallite in der Weise ein, daß die bei niedriger Glühtemperatur auftretende (112)-Ebene wieder verschwindet.

Feußner⁴ untersuchte die Rekristallisation des Platins in gleicher Weise wie beim Silber. Er fand die in den Abb. 27 und 28 dargestellte Abhängigkeit der Korngröße von Verformungsgrad und Glühtemperatur. Die niedrigste Rekristallisationstemperatur bestimmte Feußner aus seinen Versuchen zu etwa 650°.

¹ Sterner-Rainer, L.: Die Edelmetallegierungen in Industrie und Gewerbe, S. 57 u. 60. Leipzig 1930.

² Feußner, O.: Z. Metallkde. **26**, 251 (1934).

³ Tammann, G. u. A. Schneider: Z. anorg. allg. Chem. **172**, 43 (1938).

⁴ Feußner, O.: Vgl. Fußnote 4, S. 42.

Nach Sachs ist bei Platin die Grobkristallisation nach dem Erhitzen auf hohe Temperaturen wie bei Gold ohne Einfluß auf die Verformungsfähigkeit. Bei Palladium tritt jedoch mit der Grobkristallisation eine starke Versprödung ein, die sich in einem Steilabfall der Bruchquerschnittsverminderung äußert. Die Zugfestigkeit sinkt im Bereich der Grobkristallisation wie auch bei allen anderen Metallen langsam ab.

Bei den Platinbeimetallen außer Palladium liegen über die Erholung von den Folgen der Bearbeitung, soweit spanlose Formung in der Kälte überhaupt möglich ist, und über die Rekristallisation nur Einzelbeobachtungen vor. Bei Feilspänen aus

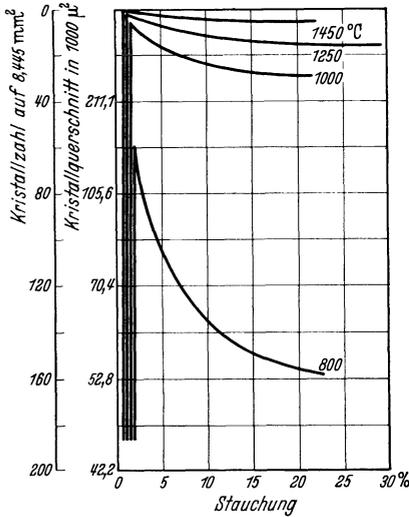


Abb. 27. Rekristallisationskurven des Platins. (Nach Feußner.)

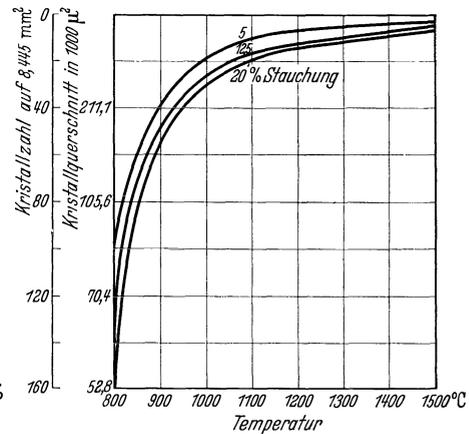


Abb. 28. Abhängigkeit der Korngröße von rekristallisiertem Platin von der Temperatur. (Nach Feußner.)

Iridium beobachteten Owen und Yates¹ nach 10tägigem Erhitzen auf 600° einige wohlausgebildete Linien, an denen Messungen vorgenommen werden konnten. Die Gitterstörungen, die bei Ruthenium und Osmium durch Zerkleinerung auftreten, verschwinden bei einer Glühtemperatur von 1000° nach 4 bzw. 5 Stunden².

E. Schmelzen und Verarbeiten der Platinmetalle.

Das Schmelzen der Platinmetalle wird erschwert durch den hohen Schmelzpunkt und durch ihre Eigenschaft, die Sauerstofftension von Oxyden bei hoher Temperatur stark zu steigern. In reduzierender Atmosphäre werden fast alle feuerfesten Oxyde in Gegenwart von Platinmetallen schon weit unter deren Schmelzpunkt reduziert; die dabei

¹ Owen, E. A. u. E. L. Yates: Phil. Mag. [7] 15, 472 (1933).

² Owen, E. A., L. Pickup u. I. O. Roberts: Z. Kristallogr. [A] 91, 70 (1935).

entstehenden Metalle legieren sich mit den Platinmetallen und verunreinigen sie so. Abb. 29 zeigt z. B. das Gefüge einer Platin-Osmium-Legierung mit 7% Os, die nach der Verarbeitung zu Blech bei 1600° unter Wasserstoff in einem Tiegel aus Sintertonerde geglüht wurde. An der Berührungsstelle von Blech und Tiegelwand ist durch Reduktion Aluminium aufgenommen worden, das teilweise an den Korngrenzen angereichert ist, daneben aber als Phase, die offenbar aus einer inter-

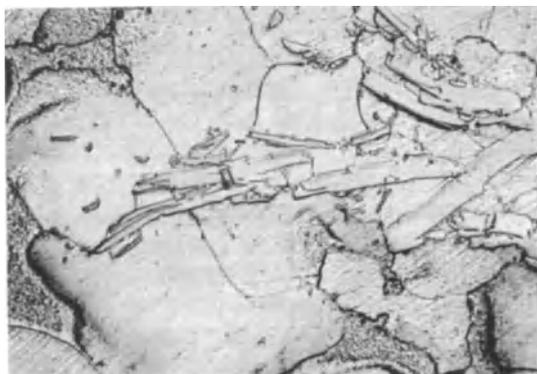


Abb. 29. Bei 1600° in Wasserstoff geglühte Platin-Osmium-Legierung (7% Os). Reaktion mit der Tiegelwand aus Sintertonerde. Vergr. 300 ×. Ätzung: Wechselstromelektrolyse in HCl-NaCl-Lösung.

metallischen aluminiumhaltigen Verbindung besteht, in den Kristallkörnern auftritt.

Die erforderliche hohe Temperatur zum Schmelzen der Platinmetalle erreicht man in der Gebläseflamme oder im Hochfrequenzofen¹.

Beim Schmelzen in der Gebläseflamme kann man für Palladium und Platin noch ein Leuchtgas-Sauerstoffgebläse verwenden. Höher schmelzende Platinbeimetalte muß man im Knallgas- oder Acetylen-Sauerstoffgebläse schmelzen. Es gelingt auf diese Weise, Rhodium, Iridium und kleine Rutheniummengen zu schmelzen; für Osmium reicht die Temperatur des Knallgasgebläses nicht mehr aus².

Beim Schmelzen in oxydierender Flamme ist die Sauerstoffaufnahme störend, da der von den Schmelzen gelöste Sauerstoff während der Erstarrung ähnlich wie bei Silber unter Spratzerscheinungen wieder abgegeben wird. Andererseits reduziert eine weiche Flamme das Tiegelmaterial und das Platinmetall wird verunreinigt. Die Flamme soll daher nur bis zum Schmelzbeginn stark oxydierend sein. Dann wird die Sauerstoffzufuhr so weit gedrosselt, daß sie nur noch schwach oxydierend bleibt.

¹ Neben diesen beiden Schmelzverfahren hat das Sinterverfahren nach Wollaston heute keine technische Bedeutung mehr. Eine eingehendere Schilderung dieses Verfahrens geben Atkinson u. Raper [J. Inst. Met. **59**, 187 (1936)].

² Deville, H. St. C. u. H. Debray: Ann. Chim. physique **56**, 385 (1859).

Als Tiegelmaterial verwendet man beim Schmelzen Kalziumoxyd. Dieses ist temperaturbeständig und schwer reduzierbar. Es ist leicht in genügendem Reinheitsgrad zu erhalten, die vorhandenen unvermeidlichen Verunreinigungen schaden nicht. Die Kalziummenge, die vom Platin unter normalen Bedingungen aufgenommen wird, ist sehr gering, läßt sich jedoch spektroskopisch noch nachweisen. Nach Sivil¹ liegt die Kalziumaufnahme bei etwa 0,0001%. Wird das Platin in reduzierender Atmosphäre im Hochfrequenzofen in Kalktiegeln geschmolzen, so nimmt es dagegen bis zu 1% Ca auf. Eine Beeinflussung der physikalischen Eigenschaften tritt durch die normalerweise nur geringe Kalziumaufnahme nicht ein. Verunreinigungen des Platins werden bei dem oxydierenden Schmelzen im Gebläse vielfach oxydiert und durch das Kalziumoxyd verschlackt, so daß gleichzeitig eine Reinigung erreicht wird².

Neben Kalziumoxyd findet beim Schmelzen von kleineren Mengen Platin oder Palladium auch Quarz Anwendung, wobei allerdings besonders darauf zu achten ist, daß keine unvollkommen verbrannten Flammengase auftreten, die die Kieselsäure leicht reduzieren.

Beim Schmelzen kleiner Metallmengen wird ein einfaches Handgebläse gebraucht. Die Flamme wird unmittelbar auf das Platinmetall gerichtet, das sich auf einem starken Quarzscherben befindet. Größere Platinmengen werden heute noch vielfach in dem Gebläseofen von Deville und Debray geschmolzen. Dieser Ofen ist mit Kalziumoxyd ausgekleidet, mit Ausguß versehen und schwenkbar angeordnet; durch den Deckel wird das Gebläse, dessen Spitze aus Platin-Iridium besteht, eingeführt. Die Flamme wirkt unmittelbar auf das Metall.

Das Schmelzen im Hochfrequenzofen³ bietet den großen Vorteil der einfachen Kontrolle des gesamten Schmelzvorganges. Vor allem ist die Schmelzofenatmosphäre in ihrer Zusammensetzung beliebig zu regeln, auch ist die Möglichkeit des Schmelzens im Vakuum⁴ gegeben.

In der Wahl des Tiegelmaterials ist man beim Schmelzen im Hochvakuum etwas freier als beim Schmelzen in der Gebläseflamme. Sollen reinste Metalle und Legierungen gewonnen werden, so ist Thoriumoxyd am geeignetsten^{5, 6}. Im allgemeinen genügen auch Kalziumoxyd, Magnesiumoxyd, Aluminiumoxyd, Zirkonoxyd und Zirkonsilikat als Tiegelmaterial, jedoch treten bei Tiegeln aus diesen Stoffen unter Umständen

¹ Sivil, C. S.: Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div. **93**, 246 (1931).

² Stören kann u. U. die Aufnahme von Feuchtigkeit und von Kohlendioxyd, durch die beim Erhitzen die Kalktiegel leicht zerstört werden.

³ Das Schmelzen im Lichtbogen scheidet wegen der Gefahr einer Verunreinigung der Platinmetalle durch Kohlenstoff aus. Auch andere versuchte Schmelzverfahren führten zu keinem Ergebnis (C. S. Sivil: Vgl. Fußnote 1, S. 94).

⁴ Reeve, H. T.: Met. & Alloys **2**, 184 (1931).

⁵ Vgl. R. H. Atkinson u. A. R. Raper: J. Inst. Met. **59**, 190 (1936).

⁶ Nach J. Fischer, vgl. Fußnote 10, S. 8 wird Thoriumoxyd bei 2000° allerdings schon durch Platin unter Bildung einer Platin-Thoriumlegierung reduziert.

Verunreinigungen auf, insbesondere, wenn das Schmelzen in reduzierender Atmosphäre durchgeführt wird. In oxydierender Atmosphäre kann

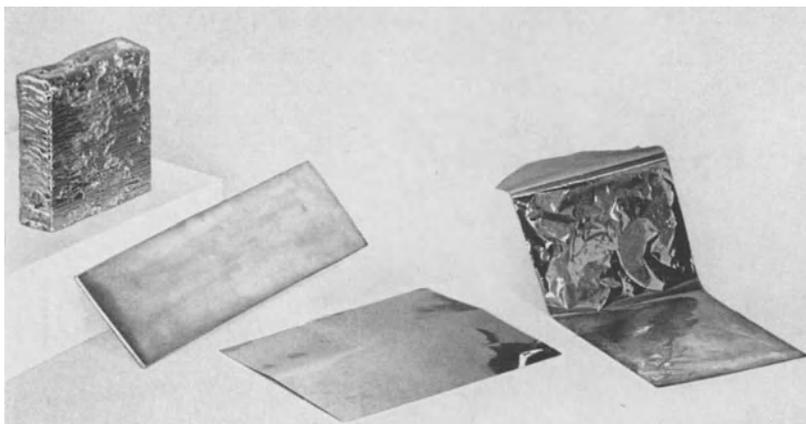


Abb. 30. Verarbeitung von Platinbarren zu Blech und Folie. (Werkphoto Heraeus.)

Reduktion dieser Oxyde nicht eintreten; damit ist auch die Aufnahme der Metalle durch das flüssige Platinmetall ausgeschlossen.

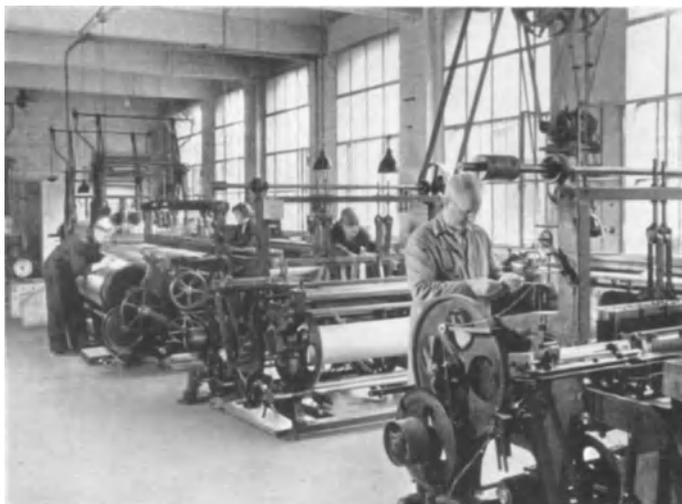


Abb. 31. Platinnetz-Weberei. (Werkphoto Siebert.)

Sollen fein verteilte, durch Reduktion aus chemischen Verbindungen gewonnene schwammförmige Platinmetalle geschmolzen werden, so preßt man sie zweckmäßig zunächst und sintert sie dann kräftig vor.

Gegossen werden die Schmelzen der Platinmetalle gewöhnlich in Graphitformen. Diese werden kalt oder wenig angewärmt verwendet, um eine Verunreinigung durch Kohlenstoff zu vermeiden.

Die spanlose Verformung durch Walzen, Schmieden usw. ist bei den beiden hexagonal kristallisierenden Platinbeimetallen, Ruthenium und Osmium, bis heute nicht gelungen. Es fehlt allerdings auch an eingehenden, von reinsten Metallen ausgehenden Versuchen, die die



Abb. 32. Platinnetz-Webmaschine. (Werkphoto Siebert.)

Bearbeitung in einem genügend großen Temperaturgebiet berücksichtigen. Nach Atkinson und Raper liegen Anzeichen dafür vor, daß gesintertes Rutheniumpulver bei sehr hoher Temperatur durch Schmieden verformbar ist. Die Osmiumfäden, die früher in den Glühlampen verwendet wurden, erhielt man durch Spritzen von Osmiumpulver zusammen mit einem Bindemittel, das dann ausgebrannt wurde.

Bei der Verarbeitung der anderen Platinmetalle beobachtet man nicht selten Unterschiede, die nicht immer ohne weiteres zu erklären sind. So stellte Swanger bei unter Vakuum im Hochfrequenz-

ofen geschmolzenem, grobkörnig erstarrtem Rhodium manchmal vollkommene Unverarbeitbarkeit bei offenbar interkristallinem Bruch fest. Andere Schmelzen aus dem gleichen Rhodiumschwamm bei gleicher Korngröße waren dagegen gut verformbar. Wurde im Vakuum geschmolzenes Rhodium erneut auf Kalziumoxyd im Knallgasgebläse geschmolzen, so erwies es sich stets als gut verarbeitbar. Ähnliche Beobachtungen lassen sich auch bei Platinlegierungen machen.

Rhodium und Iridium sind heiß gut verformbar, die Kaltverformbarkeit ist dagegen begrenzt. Palladium und Platin sind gut heiß und kalt verformbar.

Palladium und Platin werden in der Praxis zunächst gewöhnlich heiß, bei einer Temperatur von etwa 800°, durch Schmieden oder Walzen bearbeitet. Die Weiterverarbeitung zu Blech oder Draht erfolgt durch Kaltwalzen oder -ziehen. Oft werden sie zu dünnen Folien und feinen Drähten verarbeitet (Abb. 30). Platinfeindraht läßt sich sehr gut

verspinnen oder auf Webmaschinen verweben (Abb. 31, 32 und 33). Die chemische Industrie benötigt derartige Netze als Katalysator.

Noch heute ist das Hammerschmieden bei der Herstellung von Geräten aus Platinblech verbreitet. Daneben wird aber auch die maschinelle Auftiefung von Platingeräten angewendet, die allerdings gewisse Vorsichtsmaßnahmen zur Unterbindung von sonst leicht auftretender Ribbildung erfordert.



Abb. 33. Großes Platinnetz. (Werkphoto Heraeus.)

Das Platin erweicht bei etwa $650\text{--}800^\circ$. Zum Weichglühen wählt man für chemisch reines Platin nach Wise und Eash¹ aber zweckmäßig 5 min langes Erhitzen auf $900\text{--}1000^\circ$, für weniger reines Platin erhöht sich die Temperatur auf $1050\text{--}1100^\circ$.

Das Platin neigt verhältnismäßig stark zur Sammelkristallisation und weist oft während der Bearbeitung ein sehr grobes Korn auf, wie Abb. 34a an einem nach der letzten Glühung bei 800° um 30% kaltgewalzten Platinblech zeigt². Nach einstündigem Erhitzen auf 900° hat ein derartiges Blech ein uneinheitliches teils feineres, teils gröberes Rekristallisationskorn (Abb. 34b), das durch Glühen bei höherer Temperatur durch Sammelkristallisation rasch gröber wird (Abb. 34c und d).

Platin läßt sich sehr leicht schweißen, unter gleichzeitiger Bearbeitung mit dem Hammer tritt die Verschweißung schon bei ziemlich niedriger Temperatur ein. Als Lote für Platin kommen Feingold, oder, wenn die

¹ Vgl. Fußnote 3, S. 81.

² Raub, E. u. G. Buß: Vgl. Fußnote 1, S. 89.

Lötfuge weiß sein soll, Legierungen aus Palladium mit Gold und Silber oder auch Platin und Kupfer in Frage.

Auch Rhodium und Iridium werden heute zu Blech und Draht verarbeitet (Abb. 35). Das Verformungsvermögen des Rhodiums ist besser



Abb. 34a. 800° geglüht, 30% kalt gewalzt.



Abb. 34b. 1 Std. bei 900° rekristallisiert.

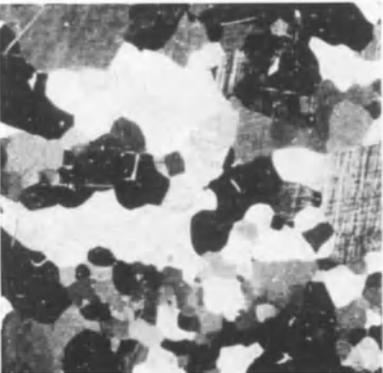


Abb. 34c. 1 Std. bei 1400° rekristallisiert.



Abb. 34d. 1 Std. bei 1650° rekristallisiert.

Abb. 34a—d. Kaltbearbeitetes und bei verschiedener Temperatur rekristallisiertes Platin.
Vergr. 7,5×. Ätzung: Wechselstromelektrolyse in HCl-NaCl-Lösung.

als das des Iridiums. In der Hitze treten bei der Bearbeitung durch Schmieden mit dem Handhammer (bei 1100°), durch Gesenkschmieden (bei 1000°) oder auch durch Walzen bei Weißglut größere Schwierigkeiten nicht auf. Im Gesenk läßt es sich zu Draht von weniger als 1 mm Durchmesser verarbeiten, der für die Herstellung von Widerstandsöfen verwendbar ist. Nach dem Ziehen durch Steine aus Wolframkarbid bei allmählich sinkender Temperatur gelingt es nach Swanger, Drähte herzustellen, die sich ohne Zwischenglühung von 0,5 auf 0,35 mm kalt

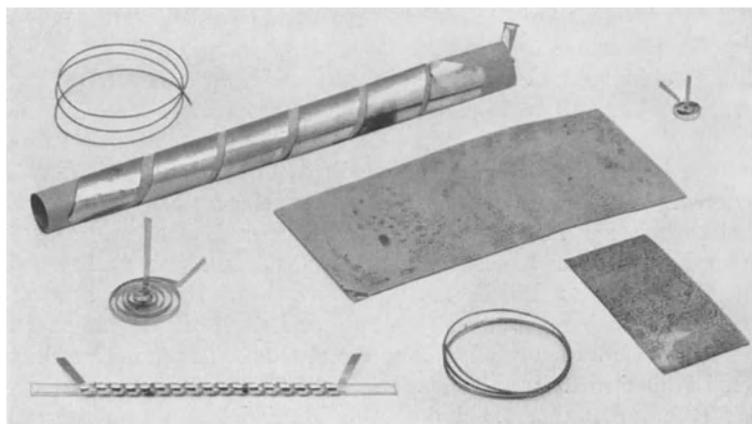


Abb. 35. Iridium und Rhodium in Form von Blech, Band und Draht. (Werkphoto Heraeus.)

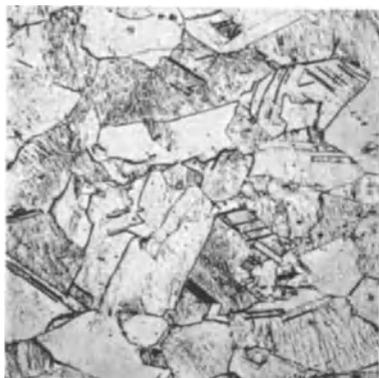


Abb. 36 a. Heiß gewalzt.

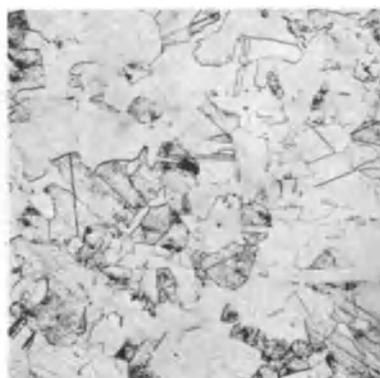


Abb. 36 b. 1 Std. bei 1400° geglüht.

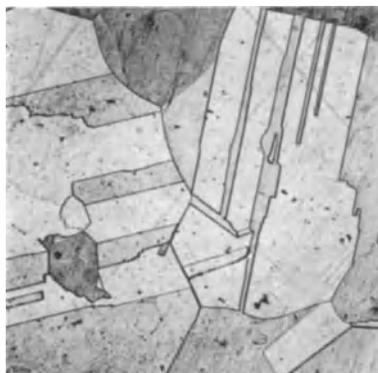


Abb. 36 c. 1 Std. bei 1600—1700° geglüht.

Abb. 36 a—c. Rhodium heiß gewalzt und bei verschiedener Temperatur rekristallisiert. Vergr. 50×.
 Ätzung: Wechselstromelektrolyse in 20% iger KCN-Lösung und in HCl-NaCl-Lösung.

weiterziehen lassen. Auf diese Weise kann man Drähte bis zu 0,01 mm Durchmesser herstellen.

Die Blechherstellung geschieht beim Rhodium nach Sivil durch Heißwalzen bis zu einer Dicke von weniger als 1 mm. Die Weiterverarbeitung kann durch Kaltwalzen unter Zwischenschaltung häufiger Glühungen bei 1200° geschehen¹. Es gelingt, Folien in 0,025 mm Stärke herzustellen. Das Rhodium kann infolge seiner noch annehmbaren Bearbeitbarkeit zur Herstellung von einfacheren Laboratoriumsgeräten und von Drähten für Hochtemperaturöfen Verwendung finden.

Im Gegensatz zu Platin läßt sich Rhodium schlecht schweißen. Durch Schweißen hergestellte Verbindungen haften oft ungenügend und lösen sich im Gebrauch wieder. Die Herstellung einwandfreier Schweißungen ist aber nicht unmöglich.

Das Rhodium erstarrt bei der Abkühlung leicht grobkörnig. Das Gefüge eines heiß gewalzten Bleches zeigt Abb. 36a. Durch Rekristallisation bei 1400° entsteht ein feines, allerdings uneinheitliches Rekristallisationskorn (Abb. 36b). Nach dem Glühen bei 1600° ist eine starke Kornvergrößerung zu beobachten (Abb. 36c). Kennzeichnend für das bearbeitete und rekristallisierte Rhodium ist das Auftreten von Zwillingsstreifen, die bei Platin, Palladium und Iridium nicht beobachtet wurden².

Die Bearbeitung des Iridiums ist schwieriger als die des Rhodiums, wenn sie ihr auch bis zu einem gewissen Grade ähnlich ist. In der Kälte ist Iridium bis heute noch unbearbeitbar; nur sehr reines Iridium läßt eine geringe Kaltverformung zu, die aber schon bei verhältnismäßig geringer Verunreinigung verschwindet. Am besten bearbeitbar ist es bei Weißglut.

Vierter Abschnitt.

Die Legierungen des Silbers.

A. Reinheitsgrad des Silbers.

Das Silber ist chemisch und elektrolytisch in hohem Reinheitsgrad herzustellen. Zur Herstellung der Legierungen dient stets Elektrolytsilber mit wenigstens 99,9% Ag, nicht das im Verhüttungsprozeß der Erze gewonnene 99,6%ige Brandsilber. Durch wiederholte Elektrolyse läßt sich der Reinheitsgrad auf 99,999% Ag steigern.

Das Silber enthält als Hauptverunreinigungen Kupfer, Gold und Blei. Daneben lassen sich noch Eisen, Zink und oft auch Platinmetalle

¹ Sivil, C. S.: Vgl. Fußnote 1, S. 94.

² Raub, E. u. G. Buß: Z. Elektrochem. 46, 199 (1940).

nachweisen. Auf die technologischen Eigenschaften sind diese Beimengungen ohne merklichen Einfluß.

Harte Metalle, die nicht oder nur wenig von Silber gelöst werden, und spröde intermetallische Verbindungen führen oft erst in größerer Menge zu einer starken Herabsetzung der Verformbarkeit¹. Kleinste Mengen stören aber oft bei der mechanischen Bearbeitung der Oberfläche, insbesondere bei dem Polieren.

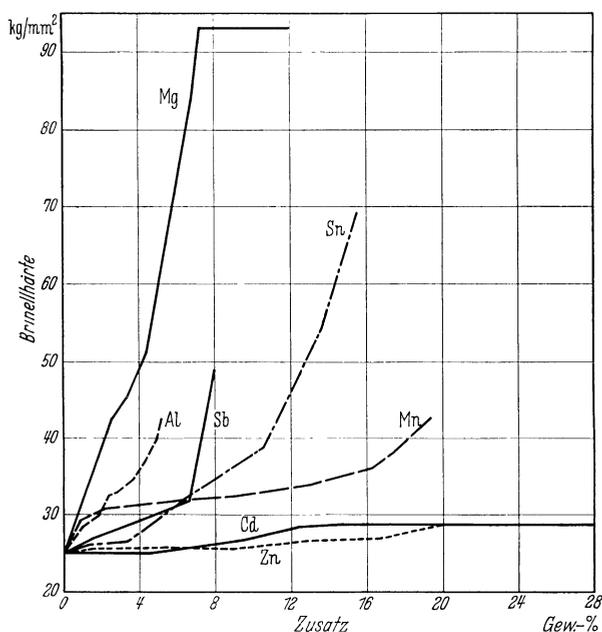


Abb. 37. Einfluß von unter Mischkristallbildung aufgenommenen Metallen auf die Härte des Silbers. (Nach Saefel und Sachs.)

Die Zunahme der Härte des Silbers durch Zusätze, die unter Mischkristallbildung aufgenommen werden, bleibt vielfach gering; nur in einigen Fällen, z. B. bei Magnesium, steigt sie mit zunehmender Sättigung des Mischkristalls stark² (Abb. 37).

Phosphor wird ebenso wie Sauerstoff von geschmolzenem Silber aufgenommen und bei der Erstarrung unter heftigem Spratzen wieder abgegeben. Im Silber nach der Erstarrung noch verbliebene Phosphorreste liegen als Silberphosphid (Ag_3P) in eutektischer Anordnung vor. Das Eutektikum enthält 0,96 bis 1,00% P und schmilzt bei 875° ³.

¹ Dies gilt z. B. für Cu_3P [Moser, H., E. Raub u. K. W. Fröhlich: Metallwirtsch. **12**, 497 (1933). — AgLi [Raub, E., H. Klaiber u. H. Roters: Metallwirtsch. **15**, 785 (1936)]. — Ag_2Te (Raub, E.: Unveröffentlichte Versuche).

² Saefel, F. u. G. Sachs: Z. Metallkde. **17**, 155, 258, 294 (1925).

³ Moser, H., K. W. Fröhlich u. E. Raub: Z. anorg. allg. Chem. **208**, 227 (1932).

B. Die binären Legierungen des Silbers.

Das Silber ist mit einer Reihe von technisch wichtigen Metallen im festen und flüssigen Zustand nicht oder nur beschränkt mischbar, z. B. mit den Eisenmetallen und Chrom. Trotzdem ist aber die nachgewiesene geringe gegenseitige Löslichkeit von Silber und Eisen¹ technisch nicht unwichtig. Fink und de Marchi² stellten an silberhaltigem Eisen, das durch Sinterung von Pulver hergestellt wurde, ein dem gekupferten Eisen ähnliches Korrosionsverhalten fest. Besonders deutlich war die Verringerung des Angriffs von Salzsäure und Essigsäure. Die geringste Auflösung durch Säuren zeigte ein Eisen mit 1 bis 1,5% Ag.

Durch Silber wird auch die Porenbildung beim Gießen von Armco-Eisen sehr stark zurückgedrängt, woraus auf eine merkliche Löslichkeit im geschmolzenen Eisen geschlossen werden muß³.

Möglicherweise bringt auch eine eingehendere Beschäftigung mit anderen bisher als bedeutungslos angesehenen Systemen noch technische Fortschritte. Aussichtslos sind jedoch Versuche von der Art, wie die schon mehrfach probierte Herstellung von anlaufbeständigen Silberlegierungen durch Chromzusatz, die eine weitreichende Mischkristallbildung erfordern.

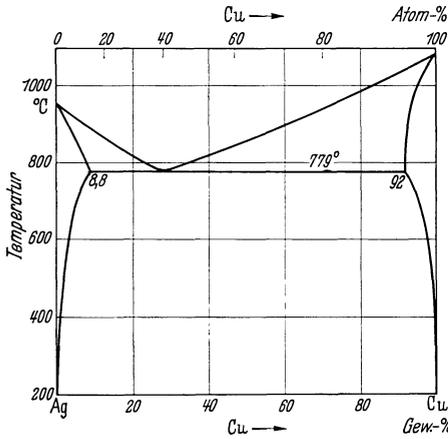


Abb. 38.
Zustandsbild der Silber-Kupfer-Legierungen.

1. Silber—Kupfer.

Die Silber-Kupfer-Legierungen sind als Werkstoff der Silberwarenindustrie und der Münzstätten das technisch weitaus wichtigste System. Die Silberwarenindustrie verwendet Legierungen mit 93,5 bis 80% Ag und 6,5 bis 20% Cu. Die Münzen enthalten 50 und 62,5% Ag.

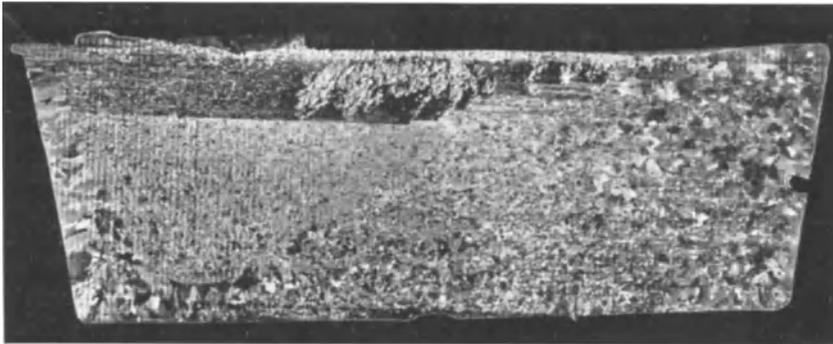
a) **Zustandsbild.** Das Zustandsbild (Abb. 38) zeigt beschränkte gegenseitige Mischbarkeit im festen Zustande und ein bei 779° schmelzendes Eutektikum, dessen Zusammensetzung bei etwa 71,5% Ag liegt. Die eutektische Konzentration läßt sich nicht genau festlegen. Mit den Versuchsbedingungen schwankt sie⁴. Die Sättigungsgrenze der Mischkristalle erreicht bei der eutektischen Temperatur etwa 8% Cu und

¹ Tammann, G. u. W. Oelsen: Z. anorg. allg. Chem. **186**, 277 (1932).

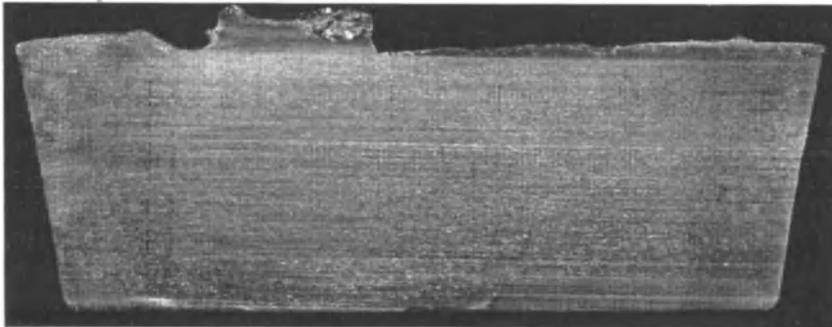
² Fink, C. G. u. V. S. de Marchi: Trans. electrochem. Soc. **74**, 280 (1938).

³ Dornblatt, A. J.: Trans. electrochem. Soc. **74**, 280 (1938).

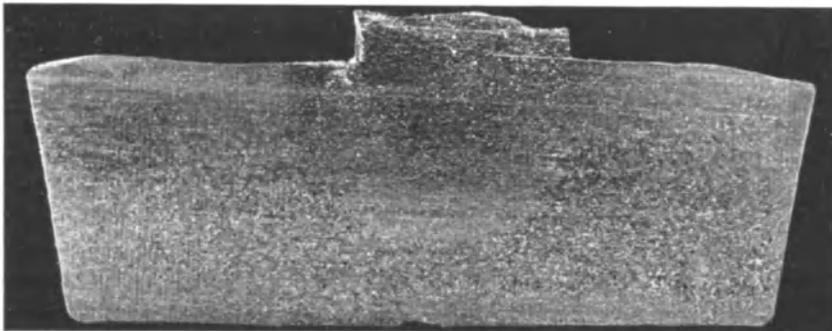
⁴ Leroux, I. A. A. u. E. Raub: Z. anorg. allg. Chem. **178**, 257 (1929).



83,5% Ag/16,5% Cu



71,5% Ag/28,5% Cu



50% Ag/50% Cu

Abb. 39. Abhängigkeit der Korngröße von der Zusammensetzung der Silber-Kupfer-Legierungen.
(Nach H. Moser.)

8,8% Ag. Bei Zimmertemperatur überschreitet die gegenseitige Löslichkeit nicht 0,1%¹.

¹ Eine Zusammenstellung der zahlreichen Untersuchungen über den Verlauf der Löslichkeitskurven gibt M. Hansen (Der Aufbau der Zweistofflegierungen, S. 25—27. Berlin 1936).

Die technisch wichtigen Legierungen sind heterogen, mit Ausnahme der silberreichsten, 93,5 und 92,5% Ag enthaltenden Legierungen, die nach dem Abschrecken von hoher Temperatur als homogene Mischphase vorliegen.



Abb. 40. Lunker mit Kristallen in einer Legierung mit 83,5% Ag und 16,5% Cu. Vergr. 7 \times .

Die Kristallisation der Schmelzen erfolgt, wie auch bei anderen heterogen erstarrenden Legierungen in der Weise, daß um jeden Kristallkeim das kristallographisch orientierte Wachstum der Primärkristalle einsetzt. Das bei der sekundären eutektischen Erstarrung zwischen den Zweigen der primär ausgeschieden Dendriten ebenfalls kristallisierende zweite Metall fügt sich der Orientierung der primären Kristallite ein¹. Das Kristallkorngefüge ändert sich stark mit der Zusammensetzung und den Erstarrungsbedingungen. Unter gleichen Bedingungen erstarrt, weisen die



Abb. 41. Silber-Kupfer-Eutektikum, Sphärolithe. Vergr. 70 \times .

über-eutektischen, silberreichen Legierungen das größte Kristallkorn auf (Abb. 39). Bei der Kristallisation in einem Hohlraum beobachtet man hin und wieder wohl ausgebildete kubische Kristalle (Abb. 40). Die eutektische Schmelze kristallisiert häufig unter Bildung von Sphärolithen. In besonders schöner Ausbildung beobachtet man die Sphärolithe an der Oberfläche der Gußstücke, nicht selten sieht man dabei die den Kern umziehenden Schrumpfringe (Abb. 41). Durch starke Ätzung mit Chrom-Schwefelsäure läßt sich auch auf Schlißflächen die sphärolithische Kristallisation des Eutektikums gut sichtbar machen. Mit der Erstarrungszeit wächst das Kristallkorn beim Eutektikum besonders stark (Abb. 42).

¹ Raub, E.: Z. Metallkde. 27, 77 (1935).

b) **Seigerung.** Das Auftreten von Seigerungen wird durch das teilweise große Erstarrungsintervall stark gefördert. Bei langsamer Erstarrung tritt Schwereseigerung ein, durch die stets Silber am Boden angereichert wird. Versuche über das Ausmaß der Schwereseigerung veröffentlichte Watson¹.

Wichtiger ist die umgekehrte Blockseigerung, durch die bei Legierungen mit 71,5 bis 100% Ag eine Anreicherung, bei Legierungen mit 28,5 bis 100% Cu eine Verarmung an Silber in der Kernzone auftritt. Hirose², der die umgekehrte Blockseigerung von Silber-Kupfer-Legierungen beim Gießen in eiserne Flachbarrenformen (Münzzaine)³

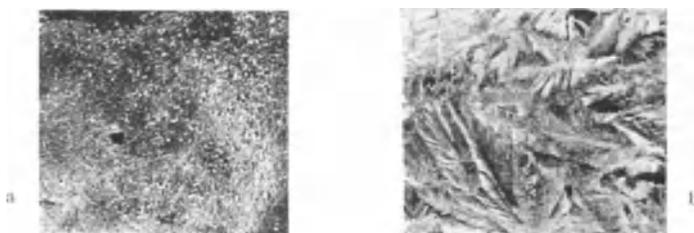


Abb. 42. Silber-Kupfer-Eutektikum nach rascher Erstarrung (a), nach langsamerer Erstarrung (b).

untersuchte, stellte stets nur eine geringe Entmischung fest auf Schnitten, die nur die rasch verfestigten Rand- und Bodenzonen der Gußstücke erfaßten, besonders ausgeprägt war sie auf Querschnitten durch die mittleren und oberen Teile und auf einem Längsschnitt durch die Mitte der Gußstücke. Die Silberanreicherung im Kern bei den übereutektischen Legierungen war am stärksten bei 80% Ag. Die Silberverarmung im Kern untereutektischer Legierungen durchlief bei 50% Ag ihren Höchstwert. Die untereutektischen Legierungen entmischten sich viel stärker als die übereutektischen.

Nach Phillips und Brick⁴ tritt bei Einkristallen der silberreichen Mischphase die normale, bei kupferreichen dagegen die umgekehrte Blockseigerung auf. Wiest⁵ beobachtete bei kupferreichen Mischkristallen geringe Konzentrationsänderungen in der Längsrichtung von Einkristallstäben, starke Konzentrationsunterschiede in der Querichtung, die sich auch durch äußerst gründliches Homogenisieren bei hoher Temperatur nicht beseitigen ließen.

Von Bedeutung für die Erklärung der umgekehrten Blockseigerung ist ein Versuch von Watson⁶, der Proben der Legierung mit 50% Ag

¹ Watson, J. H.: J. Inst. Met. **49**, 347 (1932).

² Hirose, T.: Mem. Imp. Mint, Osaka **1927**, Nr. 1.

³ Münzzaine: Maße der Formen $1,3 \times 4,8 \times 58,5$ cm.

⁴ Phillips, A. u. R. M. Brick: Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div. **124**, 313 (1937).

⁵ Wiest, P.: Z. Phys. **74**, 225 (1932).

⁶ Vgl. Fußnote 1, S. 105.

längere Zeit zwischen Liquidus und Solidus erhitzte und, nachdem so die primären, kupferreichen Kristallite sich durch Schwereseigerung von der Restschmelze weitgehend getrennt hatten, durch Einführen eines Eisenstempels von oben die schnelle Erstarrung der Restschmelze einleitete.



Abb. 43. Mit SO_2 begaste Schmelze 40% Ag, 60% Cu) nach langsamer Erstarrung mit ausgepreßter eutektischer Restschmelze. Vergr. $3,5\times$.

Durch die an dem kalten Eisenstempel nunmehr sehr rasch einsetzende restliche Kristallisation wurden die kupferreichen Kristallite von der Oberfläche fortgedrängt und die durch Schwereseigerung hervorgerufene Entmischung umgekehrt.

Die Bedeutung des Gasdrucks für die umgekehrte Blockseigerung durch Entbindung von Gasen während langsamer Erstarrung zeigen die Abb. 43 und 44 an einem Schnitt durch eine

Probe, die im Schmelzfluß mit Schwefeldioxyd begast und dann langsam abgekühlt wurde. Das während der Erstarrung unter hohem Druck freier-

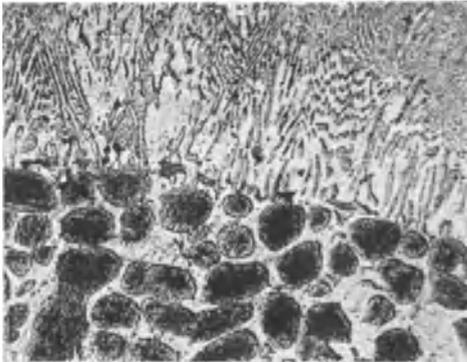


Abb. 44. Mikrogefüge der Legierung Abb. 43. Vergr. $210\times$.

werdende Schwefeldioxyd hat die eutektische Restschmelze weitgehend ausgepreßt.

Bei der Münzlegierung mit 50% Cu hat man sehr starke örtlich begrenzte Seigerungen beim Gießen in liegende offene Kokillen und beim Granulieren durch Eingießen in Wasser beobachtet, auf die bei der Probenahme unter Umständen Rücksicht genommen werden muß.

c) Physikalische Eigenschaften.

Dichte und spezifisches Volumen von geschmolzenen Silber-Kupfer-Legierungen ändern sich mit der Zusammensetzung nach Krause und Sauerwald¹ nahezu additiv.

Die Oberflächenspannung der flüssigen Legierungen² steigt mit dem Kupfergehalt. Von 0 bis 70% Cu ist ihr Temperaturkoeffizient negativ, über 70% Cu dagegen positiv³ infolge des umgekehrt gerichteten Temperaturkoeffizienten der reinen Metalle.

¹ Krause, W. u. F. Sauerwald: Z. anorg. allg. Chem. 181, 347 (1929).

² Krause, W. u. F. Sauerwald: Z. anorg. allg. Chem. 181, 353 (1929).

³ Die eutektische Schmelze hat unter 850° ebenfalls einen positiven Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung.

Flüssiges Silber und Kupfer haben eine nur wenig voneinander abweichende innere Reibung¹. Eine Beeinflussung derselben durch die Legierungsbildung ist nicht zu beobachten.

Die eutektische Schmelzgeschwindigkeit steigt nach Tammann und Hartmann² bei unter bestimmtem Druck gegeneinander gepreßten Kupfer- und Silberstäben mit der Temperatur linear, wenn die Temperatur der Stäbe um mehr als 16° über der Eutektikalen liegt, bei 0 bis 16° Temperaturunterschied steigt sie schneller.

Für die physikalischen Eigenschaften der im Gleichgewicht befindlichen festen Legierungen ergibt sich die nach dem Zustandsbild zu erwartende Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Im Gebiet der beiderseitigen homogenen Mischphasen tritt mit Zunahme der zweiten Komponente bei einer Reihe von Eigenschaften eine rasche Änderung ein, im zweiphasigen Gebiet beobachtet man dagegen eine einfache lineare Verschiebung. Die Richtungsänderung der Eigenschaft-Konzentrationskurven beim Übergang vom einphasigen ins zweiphasige Zustandsfeld ist oft so deutlich, daß sie sich zur Bestimmung der Löslichkeitsgrenze verwenden läßt³. Einige Eigenschaften zeigen aber auch im gesamten Konzentrationsgebiet einen additiven Verlauf, z. B. die Dichte und die magnetische Suszeptibilität⁴.

In gegossenen Legierungen nimmt die eutektische Zusammensetzung nach rascher Erstarrung eine Sonderstellung ein. Ihr entspricht ein Spitzenwert der Wärmeleitfähigkeit, der zwischen zwei Tiefstwerten bei 92,5 und 25,0% Ag liegt. Auch Härte und Zugfestigkeit erreichen einen Höchstwert. Die schnell kristallisierte, feinkörnige eutektische Legierung ist über doppelt so hart wie die langsam erstarrte grobkörnige⁵.

Die Abnutzungsgeschwindigkeit gegossener Legierungen zeigt nach Hirose keinen einfachen Zusammenhang mit der Härte. Reiben gleiche Legierungen gegeneinander, so steigt der Gewichtsverlust der Proben bis zu etwa 6% Cu, fällt dann auf einen Tiefstwert bei der eutektischen Legierung, um mit weiter sinkendem Silbergehalt zunächst langsam, dann rascher anzusteigen. Beim Reiben gegen gehärteten Stahl wurde dagegen der größte Gewichtsverlust bei der eutektischen Legierung beobachtet.

Die Intensität der Reflexion ist nach Chikashige⁶ am geringsten bei der eutektischen Legierung und steigt von da nach der Kupfer- und

¹ Radecker, W. u. F. Sauerwald: Z. anorg. allg. Chem. **203**, 156 (1931).

² Tammann, G. u. H. Hartmann: Z. anorg. allg. Chem. **230**, 57 (1936).

³ Hansen, M.: Z. anorg. allg. Chem. **186**, 41 (1929).

⁴ Broniewski, W., S. Franczak u. R. Witowski: Ann. Phys., Paris **10**, 5 (1938).

⁵ Kurnakow, N. S. u. A. N. Achnasarow: Z. anorg. allg. Chem. **125**, 185 (1922). — Vgl. auch N. V. Ageew, S. A. Pogodin u. N. S. Kurnakow: Ann. Inst. anal. Phys. Chim. **4**, 23 (1928). Ref. J. Inst. Met. **42**, 466 (1929).

⁶ Chikashige, M.: Z. anorg. allg. Chem. **154**, 333 (1926).

Silberseite langsam zum Reflexionswert der gesättigten Mischkristalle. Die Reflexion der homogenen Mischphasen wächst mit dem Silbergehalt. Im Ultraviolett ist ein Minimum der Reflexion beim Eutektikum nach Untersuchungen von Kotô¹ nicht nachweisbar, das bei verschiedenen anderen eutektischen Legierungen festzustellen war. Die Länge des Spektrums nimmt fast geradlinig vom Silber zum Kupfer ab.

d) Ausscheidungsvorgänge. Die Verschiebung der Sättigungsgrenze der silber- und kupferreichen Mischphasen mit der Temperatur veranlaßt Aushärtungsvorgänge, die an silberreichen Legierungen zuerst von Fraenkel² untersucht wurden. Kurz darauf veröffentlichte Norbury³ ähnliche Untersuchungen, die in einigen Punkten über die Fraenkelschen hinausgingen. In der Folgezeit sind die Ausscheidungsvorgänge in Silber-Kupfer-Legierungen vielfach überprüft worden.

Bei der Ausscheidung tritt kein neues Gitter auf, es bilden sich aus dem übersättigten Mischkristall zwei Phasen, die aus nahezu reinem Metall bestehen. Es liegt somit ein besonders einfacher Fall von Ausscheidung vor.

Wie bei anderen Legierungen kann man Kalt- und Warmaushärtung unterscheiden. Die Kaltaushärtung, die allerdings auch bei erhöhter Temperatur auftritt, läßt sich bei starker Übersättigung nur bis zu einer Alterungstemperatur von etwa 170° beobachten, bei höherer Temperatur wird sie durch die rascher einsetzende Warmaushärtung überdeckt⁴. Bei schwacher Übersättigung des Mischkristalls, z. B. nach niedrigerer Abschrecktemperatur, kann auch bei einer Alterungstemperatur von 280° nach kurzer Alterungsdauer ein der Kaltaushärtung zugehöriger Härtehöchstwert beobachtet werden⁵. Bei gegossenen polykristallinen Proben und Einkristallen ist bei gleicher Übersättigung die Ausscheidungsgeschwindigkeit gegenüber vorverformten Proben stark verzögert. Die bei der Ausscheidung von Einkristallen beobachteten Eigenschaftsänderungen sind oft unsicher und schlecht wiederholbar. Dies läßt sich auf die in Einkristallen oft nachweisbare starke Seigerung zurückführen. So lassen sich auch die von Wiest⁶ festgestellten drei Härtehöchstwerte erklären.

Nach Dehlinger und Mitarbeitern⁷ vollzieht sich die Ausscheidung bei gegossenen kupferreichen Mischkristallen vorwiegend mikroskopisch homogen. In vorverformten, rekristallisierten Legierungen verläuft sie

¹ Kotô, H.: Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. **12**, 81 (1929). Ref. J. Inst. Met. **41**, 502 (1929).

² Fraenkel, W.: Z. anorg. allg. Chem. **154**, 386 (1926).

³ Norbury, A. L.: J. Inst. Met. **39**, 145 (1928).

⁴ Cohen, M.: Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div. **124**, 138 (1937).

⁵ Leroux, I. A. A. u. E. Raub: Z. Metallkde. **23**, 61 (1931).

⁶ Wiest, P.: Z. Metallkde. **25**, 238 (1933).

⁷ Dehlinger, U.: Chemische Physik der Metalle und Legierungen, S. 43—114. Leipzig 1939.

mikroskopisch heterogen, im Röntgenbild erscheint neben der Linie des übersättigten Mischkristalls bei Beginn der Ausscheidung sofort die der Endphase. Bei tieferer Alterungstemperatur beobachtet man allerdings auch schon vor dem Sichtbarwerden der Endlinie eine Verschiebung der Anfangslinie¹, so daß man nicht von einem absoluten Unterschied in der Ausscheidung zwischen gegossenen und rekristallisierten Legierungen sprechen kann.

Bumm² und Dehlinger³ zeigten, daß die Unterschiede zwischen Einkristallen und vorverformten, polykristallinen Proben sich auch mikroskopisch an kupferreichen Mischkristallen verfolgen lassen. Sowohl in Einkristallen als auch in vielkristallinen Proben treten die Teile als dunkle Flecken hervor, in denen die Ausscheidung sich unter Bildung der zunächst hochdispersen neuen Phase vollzogen hat⁴. Bei Einkristallen wirkt noch vorhandenes ungelöstes Silber nicht als Keim auf die Ausscheidung. Bei verformten, rekristallisierten Proben beginnt die Ausscheidung an den Korngrenzen, seltener an Störstellen innerhalb der Kristallite und schreitet von dort aus außerordentlich rasch weiter. Wird ein Einkristall teilweise verformt, so setzt an den am stärksten verformten Stellen die Ausscheidung ein und breitet sich dann schnell über das ganze verformte Gebiet aus, ohne aber darüber hinauszuwachsen. Bei verformten Einkristallen setzt also wie bei vorverformten, rekristallisierten Proben eine autokatalytische Beschleunigung der Ausscheidung nach ihrem Beginn ein⁵.

Als einzige Ursache für das verschiedene Verhalten von gegossenen und rekristallisierten Legierungen ist nach Wiest und Dehlinger⁶ die bei letzteren viel stärkere Ausbildung der Mosaikstruktur anzusehen.

Die Ausscheidung und die damit verbundenen Eigenschaftsänderungen hängen außer vom Zustand der Proben, deren Unterschiede durch verschiedene Vorbehandlung entstehen, von der Alterungstemperatur und vom Grade der Übersättigung des Mischkristalls ab.

Steigende Alterungstemperatur bedingt eine starke Zunahme der Ausscheidungsgeschwindigkeit und Beschleunigung der Eigenschaftsänderungen; besonders rasch steigt die Ausscheidungsgeschwindigkeit mit der Anlaßtemperatur bei tieferen Temperaturen⁷. Bei höherer Alterungstemperatur, zwischen 250 und 300°, vollziehen sich Ausscheidung und Härteanstieg nahezu gleichzeitig, bei tieferer Temperatur eilt die

¹ Cohen, M.: Vgl. Fußnote 4, S. 108.

² Bumm, H.: Metallwirtsch. **14**, 429 (1935).

³ Dehlinger, U.: Z. Metallkde. **27**, 209 (1935).

⁴ Auf die leichtere Ätzbarkheit der Teile, in denen die Ausscheidung sich vollzogen hat, wies zuerst A. L. Norbury [J. Inst. Met. **39**, 157 (1928)] hin.

⁵ Dehlinger, U.: Vgl. Fußnote 3, S. 109.

⁶ Wiest, P. u. U. Dehlinger: Z. Metallkde. **26**, 150 (1934).

⁷ Ageew, N. V., M. Hansen u. G. Sachs: Z. Phys. **66**, 350 (1930).

Härteänderung der Ausscheidung stark voraus. Bei höherer Alterungstemperatur setzt die der Ausscheidung folgende Koagulation ebenfalls stark beschleunigt ein, so daß der Härtehöchstwert beim Altern sich zu

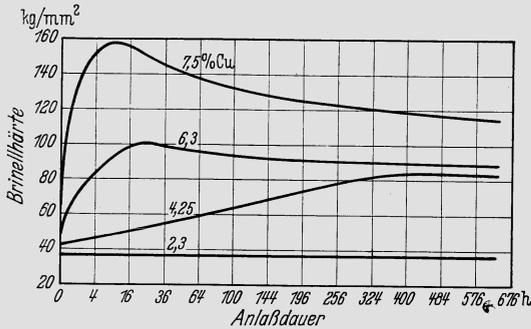


Abb. 45. Einfluß des Übersättigungsgrades auf die Aushärtung silberreicher Silber-Kupfer-Legierungen, Alterungstemperatur 200°.

(Nach Ageew, Hansen und Sachs.)

kürzerer Alterungsdauer verschiebt.

Cohen¹ zeigte, daß der Logarithmus der Zeit für den Ausscheidungsbeginn und für einige charakteristische Punkte der Härte-Zeitkurven umgekehrt proportional der absoluten Alterungstemperatur ist. Nur die Zeit des Beginns des Härteanstiegs macht von dieser, von Jenkins und Bucknall² für die Aushärtung aufgestellten Regel

eine Ausnahme. Infolge der Kaltaushärtung ist zwischen 100 und 150° die Proportionalität gewahrt, bei höherer Alterungstemperatur tritt durch das Einsetzen der Warmaushärtung eine Richtungsänderung ein. Auch



Abb. 46. Silber-Kupfer-Legierung mit 8% Cu 36 Std. bei 800° gegläht, dann in Wasser von Raumtemperatur abgeschreckt. Vergr. 280×.

in den Zeitkurven des spezifischen elektrischen Widerstandes und der thermischen Ausdehnung deutet sich bei der Alterung von übersättigten silberreichen Mischkristallen die Kaltaushärtung bei genügend niedriger Alterungstemperatur deutlich an.

¹ Cohen, M.: Vgl. Fußnote 4, S. 108.

² Jenkins, C. H. M. u. E. H. Bucknall: J. Inst. Met. 57, 141 (1935).

Wie Abb. 45 zeigt, steigt mit dem Übersättigungsgrad der Legierungen nicht nur die Geschwindigkeit des Härteanstiegs beim Altern, sondern auch die Höchsthärtigkeit, die nach Ageew, Hansen und Sachs beide der Atomkonzentration des gelösten Stoffes proportional sind. Es bleiben daher auch die Eigenschaftsänderungen kupferreicher Mischkristalle bei der Ausscheidung viel kleiner als die silberreicher, da die Übersättigung bei letzteren etwa die dreifache Atomkonzentration erreicht. Da die Ausscheidung bei silberreichen, vorverformten Mischkristallen sehr rasch einsetzt, rufen schon geringe Änderungen der Abschreckgeschwindigkeit eine Verzögerung des Härteanstiegs und eine Verringerung seiner Höhe hervor. Aus Abb. 46 ersieht man, daß beim Abschrecken einer Legierung mit 8% Cu von 800° in kaltes Wasser die Entmischung schon stark eingesetzt hat. Bei einer Probe mit 6% Cu läßt sich die Entmischung erst nach schwächerem Abschrecken in 100° heißes Wasser mikroskopisch feststellen¹. Bei kupferreichen Mischkristallen bietet dagegen die Unterkühlung durch Abschrecken keine Schwierigkeiten.

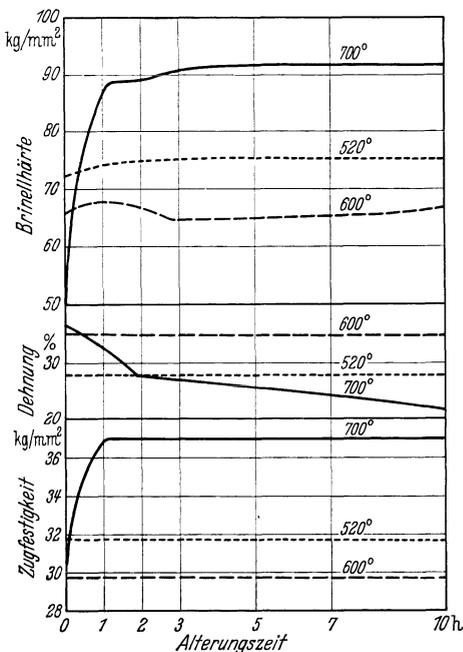


Abb. 47. Aushärtung einer Silber-Kupfer-Legierung mit 16,5% Cu nach verschiedener Abschrecktemperatur, Alterung bei 280°.

Neben der Brinellhärte wurden andere plastische Eigenschaften verhältnismäßig wenig zur Untersuchung der Aushärtungsvorgänge herangezogen. Nur bei einigen technisch wichtigen Legierungen liegen Zugversuche, Tiefungs- und Biegeproben vor, die den Einfluß der Ausscheidung auf diese Eigenschaften erkennen lassen². Zugfestigkeit, Dehnung, Tiefung und Härte ändern sich beim Altern abgeschreckter Legierungen einander entsprechend. Bei geringer Übersättigung nimmt allerdings die Brinellhärte früher zu als die Zugfestigkeit (Abb. 47).

O'Neill, Farnham und Jackson³ fanden, daß durch Verformung

¹ Unveröffentlichte Versuche von E. Raub.

² Norbury, A. L.: J. Inst. Met. **39**, 145 (1928). — Leroux, J. A. A. u. E. Raub: Z. Metallkde. **23**, 61 (1931).

³ O'Neill, H., G. S. Farnham u. J. F. B. Jackson: J. Inst. Met. **52**, 75 (1933).

abgeschreckter Legierungen vor der Alterung die Ausscheidung weitergeführt wird als durch Temperaturerhöhung allein¹.

Die Koagulation nach der Ausscheidung führt nach Ageew, Hansen und Sachs zu einer Umkristallisation, bei der die Kristallkörner unter Bildung eines ungeordneten Haufwerks kleiner Kristallite zerfallen.

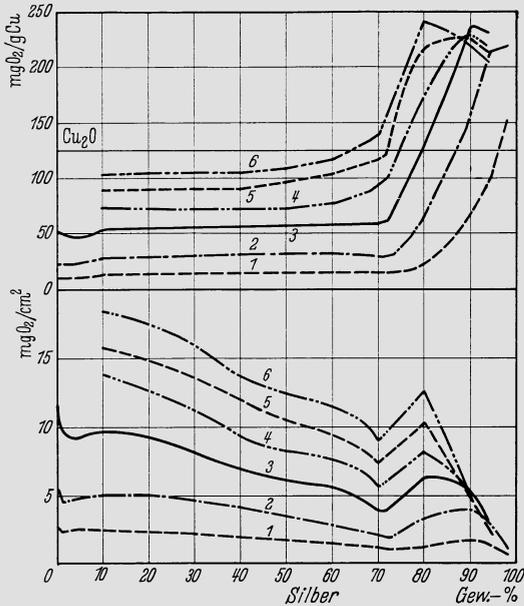


Abb. 48a und b. Zunderung von Silber-Kupfer-Legierungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierungen. Atmosphäre: Sauerstoff, Temperatur: 750°.

a Sauerstoffaufnahme je Gramm Kupfer,
b Sauerstoffaufnahme je Quadratzentimeter Oberfläche.
Kurve 1 Glühdauer 1/2 Std. Kurve 4 Glühdauer 20 Std.
" 2 " 3 " " 5 " 30 "
" 3 " 10 " " 6 " 40 "

beim Zerfall einiger übersättigter Mischkristalle Neubildung kleiner Kristallite mit bestimmter zu dem ursprünglichen Kristall in Beziehung stehender Orientierung.

e) **Chemische Eigenschaften.** Die chemischen Eigenschaften der Silber-Kupfer-Legierungen werden bestimmt durch das Auftreten zweier Phasen von denen die eine die Eigenschaften des Kupfers, die andere die des Silbers hat. Durch Lokalelementbildung wird der chemische

¹ Vor Feinstrukturbestimmungen durch Rückstrahlungsaufnahmen empfehlen O'Neill und Mitarbeiter die Wärmebehandlung der Proben im Hochvakuum vorzunehmen und Polieren oder Ätzen zu vermeiden.

² Barrett, C. S., H. F. Kaiser u. R. F. Mehl: Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div. 117, 39 (1935).

Barrett, Kaiser und Mehl² beobachteten nach langsamer Abkühlung geglähter Proben oder nach längerem Erhitzen auf Temperaturen oberhalb des Ausscheidungsbeginns ähnliche Gefügebildungen wie beim Zerfall des Austenits. Sehr langsame Abkühlung führte bei silber- und kupferreichen Proben zur Entstehung von

Widmannstättencher Struktur. In kupferreichen Legierungen bildeten die silberreichen Kristallite Platten, die den (100)-Ebenen der kupferreichen Grundmasse parallel verliefen, die kupferreichen Kristallite in silberreichen Legierungen traten als den (111)-Ebenen der silberreichen Grundmasse parallele Platten auf. Röntgenographisch beobachteten

Barrett und Mitarbeiter

Angriff der unedlen kupferreichen Phase gefördert. In feuchter Luft können die Legierungen auch, wenn Schwefelverbindungen abwesend sind, durch Oxydation des Kupfers anlaufen. Bei schwachem Erhitzen treten Anlauffarben auf, bei höherer Temperatur entstehen dickere Zunderschichten. Für die Oxydation der Silber-Kupfer-Legierungen bei höherer Temperatur haben die Gesetze für reines Kupfer keine Gültigkeit. Das Dickenwachstum der Zunderschicht hängt bei den Silber-Kupfer-Legierungen von der Zusammensetzung der Legierung und vom Sauerstoffdruck ab. Mit dem Silbergehalt sinkt die bei silberreichen Legierungen sehr große Oxydationsgeschwindigkeit des Kupfers in den Legierungen rasch bis zum Eutektikum, bleibt bei weiter fallendem Silbergehalt dann aber bis zum reinen Kupfer nahezu konstant¹ (Abb. 48a). Die Sauerstoffaufnahme, bezogen auf die Einheit der Oberfläche, steigt daher nicht proportional dem Kupfergehalt der Legierungen, sondern sie erreicht einen Höchstwert, der sich mit steigender Zunderungszeit zu tieferen Silbergehalten verschiebt. Bei der eutektischen Konzentration liegt ein Tiefstwert der Sauerstoffaufnahme, auf den ein kontinuierlicher Anstieg bis zum Kupfer folgt (Abb. 48b).

Bei der Oxydation silberreicher, übereutektischer Legierungen in Sauerstoff bildet sich auf der Oberfläche keine zusammenhängende Kupferoxydulschicht. Das bis zum Kupferoxyd (CuO) oxydierte Kupfer liegt im Silber in mehr oder weniger gleichmäßiger Verteilung (Abb. 49), durch einen schmalen, mit sinkendem Silbergehalt breiter werdenden Saum aus Kupferoxydleinlagerungen von der nicht oxydierten Legierung getrennt. Bei untereutektischen Legierungen bildet sich auf der Oberfläche eine homogene Kupferoxydulschicht, unter der sich über der nicht oxydierten Legierung noch eine silberreiche Zone mit Kupferoxydulschlüssen befindet (Abb. 49).

Bei Blechen mit 100—72% Ag vollzieht sich nach der Oxydation der an der Oberfläche liegenden Kupferteilchen die weitere Zunderung durch Sauerstoffdiffusion im Silber. Grobes Kristallkorn fördert die Sauerstoffdiffusion und damit die Zunderungsgeschwindigkeit. Sinkt der Silbergehalt unter etwa 72%, so verstärkt sich die Zunderung wie bei reinem

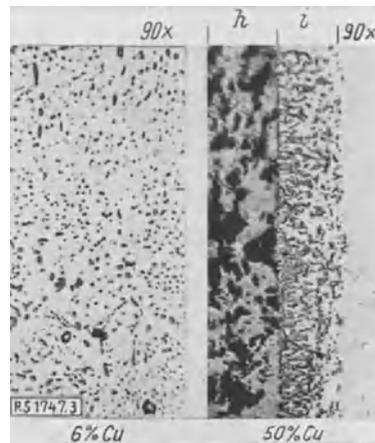


Abb. 49.
Gezundernte Silber-Kupfer-Legierungen.

¹ Leroux, I. A. A. u. E. Raub: Z. anorg. allg. Chem. 188, 205 (1930).

Kupfer an der Grenze Gas/Oxydschicht durch Diffusion des Kupferions. Da beim Weiterwachsen die so auf dem zundernden Blech entstehende Kupferoxydulschicht durch auftretende Spannungen sich mit Rissen durchzieht, kann Sauerstoff durch sie hindurch zum Metall vordringen und in die durch Fortdiffusion des Kupfers unter der Zunderschicht entstehende silberreiche Schicht eindiffundieren, wobei dann durch Oxydation des dort vorhandenen Kupfers unter der äußeren homogenen Kupferoxydulschicht sich eine zweite inhomogene bildet. Bei Erniedrigung des Sauerstoffdrucks nähert sich infolge der Abnahme der Sauerstoffdiffusion die Zunderung silberreicher Legierungen dem für kupferreiche festgestellten Reaktionsschema. Beim Glühen einer Legierung mit 20% Cu in ruhender Luft entsteht schon ähnlich wie bei kupferreicheren Legierungen auf der Oberfläche eine homogene Kupferoxydulschicht, unter der sich eine inhomogene silberreiche Schicht mit Kupferoxydulinlagerungen befindet¹. Besonders schön läßt sich der Einfluß der Sauerstoffdiffusion an versilbertem Kupfer zeigen. Wird versilbertes Kupfer in Sauerstoff von Atmosphärendruck erhitzt, so tritt die Oxydation des Kupfers unter der Versilberung unmittelbar auf dem Kupfer ein², wird versilbertes Kupfer dagegen bei geringem Sauerstoffdruck oxydiert, so tritt Kupferoxydul auf dem Silberüberzug auf.

Neben der Einwirkung des Sauerstoffs hat das Verhalten gegenüber Schwefelverbindungen besonderes technisches Interesse. Silberwaren erhalten zwar gewöhnlich noch galvanisch einen Feinsilberüberzug, oder sie werden durch Beizen, vielfach nach oxydierendem Glühen, mit einem dünnen Silberüberzug versehen³. Hierdurch wird aber das Anlaufen der Silber-Kupfer-Legierungen nicht technisch bedeutungslos, da diese Silberschichten im Gebrauch vielfach nur eine kurze Lebensdauer haben.

Im Kurzversuch nimmt mit wachsendem Kupfergehalt unter der Einwirkung schwefelreicher Angriffsmittel die Anlaufgeschwindigkeit zu. Nach Fischbeck⁴ ändert sie sich in Polysulfid- oder Schwefel-Anilininlösungen nur im Gebiet der homogenen silberreichen Mischkristalle kontinuierlich, mit dem Auftreten der kupferreichen Kristallite steigt sie sprunghaft. Bei etwa 60% Ag beobachtete Fischbeck eine zweite diskontinuierliche Zunahme der Anlaufgeschwindigkeit, von 60 bis 0% Ag blieb sie unverändert. Zur Erklärung dieses Verhaltens dürfte von besonderem Wert die Bestimmung der Zusammensetzung der Sulfidschichten sein. Silbersulfid und Kupfersulfür bilden zwar in jedem

¹ RAUB, E. u. M. ENGEL: Z. Metallkde. **30**, HV 83 (1938).

² FRÖHLICH, K. W.: Z. Metallkde. **28**, 368 (1936).

³ Beim Weißsieden werden die Gegenstände wiederholt geblüht und nach jedem Glühen in heißer verdünnter Schwefelsäure die oberflächlichen Oxydschichten immer wieder abgebeizt, bis beim Glühen keine Verfärbung der Oberfläche mehr eintritt.

⁴ Fischbeck, K.: Z. Elektrochem. **37**, 593 (1931).

Verhältnis Mischkristalle, so daß eine einphasige Sulfidschicht, die beide Metalle enthält, zu erwarten ist, für deren Zusammensetzung und Wachstum aber die Bildung eines Lokalelementes zwischen Kupfer und Silber und die höhere Affinität des Kupfers zum Schwefel nicht bedeutungslos sind.

Im praktischen Dauerversuch verhalten sich die Silber-Kupfer-Legierungen oft anders als im Kurzversuch. Wenn die Ergebnisse auch vielfach uneinheitlich sind, so sind die Legierungen doch oft beständiger als das Silber. Dies hängt damit zusammen, daß die Legierungen auch durch Oxydation des Kupfers anlaufen und daß die Sulfidbildung daneben nicht selten eine untergeordnete Rolle spielt.

Die Beständigkeit des Silbers gegen Säuren und Laugen wird durch steigende Kupferzusätze stark herabgesetzt. Die technischen Silber-Kupfer-Legierungen werden schon durch verhältnismäßig schwache Laugen, wie z. B. Sodalösung, bei längerer Einwirkung in Gegenwart von Sauerstoff deutlich angegriffen. Auch durch Säuren werden sie viel rascher gelöst als reines Silber. Beim Angriff durch kalte, verdünnte Salpetersäure fällt die bei reinem Silber nachzuweisende Induktionsperiode vor dem eigentlichen Angriff weg. Die Korrosion ist bei fast allen Angriffsmitteln ein elektrolytischer Vorgang, der eine bevorzugte Auflösung des Kupfers bewirkt, auch wenn das Angriffsmittel beide Metalle löst¹.

Die mikroskopische Ätzung der Silber-Kupfer-Legierungen gelingt mit den verschiedensten Ätzmitteln. Durch die Bildung von Oxydfilmen auf dem Kupfer beim Erhitzen in Luft lassen sich schon durch einfaches Anlassen die beiden Phasen nebeneinander sichtbar machen. Als alkalische Ätzmittel kommen Natriumsulfid- und ammoniakalische Kupferchloridlösung in Frage. Ein gutes saures Ätzmittel ist Chrom-Schwefelsäure, die zur Entwicklung des Kristallkorngefüges besonders geeignet ist. In Chrom-Salpetersäure werden Silber-Kupfer-Legierungen leicht passiv. Schöne Ätzbilder erhält man auch durch anodisches Behandeln in verdünnter Schwefelsäure.

Die katalytische Äthylenhydrierung an Silber-Kupfer-Legierungen zeigt nach Rienäcker und Bomme² eine Abnahme der Aktivierungsenergie³ und damit eine entsprechende Zunahme der Wirksamkeit des Katalysators mit steigender Kupfer- oder Silberkonzentration

¹ Über die Geschwindigkeit der Auflösung von Ag-Cu-Legierungen in KCN-Lösung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierungen und über das Verhältnis, in dem beide Metalle sich lösen, berichten J. N. Plakssin u. S. W. Schibajew [Ann. Secteur Anal. phys.-chim. **9**, 159 (1936)]. Ref. Chem. Zbl. **1937 I**, 4338.

² Rienäcker, G. u. E. N. Bomme: Z. anorg. allg. Chem. **236**, 263 (1938).

³ Die Aktivierungsenergie gibt bei homogenen Reaktionen an, mit welcher Mindestenergie ein Zusammenstoß der Reaktionsteilnehmer erfolgen muß, damit ein Umsatz eintritt.

im Gebiet der homogenen Mischkristalle. Bei den heterogenen Legierungen ist eine nahezu additive Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Zusammensetzung festzustellen.

f) **Kaltverformung und Rekristallisation.** Die silber- und kupferreichen Kristallite haben nur wenig voneinander abweichende mechanische Eigenschaften. Daher bestimmen auch nicht die beiden Phasen oder die Phasengrenzen das Verhalten bei der Bearbeitung, sondern das Kristallkorngefüge¹.



Abb. 50. Bearbeitete und gegläute Silber-Kupfer-Legierung mit 83,5% Ag. Vergr. 300×.

Die Orientierung einer gewalzten Legierung bleibt nach Glocker und Widmann² an Proben mit 80% Ag bei der Rekristallisation bestehen, mit steigender Glüh-temperatur bis zum Schmelzpunkt des Eutektikums tritt noch eine Verschärfung der Walzlage ein. Erst oberhalb der Eutektikalen beobachtet man regellose Verteilung. Die auch mikroskopisch nach

geeigneter Ätzung zu verfolgende Kornneubildung bei der Rekristallisation führt also nicht zu einer Umorientierung. Die kupferreichen Kristallite sind in den übereutektischen Legierungen nach starker Verformung und Rekristallisation zeilenförmig in der Grundmasse aus silberreichen Kristalliten angeordnet (Abb. 50).

Die Einordnung der Kristallkörner in die Walzlage hat eine starke Anisotropie der Festigkeitseigenschaften zur Folge³ (Abb. 51). Bei silberreichen Legierungen treten nach einseitigem Walzen unter 90° und 22,5° zur Walzrichtung Höchstwerte der Zugfestigkeit auf, von denen der unter 90° besonders ausgeprägt ist. Ihren Tiefstwert erreicht die Zugfestigkeit bei einem Winkel von 45° zur Walzrichtung. Durch Glühen hartgewalzter Proben verschwinden bei hoher Glüh-temperatur die beiden Höchstwerte der Zugfestigkeit allmählich, das Minimum unter 45° zur Walzrichtung bleibt aber bestehen. Durch Glühen bei hoher Temperatur läßt sich vielfach die bei Silber bekannte Umkehr der

¹ Raub, E.: Z. Metallkde. **27**, 77 (1935).

² Glocker, R. u. H. Widmann: Z. Metallkde. **20**, 129 (1928).

³ Raub, E.: Z. Metallkde. **27**, 81 (1935). — Mitt. Forsch.-Inst. Edelmet. **10**, 53 (1936).

Anisotropie der Zugfestigkeit feststellen. Bei diesen Proben beobachtet man nach dem Glühen stets eine Längenzunahme, die mit dem Winkel zur Walzrichtung ansteigt und senkrecht zur Walzrichtung bis zu 8% erreichen kann. Eine eindeutige Erklärung für dieses Verhalten kann noch nicht gegeben werden. Durch Wechseln der Walzrichtung bei der Blechherstellung verschwinden die Höchstwerte der Zugfestigkeit unter 90 und 22,5° zur Walzrichtung, dafür tritt der Tiefstwert unter 45° deutlicher hervor, verschwindet aber allmählich beim Glühen. Die Aushärtung ist ebenso wie Zusätze von Phosphor oder Kadmium auf die Anisotropieerscheinungen an gewalzten und rekristallisierten Blechen ohne Einfluß.

Die Tiefziehfähigkeit und Härte von Blechen der Legierung mit 83,5% Ag lassen nach Holzmann¹ ähnliche Unterschiede bei einseitigem und wechselseitigem Walzen erkennen wie die von reinem Silber.

Die Verfestigung durch Kaltverformung ist bei ausgehärteten Legierungen sehr viel kleiner als bei nicht ausgehärteten. Ebenso bleibt die Wirkung der Ausscheidung auf die Härte gering, wenn die Legierungen vor der Alterung kaltverformt werden. Die nach vorheriger Kaltbearbeitung noch zu beobachtende Aushärtung verschiebt sich mit steigendem Verformungsgrad zu tieferen Alterungstemperaturen².

Die Rekristallisationstemperatur des Kupfers steigt durch Silber wie die des Silbers durch Kupfer stark. Die Erholung von den Folgen der Kaltbearbeitung erstreckt sich über ein viel weiteres Temperaturgebiet als bei den beiden Metallen³.

Die Abhängigkeit der plastischen Eigenschaften der Legierung mit 80% Ag von Glüh Temperatur und Glühdauer nach verschiedenen Reckgraden bestimmte Sterner-Rainer⁴. Die Härte-Temperaturkurven zeigen infolge der Aushärtung zunächst einen deutlichen Anstieg, dessen Temperatur mit steigender Glühdauer sinkt.

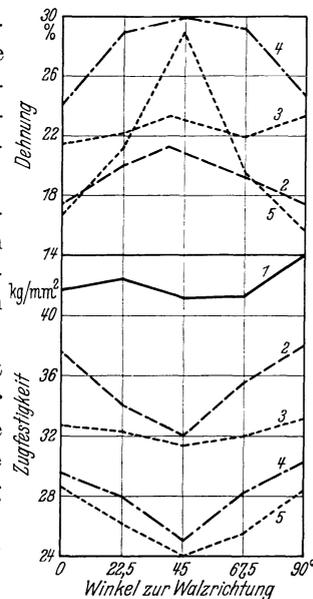


Abb. 51. Dehnung und Zugfestigkeit hartgewalzter und geglähter Silberbleche (83,5% Silber, 16,5% Kupfer).

1 Hartgewalzt; 2 Blech a, gegläht; 3 Blech b, gegläht; 4 Blech a, 6 Std. bei 650° gegläht; 5 Blech b, 12 Std. bei 750° gegläht.

¹ Holzmann, H.: Siebert-Festschr. 1931, S. 121.

² Norbury, A. L.: Vgl. Fußnote 3, S. 103.

³ Sterner-Rainer, L.: Z. Metallkde. 19, 151 (1927). — GLOCKER, R. u. H. WIDMANN: Vgl. Fußnote 2, S. 116.

⁴ Sterner-Rainer, L.: Vgl. Fußnote 3, S. 117.

Nach langer Glühdauer kann bei hoher Glüh­temperatur durch die fortschreitende Sättigung des Mischkristalls ein Wiederanstieg der Zugfestigkeit unter gleichzeitiger Zunahme der Dehnung eintreten¹.

Für die Legierung mit 92,5% Ag fand Leach² beim Glühen nach der Verformung die gleiche Abhängigkeit der Eigenschaften von der Glüh­temperatur wie Sterner-Rainer für die mit 80% Ag. Smith und Turner³ bestimmten in einer Arbeit über das Sterlingsilber auch die Härte desselben im gegossenen, gewalzten und weichgeglühten Zustande.

Ein Zusatz von 0,5% Ag zu Kupfer erhöht nach geeigneter Vorbehandlung die Proportionalitätsgrenze des Kupfers. Diese Legierung liefert einen für Lokomotiv-Feuerbüchsen geeigneten Werkstoff, der auch bei der Arbeitstemperatur noch eine hohe Proportionalitätsgrenze bei sonstigen guten Eigenschaften hat⁴. Nach Kikuchi⁵ weisen nach dem Pressen wenig erhitze Preßlinge aus Silber- und Kupferpulver eine nahezu additive Abhängigkeit der Härte von der Zusammensetzung auf⁶. Nach höherer Glüh­temperatur verläuft infolge unvollkommener Diffusion die Härtekurve uneinheitlich und ohne Zusammenhang mit dem Diagramm.

g) Technologie der Silber-Kupfer-Legierungen. Zum Schmelzen von Silber-Kupfer-Legierungen finden vorwiegend Koksöfen Anwendung, neben denen die mit Öl oder Gas gefeuerten Öfen an Bedeutung zurückbleiben; nur wenig wird elektrisch geschmolzen.

Als Schmelztiegel werden Graphittiegel gebraucht, die auch bei der Schmelztemperatur fest bleiben müssen und nicht durch Ausbrennen von Graphit zerfallen dürfen. Es tritt andernfalls durch den als Bindemittel vorhandenen feuerfesten Ton eine mechanische Verunreinigung der Schmelze ein, die bei der Oberflächenbehandlung der Bleche und fertigen Gegenstände Fehler hervorruft, wie sie Abb. 52a und b zeigen. Beim Schleifen und Polieren bleiben die harten Einschlüsse von Körnern aus feuerfestem Ton zunächst als erhöhte Punkte stehen (Abb. 52a), brechen aber dann aus und hinterlassen dabei strich- oder kommaförmige Vertiefungen (Abb. 52b).

Der Formguß hat bei Silber-Kupfer-Legierungen nur untergeordnete Bedeutung, er wird in ähnlicher Weise wie bei Kupfer-Legierungen durchgeführt. Der Blockguß wird in Deutschland vorwiegend in eisernen

¹ Leroux, I. A. A. u. E. Raub: Z. Metallkde. **23**, 60 (1931).

² Leach, R. H.: Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div. **78**, 743 (1928).

³ Smith, E. A. u. H. Turner: J. Inst. Met. **22**, 149 (1919).

⁴ Hudson, O. F. u. Mitarbeiter: J. Inst. Met. **42**, 221 (1929); **48**, 69 (1932). Ähnliche Untersuchungen wurden auch an arsenhaltigem Kupfer mit Silberzusatz durchgeführt [J. Inst. Met. **48**, 69, 89 (1932)].

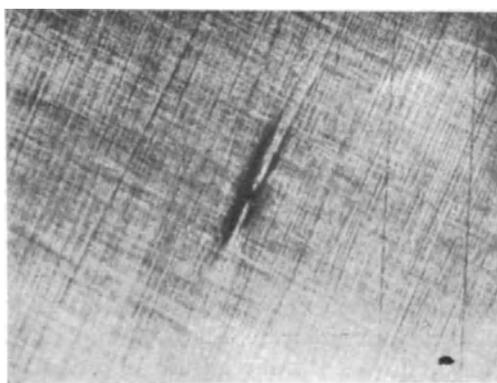
⁵ Kikuchi, R.: Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Sendai [1] **26**, 137 (1937).

⁶ Die Härte des gepreßten, nicht ge­glühten Silberpulvers war gleich 112 kg/mm², die des Kupferpulvers 141,5 kg/mm².

Rundbarrenformen vorgenommen. Seltener findet die Flachbarrenform Anwendung, wenn man von der besonderen, in den Münzstätten gebrauchten Form der sog. Münzzaine absieht¹. Liegende, offene Formen dienen zum Gießen stark verunreinigter Abfälle, die zum Scheiden gegeben werden: vereinzelt wendet man sie allerdings auch für die Herstellung des Werksilbers an².

Die der Silberwarenindustrie und den Münzen als Werkstoff dienenden Legierungen werden nur zum geringeren Teil durch Zusammenschmelzen der reinen Metalle gewonnen. Der weitaus größte Teil des Schmelzgutes besteht aus Abfall, der teilweise für sich, meistens aber mit Neuschmelze zusammen wieder zu Werkmetall umgeschmolzen wird. Bei der Herstellung der Legierungen aus den reinen Metallen verwendet man das Elektrolytsilber in Form von Granalien, auch das Kupfer ist meistens elektrolytisch raffiniert und wird oft als Granalien, seltener als Platten, wie sie die Elektrolyse liefert, gebraucht.

Kornsilber ist oft gasreich; auf dem verhältnismäßig langen Wege durch die Luft hat es bei der Granulierung Gelegenheit, Sauerstoff aufzunehmen, der bei der raschen Erstarrung größtenteils mechanisch eingeschlossen



a

Vergr. 12×.



b

Vergr. 7×.

Abb. 52 a und b. Die Entstehung des „Kommasilbers“ durch harte Fremdeinschlüsse. a beim Schleifen herausgetretene Einschlüsse, b ausgebrochene Einschlüsse „Kommasilber“.

¹ In England herrscht die Flachbarrenform vor [Smith, E. A. u. H. Turner: J. Inst. Met. **22**, 149 (1919)].

² Smith u. Turner bestimmten die mechanischen Eigenschaften von in Eisen- und Sandformen gegossenem Sterlingsilber. Die in Sand gegossenen Proben wiesen die höhere Zugfestigkeit auf. Bei der Kerbschlagprobe erreichte die in eine Eisenform gegossene Legierung die höhere Festigkeit.

bleibt. Kupfergranalien enthalten bei der den Silbergranalien gleichen Herstellungsart oft größere Sauerstoffmengen in Form von Kupferoxydul, das in einigen Fällen so stark angereichert auftritt, daß es das Kupfer für die Herstellung von Silberlegierungen ungeeignet macht¹. Beim Gebrauch von Elektrolytkupferplatten sind eingeschlossene Sulfatreste besonders schädlich, sie führen beim Schmelzen zur Bildung von Kupfersulfür und Kupferoxydul.

Nicht selten findet für die Herstellung von Silberlegierungen auch Altkupfer von nicht immer bestimmtem Reinheitsgrad Anwendung. Es ist hierbei besonders ein Zinngehalt zu beachten. Das Zinn wirkt zwar als Desoxydationsmittel, das gebildete Zinndioxyd trennt sich jedoch nur schwer von der Schmelze und führt bei der Verarbeitung zu Schieferbruch.

Der einzuschmelzende Abfall hat während der Bearbeitung wiederholt Glühungen durchgemacht und ist dabei teilweise stark oxydiert worden. Als weitere von der Verarbeitung verbliebene Verunreinigungen können Schmirgelreste, Eisen, Zinn, Blei, Zink und Kadmium auftreten, Stoffe, die sich während der Bearbeitung oft ungünstig auswirken. Schmirgelreste und Eisen führen zu Oberflächenfehlern beim Schleifen und Polieren, Blei macht Silberlegierungen warmspröde.

Sauerstoff wird von Silber-Kupfer-Legierungsschmelzen unter Bildung von Kupferoxydul gebunden, das in der Metallschmelze beschränkt löslich ist. Die einphasigen, kupferoxydularmen technischen Schmelzen erstarren unter Bildung eines ternären Eutektikums, das nur wenig tiefer schmilzt als das binäre Silber-Kupfer-Eutektikum². In kupferoxydulreicheren Schmelzen, die unter primärer Kristallisation von Kupferoxydul erstarren, ist das ternäre Eutektikum meistens nicht mehr festzustellen, da das Kupferoxydul infolge seines hohen Einförmigungsvermögens die sich eutektisch ausscheidenden Anteile rasch aufnimmt.

Auf der Bildung von Cu_2O beruht die bekannte Eigenschaft des Kupfers, die Neigung des Silbers zum Spratzen bei der Erstarrung zurückzudrängen. Der Sauerstoff führt daher in Silber-Kupfer-Legierungen nicht unmittelbar zu porigen Güssen. Da kupferoxydulhaltige Schmelzen jedoch zähflüssiger sind als kupferoxydulfreie, fördert das Kupferoxydul die Bildung poriger Güsse, da entbundenes Gas nicht so rasch aus der erstarrenden Schmelze entweichen kann.

Außer dem Sauerstoff werden andere Gase von flüssigem Silber nicht oder nur wenig gelöst. Das Kupfer setzt sich dagegen mit verschiedenen Gasen unter Bildung von Lösungen bzw. Verbindungen um.

Die Löslichkeit des Wasserstoffs in geschmolzenem Kupfer wird durch die Zugabe von Silber nach Sieverts und Krumbhaar³ nicht merklich geändert. Wasserstoffaufnahme durch die Schmelze führt

¹ Raub, E.: Mitt. Forsch.-Inst. Edelmet. 4, 81 (1930).

² Moser, H. u. K. W. Fröhlich: Metallwirtsch. 10, 533 (1931).

³ Sieverts, A. u. W. Krumbhaar: Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 893 (1910).

daher auch noch bei silberreichen Legierungen zu porigen Güssen, da bei der Erstarrung entbundener Wasserstoff gewöhnlich nur unvollkommen entweichen kann. Wasserdampf reagiert nach Allen und Hewitt¹ mit Kupfer unter Bildung von Kupferoxydul und gelöstem Wasserstoff, die bei der Erstarrung unter Rückbildung von Wasserdampf sich wieder miteinander umsetzen. Diese Reaktion ist die Hauptursache für porige Kupfergüsse. Das Silber beeinflusst die Umsetzung zwischen Kupfer und Wasserdampf nicht deutlich. Durch Abnahme der Kupfermenge mit zunehmendem Silbergehalt sinkt natürlich der Absolutwert der Wasseraufnahme. Qualitativ läßt sie sich noch bis zu 62,5% Ag beobachten. Das spezifische Gewicht von unter Wasserdampf geschmolzenen, rasch erstarrten Legierungen ist ab 30% Ag gleich dem von unter Stickstoff geschmolzenen.

Schwefeldioxyd wird von flüssigem Kupfer ebenfalls gelöst. Auch diese Reaktion ist rückläufig². Bei Schmelzen von Silber-Kupfer-Legierungen führt sie jedoch im Gegensatz zu Kupfer nicht zu einem stets wiederholbaren Gleichgewicht³. Die Druckeinstellung bei der Aufnahme einer Druck-Konzentrationskurve⁴ hängt davon ab, ob bei steigenden oder fallenden Drucken gearbeitet wird. Ebenso ändert sich die Lage des Gleichgewichts nach mehrfacher Begasung, wenn zwischendurch das Gas abgepumpt wurde (Abb. 53). Das Verhalten der Silber-Kupfer-Legierungen gegenüber Schwefeldioxyd ist darauf zurückzuführen, daß Schwefel und Sauerstoff nicht im stöchiometrischen Verhältnis in den Schmelzen verbleiben. Das Silber steigert nämlich den Zersetzungsdruck des Kupferoxyduls, so daß aus den Schmelzen Sauerstoff entweichen kann. Wahrscheinlich tritt der Sauerstoff jedoch nicht molekular, sondern als flüchtiges intermediäres Silberoxyd aus der Schmelze. Der Schwefeldampfdruck über kupfersulfürhaltigen Schmelzen steigt durch Silber zwar ebenfalls, allerdings viel weniger als der Sauerstoffdruck, so daß der Schwefelverlust gegenüber dem von Sauerstoff klein bleibt.

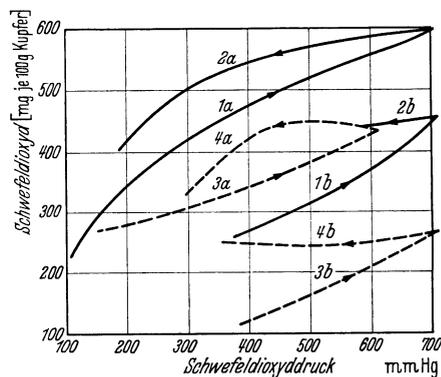


Abb. 53. Isothermen des Systems Silber-Kupfer-Schwefel-Sauerstoff bei 1100°. a 62,5% Ag, 37,5% Cu; b 92,5% Ag, 7,5% Cu. Erste Begasung, steigender Druck (1), fallender Druck (2). Zweite Begasung, nach vorherigem Evakuieren, steigender Druck (3), fallender Druck (4).

¹ Allen, N. P. u. P. Hewitt: J. Inst. Met. **51**, 257 (1933).

² Sieverts, A. u. W. Krumbhaar: Z. phys. Chem. **74**, 295 (1910).

³ Raub, E., F. Distel u. A. Schall: Z. Metallkde. **28**, 254 (1936).

⁴ Konzentration des Bodenkörpers an Schwefeldioxyd.

Bei schneller Erstarrung mit Schwefeldioxyd begaster Schmelzen steigt mit dem Silbergehalt die Dichte sehr rasch und nähert sich der porenfreien Legierungen, ohne diese aber ganz zu erreichen. Es liegen in den abgeschreckten Legierungen Kupferoxydul und -sulfür in eutektischer Verteilung vor. Während langsamer Erstarrung wird Schwefeldioxyd aus den Schmelzen wieder entbunden. Die Gasabgabe äußert sich bei Legierungen mit 0 bis 72% Ag in einem deutlichen Steilanstieg des Schwefeldioxyddruckes zwischen Liquidus und Solidus, bei silberreichen, übereutektischen Legierungen veranlaßt sie unregelmäßige Verzögerungen in den Druck-Temperaturkurven.

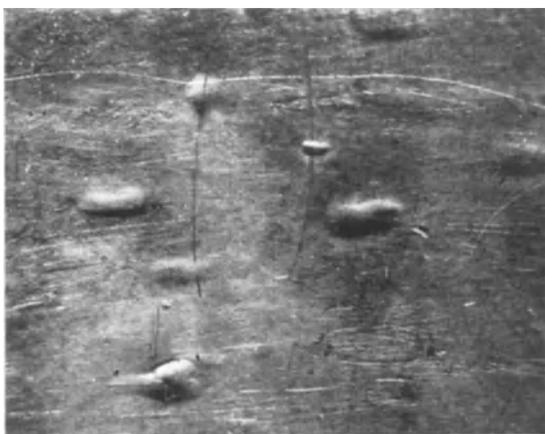


Abb. 54. Blasensilber.

Poriger Guß führt während der Bearbeitung zu Blech und Fertigerzeugnissen zu dem sog. „Blasensilber“. Man versteht darunter blasenförmige Aufwölbungen der Oberfläche, die gewöhnlich als getrennte Gebilde gleichmäßig verteilt oder nesterförmig angereichert auftreten (Abb. 54). Nur vereinzelt be-

obachtet man gleichmäßige, blasenförmige Auftreibungen, die einen größeren Teil der Oberfläche erfassen. Das Auftreten des Blasensilbers ist in den Betrieben zeitlichen Schwankungen unterworfen und kann bei plötzlichem starken Erscheinen die Fertigung auf Tage hinaus weitgehend lahmlegen.

Blasensilber kann nur entstehen durch eingeschlossene Gase, die beim Glühen durch die starke Drucksteigerung die Elastizitätsgrenze der Legierung überwinden und die Oberfläche aufwölben.

Die Grenzflächen durchschnittener Blasen sind meistens metallisch blank, nur bei dicht unter der Oberfläche liegenden Blasen sind sie, wenn beim Glühen Sauerstoff eindiffundiert, oxydiert.

Die Bestimmung des Gasinhaltes von Blasensilber, das verschiedenen Betrieben entstammte, ergab als Hauptgas, von einer Ausnahme abgesehen, stets Schwefeldioxyd, neben dem sich noch Kohlendioxyd, Wasserdampf und Stickstoff in durchweg geringer Menge vorfanden¹.

¹ Eine hiervon abweichende Zusammensetzung der Gase im Blasensilber wurde dann beobachtet, wenn nur vom Gießstrahl mechanisch mitgerissene Gase als Ursache der porösen Güsse auftreten. Das so entstandene Blasensilber unterscheidet

Eine deutliche Abhängigkeit des Gasinhaltes von der Zusammensetzung der Legierungen und vom Schmelzverfahren ließ sich nicht nachweisen.



Abb. 55. Warmrisse in einer Silber-Kupfer-Legierung mit 83,5% Ag.

Ebenso war kein Unterschied zwischen Neuschmelzen oder Abfallschmelzen festzustellen. Danach ist unter den Gasen, die von flüssigen

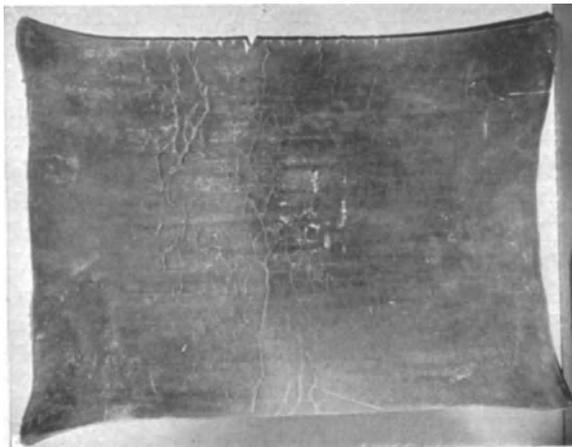


Abb. 56. Walzblech aus dem in Abb. 55 wiedergegebenen Gußstück.

Silber-Kupfer-Legierungen gelöst oder chemisch gebunden und bei der Erstarrung wieder in Freiheit gesetzt werden, für die Entstehung poriger Güsse in erster Linie das Schwefeldioxyd praktisch wichtig. Die außer sich schon äußerlich von dem durch SO_2 -Entbindung entstandenen durch große blasige Aufwölbungen an der Oberfläche.

ihm analytisch noch festgestellten Gase sind von der Schmelze mechanisch festgehalten oder vom Gießstrahl mitgerissen worden.

Bei senkrecht stehender Rundbarrenform sammeln sich die Gase im Gußkopf und im oberen Teil des Gußstückes stark an, bei schräg stehender Rundbarrenform ist eine Anreicherung von Gasporen auf der ganzen oberen Längsseite festzustellen, bei Flachbarren ziehen sich die Gaseinschlüsse auf der Mitte der Breitseite hin bis zum Teil tief ins Gußstück. Teilweise wendet man Rundbarrenformen an, die beim Füllen

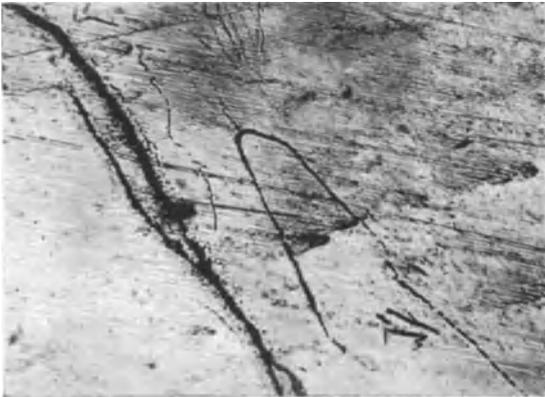


Abb. 57. Schlierenförmig eingelagertes Kupferoxydul in einer langsam gegossenen Silber-Kupfer-Legierung. Vergr. 160×.

der Gießform allmählich aus der Schrägstellung in die Senkrechtstellung übergehen¹.

Die Gießtemperatur liegt etwa 200° über der Liquidustemperatur. Hohe Gießtemperatur und hohe Gießgeschwindigkeit führen nicht nur zu Porigkeit, sondern sie fördern ebenso wie zu hohe Temperatur der Gießform die Bildung eines groben Kristallkornes und das Auftreten von Warmrissen (Abb. 55), die besonders bei Flachbarren entstehen. Die gewöhnlich oxydierten Flächen der Warmrisse verschweißen selbst durch Warm Schmieden nur unvollkommen, so daß auf den Blechen die Risse als Maserungen noch sichtbar sind (Abb. 56). Bei tiefer Gießtemperatur und geringer Gießgeschwindigkeit wird Kupferoxydul schlierenförmig in die Gußstücke hineingezogen (Abb. 57). Bei der Bearbeitung brechen die Kanten sägezahnförmig auf (Abb. 58).

Die Desoxydation und Entgasung von Silber-Kupfer-Schmelzen sind zur Verhinderung der Anreicherung von Kupferoxydul und der Bildung poriger Gußstücke technisch wichtig².

Für Neuschmelzen genügt als Oxydationsschutz die Anwendung einer Holzkohlendecke beim Schmelzen. Der Gießstrahl wird durch ein brennendes Holzschicht vor dem Ausguß des Tiegels oder durch Gießen durch eine leuchtende Gasflamme gegen Oxydation geschützt. Beim Schmelzen von Abfall und Altmaterial, die oft stark oxydiert sind, ist die Anwendung von Desoxydationsmitteln vielfach unumgänglich.

Für Neuschmelzen genügt als Oxydationsschutz die Anwendung einer Holzkohlendecke beim Schmelzen. Der Gießstrahl wird durch ein brennendes Holzschicht vor dem Ausguß des Tiegels oder durch Gießen durch eine leuchtende Gasflamme gegen Oxydation geschützt. Beim Schmelzen von Abfall und Altmaterial, die oft stark oxydiert sind, ist die Anwendung von Desoxydationsmitteln vielfach unumgänglich.

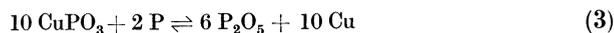
¹ Moser, H.: Mitt. Forsch.-Inst. Edelmet. 4, 103 (1930); 5, 1 (1931).

² Raub, E.: Metallwirtsch. 10, 769 (1931). — Raub, E., H. Klaiher u. H. Roters: Metallwirtsch. 15, 765, 785 (1936).

Von den Desoxydationsmitteln mit hoher Affinität zum Sauerstoff, die den Sauerstoff vollkommen binden, wenn sie in äquivalenter Menge vorhanden sind, ist das Lithium brauchbar, wenig oder ungeeignet sind Kalzium, Magnesium, Beryllium, Aluminium, Silizium, Mangan und Bor. Von den milden Desoxydationsmitteln, die den Sauerstoff erst vollkommen binden, wenn sie in größerer als äquivalenter Menge zugegen sind, wie z. B. Zink, Phosphor, Zinn und Kadmium hat sich Phosphor bewährt. Kadmium, das mehrfach zur Desoxydation von Silber-Kupfer-Schmelzen vorgeschlagen wurde, wirkt zu schwach.

Lithium und Phosphor besitzen den Vorteil, daß sie eine hohe Desoxydationsgeschwindigkeit, verbunden mit rascher Trennung von Desoxydationsmitteloxyd und Metallschmelze, aufweisen und daß ein geringer, im Metall verbliebener Rest Lithium oder Phosphor die technologischen Eigenschaften der Legierungen nicht verschlechtert. Nach der Desoxydation mit Phosphor findet man allerdings durch Analyse der desoxydierten Legierungen ähnlich wie bei Kupferschmelzen¹ neben Phosphor noch Sauerstoff.

Dieses Ergebnis erklärt das folgende Reaktionsschema, auf dem die Desoxydation durch Phosphor beruht:



Zu Beginn der Desoxydation vollzieht sich die Reaktion nach Gleichung (1) mit hoher Geschwindigkeit. Durch die Abnahme an Phosphor und Kupferoxydul verläuft diese Reaktion sehr bald langsamer. Demgegenüber geht die Reaktion (2) offenbar auch bei geringer Kupferoxydulkonzentration mit hoher Geschwindigkeit vor sich, und es wird durch sie der metallischen Phase das Kupferoxydul vollständig entzogen,



Abb. 58. Beim Warmschmieden sägezahnförmig aufgerissenes Gußstück (83,5% Ag, 16,5% Cu).

¹ Hanson, D., S. L. Archbutt u. G. W. Ford: J. Inst. Met. 43, 41 (1930).

da das Cuprometaphosphat darin praktisch unlöslich ist. Inwieweit die Reaktion (3) bei der Desoxydation von Silberschmelzen noch mitwirkt, läßt sich schwer sagen. Sicherlich ist ihre Bedeutung für den gesamten



Abb. 59. Durch Warmrisse zerstörter Silber-Kupfer-Guß (90% Ag). Vergr. 3,5×.

Desoxydationsvorgang gering, da es sich um eine Reaktion zwischen zwei Phasen handelt, die nur an der kleinen Grenzfläche sich vollziehen kann und weiterhin noch dadurch verlangsamt wird, daß in der metallischen Phase die Phosphorkonzentration gering ist¹.

Durch Phosphor und Lithium wird der Abstand zwischen Liquidus und Solidus stark erweitert, wobei sich die Soliduslinie zu tieferen Temperaturen verschiebt. Näher untersucht wurde das ternäre Teilsystem² Ag-Cu-Cu₃P. Es tritt in diesem System ein schon bei 646° schmelzendes Eutektikum mit 17,9% Ag, 30,4% Cu und 51,7% Cu₃P auf. Sowohl phosphorals auch lithiumhaltige Legierungen neigen infolge des vergrößerten Schmelzbereichs in verstärktem Maße zu Seigerungen und zur Bildung von grobem Kristallkorn- und Mikrogefüge im Gußstück, sowie in der bearbeiteten und rekristallisierten Legierung.

Die plastischen Eigenschaften werden durch Phosphor und Lithium nur wenig beeinflußt. Die Zugfestigkeit fällt nach einem anfänglichen Anstieg bei höheren Gehalten wieder langsam ab. Tiefziehfähigkeit und Härte ändern sich ebenfalls nur in geringen Grenzen. Auch auf die Ausscheidungsvorgänge bleiben beide Zusätze ohne deutlichen Einfluß.

¹ Bei der Sauerstoffbestimmung in Legierungen, deren Schmelzen mit Phosphor desoxydiert wurden, erfaßt man nicht den als Kupferoxydul vorhandenen, sondern den gesamten im Cuprometaphosphat sich vorfindenden Sauerstoff, da dieses durch Wasserstoff bis zum Cu₃P reduziert wird.

² Moser, H., K. W. Fröhlich u. E. Raub: Z. anorg. allg. Chem. **208**, 225 (1932).

Steigende Mengen Lithium setzen den Angriff durch verdünnte Essigsäure merklich herauf, Phosphor dagegen verringert ihn. Gegenüber verdünnter Salpetersäure verhalten sich Legierungen mit Phosphor einheitlich, durch Lithium dagegen tritt Passivierung ein¹.

Bisher wurde in die Technik als Desoxydationsmittel nur der Phosphor, der in Form von Kupferphosphid leicht zugänglich und zu handhaben ist, eingeführt, nicht das durchgreifender und schneller desoxydierende Lithium. Bei letzterem ist zu berücksichtigen, daß Lithiumoxyd die Tiegelwandungen stärker angreift und daß bei schnellem Vergießen von kleineren Mengen Schmelzgut leicht Lithiumoxyd eingeschlossen wird, das die Eigenschaften des Gusses sehr nachteilig beeinflusst.

Beim Gießen wirkt sich die starke Verbreiterung des Schmelzintervalls durch Phosphor nachteilig aus, da damit die Neigung zum Auftreten von Warmrissen stark gesteigert wird² (Abb. 59).

Die Verarbeitung der Gußstücke zu Halbzeug geschieht vorwiegend durch Warm Schmieden bis auf eine Dicke von 8 bis 12 mm und nachfolgendes Kaltwalzen. Auf die plastischen Eigenschaften der Bleche ist das Warm Schmieden nicht von deutlichem Einfluß³. Bei dem Warm Schmieden darf die eutektische Temperatur nicht überschritten werden, da die Legierungen durch Auftreten nur geringer Mengen eutektischer Schmelze so weit ihren Zusammenhalt verlieren, daß sie bei mechanischer Beanspruchung vollkommen zerfallen (Abb. 60). Bei den tiefer schmelzenden phosphor-



Abb. 60. Durch Überhitzen beim Warm Schmieden gebrochene Silber-Kupfer-Legierung (83,5 % Ag, 16,5 % Cu).

¹ Bei der galvanischen Versilberung phosphorhaltiger Silber-Kupfer-Legierungen entstehen nach elektrolytischer Entfettung Schwierigkeiten, da durch naszierenden Wasserstoff Phosphorkupfer zu Phosphorwasserstoff unter Zurücklassung von schwammigem Kupfer reduziert wird [Moser, H., K. W. Fröhlich u. E. Raub: *Angew. Chem.* **46**, 562 (1933)].

² Raub, E.: *Mitt. Forsch.-Inst. Edelmet.* **12**, 49 (1938).

³ Moser, H. u. E. Raub: *Mitt. Forsch.-Inst. Edelmet.* **10**, 19 (1936).

haltigen Legierungen ist die Gefahr der Überhitzung und damit der Warmsprödigkeit besonders groß¹.

Geringe Mengen von Kupferoxydul, die als ternäres Eutektikum mit Silber und Kupfer in unvollkommen desoxydierten Legierungen auftreten, beeinflussen das Verhalten bei der Verformung im allgemeinen nur wenig. Primär ausgeschiedenes Kupferoxydul, das schon während der Erstarrung oft zu langen Dendriten auswächst, stört dagegen bei der Bearbeitung stark.

Besondere technische Bedeutung hat auch die Oxydation des Kupfers beim Weichglühen der Silber-Kupfer-Legierungen. Mit

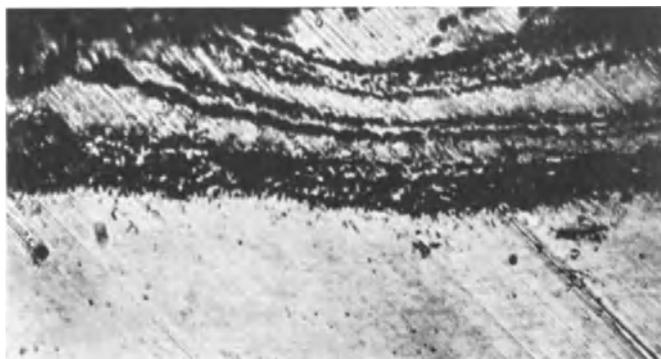


Abb. 61. Zeilenförmige Einlagerung von Kupferoxydul in Silber-Kupfer-Legierung (80% Ag, 20% Cu). Vergr. 460×.

steigendem Silbergehalt nehmen die Schwierigkeiten durch übermäßige Zunderung zu, da durch die rasche Sauerstoffdiffusion die Legierungen tiefergehend oxydiert werden. Durch Beizen in heißer verdünnter Schwefelsäure wird das Kupferoxyd nur von der Oberfläche gelöst. Bei der Weiterverarbeitung von Legierungen mit 80 und 83,5% Ag ordnet sich das unter der Oberfläche liegende Kupferoxydul zeilenförmig an, so daß nach verschiedenen Walz- und Glühprozessen mehrere Zeilen davon untereinander entstehen können (Abb. 61), die zu Schieferbruch führen (Abb. 62). Bei den silberreichsten Legierungen mit 93,5 bis 90,0 Ag entsteht durch die tiefergreifende Oxydation das sog. Blausilber. Man versteht darunter Stellen an der Oberfläche, die beim Polieren keinen Silberglanz annehmen, sondern matt blaugrau bleiben.

Das Blankglühen zur Verhinderung des Zunders wird für Silber-Kupfer-Legierungen selten angewendet. Legierungen aus Schmelzen, die nicht desoxydiert wurden, werden beim Blankglühen in Leuchtgas

¹ Die Herabsetzung des Schmelzpunktes von Silber-Kupfer-Legierungen durch Phosphor wird zur Herstellung von Silber-Kupfer-Phosphor-Loten ausgenützt (U. S. P. 1829903).

oder Wasserstoff wegen ihres Sauerstoffgehaltes durch Wasserstoffkrankheit leicht spröde.

Nur selten äußert sich die Wasserstoffkrankheit als an der Oberfläche sichtbare Blasen. Da das bei der Erstarrung eutektisch ausgeschiedene Oxydul in feiner Verteilung die ganze Legierung durchsetzt, verursacht sie eine mehr oder weniger gleichmäßige Porigkeit, die eine starke Volumenvergrößerung bewirken kann. Auch nach dem Glühen bei tieferer Temperatur, durch das noch keine deutliche Änderung von Zugfestigkeit und Dehnung eintritt, ist die Wasserstoffkrankheit noch an einer starken Senkung der Bruchquerschnittsabnahme festzustellen¹.

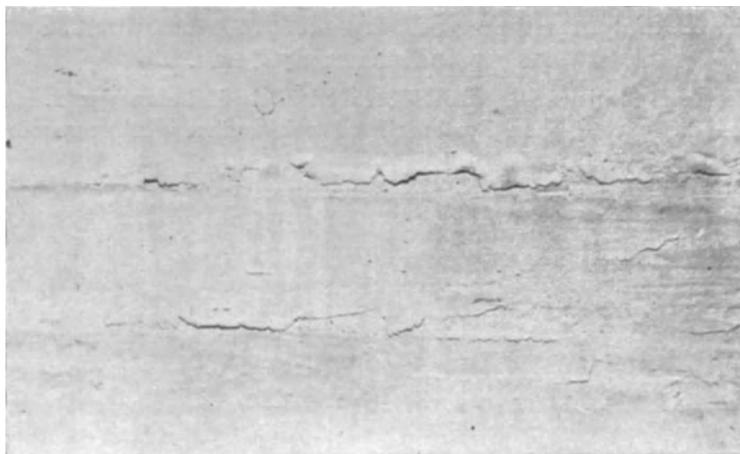


Abb. 62. Walzblech mit Schieferstellen (80% Ag, 20% Cu).

Werden Glühdauer und Glüh Temperatur auf das zulässige Mindestmaß beschränkt (Glüh Temperatur nicht über 650°) und außerdem unnötiger Luftzutritt beim Glühen vermieden, so kann man die Oxydation soweit zurückdrängen, daß sie keine stärkeren Störungen mehr verursacht. Bei der Herstellung von Tiefziehblechen wendet man vereinzelt noch das Glühen in mit Holzkohle gefüllten Kästen an, oder man hält den Sauerstoffzutritt durch Einlegen von Holzkohlen in das Muffeltor zurück.

Die Einordnung der Kristallkörner in die Walzrichtung beim Walzen und die damit verbundene Anisotropie der Festigkeitseigenschaften führen zu der auch von zahlreichen Unedelmetallen und ihren Legierungen bekannten Zipfelbildung beim Rundzug. Da bei geglühten Blechen unter 45° zur Walzrichtung ein Maximum der Dehnung auftritt, ist stets Vierzipfeligkeit vorhanden. Es gelingt nicht leicht, die Zipfelbildung zu unterbinden, man kann ihr jedoch auf ähnlichen Wegen begegnen wie bei Messing.

¹ Raub, E.: Mitt. Forsch.-Inst. Edelmet. 4, 11, 49 (1930).

Eine Beeinträchtigung der Verformungsfähigkeit durch Grobkristallisation beim Weichglühen tritt im allgemeinen nur bei den silberreichsten technischen Legierungen auf.

Die Möglichkeit, durch die Ausscheidungsvorgänge die Festigkeitseigenschaften zu steigern, wird nicht ausgewertet. Es liegen Gegenstände, bei denen erhöhte Festigkeit verlangt wird, gewöhnlich im kaltverformten, harten Zustand vor. Eine wesentliche weitere Steigerung der Festigkeit durch Aushärtung gelingt nicht. Abgesehen davon bietet bei zahlreichen Gegenständen das Homogenisierungsglühen bei hoher Temperatur technische Schwierigkeiten.

2. Die Legierungen des Silbers mit Metallen der 2. Gruppe des periodischen Systems.

Von den Legierungen des Silbers mit den Metallen der 2. Hauptgruppe des periodischen Systems fanden besonderes Interesse die mit

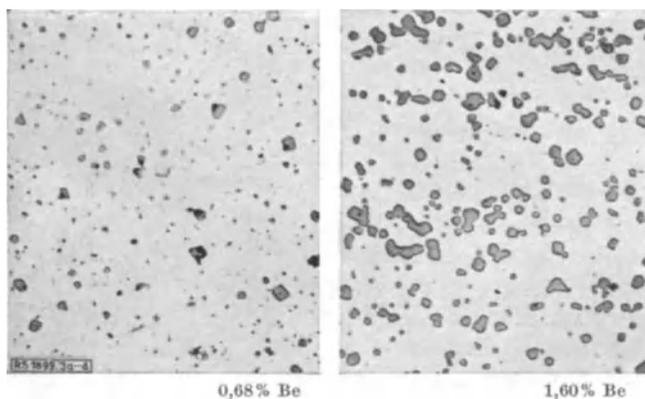


Abb. 63. Silber-Beryllium-Legierungen. Vergr. 300 \times .

Beryllium und Magnesium, und es wurde mehrfach versucht, einige Eigenschaften dieser Legierungen praktisch zu verwerten. Von den Silberlegierungen der anderen Metalle der zweiten Hauptgruppe sind über das Zustandsdiagramm hinaus die Eigenschaften zumeist nicht bekannt. Besser untersucht sind die Eigenschaften der Legierungen aus Silber und den Metallen der 2. Nebengruppe des periodischen Systems.

a) **Silber-Beryllium.** Das zuletzt von O. Winkler¹ untersuchte Zustandsbild Silber-Beryllium weist bei Raumtemperatur zwei Phasen auf, von denen jede nur einen geringen Gehalt des zweiten Metalles hat. Die silberreiche Phase nimmt nach Sloman² bei der eutektischen Temperatur bis zu 0,3% Be auf, bei 750° liegt die Sättigungsgrenze

¹ Winkler, O.: Z. Metallkde. **30**, 162 (1938).

² Sloman, H. A.: J. Inst. Met. **54**, 161 (1934).

schon bei 0,13% Be. Der große Unterschied im spezifischen Gewicht der beiden Phasen führt leicht zu starker Schwereseigerung während der Erstarrung, die eine nahezu vollkommene Trennung in zwei Schichten bewirken kann. Außerdem neigen die Legierungen zu grobkörniger Gefügeausbildung¹.

Die vorliegenden Untersuchungen beschränken sich auf die thermoanalytische, mikroskopische und röntgenographische Untersuchung. Winkler benutzte für die Überprüfung des Zustandsbildes daneben noch die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität.

Das Verhalten bei der mechanischen Bearbeitung wird bestimmt durch das Auftreten der harten und spröden Berylliumkristallite neben den weichen, gut verformbaren silberreichen Mischkristallen. Legierungen mit etwa 1,6% Be lassen sich nach dem Abschrecken von hoher Temperatur noch ziemlich gut bearbeiten, im gegossenen Zustande nach langsamer Abkühlung dagegen nicht. Stärkere Aushärtung tritt wegen des nur geringen Übersättigungsgrades bei der Ausscheidung aus den silberreichen Mischkristallen nicht auf².

Legierungen mit mehr als etwa 0,2% Be lassen sich nur unvollkommen polieren, da durch die harte berylliumreiche Phase, die wegen ihres geringen spezifischen Gewichts einen verhältnismäßig großen Volumenanteil einnimmt (Abb. 63), beim Polieren das Gefüge als Relief heraustritt.

Den Rückgang der spiegelnden Reflexion des polierten Silbers durch Beryllium zeigt Abb. 64, einen entsprechenden Anstieg weist die diffuse Reflexion auf.

Die Reflexion von polierten Silber-Berylliumlegierungen sinkt in normaler Wohnraumatmosfera fast eben so schnell wie die des polierten Silbers (Abb. 64). Beim Vergleich geschliffener Proben ist kein

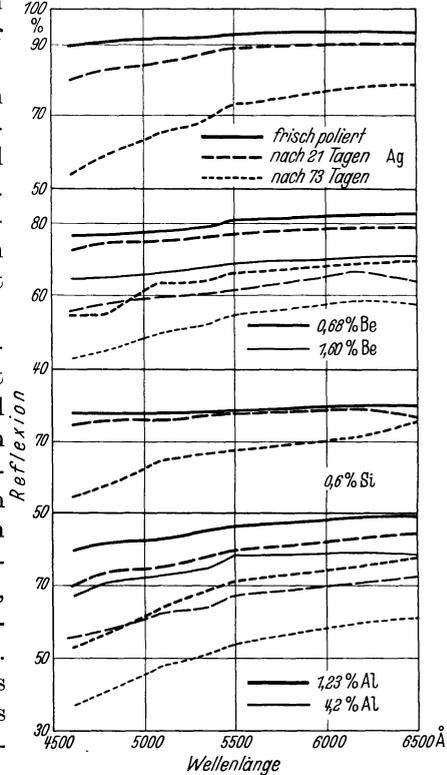


Abb. 64. Reflexion von Silber und Silber-Legierungen.

¹ Sloman, H. A.: Vgl. Fußnote 2, S. 130.

² Unveröffentlichte Versuche von E. Raub.

Unterschied festzustellen. Von Anlaufbeständigkeit der Silber-Beryllium-Legierungen kann keine Rede sein, auch nicht, wenn sie, um weitestgehende Übersättigung des silberreichen Mischkristalls zu erreichen, geglüht und abgeschreckt wurden¹.

Price und Thomas erzeugten auf berylliumhaltigen Silberlegierungen durch Glühen in schwach oxydierender Atmosphäre eine reine Berylliumoxydschicht und erhielten so anlaufbeständiges Silber. Dieses Verfahren läßt sich jedoch nicht praktisch verwerten. Abgesehen von den Schwierigkeiten bei der Herstellung einwandfreier Silber-Beryllium-

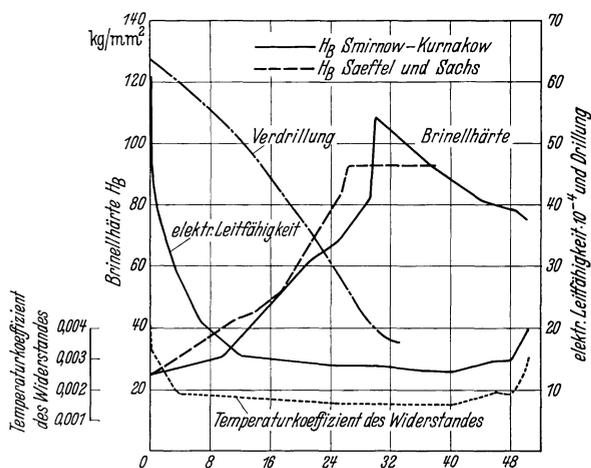


Abb. 65. Elektrische und mechanische Eigenschaften der Silber-Magnesium-Legierungen. (Nach Saefel und Sachs.)

Legierungen wirkt sich die starke Affinität des Berylliums zum Sauerstoff sehr unangenehm aus. Selbst im Vakuum läßt sich die Entstehung von Berylliumoxyd nicht verhindern, da auch bei sehr kleinem Sauerstoffdruck noch Oxydation von Beryllium eintritt. Das Berylliumoxyd trennt sich von der Schmelze nur schwer, es führt zur Entstehung größerer Mengen silberhaltiger Schlacken. Gelangt es in den Guß, so veranlaßt es Schieferbruch. Außerdem begünstigt es offenbar noch die Neigung zur Seigerung.

Zunderfestigkeit ist bei Silber-Kupfer-Legierungen durch Beryllium nicht bzw. nur unter Einhaltung bestimmter Bedingungen zu erreichen. Silberreiche Legierungen mit bis zu 20% Cu können 1% Be enthalten, ohne daß beim Erhitzen in Sauerstoff die Sauerstoffdiffusion im Silber wesentlich verringert und damit die Zunderung verzögert wird. Ob die für einige Fälle nachgewiesene Erhöhung der Säurebeständigkeit² einen

¹ Raub, E. u. M. Engel: Z. Metallkde. **31**, 339 (1939).

² Nach unveröffentlichten Versuchen von K. W. Fröhlich setzt Beryllium den Angriff von verdünnter Salpetersäure auf Silber stark herab.

Legierungen gelingt es nicht, die Oberfläche vor der Glühbehandlung so zu entfetten, daß hierbei die berylliumreiche Phase nicht angeätzt und damit schon vor der Glühbehandlung die Oberfläche matt wird. Die Herstellung der Oxydschichten durch das Glühen in sauerstoffarmer Atmosphäre führt stets zu einer weiteren, sehr starken Abnahme der Reflexion.

Beim Schmelzen und Gießen berylliumhaltiger

Zusatz von Beryllium zu bestimmten technischen Zwecken dienendem Silber rechtfertigt, bedarf noch näherer Prüfung.

b) Silber-Magnesium. Silber nimmt bis zu 8% Mg unter Mischkristallbildung auf. Durch das Magnesium steigt seine Härte sehr stark. Abb. 65 gibt eine Zusammenstellung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften nach Saeftel und Sachs¹ für silberreiche Legierungen mit bis zu 52% Mg wieder. Während Smirnow und Kurnakow² in dem heterogenen Zustandsfeld, das sich an die silberreiche Phase anschließt, einen starken Härteabfall fanden, ist nach Saeftel und Sachs die Härte in diesem Zustandsfeld von der Zusammensetzung der Legierung nahezu unabhängig. Goetzel³ bestimmte für die Legierung mit 7% Mg im Gußzustand eine Brinellhärte von 60 kg/mm², für die mit 10% Mg von 115 kg/mm².

Smirnow und Kurnakow beobachteten bei 50 At.-% Mg einen Tiefstwert der Härte und einen Höchstwert der Leitfähigkeit. Bei der Zusammensetzung AgMg₃ erreichte umgekehrt die Härte ihren Höchstwert, die Leitfähigkeit ihren Tiefstwert. Auch bei Zusatz von Silber zu Magnesium steigt die Härte stark an, die Leitfähigkeit erleidet einen entsprechenden Abfall.

Die Mischungswärme der flüssigen Metalle bei 1050° erreicht bei 50 At.-% Mg einen Wert von 3,00 kcal/g-At.⁴ Der Siedepunkt des Magnesiums steigt durch 8,12 g-At. Ag je 1000 g Mg um 30°⁵.

Nach Goetzel sind die Gießbarkeit, Duktilität und maschinelle Bearbeitbarkeit der silberreichen Legierungen bis zu 10% Magnesium befriedigend.

Die technische Verwertung der starken Verfestigung des Silbers durch Magnesium scheidet an dem chemischen Verhalten. Magnesiumhaltiges Silber wird rasch matt; neben unschönen Verfärbungen tritt stärkere Korrosion unter Oxydation des Magnesiums ein.

Als besonderer Vorteil silberhaltiger Legierungen auf Magnesiumgrundlage wird die Verfestigung ohne Abnahme der Duktilität hervorgehoben. Ihr chemisches Verhalten hängt von der übrigen Zusammensetzung der Legierungen ab und wird nach dem 6. Fortschrittsbericht des Am. Silver Producers' Research Project bei Magnesium-Zink-Legierungen stark verschlechtert, bei Magnesium-Zinn-Legierungen dagegen nur wenig verändert. Die schon geringe Korrosionsbeständigkeit von thalliumhaltigen Legierungen wird durch Silber noch weiter erniedrigt⁶.

¹ Saeftel, F. u. G. Sachs: Z. Metallkde. **17**, 258 (1925).

² Smirnow, W. J. u. N. S. Kurnakow: Z. anorg. allg. Chem. **72**, 31 (1911).

³ Goetzel, C. G.: Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div. **124**, 194 (1937).

⁴ Kawakami, M.: Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **19**, 542 (1930).

⁵ Schneider, A. u. U. Esch: Z. Elektrochem. **45**, 888 (1939).

⁶ Köster, W. u. K. Kam: Z. Metallkde. **31**, 84 (1939).

c) **Silber-Zink.** Das Zustandsbild der Silber-Zink-Legierungen ist dem der Kupfer-Zink-Legierungen ähnlich. Im Gegensatz zu letzteren ist jedoch nach Straumanis und Weerts¹ die Umwandlung der β -Phase eine echte, mit Umkristallisation verbundene Phasenumwandlung, die zum Auftreten der bei niedriger Temperatur beständigen, durch größere Härte und geringere Gittersymmetrie gekennzeichneten hexagonalen ζ -Phase führt. Bei rascher Abkühlung der ungeordneten β -Mischphase entsteht die geordnete, noch kubisch raumzentrierte β' -Phase, die durch Anlassen in die stabile hexagonale ζ -Phase übergeht.

Die β -Umwandlung führt nach Guillet und Cournot² zu einer starken Verfestigung, die einen Härteanstieg von über 200% veranlassen kann. Außerdem sind mit ihrem Auftreten kennzeichnende Farbänderungen verbunden, die zuerst von Heycock und Neville³, später auch von anderen, beobachtet und näher beschrieben wurden⁴. Ungefärbte bzw. schwach gefärbte Legierungen werden nach dem Abschrecken von über etwa 300° rot. Die rote Farbe ist danach der metastabilen β' -Phase eigen und verschwindet beim Übergang in die stabile ζ -Phase.

Die Umwandlungstemperatur bestimmten Owen und Edmunds⁵, die auch die Struktur der ζ -Phase untersuchten. Nach Härte- und Widerstandsmessungen von Weerts⁶ vollzieht sich die Bildung der ζ -Phase aus der geordneten β' -Phase durch Wachstum bei konstanter Kernzahl und konstanter, linearer Wachstumsgeschwindigkeit.

Der Elastizitätsmodul der abgeschreckten, im β' -Zustand befindlichen Legierung fällt nach Köster⁷ bis zu 140° kontinuierlich, springt durch den Übergang in die ζ -Phase bei dieser Temperatur auf den Elastizitätsmodul der letzteren, um bei weiterem Steigen der Temperatur wieder kontinuierlich zu fallen, bis zwischen 260 und 285°, dem Umwandlungsgebiet ζ/β , ein Steilabfall des Elastizitätsmoduls von 8700 auf 3900 kg/mm² eintritt. Die Dämpfung geht bei der β'/ζ -Umwandlung durch einen Höchstwert. Im Gebiet der Phasen Ag_8Zn_5 und AgZn_3 ist der Temperaturegang der Kurven des Elastizitätsmoduls kontinuierlich, ohne Andeutungen von Zustandsänderungen.

Die Bildungswärmen der Silber-Zink-Legierungen liegen auf zwei Geraden, die sich bei 60 At.-% Zn schneiden. Das Maximum der Bildungswärme mit 1,9 kcal/g At. tritt also bei einem Atomverhältnis von 2 Ag:3 Zn auf⁸.

¹ Straumanis, M. u. J. Weerts: Metallwirtsch. **10**, 919 (1931).

² Guillet, L. u. J. Cournot: C. R. Acad. Sci., Paris **182**, 606 (1926).

³ Heycock, C. T. u. F. H. Neville: J. chem. Soc., Lond. **1**, 383 (1897).

⁴ Guillet, L., A. Petit u. J. Cournot: Rev. Métall. **29**, 113 (1932). — Puschin, N.: J. Russ. phys.-chem. Soc. **39**, 353 (1907).

⁵ Owen, E. A. u. J. G. Edmunds: J. Inst. Met. **63**, 265, 279 (1938).

⁶ Weerts, J.: Z. Metallkde. **24**, 265 (1932).

⁷ Köster, W.: Z. Metallkde. **32**, 151 (1940).

⁸ Samson-Himmelstjerna, H. O. von: Z. Metallkde. **28**, 197 (1936).

Versuche über die Ausscheidung der α -Mischkristalle aus der β -Phase stellte Smith¹ an, der dabei die Beziehungen der Anordnung der α -Kristallite zur Lage der ursprünglichen β -Mischphase beobachtete.

Der spezifische Widerstand des Silbers steigt durch Zink rascher an als durch Kadmium, aber weit langsamer als durch Mangan, Aluminium, Zinn und Antimon².

Die atomare Widerstandserhöhung des Zinks durch Silber ist nach Way³ höher als die durch Kupfer und Kadmium, aber tiefer als die durch Gold, Nickel und Eisen. Petrenko⁴ untersuchte die elektrischen Konstanten und die Härte sämtlicher Legierungen.

Während die silberreichen α -Mischkristalle ähnliche mechanische Eigenschaften haben wie das reine Silber (Abb. 66), ist die β -Phase spröde und unbearbeitbar. Auch die γ -Phase ist noch spröde, erst bei darüber hinaus steigendem Zinkgehalt nimmt die Verformbarkeit wieder zu.

Die diamagnetische Suszeptibilität der Legierungen mit 53 bis 65 At.-% Zn fällt nach Smith⁵ in dem Zweiphasengebiet $\beta + \gamma$, beim Verschwinden der β -Kristalle beginnt sie zu steigen und erreicht an der Sättigungsgrenze der γ -Phase ihren Höchstwert. Mit dem Auftreten der δ -Kristalle nimmt sie wieder ab.

Der Zink-Dampfdruck ist auch in den silberreichen Legierungen der α -Phase noch verhältnismäßig hoch.

Schon bei den technisch gebräuchlichen Glühtemperaturen zur Erholung von den Folgen der Kaltbearbeitung, also 500 bis 700°, lassen sich die Verdampfungsverluste durch Wägung feststellen. Untersuchungen über Silbermembranen, die durch Verdampfen des Zinks aus Silber-Zink-Folien im Vakuum hergestellt waren, führten Read und Kilpatrick⁶ durch.

Zink erhöht den Widerstand des Silbers gegen Schwefelwasserstoff und die sich davon ableitenden Schwefelverbindungen. Es wurde daher

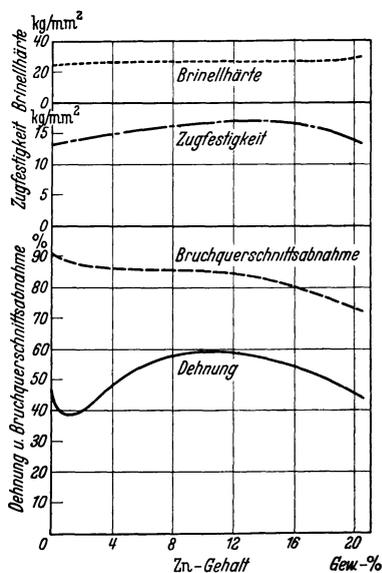


Abb. 66. Plastische Eigenschaften der α -Silber-Zink-Mischkristalle. (Nach Saefel und Sachs.)

¹ Smith, D. W.: Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div. **104**, 57 (1933).

² Hansen, M. u. G. Sachs: Z. Metallkde. **20**, 151 (1928).

³ Way, H. E.: Phys. Rev. [11] **50**, 118 (1936).

⁴ Petrenko, G. J.: Z. anorg. allg. Chem. **184**, 376 (1929); **227**, 415 (1936).

⁵ Smith, C. S.: Physics **6**, 47 (1935).

⁶ Read, H. J. u. H. Kilpatrick: Trans. electrochem. Soc. **74**, 341 (1938).

auch oft als Grundlage für die Herstellung schwer anlaufender Legierungen vorgeschlagen. Für eine erfolgreiche praktische Anwendung bleibt aber auch bei verhältnismäßig hohem Zinkgehalt die Anlaufbeständigkeit der Silber-Zink-Legierungen zu gering. Nach Price und Thomas¹ entsteht auf Silber-Zink-Legierungen in feuchter Atmosphäre eine Oxydschicht, die den Schutz bewirkt. Durch 20 bis 30 min langes Erhitzen auf 250° wird durch Verstärkung der Oxydschicht die Schutzwirkung gesteigert. Die oft auf zinkhaltigen Legierungen beobachtete schmutzigweiße Oxydschicht entsteht nach Price und Thomas durch Einwirkung von Schwefeldioxyd.

Bei langsamer Auflösung in verdünnter Salpetersäure verhalten sich die silberreichen Legierungen im Gebiet der α -Mischkristalle ähnlich wie reines Silber; man beobachtet im Gegensatz zu den Silber-Kupfer-Legierungen eine längere Induktionsperiode vor dem eigentlichen Einsetzen des Angriffs.

Silber beeinflusst nach Centnerszwer und Straumanis² die Auflösung von Zink in Säuren nicht, wenn andere beschleunigende Verunreinigungen fehlen. Guillet, Petit und Cournot³ beobachteten bei der Korrosion von Silber-Zink-Legierungen in Dämpfen von 30%iger Salpetersäure eine deutliche Verzögerung nach dem Ätzen der Proben in Chrom-Salpetersäure.

Bei der Messung des Potentials einer Kette $\text{Zn}/\text{nH}_2\text{SO}_4/\text{Zn-Ag}$ -Legierung wurde stets zwischen 10 und 20 At.-% Ag ein starker Potentialsprung gefunden, der nach Tammann einer Resistenzgrenze entspricht. Im übrigen lassen sich die Ergebnisse der Potentialmessungen nur teilweise mit dem Zustandsbild in Einklang bringen⁴.

d) Silber-Kadmium. Die Silber-Kadmium-Legierungen haben in Aufbau und Eigenschaften viel Ähnlichkeit mit den Silber-Zink-Legierungen. Auch bei ihnen haben die heute noch nicht in allen Einzelheiten aufgeklärten Umwandlungen der β -Phase besonderes theoretisches Interesse. Bei der β -Umwandlung der Silber-Kadmium-Legierungen liegt insofern ein Sonderfall vor, als zwischen den bei hoher und tiefer Temperatur bestehenden Phasen mit kubisch raumzentriertem Gitter eine hexagonale Phase auftritt⁵. Auch bei dieser Umwandlung lassen sich rot bzw. rosa gefärbte Zustände beobachten, die zuerst Rose⁶ an Proben, die über 420° abgeschreckt wurden, beobachtete. Nach Fraenkel

¹ Price, L. E. u. H. J. Thomas: J. Inst. Met. **63**, 29 (1938).

² Centnerszwer, M. u. M. Straumanis: Z. phys. Chem. Abt. A **156**, 23 (1931).

³ Vgl. Fußnote 4, S. 134.

⁴ Kremann, R.: Elektrochemische Metallkunde, S. 107. Berlin 1921. — Petrenko, G. J. u. E. E. Tscherkaschin: Z. Elektrochem. **42**, 398 (1936). — Tammann, G. u. H. Warentrop: Z. anorg. allg. Chem. **230**, 41 (1936).

⁵ Vgl. M. Hansen: Der Aufbau der Zweistofflegierungen, S. 17–21. Berlin 1936.

⁶ Rose, M.: Proc. roy. Soc., Sond. [A] **74**, 218 (1905).

und Wolf¹ ist die Farbe langsam gekühlter Legierungen so charakteristisch, daß man aus ihr bei einiger Übung die Konzentration schätzen kann. Die Farbe des Silbers wird durch Kadmiumzusatz deutlich gelber, sie ändert sich rascher als bei Zinkzusatz. Zwischen etwa 40 und 60% Cd liegen die tief gelb oder rosa gefärbten Legierungen. Bei höherem Kadmiumgehalt verschwindet die Farbe wieder und geht über blaugrau nach grauweiß über². Den Einfluß der β -Umwandlung auf den elektrischen Widerstand, die thermische Ausdehnung und die Dichte untersuchten Fraenkel und Wolf.

Guillet und Cournot³ stellten bei der β -Umwandlung eine deutliche Aushärtung fest. Nach Fraenkel und Wolf sind oberhalb 430° die Legierungen sehr weich, nach dem Abschrecken von 500° streuen die Härtewerte stark und erreichen nur die Härte der bei 180° getemperten Proben, die bei etwa 60—70 kg/mm² liegt.

Köster⁴ beobachtete bei den Umwandlungen $\beta' \rightarrow \zeta$ und $\zeta \rightarrow \beta$, ähnlich wie bei den entsprechenden Umwandlungen der Silber-Zink-Legierungen, sprunghafte Änderungen des Elastizitätsmoduls. Im Gebiet der γ (Ag-Cd)-Phase liegen im Temperaturgang des Elastizitätsmoduls Andeutungen für das Auftreten einer Überstrukturphase vor.

Hume-Rothery und Reynolds⁵ führten Präzisionsmessungen über den Verlauf der Liquiduskurve der α -Silber-Kadmium-Legierungen durch und bestimmten gleichzeitig die durch das unvermeidliche Verdampfen von Kadmium bei der Thermoanalyse verursachte Erhöhung des Erstarrungspunktes, um die von Hume-Rothery aufgestellte Regel nachzuprüfen, nach der der Erstarrungspunkt einfacher Mischkristalllegierungen bei gleicher äquivalenter Zusammensetzung⁶ gleich ist. Gleiche Messungen an Legierungen des Silbers mit Indium, Zinn und Antimon führten zu dem Ergebnis, daß die Erstarrungspunkte von kadmium- und indiumhaltigen Legierungen äquivalenter Zusammensetzung identisch sind, während die von zinn- und antimonhaltigen Legierungen etwas höher, aber ebenfalls auf einer Geraden liegen.

Weibke⁷ errechnete aus Potentialmessungen von Ölander die Bildungswärme der Silber-Kadmium-Legierungen und erhielt dabei die in Abb. 67 angegebenen Werte. Der Höchstwert der Bildungswärme

¹ Fraenkel, W. u. A. Wolf: Z. anorg. allg. Chem. **189**, 154 (1930).

² Schreiner, E.: Z. anorg. allg. Chem. **125**, 173 (1922). — Fraenkel, W. u. A. Wolf: Vgl. Fußnote 1, S. 137. — Guillet, Petit u. Cournot: Vgl. Fußnote 4, S. 134.

³ Guillet, L. u. J. Cournot: Vgl. Fußnote 2, S. 134.

⁴ Vgl. Fußnote 7, S. 134.

⁵ Hume-Rothery, W. u. P. W. Reynolds: Proc. roy. Soc., Lond. [A] **160**, 282 (1937).

⁶ Unter äquivalenter Zusammensetzung ist das Produkt aus Atomprozent und Valenz zu verstehen.

⁷ Weibke, F.: Z. Metallkde. **29**, 82 (1937).

von 1,46 kcal/g-At. wird bei etwa 60 At.-% Cd von der an Kadmiun gesättigten γ -Phase erreicht, die demnach die höchste Beständigkeit aufweist. Die Umwandlungswärme $\gamma \rightarrow \delta$ beträgt etwa 0,09 kcal. Der Gesamtverlauf der Kurve der Bildungswärme der Silber-Kadmium-Legierungen ist ähnlich dem von Samson-Himmelstjerna experimentell festgestellten der Silber-Zink-Legierungen.

Die gesättigten γ -Kristalle weisen ein Maximum der diamagnetischen Suszeptibilität auf, wie auch andere Legierungen vom Typ des γ -Messings¹.

Wie das Zink, so ist auch das Kadmiun auf die plastischen Eigenschaften des Silbers ohne stärkeren Einfluß, solange die Sättigungsgrenze der α -Kristalle nicht erreicht wird. Nach Sterner-Rainer² ist die Zugfestigkeit bei 20% Cd erst 20,8 kg/mm². Noch bei 40% Cd ist die Dehnung gegenüber der des reinen Silbers nur unwesentlich herabgesetzt. Legierungen mit Kadmiungehalten zwischen etwa 50 und 70% sind spröde.

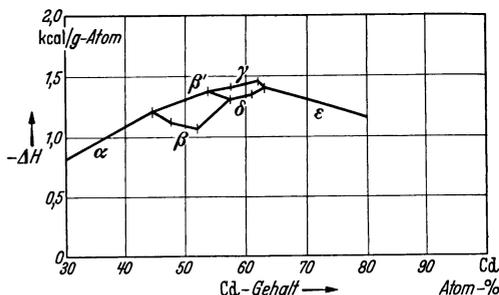


Abb. 67. Bildungswärme der Silber-Kadmium-Legierungen. (Nach Weibke.)

Ein Zusatz von 5% Ag zu Kadmiun hat für Weichlote an Stelle von Blei-Zinn Verwendung

gefunden. Das Kadmiun-Silber-Lot ist letzterem durch höhere Festigkeit bei Zimmertemperatur und bei erhöhter Temperatur überlegen.

Auch das chemische Verhalten der Silber-Kadmium-Legierungen ist dem der Silber-Zink-Legierungen ähnlich. Die Anlaufgeschwindigkeit des Silbers bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Sulfiden bei Raumtemperatur fällt mit steigendem Kadmiungehalt.

Fischbeck³ beobachtete jedoch in Schwefeldampf bei 100° und in Anilin-Schwefel-Lösung keine Erhöhung der Anlaufbeständigkeit bei Legierungen mit bis zu 30% Cd, bei dieser Grenze trat aber eine Resistenzgrenze auf. Alle Legierungen, die über 30% Cd enthielten, blieben anlauffrei. Zahlreiche Versuche zur Herstellung anlaufbeständiger Legierungen oder galvanischer Niederschläge auf Silber-Kadmium-Grundlage blieben ohne ausreichenden Erfolg.

Beim Angriff der Silber-Kadmium-Mischkristalle durch verdünnte Salpetersäure beobachtet man eine Induktionsperiode, die ähnlich der bei Silber-Zink-Legierungen ist.

¹ Smith, C. S.: Vgl. Fußnote 5, S. 135.

² Sterner-Rainer, L.: Die Edelmetallegierungen in Industrie und Gewerbe, S. 86. Leipzig 1930.

³ Fischbeck, K.: Z. Elektrochem. **37**, 597 (1931).

In der Spannungskonzentrationskurve für hohe Temperaturen treten, wie Abb. 68 für 400° zeigt, die zweiphasigen Mischungslücken als Horizontalverlauf auf, während sich in den Mischkristallreihen das Potential ändert. Bei Zimmertemperatur beobachtet man dagegen an den Phasengrenzen Potentialsprünge, wohingegen in den Mischkristallreihen das Potential konstant bleibt.

e) Silber-Quecksilber. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der binären Silberamalgame wurden nur wenig bestimmt. Dazu

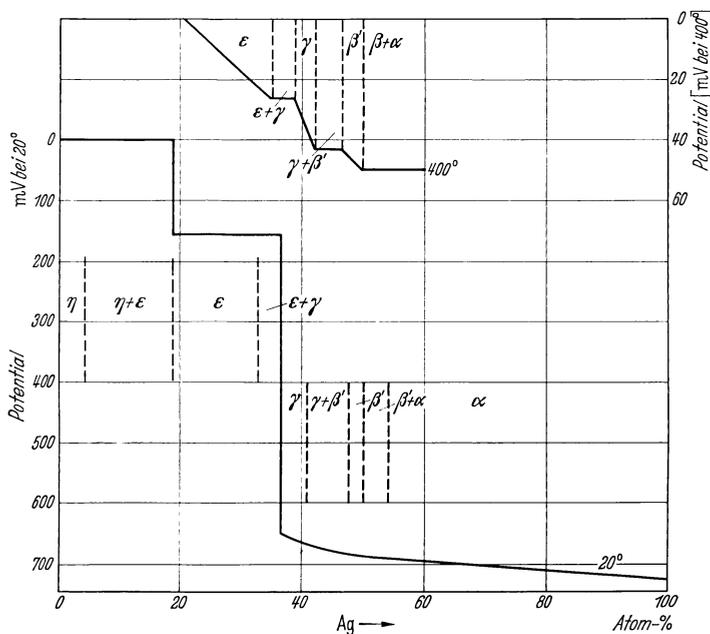


Abb. 68. Potentialkurven der Silber-Kadmium-Legierungen. (Nach Tammann.)

sind die Messungen noch teilweise älteren Datums und ihre Ergebnisse unsicher.

Die Löslichkeit des Silbers in flüssigem Quecksilber ist verhältnismäßig klein, sie steigt zwischen 14 und 213° von $0,04$ auf $1,06\%$.

Die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit des Quecksilbers durch Silbergehalte bis zu 1% maßen Matthiessen und Vogt¹. Weber² ermittelte die Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft bei höheren Silberkonzentrationen. Auf der Silberseite führten Parravano und Jovanovich³ Leitfähigkeitsmessungen an Legierungen mit 0 bis 14% Hg

¹ Matthiessen, A. u. C. Vogt: Pogg. Ann. **116**, 369 (1862).

² Weber, L.: Ann. Phys., Lpz. **23**, 470 (1884).

³ Parravano, N. u. P. Jovanovich: Gazz. Chim. ital. **49 I**, 6 (1919).

durch. Johns und Evans¹ fanden für ein verdünntes Amalgam mit 0,186% Ag einen mit dem Temperaturunterschied steigenden Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit.

Die Kontraktion bei der Bildung der Amalgame steigt nach Maly² mit wachsendem Silbergehalt an und erreicht bei einem Atomverhältnis von 1 : 1 ihr Maximum.

Loebich³ beobachtete die in Kohlendioxyd bei bestimmter Temperatur verdampfte Quecksilbermenge und ermittelte so die Zusammensetzung der festen Phasen. Die bei höherer Temperatur vorhandene feste Phase mit 60% Ag ist durch eine starke Neigung zur Kristallisation in Form von wohlausgebildeten Sphärolithen bei der Erstarrung gekennzeichnet.

In flüssigen Silberamalgamen wandert beim Stromdurchgang das Silber zur Kathode; die Überführungszahl dividiert durch die Konzentration⁴ beträgt $4,0 \cdot 10^{-4}$.

Für elektrochemische Messungen an Silberamalgamen ist wichtig, daß schon bei Raumtemperatur die Diffusion stark ist, so daß an der Oberfläche durch ungleichmäßige Auflösung entstandene Konzentrationsunterschiede gegenüber dem Innern ausgeglichen werden können. Weiterhin liegen die Normalpotentiale beider Metalle nahe beieinander. Reinders⁵ gelangte bei der Messung der elektromotorischen Kraft von Ketten, in denen er Amalgame der verschiedensten Zusammensetzung in Lösungen von $\text{AgNO}_3 + \text{HgNO}_3$ gegen Hg/HgNO_3 als Bezugs elektrode verwandte, zu Ergebnissen, die sich mit unserer gegenwärtigen Kenntnis über das Zustandsbild der Silberamalgame nur teilweise vereinigen lassen.

Quecksilberreiche Amalgame sind gegenüber atmosphärischen Schwefelverbindungen beständig. Man hat versucht, diese Eigenschaft des Amalgams in der Weise auszuwerten, daß man das Silber der Einwirkung von Quecksilberdämpfen bei 150° aussetzte. Durch die Amalgambildung an der Oberfläche wird das Silber aber mattgrau. Außerdem wird durch Diffusion des Quecksilbers ins Innere die Quecksilberkonzentration an der Oberfläche bald verringert und die Schutzwirkung läßt nach.

Nur wenig Silberamalgam findet heute noch zur Feuerver Silberung Verwendung, die wie die Feuervergoldung durch Aufreiben des Amalgams auf den zu versilbernden Gegenstand und Verdampfen des Quecksilbers bei erhöhter Temperatur hergestellt wird. Technisch wichtiger ist die Amalgamierung bei der Silbergewinnung.

¹ Johns, A. L. u. E. J. Evans: *Phil. Mag.* [7] 5, 280 (1928).

² Maly, E.: *Z. phys. Chem.* 50, 209 (1905).

³ Loebich, O.: *J. Inst. Met.* 46, 532 (1931).

⁴ Schwarz, K.: *Mh. Chem.* 66, 218 (1935).

⁵ Reinders, W.: *Z. phys. Chem.* 54, 623 (1906).

3. Legierungen des Silbers mit Metallen der 3. Gruppe des periodischen Systems.

Legierungen des Silbers mit Metallen der 3. Gruppe des periodischen Systems erlangten bis heute keine Bedeutung. Über die Eigenschaften der Legierungen liegen im allgemeinen nur Einzelbeobachtungen vor, selbst die Zustandsbilder sind teilweise noch unbekannt.

Besonderer Aufmerksamkeit begegneten nur die Legierungen mit Aluminium und in letzter Zeit auch die mit Indium.

a) **Silber-Aluminium.** Von den Silber-Aluminium-Legierungen sind technisch interessant die silberreiche und die aluminiumreiche Grenzphase. Bei den anderen Legierungen treten intermetallische Verbindungen und komplizierte Umwandlungen im festen Zustande auf. Alle diese Legierungen sind durchweg spröde und nicht oder nur wenig verformbar. Die physikalischen Eigenschaften in diesem Konzentrationsgebiet wurden aber wegen des Interesses, das sie für die Aufklärung des Zustandsbildes bieten, teilweise untersucht.

Kawakami¹ bestimmte die Mischungswärme von flüssigem Silber und Aluminium; bei 70 At.-% Ag beobachtete er einen Höchstwert von 1,00 kcal je g At. Ag. Broniewski² maß die thermoelektrische Kraft und die Leitfähigkeit, den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes und das Potential sämtlicher Legierungen. Seine Kurven deuten das Vorhandensein der Verbindungen Al_2Ag_3 und $AlAg_3$ an. Die Umwandlungen im Gebiet der β -Phase führen zu einem starken Härteanstieg. Ageew und Shoyket³ beobachteten z. B. bei der Legierung mit 8,43% Al nach langsamer Abkühlung eine mehr als dreimal so hohe Härte wie nach dem Abschrecken von 500°.

Aushärtungserscheinungen, ähnlich denen der Aluminium-Kupfer-Legierungen, treten auf der Aluminiumseite im Gebiet der aluminiumreichen Grenzmischkristalle auf, die bei der eutektischen Temperatur 48% Ag, bei 200° nur noch 0,25% Ag lösen⁴. Da aber die Anfangshärte nicht unerheblich tiefer liegt, bleibt auch im ausgehärteten Zustand die Festigkeit geringer als bei Aluminium-Kupfer-Legierungen. Die Kaltaushärtung ist gering. Bei einer Alterungstemperatur von 130° wird bei der Legierung mit 9,1% Ag nach 3½ Tagen die Höchst Härte durchlaufen, bei 180° tritt nach 12 Stunden schon Erweichung ein.

Während der Aushärtung konnten L. und L. Guillet⁵ wie Wassermann⁶ bei Aluminium-Kupfer-Legierungen röntgenographisch nur das

¹ Vgl. Fußnote 4, S. 133.

² Broniewski, W.: Ann. Chim. Phys. **25**, 80 (1912).

³ Ageew, N. u. D. Shoyket: J. Inst. Met. **52**, 119 (1933).

⁴ Kroll, W.: Metall u. Erz **23**, 555 (1926).

⁵ Guillet, L. u. L.: C. R. Acad. Sci., Paris **209**, 79 (1939).

⁶ Wassermann, G.: Z. Metallkde. **30**, 62 (1938).

Auftreten des Zwischenzustandes feststellen. Erst nach Überschreiten der Höchsthärtigkeit änderten sich die Gitterparameter des übersättigten Mischkristalls.

Durch Zugabe von Magnesium und Mangan läßt sich die Anfangsfestigkeit steigern und damit auch die bei der Aushärtung erzielbare

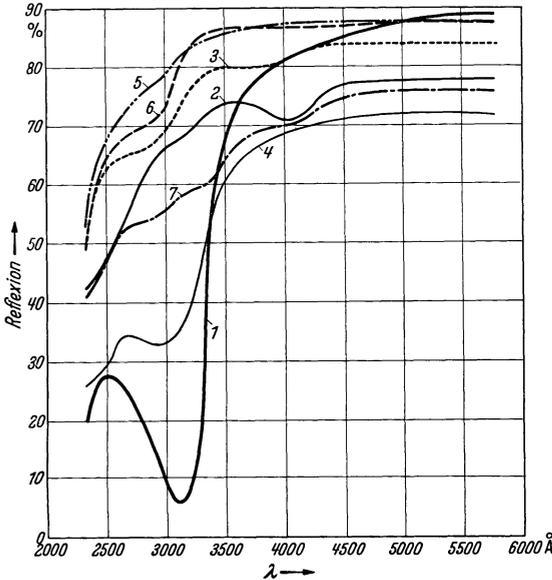


Abb. 69. Reflexion der Silber-Aluminium-Legierungen.
(Nach Wulff.)

Kurve 1 Ag; Kurve 2 Al; Kurve 3 6% Ag; Kurve 4 Ag_2Al ;
Kurve 5 28% Ag; Kurve 6 10% Ag; Kurve 7 68% Ag.

Endfestigkeit, ohne daß jedoch die Werte des Duralumins erreicht werden.

Die Gefügebildungen bei der Entmischung der aluminiumreichen Mischkristalle untersuchten Hansen¹ und Mehl und Barrett². Letztere bestimmten auch die Orientierung der sich aus den aluminiumreichen δ -Mischkristallen auscheidenden γ -Phase und ihr Verhältnis zur Orientierung der Ausgangskristalle.

Die paramagnetische Suszeptibilität des Aluminiums ändert sich durch Zugabe von 2% Ag nicht additiv, sondern

liegt niedriger. Man beobachtet einen Wert³ von $0,600 \cdot 10^{-6}$ für κ_∞ anstatt $0,641 \cdot 10^{-6}$.

Abb. 69 zeigt nach Messungen von Wulff⁴, daß die Reflexion der silberreichen intermetallischen Verbindung Ag_2Al im sichtbaren Licht noch unter der des Aluminiums liegt. Bei aluminiumreicheren, eutektischen Legierungen, in denen aluminiumreiche Mischkristalle als primäre Kristallite auftreten, weist die Reflexionskurve einen ähnlichen Verlauf wie beim Aluminium auf. Die Absolutwerte liegen teilweise aber weit über denen des Aluminiums.

Im Gebiet der silberreichen Mischkristalle steigt die Verfestigung durch Aluminium stark. Die Härte erreicht bei der Sättigungsgrenze

¹ Hansen, M.: Z. Metallkde. **20**, 217 (1928).

² Barrett, C. S. u. R. F. Mehl: Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div. **93**, 78 (1931).

³ Auer, H.: Z. Phys. **92**, 283 (1934).

⁴ Wulff, J.: J. opt. Soc. Amer. **24**, 223 (1934).

etwa den doppelten Wert des reinen Silbers. Das Aluminium ist daher in Sonderfällen für die Herstellung harter Legierungen geeignet. Die Verformbarkeit ist bis zur Sättigungsgrenze des silberreichen Mischkristalls gut, bei höheren Aluminiumgehalten sinkt sie schnell. Die atomare Widerstandserhöhung des Silbers durch Aluminium liegt zwischen der durch Mangan und durch Zinn.

Die experimentell bestimmte Dichte der α -Mischkristalle liegt tiefer als die aus dem Gitterparameter berechnete. Kokubo¹ zeigte, daß dieser Unterschied, nicht, wie Phelps und Davey vermuteten, auf dem Vorhandensein von in Silber gelösten Ag₃Al-Molekülen beruht, sondern nur auf das Vorhandensein von Poren und von Aluminiumoxyd zurückzuführen ist.

Eine kritische Übersicht über die vorliegenden Potentialmessungen an Silber-Aluminium-Legierungen gibt Kremann².

Der Widerstand des Silbers gegen Anlaufen wird durch Aluminium nicht verbessert³. Im Dauerversuch in schwach aggressiver Wohnraumatmosfera beobachtet man sogar eine viel geringere Anlaufbeständigkeit als bei reinem Silber, wie Reflexionskurven frisch polierter und gelagerter Legierungen erkennen lassen⁴ (Abb. 64). Price und Thomas erhielten jedoch durch Aluminium in gleicher Weise anlaufbeständiges Silber wie durch Beryllium, wenn sie durch Glühen bei geringem Sauerstoffdruck eine zusammenhängende Aluminiumoxydschicht auf den Legierungen erzeugten. Die technische Anwendung eines solchen Verfahrens scheidet aber aus den gleichen Gründen wie bei berylliumhaltigen Legierungen aus.

Die Herstellung von Silber-Aluminium-Legierungen bietet keine besonderen Schwierigkeiten, wenn auch die Fernhaltung von Aluminiumoxyd nicht ganz leicht ist. Zur Erzielung einwandfreier Güsse ist das Schmelzen und Gießen im Vakuum nicht erforderlich. Da festes Silber etwa 5% Al löst, lassen sich die Legierungen ohne Schwierigkeit auf Hochglanz polieren, soweit keine Störungen durch eingelagertes Aluminiumoxyd eintreten, die Reflexion von Legierungen der α -Phase bleibt aber schon, besonders bei Annäherung an die Sättigungsgrenze, weit unter der des Silbers (Abb. 64).

Versuche über den Einfluß kleiner Silberzusätze zu Legierungen des Aluminiums wurden von dem American Silver Producers' Research Project angestellt. Danach steigert Silber deutlich die Härte von Aluminium-Silicium-Legierungen, auch nach dem Glühen. Die Sprödigkeit einer Legierung aus 80% Al und 20% Mg wird durch 5% Ag deutlich herabgesetzt.

¹ Kokubo, S.: Sci. Rep. Univ. Sendai [I] **23**, 45 (1934/35).

² Kremann, R.: Elektrochemische Metallkunde, S. 120. Berlin 1921.

³ Jordan, L., L. H. Grenell u. A. K. Herschman: Techn. Pap. U. S. Bur. Stand. **21**, 458 (1926/27). — Price u. Thomas: Vgl. Fußnote 1, S. 136.

⁴ Raub, E. u. M. Engel: Z. Metallkde. **31**, 339 (1939).

b) Silber-Indium¹. Das Silber nimmt bis zu 20,4% Indium unter Mischkristallbildung auf. Der Schmelzpunkt sinkt bei der Grenzkonzentration des Mischkristalls auf 693°.

Die Verformbarkeit des Silbers wird durch Indium wenig beeinflusst, erst nach Erreichen der Sättigungsgrenze des silberreichen Mischkristalls beginnt sie stark zu sinken. Legierungen mit 25 und 30% In lassen sich nur noch wenig durch Hämmern und Walzen ohne Ribbildung bearbeiten, bei 40% In sind sie spröde. Nach Jarrett² steigt die Härte des Silbers mit dem Indiumgehalt bis zu 2% In an, fällt aber bei 4% In unter die des reinen Silbers. Härte und Leitfähigkeit der von 700° abgeschreckten Legierungen erleiden bei längerem Tempern zwischen 100 und 400° Änderungen, durch die die im abgeschreckten Zustand verschiedene Härte der Legierungen mit 1—4% In gleich wird. Die elektrische Leitfähigkeit abgeschreckter Legierungen steigt nach 20stündigem Tempern bei 400° schwach an.

Das Indium beeinflusst in Mengen bis zu 20% die Anlaufbeständigkeit des Silbers nicht deutlich. Die Löslichkeit des Silbers in kalter verdünnter Salpetersäure und heißer Essigsäure ändert sich durch Indium nur wenig, solange sein Gehalt nicht über 7,5% steigt. Bei höheren Indiumsätzen wächst sie deutlich an. Eine Legierung mit 20% In löst sich in 5%iger Essigsäure bei 90° etwa gleich schnell wie die Silber-Kupfer-Legierung mit 20% Cu.

Die Herstellung technisch brauchbarer, anlaufbeständiger Silber-Indium-Legierungsniederschläge auf galvanischem Wege gelingt nicht. Aus Zyanidlösungen lassen sich auf Silber durchsichtige, dünne Indiumschichten abscheiden, die bei hohem Anlaufwiderstand die Farbe und den Glanz des Silbers wenig verändern, aber infolge der außerordentlich geringen Härte des Indiums keinerlei Widerstand gegen mechanische Abnutzung haben. Beim Erhitzen von galvanisch mit Indium überzogenem Silber bilden sich harte, graublaue, anlaufbeständige Legierungsschichten.

4. Legierungen des Silbers mit Metallen der 4. Gruppe des periodischen Systems.

a) Silber-Silizium. Silizium ist in festem Silber praktisch unlöslich, das Vorliegen eines Mischkristalls auf der Siliziumseite ist noch nicht sichergestellt. Bei 4,5% Si liegt das Eutektikum.

Das harte, spröde Silizium beeinflusst die mechanischen Eigenschaften des Silbers sehr stark. Bei klein bleibendem Siliziumgehalt ist die Verformbarkeit ohne Ribbildung jedoch noch gut. Bei der eutektischen

¹ Weibke, Fr. u. H. Eggers: Z. anorg. allg. Chem. **222**, 145 (1935). — Grey, D.: Trans. electrochem. Soc. **65**, 385 (1934). — Raub, E. u. A. Schall: Z. Metallkde. **30**, 149 (1938).

² Jarrett, I. G.: Metals & Alloys **7**, 229 (1936).

Legierung treten nach Walzgraden von 15—20% schon Risse auf, die sich von den Kanten bis zur Mitte ziehen¹.

Die spiegelnde Reflexion von poliertem Silber fällt durch Silizium außerordentlich stark. Schon bei einer Legierung mit 0,4% Si beobachtet man ein Sinken der Reflexion um über 10%, da das in dem Silber feinkörnig eingelagerte Silizium eine gleichmäßige Politur unmöglich macht (Abb. 64). Die Farbe des Silbers wird schon bei ziemlich kleinem Siliziumgehalt grau.

Die Anlaufbeständigkeit des Silbers steigt selbst durch höhere Siliziumzusätze nicht. Im Dauerversuch stellt man höchstens eine gewisse Verzögerung des Anlaufbeginns fest².

b) Silber-Zinn. Die Silber-Zinn-Legierungen bilden die Grundlage für die Herstellung der in der Zahnheilkunde wichtigen Amalgame. Der Silbergehalt der für die Amalgamation verwendeten Legierungen schwankt in verschiedenen Ländern, liegt aber in dem Zustandsfeld, in dem Ag_3Sn und Zinn nebeneinander auftreten (Abb. 70). Die verschiedenen Phasen im Gebiet der silberreichen Legierungen bedingen den komplizierten Verlauf der Eigenschafts-Konzentrations-Kurven der Legierungen mit mehr als 73% Ag (Abb. 70). Bei silberärmeren Legierungen ändern sich die Eigenschaften mit der Zusammensetzung regelmäßig, weichen aber in den meisten Fällen von der additiven Abhängigkeit deutlich ab³.

Die Supraleitfähigkeit des Zinns bleibt bei allen Legierungen erhalten, in denen das Zinn als Phase auftritt. In einem weiten Konzentrationsgebiet ändert sich die Temperatur des Leitfähigkeitssprungs, abgesehen von einem schwachen Minimum bei der eutektischen Konzentration nur wenig⁴. Nähert sich die Zusammensetzung dem Atomverhältnis 3 Ag:1 Sn, so fällt sie stark. Das Ag_3Sn ist trotz eines starken Widerstandsabfalls bei 1° abs. noch nicht supraleitend⁵.

Die atomare Mischungswärme von Silber und Zinn ist nach Kawakami positiv, sie durchläuft oberhalb 60% Ag einen Höchstwert.

Bei der Elektrolyse einer geschmolzenen Silber-Zinn-Legierung mit 25% Ag beobachteten Kremann und Bayer⁶ eine geringe Entmischung, die zur Anreicherung von Silber an der Kathode führte.

Bis zum Ag_3Sn haben die Legierungen das Potential des reinen Zinns; beim Ag_3Sn tritt ein starker Potentialsprung auf, dem bei höherem

¹ Tammann, G. u. H. Hartmann: Z. Metallkde. **29**, 142 (1937).

² Raub, E. u. M. Engel: Vgl. Fußnote 1, S. 132.

³ Der von J. F. Spencer und M. E. John [Proc. roy. Soc., Lond. [A] **116**, 61 (1927)] beobachtete sonderbare Verlauf der Suszeptibilität-Konzentrationskurve dürfte auf Versuchsfehlern beruhen.

⁴ Allen, J. F.: Phil. Mag. [7] **16**, 1005 (1933).

⁵ Haas, W. J. de, E. van Aubel u. J. Voogd: Comm. Leiden **1929**, Nr. 197.

⁶ Kremann, R. u. K. Bayer: Sitzgsber. Wien, Math.-naturwiss. Kl., Abt. 2b, **134**, 649 (1925).

Silbergehalt (82 bis 83 At.-%) ein zweiter schwächerer folgt, der auf eine Resistenzgrenze der β -Phase hindeutet¹.

Silberreiche Legierungen lassen sich gut kalt verformen, solange die Grenze der homogenen Mischkristalle nicht überschritten wird. Die Verfestigung im Gebiet der α -Phase steigt mit fallendem Silbergehalt weit stärker als bei Zink und Kadmium.

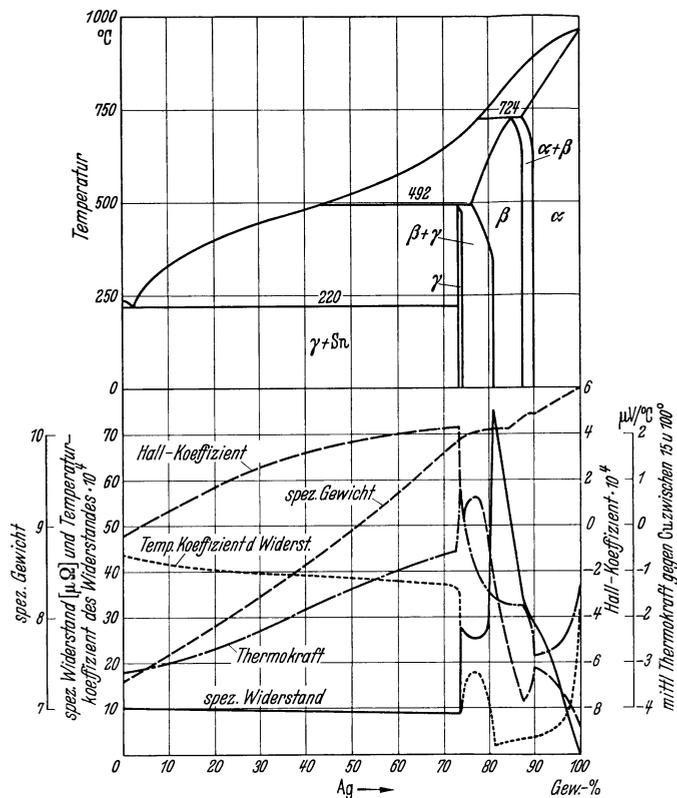


Abb. 70. Zustandsbild und Eigenschaften der Silber-Zinn-Legierungen. (Nach John und Evans.)

Bei der Herstellung der Silber-Zinn-Legierungen bereitet die starke Neigung zur Seigerung einige Schwierigkeiten. Silberreiche Legierungen, die durch Walzen oder Ziehen verformt werden sollen, müssen von Oxyd freigehalten werden, da Zinndioxyd, das leicht in den Gußstücken zurückgehalten wird, beim Walzen zu Schieferbruch führt.

Der Widerstand des Silbers gegen Anlaufen wird durch Zinn nicht deutlich beeinflusst. Price und Thomas erhielten bei einer Legierung mit 7,5% Sn eine gewisse Verbesserung der Anlaufbeständigkeit nach

¹ Puschin, N.: Vgl. Fußnote 4, S. 134.

dem Erhitzen auf 250° durch die dabei gebildete Zinndioxydschicht. Das Zinn soll in Schwefeldioxyd enthaltender Atmosphäre elektrochemische Korrosion hervorrufen.

Murphy¹ beobachtete, daß die Umwandlung von Zinn mit einem Reinheitsgrad von 99,98% durch geringe Silberzusätze stark verzögert wird, selbst wenn versucht wird, durch Zugabe von grauem Zinn die Keimbildung anzuregen.

Das Silber bewirkt in Zinn Kornverfeinerung, die am stärksten bei einem Silbergehalt von 0,015 bis 0,02% nach Bearbeitung und nachfolgender Rekristallisation bei Zimmertemperatur ist² und bei erhöhter Temperatur nur teilweise verloren geht. Geringe Silberzusätze rufen einen Anstieg der Zugfestigkeit des Zinns hervor, der etwa 50% des Wertes von reinem Zinn erreicht. Durch Abschrecken von 210° ist ein starker Anstieg der Zugfestigkeit zu erreichen, der bei 0,2% Ag 250% beträgt, nach längerem Lagern bei Zimmertemperatur jedoch wieder verschwindet.

Die eutektische Legierung (3,5% Ag), deren Zugfestigkeit mehr als doppelt so hoch liegt wie die silberärmeren Legierungen, ändert ihre Festigkeit nach längerem Lagern bei Zimmertemperatur nicht, bei 100° nur wenig; nach 3stündigem Erhitzen auf 210° nimmt die Festigkeit stark ab. Beim Abschrecken von 210° behält sie jedoch ihren ursprünglichen Wert.

Hargreaves³ und Hills untersuchten die beim Verformen des Silber-Zinn-Eutektikums auftretende Erweichung. Hanson und Sandford⁴ stellten in Langzeit-Kriechversuchen fest, daß Silber in Mengen bis zu 3,5% den Widerstand des Zinns gegen Kriechen sehr stark steigert.

c) **Silber-Blei.** Die Silber-Blei-Legierungen kristallisieren unter Bildung eines Eutektikums, das 97,5% Pb enthält. Die Löslichkeit des Silbers in Blei ist sehr gering. Die Löslichkeit des Bleis in Silber ist offenbar wesentlich größer⁵. Dem Zustandsbild entsprechend ist die Mischungswärme negativ⁶, nach von Samson-Himmelstjerna⁷ erreicht sie bei 500° einen Höchstwert von — 0,8 kcal/g-At. bei etwa 70 At.-% Pb.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit des Bleis wird durch geringe Silberzusätze herabgesetzt⁸ und auch die Rekristallisation nach geringer Verformung stark verzögert. Die Diffusionskonstante von Silber in

¹ Murphy, A. J.: J. Inst. Met. **35**, 119 (1926).

² Hanson, D., E. J. Sandford u. H. Stevens: J. Inst. Met. **55**, 115 (1934).

³ Hargreaves, F. u. R. J. Hills: J. Inst. Met. **41**, 257 (1929).

⁴ Hanson, D. u. E. J. Sandford: J. Inst. Met. **59**, 159 (1936).

⁵ Literatur s. M. Hansen: Der Aufbau der Zweistofflegierungen, S. 46. Berlin 1936.

⁶ Kawakami, M.: Vgl. Fußnote 4, S. 133.

⁷ Samson-Himmelstjerna, H. O. von: Z. Metallkde. **28**, 197 (1936).

⁸ Jenckel, E.: Z. Metallkde. **30**, 396 (1938).

Blei steigt zwischen 220 und 285° von $0,13 \cdot 10^{-2}$ auf $0,79 \cdot 10^{-2}$ cm²/Tag und bleibt deutlich unter dem Diffusionswert des Goldes¹.

Bei der Elektrolyse geschmolzener Silber-Blei-Legierungen tritt eine Anreicherung von Silber an der Kathode ein².

Die Dichte und Leitfähigkeit ändern sich nahezu additiv mit der Zusammensetzung³, ebenso verhält sich auch die magnetische Suszeptibilität⁴.

Silber-Blei-Legierungen sind noch bei einem Bleigehalt von 10% supraleitend. Allen⁵ beobachtete einen Höchstwert des Restwiderstandes bei einer Legierung mit etwa 6% Pb, durch den die Sättigungsgrenze des silberreichen Mischkristalls angedeutet wird.

Die Brinellhärte steigt mit dem Silbergehalt nur langsam und erreicht nach Yoldi⁶ bei 75% Ag erst einen Wert von 18,6 kg/mm². Kaltverformung bis zu 81% ruft bei der eutektischen Legierung keine deutliche Änderung der Härte hervor⁷. Nach Greenwood⁸ erhöhen geringe Silberzusätze die Bruchfestigkeit des Bleis stark⁹.

Lötungen mit einer Silber-Blei-Legierung, die 5% Ag enthält, sind nach Versuchen, die vom American Silver Producers' Research Project angestellt wurden, unter Umständen den gewöhnlichen Zinn-Blei-Lötungen überlegen.

Silberreiche Legierungen mit 3 bis 4% Pb bilden nach Dayton¹⁰ ein ausgezeichnetes Lagermetall für hochbeanspruchte Lager im Flugzeugbau, das der Blei-Bronze überlegen ist. Nach Faust und Thomas¹¹ wird die Silber-Blei-Legierung zweckmäßig galvanisch auf den Lager-schalen abgeschieden.

Von den chemischen Eigenschaften der Silber-Blei-Legierungen ist das Verhalten beim oxydierenden Schmelzen für die Verhüttung des Silbers

¹ Hevesy, G. v. u. W. Seith: Z. Elektrochem. **37**, 528 (1931). — Seith, W. u. J. G. Baird: Z. Metallkde. **24**, 193 (1932). — Seith, W. u. A. Keil: Z. phys. Chem. Abt. B **22**, 350 (1933).

² Kremann, R. u. B. Korth u. E. I. Schwarz: Sitzgsber. Wien, Math.-naturwiss. Kl., Abt. 2a **139**, 286 (1930). — Kremann, R. u. K. Bayer: Sitzgsber. Wien, Math.-naturwiss. Kl., Abt. 2b, **134**, 649 (1925).

³ Matthiessen, A.: Pogg. Ann. **110**, 36, 212 (1860).

⁴ Montgomery, C. G. u. W. H. Ross: Phys. Rev. **43**, 358 (1933).

⁵ Allen, J. F.: Phil. Mag. [7] **16**, 1005 (1938).

⁶ Yoldi, F.: Ann. Soc. espan. fis. quim. **28**, 1055 (1930).

⁷ Hargreaves, F. u. R. J. Hills: J. Inst. Met. **51**, 257 (1929).

⁸ Greenwood, J. N.: Chem. Engr. Min. Rev. **28**, 384 (1936). Ref. Chm. Zbl. **1936 II**, 3720.

⁹ Härtbare Bleilegierungen erhielten B. Garre u. F. Vollmert [Z. anorg. allg. Chem. **210**, 77 (1933)] durch Zusatz geringer Mengen von Ag₃Sn, AgCd₄ und Ag₂Cd₃ zu Blei. Diese Legierungen wiesen nach dem Abschrecken von 250° eine deutlich höhere Härte auf als nach langsamer Abkühlung.

¹⁰ Dayton, R. W.: Eighth Prog. Rep. Amer. Silver Producers' Res. Project 1939. — Metals & Alloys **9**, 323 (1938).

¹¹ Faust, C. L. u. B. Thomas: Trans. electrochem. Soc. **75**, 185 (1939).

und für die dokimastische Silberprobe gleich wichtig. Es liegen hierüber und über den Einfluß der übrigen Edelmetalle auf diese Vorgänge eingehende Angaben in dem Schrifttum über die Probierkunde vor. Der Widerstand des Silbers gegen Anlaufen wird durch Blei erniedrigt. Nach Potentialmessungen von Laurie¹ und Puschin² weisen die Legierungen bis über 90% Ag das Potential des Bleis auf. Die Wasserstoffüberspannung bleibt an Silber-Blei-Elektroden nach Raeder und Brun³ bis zu etwa 50 At.-% Ag gleich der des Bleis, steigt dann bis zu 88 At.-% Ag an, um mit weiter wachsendem Silbergehalt auf den Wert des reinen Silbers abzufallen.

Silberhaltiges Blei dient als Anode für die Herstellung von reinem Elektrolytzink nach dem Tainton-Verfahren. Verwendet man bei der Elektrolyse an Stelle von Reinbleianoden solche aus einer 1% Ag enthaltenden Legierung, so gelingt es, den Bleigehalt des kathodisch abgeschiedenen Zinks stark zurückzudrängen.

Rey, Coheur und Herbiet⁴ fanden bei der Prüfung der anodischen Löslichkeit von reinem und von silberhaltigem Blei in schwefelsaurer Zinksulfatlösung, daß die Blei-Silber-Elektrode nur anfänglich eine geringe Auflösung zeigt, die bald zum Stillstand kommt. Bei reinen Bleianoden läßt der zu Beginn der Elektrolyse sehr starke Angriff zwar auch allmählich nach, hört aber nicht auf. Auch als Anode im Chrombad soll Hart- oder Weichblei nach Silberzusatz weniger angegriffen werden. Die Korrosion und Deckschichtenbildung von Blei-Silberanoden bei der Elektrolyse von Alkalichloriden verfolgten Rabinovitsch und Rubantchik⁵.

5. Legierungen des Silbers mit Metallen der 5. Gruppe des periodischen Systems.

Von den Legierungen des Silbers mit Metallen der 5. Gruppe des periodischen Systems seien nur die mit Antimon und Wismut erwähnt. Am besten unterrichtet sind wir über die Eigenschaften der Silber-Antimon-Legierungen. Technische Bedeutung erlangten weder die Legierungen mit Antimon noch die mit Wismut.

a) **Silber-Antimon.** Das Zustandsbild der Silber-Antimon-Legierungen gleicht in seinem Aufbau dem der Silber-Zinn-Legierungen. Das rombisch kristallisierende Ag_3Sb erleidet nach Weibke und Efinger⁶ eine Umwandlung, die sich bei 440 bis 449° vollzieht und wahrscheinlich in einem Ordnungsvorgang besteht. Die Umwandlung ließ sich besonders

¹ Laurie, A. P.: J. chem. Soc., Lond. **65**, 1037 (1894).

² Puschin, N.: J. Russ. phys.-chem. Ges. **39**, 901 (1907).

³ Raeder, M. G. u. J. Brun: Z. phys. Chem. **133**, 25 (1928).

⁴ Rey, M., P. Coheur u. H. Herbiet: Trans. electrochem. Soc. **73**, 315 (1938).

⁵ Rabinovitsch, M. A. u. A. S. Rubantchik: J. Chim. Ukraine **6**, 245 (1931). Ref. J. Inst. Met., Met. Abstr. **53**, 78 (1933).

⁶ Weibke, F. u. J. Efinger: Z. Elektrochem. **46**, 53, 61 (1940).

durch Potentialmessungen bei höherer Temperatur nachweisen. Aus dem Zustandsbild läßt sich auch der Verlauf der Eigenschaft-Konzentrationskurven erklären¹ (Abb. 71).

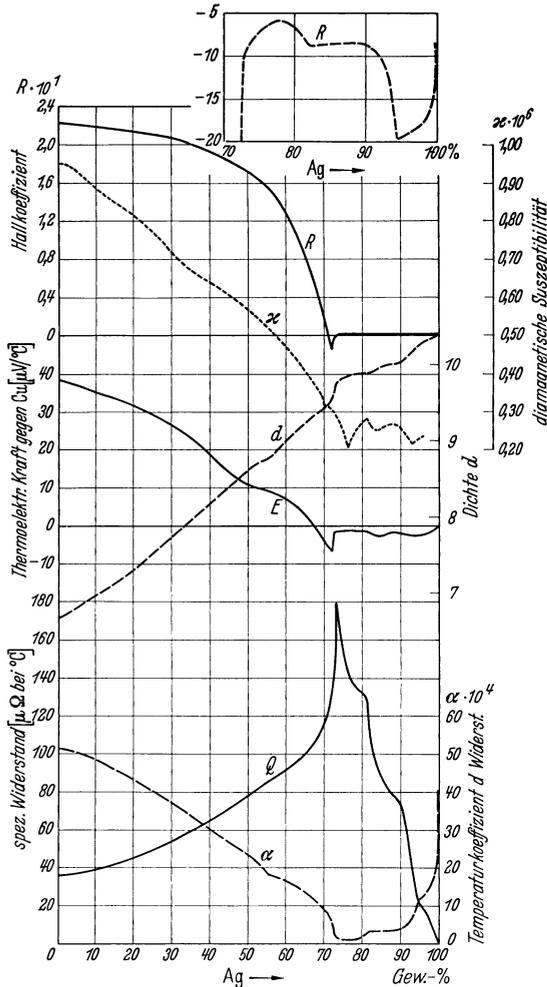


Abb. 71. Physikalische Eigenschaften der Silber-Antimon-Legierungen. (Nach John, Stephens und Evans.)

Zwischen 0 und 75 At.-% Sb verlaufen diese fast linear, nur die eutektische Konzentration prägt sich bei einigen Eigenschaften als deutlicher Knick aus. Die Verbindung Ag_3Sb tritt sogar in der Dichtekurve durch eine deutliche Diskontinuität hervor. Die Wasserstoffüberspannung an Ag_3Sb ist aber nicht merklich verschieden von der an reinem Antimon, während sich die Phasengrenzen der silberreichen Legierungen durch Unterschiede in der Wasserstoffüberspannung erkennen lassen². Der experimentell bestimmte Elastizitätsmodul des Ag_3Sb entspricht mit einem Wert von 6000 kg/mm^2 dem aus der Mischungsregel berechneten³.

Die Mischungswärme von flüssigem Antimon und Silber ist positiv und zeigt bei gleichen Atomverhältnissen den gleichen Verlauf wie bei Silber-Zinn-Legierungen⁴.

Die Entmischung bei der Elektrolyse einer geschmolzenen Legierung mit 50 At.-% Sb ist gering, läßt aber ebenfalls eine deutliche Anreicherung des Silbers an der Kathode erkennen⁵.

¹ Evans, E. J. u. Mitarbeiter: *Phil. Mag.* [7] **22** II, 417, 435 (1936).

² Raeder, M. G. u. J. Brun: *Z. phys. Chem. Abt. A* **133**, 28 (1928). — Raeder, M. G.: *Z. phys. Chem. Abt. B* **6**, 40 (1929).

³ Portevin, A. u. L. Guillet: *C. R. Acad. Sci., Paris* **203**, II, 237 (1936).

⁴ Kawakami, M.: Vgl. Fußnote 4, S. 133.

⁵ Kremann, R. u. K. Bayer: Vgl. Fußnote 6, S. 145.

Die silberreichen α -Mischkristalle sind noch befriedigend verformbar. Die Verfestigung des Silbers durch Antimon ist geringer als die durch Aluminium. Nach Sterner-Rainer liegt die Zugfestigkeit einer Legierung mit 6,5% Sb bei 25,6 kg/mm², die Brinellhärte bei 42 kg/mm². Die Legierungen der β -Phase sind spröde.

Die Farbe des Silbers ändert sich durch Antimon ziemlich rasch. Legierungen mit 10% Sb sind schon deutlich grau gefärbt.

Ein Einfluß des Antimons auf die Anlaufbeständigkeit des Silbers konnte bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Es wurde dem Antimon vielfach eine Steigerung der Anlaufbeständigkeit von Silber besonders in Mehrstofflegierungen zugeschrieben, dieses Ergebnis ließ sich jedoch nicht bestätigen.

b) Silber-Wismut. Von den Silber-Wismut-Legierungen wurden neben dem Zustandsbild Mischungswärme¹, elektrische Leitfähigkeit², Dichte, magnetische Suszeptibilität und Potential³ untersucht.

Silber und Wismut bilden ein System mit einem Eutektikum bei etwa 2,5% Ag. Die negative Mischungswärme der flüssigen Metalle bei 1050° erreicht nach Kawakami bei 56 At.-% Ag einen Höchstwert von -1,1 kcal/g-At. Die Dichte ändert sich nach Stephens und Evans⁴ mit der Zusammensetzung nicht linear, sondern weist höhere Werte auf. An der Sättigungsgrenze der silberreichen Mischkristalle ist ein deutlicher Knick in der Dichte-Konzentrationskurve zu beobachten. Die diamagnetische Suszeptibilität des Wismuts steigt bis zur eutektischen Zusammensetzung, fällt dann aber nahezu linear mit der Zusammensetzung bis zur Grenze der silberreichen Mischkristalle.

Die Verformbarkeit des Silbers nimmt durch Wismut rasch ab, schon Legierungen mit 1% Bi reißen beim Kaltwalzen.

Bei der Elektrolyse einer geschmolzenen Silber-Wismut-Legierung mit 50% Bi findet eine geringe Entmischung statt. Das Silber wandert zur Kathode⁵.

Die für bearbeitbare Legierungen zulässigen Wismutgehalte beeinflussen die chemischen Eigenschaften kaum, insbesondere ist keine Änderung der Anlaufbeständigkeit festzustellen.

6. Legierungen des Silbers mit Metallen der 6. bis 8. Gruppe des periodischen Systems.

Silber-Mangan. Unter den Metallen der 6. bis 8. Gruppe hat abgesehen von den Platinmetallen das Mangan eine weitreichende Mischbarkeit mit Silber im flüssigen und festen Zustande. Der Abfall der

¹ Kawakami, M.: Vgl. Fußnote 4, S. 133.

² Matthiessen, A.: Pogg. Ann. **110**, 217 (1860).

³ Laurie, A. P.: J. chem. Soc., Lond. **65**, 1034 (1894).

⁴ Stephens, G. O. u. E. J. Evans: Phil. Mag. [7] **22**, II, 435 (1936).

⁵ Kremann, R. u. K. Bayer: Sitzgsber. Wien, Math.-naturwiss. Kl., Abt. II b **134**, 653 (1925).

elektrischen Leitfähigkeit des Silbers durch Mischkristallbildung mit Mangan bleibt kleiner als der durch Antimon und Aluminium verursachte¹.

Die Verfestigung des Silbers ist ziemlich gering². Die Härte steigt nach Saefel und Sachs bei geringem Mangengehalt zwar zunächst rasch, dann aber nur noch langsam, um mit der Annäherung an die Sättigungsgrenze der silberreichen Mischkristalle wieder rascher zuzunehmen.

Nach den Potentialmessungen von Arrivaut³ tritt an der Sättigungsgrenze der silberreichen Mischphase ein Potentialsprung auf. Siebe⁴ fand gegenüber zahlreichen Angriffsmitteln bei etwa 0,25 Mol Mn eine Resistenzgrenze. Untersuchungen über die Anlaufbeständigkeit der Silber-Mangan-Legierungen führten nicht zu einem klaren Ergebnis, eine deutliche Erhöhung der Anlaufbeständigkeit des Silbers ist sicher nicht vorhanden.

C. Die Drei- und Mehrstofflegierungen des Silbers.

Im Rahmen von Arbeiten über die Herstellung anlaufbeständiger oder harter Silberlegierungen wurden zahlreiche silberreiche Drei- und Mehrstofflegierungen auf ihre technologischen Eigenschaften untersucht⁵. Hierbei zeigten sich gegenüber den entsprechenden binären Legierungen keine Besonderheiten. Es ist vielmehr in fast allen Fällen möglich, die Eigenschaften der Mehrstofflegierungen ohne weiteres aus denen der binären abzuleiten, so daß sich erübrigt, auf diese Arbeiten näher einzugehen.

Eine Darstellung der bekannten ternären und der wenigen untersuchten quaternären Zustandsbilder gibt E. Jänecke⁶.

1. Kupferhaltige Drei- und Mehrstofflegierungen.

a) Silber-Kupfer-Zink. α) Zustandsbild und Eigenschaften. Die Liquidusisothermen des Systems Silber-Kupfer-Zink bestimmte Leach⁷. Die zinkreichen Legierungen mit den niedrigsten Schmelzpunkten sind technisch unwichtig. In der Silberecke von 100 bis 80% Ag liegen die

¹ Hansen, M. u. G. Sachs: Z. Metallkde. **20**, 151 (1928).

² Saefel, H. u. G. Sachs: Z. Metallkde. **17**, 294 (1925).

³ Arrivaut, G.: Z. anorg. allg. Chem. **83**, 193 (1913).

⁴ Siebe, P.: Z. anorg. allg. Chem., **108**, 174 (1919).

⁵ Jordan, L., L. H. Grenell u. H. K. Herschman: Vgl. Fußnote 2, S. 27. — Price, L. E. u. G. J. Thomas: Vgl. Fußnote 1, S. 136. — Sterner-Rainer, L.: Die Edelmetallegerierungen in Industrie und Gewerbe, S. 90—102. Leipzig 1930. — J. Spanner in O. Bauer, O. Kröhnke u. G. Masing: Die Korrosion metallischer Werkstoffe, Bd. 2, S. 794. Berlin 1938.

⁶ Nach E. Jänecke (Kurzgefaßtes Handbuch aller Legierungen, Leipzig 1937) sind die Zustandsdiagramme von 26 ternären Systemen bekannt.

⁷ Leach, R. H.: Met. Ind. **1930**, 337 u. 369.

Legierungen, die als Werkstoff für die Silberwarenindustrie Interesse fanden. Die Legierungen mit 80 bis 10% Ag umfassen die Lote¹.

Die bei der Kristallisation auftretenden festen Phasen werden durch die große Ähnlichkeit der beiden Systeme Silber-Zink und Kupfer-Zink weitgehend beeinflusst (Abb. 72). Die einander entsprechenden binären Phasen erstrecken sich teilweise als ternäre Mischkristalle über das ganze Feld der Dreistofflegierungen². Infolge der begrenzten gegenseitigen Löslichkeit von Kupfer und Silber sind die α -Phasen auf kleine Gebiete des ternären Zustandsbildes beschränkt.

Die Löslichkeit des Kupfers in den α -Silber-Zink-Mischkristallen ist nahezu gleich der in Silber und fällt auch mit der Temperatur stark ab³.

Die ternäre, silberreiche α -Phase erstarrt unter Schichtkristallbildung, Homogenisierung ist weder durch sehr langsame Abkühlung noch durch lang andauerndes Tempern bei hoher Temperatur zu erreichen. Erst nach Vorverformung tritt sie beim Glühen rasch ein.

Die Umwandlungen der binären β -Phasen führen zu Änderungen, durch die nur noch ein kleiner Rest ternärer β -Kristalle in der Mitte des ternären Gebietes bei der Abkühlung erhalten bleibt, ebenso verschwinden die ternären δ -Kristalle.

In Zahlentafel 33 sind nach Leach einige physikalische Eigenschaften einer Anzahl von ternären Legierungen zusammengestellt.

Die silberreichen α -Mischkristalle neigen stark zur Sammelkristallisation. Dabei nimmt die Zugfestigkeit ab, die Härte ändert sich dagegen nicht merklich. Die durch Aushärtung zu erreichende Verfestigung der silberreichen α -Mischkristalle bleibt hinter der binären Legierungen mit gleichem Kupfergehalt zurück (Abb. 73). Die Silber-Kupfer-Zink-Legierungen erreichen schon nach dem Abschrecken von 520° beim

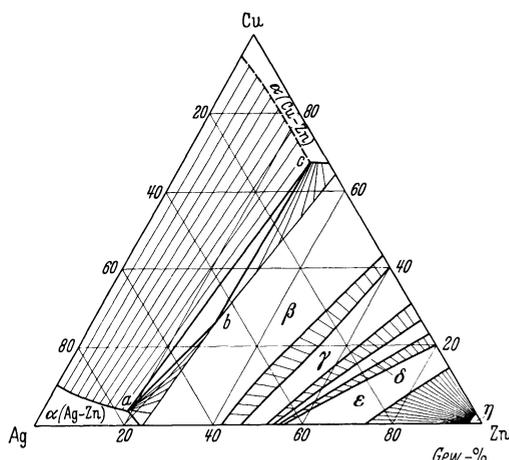


Abb. 72.
Zustandsbild der festen Silber-Kupfer-Zink-Legierungen.
(Nach Keinert.)

¹ Einzelangaben über die Schmelzpunkte bestimmter Legierungen wurden in großer Zahl veröffentlicht. Literaturzusammenstellung: Stein, W.: Mitt. Forsch.-Inst. Edelmet. 7, 80, 97 (1933).

² Keinert, M.: Z. phys. Chem. Abt. A 160, 15 (1932).

³ Leroux, J. A. A. u. E. Raub: Z. Metallkde. 23, 58 (1931).

Altern den höchsten Härteanstieg, die binären Legierungen härten dagegen erst nach einer Glüh­temperatur von 700° stark aus¹.

Mit wachsendem Silbergehalt nimmt die chemische Beständigkeit, abgesehen von dem Widerstand gegen Schwefelwasserstoff und ähnliche Schwefelverbindungen, im allgemeinen zu. Zinkreiche Legierungen korrodieren verhältnismäßig leicht.

Zahlentafel 33. Eigenschaften von Silber-Kupfer-Zink-Legierungen.
(Nach Leach.)

Zusammensetzung			Spez. Gewicht im gegossenen Zustand	Zugfestigkeit kg/mm ²	Dehnung in %	Elektrische Leitfähigkeit in % der Kupferleitfähigkeit	Spez. Widerstand $\mu\Omega$
Cu	Zn	Ag					
51,0	40,0	9,0	8,55	34,2	16,0	20,5	8,33
52,5	22,5	25,0	8,94	—	—	24,4	7,69
38,0	32,0	30,0	8,86	—	—	24,4	7,69
36,0	24,0	40,0	9,11	40,5	6,2	19,7	8,65
30,0	25,0	45,0	9,15	—	—	19,0	8,97
38,5	15,5	46,0	—	34,9	9,0	—	—
29,0	24,0	47,0	—	40,9	16	—	—
28,0	22,0	50,0	9,22	—	—	19,7	8,65
32,5	17,5	50,0	—	38,8	9,0	—	—
34,0	16,0	50,0	—	—	—	24,1	7,04
25,0	15,0	60,0	9,52	45,0	7,7	20,5	8,33
20,0	15,0	65,0	9,60	45,4	34,0	21,3	8,01
30,0	—	70,0	—	40,3	25	—	—
25,0	5,0	70,0	—	35,2	9,5	—	—
20,0	10,0	70,0	9,76	—	—	26,7	6,41
28,0	—	72,0	9,95	—	—	77,1	2,24
20,0	5,0	75,0	9,92	—	—	38,1	4,48
22,0	3,0	75,0	10,35	29,3	5,3	53,4	3,20
16,0	4,0	80,0	10,05	35,1	16,0	45,8	3,73

β) Silberlote. Die Silber-Kupfer-Zink-Legierungen haben als Hartlote in der Metallwarenindustrie besondere Bedeutung. Sie bieten gegenüber dem auch als Hartlot gebrauchten Messing die Möglichkeit einer weitgehenden Änderung des Schmelzpunktes, ohne die gute Verarbeitbarkeit und hohe Festigkeit zu verlieren. Nach dem Schmelzen fließen sie leicht in die Löt­fugen ein, sie „schießen gut durch“. Schließlich haben sie gute Korrosionsbeständigkeit.

Beim Löten von Silber- und Kupferlegierungen mit Silberlot bildet sich zwischen Lot und gelötetem Metall eine Legierungsschicht aus (Abb. 74).

Für silberne Gegenstände werden wegen der Punzierungsvorschriften Lote mit hohem Silbergehalt gebraucht. Hartfließende, hochschmelzende Lote für die Legierung mit 83,5% Ag enthalten 64 bis 68% Ag, weicher fließende Lote enthalten 48 bis 50% Ag.

¹ Leroux, : J. A. A. u. E. Raub: Vgl. Fußnote 3, S. 153.

Leach¹ gibt zum Löten von verschiedenen Legierungen und Metallen folgende Silbergehalte der Lote an:

für Silber-Kupfer-Legierungen mindestens . . .	48—64%
für Messing und Bronze mindestens	20%
für Kupfer	60—80%
für Neusilber	50% in Rücksicht auf die Farbe
für Stahl und Eisen	10%

Das Verhältnis von Kupfer zu Zink entspricht bei silberreichen Lötensilber vielfach annähernd dem im Muntzmetall (60 Cu:40 Zn). Bei silberarmen Lötensilber mit bis zu 25% Ag steigt der Zinkgehalt und erreicht über 50%, allerdings sind diese Lote spröde wie Messinglote².

Zusätze eines vierten Metalls sind auf die Eigenschaften der Silber-Kupfer-Zink-Legierungen und ihre Brauchbarkeit als Lote von verschiedenem Einfluß³.

Wird in silberreichen Lötensilber mit 65% Ag und mehr das Zink teilweise durch Kadmium ersetzt, so steigt der Schmelzpunkt, bei niedrigem Silbergehalt schmelzen die Vierstofflegierungen dagegen tiefer. Bei mittleren Silbergehalten kann durch gleichzeitige Gegenwart von Kadmium und Zink der Gesamtgehalt an niedrigschmelzendem Metall gegen-

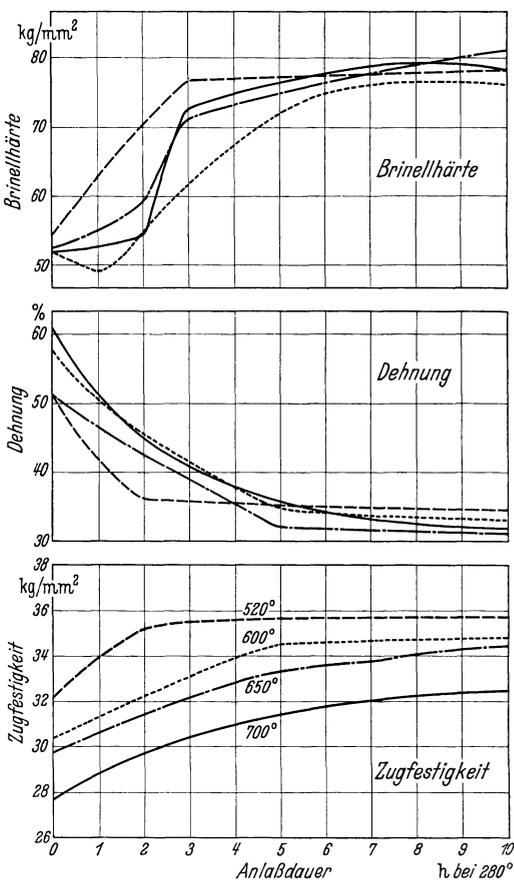


Abb. 73. Aushärtung einer Silber-Kupfer-Zink-Legierung (83,5% Ag, 12,32% Zn, 4,18% Cu) beim Anlassen nach verschiedener Abschrecktemperatur.

¹ Leach, R. H.: Met. Ind., Lond. 1930, 337, 369.

² Schrifttum über die Technik des Lötens mit Silberloten W. Stein: Vgl. Fußnote 1, S. 153.

³ Leach, R. H.: Met. Ind., Lond. 1930, 338. — Stein, W.: Mitt. Forsch.-Inst. Edelmet. 7, 80, 97 (1933).

über kadmiumfreien Legierungen gesteigert werden, ohne daß die Verformbarkeit stark leidet¹.

Zinn ruft eine beachtliche Erniedrigung des Schmelzpunktes hervor, macht aber bei Zusätzen in wirksamer Höhe die Lote weniger leicht bearbeitbar.

Durch Aluminium entsteht auf dem Lot eine Aluminiumoxydhaut, die verhindert, daß das geschmolzene Lot in die Lötungen einfließt. Es bleibt in Form eines zusammenhängenden Schmelztropfens auf der

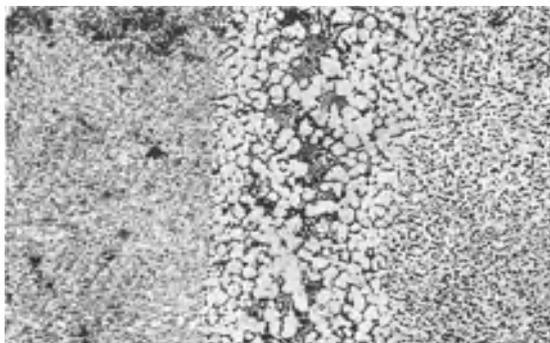


Abb. 74. Lötfläche einer Silber-Kupfer-Legierung (80 % Ag, 20 % Cu). Vergr. 200×.

Oberfläche liegen und löst das zu lötende Metall, es „frißt“. Die Boraxdecke bildet für aluminiumhaltige Lote keinen ausreichenden Oxydationsschutz. Aluminium ist daher, trotz der starken Senkung des Schmelzpunktes, stets schädlich.

Blei und Eisen sollte man nach Leach den Silberloten möglichst fernhalten, da sie leicht zu Schwierigkeiten bei der Bearbeitung führen.

Nickel macht die Lote härter, erhöht aber gleichzeitig den Schmelzpunkt, trotzdem hat es sich für manche Verwendungszwecke als günstig erwiesen, z. B. für das Löten von rostbeständigem Stahl. Durch Nickel gelingt es, dem Stahl ähnlich gefärbte Lote herzustellen, die 40 bis 50 % Silber enthalten und bei niedrigem Schmelzpunkt feste Lötungen ergeben.

γ) Nickelhaltige Silber-Kupfer-Zink-Legierungen. Die Festigkeit der silberreichen Silber-Kupfer-Zink-Legierungen bleibt hinter der von Silber-Kupfer-Legierungen mit gleichem Silbergehalt zurück. Infolge der Schmelzpunktsenkung durch das Zink entstehen unter Umständen Schwierigkeiten beim Löten. Weiterhin wirkt sich die starke Neigung zur Sammelkristallisation bei der Bearbeitung unangenehm aus. Man hat daher mehrfach versucht, durch Zusätze weiterer Metalle, die vorhandenen Schwierigkeiten zu umgehen. Hierbei wurde vor allem das Verhalten von Nickel geprüft.

¹ Einige Eigenschaften von quaternären Legierungen mit 50 % Ag, 10 % Cd und 10 % Zn bzw. 10 % Cd und 15 % Zn, Rest Kupfer bestimmten Guillet, Petit und Cournot [Rev. Métall. **29**, 129 (1932)].

Die weite Mischungslücke des Systems Silber-Nickel im flüssigen Zustand wird durch Kupferzusatz schmaler, schließt sich aber erst bei etwa 42% Cu^{1, 2}.

In den quaternären Legierungen wirkt das Zink auf die Aufnahme-fähigkeit der Schmelzen für Nickel ähnlich wie Kupfer. In den silberreichen Legierungen der Silberwarenindustrie muß der Nickelgehalt daher klein bleiben, bei Legierungen mit mehr als 80% Ag bereitet die Herstellung von technisch brauchbaren Legierungen mit über 1% Ni schon Schwierigkeiten.

Eine Herabsetzung des Silbergehaltes ermöglicht eine Steigerung des Nickelzusatzes. Legierungen dieser Art sind wiederholt auf ihre Eignung als Münzmetall untersucht worden.

Das Nickel setzt die Liquidustemperatur stark herauf, die Solidustemperatur steigt nicht in gleichem Maße. Als Primärkristall tritt ein Nickel-Kupfer-Mischkristall auf, der infolge seines gegenüber der Schmelze geringen spezifischen Gewichts bei langsamer Erstarrung die Schwereseigerung fördert.

Die umgekehrte Blockseigerung wird durch Nickel vergrößert. Dabei ist für silberreiche Legierungen durch das Auftreten der primären Nickel-Kupfer-Mischkristalle eine Umkehr der Erscheinungsform der umgekehrten Blockseigerung gegenüber den binären und ternären Legierungen kennzeichnend. Außerdem ändert sich nach Smith und Watson³ die Zusammensetzung der Gußstücke von außen nach innen nicht regelmäßig, sondern mit periodischen Schwankungen. Kupfer und Zink verteilen sich zwischen Nickel und Silber so, daß größere Konzentrationsunterschiede nicht entstehen. Bei silberärmeren, untereutektischen Legierungen ruft die umgekehrte Blockseigerung, wie bei den binären und ternären Legierungen, eine Verarmung an Silber im Kern der Gußstücke hervor. Das Zink ist nahezu gleichmäßig über den ganzen Querschnitt verteilt.

In der silberreichen, ternären α -Mischphase lösen sich nahezu 0,3% Ni. Durch langsame Abkühlung oder durch Anlassen auf 280 bis 300° scheidet sich mit dem Kupfer auch Nickel aus dem übersättigten Mischkristall aus und ist nur sehr schwer wieder in Lösung zu bringen.

¹ Guertler, W. u. A. Bergmann: Z. Metallkde. **25**, 53 (1933).

² Die Herstellung einer ternären Silber-Kupfer-Nickel-Legierung, bestehend aus etwa 50% Ag, 40% Cu und 10% Ni, gelingt nach J. Phelps [Trans. Faraday Soc. **20**, 135 (1924/25)] am besten unter Verwendung eines mechanischen Rührers zur gründlichen Durchmischung der Schmelze. Als Oxydationsschutz genügt das Bedecken mit Holzkohle nicht, sondern es ist die Anwendung von Mangan oder Phosphorkupfer als Desoxydationsmittel notwendig. Über die Zusammensetzung und Eigenschaften der bei der Desoxydation entstehenden silberhaltigen Schlacken macht Phelps nähere Angaben.

³ Smith, S. W. u. J. H. Watson: J. Inst. Met. **65**, Adv. cop. 839 (1939).

Besonders bemerkenswert ist der Einfluß des Nickels auf das Kornwachstum beim Glühen, das durch etwa 0,5% Ni nahezu vollständig unterbunden wird¹. Nickel erhöht die Erholungstemperatur von bearbeiteten Legierungen der silberreichen α -Phase sehr stark. Die bei der Alterung

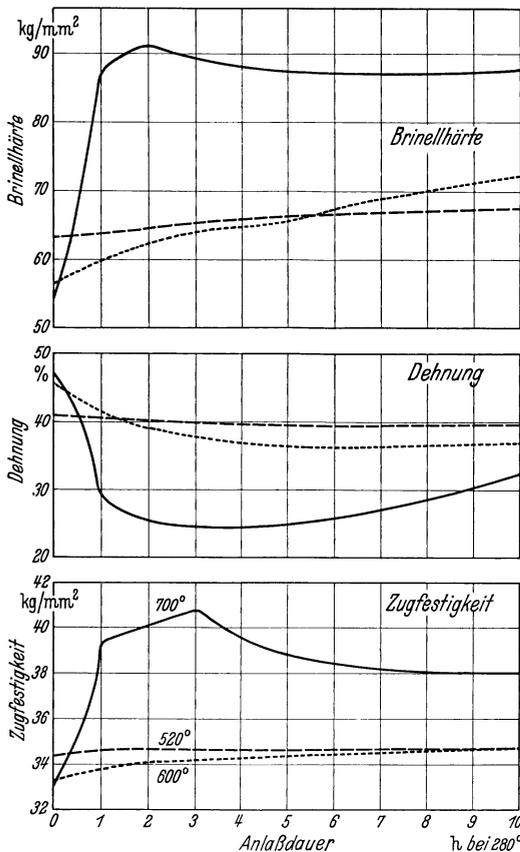


Abb. 75. Aushärtung einer nickelhaltigen Silber-Kupfer-Zink-Legierung (83,5% Ag, 11,2% Zn, 3,8% Cu, 1,5% Ni) bei verschiedener Abschrecktemperatur.

abgeschreckter Legierungen auftretenden Aushärtungseffekte nähern sich sehr viel mehr dem Typ der Silber-Kupfer-Legierungen als dem der Silber-Kupfer-Zink-Legierungen (vgl. Abb. 75 mit den Abb. 47 u. 73). Während die ternären Legierungen schon nach einer Abschrecktemperatur von 520° maximal aushärten, erfordern die binären und die quaternären eine Abschrecktemperatur von 700°. Die Geschwindigkeit des Härteanstiegs der von 700° abgeschreckten Proben ist aber bei den nickelhaltigen Legierungen wesentlich größer als bei den nickelfreien.

Guillet, Petit und Cournot² untersuchten im einzelnen die technischen Eigenschaften von zwei quaternären Legierungen mit 68 und 39% Ag. Als Vorteile gegenüber den binären Silber-Kupfer-Legierungen heben sie die bessere, weiße Farbe und

die günstigeren mechanischen Eigenschaften, vor allem die höhere Härte bei besserer Bearbeitbarkeit in der Kälte, hervor. Außerdem besitzen die quaternären Legierungen gegen einige chemische Angriffsmittel eine erhöhte Beständigkeit.

Guillet und Mitarbeiter schlagen zur Vermeidung von Fehlern beim Schmelzen der nickelhaltigen Legierungen vor, das Zink zunächst

¹ Leroux, J. A. A. u. E. Raub: Z. Metallkde. **23**, 60 (1931).

² Guillet, L., A. Petit u. J. Cournot: Rev. Métall. **29**, 183 (1932).

einzuschmelzen und darin unter allmählicher Temperatursteigerung das Silber aufzulösen, Nickel und Kupfer werden dann als Kupfer-Nickel in kleinen Stückchen in die Silber-Zinkschmelze gebracht. Zweckmäßiger ist es jedoch, auch das Zink möglichst weitgehend als Vorlegierung mit Kupfer und Nickel in Form einer Nickel-Kupfer-Zink-Legierung zu verwenden. Außerdem sollte die Schmelze mit Mangan, das als Mangan-Kupfer einlegiert wird, desoxydiert werden.

b) Silber-Kupfer-Kadmium. Das Zustandsbild der Silber-Kupfer-Kadmium-Legierungen ist dem der Silber-Kupfer-Zink-Legierungen sehr ähnlich¹.

Technisches Interesse fanden nur die Legierungen in der Nähe der Silber- und der Kadmiumecke, und zwar die ersteren für die Gewinnung von Legierungen mit besonderer Eignung zur Herstellung von Tiefziehblechen; die letzteren wurden in Amerika als Lagermetalle eingeführt².

Ersetzt man in den technischen Silber-Kupfer-Legierungen mit 80 bis 93,5% Ag Kupfer durch Kadmium, so nehmen Zugfestigkeit und Härte mit wachsendem Kadmiumgehalt ab, die Dehnung steigt. Die Verfestigung durch Kaltbearbeitung ist geringer als bei den Silber-Kupfer-Legierungen.

Auf die Ausscheidungsvorgänge der silberreichen Silber-Kupfer-Legierungen wirkt das Kadmium nach Härtemessungen von Nowack³ und Fränkel und Nowack⁴ nicht ein. Die Abnahme der Kupferkonzentration mit steigendem Kadmiumgehalt ruft, ähnlich wie ein Sinken des Kupfergehalts in den binären Mischkristallen, eine starke Verzögerung der Ausscheidung hervor. Durch Nickel steigt auch bei den Silber-Kupfer-Kadmium-Legierungen die Geschwindigkeit der Aushärtung beim Altern übersättigter Legierungen⁵.

Nach Fränkel und Nowack härten vor dem Abschrecken in Wasserstoff geblühte Legierungen bei der Alterung viel stärker aus als in Luft geblühte. Auf dieses Ergebnis dürfte sicherlich die Oxydation von Kadmium und Kupfer bei dem Glühen in Luft nicht ohne Einfluß gewesen sein.

Als Lagermetall werden Legierungen verwendet, die neben Kadmium kleinere Mengen Silber und Kupfer enthalten. Ein typisches Lagermetall enthält z. B. 2% Ag und 0,5% Cu.

¹ Keinert, M.: Z. phys. Chem. Abt. A **162**, 289 (1932).

² In Amerika und England wird Kadmium in Mengen von etwa 0,5% den Silber-Kupfer-Legierungen als Desoxydationsmittel zugesetzt. Die desoxydierende Wirkung des Kadmiums ist nur gering, wie weiter oben gezeigt wurde. Infolge seines hohen Dampfdruckes dürfte es aber ein gutes Hilfsmittel zur Entgasung der Schmelzen sein.

³ Nowack, L.: Z. Metallkde. **22**, 96 (1930).

⁴ Fränkel, W. u. L. Nowack: Z. Metallkde. **20**, 243 (1928).

⁵ Leroux, J. A. A. u. E. Raub: Z. Metallkde. **23**, 62 (1931).

Die chemischen Eigenschaften der silberreichen Legierungen werden durch den Kadmiumgehalt bestimmt; mit steigendem Kadmium- und fallendem Kupfergehalt nähern sie sich denen der binären Silber-Kadmium-Legierungen.

c) **Aushärtbares Silber durch intermetallische Verbindungen.** Setzt man dem Silber Metalle zu, die miteinander intermetallische Verbindungen bilden, so können hierdurch aushärtbare Legierungen entstehen, die in ihren Eigenschaften von den binären Legierungen wesentlich abweichen.

Silizium ist in Silber praktisch unlöslich, mit Kupfer bildet es die Verbindung Cu_3Si . Legiert man dem Silber Kupfer und Silizium in dem der Verbindung entsprechenden Mengenverhältnis zu, so verschwindet die von den Silber-Kupfer-Legierungen bekannte Abhängigkeit der Aushärtung von der Kupferkonzentration im Mischkristall. Jarrett¹ beobachtete an Proben mit nur 1,86% Cu und 0,14% Si nach dem Abschrecken von 700° die gleiche Aushärtungsgeschwindigkeit und denselben Härteanstieg wie an Proben mit 6,99% Cu und 0,87% Si. Das Silizium muß also in Silber-Kupfer-Legierungen eine merkliche Löslichkeit besitzen und sich mit dem Kupfer als Cu_3Si ausscheiden.

Werden Kupfer und Aluminium im Atomverhältnis 1:2 in einer Gesamtmenge von 3% dem Silber zulegiert, so ist nach Gregg² beim Altern nach dem Abschrecken von 875° eine Aushärtung zu beobachten, die auf der Ausscheidung von CuAl_2 beruht. Bei anderen Metallen, die ebenfalls im Atomverhältnis ihrer Verbindungen mit Silber legiert wurden, wie Cu_2Mg , Cu_2Sb , Cu_2Cd_3 , MgZn und CdSb , wurde beim Altern nach dem Abschrecken keine stärkere Aushärtung festgestellt.

2. Die kupferfreien Drei- und Mehrstofflegierungen des Silbers.

a) **Silber-Zinn-Amalgame.** Die Silber-Zinn-Amalgame haben besondere Bedeutung für die konservierende Zahnheilkunde erlangt. Diese Verwendung beruht auf ihrer Eigenschaft, kurze Zeit nach ihrer Herstellung eine hohe Plastizität zu besitzen, die allmählich unter Anstieg der Härte und der Bruchfestigkeit verschwindet. Im Jahre 1855 wurden sie von Townsend in die Zahnheilkunde eingeführt und erlangten trotz starken Widerstandes, der sich bis in die Gegenwart hinzog, eine weitreichende Anwendung. Ihre Eigenschaften und ihre Handhabung wurden in umfangreichen Untersuchungen zuerst von Wetzel³ und Black⁴ geprüft

¹ Jarrett, T. L.: Met. & Alloys 7, 309 (1936).

² Gregg, J. L.: Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div. 83, 411 (1929).

³ Wetzel, A.: Füllen der Zähne mit Amalgamen. Berlin 1899.

⁴ Black, G. V.: Die konservierende Zahnheilkunde, Bd. 2, deutsche Übersetzung von H. Pichler. Berlin 1914.

und dargestellt. Diesen grundlegenden Arbeiten schlossen sich in der Folgezeit zahlreiche Untersuchungen an.

α) Zustandsbild. Das Zustandsbild der Silber-Zinn-Amalgame untersuchten Knight und Joyner¹, Gayler² und Troiano³. Es ist durch diese Arbeiten noch nicht in allen Einzelheiten richtig festgelegt.

Die Liquidusfläche senkt sich von der Silberecke zur Zinn-Quecksilberseite.

Gayler stellte 5 nonvariante Gleichgewichte fest, die auf Grund theoretischer Erwägungen noch durch zwei weitere zu ergänzen sind. Den

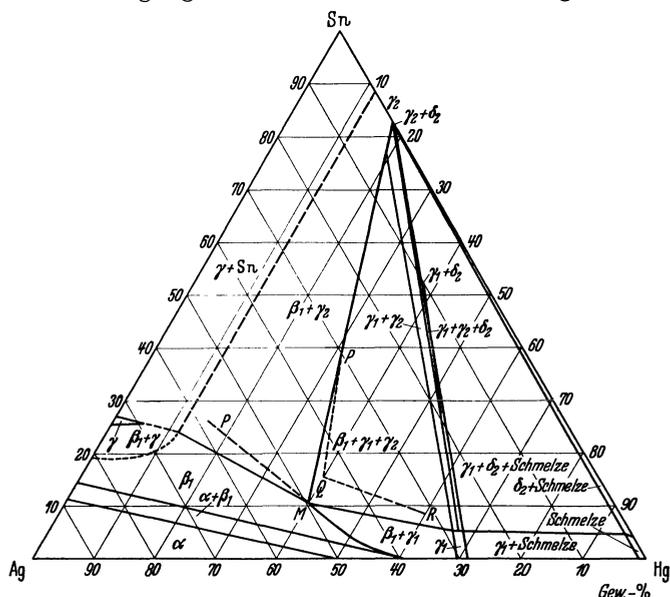


Abb. 76. Isothermenschnitt bei 70° durch das Zustandsbild der Silber-Zinn-Amalgame. (Nach Gayler.)

Isothermenschnitt bei 70° gibt Abb. 76 wieder. Die α - und β -Phasen der Silber-Zinn (α und β)- und der Silber-Quecksilber (α_1 und β_1)-Legierungen sind isomorph, sie ziehen sich daher über das ganze Zustandsbild hinweg, voneinander getrennt durch ein schmales zweiphasiges Zustandsfeld.

Im Punkte M stoßen vier Zustandsfelder zusammen, die homogene ternäre Mischphase β_1 , die beiden zweiphasigen Felder $\beta_1 + \gamma_1$ und $\beta_1 + \gamma_2$, sowie das dreiphasige Teildreieck $\beta_1 + \gamma_1 + \gamma_2$. Die flüssige Phase ist bei 70° auf die in der Nähe der Quecksilberecke liegenden Zustandsfelder beschränkt. Steigert man die Temperatur nur um 14° auf 84°, so verteilt sich die flüssige Phase über ein sehr großes Gebiet der ternären Legierungen. In der gleichen Ausdehnung wie bei 70° bleiben

¹ Knight, W. A. u. R. A. Joyner: J. chem. Soc. Trans. **103**, 2247 (1913).

² Gayler, M. L. V.: J. Inst. Met. **60**, 379 (1937).

³ Troiano, A. R.: J. Inst. Met. **63**, 247 (1938).

nur die der Silberecke sich anschließenden ternären α - und β -Mischphasen bestehen, sowie die der Silber-Zinnseite anliegenden Zustandsfelder $\beta_1 + \gamma$, γ und $\gamma + \text{Sn}$.

Die Grenzen der technischen Zahnamalgame liegen zwischen 35 und 25% Ag, 28 und 12% Sn, 44 und 60% Hg. Macht man mit Gayler die allerdings nicht ohne weiteres zulässige Annahme, daß der Isothermenschnitt von 70° auch für Mundtemperatur gilt, so sollten im Gleichgewichtszustand die Zahnamalgame aus den drei Phasen β_1 , γ_1 und γ_2 bestehen. Bei Amalgamen, die durch Zusammenreiben mit Quecksilber bei Raumtemperatur in der üblichen Weise hergestellt wurden, gelang es jedoch bisher nicht, während oder nach dem Erhärten die ternäre β_1 -Phase mikroskopisch oder röntgenographisch nachzuweisen. Stets wurden nur gefunden: Ag_3Sn , die γ -(Ag-Hg)-Phase (das alte Ag_3Hg_4 , γ_1 , nach Gayler) und der quecksilberreiche Hg-Sn-Mischkristall (γ_2 bzw. δ_2 nach Gayler). Das Gaylersche Diagramm läßt sich danach nicht ohne weiteres als Grundlage für die Vorgänge in den Zahnamalgame nehmen. Gray¹ und Souder und Peters² fanden ausgeprägte Unstetigkeiten der physikalischen Eigenschaften zwischen 70 und 80°. Diese Eigenschaftsänderungen beruhen wahrscheinlich auf dem Auftreten der flüssigen Phase, durch die auch der diskontinuierliche Abfall der Druckfestigkeit auf sehr kleine Werte zu erklären ist.

β) Die Quecksilberaufnahme und das Altern der Silber-Zinn-Legierungen. Die Silber-Zinn-Legierungen werden vor der Amalgamierung zerkleinert und gelangen als Pulver, Splitter, Nadeln oder Folien zur Verwendung. Seit langem ist bekannt, daß sich frisch hergestellte Feilung rascher amalgamiert und mehr Quecksilber aufnimmt als länger gelagerte. Die gleiche Wirkung wie längere Lagerung hat eine kurzzeitige Erhitzung auf etwa 100°. Die zur Herstellung der Zahnamalgame verwendete Feilung wird durch Erhitzen auf 100° stets künstlich gealtert. Damit sind aber die Eigenschaftsänderungen noch nicht abgeschlossen, nach genügend langer Lagerzeit ist eine noch weitergehende Alterung festzustellen. Man soll daher zur Amalgamation für die Zahnheilkunde bestimmte Silber-Zinn-Feilungen nicht über ein Jahr hinaus vor der Amalgamierung lagern. Erhöht man die Temperatur bei der künstlichen Alterung, so sind die Alterungserscheinungen stärker als nach tieferer Alterungstemperatur³.

¹ Gray, A. W.: Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div. 60, 670 (1919).

² Souder, W. H. u. C. G. Peters: Techn. Pap. U. S. Bur. Stand. 1920, Nr. 137.

³ Durch das verschieden starke Erhitzen der Legierungen bei der Herstellung der Feilung tritt schon eine gewisse, allerdings uneinheitliche Alterung ein, so daß die künstliche Alterung in der Technik vor allem auch den Zweck hat, ein Produkt mit gleichmäßigen, einheitlichen Eigenschaften herzustellen. Bei gealterter Feilung ist im allgemeinen die Quecksilberaufnahme konstant, bei frischer unterliegt sie starken Schwankungen.

Abb. 77 gibt nach Tammann und Dahl¹ die Quecksilberaufnahme für gealterte und frische Silber-Zinn-Feilung verschiedener Zusammensetzung wieder. Bei der gealterten Feilung ist nicht nur eine wesentlich geringere Quecksilberaufnahme festzustellen, sondern es ist auch der Einfluß des Silbergehaltes verschieden von dem bei der frischen Feilung. Frische Feilung weist einen scharf ausgeprägten Höchstwert der Quecksilberaufnahme bei der dem Ag_3Sn entsprechenden Zusammensetzung der Feilung auf.

Die Ursache der Alterungserscheinungen ist noch nicht ganz geklärt. Die Ansicht, daß lediglich eine oberflächliche Oxydation vorliegt, ist nach den Untersuchungen von Knight und Joyner nicht richtig. Immerhin spielt die Bildung von dünnen Oxydfilmen für die Amalgamierungsgeschwindigkeit eine gewisse Rolle. Es ist dies schon aus der bekannten Beschleunigung der Amalgamierung durch verdünnte Säuren, z. B. Schwefelsäure oder Salzsäure, zu folgern. Dieses „Waschen“ der Amalgame entfernt gleichzeitig mechanisch den in den Feilungen enthaltenen, stärker oxydierten Staub. Die Beschleunigung der Amalgamierung durch Waschen hängt stark ab von der Form, in der die Legierung vorliegt.

Gegossene Silber-Zinn-Legierungen altern nicht. Am stärksten treten die Alterungsvorgänge hervor bei Legierungen der Zusammensetzung

Ag_3Sn . Diese Tatsachen deuten darauf hin, daß die raschere und erhöhte Quecksilberaufnahme frischer Feilung auf einem Kaltbearbeitungseffekt des Ag_3Sn beruht, der bei der Alterung wieder zurückgeht. Tammann und Dahl haben eine Reihe von Versuchen durchgeführt, die den Einfluß der Kaltbearbeitung auf Vorgänge, wie sie bei der Amalgamierung der Silber-Zinn-Legierungen herrschen, begründen. Es wurde dabei gezeigt, daß auch bei Silber und Silber-Kadmium-Legierungen die Kaltbearbeitung eine allerdings nur wenig verstärkte Quecksilberaufnahme hervorruft, die durch Erhitzen wieder rückgängig gemacht wird. In diesem Zusammenhang ist auch zu erwähnen, daß Lowry und Parker² beim Feilen von Ag_3Sn eine Dichteabnahme von 0,92% beobachteten. Durch Erhitzen stieg die Dichte wieder um 0,69%. Die Dichte von Silber nahm dagegen beim Feilen nur um 0,16% ab und stieg beim

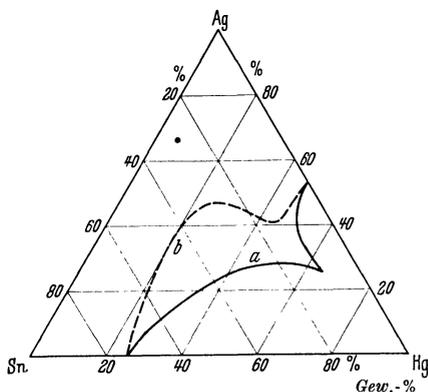


Abb. 77. Quecksilbergehalt von Silber-Zinn-Amalgamen nach einer Mischungsdauer von 3 min und einem 20 sec wirkenden Abpreßdruck von 35 kg/cm². (Nach Tammann und Dahl.)
a Feilung 1 Std. bei 100° gealtert.
b Frische Feilung.

¹ Tammann, G. u. O. Dahl: Z. anorg. allg. Chem. **144**, 16 (1925).

² Lowry, T. M. u. R. G. Parker: J. chem. Soc., Lond. **107**, 1005, 1160 (1915).

Erhitzen der Feilung wieder um 0,10%. Choulant¹ bringt neuerdings wieder die Alterung mit einer Umwandlung des Ag_3Sn in Zusammenhang. Die Arbeit von Murphy² lieferte zwar keine sicheren Anhaltspunkte für eine solche schon von Petrenko³ festgestellte Umwandlung. Trotzdem ist ihr Vorhandensein nicht unwahrscheinlich⁴.

Bei den technisch wichtigen Feilungen mit 50 bis 68% Ag steigt mit dem Silbergehalt die zur Amalgamierung erforderliche Menge Quecksilber von etwa 85 bis 90 auf 120 bis 122% der Feilung. Bei dem Abpressen nach dem Mischen von Feilung und Quecksilber wird das Quecksilber wieder teilweise beseitigt. Mit dem Preßdruck sinkt die im Amalgam verbliebene Quecksilbermenge. Nach Gray⁵ ist bei technischen Legierungen die im Amalgam verbleibende Quecksilbermenge umgekehrt proportional dem Logarithmus des Preßdrucks. Bei konstantem Preßdruck steigt bei der Feilung mit 68% Ag der Quecksilberrückhalt unter sonst gleichen Arbeitsbedingungen mit dem Quecksilbergehalt der Mischung zunächst stark an, erreicht aber bei niedrigerem Druck bald einen konstanten Wert. Bei hohem Druck wird dagegen der Quecksilberrückhalt von dem Mischungsverhältnis weitgehend unabhängig. Steigert man die Mischungsdauer vor dem Pressen unter sonst gleichbleibenden Bedingungen, so nimmt zwischen 0 und 8 min der Quecksilberrückhalt mit der Mischungsdauer nahezu linear zu, insbesondere bei hohem Preßdruck.

γ) Die Erhärtung der Amalgame. Die für die Zahnheilkunde besonders wichtige Erhärtung der Amalgame ist stark zeitabhängig. Bei den technischen Zahnamalgame wird die erforderliche Härte nach etwa $\frac{3}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ Stunden erreicht. Damit die Amalgame den Anforderungen beim Kauakt genügen, sollen sie nach Fenchel⁶ eine Härte von 3 kg/mm² haben. Loebich⁷ fordert dagegen eine Mindesthärte von 8 kg/mm². Die Härte der technischen Zahnamalgame liegt durchweg um ein Mehrfaches über diesen Werten. Nach Loebich ist nach 8 Std. die weitere Verfestigung nur noch gering. Sterner-Rainer stellte fest, daß in manchen Fällen nach 30 Tagen die Endhärte noch nicht erreicht wurde. Amalgame aus gealterter Feilung sind zunächst weicher als die aus frischer, erhärten dann aber schneller und erreichen schließlich eine etwas höhere Endhärte⁸.

¹ Choulant, H.: *Angew. Chem.* **51**, 119 (1938).

² Murphy, A. J.: *J. Inst. Met.* **46**, 507 (1931).

³ Petrenko, G. J.: *Z. anorg. allg. Chem.* **53**, 204 (1907).

⁴ Vgl. auch die Ergebnisse von F. Weibke u. J. Efinger [*Z. Elektrochem.* **46**, 53 u. 61 (1940)] an Ag_3Sb .

⁵ Gray, A. W.: *Trans. Amer. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div.* **60**, 657 (1919).

⁶ Fenchel, A.: *Zahnärztl. Rdsch.* **40**, 102 (1931).

⁷ Loebich, O.: *Zahnärztl. Rdsch.* **42**, Nr. 19 (1933).

⁸ Tammann, G. u. O. Dahl: Vgl. Fußnote 1, S. 163.

Außer der Alterung sind für das Verhalten der Feilung bei der Erhärtung die Bedingungen beim Schmelzen und Gießen, die Art der Zerkleinerung und die im Anschluß daran durchgeführten Arbeitsgänge von besonderer Bedeutung, so daß es nicht leicht ist, den Einfluß der Zusammensetzung der Feilung auf die Erhärtung richtig zu beurteilen. Amalgame aus Feilungen mit mehr als 81% Ag erhärten, wie Sterner-Rainer¹ zeigte, nur wenig. Bei einem Silbergehalt der Feilung von 80% oder unter 40% werden die Amalgame während der Erhärtung oft spröde. Feilungen mit 80 bis 30% Ag ergeben Amalgame, deren Erhärtungsgeschwindigkeit einwandfrei festzustellen ist. Sie weisen einen deutlichen Anstieg der Erhärtungsgeschwindigkeit mit wachsendem Silbergehalt auf. Schon zwischen den praktisch verwendeten Vorlegierungen, die 50 bis 68% Ag enthalten, ist ein großer Unterschied festzustellen. Amalgame aus den silberreicheren Legierungen erfordern deshalb rascheres Arbeiten als die aus den silberärmeren².

Die Endhärte des Amalgams steigt mit dem Silbergehalt der Vorlegierung stark an, erreicht aber bei der dem Ag₃Sn entsprechenden Zusammensetzung einen Höchstwert, um bei darüber hinausgehenden Silbergehalten wieder zu fallen.

Bei kleinem Quecksilbergehalt der Amalgame ist die Erhärtung nur gering, sie steigt mit wachsendem Quecksilberzusatz aber stark. Überschreitet man den für jede Silber-Zinn-Feilung verschiedenen, günstigsten Quecksilberzusatz (Zahlentafel 34), so sinken Verfestigung und Verfestigungsgeschwindigkeit wieder. Bei den schnell erhärtenden Amalgamen aus silberreichen Legierungen kann man daher durch einen Quecksilberüberschuß die Knetbarkeit längere Zeit erhalten.

Eine derartige Überdosierung mit Quecksilber hat aber, abgesehen von der Gefahr des Auftretens von freiem Quecksilber, den Nachteil, daß, wie Wannemacher³ nachwies, durch den überhöhten Quecksilberzusatz auch die Endfestigkeit des Amalgams sehr stark sinkt.

Über die Vorgänge, die zur Erhärtung der Amalgame führen, herrscht noch nicht vollkommene Klarheit. Dies ist nicht zuletzt auf die

Zahlentafel 34.
Günstigstes Mischungsverhältnis
von Feilung und Quecksilber.
(Nach Wannemacher.)

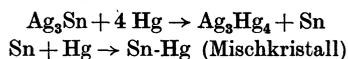
Silbergehalt der Feilung in Gew.-%	Feilung : Quecksilber
50	5 : 4,4
60	5 : 5
67	5 : 6,1

¹ Sterner-Rainer, L.: Edelmetalllegierungen und Amalgame in der Zahnheilkunde, S. 96, 97. Berlin 1930.

² Durch die Brinellprobe lassen sich die ersten Stadien der nach dem Mischen rasch einsetzenden Erhärtung nicht einwandfrei messen. O. Loebich [Zahnärztl. Rdsch. 42, Nr. 19 (1933)] bestimmt den Ablauf der Verfestigung in der ersten Stunde durch Eindrücken einer Stahlnadel unter bestimmter Belastung und Messung der Eindringtiefe der Nadel in bestimmten Zeitabständen.

³ Wannemacher, E.: Dtsch. zahnärztl. Wschr. 32, 367 (1929).

Schwierigkeiten der sicheren Deutung der Gefügebilder und auf die den röntgenographischen Untersuchungen noch anhaftenden Unsicherheiten zurückzuführen. Sicher ist, daß Ag_3Sn und Quecksilber sich miteinander umsetzen unter Auftreten der γ -Phase des Systems Silber-Quecksilber und daß weiterhin der zinnreiche γ - (bzw. δ -)Mischkristall des Systems Zinn-Quecksilber entsteht. Die beiden sich bildenden Kristallarten enthalten nur geringe Mengen der dritten Komponente. Wir können daher auch heute noch in groben Zügen die Amalgamierung durch die von Joyner und Knight¹ aufgestellten Formeln



wiedergeben, wenn es auch nicht mehr berechtigt ist, von Ag_3Hg_4 als Verbindung im System Ag-Hg zu sprechen².

Nach Gayler ist das Nichtauftreten des ternären β -Mischkristalls während der Amalgamation bei Zimmertemperatur nicht erwiesen, sie vermutet vielmehr, daß sich aus Quecksilber und Ag_3Sn zunächst diese Phase und die γ (Hg-Sn)-Phase bilden und daß die β -Kristalle unter Bildung der γ (Ag-Hg)-Phase und Vermehrung von γ (Sn-Hg) weiterreagieren, wobei das noch vorhandene Quecksilber aufgenommen wird.

Auch heute noch herrscht teilweise die Annahme, daß die erste Stufe der Amalgamation bei den Zahnamalgamen die Auflösung von Ag_3Sn in Quecksilber ist und daß die weiteren Vorgänge, wenigstens teilweise, einer Kristallisation aus der Schmelze entsprechen³. Loebich⁴ hebt demgegenüber hervor, daß nach dem Gefügebau der Amalgame die Erhärtung nicht unter Kristallisation der γ (Ag-Hg)-Phase aus der Schmelze vor sich gehen kann, sondern mit der Auflösung von Quecksilber in Ag_3Sn beginnen muß, der die Bildung der γ -Phasen der beiden Systeme Silber-Quecksilber und Zinn-Quecksilber folgt. Ein Teil des Ag_3Sn bleibt dabei unzersetzt. Mit dem Abschluß der meßbaren Änderungen der Amalgame dürfte der dem Zustandsbild entsprechende Gleichgewichtszustand nicht erreicht sein. Die Abhängigkeit der zeitlichen Eigenschaftsänderungen und der Eigenschaften des Endzustandes von der Art der Amalgamierung und der Vorbehandlung der Silber-Zinn-Legierung ergibt sich daraus, daß die bei der Amalgambildung eintretenden Umsetzungen durch die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmte Zeitreaktionen sind, die von zahlreichen Faktoren abhängen.

Vorbedingung für die Amalgamierung ist die Benetzung der Silber-Zinn-Legierung durch das Quecksilber. Je rascher und vollkommener

¹ Joyner, R. A. u. W. H. Knight: J. chem. Soc., Lond. **103**, 2247 (1913).

² Vgl. M. Hansen: Der Aufbau der Zweistofflegierungen, S. 31—33. Berlin 1936.

³ Gray, A. W.: J. Inst. Met. **29**, 147 (1923). — Troiano, A. R.: J. Inst. Met. **63**, 247 (1938).

⁴ Loebich, O.: Z. Metallkde. **32**, 15 (1940).

die Feilung vom Quecksilber benetzt wird, desto leichter vollzieht sich die erste Stufe der Umsetzungen. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Quecksilbers wird bestimmt durch seine Reinheit und durch den Zustand der Vorlegierung, der durch den Schmelz- und Gießprozeß, durch die Art der Zerkleinerung, Korngröße, Alterung usw. gegeben ist. Daneben sind noch die Bedingungen bei der Amalgamierung wichtig. Verlängerte Mischungsdauer hat zur Folge, daß die Umsetzungen schon beim Mischen mehr oder weniger weit fortschreiten. Amalgamation durch Anreiben liefert nach Wannenmacher andere Ergebnisse als die Amalgamation durch Schütteln. Das Waschen der Legierungen erleichtert die primäre Umsetzung durch die Beschleunigung der gleichmäßigen Benetzung der Feilung durch das Quecksilber. Erhöhung der Temperatur beschleunigt natürlich die Vorgänge bei der Amalgamierung sehr stark und bewirkt dadurch, daß die Eigenschaftsänderungen oft ganz anders sind als bei tieferer Temperatur.

Während der Amalgamierung laufen die Umsetzungen, die allmählich zum Endzustand führen, nicht hintereinander ab, sondern vor allem bei langsamer Diffusion nebeneinander. Es kann daher in einzelnen Teilen eines Amalgamkörpers unter Umständen die Amalgamierung schon den Endzustand erreicht haben, während in anderen Teilen die erste Stufe der Amalgamation noch nicht abgelaufen ist. Dies muß besonders dann eintreten, wenn Feilungen mit uneinheitlichen Eigenschaften vorliegen, z. B. nach der Zerkleinerung nicht oder nicht richtig gealterte Feilungen.

δ) Volumenänderungen¹. Die zeitlichen Volumenänderungen der Silber-Zinn-Amalgame lassen sich in vielen Fällen in drei Stufen teilen: eine anfängliche rasche Kontraktion, die dieser folgende langsamere Ausdehnung und eine schließlich wieder einsetzende langsame Kontraktion. Oft sind aber starke Abweichungen von diesem Schema festzustellen, häufig wird die erste Kontraktion übersprungen.

Auch bei gleich zusammengesetzten Silber-Zinn-Vorlegierungen ist der Ablauf der Volumenänderungen oft sehr verschieden. Zahlentafel 35 zeigt nach einer Zusammenstellung von Loebich und Nowack, daß die Längenänderung nicht nur der Größenordnung nach stark schwankt, sondern teilweise auch dem Vorzeichen nach. Diese Unterschiede entstehen durch verschiedene Form und Vorbehandlung der zur Amalgamierung gelangenden Feilung und durch verschiedene Arbeitsbedingungen bei der Amalgamation.

Im allgemeinen läßt sich jedoch unter weitgehend angeglichenen Verhältnissen eine deutliche Abhängigkeit der Volumenänderungen von

¹ Verfahren zur Messung der Volumenänderungen der Amalgame s. O. Loebich u. L. Nowack [Dtsch. zahnärztl. Wschr. **31**, 843 (1928)], H. Sieglerschmidt u. H. Arndt [Dtsch. zahnärztl. Wschr. **34**, 1288 (1931)], W. H. Souder u. C. G. Peters [Technol. U. S. Pap. Bur. Stand. **1920**, Nr. 157].

der Zusammensetzung feststellen. Gayler findet Expansion bei Amalgamen, deren Silber-Zinn-Ausgangslegierung unter 25% Sn enthält. Eine nur sehr geringe Volumenänderung beobachtete sie bei den Amalgamen aus Legierungen mit einem Zinngehalt in den engen Grenzen von 25 bis 27%. Alle Amalgame, die aus Legierungen mit mehr als 27% Sn hergestellt wurden, wiesen Kontraktion auf. Diese Beobachtungen

Zahlentafel 35. Längenänderung von Amalgamen in μ/cm .
(Nach Loebich und Nowack.)

Beobachter	Silbergehalt der Feilung in Gew.-%				
	40	50	60	67	70
Black, gealterte Feilung	-22	-41	-41	-17	-17
	+ 7	+ 2	+ 2	0	0
Tammann und Dahl, nach 50 Std., gealtert	-23	-27	-21	- 4	—
Sternner-Rainer, nach 2 Tagen	-30	- 8	+13	+17	+25
Wannenmacher, nach 40 Std.	-24	-10	+ 4	—	—
Souder und Peters, nach 24 Std.	—	—	- 5	+ 4	—
Taylor, nach 24 Std.	—	-27	-56	—	+ 5
Loebich und Nowack, Herstellung 1 . .	+ 5	+13	+ 3	—	+ 5
Herstellung 2 . .	- 6	-15	-31	—	-39

fürten Gayler zu einer Richtigstellung ihres Zustandsbildes, welche durch die Geraden QR und QL in den Isothermenschnitt, Abb. 76, eingetragen ist, dem Punkt M entspricht der Punkt Q . Ausdehnung erfolgt danach beim Verschwinden, Zusammenziehung bei der Bildung der γ_2 (Hg-Sn)-Phase. Auftreten der γ_1 -Phase ist durch Ausdehnung, Verschwinden der γ_1 -Phase durch Zusammenziehung gekennzeichnet. Das ideale, sich weder expandierende noch kontrahierende Amalgam entspricht nach Gayler dem Punkte Q .

Nach L. Sternner-Rainer bleibt die Zusammenziehung der silberarmen Amalgame klein gegenüber der Ausdehnung der silberreichen mit mehr als 70% Ag in der Silber-Zinn-Vorlegierung. Tammann und Dahl beobachteten bei frischen Feilungen große Ausdehnung und geringe Verkürzung, bei gealterten Feilungen größere Verkürzung und geringere Ausdehnung, wobei die frischen Feilungen im allgemeinen viel größere Dimensionsänderungen aufwiesen.

Nach Versuchen von Gray¹, die unter Verwendung einer technischen Vorlegierung mit 66 bis 69% Ag, 26 bis 28% Sn, 4,5 bis 5,5% Cu und 0 bis 2% Zn durchgeführt wurden, erfolgt bei grober Feilung starke Ausdehnung des Amalgams während der Erhärtung, mit abnehmender Korngröße nimmt die Ausdehnung ab. Feinpulverige Feilung ergibt Amalgame mit deutlicher Kontraktion. Auch die Zeit, während der Quecksilber und Feilung durch Anreiben oder Schütteln vermischt

¹ Gray, A. W.: Trans. Amer. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div. 60, 678 (1919). — J. Inst. Met. 29, 139 (1923).

werden, beeinflußt die Volumenänderung so stark, daß nach verschiedener Mischungsdauer unter im übrigen gleichen Bedingungen als Ergebnis nach dem Abklingen der zeitlichen Volumenänderungen sowohl Ausdehnung als auch Zusammenziehung festgestellt werden. Hoher Druck beim Abpressen des Quecksilbers nach dem Mischen verkürzt die Zeit, in der sich die Dimensionsänderungen vollziehen. Nach Sterner-Rainer¹ verringert eine Erhöhung des Quecksilbergehaltes der Amalgame durch geringeren Preßdruck nach dem Mischen die Kontraktion bei den sich zusammenziehenden Legierungen mit niedrigem Silbergehalt und erhöht die Ausdehnung bei den sich ausdehnenden Legierungen mit hohem Silbergehalt.

Erniedrigung der Temperatur unter Mundtemperatur bewirkt ein starkes Anwachsen der Erhärtungsdauer und eine entsprechende Verzögerung der Volumenänderungen, neben starken Verschiebungen der Größenordnung dieser Eigenschaftsänderungen. Herabsetzung der Temperatur auf -78° führt eine sofortige Erstarrung des Amalgams herbei, ohne daß noch zeitliche Eigenschaftsänderungen festzustellen sind. Nach dem Wiedererwärmen erhält das Amalgam seine Plastizität zurück und die Erhärtung verläuft in normaler Weise.

Bei der Erklärung der Volumenänderungen von Zahnamalgamen macht die richtige Deutung der Ausdehnung nach der anfänglichen Kontraktion Schwierigkeiten. Da bei der Bildung von Amalgam aus Silber-Zinn-Feilung und Quecksilber stets eine Volumenabnahme eintritt und sich damit eine Schrumpfung zeigen sollte, kann die oft zu beobachtende Ausdehnung nur auf der Bildung von Poren in den Amalgamen während der Erhärtung beruhen.

Mit der Theorie über die Vorgänge bei der Erhärtung ändert sich natürlich auch die Erklärung für die Volumenänderungen. Nach Gray und nach Troiano ist die erste Kontraktion auf die Auflösung des Ag_3Sn durch das Quecksilber zurückzuführen. Das dann folgende dendritische Wachstum der γ (Ag-Hg)-Kristallite aus der Schmelze führt zum Auftreten von Hohlräumen, durch die eine Ausdehnung eintritt. Durch die schließliche Ausscheidung der Sn-Hg-Mischkristalle werden die entstandenen Hohlräume wieder mehr oder weniger stark geschlossen, so daß der Ausdehnung wieder eine Kontraktion folgt.

Eine einfache, vielen Beobachtungen gerecht werdende Deutung der Volumenänderungen gibt Loebich². Er geht davon aus, daß das plastische Amalgam zunächst ein Gemisch von flüssigem Quecksilber und festen Silber-Zinn-Teilchen ist. Das Quecksilber diffundiert in letztere ein, die dadurch anwachsen, während das Gesamtvolumen des Systems abnimmt. Dieser Vorgang wird gestört, sobald die auf Kosten des

¹ Sterner-Rainer, L.: Die Edelmetallegierungen und Amalgame in der Zahnheilkunde, S. 83—89. Berlin 1930.

² Loebich, O.: Z. Metallkde. **32**, 17 (1940).

flüssigen Quecksilbers wachsenden festen Teilchen sich gegenseitig berühren. Nur bis zu diesem Zeitpunkt hält die anfängliche Kontraktion an. Das weitere Wachsen der festen Teilchen durch Eindiffundieren des noch in den Zwischenräumen befindlichen Quecksilbers muß nunmehr zu einer Ausdehnung unter Bildung von Hohlräumen führen.

Zahlentafel 36. Einfluß der Herstellungsart auf die mechanischen Eigenschaften der Amalgame. (Nach Loebich und Nowack.)

Silbergehalt der Feilung	Druckfestigkeit in kg/mm ²		Brinellhärte in kg/mm ²		Fließen unter Druck in % in 24 Std. bei 250 kg/cm ²	
	von	bis	von	bis	von	bis
40	11,5	12,5	26	32	20	33
50	14	17	30	37	15	23
60	18,5	26	48	52	2	7
70	20,5	27	49	54	1	5

ε) Die mechanischen Eigenschaften der Silber-Zinn-Amalgame. Ähnlich wie die übrigen physikalischen Eigenschaften lassen auch die mechanischen Eigenschaften einen starken Einfluß der Vorbehandlung der Silber-Zinn-Legierungen und der Arbeitsbedingungen bei der Amalgamation erkennen. Eine Übersicht über die Streuung der Werte bei erhärteten Amalgamen gibt Zahlentafel 36.

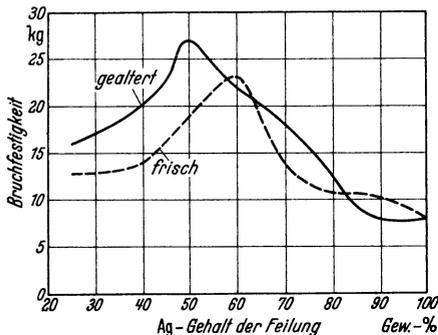


Abb. 78.
Bruchfestigkeit der Silber-Zinn-Amalgame.
(Nach Tammann und Dahl.)

Unter den mechanischen Eigenschaften ist neben der Härte die Druckfestigkeit besonders wichtig. Da die Zahnfüllungen oft seitlich teilweise frei liegen, ist außerdem auch die Kantenfestigkeit von Bedeutung. Die amerikanischen Normen sehen noch die Bestimmung des Fließens der Amalgame unter länger dauernder Belastung vor.

Trotz starker Schwankungen in den Einzelergebnissen läßt sich eine deutliche Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften vom Silbergehalt der Amalgame beobachten. Nach Zahlentafel 36 steigen Bruchfestigkeit und Härte mit dem Silbergehalt bei Amalgamen aus Vorlegierungen mit 40 bis 70% Ag, die Werte für das Fließen unter längerer Belastung fallen stark ab. Abb. 78 zeigt die von Tammann und Dahl gefundene Bruchfestigkeit¹ von Amalgamen, deren Zusammen-

¹ Die Bruchfestigkeit wurde bestimmt durch Eindrücken eines zylindrischen Druckstiftes mit 3 mm Durchmesser in die auf einer durchbohrten Platte liegenden, 1,45 mm dicken Proben; als Maß für die Druckfestigkeit diente die Belastung, bei der der Bruch erfolgte.

setzung den in Abb. 77 wiedergegebenen Werten entsprach. Die Bruchfestigkeit durchläuft danach bei frischer und bei gealterter Feilung einen ausgesprochenen Höchstwert, der für letztere deutlich höher liegt und außerdem gegenüber dem für frische Feilung von 60 zu 50% Ag verschoben ist. Amalgame aus Vorlegierungen mit weniger als 50% Ag zeigten vor dem Brechen eine starke Durchbiegung. Die Härte erreicht bei einem dem Ag_3Sn entsprechenden Verhältnis von Silber zu Zinn einen Höchstwert (Abb. 79). Die Härte von quecksilberarmen Legierungen ist stets gering. Nach Tammann und Dahl ist dies nicht auf eine geringere Härte der Kristallite zurückzuführen, sondern auf den fehlenden festen Zusammenhang.

Die Spaltfestigkeit¹ ändert sich mit der Zusammensetzung anders als die Härte. Sie durchläuft ihren Höchstwert schon bei niedrigem Silbergehalt (Abb. 79). Außerdem überschneiden sich die Kurven der Spaltfestigkeit für Amalgame mit verschiedenem Quecksilbergehalt.

An Amalgamen aus der in Amerika gebräuchlichen

silberreichen Vorlegierung mit 68% Ag und einem Zusatz von Kupfer und Zink bestimmte Gray die Abhängigkeit der Druckfestigkeit von den bei der Herstellung der Amalgame eingehaltenen Arbeitsbedingungen.

ζ) Die Korrosion der Silber-Zinn-Amalgame. Die erhärteten Amalgame bestehen aus zwei bzw. drei Phasen. Für das Verhalten beim chemischen Angriff ist wichtig das Vorhandensein der nahezu silberfreien, zinnreichen γ -Phase der binären Zinn-Quecksilber-Legierungen, die 9 bis 17,5% Hg enthält. Diese binäre Mischphase hat das Potential des Zinns, das daher auch die Zahnamalgame aufweisen². Beim chemischen Angriff wird also stets die Zinn-Quecksilber-Phase gelöst, wobei durch

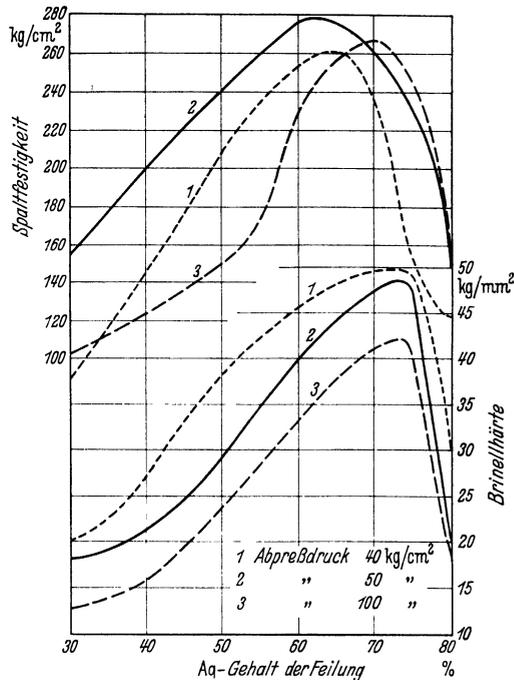


Abb. 79. Spaltfestigkeit und Brinellhärte von Silber-Zinn-Amalgamen. (Nach Steiner Rainer.)

¹ Gemessen durch Eindringen eines Stahlkegels mit unter 90° geschliffener Spitze.

² Arndt, K. u. G. Ploetz: Chemiker-Ztg. 51, 46 (1927).

Lokalelementbildung mit den anderen Phasen die Auflösung noch stark gefördert werden kann. Da das Quecksilber viel edler als Zinn ist, kann es praktisch nur zur Auflösung von Zinn kommen. Intermediär gelöstes Quecksilber wird durch noch vorhandene Zinnatome sofort wieder gefällt. Es kann bei der Auflösung des Zinns so vorübergehend zum Auftreten von freiem Quecksilber kommen, das aber wieder von der (Ag-Hg)-Phase aufgenommen wird. In Einklang hiermit wurde bei Korrosionsversuchen an Zahnamalgamen stets nur Zinn in Lösung nachgewiesen, nicht dagegen Quecksilber. Bei quecksilberreichen Amalgamen kann sich nach Wannemacher Quecksilber in Form von Tröpfchen an der Oberfläche zeigen. Bei Amalgamen mit richtig gewähltem Quecksilberzusatz reichert sich dagegen während der Korrosion unter normalen Bedingungen nicht so viel Quecksilber an der Oberfläche an, daß es zum Erscheinen von flüssigem Quecksilber kommt.

Für die sehr oft aufgeworfene Frage nach der Möglichkeit einer Quecksilbervergiftung durch die Zahnamalgame ergibt sich nach diesen Beobachtungen, daß sich kein Quecksilberion bildet bzw. nur in nicht nachweisbarer Menge entsteht. Freies metallisches Quecksilber, das einen gegenüber dem Amalgam stark erhöhten Dampfdruck aufweist, entsteht bei Amalgamfüllungen aus quecksilberreichen Amalgamen. Es ist damit die Möglichkeit einer Aufnahme von Quecksilberdampf durch die Lunge gegeben, wenn auch Wannemacher darauf hinweist, daß die Verdampfung des Quecksilbers unter der im Munde stets darüber liegenden zähen Speichelschicht wesentlich geringer ist als an der Luft und daß außerdem freies Quecksilber bald als flüssiges Quecksilber in den Magen übergeht.

Bei der Korrosionsprüfung von Amalgamen verwendet man außer künstlichem Speichel¹ als Angriffsmittel vielfach stark verdünnte, etwa 1%ige organische Säuren, z. B. Milchsäure, Zitronensäure und Essigsäure, daneben wird 1%ige Kochsalzlösung oft im Gemisch mit einer organischen Säure gebraucht.

Loebich und Nowack² fanden, daß Natriumkarbonat keinen Angriff auf technische Amalgame ausübt. Bei Zitronensäure oder Kochsalz und Milchsäure enthaltenden Lösungen traten starke lochförmige Anfrassungen unter Herauslösen des binären Zinn-Quecksilber-Mischkristalls auf, wobei das Zinn unter Bildung der komplexen Salze der betreffenden organischen Säuren gelöst wurde. Ein Angriff unter Abscheidung von Metazinnsäure als weißliche oder gelbgraue Schicht auf dem Amalgamkörper wurde bei der Einwirkung von Kochsalz, Essigsäure und Sodalösung beobachtet.

¹ Ansatz von künstlichem Speichel: In 100 ccm Wasser werden gelöst: Kaliumchlorid 0,4 g, Natriumphosphat 0,4 g, Natriumchlorid 0,3 g, Kalziumchlorid 0,3 g. Die Lösung wird mit Kohlensäure gesättigt und auf das Doppelte verdünnt. Dann gibt man noch 50 cm³ einer 1%igen Natriumsulfatlösung zu.

² Loebich, O. u. L. Nowack: Dtsch. zahnärztl. Wschr. **32**, 821 (1929).

In polysulfidfreier Natriumsulfidlösung laufen die Amalgame unter Bildung einer blauschwarzen Oberfläche an, ohne daß sich größere Mengen von Zinn auflösen. Sobald jedoch Polysulfid auftritt, wird die gegen weiteren Angriff schützende Sulfidschicht zerstört, und es tritt in starkem Maße Sulfidbildung ein. Sämtliche technisch wichtigen Amalgame sind nicht farbbeständig, sie laufen nach längerer oder kürzerer Zeit unter der Einwirkung von Schwefelverbindungen an. Versuche zur Herstellung anlaufbeständiger Amalgame verliefen ergebnislos.

Nach Wannemacher¹ nimmt bei der Korrosion in 1%iger Milchsäure, die 1% Kochsalz enthält, die Korrosionsgeschwindigkeit mit zunehmender Dauer langsam ab; steht das Amalgam jedoch in Kontakt mit Gold, so wird durch Elementbildung zu Versuchsbeginn die Korrosionsgeschwindigkeit sehr stark erhöht, durch die damit verbundene Anreicherung von Quecksilber an der Oberfläche tritt jedoch bald eine starke Verzögerung der Auflösungsgeschwindigkeit ein. Durch die anfänglich stark beschleunigte Korrosion bei Berührung mit Gold kann es zum Auftreten von freiem Quecksilber kommen. Sind Amalgam und Gold in unmittelbarer Berührung miteinander, so nimmt das Gold Quecksilber auf. Wannemacher weist daher darauf hin, daß es wichtig ist, Amalgam in unmittelbarer Nachbarschaft von Gold zu vermeiden, insbesondere sollten keine frischen Amalgame dort Anwendung finden.

η) Der Einfluß von Zusätzen auf die Eigenschaften der Silber-Zinn-Amalgame. Die Zahnamalgame enthalten außer den drei Hauptkomponenten noch Kupfer und Zink.

Die in Deutschland meist gebrauchten Vorlegierungen bestehen aus:

Silber	48—50%	Kupfer	0,5—2%
Zinn	48—49%	Zink	0,1—0,5%

Außerdem werden teilweise noch geringe Zusätze von Wismut gemacht.

Die in Amerika festgelegten Normen sehen für Silber einen Mindestgehalt von 65% und für Zinn von 25% vor, für Kupfer und Zink gelten Höchstwerte von 6% Cu und 2% Zn. Als typische Zusammensetzung dieser Legierungen gibt Thomson² folgende Werte an:

Silber	67,7%	Kupfer	4,71%
Zinn	26,33%	Zink	1,23%

Als Gold- und Platin-Gold-Amalgame werden im Handel Silber-Zinn-Legierungen bezeichnet, die außer Kupfer und Zink noch wenig Gold oder Platin und Gold enthalten. Der Goldgehalt übersteigt nur selten 0,4%, der Platinzusatz liegt gewöhnlich zwischen 0,1 und 0,2%.

Der spezifische Einfluß verschiedener Zusätze auf die Eigenschaften der Amalgame ist bis heute noch wenig geklärt. Loebich und Nowack

¹ Wannemacher, E.: Dtsch. zahnärztl. Wschr. 32, 410 (1929).

² Thomson, F. C.: Publ. internat. Tin. Res. Devel. Counc. Febr. 1939, Nr. 89.

zeigten, daß es gelingt, durch Zusatzmetalle, deren Art und Menge nicht angegeben wird, die Eigenschaften so zu ändern, daß Amalgame aus Legierungen mit 50% Ag die Festigkeitseigenschaften von Amalgamen aus Feilung mit 67% Ag erreichen. Mit dem Einfluß zahlreicher Zusatzmetalle auf die Eigenschaften der Amalgame beschäftigten sich eingehender nur Sterner-Rainer und vor ihm noch Black.

Am besten geklärt ist die Wirkung des Kupferzusatzes, dessen Menge mit dem Silbergehalt der Vorlegierung steigt, im allgemeinen aber 5% nicht überschreitet. Nach M. Gayler kann das Kupfer im Ag_3Sn Silber ersetzen. Mit dem Kupferzusatz ist, wie schon Black und Wetzel feststellten, eine Verfestigung der Amalgame verbunden. Gleichzeitig wirkt das Kupfer auf die Volumenänderung bei der Erhärtung durch verstärkte Kontraktion. Sterner-Rainer fand für kupferhaltiges Amalgam aus einer Vorlegierung mit 60% Ag während der Erhärtung zunächst eine Steigerung der Spaltfestigkeit gegenüber der kupferfreien Legierung. Die nach vollkommener Erhärtung erreichten Werte lagen jedoch unter denen für kupferfreie. Die Härte der kupferhaltigen Legierungen bleibt dagegen höher.

Die Einwirkung des Zinks auf die Eigenschaften der Amalgame ist nicht vollkommen geklärt. Große Zinkgehalte fördern die Korrosion und werden im allgemeinen als schädlich angesehen. Die Festigkeitseigenschaften werden nicht verbessert. Nach Wetzel sinkt die Kantenfestigkeit sogar ab. Die Volumenänderungen der zinkhaltigen Legierungen sind klein. Der geringe Zinkgehalt der technischen Vorlegierungen hat nach Skinner¹ wahrscheinlich den einzigen Vorteil, daß durch das Desoxydationsvermögen des Zinks das Verhalten der Legierungen beim Schmelzen und Gießen verbessert wird.

Gold bleibt in den geringen Gehalten von nur einigen zehntel Prozent ohne stärkeren Einfluß auf die Eigenschaften der Amalgame. Nach Wetzel macht ein Zusatz von bis zu 4% Au das Amalgam gegen mechanische und chemische Einflüsse widerstandsfähiger und verstärkt die Kontraktion. Sterner-Rainer beobachtete bei einem Goldzusatz von 5% eine kräftige Zunahme der anfänglichen Schrumpfung, die über einen Zeitraum von 30 Tagen noch anhielt. Hoher Quecksilbergehalt drängte die Schrumpfung durch Gold zurück, so daß sie nur einige Stunden erhalten blieb. Die nachfolgende Expansion war geringer als bei den goldfreien Legierungen. Die Spaltfestigkeit erlitt durch Gold eine deutliche Verminderung, die Härte stieg an.

Untersuchungen über die Bedeutung der kleinen Mengen Platin, die vielfach vorhanden sind, fehlen. Ältere Angaben über die Wirkungen des Platins sind uneinheitlich². Feilungen mit 57% Ag, 38% Sn

¹ Skinner: The Science of Dental Materials, p. 316. London 1937. Ref. F. C. Thomson: Vgl. Fußnote 2, S. 173.

² Vgl. A. Wetzel: Füllen der Zähne mit Amalgam, S. 52. Berlin 1899.

und 5% Pt verhalten sich nach Sterner-Rainer während der Amalgamierung ganz anders wie platinfreie. Das platinhaltige Amalgam erhärtet sehr rasch und zieht sich stärker zusammen als das platinfreie, gleicht also hierin dem goldhaltigen Amalgam. Offenbar sind diese Eigenschaften auch schon bei geringen Platingehalten festzustellen.

Von Sterner-Rainer wurden weiterhin einige Amalgame mit Mangan-, Wismut-, Antimon-, Blei-, Aluminium-, Kadmium- und Magnesiumzusatz geprüft. Aluminium und Magnesium wirken sehr nachteilig und führen schon in kleinen Mengen zu rascher chemischer Zersetzung unter Oxydation dieser Zusätze. Die anderen Zusätze bringen teilweise anscheinend Verbesserungen mit sich, eine eindeutige Aufklärung ihrer Wirkungsweise geben die vorliegenden Versuche noch nicht.

b) Silber-Blei-Zink. Das System Silber-Blei-Zink besitzt besondere Bedeutung durch die Zinkentsilberung, die im Jahre 1850 von Parkes in die Praxis eingeführt wurde. Bei der Durchführung des Parkes-Verfahrens rührt man Zink in das silberhaltige geschmolzene Blei ein bei einer Temperatur, die über dem Schmelzpunkt des Zinks liegt. Dann läßt man die Schmelze abkühlen, wobei das auskristallisierende Zink das Silber und auch die anderen vorhandenen Edelmetalle aufnimmt. Das auf der Bleischmelze als Schaum schwimmende Zink wird abgeschöpft und das Zink abdestilliert. Es hinterbleibt ein silberreiches Blei, das unmittelbar abgetrieben werden kann¹.

Für das Parkes-Verfahren ist wichtig die große Mischungslücke im flüssigen Zustande bei dem binären System Blei-Zink, die sich im ternären System erst bei hohen Zinkgehalten schließt.

Bei der Zinkentsilberung liegt die Zusammensetzung der Schmelzen in der Nähe der Bleiecke (Abb. 80). Dieses Teilstück des ternären Diagramms wurde von Kremann und Hofmeier² untersucht. Das Gebiet der primären Bleikristallisation wird abgegrenzt durch die eutektische Rinne, die das Blei-Zink- mit dem Blei-Silber-Eutektikum verbindet. Zwischen ihr und dem Zustandsfeld der zweiphasigen Schmelzen liegt, an die Silberseite angrenzend, das für die Zinkentsilberung wichtige Konzentrationsgebiet, in dem bei der Abkühlung sich die zinkreichen

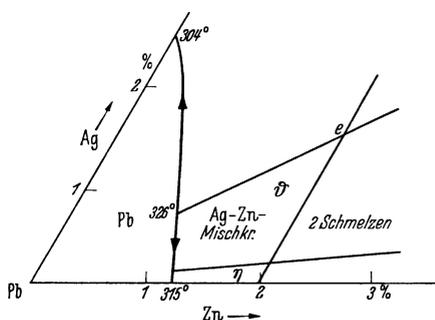


Abb. 80. Die Bleiecke des Zustandsbildes der Silber-Zink-Blei-Legierungen. (Nach Kremann und Hofmeier.)

¹ Die eingehende Beschreibung vom Parkes-Prozeß siehe V. Tafel: Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Bd. 1, S. 77—95. Leipzig 1927.

² Kremann, R. u. F. Hofmeier: Mh. Chem. **32**, 563 (1911).

η -Kristalle unter Zurücklassung einer praktisch silberfreien Schmelze primär ausscheiden.

Die Entmischungslinie der beiden Schmelzen weist nach Bogitch¹ zwischen 10 und 20% Ag auf der der Silber-Zink-Seite zugekehrten Grenze eine Einschnürung auf, die nach Jänecke durch das Auftreten eines nonvarianten Gleichgewichts zweier Schmelzen mit den beiden festen zinkreichsten Phasen des Systems Silber-Zink zu erklären ist.

Naish² fand eine hinreichende Konstanz des Verteilungskoeffizienten von Silber zwischen Zink und Blei mit einem Wert von 301,9 bei 550° nur bei einem Silbergehalt bis zu etwa 5%. Bei 850° war der Verteilungskoeffizient $C_{Zn}:C_{Pb}$ gleich 415,4. Das Verhältnis der Menge der Zink- und Bleischmelze zueinander war auf die Verteilung des Silbers ohne Einfluß.

c) Silber-Mangan-Aluminium. In dem System Silber-Mangan-Aluminium beobachtete Potter³ Ferromagnetismus bei Legierungen mit mehr als 60% Ag. Die höchste magnetische Sättigung wurde bei der Zusammensetzung Ag_3MnAl erreicht. Bei dieser bevorzugten Zusammensetzung war jedoch kein ausgesprochener Spitzenwert des Ferromagnetismus zu beobachten, sondern nur ein flaches Maximum. Die Curietemperatur der am stärksten magnetischen Legierungen lag bei 360°.

Die ferromagnetischen Eigenschaften hängen sehr stark von der Vorbehandlung ab. Nach dem Erstarren langsam abgekühlte Legierungen sind fast unmagnetisch, durch Anlassen bei 250° tritt Ferromagnetismus auf, der bei hoher Glüh-temperatur wieder zurückgeht und schließlich ganz verschwindet.

Die ferromagnetischen Legierungen haben das kubisch flächenzentrierte Gitter des Silbers mit nur wenig davon abweichender Gitterkonstante. Eine Überstrukturphase war nicht zu beobachten. Träger des Ferromagnetismus muß danach die Mischkristallphase mit statistischer Atomverteilung sein. Besonders bemerkenswert ist die außerordentlich hohe Koerzitivkraft der Silber-Aluminium-Mangan-Legierungen, die 5000 Gauß beträgt, teilweise sogar noch darüber hinausgeht. Infolge der geringeren Remanenz bleiben trotz dieser hohen Koerzitivkraft die spezifischen Leistungen unter denen anderer ferromagnetischer Legierungen mit kleinerer Koerzitivkraft.

¹ Bogitch, M. B.: C. R. Acad. Sci., Paris 159, 178 (1914).

² Naish, W. A.: Trans. Faraday Soc. 21, 102 (1925/26).

³ Potter, H. H.: Phil. Mag. 12, 255 (1931).

Fünfter Abschnitt.

Die Legierungen des Goldes.

A. Reinheitsgrad und schädliche Verunreinigungen.

Das technische Feingold hat einen Reinheitsgrad von über 99,9%. Wie Silber kann es elektrolytisch und chemisch in sehr hoher Reinheit hergestellt werden. In doppelt geschiedenem Gold treten die Hauptverunreinigungen nur noch in der 4. bis 5. Dezimale auf¹.

Als Beimengungen enthält das Gold neben Silber und Kupfer die gleichen Fremdmetalle wie das Silber. Diese bleiben ohne Einfluß



Abb. 81. Gerissene bleihaltige Gold-Legierungen. Blech 58,5% Au; 20,65% Cu; 20,65% Ag; 0,2% Pb. Draht 75,0% Au; 24,9% Cu; 0,1% Pb.

auf die technologischen Eigenschaften. Erst in stärkerer Anreicherung können verschiedene Metalle und Nichtmetalle auf die Eigenschaften des Goldes stark einwirken. Nach Nowack² machen schon 0,06% Pb das Gold unbearbeitbar durch Bildung der bei 418° schmelzenden, in festem Gold unlöslichen Verbindung Au_2Pb , die sich leicht an den Korngrenzen abscheidet. Tritt das Au_2Pb im Gefüge gleichmäßig verteilt auf, so kann noch Gold mit 0,3% Pb zu dünnem Blech und Draht verformt werden³.

Die Goldlegierungen werden durch Blei in ähnlicher Weise beeinflusst. Abb. 81 zeigt als Beispiel 2 gewalzte Legierungen mit 0,2 bzw. 0,1% Pb. Beide lassen schon eine starke Herabsetzung der Verformbarkeit

¹ Spanner, J. in A. E. v. Arkel: Reine Metalle, S. 415. Berlin 1939.

² Nowack, L.: Z. anorg. allg. Chem. **154**, 395 (1926). — Z. Metallkde. **19**, 238 (1927).

³ Unveröffentlichte Versuche von E. Raub u. H. Baur.

erkennen. Das Gefüge einer bleihaltigen Legierung ist neben dem einer bleifreien aus Abb. 82a—c zu ersehen. Die bleihaltige Phase, die in ternären Gold-Silber-Kupfer-Legierungen auch Kupfer enthält¹, ist teilweise längs der Korngrenzen abgeschieden. Nach 2stündigem Glühen bei 500° und langsamer Abkühlung hat sie sich zu Tröpfchen zusammengezogen. Sie beeinflusst in dieser Form die Bearbeitbarkeit weniger ungünstig. Nach Versuchen von Capillon² sinkt die Walzbarkeit bei Legierungen mit 50,0 und 33,3% Au durch 0,5% Pb nur um etwa 20%.

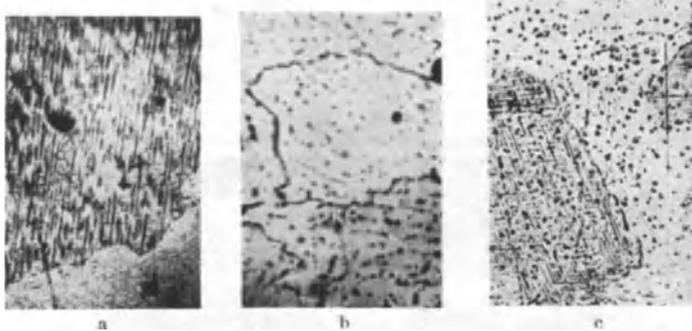


Abb. 82a—c. Gefüge von bleifreier und bleihaltiger Gold-Kupfer-Legierung (75% Au).
a Bleifreie Legierung, Gußgefüge. b Mit 0,1% Pb, Gußgefüge.
c Mit 0,1% Pb, 2 Std. bei 500° geglüht, langsam gekühlt.

Wismut und Tellur setzten die Walzbarkeit von Gold in Mengen von 0,1% stark herab. Für Gold, das 1% Al oder Sn enthielt, fand Nowack gute Verformbarkeit, in Gegenwart von 1% Sb riß es dagegen nach einigen Walzstichen³.

C. R. Robson⁴ beobachtete eine starke Beeinträchtigung der Bearbeitbarkeit des Goldes durch Silizium, das u. U. aus der Tiegelauskleidung durch Reduktion aufgenommen werden kann.

Phosphor wird ähnlich wie durch flüssiges Silber auch durch flüssiges Gold absorbiert und bei der Erstarrung unter Spratzen abgegeben⁵.

B. Die binären Legierungen des Goldes.

Das Gold findet in reinem Zustande sehr wenig Verwendung. In der zahnärztlichen Praxis gebraucht man es unter Ausnutzung seiner

¹ Gerlach, W.: Z. anorg. allg. Chem. **179**, 111 (1929).

² Capillon, E. A.: Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div. **1930**, 439.

³ Grigorjew, A. T. [Z. anorg. allg. Chem. **209**, 289 (1932)] stellte gelegentlich einer Untersuchung über den elektrischen Widerstand von Au-Sb-Legierungen fest, daß alle Legierungen dieses Systems spröde sind.

⁴ Robson, C. R.: Ann. Rep. roy. Mint, Lond. **60**, 132 (1929).

⁵ Hautefeuille, P. u. A. Perrey: C. R. Acad. Sci., Paris **98**, 1378 (1884).

Eigenschaft, durch mechanische Bearbeitung schon in der Kälte zu verschweißen¹.

Die untersuchten binären Legierungen des Goldes weisen im flüssigen Zustande vollkommene Mischbarkeit auf. Dieses gilt auch für das System Gold-Mangan, in dem mehrfach eine Mischungslücke angenommen wurde². Technische Bedeutung erlangten nur einzelne Legierungen.

1. Die Legierungen des Goldes mit Silber und Kupfer.

a) **Gold-Silber.** Die Gold-Silber-Legierungen bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen ohne Umwandlungen oder Entmischung im festen Zustande. Alle physikalischen Eigenschaften haben den für Mischkristallegierungen kennzeichnenden Verlauf. Die elektrische Leitfähigkeit, der Temperaturkoeffizient des Widerstandes und die thermo-elektrische Kraft weisen in einem mehr oder weniger eng begrenzten Bereich der Zusammensetzung ein Minimum auf. Der spezifische Widerstand, die Härte und die Zugfestigkeit durchlaufen ein Maximum. Die thermische Ausdehnung und die Dichte ändern sich fast linear mit der Temperatur.

Die Atomsuszeptibilität weicht von der einfachen additiven Abhängigkeit deutlich nach höheren diamagnetischen Werten hin ab, sie ist aber von der Vorbehandlung (Glühen in verschiedener Atmosphäre, Schmelzen im Vakuum) unabhängig³. Nach Ornstein⁴ zeigen Hall-Koeffizient und Gitterkonstante einen analogen Verlauf.

Die Legierungen weisen bis zu 1,6° abs. die normale Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes auf, nur bei einer Probe mit 0,1% Ag wurde das von reinem Gold bekannte Widerstandsminimum beobachtet⁵. Der magnetische Koeffizient des elektrischen Widerstandes silberreicher Legierungen ist bei tiefen Temperaturen klein. Bei einer Feldstärke von 8400 Gauß tritt eine Widerstandszunahme von 2 bis $5 \cdot 10^{-5}$ ein.

Aus Messungen der elektromotorischen Kraft von Ketten der Art Ag/AgCl/Au-Ag (Legierung) von Ölander⁶ Wagner und Engelhardt⁷

¹ Nowack, L.: Z. Metallkde. **19**, 238 (1927). — Harder, O. E.: Metals & Alloys **1934**, 236.

² Die von H. Moser, E. Raub und E. Vincke [Z. anorg. allg. Chem. **210**, 67 (1933)] in abgeschreckten Legierungen zwischen 50 und 55% Mn beobachtete manganreiche flüssige Phase beruht auf der starken Verdampfung des Mangans, das sich an den Wandungen des Schmelzrohres kondensiert und beim Ausgießen von der Schmelze mitgerissen wird, in der es sich bei rascher Erstarrung nur wenig löst (unveröffentlichte Versuche von E. Raub und H. Baur).

³ Auer, H., E. Riedl u. H. J. Seemann: Z. Phys. **92**, 291 (1934).

⁴ Ornstein, L. S.: Z. Phys. **72**, 488 (1931).

⁵ Giaouque, W. F. u. J. W. Stout: J. Amer. chem. Soc. **60**, 388 (1938).

⁶ Ölander, A.: J. Amer. chem. Soc. **53**, 3577 (1931).

⁷ Wagner, C. u. G. Engelhardt: Z. phys. Chem. Abt. A **159**, 241 (1932).

und Wachter¹ ergibt sich eine nicht unbedeutende Bildungswärme, die bei etwa 50 At.-% Au einen Höchstwert von 1,34 kcal/g-Atom erreicht. Bei dieser Zusammensetzung wurde auch die stärkste Gitterkontraktion beobachtet².

Die mechanische Kompressibilität der Legierungen liegt nur wenig tiefer als die additiv berechnete, auch das Volumen weicht nur wenig von der additiven Abhängigkeit ab³.

Röntgenaufnahmen von gewalzten Gold-Silber-Legierungen mit 30% Ag und mehr gleichen denen des gewalzten Silbers. Legierungen mit geringerem Silbergehalt liefern eine dem Gold gleiche Aufnahme⁴. Die Anordnung bei der Rekristallisation geht mit wachsendem Silbergehalt von der Würfelftextur in die 113-Textur über, weist also auch den Übergang von der Textur des Goldes zu der des Silbers auf.

Die Verfestigung von Gold durch Silber und umgekehrt von Silber durch Gold ist nur gering, sie erreicht ihren Höchstwert bei etwa 50 At.-% Au.

Röhl⁵ beobachtete bei Gold-Silber-Einkristallen die gleiche Anisotropie wie bei Gold- und Silber-Einkristallen. Die elastischen Konstanten folgen jedoch bei derselben Kristallrichtung nicht der Mischungsregel. Elastizitäts- und Gleitmodul weisen bei etwa 50 At.-% einen flachen Höchstwert auf. Die Streckgrenze von Legierungseinkristallen liegt über der der reinen Metalle, die kritische Schubspannung bei der Streckgrenze steigt bis auf etwa den 5fachen Betrag bei 50 At.-% Au⁶. Die im Zugversuch erreichten absoluten Höchstwerte der Schubspannung liegen jedoch nur wenig höher als bei reinem Gold und Silber.

Die Farbe der Gold-Silber-Legierungen geht mit steigendem Silberzusatz über blaß grüngelb nach weiß. Zwischen 60 und 70 At.-% Au tritt der grünliche Farbton am deutlichsten hervor, bei weniger als etwa 35 At.-% Au sind die Legierungen fast weiß. Die Farbe ändert sich durch Kaltbearbeitung.

Die chemischen Eigenschaften der Gold-Silber-Legierungen trugen wesentlich zur Auffindung des Gesetzes der Einwirkungsgrenzen durch Tammann⁷ bei. Danach werden unterhalb der Temperatur des inneren Platzwechsels Mischkristalle von einem Lösungsmittel, das eine der Komponenten nicht löst, nicht angegriffen, wenn der Gehalt an der unlöslichen Komponente ein ganzes Vielfaches von $\frac{1}{8}$ Mol beträgt. Nach Zahlentafel 37 haben die Gold-Silber-Legierungen Einwirkungsgrenzen

¹ Wachter, A.: J. Amer. chem. Soc. **54**, 4609 (1932).

² Sachs, G. u. J. Weerts: Z. Phys. **60**, 481 (1930).

³ Weibke, F.: Z. Metallkde. **30**, 322 (1938).

⁴ Göler, Frhr. v. u. G. Sachs: Z. Phys. **56**, 477, 495 (1929).

⁵ Röhl, H.: Ann. Phys., Lpz. [5] **16**, 887 (1933).

⁶ Sachs, G. u. J. Weerts: Z. Phys. **62**, 473 (1930).

⁷ Tammann, G.: Z. anorg. allg. Chem. **107**, 1 (1919).

bei $\frac{2}{8}$ und $\frac{4}{8}$ Mol Au, von denen die erstere, die beim Angriff durch mehrwertige Ionen und schwache Oxydationsmittel auftritt, teilweise stark verwaschen ist. Die zweite Einwirkungsgrenze bei $\frac{4}{8}$ Mol Au gegenüber dem Angriff von starken Oxydationsmitteln ist dagegen scharf ausgeprägt. Harte Bleche werden ohne Verschiebung der Resistenzgrenze im allgemeinen rascher angegriffen als weiche. Von Interesse für die Edelmetallprobierkunde ist die Einwirkungsgrenze gegen Salpetersäure

Zahlentafel 37. Resistenzgrenzen der Gold-Silber- und Gold-Kupfer-Mischkristalle bei der Einwirkung verschiedener Angriffsmittel.
(Nach Tammann.)

Agens Lösungen von	Einwirkungsgrenzen auf Au-Cu-Mischkristalle Mol Au	Einwirkungsgrenzen auf Au-Ag-Mischkristalle Mol Au
PdCl ₂	0,245—0,255	
Pd(NO ₃) ₂		0,245—0,255
PtCl ₂	0,245—0,255	0,245—2,55
(NH ₄) ₂ S ₂	0,245—0,255	> 0,32
Na ₂ S ₂		0,27—0,32
Na ₂ S	0,22	0,27
Schwefel in CS ₂	0,22	
Na ₂ Se ₂	0,245—0,255	> 0,27
Pikrinsäure	0,22	
Alkalische Lösung von wein- saurem Natron	0,22	
AuCl ₃		0,495—0,505
H ₂ CrO ₄		0,492
HMnO ₄		0,495—0,505
HNO ₃		0,480—0,490
HgCl	keine	
HgNO ₃	keine	
HgCl ₂	Hg-Fällung 0,24	
Hg(NO ₃) ₂	keine	
Silbersalze	0,08—0,15	

und Schwefelsäure, die von Tammann und Brauns¹ eingehender untersucht wurde. In abgekochter Schwefelsäure reicht bei 100° der Angriff bis zu etwa 45 At.-% Au, erst bei 150° beobachtet man eine scharfe Einwirkungsgrenze bei 0,5 Mol Au. Erhöht man die Temperatur der Säure auf 250°, so verschwindet die Einwirkungsgrenze durch Diffusion von Silber an die Oberfläche. In nicht abgekochter Schwefelsäure lösen sich noch Legierungen mit bis zu $\frac{6}{8}$ Mol Au bei 100 bis 150° infolge einer merklichen Löslichkeit des Goldes.

Nach Le Blanc und Erler² verlieren in Salpetersäure von den Dichten 1,32 und 1,42 bei 49° noch Legierungen mit weniger als 0,48 Mol Ag Silber, bis 0,57 Mol Ag nimmt der Angriff allmählich zu, um erst bei weiter wachsendem Silbergehalt rasch zu steigen. Tammann³

¹ Tammann, G. u. E. Brauns: Z. anorg. allg. Chem. **200**, 209 (1931).

² Blanc, M. Le u. W. Erler: Ann. Phys., Lpz. **16**, 321 (1933).

³ Tammann, G.: Z. anorg. allg. Chem. **234**, 33 (1937).

dagegen fand nach 20 jähriger Einwirkung von PtCl_2 - und AuCl_3 -Lösungen bei Raumtemperatur keine Verschiebung der Einwirkungsgrenze. Bei elektrochemischem Angriff ist die Einwirkungsgrenze gegenüber der bei chemischem Angriff oft verschoben.

Schiedt¹ beobachtete an Gold-Silber-Einkristallen, deren Zusammensetzung in der Nähe der Einwirkungsgrenze lag, bei Salpetersäure-Angriff keinen Unterschied in der Lösungsgeschwindigkeit gegenüber vielkristallinen Legierungen, dagegen waren beachtliche Unterschiede bei dem Angriff verschiedener Flächen festzustellen. Nach Schiedt ist von starkem Einfluß auf die Lösungsgeschwindigkeit eine mechanische Nachdichtung der während der Auflösung auf der Oberfläche entstehenden Goldhaut.

Die elektromotorische Kraft einer Kette $\text{Au-Ag-Mischkristall}/0,02 \text{ n AgNO}_3/0,1 \text{ n KNO}_3/0,01 \text{ n AuCl}_3/\text{Au}$ hängt bei Zimmertemperatur von der Vorbehandlung der Legierungs-Elektrode ab. Die Legierung behält bis zu sehr hohen Goldgehalten das Potential des Silbers, solange die Silberatome aus der Oberfläche nicht herausgelöst werden. Sobald aber durch Auflösung der Silberatome auf der Oberfläche ein Goldfilm entsteht, weisen sie bis zu den höchsten Silbergehalten das Potential des Goldes auf.

Spannungsmessungen bei höheren Temperaturen, die schon innere Platzwechselfvorgänge zulassen, ergaben eine mit der Zusammensetzung der Legierung sich kontinuierlich ändernde elektromotorische Kraft, die von der Geraden nach tieferen Werten hin abweicht².

Gegenüber Angriffsmitteln, die auf beide Metalle einwirken, verhalten sich die Gold-Silber-Legierungen verschieden. Königswasser löst das Gold leicht auf, mit Silber reagiert es jedoch nur oberflächlich unter Bildung einer Silberchloridschicht. Die Legierungen werden daher mit steigendem Silbergehalt von Königswasser langsamer angegriffen. Bis zu etwa 25% Ag werden sie jedoch durch heißes Königswasser noch vollkommen zersetzt. Den Angriff von Gold-Silber-Legierungen durch Kaliumcyanidlösung untersuchten Plakssin und Schibajew³.

Die Chlorierung des Silbers beim chlorierenden Rösten einer Legierung mit 20% Au setzt in gleicher Stärke wie bei reinem Silber ein, jedoch wird durch die Gegenwart des Goldes die Chlorierung der letzten Silberreste stark verzögert. Die Verflüchtigung des Silbers ändert sich durch das Gold nicht, dagegen werden Chlorierung und Verflüchtigung des Goldes durch Silber etwas beschleunigt⁴.

¹ Schiedt, E.: Z. anorg. allg. Chem. **212**, 415 (1933).

² Tammann, G.: Vgl. Fußnote 7, S. 180. — Ölander, A.: Vgl. Fußnote 6, S. 179. — Wagner, C. u. G. Engelhardt: Vgl. Fußnote 7, S. 179. — Wachter, A.: Vgl. Fußnote 1, S. 180.

³ Plakssin, J. N. u. S. W. Schibajew: Ann. Sect. Anal. phys. chim. **9**, 159 (1936). Ref. Chem. Zbl. **108**, I, 4338 (1937).

⁴ Borchers, H.: Metallwirtsch. **14**, 713 (1935).

Die katalytische Wirksamkeit der Gold-Silber-Legierungen auf die Ameisensäurezersetzung unterscheidet sich nach Rienäcker¹ nicht wesentlich von der der Komponenten.

b) **Gold-Kupfer.** Die Gold-Kupfer-Legierungen sind nicht nur technisch wichtig, sondern sie haben auch besonderes theoretisches Interesse durch die Umwandlungen im festen Zustande (Abb. 83).

Die mit einer deutlichen Temperaturhysterese verbundenen Umwandlungen im System Gold-Kupfer sind gekennzeichnet durch das Auftreten geordneter Atomverteilungen, deren Bildung mit einer deutlichen Gitterkontraktion verbunden ist.

Es ließen sich insgesamt vier geordnete Mischphasen nachweisen. Lange bekannt sind die dem AuCu und AuCu_3 zuzuschreibenden Umwandlungen. Die Existenz des Au_2Cu_3 wurde erst kürzlich durch Weibke und v. Quadt² sicher gestellt. Die vierte Um-

wandlung führt zu der von Johansson und Linde³ entdeckten geordneten AuCu II -Mischphase, die zwischen etwa 420 und 370° beständig ist.

Die Struktur des kubisch flächenzentrierten AuCu_3 -Gitters entsteht dadurch, daß drei der Teilgitter von Kupferatomen und eines von Goldatomen besetzt werden. Die Anordnung der Atome im tetragonalen Gitter der AuCu I -Überstrukturphase läßt sich nach Borelius⁴ entweder so beschreiben, daß von den vier Teilgittern zwei mit Kupferatomen und zwei mit Goldatomen besetzt werden, oder aber so, daß die quadratisch besetzten Atomebenen parallel einer der ursprünglichen Würfelflächen abwechselnd von Kupfer- und Goldatomen eingenommen werden. Die AuCu II -Phase mit rhombischer Symmetrie erklärt Borelius als AuCu I -Struktur, bei der die Kupfer- und Goldatome senkrecht zur tetragonalen Achse in konstanten Abständen ihre Plätze wechseln.

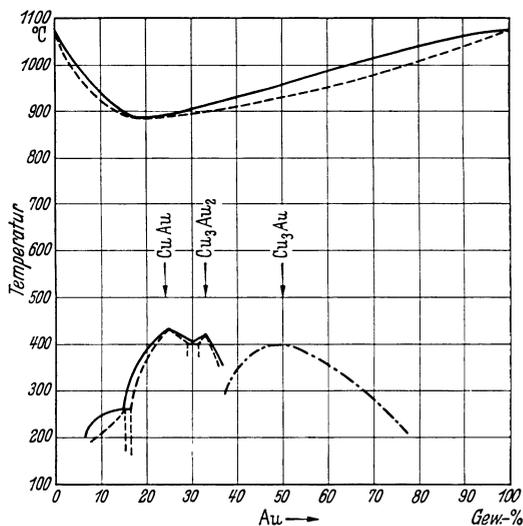


Abb. 83. Das Zustandsbild der Gold-Kupfer-Legierungen. (Nach Le Blanc und Wehner.)

¹ Rienäcker, G.: Z. anorg. allg. Chem. **227**, 353 (1936).

² Weibke, F. u. U. v. Quadt: Z. Elektrochem. **45**, 715 (1939).

³ Johansson, C. H. u. J. O. Linde: Ann. Phys., Lpz. [5] **25**, 1 (1936).

⁴ Borelius, G.: Z. Elektrochem. **45**, 30 (1939).

Nach Hultgren und Tarnopol¹ nimmt die Gitterkonstante der kubischen Phase schon dicht über der kritischen Temperatur infolge des Eintretens lokaler Ordnung ab. Die Gitterkonstanten der beiden geordneten AuCu-Phasen liegen auf einer kontinuierlichen Kurve. Die a_1 -Werte stimmen für beide Phasen überein, die a_3 -Werte der AuCu I-Phase liegen oberhalb der entsprechenden der AuCu II-Phase.



Abb. 84 a und b. Gold-Kupfer-Legierung mit 50 At.-% Au.
Vergr. 200 \times .
a Abgeschreckt; b angelassen.

Johansson und Linde erhielten die AuCu II-Phase bei 36 bis 47 und 53 bis 65 At.-% Au durch Anlassen bei 400 bis 200°. Legierungen mit Goldgehalten zwischen 47 und 53 At.-% wiesen dagegen das AuCu II-Gitter nur nach dem Abschrecken von 410 bis 420° auf. Ihr Zustandsfeld wurde von Köster² durch Messung des Elastizitätsmoduls, der auf Gitteränderungen sehr deutlich reagiert, und von Hultgren und Tarnopol³ röntgenographisch festgelegt. Nach Hultgren und Tarnopol wird nach längerer Lagerung bei Raumtemperatur die Ausbildung der AuCu II-Phase schärfer, obwohl sie unter diesen Verhältnissen instabil ist.

Die Umkristallisation, die mit dem Auftreten der geordneten Atomverteilung im Gebiet der AuCu I-Umwandlung verbunden ist, läßt sich mikroskopisch beobachten (Abb. 84). Die Au_2Cu_3 -Phase, die Le Blanc und Wehner⁴ durch Leitfähigkeitsmessungen nachwiesen, wurde infolge ihrer geringen Bildungsgeschwindigkeit und wegen ihres verhältnismäßig

¹ Hultgren, R. u. L. Tarnopol: Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Techn. Pap. **133**, 228 (1939).

² Köster, W.: Z. Metallkde. **32**, 146 (1940).

³ Vgl. Fußnote 1, S. 184.

⁴ Blanc, M. Le u. G. Wehner: Ann. Phys., Lpz. [5] **14**, 490 (1932).

geringen Ordnungsgrades oft übersehen. Weibke und v. Quadt errechneten für das Au_2Cu_3 aus Messungen des Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft von Gold-Kupfer-Legierungen gegen Kupfer in Kupferchlorür enthaltenden eutektischen Alkalichloridschmelzen als Elektrolyt bei 370° einen Fehlordnungsgrad von 4%, der beim AuCu nur 0,5% und beim AuCu_3 0,4% erreicht. Die Bildungswärme der Mischkristalle mit statistischer Atomverteilung hat bei 55 At.-% Cu einen Höchstwert von 1,25 kcal/g-At. Die Umwandlungswärmen bei der Entstehung der geordneten Phasen betragen:

für AuCu : 0,37 kcal/g-At. Legierung,
 für Au_2Cu_3 : 0,14 kcal/g-At. Legierung,
 für AuCu_3 : 0,22 kcal/g-At. Legierung¹.

In der Schmelzkurve der Gold-Kupfer-Legierungen tritt bei etwa 18 Gew.-% Au ein Schmelzpunktsminimum auf (Abb. 83), Liquidus und Solidus liegen bei den übrigen Zusammensetzungen nahe beieinander, so daß ähnlich wie bei Gold-Silber keine stärkere Neigung zu Seigerungen erwartet werden sollte, trotzdem läßt sich umgekehrte Blockseigerung beobachten.

Die Umwandlungstemperatur der AuCu -Phase wird nach Haugthon und Payne² durch Sauerstoff, der in den Legierungen als Kuperoxyd vorliegt, stark nach unten verschoben.

Die Dichte von geschmolzenen Gold-Kupfer-Legierungen läßt sich nach Krause und Sauerwald³ additiv aus den Dichten und Mengenanteilen der beiden reinen Metalle berechnen, die Schwindung während der Erstarrung bleibt dagegen geringer.

Die Oberflächenspannung der flüssigen Gold-Kupfer-Legierungen steigt nach Krause, Sauerwald und Michalke⁴ mit der Temperatur, durchläuft bei den goldreichen Legierungen nach einem linearen Anstieg aber ein Maximum, dessen Temperatur mit sinkendem Goldgehalt ansteigt. Bei 51% Au liegt das Maximum schon über 1300° .

Beim Stromdurchgang durch glühende Drähte einer Gold-Kupfer-Legierung aus 65,7% Au und 34,3% Cu wandert das Kupfer zum negativen Pol. Die Überföhrungszahl des Kupfers⁵ ist bei etwa 1000° abs. annähernd gleich $7,4 \cdot 10^{-11}$.

Die physikalischen Eigenschaften der ungeordneten, festen Gold-Kupfer-Legierungen ändern sich mit der Zusammensetzung in der auch für andere Legierungen mit lückenloser Mischkristallreihe

¹ Für das AuCu_3 ist nach Weibke und v. Quadt der Wert von 0,22 kcal/g-At. zu niedrig, da noch oberhalb der Umwandlungstemperatur verhältnismäßig große Bereiche mit teilweiser Ordnung auftreten.

² Haugthon, J. L. u. J. M. Payne: J. Inst. Met. **46**, 457 (1931).

³ Krause, W. u. F. Sauerwald: Z. anorg. allg. Chem. **181**, 347 (1929).

⁴ Krause, W., F. Sauerwald u. M. Michalke: Z. anorg. allg. Chem. **181**, 353 (1929).

⁵ Nehlep, G., W. Jost u. R. Linke: Z. Elektrochem. **42**, 150 (1936).

bekannten Weise. Gegenüber den Gold-Silber-Legierungen bestehen nur in quantitativer Richtung gewisse Unterschiede, z. B. wird Gold durch Kupfer wesentlich stärker verfestigt als durch Silber.

Die Umwandlungen wirken sich auf die physikalischen Eigenschaften zumeist stark, wenn auch nicht immer in gleicher Richtung aus.

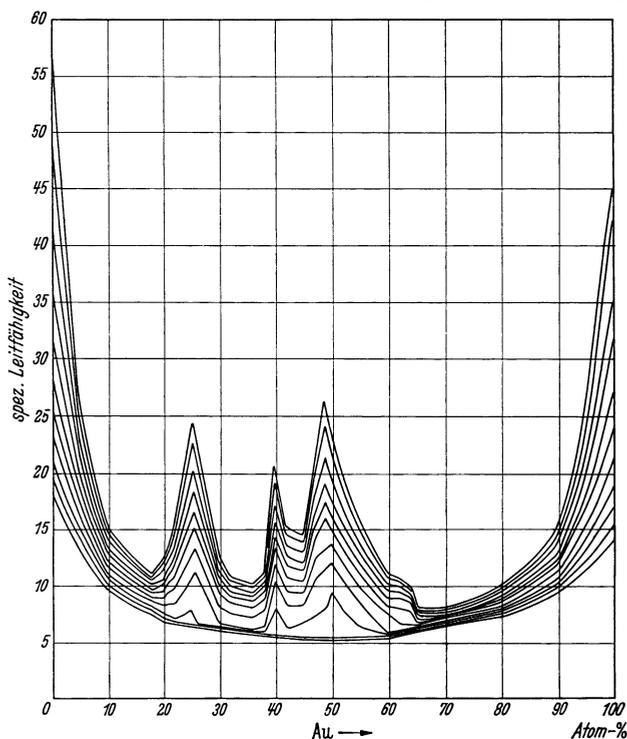


Abb. 85. Isothermen der elektrischen Leitfähigkeit von Gold-Kupfer-Legierungen. (Nach Le Blanc und Wehner.)

In den Isothermen der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit äußert sich das Auftreten der geordneten Atomverteilung als scharfe Spitzen. Bei der Au_2Cu_3 -Phase ist infolge des geringeren Ordnungsgrades der Leitfähigkeitsanstieg geringer als bei den beiden anderen Phasen (Abb. 85).

Die Abnahme des spezifischen Widerstandes von Einkristallen der Legierung $AuCu_3$ beim Übergang in den geordneten Atomzustand ist von der Orientierung unabhängig. Der Widerstand der $AuCu_3$ -Legierung sinkt besonders im Gebiet der tiefsten Temperaturen sehr viel stärker bei geordnetem Atomzustand als bei ungeordnetem, die geordnete Mischphase nähert sich in dem elektrischen Verhalten den reinen Metallen¹.

¹ Seemann, H. J.: Z. Phys. **62**, 824 (1930). — Meissner, W.: Z. Phys. **64**, 581 (1930).

Der Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft von Gold-Kupfer-Legierungselektroden gegen Kupfer in kupferchlorürhaltigen Salzschnmelzen steigt entsprechend dem verschiedenen Ordnungsgrad der Phasen verschieden stark, beim Au_2Cu_3 , das die größte Fehlordnung aufweist, ist der Anstieg am geringsten (Abb. 86).

Die thermische Ausdehnung nimmt wie die Leitfähigkeit beim Übergang vom ungeordneten in den geordneten Zustand zu¹. Auch im Verlauf der Thermokraft-Konzentrationskurve gibt sich das Auftreten der geordneten Atomverteilung deutlich zu erkennen².

Die diamagnetische Suszeptibilität wird durch den Übergang in die geordnete Atomverteilung in verschiedener Richtung verschoben. Bei der Zusammensetzung AuCu_3 hat der geordnete Atomzustand gegenüber dem ungeordneten die höhere diamagnetische Suszeptibilität, bei der Zusammensetzung AuCu dagegen die niedrigere³.

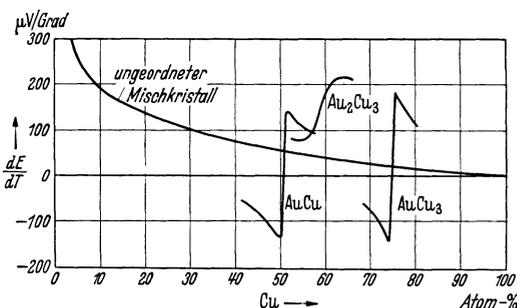


Abb. 86. Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft im System Gold-Kupfer. (Nach Weibke und v. Quadt.)

Der Elastizitätsmodul ist für die Legierung AuCu_3 im geordneten Zustand höher als im ungeordneten. Die Legierung AuCu weist dagegen im geordneten Atomzustand den niedrigeren Elastizitätsmodul⁴ und eine etwa 4mal so große Dämpfung wie im ungeordneten auf⁵. Die Bildung der AuCu II-Phase ist durch einen starken Anstieg des Elastizitätsmoduls gekennzeichnet (Abb. 92). Bei Einkristallen der AuCu_3 -Phase sinkt die Schubspannung an der Streckgrenze durch Übergang in den geordneten Atomzustand auf nahezu die Hälfte⁶.

¹ Grube, G. u. Mitarbeiter: Z. anorg. allg. Chem. **201**, 41 (1931). — Broniewski, W. u. R. Wesolowski: C. R. Acad. Sci., Paris **198**, 340 (1934).

² Blanc, M. Le u. G. Wehner: Ann. Phys., Lpz. [5] **14**, 496 (1932). — Broniewski, W. u. R. Wesolowski: Vgl. Fußnote 1, S. 187.

³ Seemann, H. J. u. E. Vogt: Ann. Phys., Lpz. [5] **2**, 976 (1929). — Die von Seemann und Vogt aufgefundenen Änderungen der Suszeptibilität beim Übergang vom ungeordneten in den geordneten Zustand bestätigten später W. Broniewski, S. Franczak und R. Witowski (vgl. Fußnote 4, S. 107). Außer dem Höchstwert der diamagnetischen Suszeptibilität bei der Zusammensetzung AuCu_3 fanden sie noch zwei weitere Maxima im Gebiet der Umwandlungen bei 82,3 und 69,4% Au, die die Phasengrenzen kennzeichnen.

⁴ Röhl: Z. Phys. **69**, 309 (1931). — Sachs, G. u. J. Weerts: Z. Phys. **67**, 507 (1931). — Köster, W.: Vgl. Fußnote 2, S. 184.

⁵ Förster, F. u. W. Köster: Z. Metallkde. **29**, 116 (1937).

⁶ Sachs, G. u. J. Weerts: Z. Phys. **67**, 507 (1931).

Die AuCu-Umwandlung kann an einer Probe nicht beliebig oft durchgeführt werden, ohne daß diese sich dabei mit Rissen durchzieht.

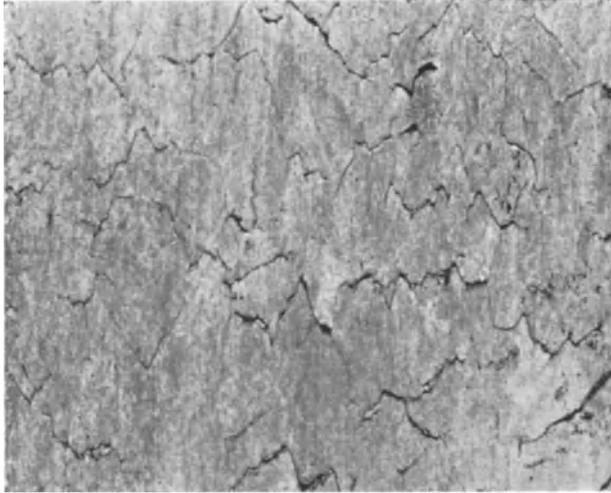


Abb. 87. Beim Walzen einer grobkörnigen Gold-Kupfer-Legierung (75% Au) aufgetretene Korngrenzenrisse.

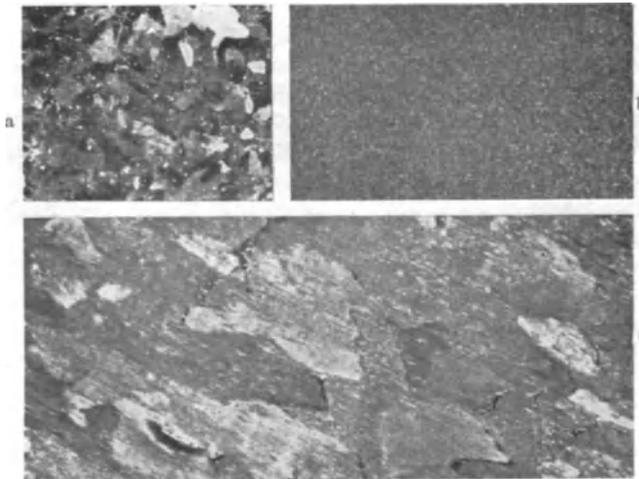


Abb. 88a—c. Gefüge einer verschieden vorbehandelten Gold-Kupfer-Legierung (75% Au).
Vergr. 5,7×. a Gußgefüge; b feines Rekristallisationskorn nach 50%iger Reckung;
c grobes Rekristallisationskorn nach 5%iger Reckung.

Außerdem neigt die Gold-Kupfer-Legierung mit 50 At.-% Au beim Glühen nach geringer Verformung sehr stark zu Sammelkristallisation¹,

¹ Raub, E.: Mitt. Forsch.-Inst. Edelmet. 7, 127 (1933).

die sich jedoch nicht auf diese Legierung beschränkt. Die Legierungen mit grobem Korn sind spröde; beim Walzen treten Korngrenzenrisse auf, wie sie Abb. 87 an einem Blech zeigt, das nach einer kritischen Verformung von etwa 5% beim Glühen grobkristallin wurde. Den großen Unterschied in der Korngröße dieses Bleches gegenüber dem Gußzustand und einem um 50% gewalzten und dann weich geglühten Blech gleicher Zusammensetzung läßt Abb. 88 erkennen.

Die mikroskopisch homogen verlaufende Ausbildung der vollgeordneten Überstrukturphasen aus den regellosen Mischkristallen geht über einen Zwischenzustand, in dem nach Dehlinger und Graf¹ bei der AuCu-Umwandlung die tetragonalen Hauptlinien schon vollständig ausgebildet sind, während die Überstrukturlinien noch stark verbreitert erscheinen². Die Kenntnisse über den atomistischen Aufbau des Zwischenzustandes sind noch so wenig geklärt, daß nicht näher darauf eingegangen werden kann. Besonders auffällig ist der mit beginnender Einordnung auftretende Festigkeitsanstieg, der bei der AuCu-Umwandlung sehr hohe Werte erreicht, beim AuCu₃ dagegen verhältnismäßig klein bleibt. Mit Eintritt des vollgeordneten Zustandes nimmt die Festigkeit wieder ab (Abb. 89). Bei der AuCu-Umwandlung kann der Zwischenzustand zu einer starken Versprödung führen.

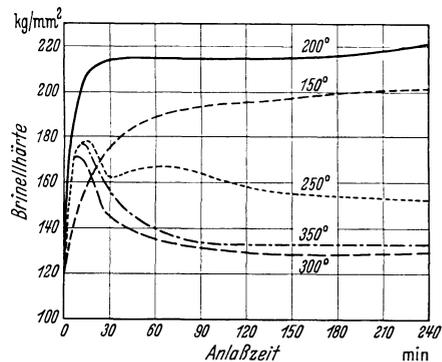


Abb. 89. Härteänderung der abgeschreckten AuCu-Mischkristalle (50 At.-% Au) beim Anlassen. (Nach Nowack.)

Durch Kaltbearbeitung der abgeschreckten AuCu-Legierung läßt sich die Wirkung der Umwandlung auf die mechanischen Eigenschaften nicht ganz verdecken.

Der Ordnungsbeginn wird nicht gleichzeitig von allen Eigenschaften angezeigt. Eine abgeschreckte, regellose Mischkristallegierung läßt beim Anlassen erst über 250° eine Einwirkung des Ordnungsvorgangs auf den spezifischen elektrischen Widerstand erkennen, die spezifische Wärme fällt dagegen schon ab etwa 70° durch die mit dem Einsetzen des Ordnungsvorgangs verbundene Wärmeentwicklung³.

¹ Dehlinger, U. u. L. Graf: Z. Phys. **64**, 359 (1930).

² Dehlinger, U.: Chemische Physik der Metalle und Legierungen, S. 127. Leipzig 1939.

³ Sykes, C. u. F. W. Jones: Proc. roy. Soc., [A] **157**, 213 (1936). — Sykes, C. u. H. Evans: J. Inst. Met. **58**, 255 (1936). — Borelius, G.: Z. Elektrochem. **45**, 27 (1939). — Becker, R.: Metallwirtsch. **16**, 573 (1937).

Dieses verschiedene Verhalten wird dadurch erklärt, daß auf den Energiegehalt schon phasenverschiedene Gebiete mit kleinerem Durchmesser einwirken als auf den elektrischen Widerstand.

Die Analyse des Verlaufs der spezifischen Wärme (Abb. 90) bei der Alterung abgeschreckter Proben ergibt nach Sykes und Jones folgendes Bild für den Ordnungsvorgang: Bei etwa 70° beginnt die Bildung geordneter Bezirke, die mit der Temperatur bis zur gegenseitigen Berührung bei etwa 200° anwachsen. Erst bei starker Zunahme der Wärmebewegung durch entsprechende Temperatursteigerung kann es zu weiterer Vervollkommnung des geordneten Zustandes kommen, unter Weiterwachsen einzelner der verschiedenen geordneten Blöcke auf Kosten der anderen.

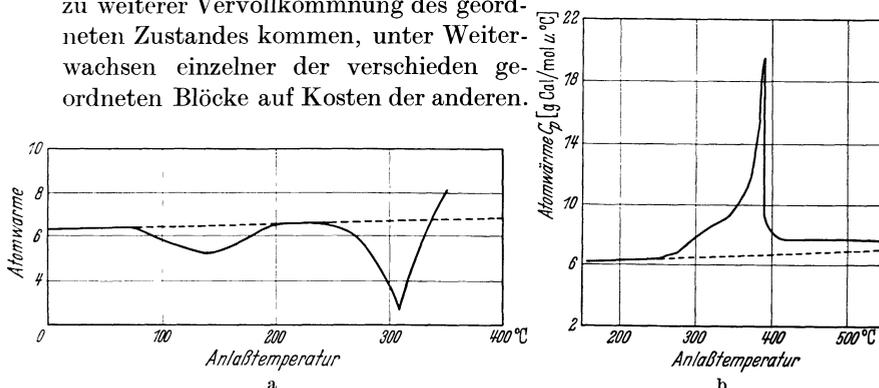


Abb. 90 a und b. Einfluß der AuCu₃-Umwandlung auf die spezifische Wärme. (Nach Sykes und Jones.) a Änderung der Atomwärme der abgeschreckten Legierung beim Anlassen; b Änderung der Atomwärme der Legierung mit Überstrukturphase beim Anlassen.

Die spezifische Wärme der geordneten AuCu₃-Phase steigt über 200° infolge der Zunahme der Unordnungsenergie an. Beim Überschreiten der kritischen Temperatur fällt sie steil ab, ohne aber den Wert des vollkommen ungeordneten Zustandes zu erreichen. Danach müssen begrenzte geordnete Bezirke auch oberhalb der kritischen Temperatur auftreten.

Neuerdings untersuchte Köster¹ die bisher nur wenig bekannten Auswirkungen des Ordnungsvorganges auf den Elastizitätsmodul, der auf gewisse Änderungen im Aufbau der Legierungen empfindlich reagiert. Wie Abb. 91 zeigt, führt der Ordnungsvorgang in der regellosen Mischkristallegierung mit 25 At.-% Au zu einem in zwei Stufen bei 150 bis 200° und 250 bis 350° sich vollziehenden Anstieg der Elastizitätsmodul-Temperaturkurve, die bei 350° in die der geordneten Phase einmündet. Die Änderung des Elastizitätsmoduls stimmt mit der Abnahme der Unordnungsenergie beim Anlassen nach Sykes und Mitarbeitern überein. Bei der AuCu-Legierung mit regelloser Atomverteilung steigt mit wachsender Prüf- bzw. Anlaßtemperatur der Elastizitätsmodul bis zur Ausbildung

¹ Köster, W.: Z. Elektrochem. **45**, 30 (1939). — Z. Metallkde. **32**, 146 (1940).

des Zwischenzustandes an, dem auch die Höchststärke im Verlauf der Härtekurve entspricht. Dann fällt er bis zur Erreichung des vollgeordneten Zustandes bei etwa 350° ab (Abb. 92). Beim Übergang in

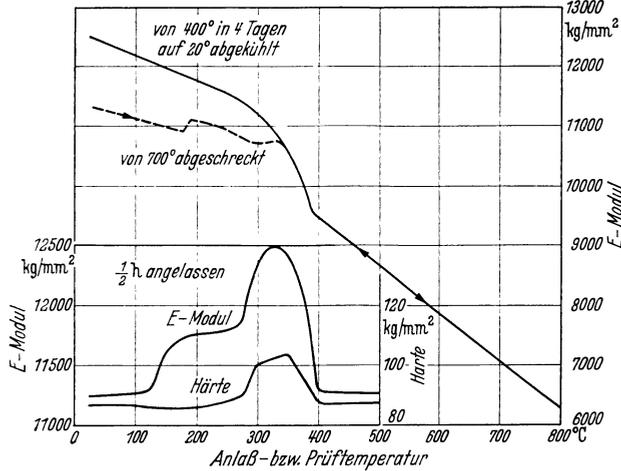


Abb. 91. Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls der Legierung AuCu₃. (Nach Köster.)

das Zustandsfeld der rhombischen AuCu II-Phase, die ebenfalls durch eine deutliche Temperaturhysterese gekennzeichnet ist, tritt ein starker

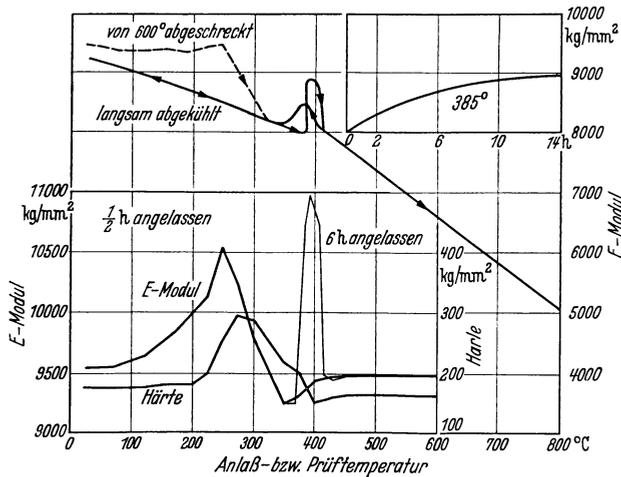


Abb. 92. Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls der Legierung AuCu. (Nach Köster.)

Anstieg des Elastizitätsmoduls ein; mit der Bildung der regellosen Atomverteilung aus der AuCu II-Phase fällt der Elastizitätsmodul auf den für statistische Atomverteilung bei dieser Temperatur charakteristischen Wert.

Schneider¹ fand, daß die AuCu-Mischphase im Zwischenzustand die Zersetzung von Ameisensäure auffälligerweise mit einer um 7 bis 8 kcal höheren Aktivierungswärme katalysiert als im ungeordneten oder im geordneten Atomzustand. Die AuCu-Umwandlung nimmt hierdurch eine Sonderstellung ein. Die anderen bisher auf ihre katalytischen Eigenschaften untersuchten Mischphasen (AuCu₃, PdCu₃ und PdCu) sind, wie nach den allgemeinen Erfahrungen über Zwischenzustände bei Mischkatalysatoren zu erwarten war, im Zwischenzustand bessere Katalysatoren als im regellosen oder vollgeordneten Zustand. Beim Durchlaufen des Zwischenzustands tritt ein Minimum der Aktivierungswärme auf².

Durch Verformung werden die Überstrukturphasen zerstört. Nach Dehlinger³ wandelt sich dabei gleichzeitig das tetragonale AuCu-Gitter in das kubisch flächenzentrierte Gitter der regellosen Mischkristalle um. Nach Linde⁴ und Seemann und Glander⁵ besteht die Wirkung der Kaltverformung lediglich in einer Zerschlagung der geordneten Kristalle in mit steigender Verformung kleiner werdende Ordnungsbereiche.

Der elektrische Widerstand der geordneten AuCu₃-Phase steigt mit zunehmender Verformung rasch an, während der des regellosen Mischkristalls sich nur sehr wenig ändert. Schon bei etwa 60%iger Verformung wird der Widerstandswert der regellosen Mischkristalle erreicht. Die Zugfestigkeit der Überstrukturphase steigt bei schwacher Verformung noch deutlich an, ändert sich jedoch in einem größeren Verformungsbereich dann nur noch wenig, so daß die mit dem Verformungsgrad kontinuierlich ansteigende Zugfestigkeit der regellosen Mischkristallegierungen ebenfalls bei 60%iger Verformung gleich der der vorher geordneten Legierung wird⁶. Seemann und Glander beobachteten dagegen selbst nach 90%iger Streckung noch nicht den Widerstandswert der ungeordneten Legierung. Beim Anlassen von Proben, deren Überstrukturphase durch Verformung zerstört wurde, zeigt sich der Ordnungsvorgang in den Anlaßkurven von elektrischem Widerstand und Zugfestigkeit in vollkommen gleicher Weise wie bei abgeschreckten

¹ Schneider, A.: Z. Elektrochem. **45**, 727 (1939); **46**, 321 (1940).

² Nach G. Rienäcker [Z. anorg. allg. Chem. **227**, 353 (1936)] ist bei ungeordneten Mischkristallegierungen zwischen 25 und 75 At.-% Au die Aktivierungsenergie von der Zusammensetzung unabhängig. Die vollgeordnete AuCu I-Phase hat die gleichen katalytischen Fähigkeiten wie die ungeordneten Mischkristalle. Die geordnete AuCu₃-Legierung hat dagegen eine höhere Aktivierungsenergie als die ungeordnete. Nach A. Schneider ist auch die AuCu II-Phase durch erhöhte Aktivierungsenergie gekennzeichnet.

³ Dehlinger, U. u. L. Graf: Z. Phys. **64**, 359 (1930). — Dehlinger, U.: Z. Phys. **105**, 588 (1937). — Dehlinger, U.: Z. Elektrochem. **45**, 32 (1939). — Vgl. auch G. Borelius: Z. Elektrochem. **45**, 32 (1939).

⁴ Linde, J. O.: Ann. Phys., Lpz. **39**, 151 (1937).

⁵ Seemann, H. J. u. F. Glander: Z. Metallkde. **30**, 68 (1938).

⁶ Dahl, O.: Z. Metallkde. **28**, 136 (1936).

Legierungen. Die Verformung ist also auf den Ordnungsvorgang bei der AuCu_3 -Legierung ohne jeden Einfluß.

In ihrem chemischen Verhalten haben die Gold-Kupfer-Legierungen sehr viel Ähnlichkeit mit den Gold-Silber-Legierungen und hatten wie diese besondere Bedeutung für die Auffindung der Einwirkungsgrenzen und ihrer Gesetzmäßigkeiten durch Tammann¹.

Die Einwirkungsgrenze liegt wie für Gold-Silber-Legierungen bei $\frac{4}{8}$ Mol Au gegenüber stark oxydierenden Lösungsmitteln, bei $\frac{2}{8}$ Mol Au gegenüber schwach oxydierenden Lösungsmitteln, Sulfiden² und Gasen. Salze wirken verschieden (vgl. Zahlentafel 37). Keine Einwirkungsgrenze ist zu beobachten bei Angriff von Merckurochlorid. Aus Lösungen von Radium F wird durch Gold-Kupfer-Legierungen wie durch Gold-Silber-Legierungen das Radium F noch bei 0,15 Mol Au abgeschieden, nicht mehr dagegen bei 0,21 Mol Au. Die Resistenzgrenze gegen Silbersalzlösungen bei $\frac{1}{8}$ Mol Au ist sehr unsicher. Die geordnete Atomverteilung ist auf die Lage der Resistenzgrenze bei 0,5 Mol Au ohne deutlichen Einfluß. Die Lösungsgeschwindigkeit der nicht resistenten Legierungen steigt durch Kaltbearbeitung der Proben³. Nach Le Blanc, Richter und Schiebold⁴ besteht ebenso wie bei Gold-Silber-Legierungen eine gewisse Abhängigkeit der Lage der Einwirkungsgrenze von der Konzentration der Säure beim Angriff durch Salpetersäure.

Bei der Nachprüfung des Verhaltens einer Reihe von Lösungsmitteln nach 20jähriger Einwirkung bei Raumtemperatur konnte Tammann⁵ in keinem Falle eine Verschiebung der Resistenzgrenze feststellen. Bei den nicht beständigen Legierungen war eine deutliche Verstärkung des Angriffs eingetreten.

Bei der elektrolytischen Auflösung verschiebt sich die Resistenzgrenze, ähnlich wie bei Gold-Silber-Legierungen, teilweise ziemlich stark gegenüber der bei rein chemischer Auflösung⁶.

In Schwefelsäure geht das Kupfer anodisch bis zu etwa 0,30 Mol Au glatt in Lösung, aus Legierungen mit 0,4 bis 0,5 Mol Au wird es nur

¹ Tammann, G.: Z. anorg. allg. Chem. **107**, 1 (1919).

² Tammann beobachtete bei nicht polierten, ausgeglühten Proben eine wesentlich langsamere Verfärbung beim Einlegen in $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ -Lösung als bei polierten. Nicht polierte Bleche mit 0,255 Mol Au zeigten nach 20 Monate während der Einwirkung der Polysulfidlösung noch keine Verfärbung, polierte Legierungen mit 0,26 Mol Au verfärbten sich nach 30 Tagen schon deutlich. Der mit steigendem Goldgehalt abnehmende Angriff von Gold-Kupfer-Legierungen mit weniger als etwa $\frac{2}{8}$ Mol Au durch gelbe Schwefelammoniumlösung wurde von W. Fraenkel und H. Houben [Z. anorg. allg. Chem. **116**, 1 (1921)] zur Messung der Diffusionsgeschwindigkeit in Gold-Kupfer-Mischkristallen benutzt.

³ Tammann, G. u. G. Brauer: Z. anorg. allg. Chem. **200**, 209 (1931).

⁴ Blanc, M. Le, K. Richter u. E. Schiebold: Ann. Phys., Lpz. **86**, 86 (1928).

⁵ Tammann, G.: Z. anorg. allg. Chem. **234**, 33 (1937).

⁶ Tammann, G.: Z. anorg. allg. Chem. **107**, 136 (1919); **112**, 233 (1920).

noch spurenweise gelöst¹. In 5 n Salzsäure lösen sich von 1 bis 0,5 Mol Au beide Metalle in dem Verhältnis, wie sie die Legierungen enthalten. Mit weiter sinkendem Goldgehalt nimmt das in Lösung gehende Gold rasch ab, bis von 0,3 Mol Au ab nur noch Kupfer gelöst wird.

Graf² stellte bei röntgenographischer Untersuchung des Angriffs von Einkristallen nicht resistenter Legierungen fest, daß die auf der Oberfläche entstehende Korrosionsschicht bei stark oxydierenden Angriffsmitteln aus reinem Gold besteht. Das Gold liegt ohne Übergangsschicht unmittelbar auf dem unangegriffenen Teil des Mischkristalls auf und hat die gleiche Orientierung. Bei schwach oxydierenden Lösungsmitteln und beim Angriff durch Gase entsteht dagegen auf der Oberfläche nur eine goldreiche Mischkristallschicht mit 0,6 bis 0,8 Mol Au.

Auch Reagenzien, die Gold und Kupfer angreifen, hinterlassen auf der Oberfläche verschiedene Korrosionsschichten. Beim Angriff von Königswasser entsteht eine reine Goldschicht wie bei stark oxydierenden Lösungsmitteln. Wasserstoffsuperoxydhaltige Zyankalilösung greift den Mischkristall an unter Hinterlassung einer goldreichen Schicht³. Die Bildung der Goldschicht auf der Oberfläche beim Angriff durch Chlor enthaltende Lösungen wurde vor Jahren im Edelmetallgewerbe viel praktisch verwertet bei dem sog. „Goldfärben“.

Die Goldschicht, die nur durch Umkristallisation auf Gold-Kupfer-Legierungen in stark oxydierenden Lösungsmitteln entstehen kann, muß sich ähnlich wie bei der Einwirkung durch Königswasser durch vorübergehendes Inlösunggehen von Gold bilden. Man kann annehmen, daß nach der Auflösung von Kupfer die Goldatome in einem aktivierten Zustand zurückbleiben, in dem sie von den oxydierenden Agenzien gelöst werden, durch Ladungsaustausch mit noch vorhandenen Kupferatomen aber sofort wieder ausfallen.

Nach Graf ergibt sich somit eine Regel, nach der die Resistenzgrenze stets bei 0,5 Mol liegt, wenn das Lösungsmittel den durch den Gitterabbau aktiv gemachten edlen Bestandteil ionisieren, d. h. in Lösung bringen kann; in allen anderen Fällen liegt die Resistenzgrenze bei 0,25 Mol der edlen Komponente.

Mit Hilfe einer Kettenrechnung läßt sich das Auftreten der Resistenzgrenzen auch im Mischkristall mit regelloser Atomverteilung auf Grund der Grafschen Untersuchungen erklären⁴.

¹ Müller, W. J., H. Freissler u. E. Plettinger: Z. Elektrochem. **42**, 366 (1936).

² Graf, L.: Metallwirtsch. **11**, 72, 91 (1932). — Korrosion u. Metallsch. **11**, 34 (1935).

³ Plakssin, J. N. u. S. W. Schibajew (vgl. Fußnote 3, S. 182) fanden bei der Auflösung von Gold-Kupfer-Legierungen in Kaliumzyanidlösung Höchstwerte der Lösungsgeschwindigkeit bei den Legierungen der Zusammensetzung AuCu und AuCu₃.

⁴ Dehlinger, U. u. R. Glocker: Ann. Phys., Lpz. [5] **16**, 100 (1933). — Die Kettenrechnung geht von der Annahme aus, daß ein Mischkristall um so leichter

Tammann und Bredemeier¹, sowie Tammann und Rienäcker² untersuchten auch das Anlaufen in verschiedenen Gasen.

Sauerstoff reagiert bei Raumtemperatur mit Gold-Kupfer-Legierungen nur, wenn der Goldgehalt unter $\frac{2}{8}$ Mol liegt, über 200° reagiert er mit sämtlichen Legierungen.

Die Dicke der Anlaufschichten nimmt in Sauerstoff und Schwefelwasserstoff oberhalb 200° mit dem Goldgehalt ab. Zwischen 0,6 und 0,8 Mol Au ist die Anlaufgeschwindigkeit in Schwefelwasserstoff nahezu doppelt so hoch wie in Sauerstoff.

Beim Anlaufen in jodhaltiger, feuchter Luft bei Zimmertemperatur steigt die Anlaufgeschwindigkeit bei bestimmtem Jodgehalt mit der Strömungsgeschwindigkeit sehr stark. Das Anlaufen vollzieht sich aber stets nach dem parabolischen Gesetz. Bis zu 0,25 Mol Au bleibt die Geschwindigkeit, mit der die Dicke der Schichten zunimmt, gleich; bei Legierungen mit höheren Goldgehalten fällt sie bis zu 0,6 Mol Au rasch ab, um dann nur noch wenig bis zum reinen Gold zu sinken.

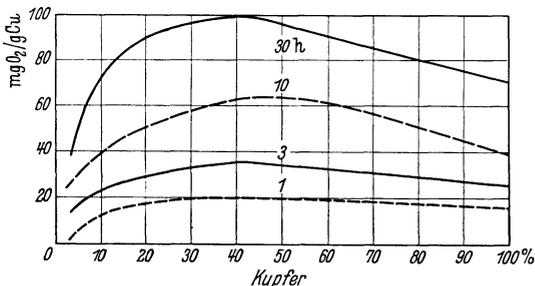


Abb. 93. Zunderung von Gold-Kupfer-Legierungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierungen. Atmosphäre: Sauerstoff; Temperatur 750° .

Bei erhöhter Temperatur tritt nicht nur eine sehr starke Erhöhung der Anlaufgeschwindigkeit ein, sondern die allerdings stark schwankenden Ergebnisse deuten darauf hin, daß sie zwischen 0 und 0,875 Mol Au auch unabhängig von dem Goldgehalt wird.

Erhöht man die Reaktionstemperatur so stark, daß die Anlauffarben rasch durchlaufen werden und sich dickere wägbare Oxydschichten bilden, so kann man bei der Oxydation durch Sauerstoff eine deutliche Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit des Kupfers vom Goldgehalt der Legierungen beobachten³. Bei geringem Kupfergehalt ist die Oxydationsgeschwindigkeit klein. Es bildet sich auf der Oberfläche eine

angegriffen wird, je größer die Zahl der unmittelbar aufeinanderfolgenden unedlen Atome auf dem gewählten Wege durch das Raumgitter ist. Nach Berechnungen von Dehlinger und Glocker liegt bei 50 At.-% ein Steilabfall des Anteils der einfachen unedleren Lösungsketten an der Gesamtzahl der von der Oberfläche ausgehenden. Benötigt das Reagenz 2 oder 3 unedle Atome nebeneinander, so ergibt sich aus diesen Rechnungen für den Anteil der erforderlichen zweifachen bzw. dreifachen Lösungsketten bei einer Grenze von 29 bzw. 21 At.-% des edlen Bestandteils ein Steilabfall der analogen Atomketten.

¹ Tammann, G. u. H. Bredemeier: Z. anorg. Allg. Chem. **136**, 337 (1924).

² Tammann, G. u. G. Rienäcker: Z. anorg. allg. Chem. **156**, 261 (1926).

³ Raub, E. u. M. Engel: Z. Metallkde. **30**, HV 83 (1938).

dichte, vorwiegend aus Kupferoxyd bestehende Zunderschicht, die sich infolge der langsamen Kupferdiffusion nur wenig verstärkt (Abb. 93 und 94). Mit zunehmendem Kupfergehalt wächst die Zunderungsgeschwindigkeit, bei 40 bis 50% Cu durchläuft sie ein flaches Maximum und nimmt dann langsam bis auf die des reinen Kupfers ab. Dieser Oxydationsverlauf entsteht dadurch, daß mit zunehmendem Kupfergehalt die Diffusion desselben stark steigt, so daß ein schnelleres Wachstum der Oxydschicht an der Grenze Oxyd/Gas möglich ist. Gleichzeitig wird die dickere Schicht undicht, der Sauerstoff kann sie daher durchdringen,

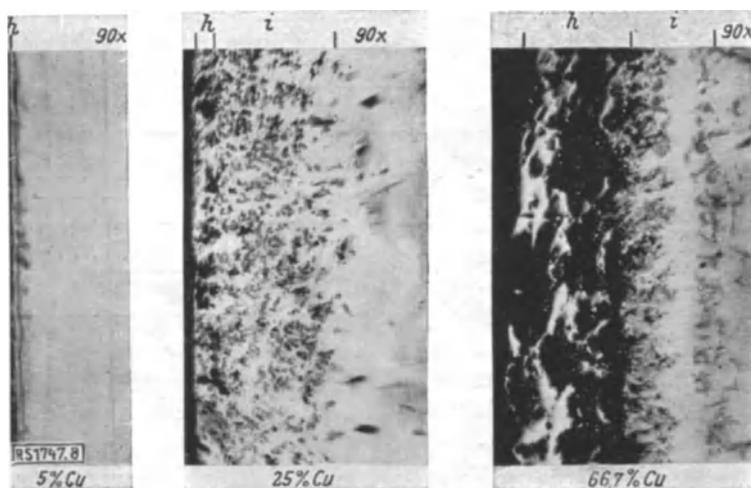


Abb. 94. Gezunderte Gold-Kupfer-Legierungen nach 30 Std. Glühdauer in Sauerstoff bei 750°

in die darunterliegende Feingoldschicht diffundieren und das Kupfer dort oxydieren. Die so im Gold entstehenden Kupferoxydulausscheidungen lockern das Gefüge auf und erleichtern die Diffusion des Sauerstoffs im Gold. Mit wachsender Dickenzunahme der äußeren homogenen Zunderschicht bei steigendem Kupfergehalt sinkt die Durchlässigkeit dieser Schicht für Sauerstoff wieder ab, und es tritt eine langsame Verzögerung der Zunderung infolge der verringerten Sauerstoffdiffusion im Gold ein.

2. Die Legierungen des Goldes mit den Metallen der zweiten Nebengruppe des periodischen Systems.

Zink und in geringerem Maße auch Kadmium sind wichtige Bestandteile technischer Goldlegierungen. Die binären Legierungen finden allerdings keine Anwendung sondern nur 4- und 5-Stofflegierungen mit Zink und Kadmium als Zusatz.

Gold-Quecksilber-Legierungen besitzen praktische Bedeutung bei der Goldgewinnung und in der analytischen Chemie beim Quecksilber-

nachweis bzw. bei der Goldprobe. Daneben finden sie bis in die Gegenwart Verwendung bei der sog. Feuervergoldung. Hierbei wird das sehr leicht mit Quecksilber legierbare Gold amalgamiert, dann das flüssige Amalgam auf den zu vergoldenden Gegenstand aufgetragen und das Quecksilber durch Glühen vertrieben. Trotz der Gefahren, die die Verdampfung ziemlich großer Quecksilbermengen mit sich bringt, wird dieses Vergoldungsverfahren auch heute noch für die Herstellung besonders starker Vergoldungen gebraucht.

a) **Gold-Zink.** Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Gold-Zink-Legierungen sind nur unvollständig untersucht. Saldau¹ bestimmte den Verlauf der Isothermen des elektrischen Widerstandes in einem größeren Temperaturgebiet. Er beobachtete ausgesprochene Höchstwerte bei den Zusammensetzungen Au_3Zn , AuZn und AuZn_3 , solange die Temperatur in dem Existenzbereich dieser Verbindungen lag. Das Eutektikum bei 37% Zn weist ein Leitfähigkeitsminimum auf². Demgegenüber ist ein deutliches Maximum der Härte bei der eutektischen Zusammensetzung festzustellen. Im Zustandsfeld der α -Mischkristalle sind die Legierungen gut bearbeitbar, soweit ihre Zusammensetzung außerhalb des Umwandlungsgebietes liegt.

Die Umwandlungen der Au_3Zn -Phase bewirken nach Köster³ Richtungsänderungen im Temperaturgang des Elastizitätsmoduls, die den Beobachtungen Saldaus über die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes entsprechen.

Von den Umwandlungen der AuZn_3 -Phase, die in drei Formen mit kubischem Gitter auftritt, ruft nur die bei 520° eine deutliche Richtungsänderung der Elastizitätsmodulkurve hervor. Die γ_1/γ_2 -Umwandlung bei 225° deutet sich auch in der Widerstandskurve nur als schwacher Knick an.

Die Elastizitätsmodul-Temperaturkurve der von 450° abgeschreckten Proben der Zusammensetzung Au_3Zn läßt auf das Vorliegen einer auch röntgenographisch bestätigten flächenzentrierten Überstrukturphase (α') schließen, die bei 140° in den ungeordneten Atomzustand übergeht. Die zwischen 275 und 420° beständige, flächenzentriert-tetragonale α_1 -Phase, die in langsam gekühlten und zwischen 420 und 275° abgeschreckten Legierungen auftritt, hat einen höheren Elastizitätsmodul als die beim Abschrecken von 450° sich bildende α' -Phase. Im α_1 -Zustand ist die Härte 108 kg/mm^2 , im α_2 -Zustand 142 kg/mm^2 . Nach Köster weist die Härtekurve Andeutungen für das Vorliegen eines Zwischenzustandes nicht auf. Der Temperaturgang des Elastizitätsmoduls der beiden Phasen AuZn und AuZn_3 , die keine Umwandlung durchmachen, wurde ebenfalls von Köster bestimmt. Auffällig ist bei der AuZn -Phase

¹ Saldau, P.: J. Inst. Met. **30**, 351 (1923).

² Saldau, P.: J. Inst. Met. **41**, 301 (1929).

³ Vgl. Fußnote 2, S. 184.

daß bis zu 300° der Elastizitätsmodul sich nur wenig ändert, dann aber stärker zu fallen beginnt.

Tammann beobachtete eine Resistenzgrenze bei $\frac{4}{8}$ Mol Au. Die elektromotorische Kraft einer Kette Au-Zn-Legierung/n ZnSO₄-Lösung/Zn weist nach Puschin zwischen 47 und 48 At.-% einen einer Resistenzgrenze entsprechenden, sehr starken Anstieg auf.

Versuche von Glocker und Graf¹ über die Löslichkeit verschiedener kristallographischer Ebenen von Gold-Zink-Einkristallen mit 52 At.-% Au und kubisch raumzentriertem Gitter mit geordneter Atomverteilung zeigten, daß allgemein bei Mischkristallen alle Kristallflächen resistent sind, was im Widerspruch zu den von Le Blanc, Richter und Schiebold² entwickelten Anschauungen über die Schutzwirkung der edlen Atome steht.

b) Gold-Kadmium. Die für die Aufstellung des Zustandsdiagramms wichtigen Arbeiten über die Gold-Kadmium-Legierungen hat Hansen³ zusammengestellt. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften sind ebenso wie bei den Gold-Zink-Legierungen nur unvollständig untersucht. Die elektrische Leitfähigkeit und ihre Temperaturabhängigkeit bestimmte Saldau⁴ und benutzte die Ergebnisse zur Festlegung der Phasen und ihrer Grenzen. Das Wärmeleitvermögen und die elektrische Leitfähigkeit wurden von Sedström⁵ an einigen kadmiumreichen Legierungen bestimmt. Die eutektische Legierung bei 87% Cd zeichnet sich in den Leitfähigkeitsisothermen als Knick ab, während der Temperaturkoeffizient noch ein deutliches Maximum aufweist⁶.

Legierungen mit unter 15 At.-% Cd sind bearbeitbar, bei mehr als 50 At.-% Cd sind sie hart und spröde. Im Gebiet der α -Kristalle sind sie gelb, die β -Kristalle sind bis zu 50 At.-% Au rötlich weiß. Alle übrigen Legierungen sind blauweiß⁷.

Die Härte des Kadmiams steigt durch Gold stark an. Bei der eutektischen Zusammensetzung (87% Cd) wird der kontinuierliche Verlauf der Härtekurve durch eine Härtespitze unterbrochen.

Ölander bestimmte das Potential von Elementen, in denen Gold-Kadmium-Legierungen und Kadmium die Elektroden bildeten und tief-schmelzende Salzgemische mit einem Zusatz von Kadmiumchlorid als Elektrolyt dienten. Dabei fand er vier bisher unbekannte Umwandlungen im festen Zustand. Aus dem Sprung des Temperaturkoeffizienten der

¹ Glocker, R. u. L. Graf: Metallwirtsch. **11**, 226 (1932).

² Blanc, M. Le, K. Richter u. E. Schiebold: Ann. Phys., Lpz. [4] **86**, 982 (1928).

³ Hansen, M.: Der Aufbau der Zweistofflegierungen, S. 209—213. Berlin 1936.

⁴ Saldau, P.: Int. Z. Metallogr. **7**, 3 (1915). — J. Inst. Met. **41**, 175 (1929).

⁵ Sedström, E.: Ann. Phys. Lpz. **59**, 134 (1919).

⁶ Saldau, P.: J. Inst. Met. **41**, 301 (1929).

⁷ Ölander, A.: J. Amer. chem. Soc. **54**, 3819 (1932).

elektromotorischen Kraft errechnete er für die geordnete β -Phase einen Unordnungsgrad von 0,5% bei 450°.

Die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls zeigt nach Köster und Schneider¹ beim AuCd₃ den für Phasenumwandlungen unter Auftreten geordneter Atomverteilung ohne Gitteränderung gekennzeichneten Verlauf. Besonders bemerkenswert ist das Verhalten der $\alpha \rightleftharpoons \alpha_1$ (Au₃Cd)-Umwandlung, die von Ölander aufgefunden wurde. Die Legierung kann kubisch flächenzentriert oder schwach tetragonal verzerrt sein; beide Formen können im ungeordneten und im geordneten Zustand auftreten. Bei der kubisch flächenzentrierten Form ist der geordnete Zustand schneller zu erreichen.

Die Umwandlungs- und Ordnungsvorgänge im Gebiet der Au₃Cd-Phasen sind im Verlauf der Elastizitätsmodul- und Widerstandskurven sehr gut festzustellen. Die Einstellung des geordneten Atomzustandes führt bei beiden Phasen zu einem Härteanstieg. Die AuCd-Legierung weist nach Köster und Schneider bei 30° eine Umwandlung auf, die einen starken Abfall des Elastizitätsmoduls bedingt. Bei höherer Temperatur steigt der Elastizitätsmodul langsam und durchläuft bei 275° einen flachen Höchstwert.

c) **Gold-Quecksilber.** Durch Goldzusatz steigt die elektrische Leitfähigkeit von Quecksilber ähnlich wie durch Silber und Kupfer an. Bei einer Temperatur von 11,5° ist die Widerstandsabnahme nach Johnes und Evans² proportional der Goldkonzentration, bei 100° bleibt diese Proportionalität bis zu 0,2% Au bestehen, bei höheren Goldgehalten ist die Widerstandsabnahme geringer. Bei 300° ist überhaupt keine lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Goldzusatz mehr festzustellen.

Parravano³ bestimmte die elektrische Leitfähigkeit der Amalgame mit 0 bis 10% Hg, die Leitfähigkeitsabnahme in diesem Konzentrationsgebiet entspricht dem Auftreten von Mischkristallen.

Den Abfall der diamagnetischen Suszeptibilität des Goldes durch geringe Quecksilbergehalte (bis zu 0,25% Hg) untersuchten Davies und Keeping⁴.

Abb. 95 gibt nach Biltz und Meyer⁵ einige Dampfdruckisothermen der Goldamalgame wieder. In dem Verlauf der Isothermen zeichnen sich die verschiedenen Zustandsfelder des Systems deutlich ab. Geringe Mengen Quecksilber lassen sich nur schwer aus Gold entfernen. Nach Merz und Weith⁶ kann das Gold noch dicht unter dem Schmelzpunkt merkliche Mengen Quecksilber zurückhalten.

¹ Köster, W. u. A. Schneider: Z. Metallkde. **32**, 156 (1940).

² Johnes, A. L. u. E. J. Evans: Phil. Mag. [7] **6**, 1231 (1928).

³ Parravano, N.: Gazz. Chim. ital. **49**, 1 (1919).

⁴ Davies, W. G. u. E. S. Keeping: Phil. Mag. [7] **7**, 145 (1929).

⁵ Biltz, W. u. F. Meyer: Z. anorg. allg. Chem. **176**, 23 (1928).

⁶ Merz u. Weith: Ber. dtsh. chem. Ges. **9**, 1050 (1875); **14**, 1440 (1881).

Die atomare Lösungswärme von Gold in Quecksilber ist nach Tammann und Ohler¹ gleich 2,03 kcal bei 97°. Die Lösungswärme von Zink, Zinn, Kadmium, Blei und Wismut in verdünntem Goldamalgame ist von dem gelösten Element abhängig. Für Blei und Wismut ist sie negativ, für die anderen Metalle positiv.

Die Farbe der Amalgame ist im Gebiet des goldreichen Mischkristalls hellgelb, zwischen 18 und 24,6% Hg ist sie hell grau-gelb und bei höheren

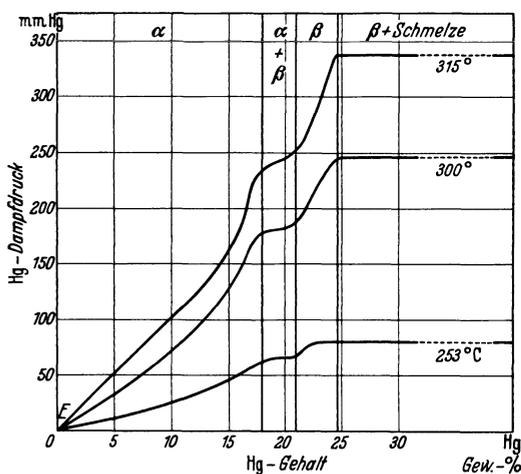


Abb. 95. Quecksilber-Dampfdruckisothermen des Systems Gold-Quecksilber. (Nach Biltz und Meyer.)

Quecksilbergehalten grau. Die Legierungen von 0 bis 25% Hg sind weich und lassen sich mit dem Messer schneiden, die quecksilberreicheren Legierungen sind spröde und lassen sich pulverisieren.

Beim Durchgang des elektrischen Stromes durch Amalgame mit einem Goldgehalt von 0,1% wandert das Gold zur Kathode. Die Überföhrungszahl ist nach Schwarz² bei 23° gleich $2,7_8 \cdot 10^{-7}$. Messungen von Kremann und Baum³ ergaben, daß das Potential

der Goldamalgame bei $\frac{6}{8}$ Mol Au von dem des Quecksilbers auf das des Goldes springt. Potentialmessungen von Griengl und Baum⁴ an ternären Gold-Zinn-Amalgamen zeigten, daß die Verbindungen AuSn und AuSn₂ im Amalgam wenigstens teilweise dissoziiert sind.

3. Die Legierungen des Goldes mit Metallen der 4. bis 7. Gruppe des periodischen Systems.

Unter den Legierungen des Goldes mit den Metallen der 4. bis 7. Gruppe des periodischen Systems erlangten nur einige für Sonderverwendungen eine gewisse Bedeutung. Die meisten von diesen Legierungen wurden nur soweit untersucht, wie es für die Aufstellung der vielfach noch nicht in allen Einzelheiten sichergestellten Zustandsdiagramme nötig war. Systematische Untersuchungen der physikalischen und chemischen

¹ Tammann, G. u. E. Ohler: Z. anorg. allg. Chem. **135**, 118 (1924).

² Schwarz, K.: Z. phys. Chem., Abt. A **161**, 231 (1932).

³ Kremann, R. u. R. Baum: Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. IIb **141**, 693 (1932).

⁴ Griengl, F. u. R. Baum: Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. Abt. 2b, **141**, 708 (1932).

Eigenschaften wurden nur in einigen Fällen durchgeführt. Teilweise sind die vorhandenen Messungen schon alt und nicht immer im Einklang mit unseren heutigen Kenntnissen über die Zustandsbilder.

a) Gold-Zinn, -Blei und -Wismut. Bei der Besprechung der schädlichen Verunreinigungen wurde auf die Verschlechterung der technologischen Eigenschaften des Goldes und seiner Legierungen durch Blei und Wismut hingewiesen.

Bei den Gold-Wismut-Legierungen wurde Supraleitung beobachtet, obwohl sie bei keiner der beiden Komponenten festzustellen ist¹. Die Supraleitung ist mit dem Auftreten der Verbindung Au_2Bi in Zusammenhang zu bringen, die mit dem Au_2Pb strukturgleich ist.

Die Gold-Zinn-Legierungen sind bis zum Auftreten der Verbindung $AuSn$ supraleitend². Bei der gleichen Zusammensetzung erleiden auch der spezifische Widerstand, die thermoelektrische Kraft und das Volumen un stetige Änderungen.

Die Gold-Blei-Legierungen verlieren ihre Supraleitfähigkeit erst bei 8% Pb. Bis zum Au_2Pb fällt die Sprungtemperatur von reinem Blei ausgehend allmählich auf einer Geraden. Bei der Zusammensetzung Au_2Pb erleidet sie einen starken Abfall, um mit weitersteigendem Goldgehalt erst langsam, dann rasch zu sinken.

Das Potential von Gold-Blei- und Gold-Wismut-Legierungen zeigt bis zu sehr hohen Goldgehalten die Werte des Bleis und des Wismuts³. Die in beiden Systemen auftretenden intermetallischen Verbindungen haben danach das Potential von Blei bzw. Wismut. Griengl und Baum⁴ schließen aus Potentialmessungen, daß das Au_2Pb sogar unedler als Blei ist. Außerdem beobachteten sie an Legierungen mit 50 bis 80% Au die stärkste Oxydation beim Glühen. Die Potentialkurve der Gold-Zinn-Legierungen weist einen starken Potentialsprung bei der Zusammensetzung $AuSn$ auf, ein weiterer Potentialsprung ist bei noch höherem Zinngehalt festzustellen.

Bei der Elektrolyse geschmolzener Legierungen von Gold mit Blei und Wismut beobachtet man ein Absinken der Goldkonzentration an der Anode⁵. Bei der Elektrolyse fester Gold-Blei-Legierungen tritt dagegen eine Anreicherung von Gold an der Anode ein, die Über-

¹ Haas, J. de, E. v. Aubel u. J. Voogd: Proc. Akad. Wetensch. Amsterd. **32 I**, 226 (1929).

² Allen, J. F.: Phil. Mag. [7] **16**, 1005 (1933).

³ Kremann, R.: Elektrochemische Metallkunde, S. 96—102. Berlin 1921.

⁴ Griengl, F. u. R. Baum: Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. Abt. 2b, **139**, 847 (1930).

⁵ Lämmermayr, L. u. R. Kremann: Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl., Abt. 2b, **141**, 723 (1932). Elektrolisiert man geschmolzene Gold-Antimon-Legierungen, so tritt ebenfalls eine Verarmung an Gold an der Anode ein, bei der Elektrolyse von Gold-Aluminium-Legierungen wurde keine deutliche Entmischung festgestellt, anscheinend wird das Anodengebiet goldreicher.

führungszahl ist von gleicher Größenordnung wie bei den Gold-Kupfer-Legierungen¹.

b) Gold-Chrom. Chrom wurde mehrfach als härtender Zusatz zu Gold und Goldlegierungen vorgeschlagen. Für diesen Zweck ist es ungeeignet. Dagegen liefert eine Legierung mit etwa 2% Cr einen ausgezeichneten Werkstoff für Normalwiderstände². Das unter Mischkristallbildung aufgenommene Chrom senkt die elektrische Leitfähigkeit und den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes besonders stark. Durch geeignete Wärmebehandlung läßt sich bei Legierungen verschiedenen Chromgehaltes der Temperaturkoeffizient des Widerstandes auf Null bringen.

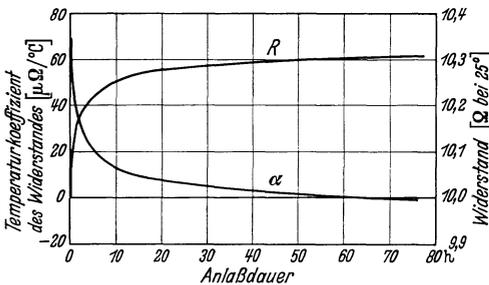


Abb. 96. Änderung des Widerstandes und seines Temperaturkoeffizienten einer Gold-Chrom-Legierung mit 2,35% Cr durch Anlassen bei 150°. (Nach Thomas.)

Nach dem Weichglühen bei 500° wird z. B. bei 1,8% Cr und Raumtemperatur $\alpha = 0$. Altert man eine hartgezogene Legierung mit 2,35% Cr bei 150°, so fällt der α -Wert mit der Alterungsdauer zunächst rasch, später langsam und erreicht nach etwa 60 Stunden den Wert Null.

Die zeitliche Änderung des Widerstandes und seines

Temperaturkoeffizienten beim Altern eines 10 Ω -Widerstandes aus einer Legierung mit 2,35% Cr zeigt Abb. 96. Beide Größen ändern sich zu Beginn der Alterung rasch, nach etwa 10 Stunden nur noch langsam. Um α möglichst klein zu machen, ist nach dem Ziehen daher eine entsprechende Alterung nötig.

Die Versuche über die zeitliche Unveränderlichkeit während längerer Versuchsdauer lieferten bei Widerstandsspulen aus Legierungen mit 2,1 und 2,05% Cr ausgezeichnete Ergebnisse. Die anfänglichen Widerstandsänderungen sind erheblich geringer als bei Manganin³.

Der spezifische Widerstand der Gold-Chrom-Normalwiderstandsdrähte mit 2,05% Cr ist kleiner als der des Manganins, 33 $\mu\Omega/\text{cm}$ gegen 45 $\mu\Omega/\text{cm}$. Die thermoelektrische Kraft gegen Kupfer erreicht den 3- bis 4fachen Wert des Manganins.

Die Herstellung der Gold-Chrom-Legierungen gelingt nach Thomas am besten durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle im Induktionsofen in Graphittiegeln unter einer starken Boraxdecke und Gießen in

¹ Seith, W. u. H. Etzold: Z. Elektrochem. **40**, 829 (1934).

² Thomas, J. L.: Bur. Stand. J. Res., Wash. **13**, 681 (1934); **14**, 589 (1935).

³ Schulze, A.: Phys. Z. **38**, 240 (1937); Metallwirtsch. **19**, 177 (1940). A. Schulze stellte in über 3 Jahre ausgedehnten Versuchen auch den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf den Widerstand der Gold-Chrom-Normalwiderstände fest.

Graphitformen bei 1200°. Bei Schmelzmengen von 30 g betrug der Chromverlust $\frac{1}{5}$ des vorhandenen Chroms.

c) Gold-Mangan. Mangan färbt Gold ziemlich rasch weiß. Die Umfärbung ist allerdings geringer als bei den Metallen der 8. Gruppe des periodischen Systems.

Gute, platinähnlich gefärbte Legierungen erhält man durch Zusatz von Mangan zu den goldärmeren quaternären Legierungen, die neben Gold noch Silber, Kupfer und Zink enthalten. Infolge der Schwierigkeiten beim Schmelzen und Gießen fand manganhaltiges Weißgold mit 33,3% Au jedoch keine technische Anwendung.

Die Bearbeitbarkeit des Goldes sinkt mit steigendem Mangangehalt. Legierungen mit 20% Mn sind schon spröde.

In den Gold-Mangan-Mischkristallen wurden zwei Umwandlungen im festen Zustand bei Atomverhältnissen 3:1 und 1:1 (Au:Mn) beobachtet. Die erste Umwandlung läßt sich nicht nur durch ihre Wärmetönung, sondern auch mikroskopisch und durch die Aushärtung verfolgen¹, während die zweite nur röntgenographisch ermittelt wurde².

4. Die Legierungen des Goldes mit den Eisenmetallen.

Eisen, Kobalt und Nickel äußern ähnlich wie die Platinmetalle in Legierungen mit Gold eine sehr starke weißfärbende Kraft. Technisch ausgenutzt wird diese Eigenschaft beim Nickel in den sog. Weißgoldlegierungen, die als Ersatz für Platin im Schmuckwarengewerbe Eingang fanden.

a) Gold-Eisen. Gold und Eisen sind im festen Zustande nur beschränkt ineinander löslich. Die Sättigungsgrenze der Mischkristalle sinkt mit der Temperatur. Die infolge der Entmischung auftretende Aushärtung³ führt bei den goldreichen Legierungen zu außerordentlich starken Härteanstiegen, so daß voll ausgehärtete Legierungen etwa dreimal so hart sind wie abgeschreckte.

Das magnetische Moment der eisenreichen Legierungen ändert sich nach Fallot⁴ mit der Zusammensetzung auf zwei Geraden, von denen die erste mit stärkerer Neigung von 0 bis zu 6,25 At.-% Au reicht. Die zweite mit geringerer Neigung ist der Bildung der Überstrukturphase AuFe₃ zuzuschreiben, deren Auftreten auch nach Jellinghaus⁵ eine erhöhte Koerzitivkraft bedingt. Die magnetische Umwandlungstemperatur ändert sich in den beiden Zustandsfeldern nicht.

¹ Moser, H., E. Raub u. E. Vincke: Z. anorg. allg. Chem. **210**, 67 (1933).

² Dehlinger, U. u. H. Bumm: Metallwirtsch. **13**, 23 (1934).

³ Nowack, L.: Z. Metallkde. **22**, 97 (1930). — Jette, E. R., W. L. Bruner u. F. Foote: Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div. **111**, 354 (1934).

⁴ Fallot, M.: J. Phys. [7] **4**, 42 (1933).

⁵ Jellinghaus, W.: Z. techn. Phys. **17**, 33 (1936).

Legierungen mit 15 bis 20% Fe haben eine dem Platin ähnliche Farbe. Beim Erhitzen an der Luft treten Anlauffarben auf, die denen des Eisens vollkommen entsprechen. Wie auch bei anderen Anlaufvorgängen weisen die Farben erster Ordnung den besten Glanz auf.

Die Bearbeitbarkeit der einphasigen goldreichen Legierungen ist verhältnismäßig gut. Die zweiphasigen Legierungen lassen sich weniger gut bearbeiten, auch nehmen sie im Gegensatz zu den einphasigen bei der Politur keinen gleichmäßigen Glanz an.

b) Gold-Kobalt. Kobalt senkt ähnlich wie Chrom die elektrische Leitfähigkeit von Gold sehr stark, nach Thomas¹ und Schulze² eignen sich Gold-Kobalt-Legierungen jedoch nicht für die Herstellung von Normalwiderständen.

Die thermoelektrische Kraft gegen Kupfer weist sehr hohe negative Werte auf, die bei höherer Temperatur stark schwanken. Borelius und Mitarbeiter³ maßen die Thermokraft von Legierungen mit bis zu 6,71 At.-% Co gegen eine Gold-Silber-Legierung mit 0,37 At.-% Au zwischen -255 und $+20^\circ$. Auch an diesem Element wurden sehr hohe Thermokräfte beobachtet, die durchweg weit höher liegen als die von Elementen aus Gold-Nickel- bzw. Gold-Eisen-Legierungen entsprechender Zusammensetzung und der gleichen Silber-Legierung. In Fortsetzung dieser Arbeiten bei Temperaturen bis herab zu $2,5^\circ$ abs. zeigten Keesom und Mathijs⁴, daß ein Thermolement, dessen Schenkel aus Gold mit 1 bis 2% Co und aus der als Gegenschlenkel gebrauchten Silber-Gold-Legierung bestehen, sich für Temperaturmessungen im Gebiet des flüssigen Heliums und Wasserstoffs eignet.

Die magnetischen Eigenschaften von goldarmen Legierungen mit bis zu 2,96 At.-% Au untersuchte Sadron⁵.

Bei der Herstellung von Gold-Kobalt-Legierungen fand Thomas, daß es zur Erzielung einer einheitlichen Zusammensetzung notwendig ist, nach dem ersten Gießen unter einer Boraxdecke im Graphittiegel noch einmal umzuschmelzen.

e) Gold-Nickel. Die Gold-Nickel-Legierungen bilden bei hoher Temperatur eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Bei der Abkühlung tritt eine weitgehende Entmischung ein. Die bei hoher Temperatur stabile Mischkristallreihe bildet sich ähnlich wie im System Gold-Kupfer unter starker Gitteraufweitung. Nach Köster und Dannöhl⁶ und Köster und Schneider⁷ vollzieht sich die Entmischung bei polykristallinen Proben und Einkristallen heterogen, daneben findet in

¹ Thomas, J. L.: U. S. Bur. Stand. J. Res. **14**, 589 (1935).

² Vgl. Fußnote 3, S. 202.

³ Borelius, G. u. Mitarbeiter: Comm. Leiden **1931**, Nr. 217 d.

⁴ Keesom, W. H. u. C. J. Mathijs: Proc. Sect. Sci. Amsterd. **38**, 569 (1935).

⁵ Sadron, C.: Ann. Phys., Paris [10] **17/18**, 427 (1932).

⁶ Köster, W. u. W. Dannöhl: Z. Metallkde. **28**, 248 (1936).

⁷ Köster, W. u. A. Schneider: Z. Metallkde. **29**, 103 (1937).

geringem Maße ein mikroskopisch homogener Zerfall statt, der sich in der Änderung der Curie-Temperatur¹ des instabilen Mischkristalls während der Ausscheidung und in einer geringen Verschiebung der Gitterkonstante des instabilen Mischkristalls äußert.

Köster und Dannöhl verfolgten die Ausscheidung durch Untersuchung der magnetischen und elektrischen Eigenschaften, der Härte und der Änderungen der Gitterparameter. Die Leitfähigkeitsisothermen bestimmten auch Grube und Vaupel². Das magnetische Verhalten überprüfte Gerlach³, Wise⁴ maß die Aushärtung.

Die stärkste Aushärtung erreicht man bei Legierungen mit etwa 40 bis 80 At.-% Ni. Die Entmischungsgeschwindigkeit erreicht ihren Höchstwert bei etwa 70 At.-% Ni.

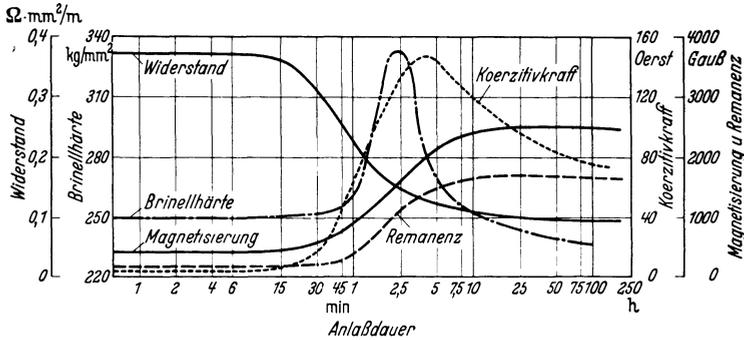


Abb. 97. Eigenschaftsänderungen der Legierung mit 60% Au und 40% Ni beim Anlassen bei 400°. (Nach Köster und Dannöhl.)

Der bei hoher Temperatur beständige Mischkristall ist bis zu etwa 38 At.-% Au ferromagnetisch, bei heterogenen Legierungen verschwindet der Ferromagnetismus erst mit der nickelreichen Phase. Die Eigenschaftsänderungen bei der Ausscheidung sind für alle Legierungen gleich. Abb. 97 gibt den Verlauf der magnetischen Eigenschaften, des elektrischen Widerstandes und der Härte für eine Legierung mit 60% Au in Abhängigkeit von der Anlaßzeit wieder. Die Änderungen der Eigenschaften gehen im gleichen Zeitabschnitt vor sich, sie vollziehen sich ohne Andeutungen für das Vorliegen eines Vorstadiums bzw. einer Kalt-aushärtung. Der Verlauf der magnetischen Aushärtung bei Legierungen mit 30 bis 100 At.-% Ni wird erklärt durch das gleichzeitige Auftreten von zwei magnetischen Phasen während der Umwandlung, dem magnetisch harten, stabilen nickelreichen Mischkristall und dem magnetisch weichen, übersättigten Mischkristall.

¹ Gerlach, W.: Z. Metallkde. **29**, 102 (1937).

² Grube, G. u. F. Vaupel: Z. phys. Chem., Bodenst.-Festschr. **1931**, 187.

³ Gerlach, W.: Z. Metallkde. **29**, 102 (1937).

⁴ Wise, E. M.: Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div. **83**, 384 (1929).

Bei der Bearbeitung von Gold-Nickel-Legierungen beobachtet man oft das Auftreten von Rissen, die sich beim Walzen nach der Glühbehandlung, beim Glühen oder bei der Abkühlung bzw. dem Abschrecken nach dem Glühen zeigen. Ursache der Rißbildung sind innere Spannungen, zu denen auch die Versprödung, die mit der Entmischung sich nicht selten einstellt, hinzutritt¹. Auch die Farbe der Gold-Nickel-Legierungen wird durch die Entmischung beeinflußt. Bei den homogenen Legierungen geht sie von gelb über blaßgelb zu einem platinähnlichen

Weißblau bei etwa 75% Au. Diese Farbe geht mit fortschreitender Entmischung in ein trübes gelbliches Weiß über.

Das chemische Verhalten der zweiphasigen Legierungen wird durch die geringe chemische Beständigkeit der nickelreichen Mischkristalle bestimmt. Die entmischten Legierungen sind daher auch bei hohem Goldgehalt ziemlich wenig beständig².

Wagner und Grünewald³ fanden bei der Oxydation von Gold-Nickel-Legierungen oberhalb der Entmischungstemperatur die in Abb. 98 wiedergegebene Sauerstoffaufnahme, die mit dem Goldgehalt zunächst wächst und nach einem Höchstwert bei 25 At.-% Au unregelmäßig bis auf den Wert Null bei reinem Gold fällt.

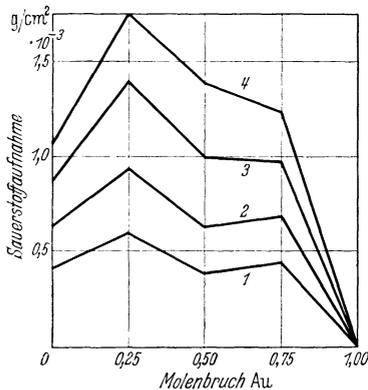


Abb. 98. Sauerstoffaufnahme von Gold-Nickel-Legierungen bei 900°. (Nach Wagner und Grünewald.)

1. Versuchsdauer: 20 min,
2. Versuchsdauer: 40 min,
3. Versuchsdauer: 70 min,
4. Versuchsdauer: 100 min.

Bei mikroskopischer Untersuchung oxydierter Legierungen beobachteten Wagner und Grünewald nur bei reinem Nickel eine dichte, vom Metall scharf abgegrenzte Oxydphase. Bei den Legierungen ließ sich in der oxydierten Zone ein Gemenge von Gold und Nickeloxyd beobachten, so daß auch hier Sauerstoffdiffusion die Oxydation mitbestimmt. Die Gold-Nickel-Legierungen verhalten sich bei der Zunderung also ganz ähnlich wie die Gold-Kupfer-Legierungen. Die Oxydation von vergoldetem Nickel tritt wie bei vergoldetem Kupfer nicht unter der Vergoldung, sondern auf dem Gold ein.

¹ Wise, E. M.: Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div. **83**, 400 (1929).

² Die von E. M. Wise [Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div. **83**, 388 (1929) beobachtete Resistenzgrenze der homogenen Mischkristalle gegen Salpetersäure bei 25 At.-% Au existiert nicht.

³ Wagner, C. u. K. Grünewald: Z. phys. Chem., Abt. B **40**, 455 (1938).

5. Gefärbte intermetallische Verbindungen des Goldes.

Gold bildet mit einer Reihe von Metallen tief gefärbte intermetallische Verbindungen von halbmetailischem Charakter. Am längsten bekannt ist das violett-purpurne AuAl_2 . Diese Verbindung wurde zuerst von Heycock und Neville¹ erkannt und in ihrer Zusammensetzung (78,5% Au und 21,5% Al) festgelegt. Sie tritt in den Legierungen mit 60 bis 80% Au auf. Vincke² prüfte, ob durch Änderung der Zusammensetzung der Legierungen sich die Sprödigkeit zurückdrängen läßt, wobei er den Einfluß einer Reihe von Metallen untersuchte. Er beobachtete das AuAl_2 mit seiner typischen Farbe in Legierungen mit 75% Au bei einem Aluminiumgehalt von etwa 20% und darüber. Legierungen mit 58,5% Au wiesen schon bei 16% Al die Verbindung und damit die violette Färbung auf. Gegenüber allen Verfahren der spanlosen Formgebung verhielten sich diese Legierungen aber spröde. Dagegen lassen sich Legierungen, die einen über die Zusammensetzung des AuAl_2 hinausgehenden Aluminiumgehalt haben, oder Zusätze anderer Metalle, z. B. Silber oder Zink enthalten, zu dichten Gußstücken einfacher Form gießen, aus denen mit den Steinbearbeitungsmethoden Schmuckstücke hergestellt werden können³.

Im System Gold-Indium wurde das blau gefärbte AuIn_2 festgestellt⁴.

Im Gebiet der β -Phase der Legierungen des Goldes mit Zink oder Kadmium läßt sich — ähnlich wie bei den Legierungen mit Silber — das Auftreten von rötlichen Farbtönen beobachten.

Besonders stark gefärbte Verbindungen treten in den Legierungen von Gold mit den Alkalimetallen auf. Das Au_2Na , das von Mathewson⁵ aufgefunden und von v. Quadt, Weibke und Biltz⁶ rein hergestellt wurde, ist hell messinggelb und in reinem Zustande weitgehend luftbeständig. Gold und Kalium bilden zwei Verbindungen, das Kaliumtetraurid Au_4K von olivgrüner Farbe und das violett gefärbte Diaurid Au_2K ⁷. Das Au_4K wird von der Luft nur langsam angegriffen, die kaliumreichere Verbindung Au_2K ist viel luftempfindlicher. Unter den Gold-Rubidium-Legierungen wurde ein tiefgrün gefärbtes Diaurid von dunklerer Farbe als das Au_4K nachgewiesen. Die Luftbeständigkeit des Au_2Rb ist geringer als die des Au_4K .

¹ Heycock, C. F. u. F. H. Neville: Phil. Trans. roy. Soc., Lond., Abt. A **194**, 201 (1900).

² Vincke, E.: Mitt. Forsch.-Inst. Edelmet. **6**, 1 (1932).

³ DRP. 659155.

⁴ Zintl, E. u. Mitarbeiter: Z. phys. Chem., Abt. B **35**, 354 (1937). — Kuba-schewski, O. u. F. Weibke: Z. Elektrochem. **44**, 870 (1938).

⁵ Mathewson, C. H.: Int. Z. Metallogr. **1**, 81 (1911).

⁶ Quadt, U. v., F. Weibke u. W. Biltz: Z. anorg. allg. Chem. **232**, 297 (1937).

⁷ Quadt, U. v., F. Weibke u. W. Biltz: Z. anorg. allg. Chem. **232**, 301 (1937).

Alle bekannt gewordenen Gold-Alkalimetallverbindungen entsprechen nicht einer bestimmten stöchiometrischen Zusammensetzung, sondern sie weisen einen größeren oder kleineren Homogenitätsbereich auf.

C. Die Drei- und Mehrstofflegierungen des Goldes.

Eine Zusammenstellung der bekannten ternären Zustandsdiagramme, in denen Gold als Komponente auftritt, gibt Jänecke¹. Unter diesen ist das System Gold-Silber-Kupfer von besonderer technischer Bedeutung, denn seine Legierungen sind der Hauptwerkstoff aller Gold verarbeitenden Zweige der Technik, wenn auch heute neben ihnen in steigendem Maße Legierungen mit 4 bis 5 Stoffen Verwendung finden.

1. Das ternäre System Gold-Silber-Kupfer.

a) **Zustandsbild und physikalische Eigenschaften.** Die Liquidusisothermen des Systems Gold-Silber-Kupfer bestimmten Jänecke² und Sterner-Rainer³.

Hultgren und Tarnopol⁴ zeigten, daß Silber die kritische Temperatur der AuCu-Umwandlung sehr stark senkt, so daß bei 5 At.-% Ag der Abfall schon 65° beträgt. In Übereinstimmung damit fand Bumm⁵ bei silberreicheren Legierungen mit 5 bis 25 Gew.-% eine vollkommene Unterdrückung der Überstrukturphasen.

Der Verlauf der Mischungslücke des Systems Silber-Kupfer im ternären Zustandsbild, insbesondere ihre Verschiebung durch Temperaturänderungen ist noch nicht genau festgelegt. Nach Masing und Kloiber⁶, die die Entmischungslinie bei 400° röntgenographisch ermittelten, wird bei dieser Temperatur mit zunehmendem Goldgehalt die Mischungslücke nur langsam enger. Eine Legierung mit 80% Au, 10% Ag und 10% Cu liegt bei 200° noch innerhalb der Mischungslücke, bei 300° schon im homogenen Zustandsfeld. Die Entmischungslinie für 750° geben Masing und Kloiber in grober Annäherung wieder.

Die rasch verlaufende inhomogene Ausscheidung der vorverformten Silber-Kupfer-Legierungen verlangsamt sich mit steigendem Goldgehalt unter allmählichem Übergang in homogene Ausscheidung, wie sie auch von Silber-Kupfer-Einkristallen bekannt ist. Drähte haben nach vollendeter Ausscheidung noch ihre alte Textur. Mit dem Ausscheidungs-

¹ Jänecke, E.: Kurzgefaßtes Handbuch aller Legierungen. Leipzig 1937. Bekannte Systeme Au-Ag-Cu (S. 248), Au-Ag-Ni (S. 252), Au-Ag-Te (S. 311), Au-Cu-Ni (S. 298), Au-Ni-Pd (S. 238), Au-Pb-Zn (S. 344).

² Jänecke, E.: Metallurgie 8, 597 (1911).

³ Steiner-Rainer, L.: Z. Metallkde. 18, 143 (1926).

⁴ Hultgren, R. u. L. Tarnopol: Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div. 133, 228 (1939).

⁵ Bumm, H.: Z. Metallkde. 31, 318 (1939).

⁶ Masing, G. u. K. Kloiber: Z. Metallkde. 32, 125 (1940).

verlauf ändert sich auch das Verhalten bei der Aushärtung. Nach Spanner und Leuser¹ hängt nicht nur die Höhe des Härteanstiegs beim Altern abgeschreckter Legierungen von der Zusammensetzung ab, sondern es verschieben sich auch die optimale Anlaßtemperatur und -dauer.

Fischbeck² konstruierte aus den in der Literatur zu findenden Angaben über die binären Legierungen und aus eigenen Messungen an ternären Legierungen, die in mehreren Teilschnitten vorgenommen wurden, die Fläche des spezifischen Widerstandes, seines Temperaturkoeffizienten und der thermoelektrischen Kraft gegen Kupfer.

Die Widerstandszunahme durch Kaltbearbeitung unterliegt nach Fischbeck bei Legierungen verschiedener Zusammensetzung starken Schwankungen.

Die mechanischen Eigenschaften der Gold-Silber-Kupfer-Legierungen entnimmt man am besten den von Sterner-Rainer aufgestellten Schaubildern. Die höchsten Werte der Härte von Legierungen, die nach dem Walzen 20 min bei 740° ausgeglüht und über 400° abgeschreckt wurden, gruppieren sich um eine Legierung mit 52% Au, 20% Ag und 26% Cu (Abb. 99). Die Zugfestigkeit weist in ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung den gleichen Verlauf auf wie die Härte (Abb. 100).

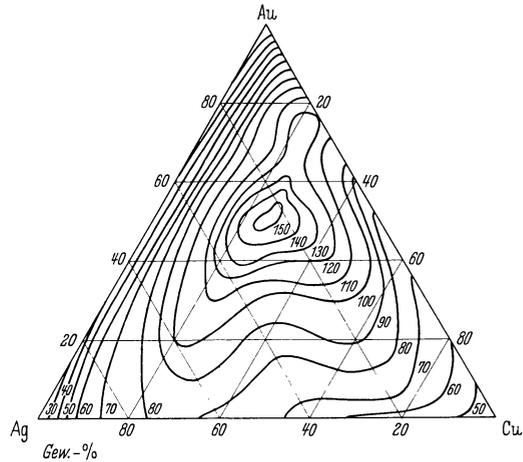


Abb. 99.
Brinellhärte der Gold-Silber-Kupfer-Legierungen.
(Nach Sterner-Rainer.)

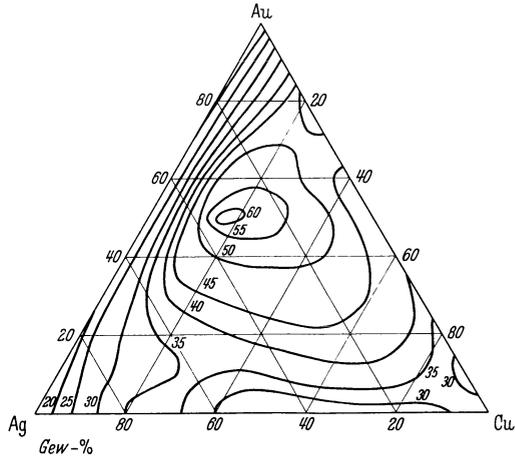


Abb. 100.
Zugfestigkeit der Gold-Silber-Kupfer-Legierungen.
(Nach Sterner-Rainer.)

¹ Spanner, J. u. J. Leuser: Metallwirtsch. 14, 319 (1935).

² Fischbeck, K.: Z. anorg. allg. Chem. 125, 1 (1922).

Für das Goldschmiedegewerbe ist die Farbe der Gold-Silber-Kupfer-Legierungen von besonderer Bedeutung, weil die durch Änderung der Zusammensetzung herstellbaren Färbungen weitgehende Möglichkeiten der dekorativen Wirkung bieten. Tammann¹ stellte ein Farbdreieck auf, das die Farben der einphasigen Legierungen abzulesen ermöglicht. Mit steigendem Silberzusatz geht die Farbe des Goldes von gelb über grüngelb nach weiß und mit steigendem Kupferzusatz von gelb über rotgelb nach rot.

Die Farbe ist außer von der Zusammensetzung vom Zustand abhängig, in dem sich die Legierungen befinden. Besonders stark sind die

Farbunterschiede bei den mit ihrer Farbe in Zahlentafel 38 aufgeführten Legierungen im weichen und harten Zustande.

Zahlentafel 38.

Einfluß der Bearbeitung auf die Farbe von Gold-Silber-Kupfer-Legierungen. (Nach Tammann.)

Gew.-%			Farbe	
Au	Ag	Cu	weich	hart
52	22	26	weißrot	gelbweiß
55	28	17	weiß	gelbgrün
58	32	10	weißgrünlich	grüngelb

Durch Kaltbearbeitung tritt in jedem Falle eine Verschiebung nach gelb hin ein. Beim Glühen nach der Kaltverformung ändert sich die Farbe ebenso wie andere physikalische Eigenschaften

wieder rückläufig². Bei 200° beginnt der Farbumschlag. Bei dieser Temperatur liegt auch der Anfang des Abfalls des spezifischen Widerstandes, der mit steigender Temperatur ein Minimum erreicht, dann aber nicht wie bei den reinen Metallen stark ansteigt, sondern bei höherer Glüh Temperatur ein zweites mehr oder weniger deutlich ausgeprägtes Maximum durchläuft.

b) **Chemische Eigenschaften.** Die Untersuchung der chemischen Eigenschaften durch Tammann erstreckte sich auf drei Eckenschnitte durch die Goldecke mit einem Atomverhältnis Ag/Cu von $\frac{1}{2}$, 1 und 2. Bei den ternären Mischkristallen ist gegenüber den binären die Einwirkungsgrenze mehr oder weniger verwischt. Es ist weiterhin zwischen oberflächlicher und tiefergreifender Einwirkung zu unterscheiden. Der oberflächliche Angriff reicht oft bis zu ziemlich hohen Goldgehalten. Die Einwirkungsgrenze für die tiefergehende Auflösung ist gegenüber den binären Systemen teilweise zu tieferen Goldgehalten verschoben. Dies gilt besonders für die stark oxydierend wirkenden Lösungen, z. B. Salpetersäure und Schwefel-Chromsäure, die die binären Legierungen bis zu 50 At.-% Au angreifen. Bei anderen Angriffsmitteln ist die Einwirkungsgrenze teilweise stark zu höheren Goldgehalten verlagert, für harte und weiche Legierungen ist sie praktisch gleich.

¹ Tammann, G.: Z. anorg. allg. Chem. **107**, 115 (1919). Außer Tammann berichten auch andere, insbesondere Sterner-Rainer, über die Färbungen von Gold-Silber-Kupfer-Legierungen verschiedenster Zusammensetzung.

² Tammann, G. u. C. Wilson: Z. anorg. allg. Chem. **173**, 159 (1928).

Kochende Salpetersäure löst aus goldreichen Gold-Silber-Kupfer-Legierungen, die Blei enthalten, mit dem Blei auch Kupfer, während das Silber vollkommen unangegriffen bleibt¹. Kupfer muß daher mit dem Blei als Verbindung an den Korngrenzen abgeschieden werden und ist so der Einwirkung der Salpetersäure zugänglich.

Ammoniumdisulfid wirkt bis zu einem Goldgehalt von 0,25 bis 0,3 Mol ein. Die zur Herstellung von Schmuck heute viel verwendeten Legierungen mit 33,3% Au sind nicht mehr resistent, man beobachtet bei ihnen schon durch den Angriff normaler Innenraumatmosfera Verfärbungen. Auch bei dem technisch wichtigsten Goldgehalt von 58,5% sind viele Gold-Silber-Kupfer-Legierungen nicht vollkommen anlaufbeständig. Die Atmosphäre bewirkt allerdings meistens keine deutlich sichtbaren Verfärbungen mehr, durch Berührung mit schwefelreichen Stoffen laufen die Legierungen aber oft noch stark an.

Verfärbungen von Goldlegierungen entstehen im Gebrauch nicht selten durch elektrolytische Vorgänge. Diese werden wirksam, wenn ein Schmuckstück aus Legierungen verschiedener Zusammensetzung gearbeitet ist, oder aber Schmuckstücke aus verschiedenen Legierungen sich beim Tragen berühren. Ebenso zeigen sich Verfärbungen von Zahnersatzteilen bei Vorhandensein kurzgeschlossener galvanischer Elemente, sobald Legierungen von verschiedenem Potential aneinanderstoßen. Hierbei treten die Verfärbungen infolge kathodischer Reduktionsvorgänge oft gerade an den Legierungen mit dem edleren Potential auf.

Eine andere vielfach als Einwirkung von Schwefelverbindungen gedeutete Erscheinung ist die Schwärzung der Haut, die beim Tragen von Schmuckstücken hin und wieder beobachtet werden kann. Bis heute sind diese Verfärbungen wenig geklärt, es ließ sich weder ein bestimmter Zusammenhang mit der Zusammensetzung der Legierungen, noch mit dem Zustand der Personen, bei denen sie auftreten, feststellen. Wahrscheinlich beruhen diese Verfärbungen der Haut weniger auf einem chemischen Angriff der Goldlegierung als auf einem mechanischen Vorgang, der in dem Abreiben von feinen Metallteilchen besteht.

Spannungskorrosion tritt bei Gold-Silber-Kupferlegierungen zwar selten auf, kann aber doch hin und wieder zu Störungen führen. Gewöhnlich beobachtet man sie nur bei stärkerem chemischem Angriff nach der Kaltbearbeitung (Abb. 101).

Die Ätzung von Gold-Silber-Kupfer-Legierungen zur Entwicklung des Gefüges bereitet einige Schwierigkeiten. Königswasser hinterläßt solange der Silbergehalt gering ist, auf der Oberfläche eine Silberchloridschicht, Salpetersäure dagegen läßt auf den Legierungen, die von ihr angegriffen werden, eine Goldschicht zurück. Trotzdem kann man diese Säuren noch bei goldreichen bzw. goldarmen Legierungen gebrauchen. Als Ätzmittel besser geeignet sind aber Lösungen, die alle

¹ Gerlach, W.: Z. anorg. allg. Chem. **179**, 111 (1929).

drei Komponenten auflösen. Diese Eigenschaft hat eine Kaliumzyanidlösung, die Oxydationsmittel, z. B. Wasserstoffsperoxyd oder Ammoniumpersulfat, enthält. Gute Gefügebilder erhält man auch durch anodisches Ätzen in verdünnter Kaliumzyanidlösung. Dieses Ätzverfahren ist auch darum vorteilhaft, weil es die einwandfreie Ätzung aller Gold-Silber-Kupfer-Legierungen ermöglicht.

Beim oxydierenden Glühen sinkt, wie Abb. 102 zeigt, mit steigendem Silber- und gleichbleibendem Goldgehalt die Zunderungsgeschwindigkeit,

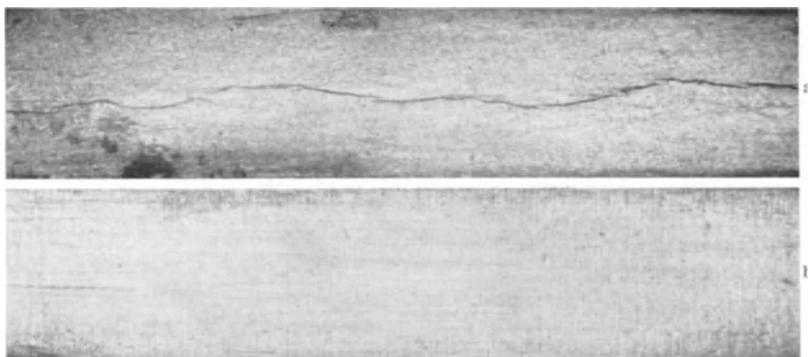


Abb. 101. Spannungskorrosion bei einer Legierung mit 58,5% Au, 20,75% Ag, 20,75% Cu.
a Ribbildung beim Ätzen in Wasserstoffsperoxyd enthaltender Kaliumzyanidlösung.
b Ausbleiben der Ribbildung beim Ätzen nach dem Glühen zur Beseitigung der Reckspannungen.

solange das Silber nicht vorherrscht. Sobald jedoch Silber als Hauptbestandteil in der ternären Legierung auftritt, wächst die Zunderungsgeschwindigkeit zunächst langsam, dann rasch. Auf Legierungen mit überwiegendem Gold- und Kupfergehalt entsteht eine dichte Kupferoxydschicht. Bei hohem Silbergehalt tritt mit dem Silbergehalt steigend Oxydation von Kupfer durch Sauerstoffdiffusion ein. In Gold-Silbermischkristallen, in denen Gold überwiegt, diffundiert der Sauerstoff nicht nur langsamer als in Silber, sondern auch langsamer als in Gold¹.

e) **Eigenschaften technisch verwendeter Gold-Silber-Kupfer-Legierungen.** In der Technik werden stets Legierungen mit bestimmten Goldgehalten gebraucht². Die goldreichsten Legierungen mit einem Goldgehalt von wenigstens 75% benötigt die Zahnheilkunde wegen der starken chemischen Beanspruchung im Gebrauch, so daß Legierungen Verwendung finden, die bestimmt oberhalb der Resistenzgrenze liegen. Im Schmuckwarengewerbe gebraucht man in Deutschland Legierungen mit

¹ Raub, E. u. M. Engel: Z. Metallkde. **30**, HV 87 (1938).

² Der Goldgehalt der technischen Legierungen wird entweder in ‰ angegeben, wie es die Punzierungsbestimmungen vorschreiben, oder aber nach altem Brauch in Karat, wobei 24 Karat dem reinen Gold entsprechen.

75,0, 58,5 und 33,3% Au¹. Für Füllhalterfedern, Uhrgehäuse usw. ist die Legierung mit 58,5% Au eingeführt.

Sterner-Rainer² bestimmte die mechanischen Eigenschaften von Legierungen mit den technisch wichtigsten Goldgehalten im weichgeglühten Zustande und nach verschiedenen Bearbeitungsgraden zwischen 0 und 60%. Die mechanischen Eigenschaften der weichgeglühten und der kaltbearbeiteten Legierungen mit verschiedenem

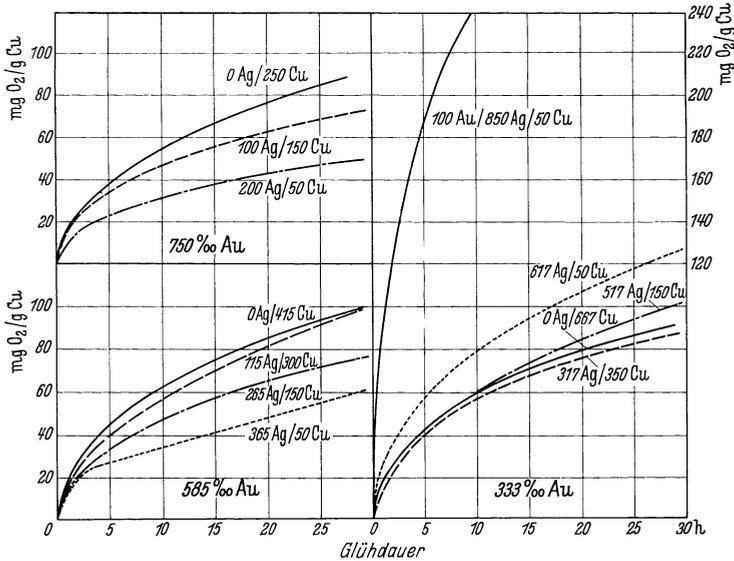


Abb. 102. Zunderung-Zeitkurven der Gold-Silber-Kupfer-Legierungen.
Temperatur: 750°; Atmosphäre: Sauerstoff.

Bearbeitungsgrad laufen nicht immer einander parallel, sondern man beobachtet vielfach nach starker Bearbeitung Schwankungen.

Werden bearbeitete Legierungen, die oft aus übersättigten Mischkristallen bestehen, geglüht, so stellt man ähnlich wie bei den Silber-Kupfer-Legierungen die Überlagerung von Verfestigung durch Aushärtung und Entfestigung durch Erholen von den Folgen der Kaltbearbeitung fest. Die Aushärtung wird durchweg schon bei tieferer Temperatur wirksam als die Erholung und tritt deshalb bei niedriger Glühtemperatur besonders deutlich hervor. Bei hohem Verformungsgrad wird durch die Herabsetzung der Entfestigungs- und Rekristallisationstemperatur der durch Aushärtung entstehende Härteanstieg schon bei tieferer Glühtemperatur unterdrückt als bei schwach verformten Proben.

¹ In anderen Ländern werden teilweise hiervon abweichende Goldgehalte verwendet.

² Sterner-Rainer, L.: Z. Metallkde. 18, 143 (1926); 19, 245 (1927). Die Edelmetalllegierungen in Industrie und Gewerbe, S. 108—124. Leipzig 1930.

Carter¹ untersuchte neben den plastischen Eigenschaften noch einige andere physikalische Eigenschaften von Legierungen mit 58,5 und 75% Au und wechselndem Silber- und Kupfergehalt. Nach Carter hängt die Verfestigung beim Bearbeiten von der Härte im Gußzustand in der Weise ab, daß die im Gußzustand härteren Legierungen stets die geringere Verfestigung durch Bearbeiten zeigen. Die Gußlegierungen weisen teilweise eine erhebliche Aushärtung auf, die unter Umständen nur wenig unter der abgeschreckter und gealterter Legierungen bleibt. Die Aushärtung während der Abkühlung ist auch die Ursache für die geringe Wirksamkeit der Kaltverformung auf die Festigkeit.

2. Die Mehrstofflegierungen des Goldes auf Gold-Silber-Kupfer-Grundlage.

a) **Zink und Kadmium.** Als Zusatz zu den technischen Gold-Silber-Kupfer-Legierungen ist besonders wichtig das Zink, daneben hat das Kadmium geringere Bedeutung. Es wird hin und wieder mit Zink als Zusatz zu 33,3% Au enthaltenden Legierungen und bei der Herstellung von Loten mitverwendet. Geringe Zusätze von Zink verbessern die Gießeigenschaften durch ihre Wirkung als mildes Desoxydationsmittel. Man gibt den Legierungen daher nicht selten Zusätze von 1 bis 2% Zn.

Die starke Senkung des Schmelzintervalls durch höhere Zusätze von Kadmium und Zink veranlaßte ihre weitreichende Anwendung bei der Herstellung von Goldloten.

Durch Zink oder Kadmium ist auch eine Abänderung der Farbe nach grüngelb und blaßgelb zu erreichen. Die mechanischen Eigenschaften werden durch Zink und Kadmium nur wenig beeinflußt. Geringe Gehalte von Zink und Kadmium erhöhen Zugfestigkeit und Härte wenig, höhere senken sie langsam. Die prozentuale Verfestigung bei der Kaltbearbeitung ist größenordnungsmäßig ähnlich der der ternären Legierungen.

α) **Goldlote.** Bei der Wahl von Goldloten sind nicht nur die für Lote allgemein wichtigen Gesichtspunkte zu beachten, sondern es spielen außerdem noch der Goldgehalt und die Farbe eine bedeutende Rolle; beide sollen den zu lötenen Legierungen möglichst gleich sein. Es gelingt in manchen Fällen schon, unter den ternären Legierungen genügend niedrig schmelzende Zusammensetzungen gleichen Goldgehaltes zu finden, die als Lote verwendbar sind. Trotzdem ist es nur selten möglich, aus der Reihe der ternären Legierungen geeignete Lotzusammensetzungen zu wählen, da abgesehen davon, daß zahlreiche technische Arbeitsgolde gerade der Zusammensetzung der niedrig schmelzenden Legierungen entsprechen, die Farbe des Lotes von der der zu lötenen Legierung zu stark abweicht.

¹ Carter, F. E.: Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div. 1928. 786.

Durch Zusätze von Zink und Kadmium läßt sich nicht nur der Schmelzpunkt in fast allen Fällen ohne Herabsetzung des Goldgehaltes genügend stark senken, sondern man kann gleichzeitig in vielen Fällen die Farbe des Lotes den zu verbindenden Teilen angleichen. Sterner-Rainer¹ und Bihlmaier² haben zahlreiche Lotlegierungen angegeben, deren Schmelzintervall sie bestimmten. Sterner-Rainer untersuchte bei vielen Legierungen auch die mechanischen Eigenschaften. Der Einfluß von Zink und Kadmium ist nicht deutlich verschieden. Je nach der übrigen Zusammensetzung weist entweder das Zink oder das Kadmium die stärkere Herabsetzung des Schmelzpunktes auf. Durch gleichzeitige Gegenwart beider Metalle wird durchweg eine stärkere Senkung des Schmelzpunktes bewirkt als durch Zink oder Kadmium allein³.

Zinn dient verhältnismäßig selten als Zusatz zu Goldloten. Es trägt zur Senkung des Schmelzpunktes bei. Durch steigende Zinngehalte werden die Lote härter, verspröden aber gleichzeitig.

β) Zinkreiche Legierungen mit 33,3% Au. In Legierungen mit 33,3% Au senkt das Zink das spezifische Gewicht und erhöht die Anlaufbeständigkeit. Diese Eigenschaften sind für die goldärmeren Legierungen von praktischer Bedeutung, so daß diese Zusätze von 20% Zn und noch mehr erhalten, während bei der Legierung mit 58,5% Au der Zinkgehalt wenige Prozent nicht überschreitet.

Die Herabsetzung des spezifischen Gewichtes durch Zink ermöglicht es, bei gleichem Volumen eines Gegenstandes den Goldverbrauch zu senken. Aus diesem Grunde hat man auch mehrfach versucht, aluminiumhaltige Legierungen einzuführen. Diese Arbeiten sind aber über das Versuchsstadium nicht hinausgekommen, da den Aluminium enthaltenden Legierungen zu viele Nachteile anhaften.

Die Möglichkeiten zur Steigerung der Anlaufbeständigkeit der Legierung mit 33,3% Au durch Wahl geeigneter Zusätze beschränken sich, wenn man von den Platinmetallen absieht, im wesentlichen auf Zink, das aber die chemische Beständigkeit nicht allgemein erhöht, sondern sie gegenüber einigen Angriffsmitteln, z. B. Ammoniak, deutlich herabsetzt. Da die zinkreichen Legierungen auch eine gegenüber den ternären Gold-Silber-Kupfer-Legierungen stark erhöhte Neigung zur Spannungskorrosion haben, genügt der Ammoniakgehalt des Schweißes, das Aufreißen von Schmuckstücken zu veranlassen, in denen Reckspannungen auftreten⁴, wie es Abb. 103 an einigen Ringen zeigt. Es gelingt,

¹ Sterner-Rainer, L.: Die Edelmetallegierungen in Industrie und Gewerbe, S. 145. Leipzig 1930.

² Bihlmaier, K.: Mitt. Forsch.-Inst. Edelmet. 9, 99 (1935).

³ Einzelheiten über Zusammensetzung von Goldloten und ihre Eigenschaften siehe die Originalliteratur.

⁴ Raub, E.: Mitt. Forsch.-Inst. Edelmet. 7, 130 (1933). — Löblich, O.: Dtsch. Goldschmiede-Ztg. 1938, 31.

diese nachteilige Wirkung des Zinks durch Zugabe von Palladium etwas auszugleichen. Jedoch lassen sich unter Beibehaltung der Farbe nur einige Prozent Palladium einlegieren, die aber schon eine gewisse Verbesserung der chemischen Eigenschaften bewirken, insbesondere eine weitere Steigerung der Anlaufbeständigkeit mit sich bringen.

b) Nickel und andere Metalle. Der Zusatz von Nickel zu Gold-Silber-Kupfer-Legierungen muß, auch wenn Zink zugegen ist, auf wenige Prozent beschränkt bleiben, und zwar nicht nur wegen der starken

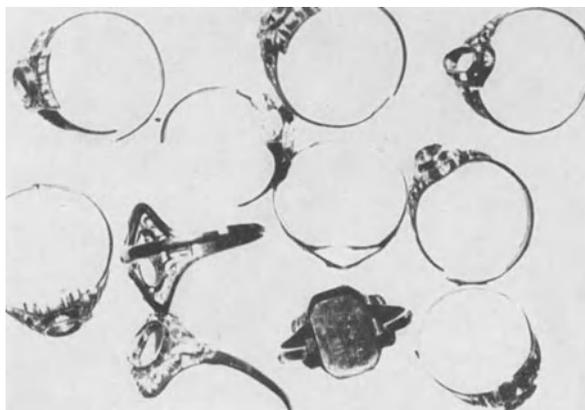


Abb. 103. Durch Spannungskorrosion gerissene Ringe aus einer zinkreichen Legierung mit 33,3% Au.

Beeinflussung der Farbe, sondern auch wegen der zunehmenden Schwierigkeiten beim Schmelzen.

Nickel und Silber besitzen im flüssigen Zustande nur eine sehr beschränkte gegenseitige Mischbarkeit. Die Mischungslücke erstreckt sich weit in das ternäre Zustandsfeld der Gold-Silber-Nickel- und Silber-Kupfer-Nickel-Legierungen hinein. Auch das quaternäre System, das von Parravano¹ untersucht wurde, umfaßt ein weites Gebiet, in dem zwei Schmelzen auftreten.

Sterner-Rainer untersuchte die Änderung der Eigenschaften einiger Gold-Silber-Kupfer-Legierungen durch steigende Nickelzusätze. Die charakteristischen Kennzeichen des Nicketinflusses sind rasche Änderung der Farbe, Steigerung des Schmelzintervalls zu höheren Temperaturen, Verbesserung der Festigkeitseigenschaften und Herabsetzung der Dehnung. Wise prüfte die mechanischen Eigenschaften einiger zinkhaltiger Legierungen mit 38,5 und 58,33% Au und Nickelgehalten zwischen 1 und 2% und bestimmte die bei diesen Legierungen durch langsames Abkühlen nach dem Glühen auftretende Aushärtung.

¹ Parravano, N.: Gazz. Chim. ital. **442**, 279 (1914).

Nach Spanner und Leuser¹ setzt Nickel die prozentuale Härtesteigerung der ternären Legierungen bei der Alterung nach dem Abschrecken herab.

Sternner-Rainer untersuchte noch einige Eigenschaften von Legierungen mit Aluminium, Zinn, Mangan und Eisen. Das Aluminium verschiebt das Erstarrungsintervall stark zu tieferen Temperaturen. Die Farbe ändert sich bei rötlichen Legierungen schon durch verhältnismäßig kleine Mengen nach goldgelb hin. Der Einfluß von 1 bis 4% Al auf die mechanischen Eigenschaften bleibt ziemlich klein und ändert sich mit der übrigen Zusammensetzung der Legierungen. Spanner und Leuser stellten fest, daß Aluminium die Abschreckhärte von Goldlegierungen hoher Ausgangshärte mit 58,5% Au erhöht. Der Härteanstieg beim Anlassen bleibt bei kleinem Aluminiumzusatz unverändert, durch 3% Al wird er stark herabgesetzt.

c) **Schmelzen, Gießen und Bearbeiten von Legierungen auf Gold-Silber-Kupfer-Grundlage.** Beim Schmelzen der Legierungen auf Gold-Silber-Kupfer-Grundlage ist zu beachten, daß bei dem hohen Wert Metallverluste möglichst vermieden werden müssen, nur verhältnismäßig geringe Mengen Schmelzgut anfallen und der überwiegende Teil des Schmelzgutes aus Altmaterial, Bruch und Abfall besteht.

Durch das Abtreibschmelzen mit salpeterhaltigen Schmelzpulvern, das man bei Feilung anwendet, wird das Unedelmetall der Goldlegierungen weitgehend oxydiert und verschlackt, und man erhält eine Legierung mit mehr oder weniger stark erhöhtem Goldgehalt. In den Legierungen vorhandene Platinmetalle und Silber werden dabei mit dem Kupfer und eventuell vorhandenen anderen Unedelmetallen teilweise ebenfalls verschlackt. Deutliche Goldverluste werden dagegen nicht beobachtet.

Über die Löslichkeit von Gasen in Schmelzen technischer Goldlegierungen liegen bisher keine Untersuchungen vor. In goldreichen Schmelzen ist die Löslichkeit aller Gase sicherlich sehr gering, in den goldärmeren, zinkhaltigen Schmelzen verhindert das Zink durch seinen hohen Eigendampfdruck bei den in Frage kommenden Temperaturen jede Auflösung von Gasen. Infolgedessen kann Porigkeit bei Block- oder Formguß von Goldlegierungen auch nicht dadurch entstehen, daß Gase, die sich in der Schmelze lösen, bei der Erstarrung wieder entbunden werden.

Schenck stellte fest, daß Gold die Sauerstofftension des Kupferoxyduls stark erhöht. Beim Zusammenschmelzen von Feingold und Kupferoxydul entstehen unter lebhafter Sauerstoffentwicklung Gold-Kupfer-Legierungen². Beim Schmelzen von ternären Gold-Silber-Kupfer-Legierungen in sauerstoffhaltiger Atmosphäre tritt, besonders bei mittleren und niedrigeren Goldgehalten, noch Oxydation des Kupfers

¹ Vgl. Fußnote 1, S. 209.

² Unveröffentlichte Versuche von E. Raub und M. Engel.

ein. Das gebildete Kupferoxydul ist in goldreichen Schmelzen wenig, in goldärmeren leichter löslich.

Zinkhaltige Schmelzen bilden auch bei geringem Sauerstoffdruck Zinkoxyd, das zwar in den Schmelzen unlöslich ist, beim Gießen aber ebenso wie dabei noch entstehendes Zinkoxyd leicht als Haut in das Gußstück eingezogen wird und bei der Bearbeitung Schieferbruch verursacht (Abb. 104).

Obwohl in Schmelzen technischer Goldlegierungen Gase nicht oder nur in geringer Menge gelöst sein können, erhält man oft porige Güsse.

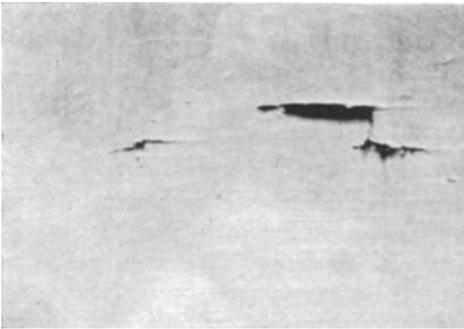


Abb. 104. Schieferbruch in einer Gold-Legierung mit 33,3% Au durch Einlagerung von Zinkoxyd.

Die Hauptursache für die Porigkeit ist nicht selten die bei manchen Legierungen ziemlich große Erstarrungsschrumpfung. Außerdem bleiben von der Schmelze mechanisch festgehaltene, insbesondere vom Gießstrahl mitgerissene Gase im Gußstück eingeschlossen. Schließlich können beim Formguß vom Formmaterial herrührende Feuchtigkeit und Gase als Ursache der Porenbildung

auftreten. Ob und inwieweit die für Silberlegierungen wichtige Reaktion des Kupfers mit Schwefeldioxyd bei ternären Gold-Silber-Kupfer-Legierungen ebenfalls eine Rolle spielt, ist noch nicht untersucht. Daß Wasserdampf in merklichem Maße unter Bildung von Cu_2O und gelöstem Wasserstoff reagiert und bei der Erstarrung rückläufig Wasser bildet, ist bei goldreicheren Legierungen unwahrscheinlich.

In der Technik werden die Goldlegierungen in Gas- oder Koksöfen, seltener in elektrischen Öfen geschmolzen. Kleine Mengen schmilzt man oft auf Holzkohle vor dem Lötrohr. Gewöhnlich wird das ganze Schmelzgut sofort in den vorerhitzten Graphittiegel eingesetzt, auch wenn niedrig schmelzende, leicht verdampfende Zusätze, z. B. Zink oder Kadmium, vorhanden sind. Ein geringer Abbrand an diesen Metallen, die zweckmäßig unten in den Tiegel gebracht werden, ist zwar unvermeidlich, bei einiger Vorsicht läßt er sich jedoch auf höchstens $\frac{1}{10}\%$ beschränken. Bei wiederholtem Schmelzen brennt selbstverständlich mehr Zink ab, wodurch eine Anreicherung an Gold entsteht. Nach Capillon¹ gelingt es, den Zinkverlust durch elektrisches Schmelzen gegenüber dem beim Schmelzen mit Gas sehr stark zurückzudrängen.

¹ Capillon, E. A.: Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div. 89, 443 (1930).

Als Oxydationsschutz genügt ähnlich wie bei Silber-Kupfer-Legierungen der Schutz der Schmelzen im Tiegel durch Bedecken mit Holzkohle und des Gießstrahles durch Vorhalten eines Holzscheites, das durch das heiße Metall entflammt und den Sauerstoff der Luft fernhält. In den zinkhaltigen Legierungen wirkt das Zink als Desoxydationsmittel. Die Eignung verschiedener Metalle mit hoher Affinität zu Sauerstoff als Desoxydationsmittel prüfte Capillon. Er hält Aluminium, Magnesium und Mangan für ungeeignet, da sie auf der Schmelze und um den Gießstrahl eine Oxydhaut bilden, die teilweise tief in die Gußstücke mit hereingezogen wird. Phosphor und Silizium machen Goldlegierungen warmspröde. Nach Sterner-Rainer und Wise sind bei Mangan die durch die Bildung der Oxydhaut bedingten Schwierigkeiten zu überwinden. Auch ein geringer Phosphorüberschuß stört nicht¹. Die Gießtemperatur schwankt mit dem Gießverfahren und der Zusammensetzung der Legierungen. Normalerweise gießt man bei etwa 200° über dem Schmelzpunkt.

Neben dem am meisten verbreiteten Blockguß hat in der Schmuckwarenindustrie und in der Zahnheilkunde auch der Formguß eine gewisse Bedeutung. Da bei dem Formguß vielfach nur Einzelanfertigung oder Herstellung in geringer Stückzahl vorliegt, haben die sonst in der Metalltechnik üblichen Verfahren für Goldlegierungen nur eine untergeordnete Bedeutung. Es wurden zweckentsprechende Sonderverfahren entwickelt, über die im Fachschrifttum des Goldschmiedegewerbes und der Zahnheilkunde eingehend berichtet wird².

Neben Stahlformen, die nur eine beschränkte Anwendung finden, werden Formen aus Ossa-Sepia, dem Rückenschulp eines Tintenfisches, aus Gips und Sandstein gebraucht. Diese Formmaterialien gestatten eine einfache und billige Abbildung des Modells. Beim Gießen in Ossa-Sepia-Schalen wird die Form durch Eindrücken des Modells hergestellt, beim Gießen in Gips erhält man die Form durch Herstellung von Abgüssen, in Sandstein wird sie eingegraben.

Besondere Bedeutung hat in der Zahnheilkunde das Wachsausschmelzverfahren. Hierbei wird das Modell aus Wachs mit einer geeigneten Einbettungsmasse umgeben, die Form getrocknet, das Wachsmodell ausgeschmolzen und die Form dann gegläht. Auf der Form befindet sich eine muldenförmige Vertiefung, die durch einen Kanal mit der durch Ausschmelzen des Wachses in der Einbettungsmasse verbliebenen Hohlform verbunden ist. Mit Hilfe einer Handschleuder oder einer kleinen

¹ Nach Capillon ist Kalziumborid ein vorzügliches Desoxydationsmittel, dessen Anwendung die mechanischen Eigenschaften verbessern soll. Gegen die Richtigkeit dieser Beobachtung erheben sich aber berechnete Zweifel.

² Vgl. z. B. Diebeners Handbuch des Goldschmieds, S. 208—228. Leipzig 1936.

maschinellen Schleuder wird das flüssige Metall von der Mulde durch Zentrifugalkraft in die Form getrieben¹.

Beim Blockguß verwendet man durchweg eiserne Gießformen, die Flachbarren liefern. Nach Capillon gelingt es, die Lunker- und Gasporenbildung am günstigsten zu beeinflussen durch Gießformen, bei denen die Höhe gleich 4mal Breite und 20mal Dicke ist.

Die Weiterbearbeitung der Gußstücke zu Blech oder Draht geschieht durch Kaltwalzen oder Kaltziehen, unterbrochen durch Zwischenglühungen.

Bei der Bearbeitung ist zu beachten, daß Grobkristallisation, die oft mit starker Versprödung verbunden ist, beim Glühen unterbleibt. Die harten Zwischenzustände bei der Aushärtung vermeidet man bei der Abkühlung nach dem Glühen am besten durch Abschrecken von etwa 500°, man läßt von der Glüh Temperatur — durchschnittlich 650° — bis auf diese Temperatur im Ofen oder an der Luft abkühlen. Kleine Stücke kühlen an der Luft nach dem Glühen schnell genug ab, so daß das Abschrecken nicht immer erforderlich ist.

Wie weiter oben gezeigt wurde, ist die Zunderungsgeschwindigkeit, von einigen Zusammensetzungen abgesehen, geringer als die der binären Gold-Kupfer-Legierungen. Muß die Oxydation unterbunden werden, wie z. B. in der Doubléindustrie, so deckt man das Glühgut mit Borsäure ab oder man glüht im Blankglühofen.

3. Nickelhaltiges Weißgold.

Neben den Legierungen, die sich auf den ternären Gold-Silber-Kupfer-Legierungen aufbauen oder sich von ihnen ableiten, treten als zweiter Legierungstyp die Gold-Kupfer-Nickel-Legierungen in den technischen Weißgoldlegierungen auf. Sie enthalten als vierte Komponente stets Zink.

Die Gold-Kupfer-Nickel-Legierungen erstarren unter Bildung von Mischkristallen. Die Erstarrungsfläche senkt sich von der Nickelecke zu dem Tal in der Nähe der Goldecke, das die Schmelzpunktminima der Gold-Kupfer- und der Gold-Nickel-Legierungen miteinander verbindet. Bei den goldreichen Legierungen steigt sie dann rasch bis zum Schmelzpunkt des reinen Goldes an².

Über den Verlauf der Grenzen der Umwandlungen im System Gold-Kupfer und der Entmischung im System Gold-Nickel im ternären Gebiet liegen keine Untersuchungen vor. Auch die physikalischen Eigenschaften sind nicht oder nur wenig bearbeitet. Das Zink, das in jedem

¹ Einzelheiten über das Wachsausschmelzverfahren siehe: Diebeners Handbuch des Goldschmieds, S. 222—228. Leipzig 1936. — Cherpín, S. O.: Die Technik der Goldgußfüllungen. Berlin 1927. — Spanner, J.: Schweiz. Mschr. Zahnheilk. **43**, 1 (1933). — Leuser, J.: Metallwirtsch. **19**, 77 (1940).

² Jaenecke, E.: Kurzgefaßtes Handbuch aller Legierungen, S. 238. Leipzig 1937.

Weißgold enthalten ist, senkt den Schmelzbereich zu tieferen Temperaturen und verbessert die Gießigenschaften.

Auch die technisch verwendeten quaternären Weißgoldlegierungen erstarren unter Mischkristallbildung. Da aber das Erstarrungsintervall weit ist, treten Schichtkristalle auf, deren vollkommene Beseitigung auch durch Glühen nach der Bearbeitung ähnlich wie bei Alpaka oft Schwierigkeiten macht. Die nickelhaltigen Weißgoldlegierungen liegen ferner alle in einem Konzentrationsgebiet, in dem die Entmischung der binären Gold-Nickel-Legierungen noch auftritt. Es ist daher schwer, sie homogen zu erhalten.

Das Schmelzen des nickelhaltigen Weißgoldes wird durch Gebrauch von Vorlegierungen aus Nickel, Kupfer und Zink erleichtert. Es gelingt so am einfachsten, die bei dem Einlegieren von Nickel sonst notwendige starke Überhitzung der Schmelzen zu unterbinden, durch die ein besonders starker Zinkabbrand auftritt.

Der bei anderen Goldlegierungen übliche Oxydationsschutz beim Schmelzen, das Abdecken mit Holzkohle, genügt nicht, besser ist die Verwendung einer Boraxdecke. Als Desoxydationsmittel empfiehlt Sterner-Rainer Mangan, das als Cupromangan zugesetzt wird, damit es sich rascher einlegt. Neben Mangan, das auch mit Erfolg für Alpakaschmelzen Verwendung findet, ist das für Reinnickelschmelzen gebrauchte Magnesium gut geeignet. Durch richtige Desoxydation gelingt auch das sonst schwierige Umschmelzen von Abfall.

Nach Capillon sind schon geringe Mengen Schwefel von erheblichem Einfluß auf die Bearbeitbarkeit. Es sollte daher ein möglichst schwefelfreies Nickel verwendet werden.

Besondere Sorgfalt erfordert die Wärmebehandlung. Die Glüh-temperatur sollte 750° nicht überschreiten. Bei Temperaturen von 850° tritt schon starke Kornvergrößerung ein. Nach dem Glühen werden Weißgoldlegierungen nicht abgeschreckt oder die Abschreckwirkung durch Anwendung von kochendem Wasser gemildert, zweckmäßiger ist es, auf Asbest oder Schamotte abkühlen zu lassen. Die Abkühlung der meistens nur kleinen Stücke erfolgt dabei noch so rasch, daß die Entmischung und damit auftretende Versprödung unterbunden werden.

Wise beschreibt die bei Weißgold häufiger festzustellenden Glührisse, die bei etwa 250° aufzutreten beginnen und sich bilden, wenn die Legierungen überglüht und dann wenig gewalzt wurden. Zinkreiche Legierungen neigen stärker zur Bildung von Glührissen als zinkarme. Auch über das Auftreten von Spannungskorrosion liegen bei Weißgoldlegierungen Beobachtungen vor.

Nowack¹ zeigte merkwürdige Risse an gewalzten Drähten von Weißgoldlegierungen. Die Risse folgen der ganzen Drahtlänge, die Bruchflächen greifen zahnförmig ineinander. Derartige Risse beobachtet man

¹ Nowack, L.: Z. Metallkde. **23**, 52 (1931).

besonders an harten Proben bei fest zgedrehten Walzen, so daß das ganze Walzwerk vibriert. Ähnliche Walzrisse wurden auch schon an anderen Legierungen festgestellt, treten aber bei Weißgold in besonders charakteristischer Weise auf.

Die Zunderungsgeschwindigkeit, die Zusammensetzung und der Aufbau der Zunderschichten auf nickelhaltigen Weißgoldern wurden noch nicht untersucht. Wichtig ist, daß Nickeloxydul als Bestandteil des Zunders auftritt, das durch Abkochen in der sonst zur Entfernung der Zunderschichten benutzten 10%igen Schwefelsäure nicht oder nur schwer gelöst wird, so daß hierfür verdünnte Gelbbrenne (Salpeter-Schwefelsäuremischung) benutzt wird. Die Unedelmetalle werden dabei aus der Oberfläche beseitigt, und es entsteht eine gelbe Goldschicht. Aus diesem Grunde werden die Weißgoldlegierungen beim Glühen zur Fernhaltung des Sauerstoffs mit Borsäure oder Borax-Phosphorsalzmischungen abgedeckt.

In Deutschland hat vor allem das 14karätige Weißgold (58,5% Au) Eingang gefunden. Die am besten gefärbten Legierungen enthalten etwa 16 bis 17% Ni, 6 bis 9% Zn und 14,5 bis 19,5% Cu, in den technischen Legierungen liegt der besseren Bearbeitbarkeit wegen der Nickelgehalt oft niedriger (12 bis 14%). Bei den goldreicheren Legierungen ist er gewöhnlich etwas geringer als bei den goldärmeren. Einige Eigenschaften sind in Zahlentafel 39 zusammengestellt.

Wise untersuchte an verschiedenen Legierungen den Einfluß von Glüh-temperatur und Abkühlungsbedingungen auf die mechanischen Eigenschaften und das Mikrogefüge. Durch Abkühlung der geglühten Proben in Luft wird die Entmischung im wesentlichen unterdrückt. Bei langsamerer Abkühlung tritt dagegen Aushärtung ein, die zu Sprödigkeit führt; so sinkt z. B. die Dehnung bei einer Legierung mit 75% Au von 47 auf 2%. Bei 58,5% Au ist zwar auch eine starke Steigerung der Zugfestigkeit zu bemerken, der Dehnungsabfall ist aber geringer. Auch beim Glühen bearbeiteter Weißgoldlegierungen ist die Aushärtung, die vor der Erholung eintritt, vielfach noch ziemlich stark.

4. Doublé.

Als Doublé bezeichnet man einen Werkstoff, der aus Unedelmetall oder Silber mit aufgeschweißter Auflage einer Legierung bestimmten Goldgehaltes besteht. Für die Herstellung des Doublés dienen, wenn man von dem Silber-Doublé absieht, Kupferlegierungen als Grundmetall. Die Goldauflage wird auf dem Grundmetall, dessen Oberfläche vollkommen rein metallisch sein muß, unter hohem Druck bei entsprechender Temperatur aufgeschweißt. Oft finden dabei geeignete Zwischenschichten Verwendung. Bei der Weiterverarbeitung zu Blech, Draht oder Rohr ist besondere Sorgfalt nötig, damit die wertvolle Oberflächenschicht, die

Zahlentafel 39. Eigenschaften von nickelhaltigen Weißgoldlegierungen. (Nach Sterner-Rainer und nach Wise.)

Zusammensetzung in %					Spez. Gewicht	Schmelzbereich in °C			Dehnung in %	Proportionalitätsgrenze kg/mm ²	Zugfestigkeit kg/mm ²	Brinellhärte kg/mm ²	Beobachter und Vorbehandlung
Au	Ni	Cu	Zn	Mn		Liquidus	So- lidus						
83,3	13,5	1,6	1,3	0,3	16,15	941	920	24,8	62,7	83,9	175	Sterner-Rainer	
75,0	13,5	8,5	3,0		14,86	950	922	34,4	56,8	81,1	178	Sterner-Rainer	
75,0	16,5	3,5	5					47	71,2	87,5		Wise, 750°, 30 min gegläht, Luft abgekühlt	
								2	90,2	94,6		Wise, 750° gegläht, Ofen abgekühlt	
58,5	14,5	20,0	7,0		12,80	985	919	41,3	42,8	74,0	152	Sterner-Rainer	
58,35	17,6	16,95	7	0,15				6,0	92,0	103,3	226	Sterner-Rainer, 30% gewalzt	
								2	130,0	132,8		Wise, 50% gewalzt	
								43,5	62,1	93,9		Wise, 650°, 30 min gegläht, Luft abgekühlt	
								52,5	54,6	85,9		Wise, 750°, 30 min gegläht, abgeschreckt	
50,0	18,0	22,0	10,0		11,85	907	826	57,0	48,5	81,7		Wise, 800°, 30 min gegläht, abgeschreckt	
								42,5	42,9	72,8	149	Sterner-Rainer	
37,5	27,59	17,55	17,36					3,1	92,3	104,4	224	Sterner-Rainer, 30% gewalzt	
								35	44,3	86,5		Wise, 750°, 30 min gegläht, Luft abgekühlt	
33,3	16,0	45,0	5,7		10,72	1132	1117	25,2	47,6	71,3	139	Sterner-Rainer	
								2,2	103,1	117,4	253	Sterner-Rainer, 30% gewalzt	

bei der Bearbeitung auf einige hundertstel Millimeter, oft sogar auf noch geringere Dicke, heruntergewalzt wird, nicht beschädigt wird. Der große Erfolg der deutschen Doubléindustrie, die in den letzten Jahrzehnten des vorigen Jahrhunderts zur Blüte gelangte und zu Beginn des Weltkrieges den ganzen Weltmarkt beherrschte, ist vor allem der besonderen Sorgfalt zu danken, die der Erzielung eines Doublés mit einer möglichst vollkommenen Oberfläche zugewandt wurde.

Bei dem Verschweißen von Goldauflage und Grundmetall tritt eine mikroskopisch deutlich sichtbare Diffusionszone auf. Bei dünnen Goldauflagen ist die beim Schweißen beginnende und sich während der Zwischenglühungen verstärkende Diffusion unter Umständen ein nicht geringer Nachteil, dem man durch Zwischenschichten aus Nickel begegnet. Seit einiger Zeit ist man bestrebt, durch nachträgliches Glühen galvanisch aufgetragener Goldschichten ein dem Doublé ähnliches Erzeugnis herzustellen. Es bleiben aber auch bei derartigen galvanischen Goldauflagen mit einer Diffusionsschicht noch Möglichkeiten der Unterscheidung vom Doublé. Schon die mikroskopische Untersuchung liefert eine Reihe von Kennzeichen, durch die bei Fertigerzeugnissen eine Entscheidung zu treffen ist¹. Weiterhin kann man durch Röntgenuntersuchung bei Beachtung einiger Vorsichtsmaßregeln galvanisch abgeschiedene Goldschichten neben Doublé erkennen².

Sechster Abschnitt.

Die Legierungen der Platinmetalle.

A. Reinheitsgrad und schädliche Verunreinigungen.

Platin ist in verschiedenen Reinheitsstufen im Handel. Das Geräteplatin enthält 99,7% Pt, bis zu 0,3% Ir und höchstens 0,1% andere Metalle. Bei chemisch reinem Platin übersteigt die Gesamtmenge der Verunreinigungen nicht 0,1%. Physikalisch reines Platin, das zur Herstellung von Pyrometern Verwendung findet, hat einen Mindestgehalt von 99,99% Pt³.

Auch die Platinbeimetalle lassen sich in einem Reinheitsgrad von über 99,9% gewinnen³. Als Verunreinigungen von Iridium und Rhodium sind noch Platin, Palladium, Rhodium bzw. Iridium, Eisen, Nickel und Kupfer nachzuweisen.

¹ Raub, E.: Mitt. Forsch.-Inst. Edelmet. **6**, 57 (1932).

² Dehlinger, U. u. R. Glocker: Z. Metallkde. **21**, 325 (1929).

³ Über reinstes Platin siehe: Geibel, W.: In A. E. van Arkel: Reine Metalle, S. 372. Berlin 1939.

Bei der Gewinnung aus den Rückständen der Clydach-Nickel-Raffinerie erhält man die Platinmetalle nach Atkinson und Raper in folgender Reinheit:

Platin 99,93%, Palladium 99,94%, Iridium 99,7%, Rhodium 99,7%, Ruthenium 99,7%.

Die Eigenschaften der Platinmetalle werden durch eine Reihe von Verunreinigungen stark verschlechtert. Besonders ungünstig wirkt sich eine Verunreinigung durch einige Elemente der 4. bis 6. Gruppe des periodischen Systems aus.

Bekannt ist die Empfindlichkeit des Platins gegenüber Kohlenstoff bei höherer Temperatur. Nach Fröhlich¹ kann Platin in Berührung mit Kohlenstoff bis zu 1250° gebraucht werden. Auch die Platinmetalle nehmen Kohlenstoff schon unter dem Schmelzpunkt auf, was zu einer starken Versprödung führt, die wahrscheinlich auf Graphitabscheidung an den Korngrenzen beruht. Nach Moissan² steigt die Kohlenstoffaufnahme mit der Erhitzungstemperatur über dem Schmelzpunkt rasch an. Rhodium löst beim Schmelzen in Graphitiegeln 1,8% C³.

Auch Silizium wird von Platin bei hoher Temperatur aufgenommen. Es macht das Platin spröde und bewirkt eine starke Herabsetzung des Schmelzpunktes. Man vermutet das Auftreten von Platinsiliziden, für die die verschiedensten Zusammensetzungen angegeben werden. Nach der letzten Untersuchung von Woronow⁴ tritt als siliziumärmste Phase das Pt₅Si₂ auf, das mit Platin ein bei etwa 820° schmelzendes Eutektikum bildet.

Feußner⁵ benutzte die leichte Legierbarkeit mit Silizium zur Einsatzhärtung von Platin und Palladium. Für den gleichen Zweck schlug er auch das dem Silizium verwandte Bor vor, von dem nach Sieverts und Brüning⁶ Palladium 0,75% unter starkem Härteanstieg löst.

Phosphor und Arsen bilden mit den Platinmetallen tief schmelzende Eutektika⁷. Im System Platin-Phosphor tritt z. B. nach Biltz, Weibke, May und Meisel⁸ eine Verbindung Pt₂₀P₇ auf, die mit Platin ein bei 588° schmelzendes Eutektikum bildet.

¹ Fröhlich, K. W.: *Glastechn. Ber.* **16**, 60 (1937).

² Moissan, H.: *C. R. Acad. Sci., Paris* **123**, 16 (1896); **142**, 189 (1906). Weitere Literatur: Hansen: *Der Aufbau der Zweistofflegierungen*, S. 371—372, 381. Berlin 1936.

³ Swanger, W. H.: *Bur. Stand. J. Res.* **3**, 1029 (1929).

⁴ Woronow, N. M.: *Ref. Metallwirtsch.* **17**, 10 (1938).

⁵ Feußner, O.: *Z. Metallkde.* **26**, 251 (1934).

⁶ Sieverts, A. u. K. Brüning: *Z. phys. Chem. Abt. A* **168**, 411 (1934).

⁷ Siehe Hansen: *Der Aufbau der Zweistofflegierungen*, S. 184, 192—194, 829, 971—972. 1936.

⁸ Biltz, W., F. Weibke, E. May u. K. Meisel: *Z. anorg. allg. Chem.* **223**, 129 (1935).

Auf die schon sehr alte Beobachtung¹ der leichten Schmelzbarkeit des Platins in Gegenwart von Arsen gründet sich das erste Verfahren zur Herstellung von bearbeitbarem Platin, nachdem Achard 1779 festgestellt hatte, daß Platin-Arsen-Legierungen beim Glühen bearbeitbares Platin hinterlassen. Für die Herstellung von Rhodium in zusammenhängendem Zustand gibt schon Berzelius² ein Verfahren an, bei dem Rhodiumarsenid solange in offenen Gefäßen auf Weißglut erhitzt wird, bis sich alles Arsen verflüchtigt hat. Das Schmelzen von Iridium gelang erstmals durch Zusatz von Phosphor zu stark erhitztem Iridium-

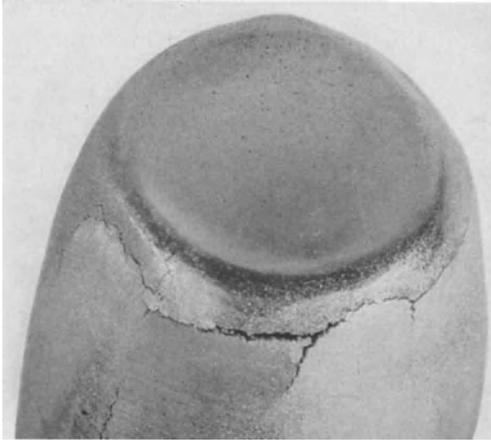


Abb. 105. Platintiegel mit Phosphorbruch.
(Werkphoto Heraeus.)

schwamm. Dieses Verfahren wurde für die Herstellung des ersten für technische Zwecke verwendbaren Iridiums benutzt. Es enthielt allerdings 7% P und war spröde³.

Bei Geräten aus Platin, Palladium und deren Legierungen führt das Auftreten von Arsenid bzw. Phosphid in der Wärme zu einer raschen Zerstörung. Bei höherem Phosphorgehalt tritt die eutektische Schmelze in Form von Tropfen aus dem Platin heraus.

Kleine Phosphorgehalte führen zu Warmsprödigkeit, durch die Platingeräte bald brüchig werden, wie es von Bauer⁴ und anderen näher beschrieben wurde (Abb. 105). Bei Zimmertemperatur wachsen Härte und Zugfestigkeit von Platin und Palladium mit steigendem Phosphorgehalt an. Bei 850° sind Platin mit etwa 0,005% P und Palladium mit etwa 0,01% P schon so spröde, daß sie durch die geringste mechanische Beanspruchung brechen⁵. Nach Fischer⁶ werden Platingeräte schon durch noch geringere Phosphormengen zerstört, da Phosphor ebenso wie Arsen an der Korngrenze vordringt, und nicht, wie z. B. Zinn, an der Oberfläche eine leichtschmelzende Legierung bildet. Die Warmsprödigkeit durch Phosphor

¹ Scheffer, T.: *Handl. Akad. Stockholm* **14**, 275 (1751).

² Berzelius, J. J.: *Lehrbuch der Chemie*, Bd. III, S. 252. Übersetzung von F. Wöhler. Dresden u. Leipzig 1836.

³ Siehe Atkinson, R. H. u. A. R. Raper: *J. Inst. Met.* **59**, 195 (1936).

⁴ Bauer, G.: *Chemiker-Ztg.* **62**, 261 (1938).

⁵ Jedele, A.: *Z. Metallkde.* **27**, 271 (1935).

⁶ Fischer, J.: *Chem. Fabrik* **11**, 406 (1938).

bleibt auch in vielen Legierungen der Platinmetalle bestehen¹. Abb. 106 zeigt ein Blech einer Palladium-Gold-Legierung mit 80% Au und geringem Phosphorgehalt, das beim Abschrecken in Wasser nach dem Glühen nach allen Richtungen hin aufriß.

Kürzlich gelang es Fröhlich ein gegen Phosphorschädigungen beständiges Platin durch Legieren mit 1 bis 2% Niob und Tantal herzustellen². Gleichzeitig steigt die Festigkeit durch diese Zusätze nicht unerheblich an.

Ähnlich wie Phosphor verhält sich auch der Schwefel in Palladium. Wie früher Arsen bei Platin und Phosphor bei Iridium zum Schmelzen benutzt wurden, verwendete man bei Palladium Schwefel. Der Schwefel wurde durch Rösten beseitigt, wobei sich das zurückbleibende Palladium allmählich verfestigte. In gleicher Weise kann auch bei Rhodium Schwefel zur Herstellung des kompakten Metalles Verwendung finden. Nach Jedele³ führt Schwefel in Palladium in der Kälte ebenso wie Phosphor zu einer Steigerung von Zugfestigkeit und Härte; bei 850° rufen jedoch rund 0,01% S eine vollkommene Versprödung hervor, die schon unterhalb des Schmelzpunktes der von Weibke und Laar⁴ festgestellten Verbindung Pd₄S auftritt. In Platin wirkt sich der Schwefel nicht so ungünstig aus. Selbst in Gegenwart von 0,15% S ist bei 850° noch die gleiche Abhängigkeit der Festigkeitseigenschaften vom Schwefelgehalt festzustellen wie bei Zimmertemperatur.

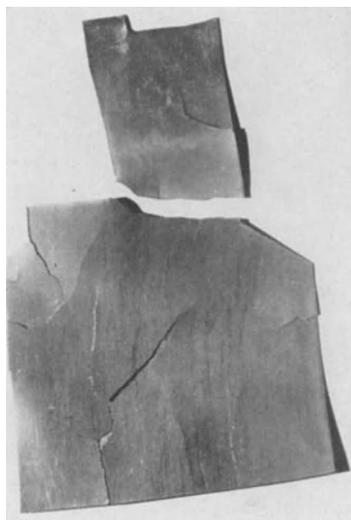


Abb. 106. Palladium-Gold-Blech (80 Au, 20 Pd) mit Phosphorbruch.

B. Legierungen innerhalb der Reihe der Platinmetalle.

1. Platinlegierungen.

Für viele technische Zwecke bevorzugt man die Legierungen des Platins mit seinen Beimetallen an Stelle von Reinplatin. Neben einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bringen sie in vielen Fällen eine Erhöhung der chemischen Beständigkeit mit sich und setzen, abgesehen vom Palladium, den Schmelzpunkt stark herauf. Mit Rhodium,

¹ Raub, E.: Mitt. Forsch.-Inst. Edelmet. **7**, 17 (1933).

² Briefliche Mitteilung von K. W. Fröhlich.

³ Vgl. Fußnote 5, S. 226.

⁴ Weibke, F. u. J. Laar: Z. anorg. allg. Chem. **224**, 49 (1935).

Palladium und Iridium bildet Platin eine lückenlose Mischkristallreihe. Auch die hexagonal kristallisierenden Platinbeimetalle, Ruthenium und

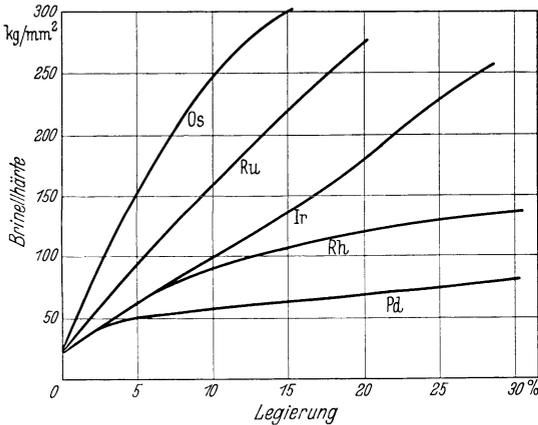


Abb. 107. Einfluß der Platinbeimetalle auf die Härte von Platin. (Nach Fröhlich.)

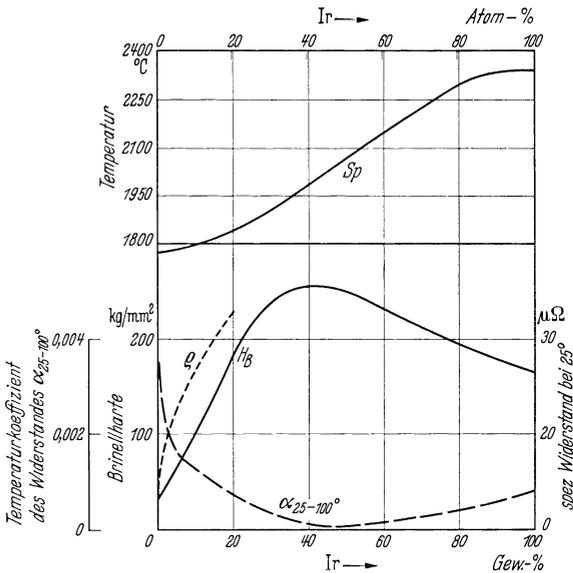


Abb. 108. Eigenschaften der Platin-Iridium-Legierungen. (Nach Nemilow.)

Osmium, sind weitgehend löslich, die Sättigungsgrenzen der Mischkristalle liegen jedoch noch nicht fest. Der Härteanstieg von Platin durch kleinere Zusätze von Palladium, Rhodium und Iridium ist nahezu gleich (Abb. 107). Bei palladiumhaltigem Platin flacht die Härtekurve jedoch bald ab. Bei Rhodium ist der Härteanstieg stärker, es tritt aber ab etwa 7% Rh ebenfalls eine starke Verflachung der Härtekurve ein. Bei Zusatz von Iridium, Ruthenium und Osmium steigt die Härtekurve dagegen bis zu verhältnismäßig hohen Gehalten nahezu linear an.

a) Platin-Iridium. Iridium ist der technisch wichtigste Zusatz zu Platin und findet Anwendung bei Geräteplatin, bei Platin für elektrochemische, elektrotechnische und medizinische Zwecke, schließlich ist es als Zusatz in Mengen von 5 bis 10% bei dem zur Schmuckherstellung dienenden Platin verwendet worden.

Die Schmelztemperatur wächst mit dem Iridiumgehalt rasch an (Abb. 108).

Die Gitterkonstante sinkt linear von der des Platins auf die des Iridiums¹. Geibel² beobachtete beim Glühen hartgezogener Drähte mit 15 und mehr % Ir unmittelbar vor dem Beginn der Erholung eine deutliche Zunahme der Zerrei-

¹ Weerts, J.: Z. Metallkde. **24**, 139 (1932).

² Geibel, W.: Z. anorg. allg. Chem. **70**, 246 (1911).

festigkeit. Masing, Eckhardt und Kloiber¹ konnten das Vorliegen einer Umwandlung, die wahrscheinlich in der Bildung einer Überstrukturphase besteht, durch Leitfähigkeitsmessungen bestätigen.

Der spezifische Widerstand des Platins steigt durch Zusatz von Iridium stark, der Temperaturkoeffizient des Widerstandes durchläuft bei etwa 50% Ir ein flaches Minimum (Abb. 108). Die thermoelektrische Kraft gegen Platin steigt mit der Zunahme des Iridiumgehaltes über 10% im legierten Schenkel nur noch langsam. Friedrich² beobachtete bei Platin-Iridium-Legierungen Ferromagnetismus. Die Zugfestigkeit³ steigt wie die Härte mit dem Iridiumgehalt stark an, Dehnung und Tiefung nehmen ab⁴. Auch die Bruchquerschnittsverringeringung fällt mit wachsendem Iridiumgehalt deutlich. Die Härtekurve steigt nach Nemilow⁵ bis zu etwa 30% Ir stark, erreicht einen Höchstwert von 265 kg/mm² bei 50% Ir und fällt dann langsam ab. Legierungen mit mehr als 40% Ir lassen sich nur ähnlich wie Iridium bearbeiten.

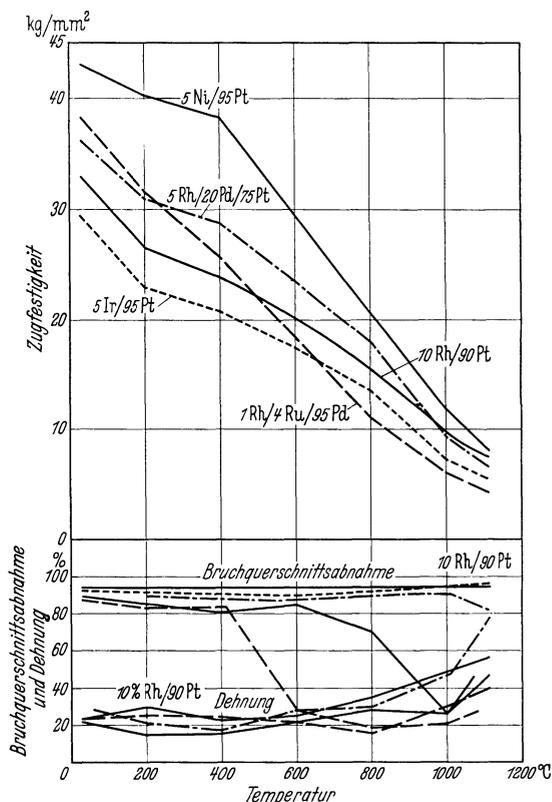


Abb. 109. Temperaturabhängigkeit der Zugfestigkeit, Dehnung und Bruchquerschnittsabnahme von Platin-Legierungen. (Nach Wise und Eash.)

Die Zugfestigkeit der Legierung mit 5% Ir sinkt mit steigender Temperatur nahezu kontinuierlich, Dehnung und Bruchquerschnittsabnahme steigen dagegen erst oberhalb 600° deutlich an (Abb. 109).

¹ Masing, G., K. Eckhardt u. K. Kloiber: Z. Metallkde. **32**, 122 (1940).

² Friedrich, E.: Z. techn. Phys. **13**, 59 (1932).

³ Wise, E. M. u. J. T. Eash: Amer. Inst. min. metallurg. Eng., Inst. Met. Div. **117**, 313 (1935).

⁴ Der Gleitmodul der Legierung mit 20% Ir beträgt nach Königsberger $0,7 \cdot 10^6$ kg/cm². [Z. Phys. **40**, 729 (1927).]

⁵ Nemilow, W. A.: Z. anorg. allg. Chem. **204**, 41 (1932).

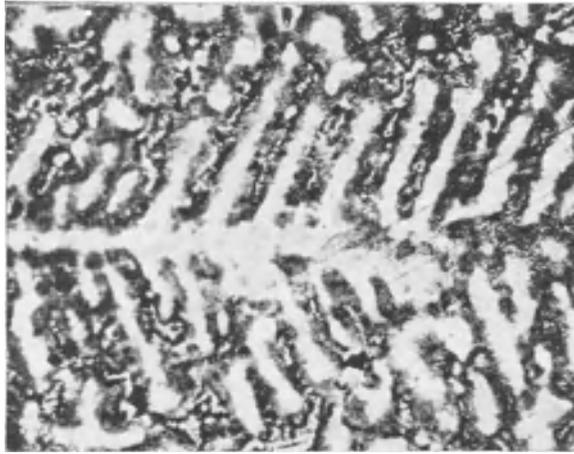
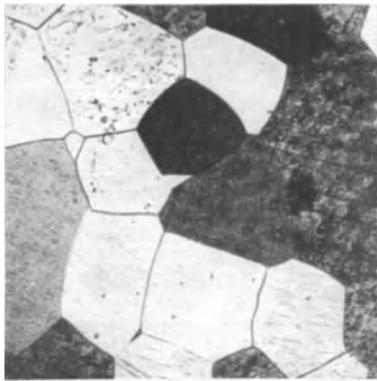
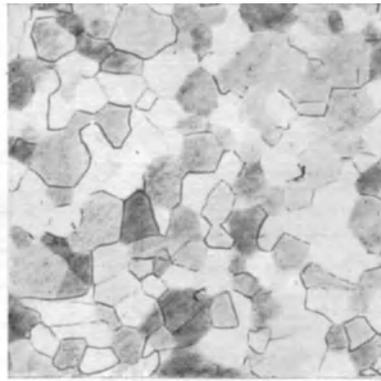


Abb 110. Platin-Iridium-Legierung mit 40% Ir, Gußzustand. Vergr. 300×.
 Ätzung: Wechselstromelektrolyse in Salzsäure + Kochsalz.



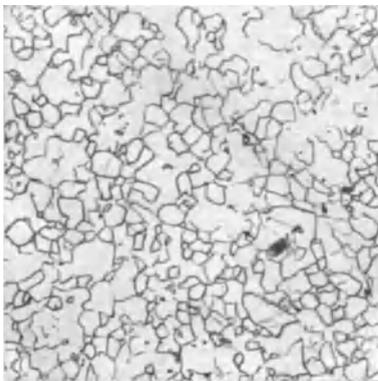
5% Ir.

a



20% Ir.

b



40% Ir.

c

Abb. 111a—c. Einfluß des Iridiumgehaltes
 von Platin-Iridium-Legierungen auf das
 Kornwachstum beim Glühen.
 Glühbehandlung: 1 Std. 1400°. Vergr. 50×.
 Ätzung: Wechselstromelektrolyse in
 Salzsäure + Kochsalz.

Die Erholung von den Folgen der Kaltbearbeitung wird mit dem Iridiumgehalt zu höheren Temperaturen verschoben. Die günstigste Temperatur zum Weichglühen ist nach Wise und Eash bei 5 bis 10% Ir 1100 bis 1200°, bei 20% Ir 1200 bis 1400°. Beim Glühen unter Luftzutritt tritt infolge der Bildung von Iridiumoxyd Schwärzung ein. Bei höherer Temperatur zersetzt sich das Oxyd, und die Oberfläche wird wieder metallisch, das gleichzeitige Auftreten von intermediärem flüchtigem Oxyd verursacht eine erhöhte Verflüchtigung.

Auch bei langsamer Erstarrung wird der Konzentrationsunterschied zwischen den primär ausgeschiedenen iridiumreicheren Dendriten und der zwischen ihren Zweigen erstarrten platinreicheren Restschmelze (Abb. 110) nicht ausgeglichen. Bei der Verformung durch Heißschmieden und Kaltwalzen, unterbrochen durch Zwischenglühungen, werden Legierungen mit bis zu 20% Ir homogen. Iridiumreichere Legierungen lassen sich dagegen auf diese Weise nicht vollkommen homogenisieren. Das Iridium ruft eine deutliche Kornverfeinerung des Platins hervor und drängt die Neigung zur Sammelkristallisation zurück. Diese Wirkung wächst mit zunehmendem Iridiumgehalt (Abb. 111 a bis c)¹.

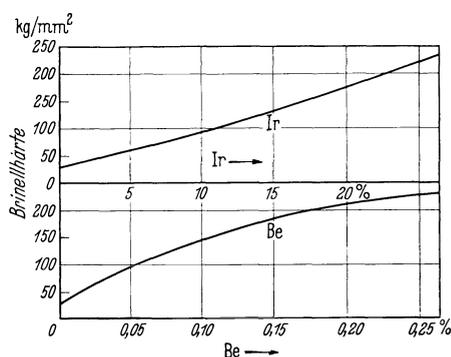


Abb. 112. Härte von Platin-Iridium- und Platin-Beryllium-Legierungen. (Nach Fröhlich.)

Platin-Beryllium-Legierungen können in vielen Fällen als Austauschwerkstoff an die Stelle von Platin-Iridium-Legierungen treten und sind auch für empfindliche Kontakte zu gebrauchen². Von besonderem Interesse ist der starke Anstieg der Festigkeit des Platins durch Beryllium. Aus Abb. 112 ist zu entnehmen, daß für gleich großen Härteanstieg etwa $\frac{1}{100}$ der Iridiummenge an Beryllium genügt. Bei dem erforderlichen geringen Berylliumzusatz sind Oxydationserscheinungen nicht zu beobachten. Nach brieflicher Mitteilung von Fröhlich ist das berylliumhaltige Platin auch durch hohe Warmfestigkeit, kleine Verdampfungsgeschwindigkeit und fehlendes Kornwachstum bei hoher Temperatur ausgezeichnet, so daß es sich für Ofenwicklungen, Glasspinddosen, Zünddrähte u. dgl. eignet.

b) Platin-Rhodium. Die Platin-Rhodium-Legierungen besitzen als Katalysator für die Ammoniakverbrennung gegenüber dem Reinplatin den Vorzug einer höheren Ausbeute und Lebensdauer. Der legierte

¹ Raub, E. u. G. Buß: Z. Elektrochem. **46**, Schenckheft 199 (1940).

² Briefliche Mitteilung von K. W. Fröhlich.

Schenkel des Le Chatelier-Thermoelementes besteht aus einer 10%igen Platin-Rhodium-Legierung. Rhodium setzt die Flüchtigkeit des Platins

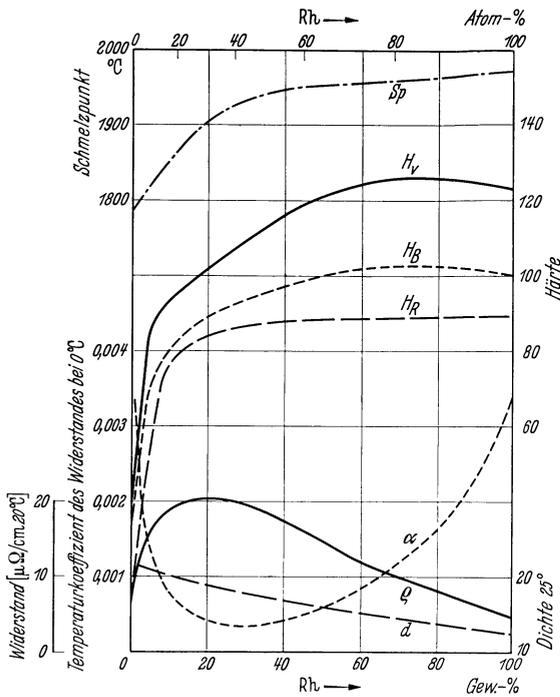


Abb. 113. Eigenschaften der Platin-Rhodium-Legierungen. (Nach Acken).

bei hoher Temperatur herab und drängt seine Neigung zur Grobkristallisation zurück, wenn auch die Legierung mit 20% Rh bei hoher Temperatur noch ein ziemlich starkes Kornwachstum zeigt. Diese Eigenschaften, verbunden mit der Schmelzpunktserhöhung, machen die Platin-Rhodium-Legierungen für den Gebrauch bei hoher Temperatur besonders geeignet. Sie sind daher auch für die Herstellung von Tiegeln, Kontakten und als Widerstandsdraht für elektrische Hochtemperaturöfen verwendet worden. Auch gegen chemischen und elektrochemischen Angriff erweisen sie sich beständiger als Reiplatin.

Carter bestimmte Härte, Zugfestigkeit und die elektrischen Konstanten von Legierungen mit 0 bis 50% Rh, Nemilow und Woronow¹ untersuchten im gesamten Konzentrationsbereich die

Zahlentafel 40.

Die mechanischen Eigenschaften der Pt-Rh-Legierung mit 10% Rh. (Nach Wise und Eash.)

Eigenschaft	Hart	Geglüht
Proportionalitätsgrenze kg/mm^2 .	39,1	11,8—15,2
Zugfestigkeit kg/mm^2	58,3	32,6—33,9
Verlängerung %	3,0	25 —37
Bruchquerschnittsabnahme %	90	94

Härte und die elektrischen Eigenschaften von Legierungen mit bis zu 60% Rh. Nach Acken² steigt der Schmelzpunkt bis zu 40% Rh schnell auf $1945^\circ \pm 20^\circ$, um sich dann allmählich dem Rhodiumschmelzpunkt zu nähern (Abb. 113). Bei etwa 20% Rh erreicht der elektrische Widerstand einen Höchstwert und sein Temperaturkoeffizient einen Tiefst-

¹ Nemilow, W. A. u. N. M. Woronow: Z. anorg. allg. Chem. **226**, 185 (1936).
² Acken, I. S.: U. S. Bur. Stand. J. Res. **12**, 249 (1934).

wert, weshalb diese Legierung zur Herstellung von Widerstandsdraht für Hochtemperaturöfen Verwendung findet. Die Härte durchläuft bei etwa 70% Rh ein flaches Maximum, das nach Nemilow und Woronow bei 78 bis 79 kg/mm² liegt. Bei harten Proben steigt nach Carter die Härte von 107 kg/mm² bei 3,5% Rh auf 323 kg/mm² bei 50% Rh. Die Härte der weichgeglühten Legierungen wächst im gleichen Konzentrationsbereich von 65 auf 138 kg/mm². Für die Zugfestigkeit findet Carter bei 3, 10 und 20% Rh die Werte 48, 72 und 108 kg/mm². Einige plastische Eigenschaften der technisch wichtigen Legierung mit 10% Rh sind in Zahlentafel 40 zusammengestellt. Ihre Erholung von den Folgen der Kaltbearbeitung tritt bei 800 bis 900° ein. Nach dem Glühen bei über 1300° nimmt die Dehnung, infolge der Kornvergrößerung ab. Für das Weichglühen geben Wise und Eash als günstigste Glühtemperatur 1100 bis 1200° an. Mit steigender Temperatur sinkt die Festigkeit der Legierung mit 10% Rh langsamer als die anderer Platinlegierungen

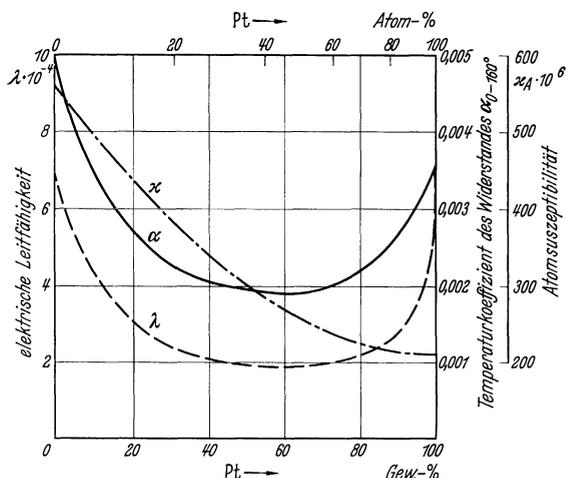


Abb. 114. Eigenschaften der Platin-Palladium-Legierungen. (Nach Geibel und Vogt [x].)

(Abb. 109). Bis 20% Rh ist die Bearbeitbarkeit noch ähnlich wie bei Platin. Legierungen mit mehr als 40% Rh werden wie reines Rhodium bearbeitet. Bei 40 bis 80% Rh tritt nach langsamer Erstarrung ein sehr grobkörniges Gefüge auf. Nach Acken können derartige Legierungen nach dem Umschmelzen auf Kalk im Knallgasgebläse verformt werden.

c) **Platin-Palladium.** Palladium wird als Zusatz zu Platin bei dem Bijouterieplatin verwendet, hierbei übersteigt die zugesetzte Menge aus Punzierungsgründen nicht 5%. Nach Dearnier¹ soll Platin mit einem Gehalt von 0,5% Pd bei unveränderter Lebensdauer die Ammoniakverbrennung mit höherer Ausbeute katalysieren als Reinplatin.

Einige physikalische Eigenschaften der Platin-Palladium-Legierungen gibt Abb. 114 wieder, ihre Abhängigkeit von der Zusammensetzung läßt wie bei den Legierungen mit Iridium und Rhodium das Auftreten einer lückenlosen Mischkristallreihe erkennen. Nach Beobachtungen von Tammann und Rocha² über die Abhängigkeit der Härte von der

¹ Dearnier, E.: Bull. Soc. chim. Fr. 1925, 412.

² Tammann, G. u. H. J. Rocha: Siebert-Festschr. 1931, S. 309.

Wärmebehandlung müssen jedoch Umwandlungen in den Legierungen mit 10 bis 40 und 60 bis 90 At.-% Pd auftreten.

Die mechanischen Eigenschaften des Platins werden durch das Palladium verhältnismäßig wenig beeinflusst. Diese Legierungen lassen sich

Zahlentafel 41.
Die mechanischen Eigenschaften der Platin-Palladium-Legierungen.

Pd-Gehalt Gew.-%	Brinellhärte kg/mm ² nach Carter		Erichsen- Tiefung mm nach Carter	Zugfestigkeit kg/mm ² nach Geibel
	hart	gegluht ¹		
10	160	85	11,1	42
20	170	95	11,5	47
25	175	100	8,1	—
30	—	—	—	48
50	165	90	7,9	—
75	155	80	9,5	—
80	—	—	—	33
100	—	—	—	30

bei jeder Zusammensetzung gut kalt und warm bearbeiten. Die Änderung der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Zusammensetzung zeigt Zahlentafel 41. Zugfestigkeit und Härte durchlaufen bei etwa 25% Pd ein flaches Maximum, dem ein Minimum der Tiefung entspricht.

Die Platin-Palladium-Legierungen weisen nach Tammann und Rocha gegen Goldchlorid eine Resistenzgrenze bei 0,25 Mol Pt auf.

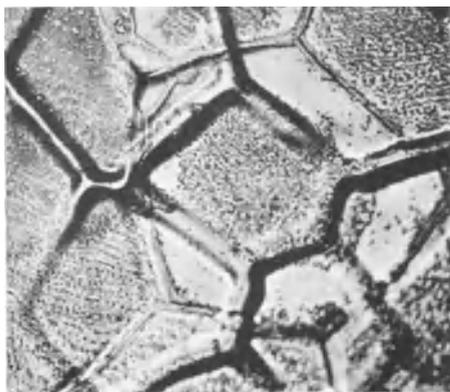


Abb. 115. Platin-Ruthenium-Legierung (12,5% Ru) eine Stunde bei 1600° in Luft gegluht. Vergr. 300×.

Der Angriff durch Salpetersäure geht schon bei Proben mit mehr als 12 At.-% Pt sehr stark zurück. Daß in diesem Falle die zu erwartende Resistenzgrenze bei 25 At.-% Pt nicht erreicht wurde, führen Tammann und Rocha auf die Passivierung des Palladiums in Salpetersäure zurück. Beim Angriff durch gesättigte Jod-Jodkalilösung wurde eine Resistenzgrenze bei 50 At.-% Pt festgestellt.

d) Platin - Osmium und Platin - Ruthenium. Osmium und Ruthenium steigern die

Härte des Platins sehr stark, senken aber die Bearbeitbarkeit. Bei hoher Temperatur verdampfen Osmium und Ruthenium in Gegenwart von Sauerstoff aus den Legierungen besonders stark an den Korn-

¹ Die Werte Carters sind offenbar zu hoch, richtiger sind die Angaben von Atkinson und Raper, diese finden für:

5% Pd	65 kg/mm ²		15% Pd	73 kg/mm ²
10% Pd	70 „		20% Pd	75 „

grenzen, die beim Glühen von polierten oder geschliffenen Platin-Osmium-Proben aufbrechen¹. Wie Abb. 115 an einer Legierung mit 12,5% Ru zeigt, ist nach dem Glühen noch das ursprüngliche Gefüge neben dem durch Sammelkristallisation entstandenen gröberen Kristallkorn sichtbar.

Auf Grund einer Untersuchung der Härte, Mikrostruktur und des Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit von Platin-Ruthenium-Legierungen mit bis zu 80 At.-% Ru schließen Nemilow und Rudnitzki² auf das Vorliegen lückenloser Mischkristalle in dem untersuchten Konzentrationsgebiet. Röntgenuntersuchungen von Agejew und Kusnetzow³ bestätigten Mischkristallbildung bis zu 70 At.-% Ru. Die Gitterkonstante des Platins verringert sich durch Aufnahme von Ruthenium von $3,915_4 \cdot 10^{-8}$ cm auf $3,828 \cdot 10^{-8}$ cm.

2. Palladiumlegierungen.

Die Legierungen des Palladiums mit den 4 selteneren Platinbeimetallen haben nur untergeordnete Bedeutung. Immerhin lassen sich zahlreiche gut bearbeitbare Legierungen herstellen, die in einigen Fällen an Stelle von Platinlegierungen Verwendung finden.

In Zahlentafel 42 sind Härtemessungen von Carter an Palladiumlegierungen wiedergegeben. Ähnlich wie bei Platin härten Osmium und Ruthenium am stärksten. Bei 25% Os wurde eine Härte von 200 kg/mm² beobachtet. Die Härtung durch Rhodium ist bis zu 15% Rh nur wenig niedriger als die durch Iridium. Die Härtewerte der Palladium - Rhodium - Legierungen liegen auf einer kontinuierlich verlaufenden Kurve, die bei etwa 55 At.-% Rh ihren höchsten Punkt erreicht⁴. Mit steigendem Rhodiumgehalt nehmen die Schwierigkeiten bei der Kaltbearbeitung der Palladium-Rhodium-Legierungen stark zu. Bei 30 bis 90 At.-% Rh ist nach Tammann und Rocha noch ein geringes Walzen unter häufigem Zwischenglühen möglich.

Zahlentafel 42. Härte der Legierungen des Palladiums mit den anderen Platinbeimetallen.

(Nach Carter.)

Zusatzmetall	Zusatz in Gew.-%	Brinellhärte kg/mm ²	
		hart	geglüht
Ir	5	107	62
	10	130	81
	15	—	110
	20	—	152
Rh	5	134	72
	10	147	79
	15	195	104
Ru	5	152	92
	7,5	230	130

¹ Raub, E. u. G. Buß: Vgl. Fußnote 1, S. 231.

² Nemilow, W. A. u. A. A. Rudnitzki: Bull. Acad. Sci. URSS., Sér. chim. 1937, 33. Ref. Chem. Zbl. 1939 I, 4885.

³ Agejew, N. W. u. W. G. Kusnetzow: Bull. Acad. Sci. URSS., Sér. chim. 1937, 753. Ref. Chem. Zbl. 1939 I, 4885.

⁴ Tammann, G. u. H. J. Rocha: Siebert-Festschrift 1931, S. 318.

Für Schmuckzwecke sind ternäre Legierungen des Palladiums mit Rhodium und Ruthenium vorgeschlagen worden, die bessere mechanische Eigenschaften aufweisen als reines Palladium¹. Durch Zugabe von 4% Ru und 1% Rh erreicht das Palladium höhere Festigkeitswerte als das Platin durch 10% Ir. Mit steigender Temperatur fällt die Zugfestigkeit dieser ternären Palladiumlegierung allerdings schneller als die verschiedener Platinlegierungen (Abb. 109).

3. Iridium-Osmium-Legierungen.

Als Osmiridium bezeichnet man eine natürliche Legierung mit wechselndem Gehalt an Iridium und Osmium und größeren oder kleineren



Abb. 116. Osmiridium-Perle. Ätzung: Wechselstromelektrolyse in 6 n-Schwefelsäure. Vergr. 800×.

Beimengungen der anderen Platinmetalle, sowie wenig Kupfer und Eisen. Das Osmiridium weist das hexagonale Gitter des Osmiums mit praktisch unverändertem Achsenverhältnis auf. Nach Zueginzev² tritt erst bei Legierungen mit weniger als 35% Os das kubisch flächenzentrierte Gitter des Iridiums auf.

Abb. 116 zeigt das durch Wechselstromelektrolyse entwickelte Gefüge einer Osmiridiumperle. Man sieht in dem Gefügebild zwei Phasen, von denen die hellere, wenig geätzte nur an den Korngrenzen auftritt. Die vorherrschende Phase weist martensitische Struktur auf, die auf eine Umwandlung oder Entmischung in dem Osmiridium hindeutet³.

¹ Wise, E. M. u. J. T. Eash: Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div. 11, 313 (1933).

² Zueginzev, O. E.: C. R. (Doklady) Acad. Sci., URSS. 18, 295 (1938). Ref. J. Inst. Met. Abstr. 1938, 684.

³ Raub, E. u. G. Buß: Vgl. Fußnote 1, S. 231.

C. Die binären Legierungen von Platin und Palladium mit den Metallen der 1. Nebengruppe des periodischen Systems.

a) **Platin-Kupfer.** Kupfer dient als härtender Zusatz für das zur Schmuckherstellung verwendete Platin. Nach Carter sollen Platin-Kupfer-Legierungen mit etwa 20% Cu auch besonders geeignet sein für die Herstellung von gegen Oxydation beständigen Widerstandslegierungen.

Der Zusatz von Kupfer bleibt in dem Bijouterieplatin aus Punzierungsgründen unter 5%. Die technisch wichtigsten Legierungen liegen damit außerhalb des Bereichs der Umwandlungen, die in der bei hoher Temperatur lückenlosen Mischkristallreihe auftreten und denen der Gold-Kupfer-Legierungen in mancher Hinsicht ähnlich sind.

In der geordneten PtCu-Phase sind nach Johansson und Linde¹ die (111)-Ebenen abwechselnd mit Kupfer- und Platinatomen besetzt, wodurch ein trigonales Gitter entsteht. In Legierungen mit über 50 At.-% Pt können sich die überschüssigen Platinatome in den von Kupferatomen sonst besetzten Gitterebenen regelmäßig so verteilen, daß bei 62,5 At.-% Pt, der Zusammensetzung Pt_5Cu_3 , wiederum ein Zustand höchster Ordnung erreicht wird. Das $PtCu_3$ -Gitter ist wie das $AuCu_3$ -Gitter kubisch flächenzentriert².

Die Grenzen der Umwandlungen ergeben sich angenähert aus der Änderung der physikalischen Eigenschaften mit der Zusammensetzung der Legierungen nach entsprechender Vorbehandlung (Abb. 117). Die

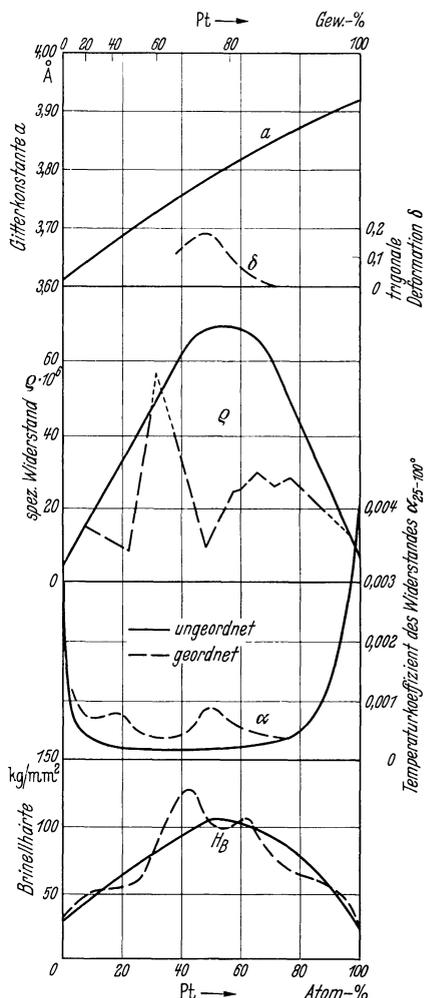


Abb. 117. Eigenschaften der Platin-Kupfer-Legierungen. (Nach Linde und Kurnakow und Nemilow [α u. H_V].)

¹ Johansson, C. H. u. J. O. Linde: Ann. Phys., Lpz. [4] 82, 449 (1927).

² Linde, J. O.: Ann. Phys., Lpz. [5] 30, 151 (1937).

kritische Temperatur der Umwandlungen liegt nach Kurnakow und Nemilow¹ bei 805° (PtCu) und bei 500° (PtCu₃). Die Gitterkonstante der regellosen Mischkristalle weicht von der Vegardschen Additivität deutlich zu höheren Werten ab. Das Maximum von spezifischem Widerstand und Härte liegt bei den ungeordneten Legierungen zwischen 50 und 60 At.-% Pt.

Aus Widerstandsmessungen von Linde² ergibt sich, daß durch Abschrecken nach der Erstarrung die PtCu-Umwandlung unterdrückt werden kann. Bei vorverformten Proben läßt sie sich dagegen durch Abschrecken nicht voll-

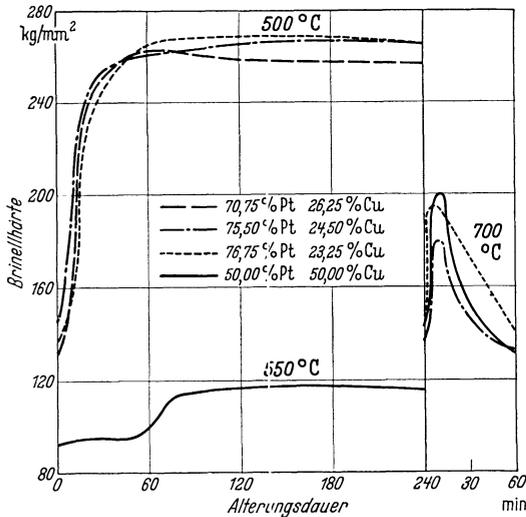


Abb. 118. Hartänderung von Platin-Kupfer-Legierungen beim Anlassen. (Nach Nowack.)

kommen unterbinden. Im geordneten Atomzustand treten ausgesprochene Tiefstwerte des Widerstandes bei 25 und 50 At.-% Pt auf. Auch die Überstrukturphase bei 62,5 At.-% Pt mit kubischer Struktur hat gegenüber den ungeordneten Mischkristallen ebenfalls einen stark erniedrigten Widerstand, ohne daß aber eine bevorzugte Zusammensetzung mit einem Widerstandsminimum festzustellen ist. Seemann³ vermutet auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen bei

70 At.-% Pt in der Nähe von 80° abs. eine ferromagnetische Umwandlung.

Linde⁴ zeigte, daß die Überstrukturphasen ähnlich wie bei anderen Systemen durch Kaltverformung wieder aufgehoben werden.

Die diamagnetische Suszeptibilität wird bei 25 At.-% Cu durch das Auftreten der geordneten Atomverteilung erhöht.

Auf den Elastizitätsmodul wirkt die PtCu₃-Umwandlung in gleicher Weise wie die AuCu₃-Umwandlung, nur sind die Effekte teilweise etwas schwächer. Immer ist aber auch bei der Bildung der PtCu₃-Überstrukturphase aus dem ungeordneten Atomzustand der Anstieg des Elastizitätsmoduls in zwei getrennten Stufen noch deutlich zu beobachten⁵.

¹ Kurnakow, N. S. u. W. A. Nemilow: Z. anorg. allg. Chem. **210**, 1 (1933).

² J. O. Linde: Ann. Phys., Lpz. [5] **30**, 153 (1937).

³ Seemann, H. J.: Z. Phys. **95**, 97 (1935).

⁴ Linde, J. O.: Vgl. Fußnote 2, S. 237.

⁵ Köster, W.: Z. Metallkde. **32**, 149 (1940).

Die Härtekurve der oberhalb der Umwandlungstemperaturen abgeschreckten Legierungen hat nach Kurnakow und Nemilow¹ einen kontinuierlichen Verlauf mit einem Maximum bei etwa 50 At.-% Pt (Abb. 117). Nach lang dauernder Glühbehandlung unterhalb der Umwandlungstemperaturen und nach langsamer Abkühlung, also im vollgeordneten Zustande, treten bei 50 und 25 At.-% Pt Härtetiefstwerte auf, während bei etwa 42 und 61 At.-% Pt Maxima festzustellen sind. Nach Nowack² steigt bei einer Anlaßtemperatur von 500° die Härte bei der PtCu-Umwandlung um etwa 100% und fällt nach 4stündigem Anlassen noch nicht ab. Bei einer Anlaßtemperatur von 700° sinkt sie nach raschem Anstieg unter die Abschreckhärte (Abb. 118). Der Zwischenzustand bei der Bildung der PtCu₃-Überstrukturphase hat nur eine gegenüber dem regellosen oder vollgeordneten Atomzustand wenig erhöhte Härte. Die mechanischen Eigenschaften einiger Platin-Kupfer-Legierungen sind in Zahlentafel 43 zusammengestellt. Danach ist bei

Zahlentafel 43. Eigenschaften der Platin-Kupfer-Legierungen.
(Nach Atkinson und Raper.)

Zusammensetzung der Legierung in %	Proportionalitätsgrenze kg/mm ²		Zugfestigkeit kg/mm ²		Dehnung %		Bruchquer- schnittsabnahme %	
	hart	geglüht	hart	geglüht	hart	geglüht	hart	geglüht
97 Pt/3 Cu	33,5	11,8—15,2	56,0	36,7—40,1	2,5	26—34	84	91
95,5 Pt/4,5 Cu	37,5	14,6—17,4	63,4	42,9—47,0	2,5	24—28	64	86
	Brinellhärte kg/mm ²							
95 Pt/ 5 Cu	110							
90 Pt/10 Cu	135							
85 Pt/15 Cu	142							
80 Pt/20 Cu	145							

kleinen Zusätzen der Härteanstieg des Platins fast gleich dem durch Ruthenium, bei über 15% Cu bleibt er jedoch noch hinter dem durch Iridium.

In Legierungen mit geringem Kupfergehalt oxydiert sich das Kupfer beim Glühen in sauerstoffhaltiger Atmosphäre nur langsam.

Tammann beobachtete in keinem Falle die bei 0,25 Mol Pt zu erwartende Resistenzgrenze. Bei dem Angriff durch Goldchlorid und Salpetersäure von der Dichte 1,44 lag sie bei 0,32 Mol Pt, durch Palladiumchlorür wurden die Legierungen bis zu 0,30 Mol angegriffen. Auch Merkuronitrat wirkte bis zu 0,27 Mol Pt ein.

Nach Rienäcker und Hildebrandt katalysiert die PtCu₃-Überstrukturphase die Zersetzung von Ameisensäure mit einer um 7 bis 9 kcal

¹ Kurnakow, N. S. u. W. A. Nemilow: Z. anorg. allg. Chem. **210**, 4 (1933).

² Nowack, L.: Z. Metallkde. **22**, 94 (1930).

geringeren Aktivierungsenergie als die ungeordneten Mischkristalle. Durch Ätzen der Legierung in Königswasser ändert sich dieser starke Überstruktureffekt nicht. Beim Ätzen mit Königswasser tritt also keine wesentliche Verschiebung der Zusammensetzung der Oberfläche ein, vor allem unterbleibt die Bildung einer platinreichen Oberflächenschicht¹.

b) Palladium-Kupfer. Die Umwandlungen in der Palladium-Kupfer-Mischkristallreihe unterscheiden sich in mehrfacher Hinsicht von denen der Gold-Kupfer-Legierungen, zu welchen sie oft in Vergleich gesetzt wurden.

Die PdCu-Überstrukturphase hat ein kubisch raumzentriertes Gitter mit einer Gitterkonstante von 2,96 Å bei einem Palladiumgehalt von 43 At.-% gegenüber einer solchen von 3,72 Å der ungeordneten kubisch flächenzentrierten Phase. Die Ordnung der Atome erfordert zu ihrer schärfsten Ausprägung einen Kupferüberschuß². Der geringste Fehlordnungsgrad wird bei etwa 40 At.-% Pd erreicht. Die Umwandlung verläuft unter Keimbildung und Kornwachstum unstetig, mikroskopisch inhomogen. Die Umwandlungsgeschwindigkeit sinkt mit steigendem Palladiumgehalt. Bei Einkristallen geht der Übergang in den ungeordneten Atomzustand von instabilen Stellen des Kristalls aus, z. B. von der Oberfläche oder plastisch verformten Stellen. Dabei entsteht aus dem Einkristall ein vielkristallines Gefüge, das eine deutliche Umwandlungstextur zeigt, deren Beziehungen zum Ausgangskristall von Graf³ untersucht wurden. Borelius, Johansson und Linde⁴ beobachteten eine ausgesprochene Temperaturhysterese, die bei 38 At.-% Pd etwa 120° und bei 50 At.-% Pd 55° erreichte. Taylor⁵ und Jones und Sykes⁶ konnten dagegen nur eine Temperaturhysterese von geringen Ausmaßen feststellen.

Der Widerstandsanstieg bei der Zerstörung der geordneten Atomverteilung durch Verformen wird bei der PdCu-Phase mit zunehmendem Verformungsgrad stärker, bei der PdCu₃-Phase schwächer. Durch Kaltverformung wird der Ablauf des Ordnungsvorganges bei der PdCu-Umwandlung zu tieferen Temperaturen verlegt⁷.

Nach Jones und Sykes vollzieht sich die PdCu₃-Umwandlung nur zwischen etwa 10 und 20 At.-% Pd wie bei der AuCu₃-Umwandlung ohne Gitteränderung, wobei die schärfste Ausprägung der Überstrukturlinien bei 17 At.-% Pd zu beobachten ist. Bei 22 bis 25 At.-% Pd hat die Überstrukturphase ein tetragonales Gitter.

¹ Rienäcker, G. u. R. Burmann: Z. Metallkde. **32**, 242 (1940).

² Borelius, G., C. H. Johansson u. J. O. Linde: Ann. Phys., Lpz. [4] **86**, 291 (1928).

³ Graf, L.: Phys. Z. **36**, 489 (1935).

⁴ Vgl. Fußnote 2, S. 240.

⁵ Taylor, R.: J. Inst. Met. **54**, 255 (1934).

⁶ Jones, C. u. F. W. Sykes: J. Inst. Met. **1939**, 65 (Advance copy).

⁷ Seemann, H. J. u. F. Glander: Z. Metallkde. **30**, 68 (1938).

Im Gebiet der PdCu_3 -Phase zeigen die spezifische Wärme und der elektrische Widerstand beim Übergang in den ungeordneten Atomzustand charakteristische Änderungen. Bei 300° macht sich die zunehmende Fehlordnung durch einen Anstieg der spezifischen Wärme bemerkbar (Abb. 119). Etwa 65° unterhalb der kritischen Temperatur ist ein Maximum festzustellen, das nach Jones und Sykes seine Erklärung durch Spannungen findet, die bei der Änderung des Achsenverhältnisses mit zunehmender Fehlordnung auftreten und der weiteren Änderung entgegenwirken. W. Köster¹ konnte auch durch Messung des Elastizitätsmoduls den in zwei Stufen erfolgenden Umwandlungsverlauf bestätigen.

Die Widerstands-Temperaturkurven weisen dicht oberhalb der kritischen Temperatur noch Anomalien auf². Die spezifische Wärme liegt nach dem Überschreiten der kritischen Temperatur noch über der der regellosen Mischkristalle.

Auch der Elastizitätsmodul sinkt nach Überschreitung der kritischen Temperatur nicht sofort linear mit steigender Temperatur, sondern langsamer. Erst oberhalb 605° stellte Köster den für den vollständig ungeordneten Atomzustand kennzeichnenden linearen Temperaturgang des Elastizitätsmoduls fest. Im übrigen weisen aber alle Änderungen der Elastizitätsmodul-Temperaturkurve die Merkmale einer sich ohne Gitteränderung vollziehenden Umwandlung auf. Die von Jones und Sykes festgestellte tetragonale Verzerrung des Gitters der PdCu_3 -Überstrukturphase hat also auf den Elastizitätsmodul nicht den entscheidenden Einfluß wie die Bildung der tetragonalen Überstrukturphase bei Legierungen vom Typ des AuCu .

Stärkere Temperaturhysterese ist bei der PdCu_3 -Umwandlung nicht festzustellen.

Die kalorimetrisch bestimmten Molekularwärmen an Proben mit 0,25 und 0,5 Mol Pd weichen in ihrem Temperaturgang bei regelloser Atomverteilung von der Kopp-Neumannschen Regel teilweise ab³. Die Legierung mit 25 At.-% Pd zeigt oberhalb 200° ein ähnliches Verhalten wie die Au-Ag -Legierung mit 25 At.-% Au, allerdings bleibt bei letzterer auch bei hoher Temperatur die Abweichung von der

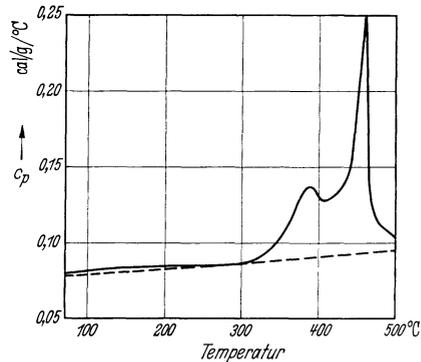
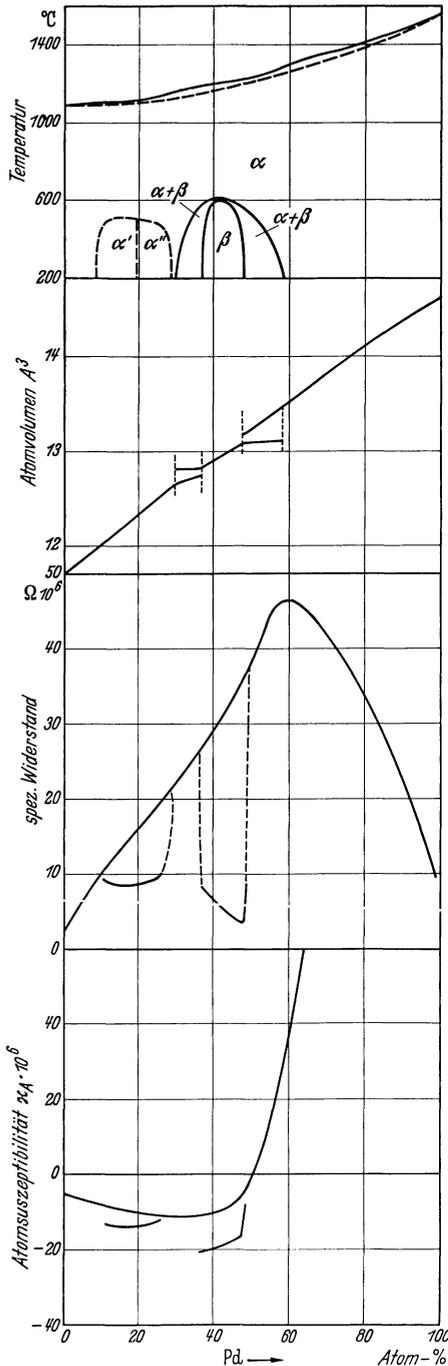


Abb. 119. Temperaturkurve der spezifischen Wärme der geordneten PdCu_3 -Phase (24,9 At.-% Pd). (Nach Jones und Sykes.)

¹ Köster, W.: Z. Metallkde. **32**, 149 (1940).

² Borelius, G., C. H. Johansson u. J. O. Linde: Ann. Phys., Lpz. **86**, 291 (1928).

³ Poppema, T. I. u. F. A. Jaeger: Proc. Sect. Sci. Amsterd. **38**, 836 (1935).



Mischungsregel nur klein¹. Jones und Sykes errechneten aus der Abweichung des Verlaufs der spezifischen Wärme bei geordneter Atomverteilung von dem Temperaturgang bei regelloser Atomverteilung die Bildungswärme der tetragonalen Überstrukturphase bei 25 At.-% Pd zu 0,51 kcal/g At.

Abb. 120 gibt neben dem Zustandsbild einige physikalische Eigenschaften wieder. Der spezifische Widerstand und die magnetische Suszeptibilität lassen die Verschiebung der Umwandlungsgebiete von den einfachen Atomverhältnissen zu höheren Kupfergehalten erkennen. Die Überstrukturphasen erreichen das Widerstandsminimum bei 15 und 47 At.-% Pd. In der Widerstandskurve der regellosen Mischkristalle fand Taylor² deutliche Knickpunkte bei 32,5 und 42 At.-% Pd. Das Minimum des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes erreicht nach Stockdale³ die 69,92% Pd enthaltende Legierung mit einem Wert von $1,1 \cdot 10^{-4}$.⁴

¹ Poppema, T. I. u. F. A. Jaeger: Proc. Akad. Wetensch. Amsterd. **35**, 929 (1932).

² Taylor, R.: J. Inst. Met. **54**, 255 (1934).

³ Stockdale, D.: Trans. Faraday Soc. **30**, 310 (1934).

⁴ Nur wenige binäre Legierungen der Platinmetalle haben gleiche tief liegende α -Werte, z. B. noch die Kupfer-Platin-Legierung mit 75% Pt ($1,2 \cdot 10^{-4}$) und die Silber-Palladium-Legierung mit 60% Pd ($0,3$ bis $0,7 \cdot 10^{-4}$).

Abb. 120. Zustandsbild, elektrischer Widerstand und magnetische Suszeptibilität der Palladium-Kupfer-Legierungen. (Nach Jones und Sykes und Svensson.)

Die diamagnetische Suszeptibilität des Kupfers ändert sich durch Palladium nur wenig. Erst ab etwa 50 At.-% Pd werden die regellosen Mischkristalle paramagnetisch. Die Überstrukturphasen weisen eine höhere diamagnetische Suszeptibilität auf als die regellosen Mischkristalle.

Der Zerfall von Ameisensäure wird durch ungeordnete Mischkristalle mit 0 bis 62 At.-% Pd mit gleicher Wirksamkeit katalysiert wie durch

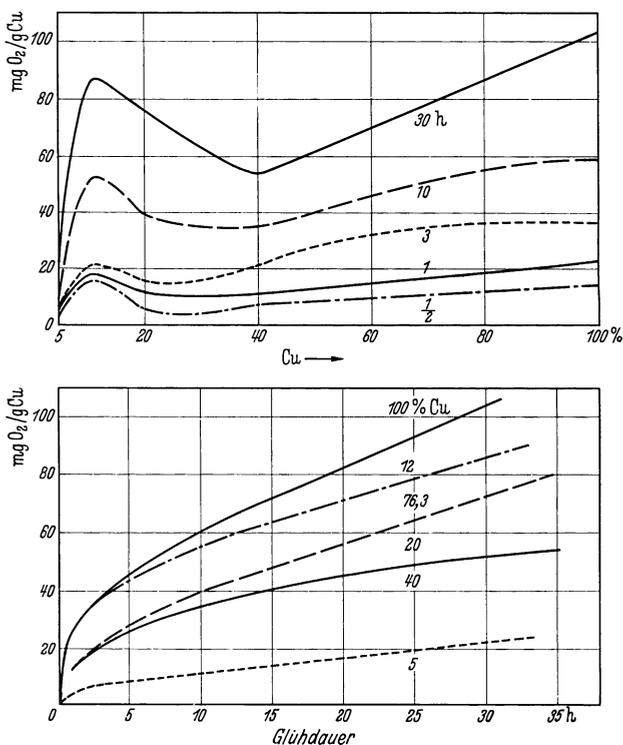


Abb. 121. Zunderung von Palladium-Kupfer-Legierungen. Atmosphäre: Sauerstoff, Temperatur 750°.

Kupfer. Mit weiter steigendem Palladiumgehalt fällt die Aktivierungsenergie rasch auf die des Palladiums. Die geordneten Mischphasen sind bessere Katalysatoren als die ungeordneten¹.

Der Härteanstieg im Zwischenzustand erreicht bei der PdCu-Umwandlung nach Nowack² etwa 40%. Wise und Crowell beobachteten auch bei 25 At.-% Pd einen deutlichen Anstieg der Festigkeit. Die Zugfestigkeit und Härte der Mischkristalle mit statistischer Atomverteilung weisen einen Höchstwert bei 50 bis 60 At.-% Pd auf, der für die Zugfestigkeit 67,5 kg/mm² erreicht.

¹ Rienäcker, G., G. Wessing u. G. Trautmann: Z. anorg. allg. Chem. 236, 252 (1938).

² Vgl. Fußnote 2, S. 239.

Die Anlaufbeständigkeit der Palladium-Kupfer-Legierungen wächst nach Wise, Crowell und Eash mit dem Palladiumgehalt etwas langsamer als bei den Palladium-Silber-Legierungen. Die Farbe der anlauf- und mundbeständigen Legierungen mit einem Palladiumgehalt von 25 At.-% ist weiß.

Nowack¹ beobachtete gegenüber Polysulfid, Laugen, alkoholische Pikrinsäure und Lösungen von Palladium-, Quecksilber- und Silbersalzen eine Einwirkungsgrenze bei 0,20 bis 0,28 Mol Pd. Bei der anodischen Behandlung in nCuSO₄-Lösung als Elektrolyt hörte der Angriff bei über

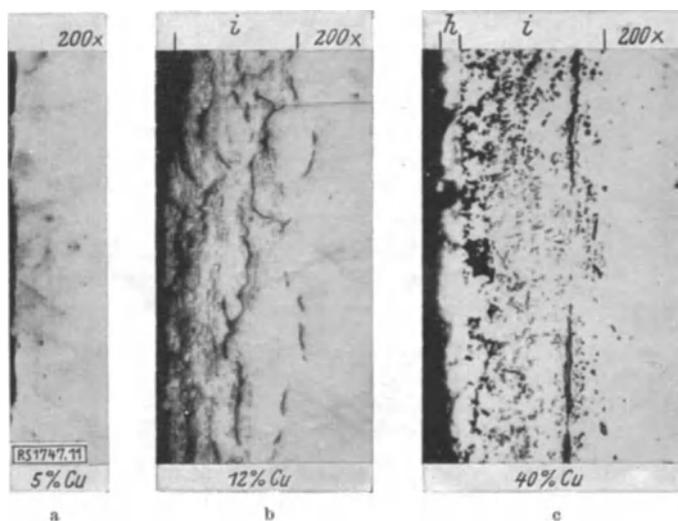


Abb. 122 a—c. Gezünderte Randzone von Palladium-Kupfer-Legierungen nach 30-stündiger Zünderdauer bei 750°.

0,22 Mol Pd auf. Die Stromspannungskurven in demselben Elektrolyten ergaben von 1 bis 0,28 Mol Pd die gleiche Zersetzungsspannung. Die Spannung, bei der ein stärkerer, andauernder Gegenstrom auftrat, war wie bei Palladium-Silber-Legierungen bis $\frac{4}{8}$ Mol Pd gleich der des Palladiums.

Beim Glühen in oxydierender Atmosphäre zündern Legierungen mit geringem Kupfergehalt nur wenig (Abb. 121 und 122)². Mit dem Kupfergehalt steigt die Zündergeschwindigkeit rasch an, erreicht bei 12% Cu ein Maximum, fällt dann bis zu einem Minimum bei 40% Cu und steigt mit weiterem Kupferzusatz langsam auf die des reinen Kupfers, bleibt aber bei allen Palladium-Kupfer-Legierungen unter der von reinem Kupfer. Die weitgehende Beständigkeit der kupferärmsten Legierungen

¹ Nowack, L.: Z. anorg. allg. Chem. **113**, 1 (1920).

² Raub, E. u. M. Engel: Vgl. Fußnote 1, S. 212.

mit weniger als 5% Cu beruht wahrscheinlich auf der Bildung einer dünnen, dichten Palladiumoxydulschicht, die bei kupferreicheren Legierungen infolge der stärkeren Kupferdiffusion nicht mehr auftreten kann. Es kommt jedoch beim Erhitzen in Sauerstoff zunächst noch nicht zur Ausbildung einer dichten Zunderschicht aus Kupferoxydul an der Oberfläche, sondern die Zunderung erfolgt in der Hauptsache durch Diffusion von Sauerstoff, wobei das Kupfer im Palladium oxydiert wird. Mit weiter steigendem Kupfergehalt wird die Zunderungsgeschwindigkeit wieder verzögert durch die Bildung der homogenen Kupferoxydulschicht, die die Sauerstoffdiffusion zurückdrängt, da nur durch Undichtigkeiten des Kupferoxyduls der Sauerstoff zum Metall vordringen und dort diffundieren kann. Bei hohem Kupfergehalt der Legierung steigt die Kupferdiffusion und damit die Zunderungsgeschwindigkeit. Außerdem ändert sich mit wachsender Dicke die Struktur der äußeren homogenen Kupferoxydulschicht. Durch Risse und Poren wird der Sauerstoffzutritt zum Metall erleichtert, so daß auch die Oxydation unter Sauerstoffdiffusion wieder verstärkt eintreten kann.

e) **Platin-Silber.** Platin-Silber-Legierungen haben in der Zahnheilkunde, in der Elektrotechnik und in der Schmuckwarenindustrie eine gewisse Bedeutung erlangt, sind aber heute weitgehend durch Palladium-Legierungen ersetzt.

Im System Platin-Silber tritt eine Mischungslücke im festen Zustande auf, die bei der peritektischen Temperatur von 55 bis 88% Pt reicht und sich mit sinkender Temperatur stark erweitert. Unter 750° bilden sich innerhalb der Mischungslücke intermediäre Homogenitätsgebiete mit geordneter Atomverteilung bei 50 und 75 At.-% Pt mit flächenzentriert kubischem Gitter aus¹. Der große Unterschied im spezifischen Gewicht zwischen den beiden Phasen führt bei dem ziemlich großen Erstarrungsintervall besonders leicht zu starker Seigerung.

¹ Johansson, C. H. u. J. O. Linde: Ann. Phys., Lpz. [5] 6, 458 (1930); [5] 7, 408 (1930).

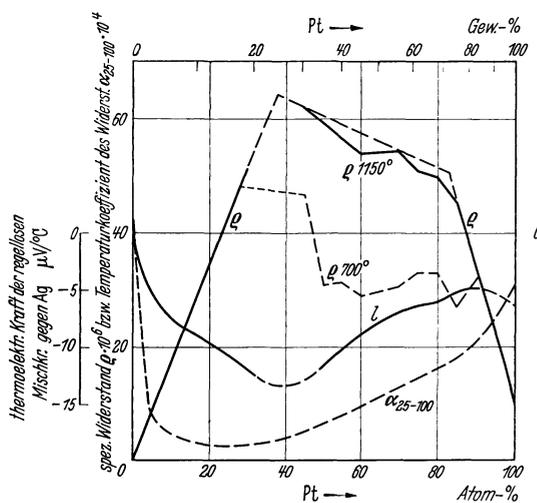


Abb. 123. Eigenschaften der Platin-Silber-Legierungen.
(Nach Johansson und Linde und Kurnakow und Nemilow [α].)

Die Widerstandsmessungen von Johansson und Linde erstrecken sich wie die Bestimmung der Gitterkonstante auf Legierungen mit verschiedener Wärmebehandlung. Die Widerstandskurve verläuft auch nach dem Abschrecken von 1150° in dem zweiphasigen Zustandsfeld nicht kontinuierlich. Jedoch erst nach dem Glühen bei 700° sind deutliche Anzeichen für das Vorhandensein der Umwandlungen festzustellen (Abb. 123). Die thermoelektrische Kraft und den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes gibt Abb. 123 wieder. Die Legierung mit 10% Ag ist gegenüber Platin ebenso wie die Legierungen des Platins mit seinen Beimetallen thermoelektrisch positiv.

Härte und Zugfestigkeit der Platin-Silber-Legierungen ändern sich nach Kurnakow und Nemilow¹ im Gebiet der silberreichen Legierungen

Zahlentafel 44. Mechanische Eigenschaften
von Platin-Silber-Legierungen.
(Nach Sterner-Rainer.)

Zusammensetzung in ‰	Reck- grad in %	Zug- festigkeit kg/mm ²	Dehnung %	Brinell- härte kg/mm ²
333 Pt/667 Ag	0	34,6	20,8	70
	20	44,5	4,0	111
	33	51,6	3,1	125
	50	56,6	2,4	144
	75	61,8	1,8	162
200 Pt/800 Ag	0	27,6	34,1	53
	20	34,6	10,6	74
	33	40,7	3,9	104
	50	45,3	2,9	119
	75	50,3	2,2	137

nur wenig; bis zu etwa 40% Pt ist ein schwacher Anstieg zu beobachten, mit weiterem Wachsen des Platingehaltes steigen sie schnell zu einem Höchstwert bei etwa 80% Pt an. Zahlentafel 44 gibt nach Sterner-Rainer² einige Eigenschaften der Legierungen mit 20 und 33,3% Pt wieder. Im Gebiet der silberreichen Mischkristalle bis zu etwa 30% Pt treten

im allgemeinen bei der Bearbeitung keine Schwierigkeiten auf. Platinreichere Legierungen sind verhältnismäßig gut verformbar, wenn die Schmelze rasch abgeschreckt wird. Es ist kaum möglich, aus abgeschreckten Schmelzen hergestellte Drähte zu homogenisieren³. Durch Glühen nahe bei der peritektischen Temperatur und Abschrecken werden nach Johansson und Linde die Legierungen mit 50 bis 80 At.-% Pt spröde, eine beachtliche Verbesserung der Duktilität bringt längeres Glühen bei 800° und nachfolgendes Abschrecken mit sich. Erniedrigt man aber die Glüh Temperatur stärker, so werden sie infolge der auftretenden Umwandlungen wieder spröde. Auch die Legierungen mit weniger als 20 bis 30 und mehr als 90% Pt, die normalerweise gut bearbeitbar sind, werden nach längerem Glühen bei tieferer Temperatur

¹ Kurnakow, N. S. u. W. A. Nemilow: Z. anorg. allg. Chem. 168, 339 (1928).

² Sterner-Rainer, L.: Die Edelmetallegierungen in Industrie und Gewerbe, S. 87. Leipzig 1930.

³ Johansson, C. H. u. J. O. Linde: Ann. Phys., Lpz. [5] 6, 458 (1930).

hart und spröde. Bei den durch hochdisperse Ausscheidung spröde gewordenen Legierungen gelingt es kaum, durch Glühen bei hoher Temperatur wieder gute Bearbeitbarkeit herzustellen.

Die Korrosionsbeständigkeit des Silbers, insbesondere sein Widerstand gegen Anlaufen, steigt durch Platin im Gebiet der silberreichen Mischkristalle stark. Im zweiphasigen Zustandsfeld ändert sich mit steigendem Platingehalt nach Wise und Eash das chemische Verhalten nur verhältnismäßig wenig, während die platinreichen Mischkristalle dem Platin gleichen.

Tammann¹ konnte gegenüber verschiedenen Angriffsmitteln bei Legierungen mit bis zu 0,35 Mol Pt keine Einwirkungsgrenze beobachten, da die Sättigungskonzentration der homogenen silberreichen Mischkristalle 0,25 Mol Pt nicht erreicht.

Adadurow,
Deutsch und Proserowski² fanden, daß Silber bei der katalytischen

Verbrennung von Ammoniak am Platinkontakt die Ausbeute herabsetzt. Eine ternäre Legierung mit 80% Pt, 10% Rh und 10% Ag lieferte dagegen bei erhöhter Lebensdauer eine hohe Ausbeute.

d) Palladium-Silber. Das System Palladium-Silber gehört offenbar zu den wenigen, bei denen eine lückenlose Reihe von Mischkristallen

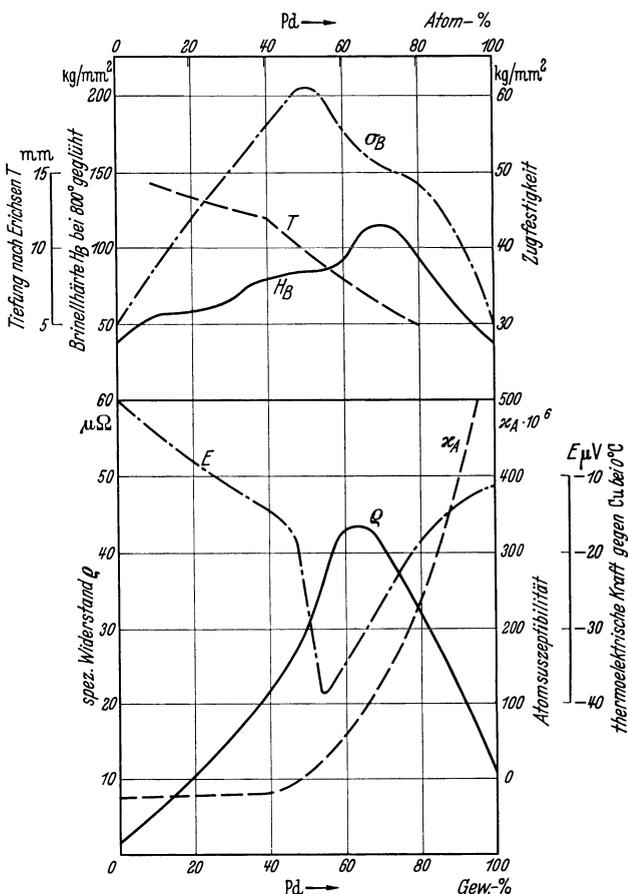


Abb. 124. Eigenschaften der Palladium-Silber-Legierungen. (Nach Geibel, Svensson und Wise, Crowell und Eash.)

¹ Tammann, G.: Z. anorg. allg. Chem. **142**, 70 (1925).

² Adadurow, I. J., J. H. Deutsch u. N. A. Proserowski: Chem. J., Ser. B, J. angew. Chem. **9**, 807 (1936). Ref. Chem. Zbl. **1937 II**, 1300.

ohne Umwandlungen oder Entmischungen auftritt. Glander¹ vermutet allerdings auf Grund einer Unstetigkeit in der Widerstands-Temperaturkurve eine Mischungslücke unter 400°. Eine Bestätigung dieses Befundes steht aber noch aus. Die Gitterkonstante weicht von der Vegardschen Linie nach tieferen Werten hin ab. Auch der Ausdehnungskoeffizient bleibt unter dem nach der Mischungsregel berechneten². Die Eigenschaften ändern sich mit der Zusammensetzung auf einer kontinuierlichen Kurve ohne sprunghafte Änderungen (Abb. 124). Der spezifische Widerstand und die thermoelektrische Kraft weisen in einem beschränkten Ge-

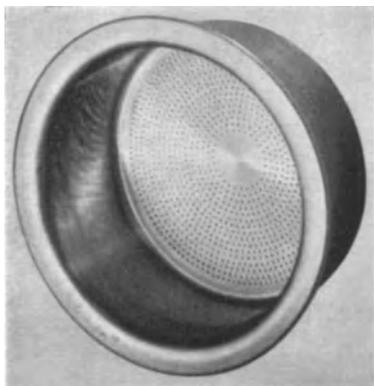


Abb. 125. Kunstseidespinndüse aus einer Gold-Platin-Rhodium-Legierung. (Werkphoto Heraeus.)

biet der Zusammensetzung Spitzenwerte auf³. Zugfestigkeit und Härte durchlaufen wie bei anderen Mischkristallegierungen ein Maximum. Sämtliche Palladium-Silber-Legierungen sind gut kalt und warm verformbar. Die Farbe des Silbers ändert sich durch Palladium rasch, Legierungen mit 15 bis 20% Pd haben nahezu die Farbe des Palladiums.

Die Anlaufbeständigkeit des Silbers steigt durch Palladium stark. Legierungen mit 15 bis 20% Pd laufen unter den schwächeren Einwirkungen der Atmosphäre kaum noch an; bei einem Palladiumgehalt von 25 bis 30% sind die Legierungen anlaufbeständig.

Bei anodischer Behandlung in $n\text{H}_2\text{SO}_4$ und $n\text{HNO}_3$ tritt nach Nowack⁴ Sauerstoffentwicklung von 1 bis 0,48 Mol Pd auf, palladiumärmere Legierungen lösen sich. Die Stromspannungskurven in 0,02 m- AgNO_3 -Lösung zeigen von 1 bis 0,14 Mol Pd die gleiche Zersetzungsspannung.

Nach Kingsbury⁵ erniedrigt Palladium sehr stark die Silberüberführung bei Kontakten, die unter Funkenbildung betätigt werden, während die Erniedrigung der Palladiumüberführung durch Silber gering bleibt. Am kleinsten ist die Überführung bei Legierungen mit 70 bis

¹ Glander, F.: Metallwirtsch. 18, 357 (1939).

² Johansson, C. H.: Ann. Phys., Lpz. [4] 76, 445 (1925).

³ Nach E. Sedström (Diss. Stockholm 1924, Ref. Hansen: Der Aufbau der Zweistofflegierungen, S. 48, Berlin 1936) zeigt die thermoelektrische Kraft nicht die in Abb. 124 nach Geibel und Borelius wiedergegebene V-Form, sondern sie weist bei 54 At.-% Pd einen ausgesprochenen Höchstwert auf.

⁴ Nowack, L.: Z. anorg. allg. Chem. 113, 1 (1920).

⁵ Kingsbury, E. F.: Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div. 78, 804 (1928).

80 At.-% Pd; aber auch, wenn nur 30 bis 40% Pd zugegen sind, ist sie nur etwa $\frac{1}{6}$ von der des reinen Silbers.

e) **Platin-Gold.** Die Platin-Gold-Legierungen werden als Werkstoff für Spindnösen in der Kunstseidenindustrie gebraucht (Abb. 125). Für diesen Zweck verwendet man Legierungen mit 30 bis 50% Pt, denen allerdings noch Rhodium zulegiert wird, durch das ein feinkörniges Gefüge, sowie eine Verbesserung der Festigkeit und Tiefziehfähigkeit erreicht wird. Bei der platinreichsten Legierung mit 50% Pt erreicht man nach Fröhlich¹ ein Optimum der für Spindnösen günstigen Eigenschaften, insbesondere ausreichende Feinkörnigkeit, so daß für diese Legierung der Rhodiumzusatz nicht die Bedeutung hat wie für platinärmere Legierungen.

Die Platin-Gold-Legierungen erstarren unter Bildung einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen, bei der Abkühlung entmischen sie sich weitgehend unter Auftreten einer goldreichen und einer platinreichen Phase. Johansson und Linde vermuten in dem Entmischungsgebiet intermediäre Homogenitätsgebiete, wie sie in der Mischungslücke der Platin-Silber-Legierungen nachgewiesen wurden, deren Eigenschaften denen der Platin-Gold-Legierungen sehr ähnlich sind. Es gelang jedoch nicht, röntgenographisch Überstrukturphasen nachzuweisen, da das Streuvermögen der Goldatome annähernd gleich dem der Platinatome ist.

Wictorin² untersuchte die zuerst von Johansson und Hagsten³ beobachtete Verzögerung des Zerfalls der homogenen Phase infolge metastabiler Zustände in der Nähe der Grenzen der Mischungslücke mit Hilfe von Widerstandsmessungen. Abb. 126 gibt nach Johansson und

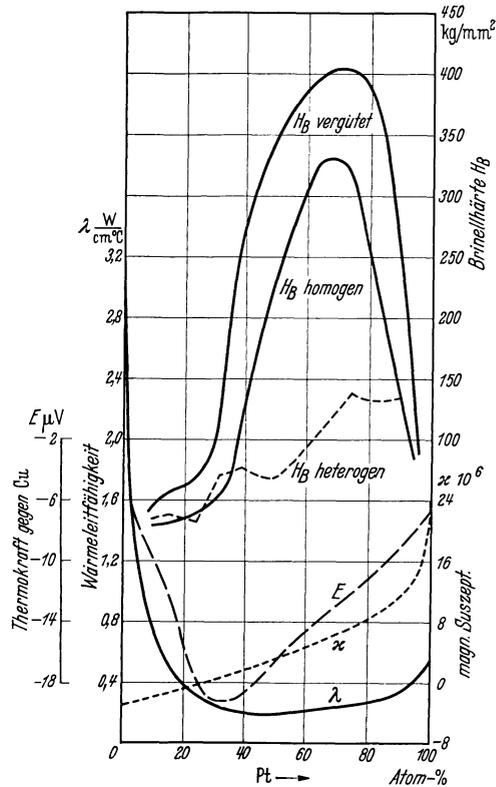


Abb. 126. Eigenschaften der Platin-Gold-Legierungen. (Nach Johansson und Linde.)

¹ Fröhlich, K. W.: Briefliche Mitteilung.

² Wictorin, C. G.: Ann. Phys., Lpz. [5] **33**, 509 (1938).

³ Johansson, C. H. u. O. Hagsten: Ann. Phys., Lpz. [5] **28**, 520 (1937).

Linde¹ einige physikalische Eigenschaften wieder. Die Härte der homogenen Legierungen nimmt mit steigendem Goldgehalt zunächst stark zu, durchläuft bei etwa 25 At.-% Au ein Maximum, fällt dann rasch ab, um sich ab etwa 68 At.-% Au nur noch wenig zu ändern.

Die Härtekurve von bei 900° getemperten, zweiphasigen Legierungen verläuft unregelmäßig und bleibt unter der homogenisierter Proben. Der Übergang vom einphasigen ins zweiphasige Zustandsfeld ist nur auf der Platinseite aus der Härtekurve abzulesen.

Nach Carter² fällt der Tiefungswert nach Erichsen zwischen 10 und 40% Pt von 12,2 auf 6,9 mm, die Härte steigt im gleichen Bereich der Zusammensetzung bei den harten Legierungen von 105 auf 226 kg/mm², bei den weichen von 61 auf 174 kg/mm². Alle Platin-Gold-Legierungen lassen sich nach dem Tempern bei 800° und Abschrecken durch Walzen und Ziehen gut bearbeiten³.

Holzmann⁴ beobachtete beim Glühen von Drähten mit 70% Au irreversible Formänderungen, die in einer starken Verkürzung bestehen (bis zu 10%) und mit einer Zunahme des Querschnittes verbunden sind. Das Volumen erfuhr dabei eine geringe Zunahme. Die Größe der Formänderung hängt von der Erstarrungsgeschwindigkeit und der Glüh-temperatur ab.

Nowack⁵ stellte bei 20% Pt die erste Härtezunahme während des Alterns abgeschreckter Proben fest. Johansson und Linde beobachteten bei etwa 60% Pt den stärksten Härteanstieg. Auch bei goldreichen Legierungen, die nach dem Zustandsbild noch im einphasigen Gebiet liegen, ist schon Aushärtung zu beobachten. Dieses muß auf Verunreinigungen zurückgeführt werden, die von außerordentlichem Einfluß auf die Aushärtung sein können. So konnte Goedecke⁶ zeigen, daß ein kleiner Zusatz von Eisen Legierungen mit nur geringem Platingehalt aushärtbar macht. Eine Legierung mit 10% Pt und 0,2% Fe wies beim Anlassen einen maximalen Härteanstieg von 200% der Ausgangshärte auf. Ein dem Eisen ähnlicher Einfluß auf die Aushärtung von platinärmeren Legierungen wurde auch bei Zusatz von Rhodium beobachtet.

f) Palladium-Gold. Wegen der platinähnlichen Farbe, der chemischen Beständigkeit und der guten Bearbeitbarkeit haben die Palladium-Gold-Legierungen im Schmuckwarengewerbe an Stelle von Platin als Weiß-

¹ Johansson, C. H. u. J. O. Linde: Ann. Phys., Lpz. [5] 5, 762 (1930).

² Carter, F. E.: Trans. amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div. 1928, 759.

³ Auf die besondere Eignung von Gold-Platin-Legierungen mit etwa 7% Pt für Kontakte wurde schon früher hingewiesen.

⁴ Holzmann, H.: Z. Metallkde. 30, 160 (1938).

⁵ Nowack, L.: Z. Metallkde. 21, 94 (1930).

⁶ Goedecke, W.: Siebert-Festschr. 1931, S. 100.

goldlegierungen weitgehende Anwendung gefunden. Die wichtigsten Eigenschaften sind auf Grund der vorliegenden Veröffentlichungen¹ in Abb. 127 zusammengestellt. Der Verlauf jeder Eigenschaft in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierungen deutet auf das Vorliegen einer lückenlosen Mischkristallreihe hin, ohne Umwandlungen oder Entmischungen bei tieferen Temperaturen.

Der Elastizitätsmodul des Goldes steigt durch Pd, bei 50 bis 60 At.-% Pd durchläuft er einen Höchstwert und sinkt mit weiterem Palladiumzusatz bis 75 At.-% Pd, um dann bis zum reinen Palladium wieder zu steigen. Einen analogen Verlauf zeigt der Gleitmodul².

Die plastischen Eigenschaften ändern sich mit der Zusammensetzung ähnlich wie bei den Palladium-Silber-Legierungen. Nach Wise, Crowell und Eash³ wird nach dem Weichglühen bei 800° der Höchstwert der Zugfestigkeit bei etwa 65 At.-% Pd und 34,8 kg/mm² erreicht.

Sämtliche Palladium-Gold-Legierungen sind gut verformbar. Beim Schmelzen ist zu beachten, daß die palladiumreichen Legierungen besonders leicht Sauerstoff aufnehmen, der unter Spratzen bei der Erstarrung wieder abgegeben wird.

Salpetersäure greift Palladium-Gold-Legierungen bis zu etwa 20% Au an. Die Farbe des Goldes verblaßt durch Palladium sehr schnell, die Legierungen sind ab etwa 20% Pd rein weiß.

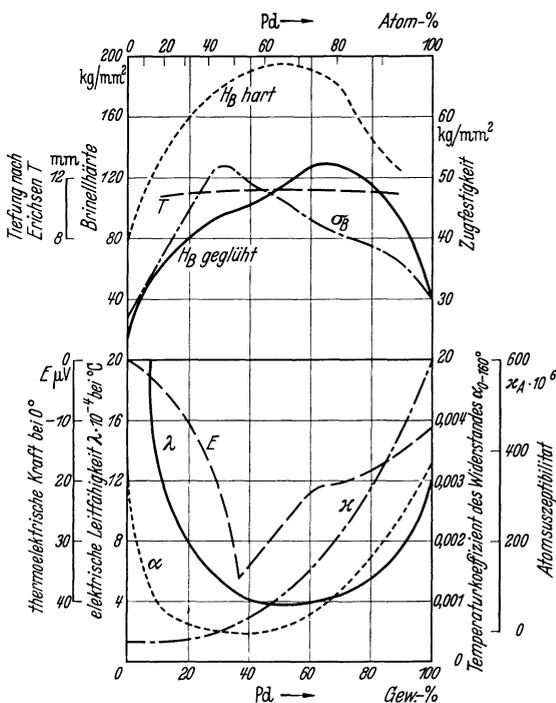


Abb. 127. Eigenschaften der Palladium-Gold-Legierungen. (Nach Geibel; Vogt und Wise, Crowell und Eash.)

¹ Literatur: Hansen, M.: Der Aufbau der Zweistofflegierungen, S. 250. Berlin 1936.

² Röhl, H.: Ann. Phys., Lpz. [5] 18, 155 (1933).

³ Wise, E.M., W. G. Crowell u. J. T. Eash: Trans. amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div. 99, 363 (1932).

D. Die Legierungen der Platinmetalle mit den Metallen der 2. bis 7. Gruppe des periodischen Systems.

Die binären Legierungen des Platins und seiner Beimetalle mit den Metallen der 2. bis 7. Gruppe des periodischen Systems sind nur wenig untersucht. Die mit der Aufstellung der Zustandsbilder zusammenhängenden Arbeiten werden von Hansen¹ eingehend besprochen. Die hohe Affinität der Platinmetalle zu den Elementen der 5. Gruppe des periodischen Systems prägt sich auch noch bei den metallischen Elementen dieser Gruppe aus. Schon aus der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts liegen Mitteilungen darüber vor, daß Platin sich mit Antimon beim Erhitzen unter Feuererscheinung oder Aufglühen verbindet². Ähnliches ist auch von Palladium-Antimon bekannt geworden.

Besprochen seien nur die Legierungen Platin-Chrom, Palladium-Chrom und Palladium-Mangan.

a) Platin-Chrom. Die Platin-Chrom-Legierungen weisen im festen Zustande ein weitreichendes Mischkristallgebiet auf. Bei hoher Temperatur löst Platin bis zu 71,5 At.-% Cr³. Die in chromreicheren Legierungen auftretende zweite Phase hat ein kubisch raumzentriertes Gitter mit einer Konstanten von $4,673 \cdot 10^{-8}$ cm⁴. Im Gebiet der Platinmischkristalle tritt eine kubisch flächenzentrierte Überstrukturphase mit nur wenig von der der ungeordneten Mischkristalle abweichender Gitterkonstante auf⁵. Die Dichte der Platin-Chrom-Legierungen liegt unter der additiven Abhängigkeit. Härte und spezifischer Widerstand des Platins steigen durch Chrom sehr rasch an. Nemilow beobachtete zwei Härte minima bei 33 und 50 At.-% Pt, die jedoch von Gebhardt und Köster nicht bestätigt werden konnten.

Der Ferromagnetismus der Platin-Chrom-Legierungen wurde von Friedrich⁶ festgestellt und später von Friedrich und Kußmann

¹ Hansen, M.: Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Berlin 1936.

² Nemilow, W. A. u. N. M. Woronow [Z. anorg. allg. Chem. **226**, 177 (1936)] bestimmten bei einer Untersuchung über das Platin-Antimon-Zustandsbild auch die Härte und die elektrischen Eigenschaften. Von 0 bis 50% Sb waren die Legierungen vollkommen spröde, so daß Härtebestimmungen nicht durchgeführt werden konnten. Das Antimon steigert die Härte des Platins stark, bei 85 At.-% Pt wird ein Härtemaximum von etwa 140 kg/mm² erreicht. Der spezifische Widerstand des Antimons steigt durch Platin besonders stark und erreicht bei 27 At.-% Pt einen Wert von 270 Mikrohm. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes sinkt sehr rasch, bei 27,4 At.-% Pt wird er negativ.

³ Gebhardt, E. u. W. Köster: Z. Metallkde. **32**, 262 (1940).

⁴ Friedrich, E. u. A. Kußmann: Phys. Z. **36**, 185 (1935). Gebhardt, E. u. W. Köster: Vgl. Fußnote 3, S. 252.

⁵ Nemilow, W. A. [Z. anorg. allg. Chem. **218**, 33 (1934)] vermutete auf Grund von mikroskopischen Untersuchungen und Härtemessungen das Vorhandensein zweier Umwandlungen bei 50 und 67 At.-% Cr.

⁶ Friedrich: Z. techn. Phys. **13**, 59 (1932).

sowie Gebhardt und Köster näher untersucht. Er ist nicht an bestimmte stöchiometrische Zusammensetzungen geknüpft, sondern tritt bei Legierungen mit etwa 21 bis 44,5 At.-% Cr auf. Alle angrenzenden Legierungen sind stets paramagnetisch. In Abb. 128 ist die Abhängigkeit der Curietemperatur und der magnetischen Sättigung von der Zusammensetzung dargestellt. Die Curietemperatur steigt mit zunehmendem Chromgehalt stark an. Während auf der Platinseite das Verschwinden des Ferromagnetismus festzustellen ist — bei 6% Cr dürfte die magnetische Umwandlungstemperatur den absoluten Nullpunkt erreichen — verschwindet auf der Chromseite der Ferromagnetismus ganz allmählich. Bei etwa 10% Cr erreicht die magnetische Sättigung den Höchstwert von etwa 3000 CGS. Im Gegensatz zu anderen Systemen stimmt also das Maximum der Magnetisierungskurve nicht mit dem Höchstwert des Umwandlungspunktes überein. Eine Hysterese der magnetischen Umwandlung ist nicht festzustellen. Die Koerzitivkraft schwankt unregelmäßig zwischen 10 und 50 Gauß. Durch ein besonders wirksames Abschreckverfahren gelang es Gebhardt und Köster, die regellose Mischkristallphase zu unterkühlen und den Nachweis zu führen, daß das Auftreten von Ferromagnetismus an die Überstrukturphase gebunden ist und daß bei ihrem Verschwinden die Legierungen unmagnetisch werden. Aus der Abhängigkeit der Magnetisierungsintensität von der Abschrecktemperatur bestimmten Gebhardt und Köster die kritische Temperatur der in ihrer Art noch unklaren Umwandlung.

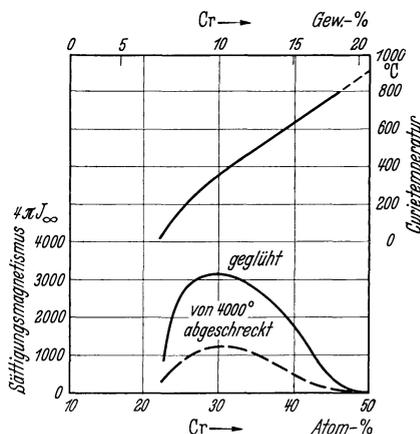


Abb. 128. Magnetische Eigenschaften der Platin-Chrom-Legierungen.
(Nach Friedrich und Kußmann.)

b) **Palladium-Chrom.** Das System Palladium-Chrom untersuchten Grube und Knabe¹, wobei sie außer der Thermoanalyse mikroskopische und röntgenographische Untersuchungen, Leitfähigkeitsmessungen und Härtebestimmungen durchführten. Auf der Palladiumseite besteht ein bis zu 60% Cr reichendes Mischkristallgebiet. Bei dieser Zusammensetzung tritt die durch ein Schmelzpunktsmaximum gekennzeichnete Verbindung Pd_2Cr_3 auf, die mit dem palladiumarmen Mischkristall auf der Chromseite ein Eutektikum bildet. Die Härte des Palladiums steigt in dem Mischkristallgebiet bis zur Zusammensetzung der Verbindung Pd_2Cr_3 , die eine Brinellhärte von 341 kg/mm² hat. Mit weiter steigendem

¹ Grube, G. u. R. Knabe: Z. Elektrochem. **42**, 793 (1936).

Chromgehalt sinkt sie nahezu stetig, nur unterbrochen von einer Verzögerung in der Nähe der eutektischen Zusammensetzung. Die Leitfähigkeitsisothermen zeigen den durch die verschiedenen Zustandsfelder gekennzeichneten Verlauf.

c) **Palladium-Mangan**¹. Die Palladium-Mangan-Legierungen gleichen in ihrem Aufbau den Gold-Mangan-Legierungen. In der palladiumreichen Mischkristallphase treten zwei Umwandlungen auf, die bei den Zusammensetzungen Pd_3Mn_2 und PdMn ihre schärfste Ausprägung finden. Die Umwandlung bei 40 At.-% Mn ist dadurch von anderen unterschieden, daß sich Umkristallisation und Ordnung der Atome bei weit voneinander liegenden Temperaturen vollziehen. Bei 1175° geht das flächenzentriert kubische Gitter in das flächenzentriert tetragonale mit ebenfalls statistischer Atomverteilung über. Unter 530° tritt in diesem Gitter eine Überstrukturphase auf. Bei 50 At.-% Mn erfolgen Umkristallisation und Bildung der Überstrukturphase bei 630°. Die geordnete PdMn -Phase hat ebenfalls ein flächenzentriert tetragonales Gitter.

Von den physikalischen Eigenschaften bestimmten Grube und Mitarbeiter die elektrische Leitfähigkeit, die magnetischen Eigenschaften und die Härte.

Der mit dem Mangangehalt stark steigende spezifische Widerstand zeigte nur bei den manganärmsten Legierungen die normale Temperaturabhängigkeit, bei manganreicheren war in einem mehr oder weniger weiten Temperaturgebiet ein Widerstandsabfall bei steigender Temperatur festzustellen. Die geordnete Pd_3Mn_2 -Phase ist unterhalb 350° ferromagnetisch. Die magnetische Suszeptibilität erreicht in diesem Temperaturgebiet einen ausgeprägten Spitzenwert, der mit sinkender Temperatur schärfer hervortritt.

Auch die geordnete PdMn -Phase ist schwach ferromagnetisch, die Magnetisierung erreicht allerdings nur $\frac{1}{50}$ bis $\frac{1}{10}$ der ferromagnetischen Pd_3Mn_2 -Phase.

Die Härte der getemperten und normal abgekühlten Legierungen steigt mit dem Mangangehalt und erreicht bei den manganreichsten Legierungen sehr hohe Werte. Durch Abschrecken von 1100° lassen sich jedoch ziemlich weiche manganreiche Legierungen herstellen. Bis zu 25 At.-% Mn sind die Legierungen gut kalt bearbeitbar. Ab 40 At.-% Mn sind sie spröde, die manganreichen, von 1100° abgeschreckten sind wieder gut verformbar.

¹ Grube, G. u. Mitarbeiter: Z. Elektrochem. **42**, 805, 815 (1936); **45**, 784 (1939).

E. Die Legierungen der Platinmetalle mit den Eisenmetallen.

Platin und Palladium bilden mit den drei Eisenmetallen bei hoher Temperatur eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, die aber, abgesehen von den durch die Modifikationsänderungen der Eisenmetalle bedingten Vorgängen, teilweise noch Umwandlungen bei tieferer Temperatur erleiden. Besonderes Interesse haben einige dieser Systeme durch ihr magnetisches Verhalten. Technische Bedeutung erlangten bisher nur einzelne Legierungen. Für die Herstellung langlebiger Verstärkerröhren findet als Glühdraht eine Legierung aus 95% Pt und 5% Ni Verwendung. Platin-Eisen-Legierungen wurden für Formstücke geringer thermischer Ausdehnung vorgeschlagen. Nach Krupp¹ eignet sich eine Platin-Eisen-Legierung mit 80% Pt als rostbeständige Magnetnadel für Schiffskompass.

a) **Platin-Eisen.** Die $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -Umwandlung des Eisens wird, wie Abb. 129 zeigt, durch Platin zu tieferen Temperaturen verschoben und ist durch eine starke Temperaturhysterese gekennzeichnet². Bei 25 bis 26 At.-% Pt liegt die Umwandlungstemperatur schon unter 0°. Zwischen etwa 30 und 70 At.-% Pt erleidet die kubisch flächenzentrierte γ -Phase eine Umwandlung, die sich durch Abschrecken nicht unterkühlen läßt, aber auch durch langdauerndes Glühen nicht vollkommen ausgebildet wird. Nach Graf und Kußmann³ tritt sie am schärfsten bei 50 At.-% Pt hervor und weist ein kubisch raumzentriertes Gitter mit statistischer Verteilung der Atome und einer Gitterkonstante von $2,88 \cdot 10^{-8}$ cm auf. Eine Überstrukturphase konnten Graf und Kußmann in keinem Fall

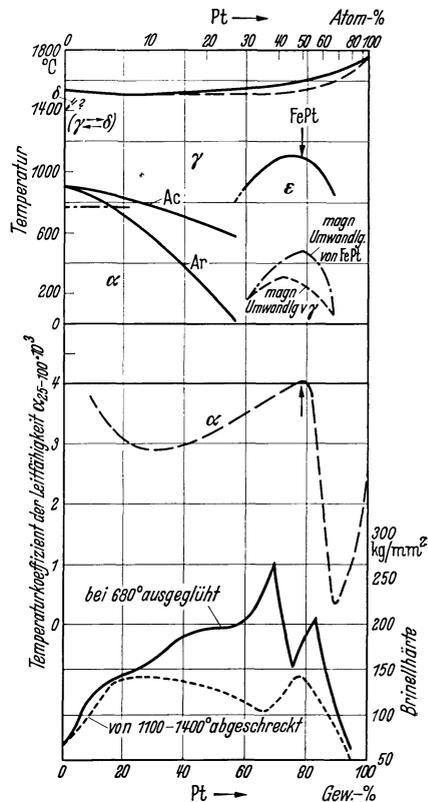


Abb. 129. Zustandsbild und Eigenschaften der Platin-Eisen-Legierungen.
(Nach Graf und Kußmann und Nemilow [α und H_p].)

¹ Krupp, A.: Die Legierungen. Handbuch für Praktiker, S. 359. Wien 1909.

² Nach M. Fallot zeigen die Umwandlungskurven bei der Abkühlung und bei der Erhitzung einen etwas anderen Verlauf als ihn Abb. 129 wiedergibt.

³ Graf, L. u. A. Kußmann: Z. Phys. **36**, 544 (1935).

beobachten. Jellinghaus¹ fand dagegen bei Legierungen, die allerdings unter Verwendung eines Platins mit 5% Rh hergestellt waren, an Stelle der kubisch raumzentrierten Phase eine bei längerem Glühen deutlicher werdende Überstrukturphase.

Nemilow² beobachtete bei geglühten Legierungen einen Höchstwert des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes und ein ausgeprägtes Minimum der Härte bei 50 At.-% Pt (Abb. 129). Die Dichte weicht nach Graf und Kußmann von der additiven Abhängigkeit ziemlich stark in Richtung tieferer Werte ab. Bei Ausdehnungsmessungen beobachtete Kußmann einen Invareffekt, wie er von Eisen-Nickel- und Eisen-Kobalt-Chrom-Legierungen bekannt ist. Zwischen 20 und 70° nimmt die thermische Ausdehnung mit dem Platinzusatz zunächst langsam, dann rascher ab. Legierungen mit 40 bis 47% Pt weisen in einem bestimmten Temperaturgebiet einen negativen Ausdehnungskoeffizienten auf³.

Die Curietemperatur des α -Eisens ändert sich durch Platin nicht. Das magnetische Moment steigt mit dem Platingehalt nahezu linear und erreicht nach Fallot⁴ bei 12,4 At.-% Pt einen Höchstwert von 12,11 Weißschen Magnetonen. Die Lage des Maximums bei etwa 12 At.-% Pt ist, wie Graf und Kußmann hervorhoben, zufällig und kommt zustande durch die Sättigungszunahme der α -Phase und gleichzeitiges Auftreten der unmagnetischen γ -Phase.

Oberhalb etwa 26 At.-% Pt tritt im Gebiet der γ -Mischphase erneut ein ferromagnetisches Gebiet auf, das bis zu etwa 70 At.-% Pt (89 Gew.%) reicht. Ein geringer Platinüberschuß zu der unmagnetischen Legierung bei etwa 26 At.-% Pt genügt, um zu dem stärksten Ferromagnetismus, der in den platinreichen Legierungen auftritt, zu gelangen. Eine Glühbehandlung zur Verstärkung des Anteils der kubisch raumzentrierten Phase senkt zwischen 30 und 60 At.-% Pt die Sättigungsintensität. Bei den nur noch schwach magnetischen Legierungen mit mehr als 60 At.-% Pt gehen die Werte für geglühte und abgeschreckte Legierungen wieder ineinander über. Die kubisch raumzentrierte Phase weist gegenüber der flächenzentrierten, bei hoher Temperatur beständigen, geringeren Ferromagnetismus auf. Die Curietemperatur der kubisch raumzentrierten Phase liegt 100° und mehr über der der flächenzentrierten. Die höchste Sättigungsintensität im Gebiet der platinreicheren ferromagnetischen Phase liegt bei etwa 14000 CGS und einem Platingehalt von 30 At.-% nach dem Abschrecken von 1200°. Die höchste Curietemperatur von etwa 450° erreicht die kubisch raumzentrierte Legierung mit 50 At.-% Pt.

¹ Jellinghaus, W.: Z. techn. Phys. **17**, 33 (1936).

² Nemilow, W. A.: Z. anorg. allg. Chem. **204**, 49 (1931).

³ Auwärter, M., A. Kußmann u. K. Ruthardt: DRP. angem. 40b, 4 H 151 157.

⁴ Fallot, M.: Ann. Phys., Paris [11] **10**, 291 (1938).

Im Gebiet der eisenreichen ferromagnetischen Legierungen bleibt die Koerzitivkraft klein und zeigt nicht die Abhängigkeit von der Wärmebehandlung wie bei den platinreichen Legierungen. Bei 50 At.-% Pt erreicht sie nach dem Abschrecken von 1200° etwa 1800 Gauß und fällt mit steigendem oder fallendem Platingehalt rasch ab. Die Remanenz abgeschreckter Proben mit 50 At.-% Pt beträgt 3000 bis 4000 CGS. Damit erreicht diese Legierung maximale spezifische Leistungen, die die besten Dauermagnetstähle übertreffen¹. Die Ursache für die Verbreiterung der Hystereseschleife sind nach Graf und Kußmann Gitterverzerrungen, die durch den Übergang in das kubisch raumzentrierte Gitter entstehen. Sie entspricht also einem martensitähnlichen Zwischenzustand.

b) **Palladium-Eisen.** Die Palladium-Eisen-Legierungen weisen bei etwa 50 At.-% Pd ein Schmelzpunktminimum auf². Die Gitterkonstante der γ -Mischkristalle weicht von der Vegardschen Additivität in positiver Richtung ab³. Die Löslichkeit des Palladiums in α -Eisen ist nach röntgenographischen Befunden von Hultgren und Zapffe und nach magnetischen Messungen von Fallo⁴ klein. Das heterogene Gebiet ($\alpha + \gamma$) reicht bis über 40 At.-% Pd (Abb. 130). In den γ -Mischkristallen bilden sich zwei Überstrukturphasen, die mit AuCu und AuCu₃ isomorph sind. Die höchste Stabilität der beiden geordneten Phasen wurde jedoch nicht bei der theoretischen Zusammensetzung PdFe und Pd₃Fe festgestellt.

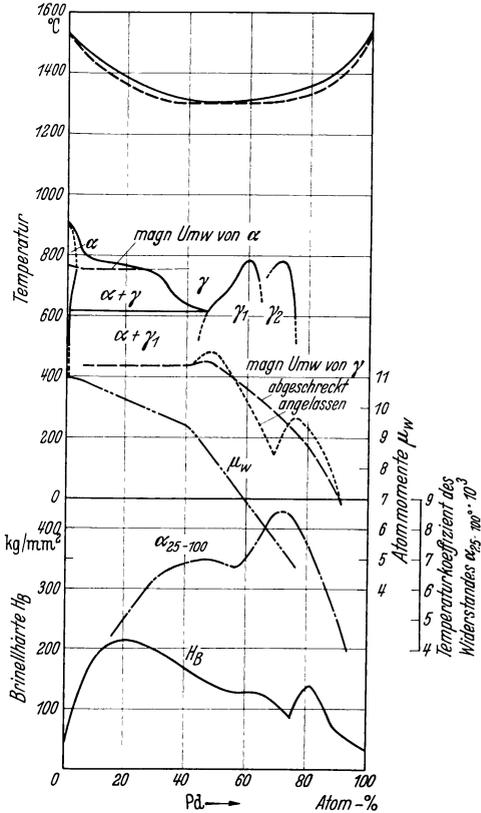


Abb. 130. Zustandsbild und Eigenschaften der Palladium-Eisen-Legierungen. (Nach Hultgren und Zapffe, Fallo⁴ und Grigorjew [H_B und α].)

¹ Ferromagnetische Eigenschaften gleicher Größenordnung beobachtete W. Jellinghaus bei einer Gußlegierung, die 50 At.-% Fe und 50 At.-% (Pt + Rh) enthielt.

² Grigorjew, A. T.: Z. anorg. allg. Chem. **209**, 295 (1932).

³ Hultgren, R. u. C. A. Zapffe: Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div. **133**, 58 (1939).

⁴ Fallo⁴, M.: Ann. Phys., Paris [11] **10**, 319 (1938).

Grigorjew bestimmte die Brinellhärte und den Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes an gegossenen, ausgeglühten und abgeschreckten Proben (Abb. 130). Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes durchläuft bei der Zusammensetzung Pd₃Fe ein flaches, aber deutlich ausgeprägtes Maximum, die Härte erreicht dagegen bei dieser Zusammensetzung einen Tiefstwert.

Die Palladium-Eisen-Legierungen sind mit den Platin-Eisen-Legierungen ein Beispiel für das Auftreten von Ferromagnetismus im Zustandsfeld des γ -Eisens. Im Gebiet der α -Phase sinkt das magnetische Moment mit steigendem Palladiumgehalt. Im heterogenen Zustandsfeld der $\alpha + \gamma$ -Mischkristalle fällt es linear, aber rascher weiter (Abb. 130). Oberhalb 40 At.-%Pd ist infolge der großen magnetischen Härte das magnetische Atommoment nicht genau zu bestimmen, der Verlauf in Abhängigkeit von der Zusammensetzung deutet auf ein magnetisches Atommoment Null bei 100% Pd. Im Gebiet der α -Kristalle sinkt die Curietemperatur. Nach Überschreiten der Sättigungsgrenze tritt neben der Umwandlungstemperatur des gesättigten Mischkristalls die der γ -Phase mit 40 At.-% Pd auf. Die Curietemperatur der homogenen γ -Phase fällt bei hohen Palladiumgehalten stetig. Nach dem Glühen zur Herstellung der Überstrukturphasen beobachtet man bei entsprechenden Zusammensetzungen Höchstwerte der magnetischen Umwandlungstemperatur. Nach Jellinghaus tritt auch im Zwischenzustand der PdFe-Umwandlung eine starke Erhöhung der Koerzitivkraft auf, die jedoch bei weitem nicht an die der PtFe-Umwandlung heranreicht.

e) **Die Eisenlegierungen von Ruthenium, Rhodium, Osmium und Iridium.** Die Eisenlegierungen der vier seltenen Platinmetalle untersuchte Fallot¹ mit Hilfe magnetischer Methoden; seine Ergebnisse gibt Abb. 131 wieder. Alle Platinmetalle senken die Temperatur der $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -Umwandlung stark, so daß teilweise schon bei verhältnismäßig niedrigen Gehalten die kubisch raumzentrierte α -Phase verschwindet. Eine Ausnahme bildet nur das Rhodium; bis zu etwa 20 At.-% Rh fällt die Umwandlungstemperatur zwar auch, steigt dann aber wieder an. Die α - und die γ -Phase können im Gleichgewichtszustand nur bei den Palladium-Eisen-Legierungen in einem bestimmten Bereich der Zusammensetzung nebeneinander auftreten. Infolge der großen Temperaturhysterese können aber bei allen Legierungen teilweise über ein Temperaturgebiet von einigen Hundert Grad hinweg α - oder γ -Mischkristalle nachgewiesen werden.

Die γ -Phase der Eisenlegierungen der vier seltenen Platinmetalle ist paramagnetisch. Im Gebiet der α -Phase ändern sich Curietemperatur und die Werte der mittleren Atommomente linear. Bei Zusatz von Platin zum Eisen bleibt, wie schon erwähnt, die magnetische Umwandlungstemperatur des Eisens konstant. Durch Palladium, Iridium und

¹ Fallot, M.: Ann. Phys., Paris [11] 10, 29 (1938).

Rhodium fällt sie wenig, und zwar um $3^\circ/\text{At.}\%$ Pd, um $4^\circ/\text{At.}\%$ Ir und um $2^\circ/\text{At.}\%$ Rh. Osmium und Ruthenium senken sie stark, das Osmium um $11^\circ/\text{At.}\%$, das Ruthenium um $16^\circ/\text{At.}\%$. Die mittleren Atommomente der Platin-, Rhodium- und Iridium-Legierungen liegen über denen von reinem Eisen. Ruthenium-Eisen-Legierungen weisen die

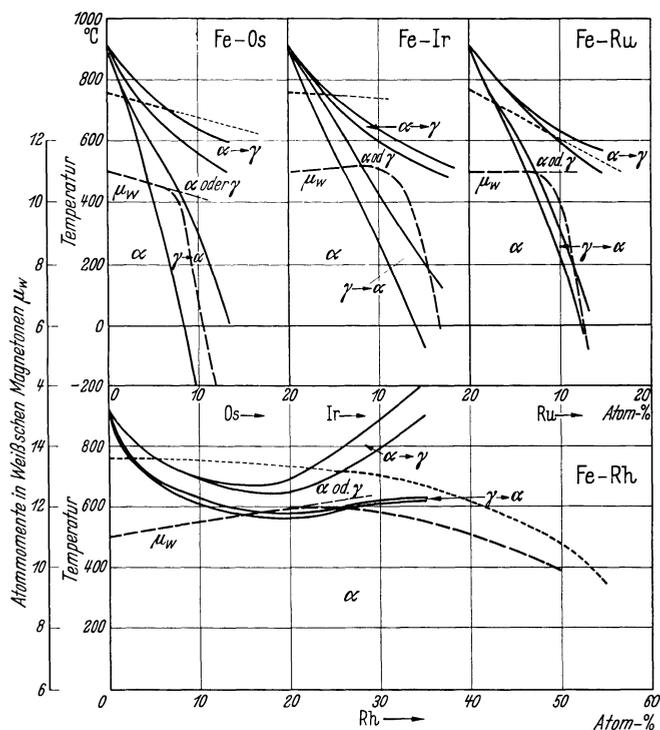


Abb. 131. $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -Umwandlung, Atommomente und magnetischer Umwandlungspunkt (-----) der Legierungen des Eisens mit den seltenen Platinmetallen. (Nach Fallot.)

gleichen Atommomente auf wie Eisen. Durch steigenden Palladiumzusatz sinkt das Atommoment wenig, durch Osmium stark.

d) Palladium-Kobalt¹. Die lückenlose Mischkristallreihe der Palladium-Kobalt-Legierungen wird nur durch die Modifikationsänderung des Kobalts bei den kobaltreichen Legierungen unterbrochen. Die $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung des Kobalts ist in den Legierungen mit starker Temperaturhysterese verbunden, sie läßt sich auf den Temperaturmagnetisierungskurven nur bis zu 10% Pd beobachten. Die Curie-temperatur fällt auf einer kontinuierlichen, schwach gekrümmten Kurve, bei 90 At.-% Pd liegt sie noch bei 43° . Erst bei reinem Palladium

¹ Grube, G.: Angew. Chem. 48, 716 (1935). — Grube, G. u. O. Winkler: Z. Elektrochem. 41, 52 (1935). — Grube, G. u. H. Kästner: Z. Elektrochem. 42, 156 (1936).

erreicht nach Constant¹ die magnetische Umwandlungstemperatur den absoluten Nullpunkt. Aus dem von Grube festgestellten Verlauf der

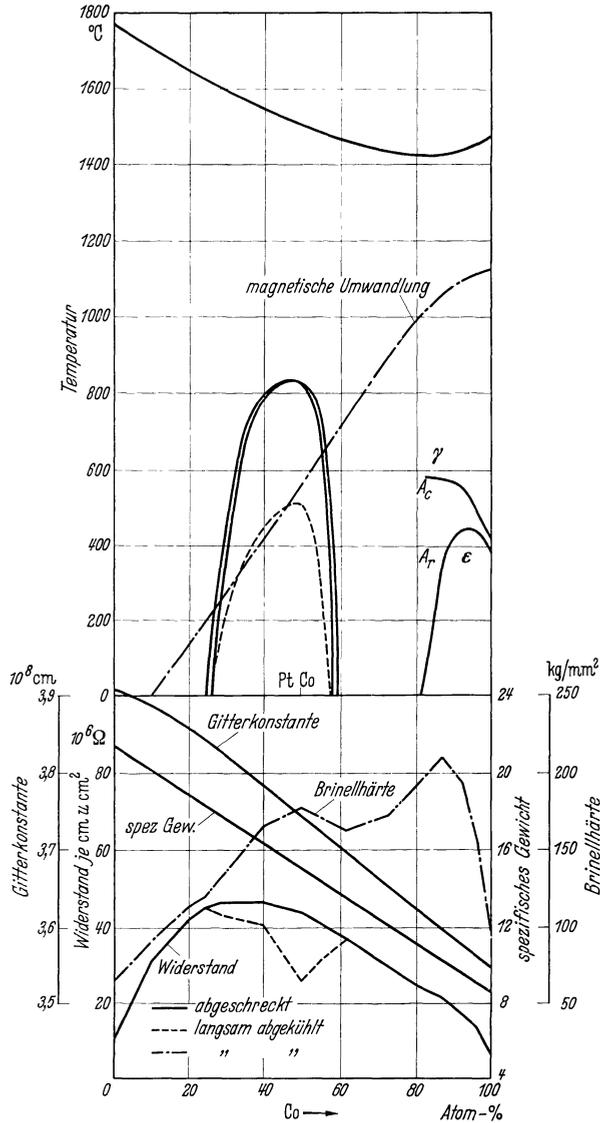


Abb. 132. Zustandsbild und Eigenschaften der Platin-Kobalt-Legierungen.
(Nach Gebhardt und Köster.)

Curietemperatur ergibt sich durch Extrapolation auch für das Palladium noch eine über dem absoluten Nullpunkt liegende Curietemperatur.

¹ Constant, F. W.: Phys. Rev. **36**, 1654 (1930).

Hartgezogene Drähte haben nach Constant eine höhere magnetische Umwandlungstemperatur als weichgeglühte, das gleiche gilt für die Koerzitivkraft und die Remanenz.

e) **Platin-Kobalt**¹. Die lückenlose Mischkristallreihe der Platin-Kobalt-Legierungen wird bei tieferen Temperaturen außer durch die γ/ε -Umwandlung des Kobalts auch durch eine Umwandlung unterbrochen, die ihre schärfste Ausprägung bei 50 At.-% Pt erreicht (Abb. 132). Die γ/ε -Umwandlung läßt sich nur bei Legierungen mit mehr als 82 At.-% Pt beobachten, ihre Temperatur steigt mit dem Platingehalt bei der Erhitzung und bei der Abkühlung unter starker Erweiterung der Hysterese an, durchläuft bei der Abkühlung jedoch einen Höchstwert. Die Temperatur der PtCo-Umwandlung hat bei 50 At.-% Pt ihren Höchstwert von 825°. Die unter der kritischen Temperatur sich bildende, schwach tetragonale Phase ist nach Leitfähigkeitsmessungen von Gebhardt und Köster zunächst ungeordnet. Erst bei tieferer Temperatur tritt innerhalb des tetragonalen Zustandsgebietes eine Überstrukturphase auf, so daß ähnlich wie im System Palladium-Mangan bei der Pd₃Mn₂-Umwandlung zwischen der Gitteränderung und der Ordnung der Atome ein großer Temperaturunterschied besteht.

Abb. 132 gibt nach Gebhardt und Köster einige physikalische Eigenschaften der Platin-Kobalt-Legierungen wieder. Die oberhalb der Umwandlungen abgeschreckten Legierungen haben die von lückenlosen Mischkristallreihen bekannte Abhängigkeit der Eigenschaften von der Zusammensetzung. Das spezifische Gewicht ändert sich additiv, die Gitterkonstante weicht von der einfachen additiven Änderung zu höheren Werten hin ab. Der elektrische Widerstand und die Härte abgeschreckter Legierungen weisen einen kontinuierlichen Verlauf mit einem Höchstwert auf. Die Platin-Kobalt-Legierungen sind nach Constant² noch bei sehr kleinem Kobaltgehalt ferromagnetisch. Die Curietemperatur sinkt mit steigendem Platingehalt, dürfte aber erst beim reinen Platin den absoluten Nullpunkt erreichen. Constant beobachtete bei kobaltarmen Legierungen im harten Zustand höhere Curietemperatur und Hysterese als im weichen Zustand.

Die geordnete PtCo-Phase veranlaßt das Auftreten eines starken Widerstandsabfalls. Die Widerstandsabnahme ist ebenso wie die röntgenographisch festgestellten Überstrukturlinien bei 50 At.-% Pt am schärfsten ausgeprägt. Die Härte langsam abgekühlter Legierungen durchläuft bei 50 At.-% Pt ein flaches Maximum mit 177 kg/mm². Ein zweiter, stark ausgeprägter Härtehöchstwert wird bei 88 At.-% Co als Folge der Umwandlung der kobaltreichen Mischkristalle erreicht, von

¹ Gebhardt, E. u. W. Köster: Z. Metallkde. **32**, 253 (1940). — Nemilow, W. A.: Z. anorg. allg. Chem. **213**, 283 (1933).

² Constant, F. W.: Phys. Rev. **34**, 1217 (1929); **36**, 1654 (1930).

dort aus fällt die Härte dann auf die des Kobalts. Die tetragonale PtCo-Phase ist nach Gebhardt und Köster unmagnetisch.

Die im Gegensatz zu der Überstrukturphase leicht zu unterkühlende Gitterumwandlung läßt sich nur sehr schwer vollkommen ausbilden, so daß durch das Verbleiben von Resten der flächenzentrierten Phase die Proben auch nach langer Glühbehandlung trotz starker Abnahme der Magnetisierbarkeit gewöhnlich noch ferromagnetisch bleiben. Nach Sadron¹ ändert sich das Atommoment der Legierungen von 0 bis 25 At.-% Pt linear, bei höherem Platiningehalt fällt es zunächst stärker, dann wieder langsamer. Dieses Verhalten läßt sich durch das Auftreten der PtCo-Umwandlung erklären, die bei 26 At.-% Pt noch deutlich nachweisbar ist.

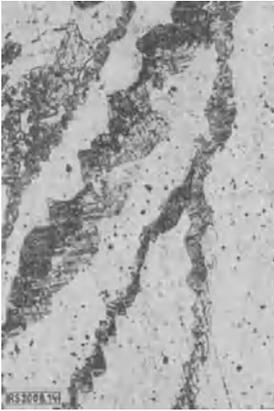


Abb. 133. Umwandlungsgefüge der PtCo-Phase.
(Nach Gebhardt und Köster.)
Vergr. 200×.

Der Elastizitätsmodul der geordneten, tetragonalen Phase ist nach Gebhardt und Köster bei 20° gleich 20000 kg/mm², der der kubisch flächenzentrierten Mischkristallphase 15800 kg/mm². Die unter 440° auftretende Überstrukturphase äußert sich nicht nur in der Widerstandskurve, sondern sie tritt auch in der Elastizitätsmodul-Temperaturkurve als Knick hervor. Die un stetige Änderung des Elastizitätsmoduls bei der kritischen Temperatur der PtCo-Umwandlung ist mit einer Temperaturhysterese verbunden.

Die Gitterumwandlung im Bereich der PtCo-Phase vollzieht sich, wie Gebhardt und Köster zeigten, mikroskopisch heterogen im Sinne einer einfachen allotropen Umwandlung, wie sie von Graf für die PdCu-Umwandlung gefunden wurde und auch für die Entmischung von Gold-Nickel- und Silber-Kupfer-Legierungen nachzuweisen war. Während der Umwandlung läßt sich das Auftreten der Ausgangsphase neben der Endphase röntgenographisch und mikroskopisch beobachten. Die Umwandlung setzt an den Korngrenzen unter Bildung gesetzmäßig orientierter Kristallite ein, verbreitert sich von dort aus (Abb. 133) und greift allmählich auf das Korninnere über. Die mikroskopisch zu verfolgenden Gefügeänderungen sind gleich denen bei der Ausscheidung in Gold-Nickel- oder Silber-Kupfer-Legierungen.

Abb. 134 zeigt die Eigenschaftsänderungen während der Umwandlung. Besonders hervorzuheben ist die starke magnetische Aushärtung. Während die abgeschreckte Legierung nur eine Koerzitivkraft von 0,5 Oersted aufweist, ist nach dem Anlassen bei über 550° eine zunächst

¹ Sadron, C.: Ann. Phys. Paris **10**, 418 (1932).

schwache, mit der Anlaßtemperatur stark ansteigende Koerzitivkraft zu beobachten. Nach dem Glühen bei 700° wird ein Höchstwert von 3750 Oersted erreicht. Mit weiterer Annäherung an den Endzustand nach höherer Anlaßtemperatur fällt die Koerzitivkraft zunächst langsam, dann steiler.

Die magnetische Sättigung sinkt beim Anlassen durch das Zunehmen des Anteils der tetragonalen Phase mit steigender Anlaßtemperatur. Die Remanenz steigt zunächst an, wobei sie von 60 auf 90% des Sättigungs-

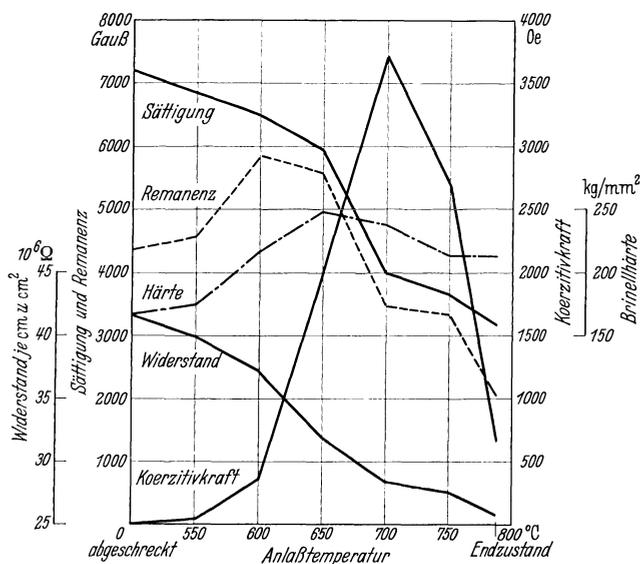


Abb. 134. Eigenschaftsänderungen einer abgeschreckten Platin-Kobalt-Legierung mit 50 At.-% Pt beim Anlassen. (Nach Gebhardt und Köster.)

wertes wächst. Bei Anlaßtemperaturen von mehr als etwa 650° fällt die Remanenz nahezu parallel der Sättigung. Das Anwachsen des Verhältnisses von Remanenz zu Sättigung führt zu einer starken Verbreiterung der Hysteresisschleife, die erst bei längerem Glühen wieder flacher wird. Jellinghaus¹ berechnete für die 3 Stunden bei 650° angelassene Legierung mit 50 At.-% Pt ein Leistungsprodukt von $12 \cdot 10^6$, wodurch, ähnlich wie bei der PtFe-Umwandlung, die besten Dauermagnetstähle bei weitem übertroffen werden.

Nach Gebhardt und Köster ist die Ursache für die mechanische und magnetische Härte bei der PtCo-Umwandlung das Auftreten starker Gitterverspannungen durch die Bildung der geordneten tetragonalen Phase aus der kubischen.

f) **Platin-Nickel.** Die Gitterkonstante der Platin-Nickel-Mischkristalle folgt mit großer Annäherung dem Vegardschen Gesetz, die Abweichung

¹ Jellinghaus, W.: Z. techn. Phys. 17, 33 (1936).

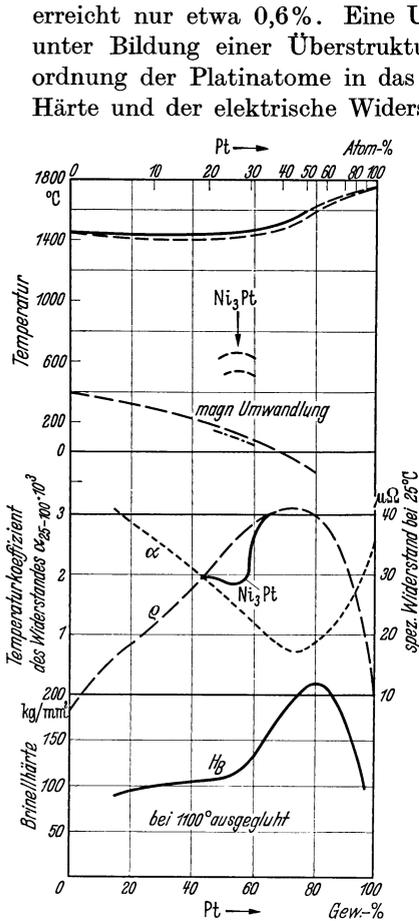


Abb. 135. Zustandsbild und Eigenschaften der Platin-Nickel-Legierungen. (Nach Kußmann und Nitka und Kurnakow und Nemilow [α , e , H_B].)

erreicht nur etwa 0,6%. Eine Umwandlung tritt bei 25 At.-% Pt auf unter Bildung einer Überstrukturphase, die durch die geregelte Einordnung der Platinatome in das Nickelgitter gekennzeichnet ist¹. Die Härte und der elektrische Widerstand des Platins steigen durch Nickel stark an und durchlaufen bei etwa 30% Ni einen ausgesprochenen Höchstwert² (Abb. 135).

Die mechanischen Eigenschaften der technisch wichtigsten Legierung mit 5% Ni gibt Zahlentafel 45 nach Wise und Eash wieder. Danach erhöht das Nickel die Festigkeit des Platins stärker als Iridium. Auch bei erhöhter Temperatur bleibt dieser Unterschied bestehen (Abb. 109). Die spanlose Bearbeitbarkeit ist bei den nickel- und platinreichen Legierungen verhältnismäßig einfach, die Legierungen mit mittleren Gehalten sind dagegen spröde.

Die Curietemperatur der regellosen Mischkristalle sinkt nach Kußmann und Nitka fast linear mit steigendem Platingehalt um etwa 9°/At.-% Pt; von 68% Pt ab sind die Legierungen nur noch unter Raumtemperatur ferromagnetisch. Die PtNi₃-Überstrukturphase ruft keine Verbreiterung der Hystereseschleife hervor, die Koerzitivkraft bleibt nahezu unverändert bei 2—4 Oersted. Die Überstrukturphase weist gegenüber den regellosen Mischkristallen eine um 30 bis 40° tiefere Curietemperatur und eine geringere Sättigungsmagnetisierung auf. Außerdem ist ihr Auftreten mit einem deutlichen Abfall des elektrischen Widerstandes verbunden.

Tammann³ beobachtete eine Einwirkungsgrenze bei 0,25 Mol Pt gegenüber Palladiumchlorür und Goldchlorid als Angriffsmittel; von Merkuronitrat, das sehr langsam reagiert, wurde diese Grenze nicht ganz erreicht, von Salpetersäure und Eisenchlorid wenig, von Salzsäure

¹ Kußmann, A. u. H. Nitka: Phys. Z. **39**, 373 (1938). — Metallwirtsch. **17**, 657 (1938).

² Nemilow, W. A.: Z. anorg. allg. Chem. **210**, 13 (1933).

³ Tammann, G.: Z. anorg. allg. Chem. **142**, 61 (1925).

stark überschritten. Die Überschreitung der Einwirkungsgrenze durch diese Lösungsmittel führt Tammann auf unvollkommene Homogenisierung der Proben zurück. Nach 18-jähriger Einwirkung war eine Verschiebung der Resistenzgrenze von 0,24 bis 0,26 Mol Pt zu 0,26 bis 0,28 Mol Pt beim Angriff von Palladiumchlorür und Goldchlorid festzustellen.

g) **Palladium-Nickel.** Bei den Palladium-Nickel-Legierungen sind auch Umwandlungen oder Entmischungen im festen Zustande vermutet worden¹. Hultgren und Zapffe² konnten jedoch röntgenographisch keinen Anhaltspunkt dafür finden.

Das mittlere magnetische Atommoment bleibt nach Sadron³ bis etwa 20% Pd innerhalb der Fehlergrenzen gleich dem des Nickels,

erst dann fällt es mit weiter wachsendem Palladiumgehalt langsam steigernd ab. Der Temperaturkoeffizient der magnetischen Sättigung wächst zwischen 20 und 40% Pd von 7,2 auf 8,9%, bei 80% Pd erreicht er 40%⁴.

Grigorjew⁵ beobachtete einen kontinuierlichen Verlauf der Härtekurve, die ein Maximum von 156 kg/mm² bei 60 bis 64 At.-% Pd aufweist. Bei 70,8% Pd erleidet der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes zwischen 60 und 80° eine Unterbrechung seines kontinuierlichen Ganges infolge des Überganges von den magnetischen zu den nichtmagnetischen Legierungen.

Nach Carter lassen sich die Legierungen bis zu 20% Ni spanlos bearbeiten.

Zahlentafel 45. Mechanische Eigenschaften der Legierung mit 95% Pt und 5% Ni. (Nach Wise und Eash.)

Eigenschaft	Zustand	
	hart	geglüht
Proportionalitätsgrenze kg/mm ² .	48,4	22,8
Zugfestigkeit kg/mm ²	71,2	45,0
Dehnung %	2,0	23,5
Bruchquerschnittsabnahme . . .	84	93

¹ Hansen, M.: Der Aufbau der Zweistofflegierungen, S. 939—941. Berlin 1936.

² Hultgren, R. u. C. A. Zapffe: Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div. **133**, 58 (1939).

³ Sadron, C.: Ann. Phys., Paris [10] **17/18**, 416 (1932).

⁴ Bei den Nickel-Ruthenium-Legierungen fällt hingegen mit steigendem Rutheniumgehalt das mittlere Atommoment linear mit ziemlich starker Neigung ab, bei 19,74% Ru hat es noch einen Wert von 1,26 Weißschen Magnetonen gegenüber 3 bei reinem Nickel. Der Temperaturkoeffizient der magnetischen Sättigung beginnt schon bei 5% Ru stark anzusteigen [Sadron, C.: Ann. Phys., Paris [10] **17/18**, 443 (1932)].

⁵ Grigorjew, A. T.: Ann. Inst. Platine **9**, 13 (1932). Ref. Chem. Zbl. **1933 I**, 4027. — J. Inst. Met. Abstr. **1934**, 418.

F. Die Legierungen der Platinmetalle mit drei und mehr Stoffen.

Vollständig untersuchte ternäre Zustandsbilder der Platinmetalle liegen nicht vor. Teiluntersuchungen wurden an mehreren Systemen durchgeführt. Fraenkel und Stern¹ bestimmten die Liquidusisothermen des Systems Palladium-Gold-Nickel. Glander² untersuchte den Verlauf der Entmischungslinie im System Palladium-Silber-Kupfer. Im übrigen beschränken sich die vorliegenden Arbeiten auf Legierungen mit begrenzter Zusammensetzung.

1. Die Legierungen auf Palladium-Silber-Grundlage.

Legierungen, die sich auf den Palladium-Silber-Legierungen aufbauen, erlangten in den letzten Jahren steigende Bedeutung für die

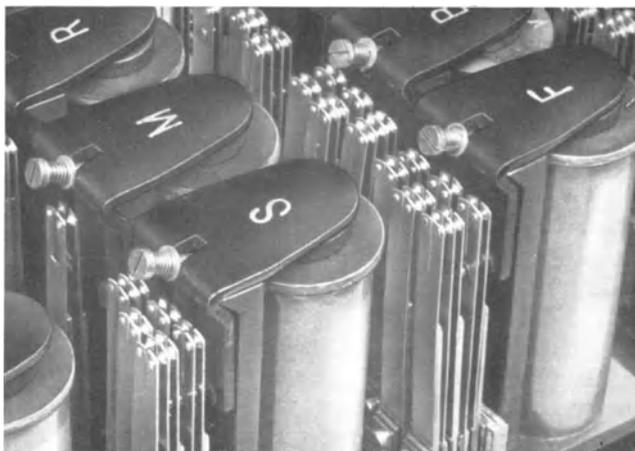


Abb. 136. Kontakte in Telephonrelais. (Werkphoto Heraeus.)

Zahnheilkunde, für die Herstellung von Füllhalterfedern und von Kontakten (Abb. 136). Als wichtigste dritte Komponente tritt in diesen Legierungen meistens das Kupfer auf. Die weiterhin gewöhnlich nur in geringer Menge noch vorhandenen Metalle, wie Gold, Platin, Zink und Zinn, dienen dazu, die Eigenschaften der Legierungen in bestimmter Richtung zu modifizieren.

Die technischen Legierungen enthalten im Durchschnitt 20 bis 30% Pd, In der Zahnheilkunde verwendet man für die Herstellung von Kronen kupferfreie Legierungen, die an die Stelle der sonst diesem Zweck

¹ Fraenkel, W. u. A. Stern: Z. anorg. allg. Chem. **166**, 161 (1927).

² Glander, F.: Metallwirtsch. **18**, 337, 357 (1939).

dienenden Goldlegierungen mit über 90% Au getreten sind. Für Platten- und Gußlegierungen gebraucht man dagegen Zusätze von 5 bzw. 10 bis 15% Cu¹. Diese Legierungen entsprechen in ihrer Verwendung den Goldlegierungen mit 75 bis 83,3% Au.

a) Die ternären Palladium-Silber-Kupfer-Legierungen. Das ternäre System Palladium-Silber-Kupfer weist sehr viel Ähnlichkeit mit dem System Gold-Silber-Kupfer auf. Abb. 137 gibt nach Glander² die Löslichkeitsisothermen zwischen 800 und 400° und die Temperaturen der maximalen Löslichkeit

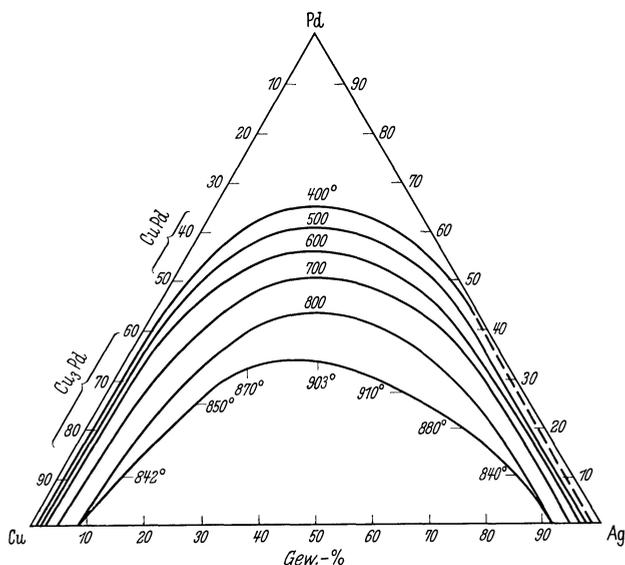


Abb. 137. Entmischungsisothermen und Temperaturen der maximalen Löslichkeit im System Palladium-Silber-Kupfer. (Nach Glander.)

der maximalen Löslichkeit wieder. Wie bei den Gold-Silber-Kupfer-Legierungen wird die Mischungslücke mit sinkender Temperatur rasch breiter und reicht bis dicht an die Palladium-Kupfer- und Palladium-Silberseite heran. Die Widerstand-Temperaturkurve der Legierungen auf dem Eckenschnitt Ag-PdCu₃ läßt darauf schließen, daß bei Silbergehalten von 1—9% Entmischung und Bildung der Überstrukturphase eintreten, daß also im Gegensatz zu den Umwandlungen im System Gold-Kupfer das Silber die PdCu₃-Umwandlung nicht stört. Seemann und Glander³ bestimmten den Widerstandsanstieg durch Kaltverformung an einer geordneten PdCu₃-Legierung, die 3,4% Silber enthielt, also schon heterogenes Gefüge aufwies. Der spezifische Widerstand dieser

¹ Spanner, J.: Dtsch. zahnärztl. Wschr. **42**, 179 (1939).

² Glander, F.: Metallwirtsch. **18**, 337, 357 (1939).

³ Seemann, H. J. u. F. Glander: Z. Metallkde. **30**, 68 (1938).

Legierung wies noch die gleiche Abhängigkeit von der Verformung auf wie die silberfreie Überstrukturphase.

Die im Entmischungsgebiet liegenden Palladium-Silber-Kupfer-Legierungen härteten sehr stark aus. Wise, Crowell und Eash¹ bestimmten die Grenzzusammensetzung der vergütbaren Legierungen, die in Abb. 138 neben den Werten für die Zugfestigkeit der bei 800° geglühten Legierungen wiedergegeben ist.

Beim Glühen in oxydierender Atmosphäre zundern die Palladium-Silber-Kupfer-Legierungen viel langsamer als die Silber-Kupfer-Legierungen², wie Abb. 139 für zwei Legierungen mit 6 und 20% Cu zeigt.

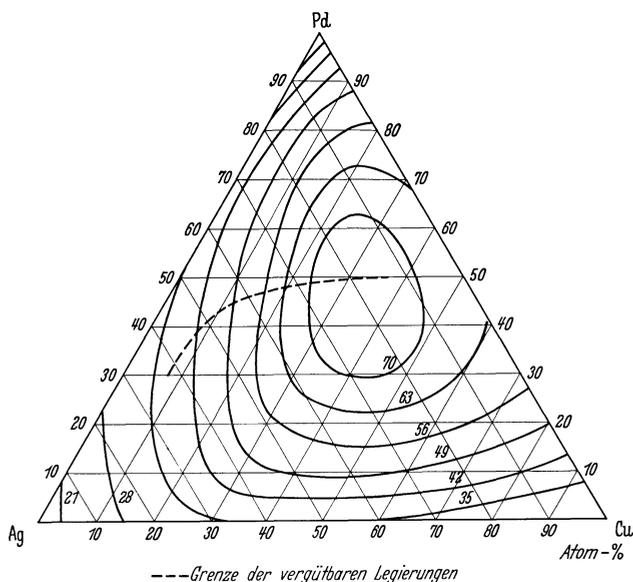


Abb. 138. Zugfestigkeit der Palladium-Silber-Kupfer-Legierungen. (Nach Wise, Crowell und Eash.)

Die Ursache der Herabsetzung der Zunderungsgeschwindigkeit ist die starke Abnahme der Sauerstoffdiffusion, die teilweise auf der Bildung dichter Zunderschichten an der Oberfläche beruht, teilweise auf die verlangsamte Diffusion des Sauerstoffs im Palladium-Silber-Mischkristall zurückzuführen ist.

b) Mehrstofflegierungen auf Palladium-Silber-Grundlage. Spanner³ stellte fest, daß Kupfer in den ternären Legierungen das Schmelzintervall für die meisten Bedürfnisse der Zahnheilkunde genügend stark herabsetzt. Durch Zugabe von Kadmium wird nur eine geringe weitere Senkung des Schmelzpunktes erreicht; stärker senkt ihn Zinn.

¹ Vgl. Fußnote 3, S. 251.

² Raub, E. u. M. Engel: Z. Metallkde. **30**, HV 88 (1938).

³ Spanner, J.: Dtsch. zahnärztl. Wschr. **42**, 179 (1939).

Die Härte im Gußzustand und nach dem Aushärten wird durch Kadmium nicht deutlich beeinflusst. Größere Zusätze von Zinn setzen die Aushärtbarkeit herab.

Jedele¹ stellte fest, daß goldhaltige Palladium-Silber-Legierungen nach Zusatz von Nickel oder Kobalt aushärten. Kobalt veranlaßt bei palladiumreichen, Nickel bei silberreichen Legierungen die stärkere Aushärtung. Außerdem ergaben auch Zusätze von Zink, Zinn, Magnesium und Aluminium aushärtbare Legierungen. Sehr rasch und stark härteten zink- oder zinnhaltige Legierungen aus. Die stärkste Härtesteigerung wurde beim Altern einer Sechsstofflegierung aus Silber, Palladium, Platin, Gold, Kupfer und Zink beobachtet.

Die chemische Beständigkeit der Zahnlegierungen auf Palladium-Silber-Grundlage ist nach Grube und Nann² gegenüber Speichel gleich der von 20karätigem Gold. In galvanischen Elementen mit fremden Legierungen bilden diese Legierungen zumeist die Sauerstoffelektrode. Man beobachtet allerdings das Auftreten der Spannungskorrosion, die bei Legierungen für Füllhalterfedern durch die Einwirkung der Tinte schon nach kurzer Zeit zum Aufreißen führen kann. Die Neigung zur Spannungskorrosion ist vom Zustand und von der Zusammensetzung der Legierungen abhängig. Sie fällt mit steigendem Palladiumgehalt, bei goldhaltigen Legierungen auch mit wachsendem Goldgehalt.

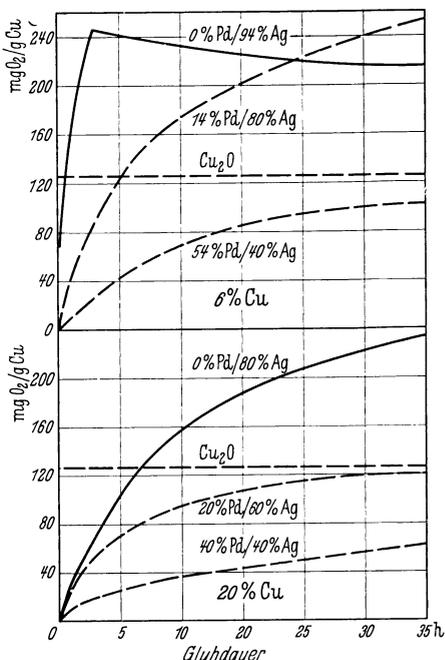


Abb. 139. Zunderung-Zeit-Kurven von Palladium-Silber-Kupfer-Legierungen. Atmosphäre: Sauerstoff, Temperatur: 750°.

2. Legierungen auf Palladium-Gold und Platin-Gold-Grundlage.

Palladium und besonders Platin haben als Zusatz zu den goldreichen Legierungen, die die Zahnheilkunde verwendet, Bedeutung erlangt. Sie dienen der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Härte und der Federkraft. Das Gold bleibt dabei der Hauptbestandteil

¹ Jedele, A.: Z. Metallkde. 30, 158 (1938).

² Alba: Das Ergebnis einer Forschung, S. 28. Leipzig 1938.

mit gewöhnlich 40 bis 83%. Der Gesamtgehalt an Platinmetall übersteigt meistens nicht 20%. Außerdem sind Silber, Kupfer und in manchen Fällen noch geringe Mengen von Zink, Nickel und anderen Metallen vorhanden. Coleman¹ untersuchte zahlreiche von den in Amerika gebräuchlichen Legierungen auf ihre chemische Zusammensetzung und die für die Zahnheilkunde wichtigen mechanischen und thermischen Eigenschaften, wobei teilweise den Bedürfnissen der Zahnheilkunde angepaßte, neue Prüfverfahren ausgearbeitet wurden. Es wurden je nach der Zusammensetzung und Vorbehandlung sehr starke Schwankungen in den Eigenschaften der verschiedenen im Handel

befindlichen Legierungen festgestellt.

Die Entwicklung hat über die goldreichen Platin und Palladium enthaltenden Legierungen hinaus zu den goldarmen oder goldfreien Palladium-Silber-Legierungen geführt.

a) Die palladiumhaltigen Goldlegierungen. Wise und Eash² untersuchten Legierungen, die 50 At.-% Au + Pd, 20 At.-% Ag, 29 At.-% Cu und 1 At.-% Zn enthielten, auf thermoanalytischem, mikroskopischem und röntgenographischem Wege.

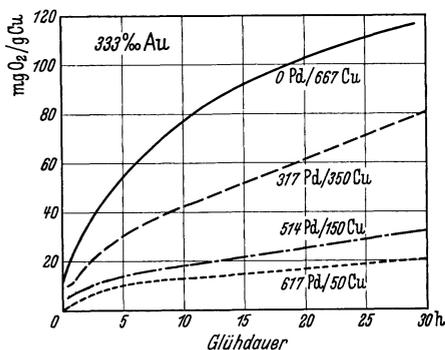


Abb. 140. Zunderung-Zeit-Kurven von Gold-Palladium-Kupfer-Legierungen mit 33,3% Au. Atmosphäre: Sauerstoff, Temperatur: 750°.

phischem Wege. Mit wachsendem Palladiumgehalt steigen Liquidus- und Solidustemperatur stetig. Für die Vorgänge im festen Zustand, die Anlaß der teilweise sehr starken Aushärtung sind, liefern die Ergebnisse von Wise und Eash nicht die richtige Deutung. Träger der Aushärtung ist sicher im wesentlichen die Mischungslücke im System Silber-Kupfer und nicht die AuCu-Umwandlung, die schon durch 5% Ag vollkommen unterdrückt wird. Inwieweit in palladiumreichen Legierungen die PdCu-Umwandlung eine Rolle spielt, ist noch zu klären³.

Über Schmelzbereich, Farbe und mechanische Eigenschaften einiger Palladium-Gold-Silber-Legierungen mit 33,3% Au und weniger macht

¹ Coleman, R. L.: U. S. Bur. Stand. J. Res. 1, 867 (1928).

² Wise, E. M. u. T. J. Eash: J. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div. 104, 276 (1933).

³ Seemann, H. J. u. F. Glander [Z. Metallkde. 30, 69 (1938)] bestimmten den spezifischen elektrischen Widerstand von zwei ternären Palladium-Gold-Kupfer-Legierungen, die 48% Cu, 41,55 bzw. 41,18% Au und 10,43 bzw. 10,78% Pd enthielten. Bei abgeschreckten Legierungen stieg durch Kaltverformung der Widerstand deutlich an, Anlassen bewirkte eine kräftige Widerstandsabnahme durch das Eintreten der Atomordnung, die Zerstörung derselben durch Verformung brachte wiederum den von anderen Systemen bekannten Widerstandsanstieg hervor.

Sternier-Rainer¹ nähere Angaben. Seine Versuche bestätigen die bekannte weißfärbende Kraft des Palladiums und lassen auch bei diesen niedrigen Goldgehalten eine Erhöhung des Schmelzbereichs sowie eine Verbesserung der Festigkeitseigenschaften mit wachsendem Palladiumgehalt erkennen.

Palladium setzt die Oxydationsgeschwindigkeit des Kupfers beim oxydierenden Glühen von Gold-Kupfer-Legierungen stark herab². Mit steigendem Palladiumgehalt sinkt die Zunderung fast linear (Abb. 140). Im Gefüge von gezünderten palladiumhaltigen Legierungen verschwindet mit wachsendem Palladiumgehalt die innere inhomogene Zunderungszone, die bei einer Legierung mit 51,7% Pd, 33,3% Au und 15% Cu auch nach längerer Glühdauer in Sauerstoff von Atmosphärendruck schon nicht mehr festzustellen ist. Es bildet sich auf diesen Legierungen nur eine dicke homogene Zunderschicht, die sich mit der Zeit langsam verstärkt.

b) Die Legierungen auf Platin-Gold-Grundlage. Die mechanischen Eigenschaften einiger Mehrstofflegierungen des Goldes, die Platin, teilweise auch Platin und Palladium nebeneinander enthielten, bestimmte Sternier-Rainer³. Schöffner⁴ untersuchte Schmelzintervall, Kontraktion⁵ und Längenänderung bei der Wärmebehandlung und Aushärtung einer Legierung aus 75,0% Au, 12% Ag und 13% Cu, der auf Kosten des Goldes bis 12,5% Pt zugesetzt wurden.

Wise und Eash⁶ prüften thermoanalytisch, mikroskopisch, röntgenographisch und dilatometrisch Legierungen, die 50 At.-% Au + Pt, 20 At.-% Ag, 29 At.-% Cu und 1 At.-% Zn enthielten.

Das Platin steigert die Liquidustemperatur der Goldlegierungen stark, die Solidustemperatur nur wenig. Schon bei ziemlich niedrigen Platingehalten wird ein Peritektikum erreicht, bei dem eine platinreiche Phase entsteht, die nach Rückstandsanalysen von Wise und Eash die Zusammensetzung Pt_2AuCu_3 hat. Bei der peritektischen Temperatur lösen sich etwa 13,5% Pt in dem Gold-Silber-Kupfer-Mischkristall. Mit der Temperatur fällt die Sättigungsgrenze jedoch rasch, so daß bei etwa 400° die Platinlöslichkeit unmeßbar wird. Die platinreiche Phase besitzt ein höheres spezifisches Gewicht als die Schmelze. Bei langsamer Erstarrung beobachtet man daher Schwereseigerung, bei rascher

¹ Sternier-Rainer, L.: Dtsch. Goldschmiede-Ztg. **41**, 28 S. 1 (1938).

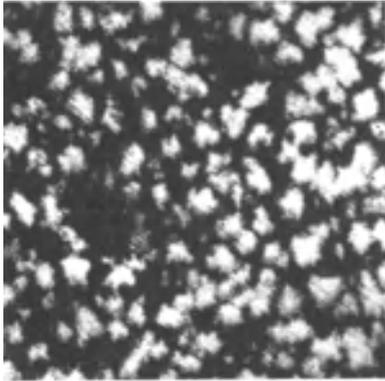
² Raub, E. u. M. Engel: Z. Metallkde. **30**, HV 87 (1938).

³ Sternier-Rainer, L.: Edelmetallegierungen und Amalgame in der Zahnheilkunde, S. 59. Berlin 1930.

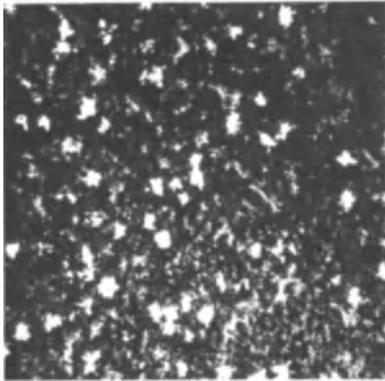
⁴ Schöffner, H.: Dtsch. zahnärztl. Wschr. **34**, 1165 (1931).

⁵ Leuser, J. [Metallwirtsch. **19**, 77 (1940)] bestimmte im Gußverfahren unter Anwendung einer Schleudergußapparatur die Schwindung zwischen Solidus und Raumtemperatur bei einigen Goldlegierungen mit Platin- und Palladiumzusatz, sowie einer Legierung auf Silber-Palladium-Grundlage.

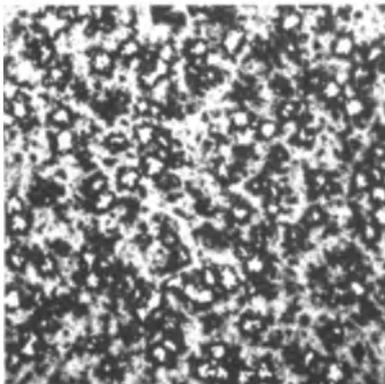
⁶ Wise, E. M. u. T. J. Eash: Vgl. Fußnote 2, S. 270.



a



b



c

Abb. 141a—c. Gefüge eines platinreichen Güldischbarrens. Vergr. 350 \times .
a oben, b Mitte, c unten.

Erstarrung dagegen umgekehrte Blockseigerung, die beim Schmelzen von platinreichem Güldisch die Herstellung einheitlich zusammengesetzter Legierungen ohne Herabsetzung der Platinkonzentration unmöglich machen kann. Abb. 141 stellt das Mikrogefüge eines kleinen platinreichen Güldischbarrens dar; die ungeätzten platinreichen Primärkristalle sind im Gußstück sehr ungleichmäßig verteilt. Coleman bestimmte bei platinhaltigen, zylindrischen Gußblöckchen mit 12 und 13% Pt bei 10 mm Durchmesser und 20 mm Länge Unterschiede von 0,5 bis 0,6% Pt. Platin steigert die Härte und Zugfestigkeit der Goldlegierungen stärker als Palladium. Nach Schöffner steigt mit dem Platingehalt die zur Erzielung der Höchst Härte bei der Aushärtung günstigste Alterungstemperatur, der Härteanstieg nimmt dagegen ab, so daß im ausgehärteten Zustand die platinreichen Legierungen nicht härter sind als die platinfreien. Wise und Eash fanden dagegen nach der Aushärtung die gleiche Abhängigkeit der Zugfestigkeit vom Platingehalt wie vorher, wenn mit dem Platingehalt auch die Abschrecktemperatur gesteigert wurde.

Schon Palladium, in stärkerem Maße aber Platin, ruft eine deutliche Kornverfeinerung von Goldlegierungen hervor. Nach Raper und Rhodes¹ ist die Kornverfeinerung bei den vier seltenen hochschmelzenden Platinmetallen noch viel stärker, nimmt aber von Iridium nach Rhodium über Ruthenium und Osmium ab. Der günstigste Zusatz liegt

¹ Raper, A. R. u. E. C. Rhodes: Brit. dent. J. 61, 204 (1936).

für Iridium bei 0,05%. Die zugesetzte Menge sollte 0,1% Ir nicht übersteigen, da sonst grobe Ausscheidungen auftreten, die zu Störungen Anlaß geben.

Der Zusatz von Iridium zu den Zahngoldlegierungen führt gleichzeitig zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften.

Siebenter Abschnitt.

Edelmetalle und Gase.

Silber.

a) Silber-Sauerstoff. Die Löslichkeit von Sauerstoff in flüssigem Silber ist am höchsten beim Schmelzpunkt und nimmt mit steigender Temperatur fast linear ab (Zahlentafel 46). Die Abhängigkeit vom Druck

Zahlentafel 46. Löslichkeit des Sauerstoffs in Silber.
(Nach Sieverts und Hagenacker.)

$p_{O_2} = 760 \text{ mm}$	
$t^\circ \text{C}$	$\frac{\text{cm}^3 \text{ O}_2}{10 \text{ g Ag}}$
923	0,59
973	21,35
1024	20,56
1075	19,39
1125	18,49

wird durch das \sqrt{p} -Gesetz wiedergegeben¹. Nach Krupkowski² steigt die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme zwischen 992 und 1038° in Luft von 1,74 auf 1,96 mg $\text{O}_2/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$. In Sauerstoff erreicht sie einen 4mal höheren Betrag.

Die Abhängigkeit der Sauerstofflöslichkeit in festem Silber von Temperatur und Druck gibt Abb. 142 nach Steacie und Johnson³ wieder; auch für die Sauerstoffaufnahme im festen Zustande gilt das Sievertsche \sqrt{p} -Gesetz. Zwischen 200 und 400° sinkt die Sauerstoffaufnahme, steigt

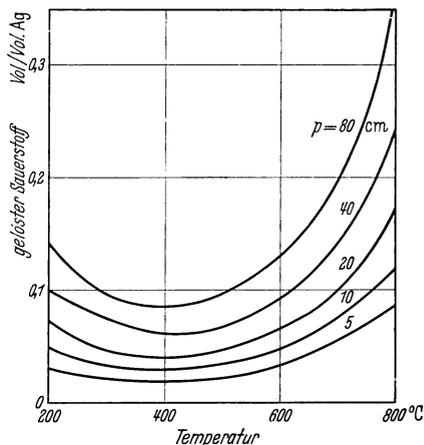


Abb. 142. Isobaren des Systems Silber-Sauerstoff. (Nach Steacie und Johnson.)

¹ Sieverts, A. u. J. Hagenacker: Z. phys. Chem. **68**, 115 (1910).

² Krupkowski, A.: Hutnik **4**, 138 (1937).

³ Steacie, E. W. R. u. F. M. G. Johnson: Proc. roy. Soc., Lond. [A] **112**, 341 (1926).

aber mit weiterwachsender Temperatur erst langsam, dann schneller. Unter 200° beobachtet man das Dissoziationsgleichgewicht des Silberoxyds, das sich langsam einstellt, aber von der Seite höherer und tieferer Sauerstoffdrucke zu erreichen ist. Neben der Bildung und Zersetzung von Silberoxyd tritt an fein verteiltem Silber bei diesen Temperaturen auch eine physikalische Adsorption von Sauerstoff ein¹.

Der Tiefstwert der Sauerstofflöslichkeit bei 400° läßt sich durch die Annahme erklären, daß sich bis zu dieser Temperatur die Dissoziation des Silberoxyds noch bemerkbar macht, bei höheren Temperaturen dagegen die mit steigender Temperatur zunehmende Löslichkeit des Sauerstoffs im Silber den Verlauf der Löslichkeitskurven bestimmt.

Parravano und Malquori² haben aus der Schmelzpunkts-erniedrigung des Silbers die Sauerstoffaufnahme berechnet; sie fanden allerdings so zu tief liegende Werte.

Die Diffusion des Sauerstoffs in Silber ist nach Spencer³ schon bei 232° merklich, steigt bis zu 500° aber nur wenig. Auch Versuche von Johnson und Larose⁴ ergaben bei 420° kleine Diffusionswerte, die proportional der Quadratwurzel aus Druck und Temperatur wachsen und mit der Dicke des Silbers linear fallen.

Allen⁵ beobachtete bei sauerstoffhaltigem Silber ein von der Abkühlungsgeschwindigkeit unabhängiges Erstarrungsintervall. Mit zunehmendem Sauerstoffdruck sank die Liquidustemperatur, während die Solidustemperatur innerhalb der Fehlergrenzen unverändert blieb. Sauerstoffhaltiges Silber erstarrt unter primärer Kristallisation von Silber, bis unter gleichzeitigem Sinken der Temperatur der Sauerstoffdruck in der Schmelze gleich dem Gesamtdruck über der Schmelze wird. Im gleichen Augenblick tritt dann bei der weiteren Erstarrung unter den bekannten Spratzerscheinungen Sauerstoffabgabe ein. Der Schmelzpunkt des sauerstoffhaltigen Silbers läßt sich wiedergeben durch die Formel

$$t = 961,5 - 22,31 \sqrt{p}.$$

Durch Anwendung hoher äußerer Drucke bleibt die Temperatur der primären Erstarrung unverändert, dagegen sinkt die Solidustemperatur. Allen entwarf das Zustandsbild Silber-Sauerstoff für 800 bis 1000° und 0 bis 6 Atmosphären Druck. Die extrapolierte Schmelzpunkt-Druckkurve kommt mit der Dissoziation-Druckkurve des Silberoxyds bei 500° und 414 Atmosphären zum Schnitt. Durch diese Zahlen werden die Bedingungen annähernd festgelegt, unter denen Silber mit Silberoxyd im flüssigen Zustand im Gleichgewicht sein kann.

¹ Benton, F. A.: Trans. Faraday Soc. **28**, 215 (1932).

² Parravano, N. u. G. Malquori: Atti R. Accad. Lincei Roma [6] **1**, 417, 622 (1925).

³ Spencer, L.: J. chem. Soc. **123**, 2124 (1923).

⁴ Johnson, F. M. G. u. P. Larose: J. Amer. chem. Soc. **49**, 312 (1927).

⁵ Allen, N. P.: J. Inst. Met. **49**, 317 (1932).

Schenck¹ wies zuerst darauf hin, daß die Auflösung des Sauerstoffs in Silber auf der Bildung von Silberoxyd (Ag_2O) beruht, das sich im flüssigen Silber löst und durch die damit verbundene Senkung der Sauerstofftension existenzfähig bleibt. Simons² konnte in Silber, das nach der Sättigung mit Sauerstoff in Wasser von 0° abgeschreckt worden war, $0,00313 \text{ g Ag}_2\text{O/g Ag}$ nachweisen. Für die Adsorptionswärme von $\frac{1}{2}$ Mol O_2 fand Gerassimoff³ $5,2 \text{ kcal}$. Dieser Wert weicht von der Bildungswärme des Silberoxyds nur wenig ab.

Die seit langem bekannte Aufnahme von Silber durch Oxyde in Gegenwart von Sauerstoff untersuchte Westermann⁴. Mit Zementsilber gemischte gepulverte Oxyde wiesen den höchsten Silbergehalt nach dem Erhitzen auf 1000 bis 1100° auf, bei weiter steigender Temperatur nahm die Silberaufnahme wieder rasch ab. Die maximal in die Oxyde übergegangene Silbermenge schwankte mit der Zusammensetzung des Oxyds. Für Kieselsäure war sie $0,16\%$, für Tonerde $0,45\%$ und für Kaolin 40% .

Die Diffusion des Silbers in diese Oxyde tritt ebenso wie die in Glas⁵ nicht in Abwesenheit von Sauerstoff ein; sie beruht daher auf einer Oxydation des Silbers, die unter Bedingungen erfolgt, unter denen das Silberoxyd normalerweise nicht bestehen kann.

Zahlreiche Beobachtungen zwingen zu dem Schluß, daß intermediäres Oxyd auch in Gasform bei hoher Temperatur auftritt.

Brinkmann⁶ gelang es, geschmolzenes Silber durch gasförmigen Sauerstoff quantitativ zu Ag_2O zu oxydieren, das über die Gasphase hinweg mit den Wandungen des Reaktionsrohres verschlackte. Wartenberg⁷ stellte fest, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit des flüssigen Silbers in Sauerstoff viel größer ist als in Stickstoff und daß in dem durch Abschrecken kondensierten Dampf Silberoxyd nachweisbar ist. Walmsley⁸ schließt auf die Reaktion des Silbers mit Sauerstoff unter Bildung von gasförmigem Silberoxyd aus der Konstitution von niedergeschlagenem Silberrauch, der durch einen Lichtbogen zwischen Silberelektroden hergestellt worden war. Eingehendere Versuche über die Flüchtigkeit des geschmolzenen Silbers in verschiedenen Atmosphären und über den besonderen Einfluß des Sauerstoffs stellte Lange⁹ an.

Aber auch bei relativ tiefen Temperaturen läßt sich die Bildung von gasförmigem, intermediärem Silberoxyd aus festem Silber und Sauer-

¹ Schenck, R.: Physikalische Chemie der Metalle, S. 91 u. 116. Halle 1909.

² Simons, J. H.: J. phys. Chem. **36**, 652 (1932).

³ Gerassimoff, A.: Z. Elektrochem. **44**, 709 (1938).

⁴ Westermann, I.: Z. anorg. allg. Chem. **206**, 97 (1932).

⁵ Kubaschewski, O.: Z. Elektrochem. **42**, 5 (1936).

⁶ Brinkmann, G.: Diss. Münster 1928.

⁷ Wartenberg, H. v.: Z. Elektrochem. **19**, 489 (1913).

⁸ Walmsley, H. P.: Phil. Mag. **7**, 1097 (1929).

⁹ Lange, G.: Diss. Breslau 1935.

stoff beobachten. Schon bei 600° nimmt das Gewicht von Feinsilberblechen in Luft deutlich ab¹. In Wasserstoff ist die Flüchtigkeit erst bei 750° gerade meßbar, in Sauerstoff ist sie bei dieser Temperatur sehr stark und wird als Anätzung auf der Oberfläche von Blechen sichtbar (Abb. 143 und 144).

Nach Wartenberg² läßt sich die Bildung von Silberoxyd bei hohen Temperaturen so erklären, daß das Oxyd aus dem Sauerstoffatom und Silber gebildet wird. Mit dem Sauerstoffmolekül reagiert Silber nur schwach exotherm, gegenüber dem Sauerstoffatom ist es aber unedel

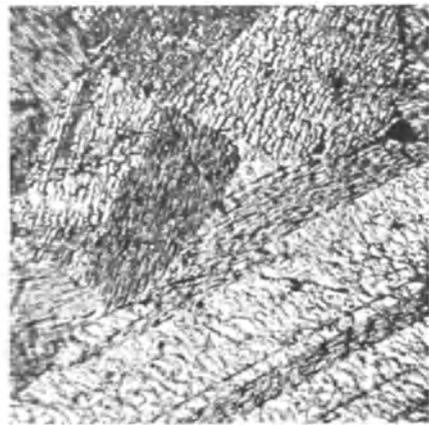
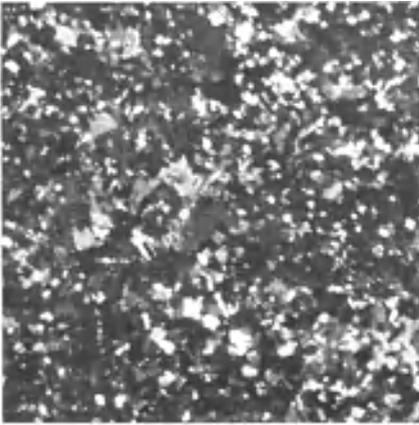


Abb. 143. Vergr. $6\times$.

Abb. 144. Vergr. $280\times$.

Abb. 143 und 144. Durch Gluhen in Sauerstoff bei 750° geätztes Silber.

und reagiert unter Bildung von Silberoxyd stark exotherm mit einer Bildungswärme von $70,8$ kcal/Mol.

Die Reaktion des Silbers mit Sauerstoff bei hoher Temperatur ist in mehrfacher Hinsicht von technischer Bedeutung. Für die Silbergewinnung und für die dokimastische Silberprobe ist das Verhalten zu Bleioxyd in Gegenwart von Sauerstoff wichtig. Kohlmeyer³ stellte eine Silberaufnahme von 6% durch geschmolzene Bleiglätte fest, wobei sich der Schmelzpunkt der Bleiglätte um 45° erniedrigte.

Die Aufnahme des Silbers durch Kupferoxydul ist nachteilig für das Abtreibschmelzen der Abfälle von Silber-Kupfer-Legierungen, das in der Silberwarenindustrie nicht selten gebraucht wird⁴. Durch das beim Abtreiben angewendete salpeterhaltige Flußmittel werden mit dem entstehenden Kupferoxydul nicht unbedeutende Mengen Silber in die

¹ Leroux, J. A. A. u. E. Raub: Z. anorg. allg. Chem. **188**, 205 (1930).

² Wartenberg, H. v.: Z. Elektrochem. **42**, 841 (1936).

³ Kohlmeyer, E. J.: Chemiker-Ztg. **1912**, 1079.

⁴ Raub, E.: Mitt. Forsch.-Inst. Edelmet. **7**, 4 (1933).

Schlacke überführt. Die Silberverschlackung ist hierbei allerdings vorwiegend auf die Löslichkeit des metallischen Silbers in der Kupferoxydulschmelze zurückzuführen, die bei 1200° über 10% erreicht¹.

Das Silber bleibt bei der Abkühlung zum größten Teil als Tropfen in der Schlackenschmelze und friert bei der Erstarrung ein. In gleicher Weise nimmt auch das Silber leicht viel Kupferoxydul auf (Abb. 145). Wird der Schmelze mit dem Salpeter gleichzeitig so viel Flußmittel² zugegeben, daß das Kupferoxydul davon vollkommen gelöst wird, so unterbleibt die atomare Auflösung von Silber in der Schlacke. Dagegen ist auch unter diesen Umständen noch der Übergang von oxydiertem Silber in den Fluß festzustellen.

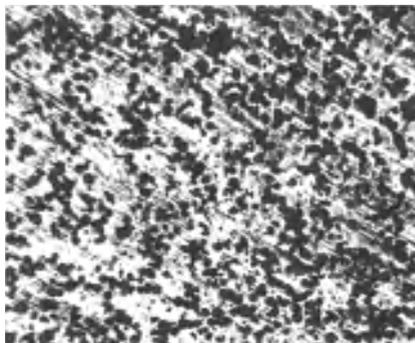


Abb. 145. Oxydierend geschmolzene Silber-Kupfer-Legierung. Vergr. 120×.

Zur Verhinderung der Porenbildung beim Gießen von Feinsilber durch Entbindung von Sauerstoff, der beim Schmelzen aufgenommen wurde, gibt man dem Silber als Desoxydationsmittel Kupfer, Kadmium oder Zink zu. Soll aber jede Verunreinigung des Silbers vermieden werden, so ist, abgesehen davon, daß während des Schmelzens der Sauerstoffzutritt weitestgehend verhindert wird, die Erstarrung in der Gießform so zu leiten, daß frei werdender Sauerstoff sich im verlorenen Kopf ansammeln kann.

Bei liegendem Blockguß läßt sich das Spratzen am einfachsten dadurch verhindern, daß die Oberfläche durch Bestreichen mit einer Gasflamme möglichst lange flüssig gehalten wird.

In Silber-Gold-Legierungen sinkt die Sauerstofflöslichkeit mit wachsendem Goldgehalt stark, wie Sieverts und Krumbhaar³ für geschmolzene (Zahlentafel 47) und Toole und Johnson⁴ für feste Legierungen zeigten. Die Löslichkeitskurven fester Legierungen verlaufen

Zahlentafel 47. Sauerstofflöslichkeit in Silber-Gold-Legierungen bei 1123°. (Nach Sieverts und Krumbhaar.)

g Au/100 g Ag	g O ₂ gelöst in 100 g Ag
0,00	0,263
5,8	0,222
11,1	0,161
25,0	0,132
66,7	0,061
122,2	0,023

¹ Leroux, J. A. A. u. K. W. Fröhlich: Z. Metallkde. **23**, 250 (1931).

² Ein beim Schmelzen von Silberabfällen viel gebrauchtes Flußmittel besteht aus 60% Soda-Pottasche und 40% Borax.

³ Sieverts, A. u. W. Krumbhaar: Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 898 (1910).

⁴ Toole, F. J. u. F. M. G. Johnson: J. phys. Chem. **37**, 331 (1933).

uneinheitlich und hängen von der Zusammensetzung, vom Druck und von der Temperatur ab. Oberhalb 700 bis 750° steigt die Löslichkeit mit der Temperatur regelmäßig an und gehorcht dem \sqrt{p} -Gesetz. Bei tieferen Temperaturen treten Störungen durch Adsorptionserscheinungen an der Oberfläche auf. Die vom Silber bekannte Abnahme der Sauerstoffaufnahme zwischen 200 und 400° ist nur noch bis zu 10% Au bei hohem Druck festzustellen. Bei einem Sauerstoffdruck von nur 10 cm ist sie schon bei Legierungen mit 5% Au nicht mehr zu beobachten, dagegen tritt bei 700 bis 750° ein Löslichkeitsminimum auf.

b) Silber-Wasserstoff. Die Löslichkeit des Wasserstoffs in Silber ist gering. Zwischen 600 und 900° bestimmten Steacie und Johnson¹ bei 800 mm Druck die in Zahlentafel 48 wiedergegebenen Werte. Für die Druckabhängigkeit der Wasserstofflöslichkeit gilt ebenfalls das Sievertsche \sqrt{p} -Gesetz. Eine merkliche Beeinflussung der Schmelztemperatur des Silbers durch gelösten Wasserstoff ist nicht zu beobachten.

Zahlentafel 48. Löslichkeit von Wasserstoff in Silber bei 800 mm Druck. (Nach Steacie und Johnson.)

Temperatur ° C	Gelöster Wasserstoff ccm H ₂ /ccm Ag
600	0,019
700	0,025
800	0,036
900	0,046

Owen und Jones² konnten zwischen 15 und 140° keine Änderung der Gitterkonstante des Silbers durch Wasserstoff bei 760 mm Druck feststellen.

Die Diffusion von Wasserstoff durch Silber ist nach Berthelot³ bei Rotglut merklich. Sieverts⁴ fand bis zu 640° keine deutliche Diffusion. Steacie und Johnson schlossen aus ihren Löslichkeitsmessungen auf eine viel langsamere Diffusion als bei Sauerstoff.

c) Silber-Stickstoff und -oxydische Gase. Nach Steacie und Johnson löst sich Stickstoff zwischen 20 und 800° nicht in Silber. Sieverts und Krumbhaar⁵ fanden auch bei flüssigem Silber bis zu 1300° keine merkliche Stickstoffaufnahme.

Die oxydischen Gase, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd werden von flüssigem und festem Silber nicht gelöst.

Gold.

a) Gold-Sauerstoff. Das flüssige Gold nimmt nach Untersuchungen von Sieverts und Krumbhaar⁶ meßbare Mengen Sauerstoff nicht auf.

¹ Steacie, E. W. R. u. F. M. G. Johnson: Proc. roy. Soc., Lond. [A] **117**, 662 (1928).

² Owen, E. A. u. J. I. Jones: Proc. phys. Soc., Lond. **49**, 590 (1937).

³ Berthelot: Ann. chim. Phys. [7] **22**, 307 (1901).

⁴ Sieverts, A.: Z. phys. Chem. **60**, 129 (1907).

⁵ Sieverts, A. u. W. Krumbhaar: Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 894 (1910).

⁶ Sieverts, A. u. W. Krumbhaar: Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 893 (1910).

Toole und Johnson¹ erhielten zwischen 300 und 900° an festem Gold schlecht wiederholbare Ergebnisse; die wahrscheinlich vorhandene geringe Löslichkeit blieb bei 900° und 70 cm Druck noch innerhalb der Fehlergrenzen.

b) Gold-Wasserstoff. Wasserstoff wird nach Sieverts und Krumbhaar weder von festem noch von flüssigem Gold gelöst.

Festes Goldhydrid entsteht wie Silberhydrid durch längere Einwirkung von atomarem Wasserstoff auf reinste, durch Schmirgeln leicht aufgerauhte Goldfolie. Es hat eine weißliche Farbe und gibt chemische Reaktionen, die das Vorhandensein von Goldionen erkennen lassen. Die Beständigkeit des Hydrids ist gering.

c) Gold-Stickstoff. Stickstoff wird nach Toole und Johnson zwischen 200 und 900° und nach Sieverts und Krumbhaar bis zu 1300° von Gold nicht gelöst.

Platinmetalle und Gase.

1. Sauerstoff.

Alle Platinmetalle nehmen im geschmolzenen Zustand ähnlich wie Silber viel Sauerstoff auf, der beim Erstarren unter Spratzen abgegeben wird. Quantitative Messungen der Sauerstofflöslichkeit in flüssigen Platinmetallen fehlen infolge der Schwierigkeiten der Messungen bei den erforderlichen hohen Temperaturen.

Die festen Platinmetalle lösen Sauerstoff nicht oder nur sehr wenig². Nach Wise und Eash³ ist an Palladium, das zuerst in Sauerstoff und dann in Wasserstoff geglüht wurde, in geringem Maße Wasserstoffkrankheit zu beobachten, die auf eine gewisse Löslichkeit des Sauerstoffs deutet; bei Platin tritt nach gleicher Behandlung keine Wasserstoffkrankheit ein. Die bei kompakten, festen Platinmetallen festgestellte Sauerstoffaufnahme beruht in der Hauptsache nicht auf einfacher Auflösung oder physikalischer Adsorption, sondern ist auf eine chemische Umsetzung unter Bildung von Oxyd zurückzuführen. Reischauer⁴ beobachtete an blankem Platinblech eine sich in zwei Stufen zwischen 120 und 250° sowie 400 und 800° mit verschiedener Aktivierungswärme vollziehende aktivierte Adsorption.

2. Wasserstoff und schwerer Wasserstoff.

a) Palladium-Wasserstoff und -schwerer Wasserstoff. Die Platinmetalle weisen starke Unterschiede in ihrem Verhalten gegenüber Wasserstoff auf.

¹ Toole, F. J. u. F. M. G. Johnson: J. phys. Chem. **37**, 331 (1933).

² Vgl. z. B. für Platin A. Sieverts: Z. phys. Chem. **60**, 129 (1907).

³ Wise, E. M. u. T. J. Eash: Amer. Inst. min. metallurg., Tech. Pap. **1938**, Nr 899.

⁴ Reischauer, H.: Z. phys. Chem., Abt. B **26**, 399 (1934).

Besonderem Interesse begegnete das System Palladium-Wasserstoff, das Merkmale zeigt, die man lange Zeit als kennzeichnend für dieses Metall ansah, die heute aber auch von anderen Metallen bekannt sind. Bei tiefen Temperaturen löst sich viel Wasserstoff, mit steigender Temperatur fällt

Zahlentafel 49. Löslichkeit von Wasserstoff und Deuterium in Palladium bei 760 mm Hg. (Nach Sieverts und Zapf.)

$t^{\circ} \text{C}$	L_D	L_H	L_D/L_H	
300	110	164	0,67	$L_D = \text{cem D}_2 \text{ je } 100 \text{ g Pd}$ $L_H = \text{cem H}_2 \text{ je } 100 \text{ g Pd}$
400	93,8	126	0,74	
600	75,8	92,7	0,82	
800	72,9	84,0	0,87	
1000	71,5	78,5	0,91	

die Löslichkeit zunächst rasch, dann langsam. Beim Übergang in den flüssigen Zustand tritt eine weitere sprunghafte Abnahme ein. Nach Sieverts werden bei 20° bis zu 800 Vol. $\text{H}_2/\text{Vol. Pd}$ gelöst, bei 140° lösen sich nur noch 56 und bei 1400° noch 8 Vol. $\text{H}_2/\text{Vol. Pd}$. Die Wasserstoffaufnahme bei Zimmertemperatur ist vom Verteilungsgrad des Palladiums unabhängig.

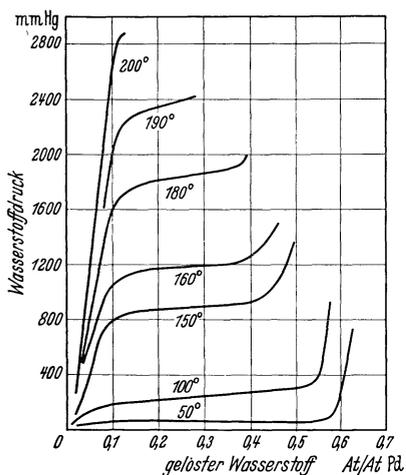


Abb. 146. Isothermen des Systems Palladium - Wasserstoff. (Nach Hoitsema.)

Deuterium besitzt zwischen 300 und 1000° eine geringere Löslichkeit (vgl. Zahlentafel 49) als Wasserstoff, mit steigender Temperatur sinkt die Deuterium-Löslichkeit aber langsamer, so daß sich das Löslichkeitsverhältnis $L_D:L_H$ schließlich dem Wert 1 nähert¹.

Die Isothermen der Wasserstofflöslichkeit bestehen nach Hoitsema² unter 200° aus 3 Ästen (Abb. 146). Der mittlere nahezu horizontale Ast zeigt das gleichzeitige Auftreten von zwei wasserstoffhaltigen Phasen an. Der erste ansteigende Ast entspricht dem Zustandsfeld der wasserstoffarmen Phase.

Der dem Horizontalverlauf folgende dritte, ebenfalls steil steigende Ast ist dem Zustandsfeld des wasserstoffreichen Mischkristalls zuzuschreiben. Das Bestehen von zwei wasserstoffhaltigen Phasen wurde auch röntgenographisch bestätigt³. Es sind zwei kubisch flächenzentrierte Gitter

¹ Sieverts, A. u. G. Zapf: Z. phys. Chem., Abt. A **174**, 364 (1935).

² Hoitsema, C.: Z. phys. Chem. **17**, 1 (1895).

³ Krüger, F. u. Mitarbeiter: Ann. Phys., Lpz. [4] **78**, 72 (1925); [5] **16**, 174 (1933). — Smith, D. P. u. G. J. Derge: J. Amer. chem. Soc. **56**, 2513 (1934). — Owen, E. A. u. J. I. Jones: Proc. phys. Soc., Lond. **49**, 103 (1937).

nachzuweisen. Die Gitterkonstante der wasserstoffarmen α -Phase steigt von der des reinen Palladiums mit zunehmendem Wasserstoffgehalt linear, die der wasserstoffreichen β -Phase liegt bei etwa $4 \cdot 10^{-8}$ cm und steigt mit dem Wasserstoffgehalt ebenfalls linear.

Die Sättigungskonzentration der α -Mischphase liegt nach Moore¹ bei 30 Vol. H_2 /Vol. Pd. Bis zu etwa 1023 Vol. H_2 /Vol. Pd reicht bei Raumtemperatur das heterogene Zustandsfeld. Die homogene β -Phase tritt zwischen 1023 und 1300 Vol. H_2 /Vol. Pd auf. Darüber hinaus

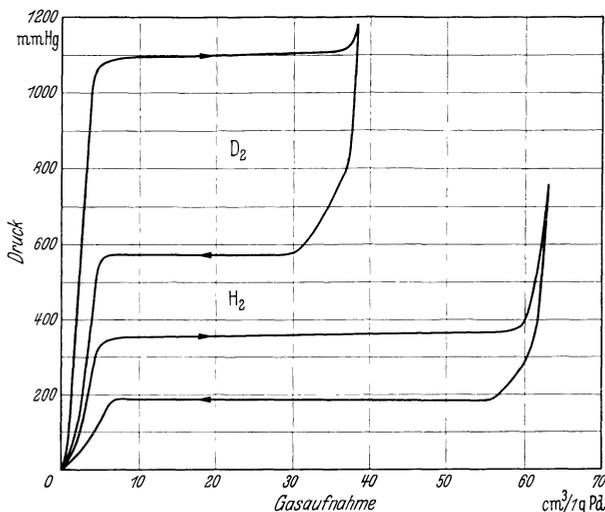


Abb. 147. Isothermen der Systeme Palladium-Wasserstoff und Palladium-Deuterium bei 100° C. (Nach Sieverts und Zapf.)

können durch kathodische Beladung von Palladium noch größere Mengen Wasserstoff aufgenommen werden. Als maximale Gesamtaufnahme stellte Moore 2800 Vol. H_2 /Vol. Pd fest.

Die Grenzkonzentration der β -Phase bei 1300 Vol. H_2 /Vol. Pd ist gleichzeitig die Grenze des vom Palladium atomar gelösten, gleichmäßig im Gitter verteilten Wasserstoffs. Die weitere Wasserstoffaufnahme wird durch einen Übersättigungszustand erreicht, in dem der Wasserstoff als Ion an Lockerstellen im Palladiumgitter in starker Anreicherung eingelagert ist. Diese Lockerstellen im Gitter, an denen die bis zu 1500 Vol. H_2 /Vol. Pd reichende Einlagerung von Wasserstoffionen eintreten kann, sind wahrscheinlich die Gleitebenen, die auch eine um ein Vielfaches höhere Diffusion des Wasserstoffions ermöglichen als die übrigen Teile des Gitters. Die Übersättigung geht mit dem Aufhören des Wasserstoffsdrucks unter Rückentwicklung von Wasserstoff wieder verloren. Sie hängt von der Vorbehandlung des Palladiums ab und kann neben

¹ Moore, G. A.: Trans. electrochem. Soc. **75**, 237 (1939).

der Auflösung hergehen, schon lange bevor die Grenzkonzentration der β -Phase erreicht ist. Die erstmalige Übersättigung einer Palladiumprobe erfordert höhere kathodische Stromdichten als eine wiederholte. Die durch eine einmalige Übersättigung erreichte Aktivierung des Palladiums für die Einlagerung von Wasserstoffionen hält auch nach Jahren noch an¹.

Die Isothermen und Isobaren der Systeme Palladium-Wasserstoff und Palladium-Deuterium haben auch unter 200° den gleichen Verlauf. Kennzeichnend ist das Auftreten einer starken Hysterese (Abb. 147 und 148). Die Isothermen für Palladium-Deuterium verlaufen bei höheren Drücken und die Isobaren bei tieferen Temperaturen als die entsprechenden Kurven für Palladium-Wasserstoff.

In dem zwischen den Isothermen liegenden Druckgebiet und dem zwischen den Isobaren liegenden Temperaturgebiet bestehen große Unterschiede in der Löslichkeit von Wasserstoff und Deuterium.

Die Wasserstofflöslichkeit wird bei tiefen Temperaturen nicht durch das einfache \sqrt{p} -Gesetz wiedergegeben. Bis 140° gilt bei niedrigen Drücken die Formel:

$$m = k_1 \cdot \sqrt{p} + k_2 p. \quad 2, 3$$

Wegen der Ähnlichkeit des Verlaufs der Isothermen mit Dampfdruckkurven setzte Lacher⁴ die Wasserstoffaufnahme durch das Palladium in Analogie zu dem Zustandsbild stark komprimierter Gase und ihrer kritischen Zustände.

Die Wasserstoffaufnahme hängt von der Vorbehandlung des Palladiums ab, unter Umständen auch von der Art, in der der Wasserstoff dem Metall zugeführt wird⁵. Durch Belüftung vor der Begasung nimmt die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme stark ab. Diese Herabsetzung wird von Tammann und Schneider auf eine teilweise Verstopfung der Maschen der Gitternetzebenen durch Wasser zurückgeführt.

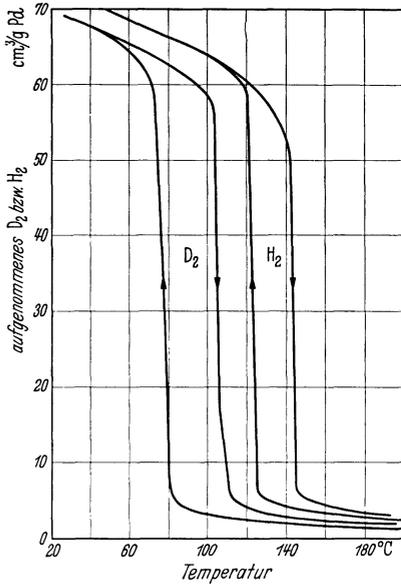


Abb. 148. Isobaren der Systeme Palladium-Wasserstoff und Palladium-Deuterium bei 740 mm Druck. (Nach Sieverts und Zapf.)

¹ Moore, G. A.: Vgl. Fußnote 1, S. 281.

² Sieverts, A.: Z. phys. Chem. 88, 103, 451 (1914).

³ k_1 und k_2 sind temperaturabhängige Konstanten, k_2 ist gegenüber k_1 klein.

⁴ Lacher, J. R.: Proc. roy. Soc., Lond. [A] 161, 525 (1937).

⁵ Tammann, G. u. A. Schneider: Z. anorg. allg. Chem. 172, 43 (1928).

Durch Wasserstoffaufnahme steigt das Volumen des Palladiums. Nach Fischer¹ ist die Längenzunahme von Drähten proportional der Gasaufnahme. Koch² beobachtete bei 5 verschiedenen Drähten nach maximaler Beladung mit Wasserstoff eine Zunahme der Länge von 1,7 bis 8% und des Querschnitts von 1,2 bis 7%. Durch Aufhebung der Übersättigung tritt ein starker sprunghafter Volumenabfall ein, dem ein langsamer Wiederanstieg auf das dem noch gelösten Wasserstoff entsprechende Volumen folgt. Derartige Überschreitungen der Volumenänderungen sind bei der Beladung mit Wasserstoff nicht festzustellen.

Der elektrische Widerstand des Palladiums erreicht bei 0,66 At. D/At. Pd das 1,92fache des Widerstandes von gasfreiem Palladium. Durch Wasserstoff wächst der Widerstand nur auf das 1,69fache bei einer Wasserstoffkonzentration von 0,79 At. H/At. Pd. Während die Widerstands-Konzentrationskurve der im heterogenen Zustandsfeld liegenden Palladium-Wasserstoff-Legierungen geradlinig verläuft³, ist die der Palladium-Deuterium-Legierungen gegen die Konzentrationsachse konvex gebogen (Abb. 149).

Mit der Temperatur steigt der Widerstand von mit Wasserstoff gesättigtem Palladium bis zu etwa 190° an. Infolge der starken Wasserstoffabgabe erleidet er jedoch bei dieser Temperatur einen diskontinuierlichen Abfall, um bei weiterem Temperaturanstieg dann wieder wie bei reinem Palladium zu wachsen.

Die Übersättigung mit Wasserstoff oder Deuterium bei kathodischer Beladung bewirkt eine anfangs rasche, sich allmählich verzögernde und einem Grenzwert zustrebende Widerstandsabnahme, die bei Wasserstoff viel höhere Werte erreicht und bis zu höherer Stromdichte anhält als bei Deuterium⁴. Durch Aufhebung der Übersättigung tritt ein dem Volumenabfall ähnlicher Widerstandsanstieg auf, der ebenfalls über den endgültigen Widerstandswert zunächst hinauspringt.

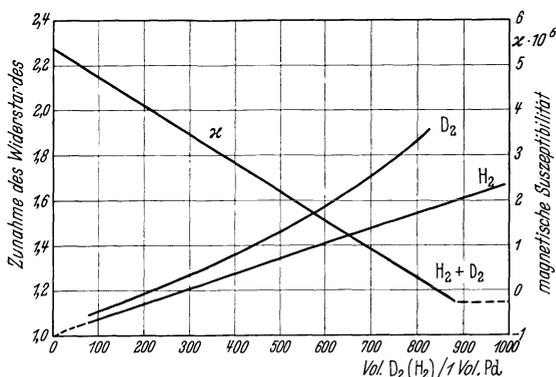


Abb. 149. Einfluß von Wasserstoff und Deuterium auf den elektrischen Widerstand und die magnetische Suszeptibilität des Palladiums. (Nach Sieverts und Danz.)

¹ Fischer, E.: Diss. Gießen 1906.

² Koch, R.: Ann. Phys., Lpz. 54, 1 (1917).

³ Fischer, F.: Ann. Phys., Lpz. [4] 20, 503 (1906). — Coehn, A. u. H. Jürgens: Z. Phys. 71, 179 (1931).

⁴ Coehn, A. u. H. Jürgens: Z. Phys. 71, 201 (1931). — Sieverts, A. u. W. Danz: Z. phys. Chem. Abt. B 38, 61 (1937).

Die Zunahme des Widerstandes von Palladium durch steigende Sättigung mit Wasserstoff oder Deuterium beruht auf der Bildung der beiden Mischphasen α und β . Bei dem übersättigten Palladium tritt zu der Elektronenleitung der Palladium-Wasserstoff(Deuterium)-Mischkristalle noch eine Ionenleitung durch die auf bestimmten Gitterebenen angereicherten, weitgehend beweglichen Ionen, wodurch verschiedene Eigentümlichkeiten der elektrischen Eigenschaften des übersättigten Palladiums ihre Erklärung finden¹.

Die paramagnetische Suszeptibilität des Palladiums fällt durch Deuterium- und Wasserstoffbeladung bis zur Sättigung in gleicher Weise ab² (Abb. 149). Im Gebiet der α -Palladium-Wasserstoffphase sinkt die Suszeptibilität von $6,1 \cdot 10^{-6}$ auf $5,1 \cdot 10^{-6}$. Die β -Phase hat nur noch die sehr geringe Suszeptibilität von $0,01 \cdot 10^{-6}$. Durch Entgasung des Palladiums bei Zimmertemperatur nimmt nach Michel und Gallissot³ die Suszeptibilität nicht wieder zu, so daß für die Suszeptibilitätsabnahme ähnlich wie für andere Eigenschaftsänderungen nicht das Vorhandensein des Wasserstoffs, sondern die mit seiner Auflösung verbundene Gitteraufweitung maßgebend ist, die während der Entgasung bei tiefer Temperatur nicht zurückgeht.

Wasserstoffhaltiges Palladium ist gegenüber wasserstofffreiem thermoelektrisch positiv geladen. Nach Nübel⁴ beträgt die thermoelektrische Kraft je Grad Temperaturunterschied und je Volumen Wasserstoff in dem gashaltigen Schenkel des Elementes $1,6 \mu\text{V}$.

Die mechanischen Eigenschaften des Palladiums erleiden mit steigender Wasserstoffaufnahme starke Veränderungen, die Zahlentafel 50 nach Krüger und Jungnitz⁵ wiedergibt.

Der E-Modul, die Elastizitätsgrenze und die Zugfestigkeit fallen nach anfänglichem leichtem Anstieg mit steigender Sättigung nahezu linear bis zur Erreichung des Sättigungswertes ab. Bei der Übersättigung mit Wasserstoff ändern sie sich nur noch wenig.

Mit steigender Temperatur nehmen Elastizitätsmodul, Proportionalitätsgrenze und Zugfestigkeit bei mit Wasserstoff beladenem Palladium rascher ab als bei wasserstofffreiem. Der anfängliche Anstieg dieser Eigenschaften bei Zimmertemperatur nach schwacher Wasserstoffbeladung ist bei 52° schon verschwunden⁶. Die Dehnung steigt entsprechend dem stärkeren Abfall der Festigkeit gegenüber dem unbeladenen Palladium mit wachsender Temperatur rascher an.

¹ Moore, G. A.: Vgl. Fußnote 1, S. 281.

² Sieverts, A. u. W. Danz: Vgl. Fußnote 4, S. 283.

³ Michel, A. u. M. Gallissot: C. R. Acad. Sci., Paris **208**, 434 (1939).

⁴ Nübel, R. N.: Ann. Phys., Lpz. [5] **9**, 826 (1931).

⁵ Krüger, F. u. H. Jungnitz: Z. techn. Phys. **17**, 302 (1936); vgl. auch R. Koch: Vgl. Fußnote 2, S. 283.

⁶ Jungnitz, H.: Z. techn. Phys. **20**, 168 (1939).

Zahlentafel 50. Mechanische Eigenschaften von wasserstoffbeladenem Palladium. (Nach Krüger und Jungnitz.)

H ₂ -Aufnahme Vol.-%	Dehnung %	E-Modul kg/mm ²	Elastizitätsgrenze kg/mm ²	Zugfestigkeit kg/mm ²	Durchmesser der Proben mm
0	0,84	12680	34,6	47,2	0,424
108	0,67	12690	36,0	49,2	0,426
230	0,585	12600	30,8	46,6	0,427
336	0,615	12460	29,0	44,7	0,428
408	0,587	12240	29,9	43,8	0,430
486	0,595	12140	27,1	40,2	0,440
558	0,518	11960	23,3	39,1	0,450
590	0,517	11900	24,5	38,9	0,450
620	0,485	11820	23,3	36,2	0,460
710	0,498	11600	22,9	35,8	0,460
800	0,558	11420	21,8	35,4	0,462
920	0,496	11400	21,5	34,7	0,464
970	0,474	11360	21,1	35,0	0,466
1030	0,476	11390	20,1	34,6	0,466

Die Diffusion von Wasserstoff durch Palladium benutzten Thiel¹ und Drucker² für die Herstellung von Diffusionselektroden.

Nach Lombard und Eichner³ gehorcht die Wasserstoffdiffusion durch Palladium in einem weiten Druckgebiet dem \sqrt{p} -Gesetz. Bei kathodischer Wasserstoffentwicklung an Palladium ist die Diffusion der Wurzel aus der Stromdichte proportional. Es besteht also vollkommene Analogie zwischen den Gesetzen des Wasserstoffdurchgangs bei Aufnahme aus dem Gas und bei Aufnahme durch elektrolytische Beladung.

Ham⁴ fand, daß Gase, mit denen das Palladium bei erhöhter Temperatur in Berührung war, einen besonders starken Einfluß auf die Wasserstoffdiffusion ausüben; z. B. rief Stickstoff, der selbst sehr langsam diffundiert, eine starke Erhöhung der Durchlässigkeit für Wasserstoff hervor.

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion wird durch den Richardsonschen Faktor $e^{-b/T}$ bestimmt. Die Geschwindigkeit der spezifischen Diffusion (D)⁵ in Abhängigkeit von der Temperatur wird bei der Diffusion gegen Vakuum nach Lombard und Eichner⁶ oberhalb 250° wiedergegeben durch die Formel:

$$D = 9,55 \sqrt{T} \cdot e^{-1279/T}.$$

Unter 250° nimmt die Diffusion sehr schnell ab, bei 125° hat sie nur noch den 0,0005-ten Teil der Geschwindigkeit bei 225°.

¹ Thiel, A.: DRP. 433520.

² Drucker, C.: Z. Elektrochem. **33**, 504 (1927).

³ Lombard, V. u. C. Eichner: Bull. Soc. Chim. **51**, 1462 (1932). — C. r. Acad. Sci. Paris **196**, 1998 (1933).

⁴ Ham, W. R.: Phys. Rev. **45**, 741 (1934).

⁵ Vol. H₂ je cm² durch 1 mm starkes Metall in 1 Stunde.

⁶ Lombard, V. u. C. Eichner: Bull. Soc. chim. Fr. [5] **2**, 1555 (1935).

Duhm¹ beobachtete in den α - und in den β -Palladium-Wasserstoff-Mischkristallen die gleiche Diffusionsgeschwindigkeit. Der Diffusionskoeffizient betrug in beiden Konzentrationsbereichen $9,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}$.

b) **Palladiumlegierungen-Wasserstoff.** Zusätze zum Palladium beeinflussen die Löslichkeit des Wasserstoffs in verschiedener Weise, bei allen untersuchten Systemen wurde aber die vom Palladium bekannte Abnahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur festgestellt. Außerdem ließ sich die annähernde

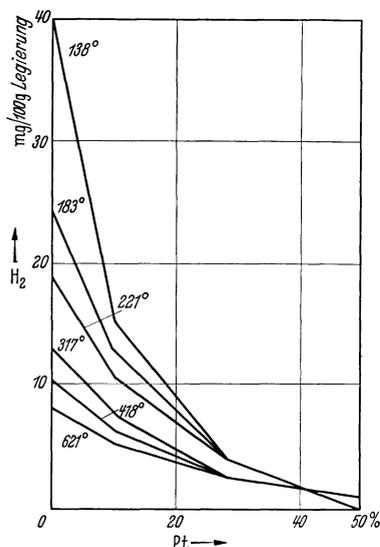


Abb. 150. Wasserstofflöslichkeit in Palladium-Platin-Legierungen, Isothermen bei 760 mm Druck. (Nach Sieverts, Jurisch und Metz.)

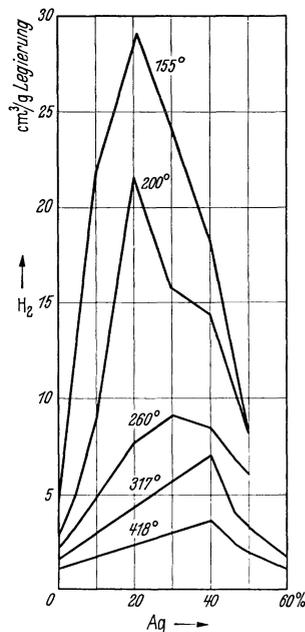


Abb. 151. Wasserstofflöslichkeit in Palladium-Silber-Legierungen, Isothermen bei 760 mm Druck. (Nach Sieverts und Hagen.)

Gültigkeit des \sqrt{p} -Gesetzes nachweisen. Über die einzelnen Systeme, deren Untersuchung Sieverts mit seinen Mitarbeitern übernahm, ist folgendes zu sagen:

Platin bewirkt eine starke Abnahme der Löslichkeit, die bei niedrigen Zusätzen am stärksten ist, bei höheren Gehalten allmählich kleiner wird (Abb. 150). Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeitserniedrigung durch Platin ab.

Bei den anderen Zusätzen beobachtet man bei nicht zu hohen Drucken mit steigendem Gehalt des Zusatzmetalls zunächst einen Anstieg der Löslichkeit, die einen Höchstwert durchläuft und schließlich rascher oder langsamer abfällt.

¹ Duhm, B.: Z. Phys. 94, 434 (1935).

Für Palladium-Silber-Legierungen sind nach Sieverts und Hagen¹ die Löslichkeit-Konzentrationskurven bei 760 mm Druck in Abb. 151 wiedergegeben. Sinkende Temperatur und erhöhter Druck verschieben den Höchstwert der Löslichkeit zu geringerem Silbergehalt. Mit steigender Temperatur, zwischen 155 und 418°, sinkt der Einfluß des Silbers auf die Wasserstofflöslichkeit.

Die Erhöhung der Löslichkeit des Wasserstoffs durch Gold ist geringer als die durch Silber. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Maximum umgekehrt wie bei Silber zu niedrigeren Goldgehalten, bei

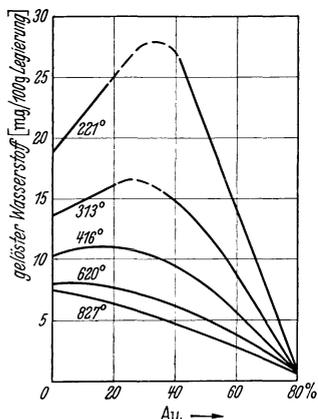


Abb. 152. Wasserstofflöslichkeit in Palladium-Gold-Legierungen, Isothermen bei 760 mm Druck. (Nach Sieverts, Jurisch und Metz.)

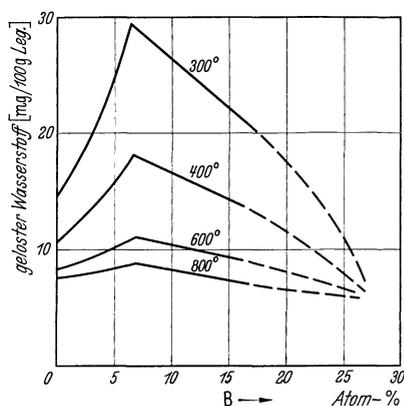


Abb. 153. Wasserstofflöslichkeit in Palladium-Bor-Legierungen. (Nach Sieverts und Brüning.)

Temperaturen oberhalb 620° verschwindet es vollständig, und jeder Goldzusatz ruft, wie Abb. 152 zeigt, eine Erniedrigung der Wasserstofflöslichkeit hervor.

Die Löslichkeitskurven für Bor enthaltende Legierungen (Abb. 153) verlaufen ähnlich wie bei den Palladium-Silber- und Palladium-Gold-Legierungen. Das Maximum der Löslichkeit liegt bei 6,9 At.-% B. Bei 100 und 20° ist allerdings kein Anstieg der Löslichkeit durch Borzusatz mehr zu beobachten.

Die kathodische Beladung von Mischkristallegierungen des Palladiums führt infolge der stark verzögerten Diffusion des Wasserstoffs in den Mischkristallen zu Ergebnissen, die oft schlecht wiederholbar sind. Mehrfach wurde beobachtet, daß bei 20° keine merkliche Wasserstoffaufnahme mehr eintritt, wenn der Palladiumgehalt unter 50 At.-% sinkt².

¹ Sieverts, A. u. H. Hagen: Z. phys. Chem. Abt. A **174**, 247 (1935).

² Tammann, G.: Z. anorg. allg. Chem. **107**, 96 (1919). — Nowack, L.: Z. anorg. allg. Chem. **113**, 1 (1920). — Tammann, G. u. H. J. Rocha: Siebert-Festschr. 1931, S. 313.

Durch Platin fällt die Wasserstoffauflösung bei kathodischer Beladung nach Tamman und Rocha bis zu 26 At.-% Pt stark und nahezu linear, um dann allmählich auf sehr kleine Werte zu sinken. Vollkommen verschwindet sie jedoch nicht, da auch das Platin bei kathodischer Beladung etwas Wasserstoff aufnimmt. Palladiumreiche Legierungen lösen nach dem Abschrecken von 1300° wesentlich mehr Wasserstoff als nach 10stündigem Glühen bei 700°. Die Löslichkeit des Wasserstoffs in Palladium-Rhodium-Legierungen durchläuft bei kathodischer Beladung bei 10 At.-% Rh einen flachen Höchstwert, fällt nach weiterem Rhodiumzusatz aber rasch ab¹.

Das Verhalten der Silber- und Goldlegierungen des Palladiums bei kathodischer Beladung mit Wasserstoff ist trotz wiederholter Untersuchung nicht eindeutig geklärt. Mehrfach wurde eine nahezu lineare Abnahme der Wasserstofflöslichkeit mit steigendem Silber- oder Goldgehalt beobachtet². Auf der anderen Seite liegen aber auch Ergebnisse vor, nach denen die Wasserstofflöslichkeit bei etwa 20% Ag einen ausgeprägten Höchstwert durchläuft³. Krüger und Kallenbach beobachten sogar außerdem noch ein weniger deutliches Löslichkeitsmaximum bei 45% Ag. Nach Krüger und Kallenbach wird eine mit steigendem Silbergehalt stetig abnehmende Wasserstoffaufnahme nur bei unvollkommener Gleichgewichtseinstellung beobachtet. Infolge der stark verzögerten Wasserstoffdiffusion in den Legierungen erfordert die Einstellung des Gleichgewichts lange Zeit. Rosenhall zeigte dagegen, daß die beobachteten Höchstwerte der Wasserstofflöslichkeit auf Fehlern in der Meßmethode beruhen, die durch Sauerstoffdiffusion im Elektrolyten entstehen.

Auch bei Palladiumlegierungen kann die von reinem Palladium bekannte Übersättigung durch kathodische Beladung mit Wasserstoff erreicht werden.

Bei Palladium-Silber-Legierungen verschwinden nach Coehn und Jürgens die Merkmale der Übersättigung oberhalb 50% Ag. Rosenhall beobachtete nach Abschalten des Beladungsstromes außer der Widerstandszunahme durch Aufhebung der Übersättigung noch eine langsame, ohne gleichzeitige Wasserstoffentbindung vor sich gehende Widerstandsabnahme.

Der Verlauf der Löslichkeitsisothermen der Mischkristallegierungen gleicht bei hohem Palladiumgehalt weitgehend dem für reines Palladium.

¹ Tamman, G. u. H. J. Rocha: Siebert-Festschr. 1931, S. 319.

² Berry, A. J.: J. chem. Soc. Lond. **99**, 463 (1911). — Krüger, F. u. A. Sacklowski: Ann. Phys., Lpz. [4] **78**, 72 (1925). — Schniedermann, J.: Ann. Phys., Lpz. [5] **13**, 761 (1932). — Rosenhall, G.: Ann. Phys., Lpz. [5] **24**, 297 (1935).

³ Nowack, L.: Z. anorg. allg. Chem. **113**, 1 (1920). — Krüger, F. u. A. Ehmer: Z. Phys. **14**, 1 (1923). — Coehn, A. u. H. Jürgens: Z. Phys. **71**, 179 (1931). — Krüger, F. u. J. Krzoska: Ann. Phys., Lpz. [5] **19**, 721, Ann. 3 (1934). — Krüger, F. u. W. Kallenbach: Z. Phys. **99**, 743 (1936).

Mit sinkendem Palladiumgehalt kommt der in den Isothermen des Palladiums bei tieferen Temperaturen auftretende horizontale Ast und die damit verbundene Hysterese zum Verschwinden, die beiden Mischphasen gehen also allmählich in eine einzige über. Krüger und Gehm¹ und Mundt² verfolgten diesen Vorgang röntgenographisch an Palladium-Silber- bzw. Palladium-Gold-Legierungen, die bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff kathodisch beladen wurden. Mit zunehmendem Silber- oder Goldgehalt nähern sich die Gitter der beiden wasserstoffhaltigen Phasen immer mehr, bis bei etwa 45% Ag oder Au beide Phasen zusammenfallen.

Der elektrische Widerstand von Drähten aus Palladium-Silber- und Palladium-Gold-Legierungen steigt durch Wasserstoffaufnahme wie der von Palladium linear, solange die wasserstoffhaltigen Legierungen zweiphasig sind³. Bei den einphasigen Palladium-Silber-Wasserstoff-Legierungen steigt der Widerstand nach Rosenhall kontinuierlich mit zunehmendem Wasserstoffgehalt bei Ausgangslegierungen mit weniger als 50 At.-% Pd; bei palladiumreichen Legierungen wird eine Widerstandskurve beobachtet, die aus zwei, in einer Spitze zusammenstoßenden Zweigen besteht.

Lichtelektrischer und thermoelektrischer Effekt wasserstoffbeladener Palladium-Silber- und Palladium-Gold-Legierungen erreichen bei einer bestimmten Zusammensetzung der Ausgangslegierungen einen ausgesprochenen Höchstwert, über dessen Beziehungen zum Wasserstoffgehalt die Ansichten noch geteilt sind⁴.

e) **Platin-Wasserstoff.** Zahlentafel 51 gibt die von Sieverts⁵ gemessenen Löslichkeitswerte für Wasserstoff in Platin wieder. Die Wasserstoffaufnahme steigt mit der Temperatur, bleibt aber auch bei 1342° noch klein. Bei Zimmertemperatur ist keine meßbare Löslichkeit vorhanden. Die beobachtete Wasserstoffaufnahme bei kathodischer Beladung⁶

Zahlentafel 51. Löslichkeit von Wasserstoff in Platin. (Nach Sieverts.)

$t^{\circ} \text{C}$	mg H ₂ auf 100 g Pt	Vol. H ₂ auf 1 Vol. Pt
409	0,006	0,014
827	0,009	0,022
1033	0,021	0,050
1136	0,036	0,086
1239	0,055	0,131
1342	0,084	0,201

¹ Krüger, F. u. G. Gehm: Ann. Phys., Lpz. [5] **16**, 190 (1933).

² Mundt, H.: Ann. Phys., Lpz. [5] **19**, 721 (1934).

³ Krüger, F. u. G. Gehm: Ann. Phys. [5] **16**, 199 (1933). — Rosenhall, G.: Vgl. Fußnote 2, S. 288.

⁴ Krüger, F. u. A. Ehmer: Vgl. Fußnote 3, S. 288. — Gudden, B.: Lichtelektrische Erscheinungen, S. 63. Berlin 1928. — Schniedermann, J.: Vgl. Fußnote 2, S. 288. — Krüger, F. u. W. Kallenbach: Vgl. Fußnote 3, S. 288.

⁵ Sieverts, A.: Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 221 (1912).

⁶ Thiel, A. u. W. Hammerschmidt: Z. anorg. allg. Chem. **132**, 28 (1923). Tammann, G. u. H. J. Rocha: Vgl. Fußnote 1, S. 288.

gibt einen Zustand der Übersättigung, nicht die wirkliche Löslichkeit wieder.

Mit Wasserstoff gesättigtes Platin weist gegenüber gasfreiem bei 1200° eine thermoelektrische Kraft von 750 μ V auf.

Einige Platinlegierungen nehmen nach Feußner¹ beim Schmelzen Wasserstoff auf, den sie beim Erstarren wieder abgeben.

Der starke Einfluß von reduzierenden Gasen, wie Wasserstoff, Kohlenoxyd und Leuchtgas auf die thermoelektrische Kraft des Platin-Platinrhodium-Elementes ist nicht auf eine unmittelbare Einwirkung der Gase zurückzuführen, sondern beruht auf der Reduktion von Oxyden und der dadurch gegebenen Möglichkeit der Verunreinigung der Schenkel des Thermoelements durch Legierungsbildung². Dabei ist der Platin-schenkel besonders empfindlich.

Zur Erklärung der Platinverluste bei der Ammoniakverbrennung wird teilweise die Bildung intermediärer flüchtiger Hydride angenommen³. Von anderer Seite werden dagegen die Platinverluste darauf zurückgeführt, daß durch abwechselnde Oxydation und Reduktion der Platinoberfläche bei der Ammoniakverbrennung ein lose haftendes Platinpulver entsteht, das vom Gasstrom mechanisch mitgerissen wird⁴.

Die Diffusion des Wasserstoffs durch Platin wird zur Trennung von Gasgemischen verwendet, sie ändert sich mit dem Druck nach dem \sqrt{p} -Gesetz⁵. Ham⁶ untersuchte die Diffusion von Wasserstoff durch Platin und Platin-Nickel-Doppelschichten zwischen 347 und 600°.

d) Rhodium-Wasserstoff. Nach Sieverts und Jurisch löst geglühtes Rhodiumpulver zwischen 420 und 1020° Wasserstoff nicht auf.

Über die Löslichkeit des Wasserstoffs in Ruthenium, Osmium und Iridium liegen keine Untersuchungen vor.

e) Adsorption von Wasserstoff durch Platinmetalle. Kompakte Platinmetalle adsorbieren Wasserstoff nicht oder nur sehr wenig⁷. Sie sind aber zu starker Adsorption nicht nur von Wasserstoff, sondern auch von anderen Gasen befähigt, wenn sie in fein verteilter Zustände als „Mohr“ vorliegen, in der Atmosphäre der betreffenden Gase kathodisch zerstäubt bzw. verdampft werden oder aber vorher aktiviert wurden.

In diesem Zusammenhang ist die Feststellung von Ruthardt von Interesse, daß die Ammoniakverbrennung nur an Drähten mit rauher

¹ Feußner, O.: Heraeus-Festschr. 1930, S. 8.

² Stäblein, F. u. J. Hinnüber: Krupp. Mh. 1930, 245.

³ Wolkow, A. F. u. M. T. Chaikin: Z. Chem. Industr. Kolloide 16, 15 (1939). Ref. Chem. Zbl. 1939 II, 1141.

⁴ Figurowski, N. A.: Ref. J. Inst. Met. Abstr. 1938, 281.

⁵ Richardson, Wicol u. Parnell: Phil. Mag. [6] 8, 1 (1904).—Lombard, V.: C. r. Acad. Sci. Paris 184, 1557 (1927).

⁶ Ham, W. R.: J. chem. Phys. 1, 476 (1933).

⁷ Sieverts, A. u. H. Brüning: Heraeus-Festschr. 1930, S. 97.

Oberfläche eintritt, die ein typisches Oberflächengefüge aufweisen. Schon geringe Zusätze können die Bildung der aufgelockerten Oberfläche unter Umständen unterbinden und damit die Ammoniakverbrennung verhindern. Weiterhin ist erforderlich, daß die Verbrennungstemperatur über der Rekristallisationstemperatur liegt. An nicht rekristallisiertem Platin tritt die Verbrennung nicht oder nur mit geringer Ausbeute ein.

Die Sorption von Wasserstoff an Platinmohr ist nicht nur von der Art der Herstellung des Mohrs und von der Vorbehandlung, sondern auch von der Art der Versuchsdurchführung stark abhängig. Nach Sieverts und Brüning¹ sind die beobachteten Adsorptionswerte bei Temperaturen von mehr als 60° ohne weiteres wiederholbar. Bei tiefer Temperatur erhält man nur dann wiederholbare Ergebnisse, wenn die bei über 60° mit Wasserstoff gesättigten Bodenkörper in Wasserstoff abgekühlt werden. Ein Teil des adsorbierten Wasserstoffs wird von dem Platin außerordentlich fest gebunden². Die Druckabhängigkeit des locker gebundenen Anteils wird von Sieverts und Brüning wiedergegeben durch die Formel:

$$m = ap^{1/n} \quad (1/n = 0,12).$$

Das Verhalten des Wasserstoffs bei der Adsorption an Platin wird verständlich durch die Annahme, daß die Gesamtsorption in zwei Teilvorgänge zerfällt. Der erste, rasch verlaufende Teilvorgang besteht in einer einfachen Adsorption des Wasserstoffs an der Oberfläche des Platins. Der zweite, langsam verlaufende Teilvorgang wird bedingt durch Diffusionsvorgänge.

Maxted und Hassid³ bestimmten den Anteil beider Vorgänge an der Gesamtadsorption. Sie fanden, daß der zweite, langsam verlaufende Teilvorgang mit der Temperatur zunächst wächst, bei 0° einen Höchstwert durchläuft, um dann rasch mit weiter steigender Temperatur auf 0% bei 100° zu fallen. Der Anteil der primären, rasch verlaufenden Adsorption an der Gesamtadsorption fällt von —190 bis 0°, steigt dann aber zwischen 0 und 100° auf 100% an⁴.

Zahlentafel 52. Wasserstoffadsorption der Platinmetalle. (Nach Müller und Schwabe.)

	Vol. H ₂ /Vol. Pt-Metall
Ruthenium . . .	1520
Rhodium	1210
Palladium	900
Osmium	1640
Iridium	1100
Platin	610

¹ Sieverts, A. u. H. Brüning: Z. anorg. allg. Chem. **201**, 122 (1931).

² Mond, L., W. Ramsay u. J. Shields: Z. phys. Chem. **19**, 25 (1896).

³ Maxted, E. B. u. N. J. Hassid: Trans. Faraday Soc. **28**, 253 (1932).

⁴ Weil, K. [Z. Phys. **64**, 237 (1930)] beobachtete nach der Entgasung von Platin durch mehrfaches Glühen im Hochvakuum eine Abnahme des elektrischen Widerstandes um 3,5%. In Wasserstoff bei 250 mm Druck erhöhte sich der Widerstand des so aktivierten Platins wieder um 1%.

Untersuchungen über die Wasserstoffadsorption an Mohren sämtlicher Platinmetalle stellten unter vergleichbaren Bedingungen Müller und Schwabe¹ an. Die in Zahlentafel 52 wiedergegebenen Werte für 20° stimmen beim Palladium mit den nach anderen Verfahren bei Raumtemperatur gemessenen Löslichkeitswerten überein. Palladium ist das einzige Platinmetall, bei dem die Wasserstoffaufnahme auf der Bildung von Mischkristallen beruht.

Die Absolutwerte der bei den anderen Platinmetallen beobachteten Adsorption schwanken stark, liegen aber durchweg tiefer als die von Müller und Schwabe ermittelten. So ist z. B. nach Gutbier und Mitarbeitern² die Adsorption an Rhodiumschwarz 140, an Platinmohr 160 Vol. H₂/Vol. Metall³.

¹ Müller, E. u. K. Schwabe: Z. Elektrochem. **35**, 165 (1929).

² Gutbier, A. u. Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 1366, 2275 (1919).

³ Weitere Literatur siehe E. Müller u. K. Schwabe: Vgl. Fußnote 1, S. 292.

Namenverzeichnis.

- Achard 226.
 Achnasarow, A. N. 107.
 Acken, I. S. 232, 233.
 Adadurow, I. J. 247.
 Adcock, F. 7
 Adenstedt, H. 73.
 Ageew, N. V. 107, 109,
 110, 111, 112, 141.
 Agejew, N. W. 235.
 Agostini, P. 40, 64.
 Allen, J. F. 145, 148, 201.
 — N. P. 121, 274.
 Alphen, P. M. van 13, 52.
 Andrade, E. N. da C. 18.
 Archbutt, S. L. 125.
 Arndt, H. 167.
 — K. 171.
 Arntz, F. 21, 38.
 Arrivaut, G. 152.
 Atkinson, R. H. 2, 67, 74,
 93, 94, 96, 225, 226,
 234, 239.
 Aubel, E. van 145, 201.
 Auer, H. 142, 179.
 Aulich, W. 32, 60.
 Austin, L. 86.
 Auwärter, M. 66, 72, 78,
 79, 256.

 Baird, J. G. 148.
 Ballay, B. M. 81.
 Bandel, G. 37, 62, 90, 91.
 Bannister, C. O. 46.
 Barieau, R. E. 10, 50.
 Barlow, H. M. 48.
 Barrett, C. S. 112, 142.
 Bartell, F. E. 56.
 Barth, G. 6, 11, 45.
 Bauer, G. 88, 226.
 Bauer, O. 2, 152.
 Baum, R. 200, 201.
 Baur, H. 177, 179.
 Bayer, K. 145, 148, 150,
 151.
 Beck, F. 88, 89.
 Becker, R. 189.
 Beckerowna, Z. 46.
 Beckmann 52.
 Belenki, M. S. 5.
 Benedicks, C. 51.
 Benton, F. A. 274.
 van den Berg, G. J. 48.
 Bergmann, A. 157.
 Berry, A. J. 288.
 Berthelot 278.
 Berzelius, J. J. 83, 226.
 Betz, H. 82.
 Beutel, E. 38.
 Bihlmaier, K. 215.
 Biltz, W. 2, 49, 199, 200,
 207, 225.
 Bircumshaw, L. L. 18.
 Birkenbach, L. 22.
 Black, G. V. 160, 168, 174.
 Blanc, M. Le 181, 183, 184,
 186, 187, 193, 198.
 Boehme, W. 36, 55, 62.
 Boer, J. de 48.
 Bogitch, M. B. 176.
 Boldyrew, A. K. 67.
 Bomme, E. N. 115.
 Booth, E. T. 75.
 Borchers, H. 32, 60, 182.
 Borelius, G. 14, 15, 17, 37,
 48, 52, 53, 55, 77, 79, 90,
 183, 189, 204, 240, 241.
 Bottema, J. A. 36, 47, 61.
 Bourland 74.
 Brauer, G. 193.
 Brauns, E. 60, 181.
 Bredemeier, H. 195.
 Brick, R. M. 105.
 Bridgman, P. W. 10, 11, 12,
 15, 48, 49, 50, 56, 69, 80.
 Brinkmann, G. 4, 275.
 Broniewski, W. 107, 141,
 187.
 Bronson, H. L. 9.
 Brown, H. M. 10, 47.
 Brück, L. 7, 45.
 Brüning, H. 287, 290, 291.
 — K. 225.
 Brun, J. 149, 150.
 Brunck, O. 83.
 Bruner, W. L. 203.
 Bucknall, E. H. 110.
 Bumm, H. 109, 203, 208.
 Bunsen, R. 83.
 Burgess, G. K. 86.
 Burkhardt, H. 62.
 Burmann, R. 240.
 Buß, G. 89, 97, 100, 231,
 235, 236.
 Butts, A. 31.

 Capillon, E. A. 178, 218,
 219, 220, 221.
 Carter, F. E. 214, 232, 233,
 234, 235, 237, 250, 265.
 Casimir, H. B. G. 48.
 Casselman, K. 57.
 Centnerszwer, M. 136.
 Chaikin M. T. 290.
 Chapman 14.
 Cherpin, S. O. 220.
 Chevenard, P. 64.
 Chikashige, M. 107.
 Choulant, H. 164.
 Clark, C. W. 48.
 — G. L. 59.
 Clusius, K. 9, 47.
 Coblentz, W. W. 78.
 Coe, H. J. 20.
 Coehn, A. 283, 288.
 Cohen, M. 108, 109, 110.
 Coheur, P. 149.
 Coleman, R. L. 270, 272.
 Constable, F. H. 28.
 Constant, F. W. 260, 261.
 Cournot, J. 134, 136, 137,
 156, 158.
 Cox, H. L. 21.
 Crone, W. 42.
 Crookes, W. 86.
 Crowler, W. G. 243, 244,
 247, 251, 268.
 Czochralski, J. 43, 46, 64,
 65.

- Dahl, A. I.** 8.
 — O. 163, 164, 168, 170, 171, 192.
Dannecker, C. 56, 80.
Dannöhl, W. 10, 204, 205.
Danz, W. 283, 284.
Davey 143.
Davies, W. G. 199.
Dayton, R. W. 148.
Deaglio, R. 49, 50, 53.
Dearniere, E. 233.
Debray, H. 93, 94.
Dehlinger, U. 40, 108, 109, 189, 192, 194, 195, 203, 224.
Dembinska, S. 66.
Dempster A. J. 1.
Derge, G. J. 280.
Destrian, G. 66.
Deubner, A. 12, 50.
Deutsch, J. H. 247.
Deville, H. St. C. 93, 94.
Distel, F. 121.
Dixon E. H. 71, 75.
Doerr, R. 22.
Dornblatt, A. J. 102.
Dowell, R. L. 57.
Drescher, E. 4.
Dreyer, K. L. 7, 36, 39, 61, 64.
Drucker, C. 285.
Duhm, B. 286.
Duzee G. R. van 31.

Eash, J. T. 81, 82, 87, 229, 232, 233, 236, 244, 247, 251, 265, 268, 271, 272, 279.
Ebert, H. 10, 21, 58, 70.
Eckhardt, K. 229.
Edmunds, J. G. 134.
Edwards, H. W. 16.
Efinger, J. 149, 164.
Eggers, H. 144.
Ehmer, A. 288, 289.
Eichner, C. 285.
Eitel, W. 59.
Elam, C. F. 20, 33.
Emich 87.
Endo, H. 8.
Engel, M. 30, 39, 114, 132, 143, 145, 195, 212, 217, 244, 268, 271.
Engelhardt, G. 179, 182.
Erdey-Gruz, T. 5.
Erichsen 250.
Erler, W. 181.
Esch, U. 133.
Ettisch, U. 90.
Etzold, H. 202.
Eucken, A. 8, 9, 10, 12, 46, 67.
Evans, E. J. 140, 146, 150, 151, 199.
 — H. 189.
Fallot, M. 203, 255, 256, 257, 258.
Farnham, G. S. 111.
Faust, C. L. 148.
Fawsitt 38.
Fenchel, A. 164.
Féry, A. 72.
Feußner, O. 3, 42, 76, 77, 86, 91, 92, 225, 290.
Figurovski, N. A. 290.
Finch, G. J. 5, 45, 66.
Fink, C. G. 102.
Fischbeck, K. 24, 26, 27, 28, 29, 114, 138, 209.
Fischer, E. 283.
 — J. 8, 94, 226.
Förster, F. 187.
Foote, F. 203.
Ford, G. W. 125.
Fraenkel, W. 108, 136, 137, 159, 266.
Franczak, S. 107, 187.
Franz, H. 70, 71.
Freissler, H. 194.
Frey, W. 52, 84.
Fricke, R. 4.
Friedrich, E. 229, 252, 253.
Fröhlich, K. W. 13, 32, 44, 101, 114, 120, 126, 127, 132, 225, 227, 228, 231, 249, 277.
Fromherz, H. 22.
Fujioka, T. 16, 53.
Gallissot, M. 284.
Garre, B. 148.
Gayler, M. L. V. 161, 162, 166, 168, 174.
Gebhardt, E. 252, 253, 260, 261, 262, 263.
Gehm, G. 289.
Geibel, W. 80, 228, 233, 234, 247, 251.
Gerassimoff, A. 275.
Gerlach, W. 79, 178, 205, 211.
Giaque, W. F. 48, 50, 179.
Glander, F. 192, 240, 248, 266, 267, 270.
Glazunov, A. 4.
Glocker, R. 5 34, 40, 41, 42, 44, 116, 117, 194, 195, 198, 224.
Gmelin 70.
Goedecke, W. 75, 76, 250.
Göler, Frh. v. 34, 35, 42, 180.
Goens, E. 21, 47, 48, 58, 69.
Goetz, A. 5, 52.
Goetzl, C. G. 133.
Goos, F. 16.
Gottstein 14
Gough, H. J. 21, 34.
Goutrie, 74.
Graf, L. 43, 189, 192, 194, 198, 240, 255, 256, 257, 262.
Gray, A. W. 162, 164, 166, 168, 169, 171.
Greenwood, G. 89.
 — J. N. 148.
Gregg, J. L. 160.
Grenell, L. H. 27, 143, 152.
Grey, D. 144.
Griengl, F. 200, 201.
Grigorjew, A. T. 178, 257, 258, 265.
Grube, G. 26, 187, 205, 253, 254, 259, 260, 269.
Grüneisen, E. 9, 47, 48, 56, 69, 73, 79.
Grünewald, K. 206.
Gudden, B. 289.
Günterschulze, A. 82.
Guertler, W. 157.
Guillet, L. 134, 136, 137, 141, 150, 156, 158.
Gutbier A. 292.
Guye, E. 80.

Haas, W. J. de 13, 48, 52, 145, 201.
Hardén, J. 51.

- Hagen, H. 286, 287.
Hagenacker, J. 273.
Hagsten, O. 249.
Hahn, O. 1.
Hall, E. H. 52.
Ham, W. R. 285, 290.
Hamburger, L. 11, 17, 54.
Hammerschmidt, W. 289.
Hansen, M. 103, 107, 109,
110, 111, 112, 135, 136,
142, 147, 152, 166, 198,
225, 248, 251, 252, 265.
Hanson, D. 125, 147.
Harder, O. E. 179.
Hargreaves, F. 147, 148.
Haringhuizen, P. J. 54.
Harteck, P. 8, 47.
Hartmann, H. 107, 145.
Hartzler, H. H. 54.
Hass, G. 6.
Hassid, N. J. 291.
Haughton, J. L. 185.
Hautefeuille, P. 178.
Henning, F. 71, 86.
Herbiet, H. 149.
Herschman, H. K. 27, 143,
152.
Hevesy, G. v. 148.
Hewitt, P. 121.
Hewson, E. W. 9.
Heycock, C. T. 134, 207.
Hildebrandt 239.
Hills, R. J. 147, 148.
Hinnüber, J. 290.
Hirose, T. 105.
Hlučka, F. 16.
Hönigsmid, O. 8, 11, 22.
Höpp, W. 13.
Hoffmann, F. 77.
Hofmeier, F. 175.
Hoitsema, C. 280.
Holborn, L. 71, 86.
Holm, R. 20, 57, 69, 73.
Holzmann, H. 35, 70, 117,
250.
Honda, K. 13, 36, 37, 52,
61, 74, 90.
Hopkins, H. G. 44.
Hosenfeld, M. 22, 23.
Howey, H. 6.
Hudson, O. F. 19, 20, 56,
81, 118.
Hultgren, R. 184, 208, 257,
265.
Hume-Rothery, W. 4, 137.
Hunter, J. 22.
Igata, A. 36.
Imanishi, S. 1.
Inghall, D. H. 20.
Jackson, J. F. B. 111.
Jaeger, F. M. 36, 47, 61, 65,
66, 67, 68, 69, 71, 74,
241, 242.
Jänecke, E. 152, 176, 208,
220.
Jagersberger, A. 11.
Jansen, A. F. J. 10.
Jaquerod, A. 56, 79.
Jarrett, T. C. 144, 160.
Jedele, A. 82, 88, 226, 227,
269.
Jellinghaus, W. 203, 256,
257, 258, 263.
Jenckel, E. 147.
Jenkins, C. H. M. 110
Jette, E. R. 203.
Jochum, N. 85.
Johansson, C. H. 14, 15,
52, 77, 183, 184, 237,
240, 241, 245, 246, 248,
249, 250.
John, M. E. 145, 146, 150.
Johns, A. L. 140, 199.
Johnson, F. M. G. 273, 274,
277, 278, 279.
Jokibé, K. 56, 80.
Jones, H. A. 8, 68.
— F. W. 189, 190, 240,
241, 242.
— J. I. 278, 280.
Jordan, L. 27, 143, 152.
Jost, W. 185.
Jouniaux, A. 8, 46.
Jovanovich, P. 139.
Joyner, R. A. 161, 163, 166.
Jürgens, H. 283, 288.
Jungnitz, H. 284, 285.
Jurisch 286, 287, 290.
Justi, E. 50.
Kahlbaum, G. W. A. 61.
Kaiser, H. F. 112.
Kallenbach, W. 288, 289.
Kam, K. 133.
Kamerlingh-Onnes, H. 14,
52.
Kannuluik, W. G. 47.
Kantorowicz, O. 71.
Kapitza, P. 12, 62.
Kastner, H. 259.
Kaupp, E. 5, 40, 41, 44.
Kawakami, M. 133, 141,
145, 147, 150, 151.
Keeping, E. S. 199.
Keesom, W. H. 9, 10, 14,
15, 52, 77, 204.
Keil, A. 148.
Keinert, M. 153, 159.
Kelley, K. K. 9, 47.
Kesting, E. 26.
Kikuchi, R. 20, 118.
Kikuta, T. 19, 56, 80.
Kilpatrick, H. 135.
Kindinger, M. 11, 16.
Kingsbury, E. F. 13, 51,
73, 248.
Kirchner, F. 7.
Klaiber, H. 101, 124.
Kloiber, K. 208, 229.
Knabe, R. 253.
Knight, W. A. 161, 163,
166.
Knudsen 46.
Koch, K. R. 56, 80.
— R. 283, 284.
Koenigsberg 14.
Königsberger 229.
Köster, W. 19, 56, 133,
134, 137, 184, 187, 190,
191, 197, 199, 204, 205,
238, 241, 252, 253, 260,
261, 262, 263.
Kohlmeyer, E. J. 87, 276.
Kohlschütter, V. 5.
Kok, J. A. 9.
Kokubo, S. 143.
Koller, K. 11, 16.
Kordos, R. F. 5.
Korth, B. 148.
Kotô, H. 108.
Kramer, J. 6, 45, 66, 72.
Krause, G. A. 23.
— W. 17, 46, 55, 106, 185.
Krautkrämer, J. 11, 49.
Kremann, R. 136, 143, 145,
148, 150, 151, 175, 200,
201.

- Krepelka, H. 22.
 Kröhnke, O. 2, 152.
 Kroll, W. 141.
 Krüger, F. 280, 284, 285, 288, 289.
 — W. 13.
 Kruthof, A. M. 54.
 Krumbhaar, W. 120, 121, 277, 278.
 Krupkowski, A. 273.
 Krupp, A. 255.
 Krzoska, J. 288.
 Kubaschewski, O. 207, 275.
 Kunz, G. F. 81.
 Kupferle, G. 40.
 Kurnakow, N. S. 107, 133, 238, 239, 245, 246, 264.
 Kurzen, F. 84, 85.
 Kusnetzow, W. G. 235.
 Kußmann, A. 252, 253, 255, 256, 257, 264.
 Kutzelnigg, A. 16, 38.

 Laar, J. 227.
 Lacher, J. R. 282.
 Lämmermayr, L. 201.
 Landolt-Börnstein-Roth 9, 14, 52, 56, 74.
 Lange, B. 59.
 — G. 275.
 Langmuir, J. 8, 67.
 Larose, P. 274.
 Lassen, H. 7.
 Latimer, J. 10.
 Lauderdale, R. H. 57.
 Laurie, A. P. 149, 151.
 Leach, R. H. 118, 152, 153, 154, 155, 156.
 Leavey, E. W. 18.
 Le Chatelier 75, 76, 77, 232.
 Lecher, E. 15.
 Lees, C. S. 45.
 Leroux, J. A. A. 102, 108, 111, 113, 118, 153, 154, 158, 159, 276, 277.
 Leuser, J. 209, 217, 220, 271.
 Linde, J. O. 12, 15, 49, 52, 77, 183, 184, 192, 237, 238, 240, 241, 245, 246, 249, 250.
 Linke, R. 185.
 Loebich, O. 140, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 172, 173, 215.
 Löw, E. 59.
 Löwis of Menar, A. V. 7.
 Löwry, T. M. 163.
 Lombard, V. 285, 290.
 Lonsdale, T. 19, 57.

 Mackay, G. M. J. 8, 67.
 McDonald, D. 38.
 McKeown, J. 19, 56.
 McLennan, J. C. 16.
 Malquori, G. 274.
 Maly, E. 140.
 Marchi, V. S. de 102.
 Margenau, H. 37.
 Masing, G. 2, 17, 152, 208, 229.
 Mathewson, C. H. 207.
 Matthiessen, A. 139, 148, 151.
 Mathijs, C. J. 204.
 Matuyama, Y. 8, 11.
 Matzka 23.
 Maxted, E. B. 291.
 May, E. 225.
 Mehl, R. F. 112, 142.
 Meisel, K. 225.
 Meissner, W. 11, 20, 47, 48, 50, 57, 69, 70, 71, 73, 186.
 Menzer, G. 6.
 Merz 199.
 Metz 286, 287.
 Meyer, F. 199, 200.
 — J. 32, 60.
 Michalke, M. 185.
 Michel, A. 284.
 Miller, M. A. 56.
 — R. F. 20.
 Milligan, E. W. 20.
 Milner, R. L. 60.
 Möhring, H. 24.
 Moissan, H. 67, 225.
 Mond, L. 291.
 Montgomery, C. G. 148.
 Moore, G. A. 281, 282, 284.
 Moser, Hanns 26, 32, 101, 103, 120, 124, 126, 127, 179, 203.
 — Helmut 9.
 Mügli, H. 56, 79.
 Müller, C. 58.
 — E. 291, 292.
 — W. 85.
 — W. J. 59, 194.
 Mundt, H. 289.
 Murison, C. A. 66.
 Murphy, A. J. 147, 164.

 Nagel, K. 32.
 Naish, W. A. 176.
 Nann, H. 269.
 Nehlep, G. 185.
 Nemilow, W. A. 76, 88, 228, 229, 232, 233, 235, 237, 238, 239, 245, 246, 252, 255, 256, 261, 264.
 Neumann, G. 59.
 Neville, F. H. 134, 207.
 Nikitine, S. 69.
 Nishida, M. 18.
 Nitka, H. 264.
 Nix, F. C. 7, 45.
 Noll, K. 37.
 Norbury, A. L. 15, 108, 109, 111, 117.
 Northrup, E. F. 11, 48.
 Nowack, L. 2, 159, 167, 168, 170, 172, 173, 177, 178, 179, 189, 203, 221, 238, 239, 243, 244, 248, 250, 288.
 Nübel, R. N. 284.

 O'Bryan 14.
 Ölander, A. 137, 179, 182, 198.
 Oelsen, W. 102.
 Ogryzlo, S. P. 60.
 Ohler, E. 200.
 O'Neill, H. 111, 112.
 Ornstein, L. S. 179.
 Osswald 40, 41.
 Otto, G. 71.
 Owen, E. A. 10, 46, 66, 92, 134, 278, 280.

 Parker, R. G. 163.
 Parkes 175.
 Parnell 290.
 Parravano, N. 40, 64, 139, 199, 216, 274.

- Patalong, H. 36.
 Payne, J. M. 185.
 Peacock, H. B. 74.
 Peltier 15, 53, 77, 78.
 Perrey, A. 178.
 Peters, C. G. 162, 167, 168.
 Petersen, R. P. 16.
 Petit, A. 134, 136, 137,
 156, 158.
 Petrenko, G. J. 135, 136,
 164.
 Phelps 143.
 — J. 157.
 Phillips, A. 105.
 Pichler, H. 160.
 Pickup, L. 92.
 Plakssin, J. N. 115.
 182, 194.
 Plettinger, E. 194.
 Ploetz, G. 171.
 Pogodin, S. A. 107.
 Polanyi, M. 90.
 Poppema, T. I. 241, 242.
 Portevin, A. 150.
 — A. M. 64.
 Potter, H. H. 176.
 Preston, G. D. 18.
 Price, L. E. 24, 25, 26, 27,
 28, 30, 132, 136, 143,
 146, 152.
 Prosorowski, N. A. 247.
 Puschin, N. 134, 146, 149,
 198.
- Quadt, U. v. 183, 185, 187,
 207.
 Quarell, A. G. 44.
- Rabald, E. 31, 87.
 Rabinovitch, M. A. 149.
 Radecker, W. 17, 107.
 Raeder, M. G. 149, 150.
 Raethjen, P. 14.
 Ramsay, W. 291.
 Raper, A. R. 2, 67, 74, 93,
 94, 96, 225, 226, 234,
 239, 272.
 Rathke, H. 36.
 Raub, E. 23, 24, 26, 29,
 30, 32, 39, 42, 89, 97,
 100, 101, 102, 104, 108,
 111, 113, 114, 116, 118,
 120, 121, 124, 126, 127,
 129, 131, 132, 143, 144,
 145, 153, 154, 158, 159,
 177, 179, 188, 195, 203,
 212, 215, 217, 224, 227,
 231, 235, 236, 244, 268,
 271, 276.
 Read, H. J. 135.
 Reddemann, H. 9, 69.
 Reeve, H. T. 94.
 Reinders, W. 11, 17, 140.
 Reinhold, H. 24.
 Reischauer, H. 279.
 Reuter, H. 71.
 Rey, M. 149.
 Reynolds, P. W. 4, 137.
 Rhodes, E. C. 272.
 Ribaud, G. 69.
 Richards, J. H. 69.
 Richardson 290.
 Richter, K. 193, 198.
 Rideal, E. K. 86.
 Riedel, L. 71.
 Riedl, E. 179.
 Rienäcker, G. 115, 183,
 192, 195, 239, 240, 243.
 Roberts, E. W. 66.
 — I. O. 92.
 Robson, C. R. 178.
 Rocha, H. J. 233, 234, 235,
 287, 288, 289.
 Röhl, H. 21, 58, 180, 187,
 251.
 Roeser, W. F. 8.
 Rohozinska, J. 43.
 Rolnick, H. 12, 50.
 Rose, M. 136.
 — T. K. 41, 63, 64.
 Rosenbohm, E. 9, 36, 47,
 61, 65, 66, 68, 71, 74.
 Rosenhain, W. 34.
 Rosenhall, G. 288, 289.
 Ross, W. H. 148.
 Roters, H. 101, 124.
 Rubantchik, A. S. 149.
 Rudnitzki, A. A. 235.
 Rüdiger, O. 7, 45, 66.
 Ruthardt, K. 66, 72, 256,
 290.
- Sachs, G. 20, 34, 35, 42, 44,
 58, 64, 92, 101, 109,
 110, 111, 112, 132, 133,
 135, 152, 180, 187.
- Sachtleben, R. 8.
 Sacklowski, A. 288.
 Sadron, C. 204, 262, 265.
 Saefel, F. 44, 101, 132,
 133, 135, 152.
 Sakai, S. 56, 80.
 Saldau, P. 197, 198.
 Sale, P. D. 86.
 Samson-Himmelstjerna,
 H. O. von 134, 138, 147.
 Sandford, E. J. 147.
 Sandifer, D. A. N. 57, 63.
 Sansoni, M. 15, 53.
 Sato, G. 36, 39.
 Sauerwald, F. 8, 17, 36, 46,
 55, 106, 107, 185.
 Sawai, J. 18.
 Schäffner, H. 271, 272.
 Schall, A. 121, 144.
 Schapper, H. 80.
 Scheffer, T. 226.
 Scheffers, H. 50.
 Schenck, R. 4, 84, 85, 217,
 275.
 Schibajew, S. W. 115, 182,
 194.
 Schiebold, E. 193, 198.
 Schiedt, E. 182.
 Schmid, E. 7, 34, 45, 61.
 — F. 11.
 — W. 34.
 Schneider, A. 83, 91, 133,
 192, 199, 204, 282.
 Schniedermann, J. 288,
 289.
 Schottky, H. 17.
 Schramm, G. N. 24, 27.
 Schreiner, E. 137.
 Schuch, E. 78.
 Schütza, H. 59.
 Schulze, A. 4, 76, 202, 204.
 — R. 49, 54.
 Schwabe, K. 291, 292.
 Schwarz, E. I. 148.
 — K. 140, 200.
 Sedström, E. 198, 248.
 Seemann, H. J. 62, 179,
 186, 187, 192, 238, 240,
 267, 270.
 Seidel, H. 24.
 Seidl, F. 81.
 Seith, W. 12, 40, 148, 202.
 Shaw, P. E. 18.

- Shields, J. 291.
 Shimadzu, S. 32.
 Shimizu, Y. 13, 36, 37, 52, 61, 90.
 Shoji, H. 19, 57.
 Shoyket, D. 141.
 Siebe, P. 152.
 Sieglerschmidt, H. 167.
 Sieverts, A. 120, 121, 225, 273, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 286, 287, 289, 290, 291.
 Simons, J. H. 275.
 Sivil, C. S. 94, 100.
 Skaupy, F. 71.
 Skinner 174.
 Sloman, H. A. 130, 131.
 Smirnow, W. J. 133.
 Smith 14.
 — C. E. 16.
 — C. S. 135, 138.
 — D. P. 280.
 — D. W. 135.
 — E. A. 118, 119.
 — S. W. 157.
 Soellner, K. 5.
 Souder, W. H. 162, 167, 168.
 Spanner, J. 2, 17, 152, 177, 209, 217, 220, 267, 268.
 Spencer, J. F. 145.
 — L. 274.
 Stäblein, F. 290.
 Stair, R. 78.
 Starr, C. 10, 47.
 Steacie, E. W. R. 273, 278.
 Stein, W. 155.
 Steinberg, J. C. 14.
 Stephens, G. O. 150, 151.
 Stern, A. 266.
 Sterner-Rainer, L. 58, 62, 91, 117, 118, 138, 151, 152, 164, 165, 168, 169, 171, 174, 175, 208, 209, 210, 213, 215, 216, 217, 219, 221, 223, 246, 270.
 Stevens, H. 147.
 Stockdale, D. 242.
 Störmer, R. 69.
 Stout, J. W. 10, 12, 48, 50, 179.
 Straumanis, M. 39, 134, 136.
 Stuart, N. 66.
 Sturm, E. 61.
 Suhrmann, R. 6, 11, 45.
 Sun, C. H. 5, 45.
 Svensson 242, 247.
 Swamy, S. R. 54.
 Swanger, W. H. 96, 98, 225.
 Sykes, C. 189, 190, 240, 241, 242.
 Tafel, V. 175.
 Takahasi, K. 36.
 Tammann, G. 7, 21, 32, 36, 37, 38, 39, 42, 55, 60, 61, 62, 63, 64, 83, 90, 91, 102, 107, 136, 145, 163, 164, 168, 170, 171, 180, 181, 182, 193, 195, 200, 210, 233, 234, 235, 239, 247, 264, 265, 282, 287, 288, 289.
 Tanaka, S. 61.
 Tarnopol, L. 184, 208.
 Taylor, R. 168, 240, 242.
 Thiel, A. 285, 289.
 Thiessen, P. A. 59.
 Thomas, B. 148.
 — G. J. 24, 25, 26, 27, 28, 30, 132, 136, 143, 146, 152.
 — J. L. 202, 204.
 Thomson, F. C. 173, 174.
 — G. P. 66.
 Todd, J. W. 52.
 Tomlison 37.
 Toole, F. J. 277, 279.
 Torricelli, A. 5.
 Toul, F. 22.
 Townsend 160.
 Trautmann, G. 243.
 Troiano, A. R. 161, 166, 169.
 Tronew, W. G. 88.
 Trzebiatowski, W. 46, 48, 63.
 Tscherkaschin, E. E. 136.
 Tsuboi, S. 5.
 Tsutsumi, H. 11.
 Tuckerman, L. B. 75.
 Turner, H. 118, 119.
 Ueda, Y. 18.
 Unwin 14.
 Urmánczy, A. 31.
 Vaupel, F. 205.
 Vinal, G. W. 24, 27.
 Vincke, E. 179, 203, 207.
 Violle, J. 69.
 Vogel, R. 63.
 Vogt, C. 139.
 — E. 62, 187, 233, 251.
 Voigt, B. 71.
 Vollmert, F. 148.
 Volmer, K. 5.
 Voogd, J. 145, 201.
 Wachter, A. 180, 182.
 Wada, T. 16, 53.
 Wagner, C. 24, 32, 179, 182, 206.
 Walmsley, H. P. 59, 275.
 Waltenburg, R. G. 86.
 Wannemacher, E. 165, 167, 168, 172, 173.
 Wansbrough-Jones, O. H. 86.
 Warburton, F. W. 52.
 Warentrup, H. 136.
 Wartenberg, H. v. 275, 276.
 Was, D. A. 54.
 Wassermann, G. 34, 61, 141.
 Watson, J. H. 105, 157.
 Way, H. E. 135.
 Weber, L. 139.
 Weerts, J. 20, 58, 134, 180, 187, 228.
 Wehner, G. 183, 184, 186, 187.
 Weibke, F. 2, 137, 144, 149, 164, 180, 183, 185, 187, 207, 225, 227.
 Weil, K. 291.
 Weissenberg, K. 90.
 Weith 199.
 Wensel, T. H. 75.
 Wertheim, A. 37.
 Wesolowski, R. 187.
 Wessing, G. 243.
 Westerhoff, H. 70, 71.
 Westermann, I. 87, 275.
 Wetzel, A. 160, 174.

- | | | |
|------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Wever, F. 34. | 232, 233, 236, 243, 244, | Woronow, N. M. 76, 225, |
| Wicol 290. | 247, 251, 265, 268, 271, | 232, 233, 252. |
| Wictorin, C. G. 249. | 272, 279. | Wrzesinska, E. 64, 65. |
| Widmann, H. 40, 41, 44, | Witowski, R. 107, 187. | Wulff, J. 142. |
| 116, 117. | Witzmann, W. 84, 86. | |
| Wien, W. 71. | Wöhler, F. 226. | Yates, E. L. 10, 46, 92. |
| Wiest, P. 105, 108, 109. | — L. 83, 84, 85, 86. | Yoldi, F. 148. |
| Wilhelm, J. O. 16. | Woitinek, H. 9. | |
| Wilson, A. J. 9. | Wolf, A. 137. | Zahn, H. 6, 14, 45. |
| Wilson, C. 37, 38, 210. | — Th. 58. | Zapf, G. 280, 281, 282. |
| Winkler, O. 130, 131, 259. | Wolkow, A. F. 290. | Zapffe, C. A. 257, 265. |
| Wise, E. M. 81, 82, 87, 205, | Woltersdorff, W. 55. | Zintl, E. 207. |
| 206, 219, 221, 223, 229, | Wolthuis, E. 59. | Zueginzev, O. E. 236. |

Sachverzeichnis.

Das Sachverzeichnis behandelt die Edelmetalle und ihre Legierungen getrennt voneinander. In dem in Tabellen zusammengefaßten Schlagwörterverzeichnis der Edelmetalle wurden diese nach ihren chemischen Symbolen geordnet. Als Grundlage für die Anordnung des Schlagwörterverzeichnisses der Legierungen dienten ebenfalls die chemischen Symbole, so daß auf die Silberlegierungen die Goldlegierungen und diesen die Legierungen der Platinmetalle jeweils in einfacher alphabetischer Anordnung folgen. Die Legierungen mit mehreren Edelmetallen sind stets nur einmal verzeichnet. Die angegebenen Zahlen beziehen sich auf die Seiten.

	Silber	Gold	Iridium	Osmium	Palladium	Platin	Rhodium	Ruthenium
Abnutzungswiderstand	20				20, 81, 82	20, 81, 82		
Allotropie	4	44	65	65	65, 69	65	65, 68 70, 75	65, 68 74
Alterung dünner Schichten	11, 16	49, 54				70, 72		
Anisotropie der plastischen Eigenschaften nach dem Walzen	34, 35							
— nach der Rekristallisation	42							
Anlaufbeständigkeit, Prüfung	25, 26							
Anlaufen	13, 16, 23—28, 32				83	87		
— Einfluß der Atmosphäre	24—25							
— — von Deckschichten	25							
— — der Oberflächenbeschaffenheit	25—26							
— Reflexionsabfall	25							
Anlaufgeschwindigkeit, Messung	27—28							
Anlaufschutz	28—30, 78							
— durch Lacküberzüge	29							
— durch metallische Überzüge	28—29, 78							
— durch oxydische Deckschichten	29—30							

	Silber	Gold	Iridium	Osmium	Palladium	Platin	Rhodium	Ruthenium
Atomgewicht				1				
— -nummer				1				
— -radius				1,2				
Ätzen	7, 38	60			88, 89, 99			
Ausblühungen	32—33							
Ausbreitung von Quecksilber	21							
— — bei Bearbeitung	38							
Ausdehnungskoeffizient	10	48			69, 70			
— bei Bearbeitung	36							
— kubischer von flüssigem Silber	8							
Bearbeitung	57	57	98, 100	96	96	96, 97	98, 100	96
Biegezahl, Erholung	31				91	91		
Blattmetalle	57	54,57,58			81	81		
— Textur		61						
Brechungsindex		54, 55						
Bromidschichten, Dickenwachstum	32							
Bruchquerschnitts- abnahme	18	57			81, 90	81, 90		
— bei Bearbeitung		62			90	90		
— Temperaturabhängigkeit					82	82		
Chloride, Flüchtigkeit	32	60, 61						
Chemische Affinität				2				
— Beständigkeit	2, 30, 31, 32	2, 51, 60			2, 82, 87, 88			
Corbino-Effekt	14							
Dampfdruck	8, 9, 13	46, 51				67		
— bei Bearbeitung	36							
Dauerfestigkeit		57						
Dehnung	18, 19	57			81, 90	81, 90		
— bei Bearbeitung	35	62			90, 91	90, 91		
— Temperaturabhängigkeit					82	82		
Deville-Debray-Ofen						94		
Dichte	8	46				66		
— bei Bearbeitung	36, 163	61				90		
— von flüssigen Metallen	8	46						
— von Preßlingen		46						
— Temperaturabhängigkeit	8	46						
Dichteänderung beim Schmelzen	8	46						

	Silber	Gold	Iridium	Osmium	Palladium	Platin	Rhodium	Ruthenium
Druckversuch	19							
Durchlässigkeit dünner Schichten	16	54, 55				78	79	
Elastische Konstanten von Einkristallen	21	58						
Elastizitätsmodul	18, 19	56	79			79		
— bei Bearbeitung	37							
— Temperaturabhängigkeit	18, 19	56				79		
Emanationsabgabe, Temperaturabhängigkeit	40							
Energieaufnahme bei Bearbeitung	36							
Entwicklung dünner Schichten	17							
Erholung	38—40	63—64			91-92	91—92, 97		
Ermüdungsgrenze von Einkristallen	21							
Erstarrungsschrumpfung	8	46						
Ettinghausen-Effekt.	14	52	74		74			
Farbe	16	53						
— dünner Schichten	17	53, 54						
Federkraft, Erholung	39				91	91		
Festigkeitseigenschaften	18, 19	51			80, 81	73, 80, 81		
— Gase, Einfluß					81			
Fließdruck	18, 20	57				81		
Folie, galvanische Herstellung		58						
Galvanische Abscheidung, Textur	5	45						
— — von Einkristallen	5							
Goldschlägerei		57—58						
Geruch und Geschmack	23							
Gießen	120, 277	45				96		
Gitterkonstanten	4	44				66		
Gleitebenen	33	61						
Gleitmodul	18, 19	56			79	79		
— bei Bearbeitung	37							
— Temperaturabhängigkeit	19	56			80	80		
Gleitrichtungen	33	61						
Glühel elektrische Austrittsarbeit	17	55				79		
Graustrahlung	62	62				62		
— bei Bearbeitung	62	62				62		

	Silber	Gold	Iridium	Osmium	Palladium	Platin	Rhodium	Ruthenium
Haarsilber	4—5							
Halleffekt	14	52	74		74	74		
— von dünnen Schichten	14	52			74	74		
Halogene, Angriff, Löslichkeit	32	60, 61				88		
Härte	18, 19	57, 63			80, 81, 90			
— bei Bearbeitung	35, 37	62			90, 91	90, 91		
— von Preßlingen	20, 118	63						
— Änderung durch Mischkristalle bildende Zusätze	101							
— Einfluß der Walztextur	35							
Innere Reibung	17							
Ionenradius				1, 2				
Isotope				1				
Jodidschichten, Dickenwachstum	32							
Kaltbearbeitung, Folgen	33—38	61—63			89-91	89—91		
Katalyse	183	183				2, 3, 97		
Kompressibilität	18	58	80			80		
— von Einkristallen	21	58						
Kontakte	13	51				51, 73		
— Übergangswiderstand	13	51				73		
Kornwachstum beim Glühen	42—44	64				97	100	
Kriechen von Einkristallen	20, 21							
Kristallgitter	4	44			65			
Kristallisation	4—7	45—46			65—66			
— durch chemische Reduktion	5							
— dünner Schichten	6, 7, 44	44, 45			44, 66	44, 66		
— durch galvanische Abscheidung	5	45						
— von Haarsilber	4—5							
— aus der Schmelze	7	45, 46					100	
Kristallisationsgeschwindigkeit		46						
Kurzversuche zur Prüfung der Anlaufbeständigkeit	26, 27							
Längenänderung von Einkristallen unter Druck	21	58						

	Silber	Gold	Iridium	Osmium	Palladium	Platin	Rhodium	Ruthenium
Leitungselektronen, freie Weglänge						71		
Lichtelektrische Austrittsarbeit und Grenzwellenlänge . .	17	55			79	79	79	
Löslichkeit in Alkalyanidlösung	32, 33	60						
— — Ferrichlorid und Ferrisulfat	38	60						
— — — bei Bearbeitung	38							
— — Laugen	30	60				88		
— — Säuren	31	60				87, 88		
— — — bei Bearbeitung	38							
— bei Wechselstrom-elektrolyse						89		
— in Schmelzen von Alkalien, Salzen, Oxyden, Silikaten . . .	30, 275, 276	59				88		
— — Wasser	22							
Lote						97, 98		
Metallübertragung bei Kontakten	13, 50	51, 59			51	51, 73		
Membranen, Herstellung	135							
Nernst-Effekt	14	52	74		74	74		
Netzweberei						96, 97		
Oberflächenspannung . .	17	55						
— gegen Flüssigkeiten und Flüssigkeit und Gas	56	56				56		
Ohms Gesetz, Abweichung bei hoher Stromdichte	11	48						
Oligodynamische Wirkung	22—23	59						
Oxyde, flüchtige (intermediäre)	121, 275, 276		86, 87	85	86	86	86	85
Oxydation	21—23	59			82—83, 85			
Oxyde, Bildungswärmen	275, 276		85		85		85	
— Dissoziation	274		84, 85		84, 85	84	85	
— Stabilisierung durch Siliziumdioxid und Aluminiumoxyd . .					85			
Oxydische Deckschichten	21, 22	59				82		

	Silber	Gold	Iridium	Osmium	Palladium	Platin	Rhodium	Ruthenium
Peltier-Effekt	15	53			78	78		
Plastizität	19,20,57	57						
Plattierung	31							
Polierte Oberfläche, Struktur		44, 45						
Polonium, Fällungs- geschwindigkeit	38							
— bei Bearbeitung	38							
Potential	30							
— bei Bearbeitung	37—38							
— dünner Schichten		53						
Proportionalitätsgrenze	19	56			81, 90	81, 90		
— — bei Bearbeitung	19	56			90, 91	90, 91		
Quecksilberaufnahme bei Bearbeitung	163							
Querdehnungszahl	18	56			79	79		
Reflexion	15—16	53—54	78		78	78	78	
— bei Bearbeitung	37							
— dünner Schichten	6, 16	53, 54				78	79	
— Einfluß von Rekristal- lisation und Korn- wachstum	39							
— Temperaturabhängig- keit	16	53						
Reibungswiderstand	18							
Reinheitsgrad	100	177			224—225			
Rekristallisation	39—43	63—64	92	92	91-92	88,91,92	100	
— Emanationsabgabe	40							
— von Lamellen	18							
Rekristallisations- diagramm	43	64—65				91—92		
Rekristallisationstempe- ratur	39—41	63, 64			91	91		
— Einfluß des Bearbei- tungsgrades	39	63			91	91		
— — von Dauerbean- spruchung	40							
— — von Gasen und an- deren Verunreinigun- gen	40, 41	63, 64						
— — von Kupfer	41	64						
— — von Silber		64						
— — von Mischkristalle bildenden Zusätzen	40—41	64						
— — — Zwischenglü- hungen	40							
Rekristallisationstextur	41, 42	63			91			

	Silber	Gold	Iridium	Osmium	Palladium	Platin	Rhodium	Ruthenium
Rekristallisationstextur								
— Einfluß auf die plastischen Eigenschaften	42							
Righi-Leduc-Effekt	14	52	74		74			
Rubinglas		59						
Sammelkristallisation	43—44	63, 64			92	92, 97, 98	100	
— Einfluß von Fremdmetallen	44							
— und plastische Eigenschaften	44	64			92	92		
— Verhinderung durch Ni	44							
Sauerstofftension von Oxyden, Anstieg durch Edelmetalle	121	217				87, 92, 93		
Schmelzen	277					92, 95, 226—227		
Schmelzpunkt	8, 13	46, 51		67		67, 73	67	
— Einfluß von Verunreinigungen	8	46						
Schmelzsicherung	13							
Schmelztiegel						94, 95		
Schmelzwärme	9	47				67, 69		
Schrumpfung von Lamellen	17—18	55						
Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd, Reaktion bei erhöhter Temperatur						87		
Schweißen	11	179				97	100	
Siedetemperatur	9	46				67		
Sinterverfahren						93, 95		
Spannungs-Dehnungsschaubild von Einkristallen	20, 21	59						
Spezifische Wärme	9	47				67—69		
— — von flüssigem Metall	9	47						
— — bei Bearbeitung	36	61						
— — Einfluß von Gasen	9							
Spontanrekristallisation	40							
Spratzen	101	178				93, 279		
— Verhinderung	120, 277							
Streckgrenze von Einkristallen	20	58						
Sulfidschichten, Dickenwachstum	24, 27						87	
— — Bestimmung	27, 28							
Suszeptibilität	13	52				73, 74		
— bei Bearbeitung	37	62				90		
— beim Schmelzen	13	52						

	Silber	Gold	Iridium	Osmium	Palladium	Platin	Rhodium	Ruthenium
Texturen	4, 5, 7, 34,41,42	45, 61 63			66,90, 91	66, 89		
Thermoelemente	14		76,77			74—76	76	
— hoher Empfindlichkeit						76		
— für hohe Temperaturen			76,77				76	
— Iridium-Iridiumrhodium			77					
— Iridium-Iridiumruthenium			76,77					
— Platin-Platinrhodium						76		
— — — rhodium						76		
— Platin-Platinrhodium						2, 75, 76, 232		
— — — Eichwerte						75		
— — — Empfindlichkeit						75		
— — — Einfluß von Verunreinigungen						75, 290		
— Rhodium-Platinrhodium							76	
— Silber-Konstantan	14							
— Schutzrohrmaterial				77				
Thermokräfte	14, 15	52				74, 75 76 90	75	
— bei Bearbeitung	37	62						
— dünner Schichten		53						
— gegen seine Mischkristalle	15	15						
— Einfluß von Verunreinigungen						74, 75, 90, 290		
Tiefung	35				81, 90	81, 90		
— bei Bearbeitung	35				90	90		
— Einfluß der Walztextur	35							
Thomson-Effekt	15	53			77, 78	77, 78		
Transversaleffekte	13, 14	52	74		74	74		
Troutonsche Konstante	9	47				67		
Umwandlungspunkt dünner Schichten	6	45	66		66, 72	66, 72	66,72	
Verdampfung	8, 13	46, 51		67		67, 73		67
— Anstieg durch Sauerstoff	275, 276		86,87 89	86, 89		67, 86 89		86, 89
Verdampfungswärme	9	47				67		
Verunreinigungen	100, 101	177			224—225			

	Silber	Gold	Iridium	Osmium	Palladium	Platin	Rhodium	Ruthenium
Verunreinigungen, Einfluß auf die technologischen Eigenschaften	101	177-178			225—227			
Verwendung	2, 3, 13, 31	2, 50, 51, 57, 58, 59, 178	2, 73, 76, 77	2, 96, 227, 228	2, 76, 81, 227, 228, 233, 236	2, 3, 71, 73, 81, 86, 97, 224	73, 78, 227, 228	2, 227, 228
Wahrnehmbarkeit dünner Schichten	17							
Walzbarkeit	58	58			58	58		
Walztextur	34	61			91	89		
— Einfluß auf die plastischen Eigenschaften	35	61						
Wärmeleitfähigkeit	9, 10	47	69		69	69	69	
— bei Druck	10	47				69		
— Einfluß der Korngröße		47						
— im Magnetfeld	10	47						
— Einfluß von Verunreinigungen		47						
— bei Zug	10				69			
Wasserstoffkrankheit					279	279		
Wendetemperatur der Eigenschaften	39, 43	63			91	91		
Widerstand	10—13	48—50			70—73			
— bei Aufladung		12						
— — Bearbeitung		36			90	90		
— — Druck		12	49	70, 73		70, 73		
— dünner Drähte						71		
— dünner Schichten	6, 11	45, 49			72	71, 72	72	
— Einfluß von Gasen					72, 73	72, 73		
— von flüssigen Metallen	11	48						
— Einfluß von Mischkristalle bildenden Zusätzen	12	49						
— — der Korngröße	11							
— im Magnetfelde	12	50				73		
— — — Anisotropie von Einkristallen	50	50						
— — — bei Bearbeitung	36	62						
— von Preßlingen		48, 49				71		
— bei der Rekristallisation	39							
— Temperaturkoeffizient	10	48		70, 71		2, 70, 71	70, 71	

	Silber	Gold	Iridium	Osmium	Palladium	Platin	Rhodium	Ruthenium
Widerstand, Temperaturkoeffizient bei Bearbeitung						90		
— Einfluß von Verunreinigungen	11	48				70, 71		
— bei Zug	12				70, 73	2, 71		
Widerstandsthermometer Wiedemann-Franz'sche Zahl	10	48	70		70	70, 73	70	
Ziehtextur	34	61			90	89		
Zugfestigkeit	18, 19	57			80, 81, 90			
— bei Bearbeitung	35, 37	62			90, 91			
— Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit						81		
— — — Rekristallisationstextur	42							
— Temperaturabhängigkeit	20				82			
— — bei Bearbeitung	39							
— Einfluß der Walztextur	35							
Zwillingsgleitung	33, 34	63				99, 100		

Ag-Al 141—143.

Aluminiumlegierungen, Einfluß von Silber 143.

Anlaufen 143.

Aufbau 141.

Aushärtung 141—142.

Bildungswärme 141.

Dichte 143.

Entmischung, Gefügebildungen 142.

Entmischungsvorgänge 141, 142.

Härte 101, 142, 143.

Magnesium und Mangan, Einfluß auf die Festigkeit 142.

Oxydschichten 143.

Physikalische Eigenschaften 141.

Polierbarkeit 143.

Potential 141, 143.

Reflexion 142, 143.

Rekristallisationstemperatur 40.

Schmelzen und Bearbeiten 143.

Suszeptibilität 142.

Thermoelektrische Kraft 141.

Widerstand 135, 141, 143.

Ag-Al-Cu 160.

Aushärtung 160.

Ag-Al-Mn 176.

Aufbau 176.

Ferromagnetismus 176.

Wärmebehandlung 176.

Ag-Al-Pd 269.

Aushärtung 269.

Ag-Au 179—183.

Aufbau 179.

Bildungswärme 180.

Chemische Eigenschaften 180—183.

— — bei Bearbeitung 181.

Chlorierung 182.

Dichte 179.

Einkristalle, Einwirkungsgrenze 182.

Einwirkungsgrenze 180—182.

— und Edelmetallprobierkunde 181.

Elastische Konstanten von Einkristallen 180.

Farbe 180.

Festigkeit 180.

Gitterkonstante 179.

Gleitmodul von Einkristallen 180.

Härte 179.

Hallkoeffizient 179.

- Katalyse 183.
 Kompressibilität 180.
 Löslichkeit in Gold und Silber lösenden Angriffsmitteln 182.
 Metallüberführung bei Kontakten 51.
 Molekularwärme 241.
 Potential 179, 182.
 Radium F, Ausfüllung 193.
 Rekristallisationstemperatur 40, 64.
 Rekristallisationstextur 180.
 Schubspannung 180.
 Spannungs-Dehnungsbild von Einkristallen 180.
 Streckgrenze von Einkristallen 180.
 Suszeptibilität 50, 179.
 Thermokraft 179.
 Walztextur 180.
 Widerstand 179.
 — magnetischer Koeffizient 50, 179.
 — bei tiefer Temperatur 179.
 Zugfestigkeit 179, 180.
- Ag-Au-Cu 208—212.**
 Ätzung 211—212.
 Anlaufen 211.
 — durch elektrolytische Vorgänge 211.
 Aufbau 208.
 Aushärtung 209, 220.
 — Einfluß von Aluminiumzusatz 217.
 — in Gußlegierungen 214.
 — Überlagerung mit der Erholung 213
 Ausscheidungsverlauf, Einfluß des Goldgehaltes 208.
 Bearbeitung 220.
 Chemische Eigenschaften 210—212.
 Desoxydation 219.
 Einfluß von Aluminium, Eisen, Mangan, Zinn auf die Eigenschaften 217.
 Einwirkungsgrenzen 210—211.
 Farbe 210.
 — bei Bearbeitung 210.
 — bei Rekristallisation 210.
 Gase, Löslichkeit 217, 218.
 Gießen 218—220.
 Goldgehalt technischer Legierungen 212, 213.
 Gußzustand, Härte 214.
 — — Einfluß auf die Bearbeitungshärte 214.
 Härte 209, 213.
 Kupferoxydul, Löslichkeit in den Schmelzen 218.
 Liquidusisothermen 208.
- Mechanische Eigenschaften, Abhängigkeit vom Bearbeitungsgrad 213.
 Mischungslücke 208.
 Kornverfeinerung durch Platinmetalle 272, 273.
 Oxydation beim Schmelzen 218.
 Porige Güsse 218.
 Rekristallisationstemperatur, Abhängigkeit vom Verformungsgrad 213.
 Sammelkristallisation 220.
 Schmelzen 217—219.
 Spannungskorrosion 211.
 Thermoelektrische Kraft 209.
 Umwandlungen des Systems Au-Cu, Störung durch Ag 208.
 Widerstand 209.
 — bei Kaltbearbeitung 209.
 — bei Rekristallisation 210.
 Zugfestigkeit 209.
 Zunderung 212, 220.
- Ag-Au-Cd-Cu-Zn 214—215.**
 Farbe 214.
 Härte 214.
 Schmelztemperatur 214, 215.
 Zugfestigkeit 214.
 Verwendung 214.
- Ag-Au-Cu-Ni 216—217.**
 Aufbau 216.
 Aushärtung 217.
 Farbe 216.
 Mechanische Eigenschaften 216.
 Zulässiger Ni-Gehalt technischer Legierungen 216.
- Ag-Au-Cu-Pb 177, 178, 211.**
 Bearbeitbarkeit 177, 178.
 Verhalten gegen Salpetersäure 211.
- Ag-Au-Cu-Pd 270—271, 272.**
 Aushärtung 270.
 Farbe 270, 271.
 Kornverfeinerung 272.
 Mechanische Eigenschaften 270, 271.
 Schmelzbereich 270.
 Verwendung 269, 270.
- Ag-Au-Cu-Pd-Pt-Zn 269.**
 Aushärtung 269.
- Ag-Au-Cu-Pt 269—273.**
 Aufbau 271.
 Ausdehnung 271.
 Aushärtung 271, 272.
 Dauerfestigkeit 57.
 Kontraktion 271.
 Kornverfeinerung 272.

- Mechanische Eigenschaften 57, 269, 271.
 Längenänderung bei der Wärmebehandlung 271.
 Schmelzintervall 271.
 Schwereseigerung 271.
 Umgekehrte Blockseigerung 272.
 Verwendung 269.
Ag-Au-Cu-Zn 214—218.
 Anlaufen 215, 216.
 — Einfluß von Palladium 216.
 Dichte 215.
 Farbe 214.
 Gießen 214.
 Härte 214.
 Korrosion 215.
 — Einfluß von Palladium 216.
 Lote 214—215.
 — Kadmiumzusatz 215.
 — Zinnzusatz 215.
 Oxydation beim Schmelzen 218.
 Porenbildung beim Gießen 218.
 Schieferbruch 218.
 Schmelzen 218.
 Schmelzintervall 215.
 Spannungskorrosion 215, 216.
 Verwendung 214.
 Zinkabbrand beim Schmelzen 218.
 Zugfestigkeit 214.
Ag-Au-O 277, 278.
 Sauerstofflöslichkeit in festen Legierungen 278.
 — — flüssigen Legierungen 277.
Ag-Au-Pt 13.
 Kontakte 13.
Ag-Be 130—133.
 Anlaufen 131—132.
 Aufbau 130—131.
 Aushärtung 131.
 Bearbeitung 131.
 Grobkörniges Gefüge 131.
 Korrosion 131, 132.
 Löslichkeit in Salpetersäure 132.
 Oxydschichten 132.
 Polierbarkeit 131.
 Reflexion 131.
 Schmelzen 132.
 Schwereseigerung 131.
 Suszeptibilität 131.
Ag-Be-Cu 132.
 Zunderung 132.
Ag-Bi 151.
 Bearbeitbarkeit 151.
 Bildungswärme 151.
 Chemisches Verhalten 151.
 Dichte 151.
 Elektrolyse geschmolzener Legierungen 151.
 Potential 151.
 Suszeptibilität 151.
 Widerstand 151.
Ag-Cd 136—139.
 Anlaufen durch Schwefelverbindungen 138.
 Aufbau 136.
 Bildungswärme 137, 138.
 Farbe 137.
 Kadmium, Einfluß auf die Sammelkristallisation von Ag 44.
 Liquiduskurve, Präzisionsmessungen 137.
 Löslichkeit in Salpetersäure 138.
 Mechanische Eigenschaften 138.
 Potential 137, 139.
 Quecksilberaufnahme bei Kaltbearbeitung 163.
 Rekristallisationstemperatur 40.
 Suszeptibilität 138.
 Umwandlungen, Einfluß auf Elastizitätsmodul 157.
 — — — Farbe 136, 137.
 — — — Härte 137.
 — — — thermische Ausdehnung 137.
 Weichlote 138.
 Widerstand 135.
 Zugfestigkeit 138.
Ag-Cd-Cu 159—160.
 Anisotropie der plastischen Eigenschaften von Walzblech 117.
 Aufbau 159.
 Aushärtung 159, 160.
 — Einfluß der Atmosphäre beim Glühen 159.
 — — von Nickel 159.
 Chemisches Verhalten 160.
 Lagermetall 159.
 Mechanische Eigenschaften 159.
 Tiefziehbleche 159.
 Verwendung 159.
Ag-Cd-Sb 160.
 Aushärtung 160.
Ag-Co-Pd 269.
 Aushärtung 269.
Ag-Cr 102.
 Anlaufbeständige Legierungen 102.
 Aufbau 102.

Ag-Cu 102—130.

Abfallschmelzen 119, 120.
 Abtreibschmelzen 276—277.
 Abnutzungswiderstand 107.
 Ätzung 115.
 Alterungstemperatur, Einfluß auf die Aushärtung 109—110.
 Anlaufen 26, 114—115.
 Aufbau 102—104.
 Auflösung in Kaliumcyanidlösung 115.
 Aushärtung, Einfluß auf die Anisotropie der plastischen Eigenschaften 117.
 — und Erholung, Überlagerung 117 bis 118.
 — Einfluß auf die Verfestigung bei Bearbeitung 117.
 — praktische Bedeutung 130.
 Ausscheidungsverlauf bei Einkristallen 108—109.
 — vorformter rekristallisierter Legierungen 108—109.
 Ausscheidungsvorgänge 108—112.
 Bearbeitung, Einfluß auf die Aushärtung 111, 112, 117.
 Beizen 114.
 Blankglühen 128, 129.
 Blasensilber 122.
 Blockguß 118—119.
 Chemische Eigenschaften 112—116.
 Dehnung 111, 117.
 Desoxydation und Entgasung 124—126.
 — mit Phosphor, Reaktionsschema 125, 126.
 Desoxydationsmittel 125.
 Dichte 106, 107.
 — und spezifisches Volumen geschmolzener Legierungen 106.
 Eutektische Schmelzgeschwindigkeit 107.
 Formguß 118.
 Gase, Löslichkeit 120—122.
 Gasinhalt in Blasensilber 122—124.
 Gegossene Legierungen, Eigenschaften 107.
 Gießtemperatur 124.
 Glühen 117, 118.
 Härte 110, 111, 117, 118, 126.
 — von Preßlingen 118.
 Härteänderung während der Ausscheidung 110, 111.
 Innere Reibung geschmolzener Legierungen 107.
 Kaltaushärtung 108, 110.
 Kaltverformung 116, 117.

Katalyse 115.
 Koagulation 110, 112.
 Korngröße, Einfluß der Erstarrungszeit 104.
 — — — Zusammensetzung 104.
 Kornsilber 119.
 Korrosion 112—113.
 Kristallisation 104.
 Kristallkorngefüge, Verhalten bei der Bearbeitung 116—117.
 Längenänderung beim Glühen von Walzblech 117.
 Laugen, Angriff 115.
 Mikroskopische Verfolgung der Ausscheidung 109, 111, 112.
 Mosaikstruktur 109.
 Münzzaine 105.
 Oberflächenfehler 118, 119, 120.
 Oberflächenspannung geschmolzener Legierungen 106.
 Oxydation 113—114.
 — von versilbertem Kupfer 114.
 Physikalische Eigenschaften 106—108.
 — — Richtungsänderung an der Sättigungsgrenze der Mischkristalle 107.
 Plastische Eigenschaften, Änderung während der Ausscheidung 109—111.
 Porenbildung beim Gießen 120, 122, 124.
 Reflexion 107, 108.
 Rekristallisation 41, 116, 117, 118.
 — Einfluß auf die plastischen Eigenschaften 117, 118.
 Rekristallisationsgefüge 116.
 Säuren, Löslichkeit 115, 144.
 Sammelkristallisation 130.
 Sandguß, mechanischen Eigenschaften 119.
 Sauerstoffaufnahme durch Schmelzen 120.
 Schieferbruch 128.
 Schmelzen und Gießen 118—126.
 Schmelzgut, Zusammensetzung 119 bis 120.
 — Verunreinigungen 120.
 Schwefeldioxyd, Reaktion mit der Schmelze 121—122.
 Schwereseigerung 105.
 Sphärolithe 104.
 Sulfidbildung 114—115.
 Suszeptibilität 107.
 Technologie 118—130.
 Textur bei der Ausscheidung 112.
 Tiefung von Walzblech 117, 126.

- Übersättigungsgrad, Einfluß auf die Aushärtung 110, 111.
 Umgekehrte Blockseigerung 105—106.
 — — bei Einkristallen 105, 108.
 — — durch Schwefeldioxyd 106.
 Verdeckte Wasserstoffkrankheit 129.
 Verformungstextur von Eutektikum 34.
 Verteilung der Gasporen im Guß 124.
 Verwendung 102.
 Walztextur 116.
 — Einfluß auf die plastischen Eigenschaften 116, 117.
 Warmaushärtung 108.
 Warmrisse 124, 127.
 Warm Schmieden 127, 128.
 — Überhitzung 127.
 Wasserdampf, Reaktion 121.
 Wasserstoff, Löslichkeit 120, 121.
 Weißsieden 114.
 Widerstand, Änderung während der Ausscheidung 110.
 Zipfelbildung beim Rundzug 129.
 Zugfestigkeit 107, 117, 118, 126.
 — Änderung bei der Aushärtung 111.
 Zunderung 113—114, 128.
- Ag-Cu-Li 126, 127.**
 Chemische Eigenschaften 127.
 Lithiumoxyd im Guß 127.
 Plastische Eigenschaften 126.
 Schmelzintervall 126.
- Ag-Cu-Mg 160.**
 Aushärtung 160.
- Ag-Cu-Ni 157, 216.**
 Aufbau 216.
 Schmelzen 157.
- Ag-Cu-Ni-Zn 156—159.**
 Aushärtung 157—158.
 Farbe 158.
 Korrosion 158.
 Mechanische Eigenschaften 158.
 Nickelgehalt, günstigster 157.
 Sammelkristallisation 158.
 Sättigungsgrenze der α -Kristalle für Nickel 157.
 Schmelzen 158, 159.
 Schmelztemperatur 157.
 Umgekehrte Blockseigerung 157.
- Ag-Cu-O 120, 124, 128.**
 Aufbau 120.
 Mechanische Eigenschaften 124, 128.
- Ag-Cu-P 126—127.**
 Anisotropie der plastischen Eigenschaften von Walzblech 117.
 Aufbau 126.
 Chemische Eigenschaften 126.
 Lote 128.
 Mechanische Eigenschaften 101, 126.
 Versilberung 127.
 Warmsprödigkeit 127.
- Ag-Cu-Pd 266—268.**
 Aushärtung 268.
 Entmischung und Umwandlungen 267, 268.
 Kadmiumzusatz, Einfluß auf Schmelzpunkt, Härte und Aushärtung 268, 269.
 Löslichkeitsisothermen im festen Zustand 266, 267.
 Verwendung 266, 267.
 Widerstand 267.
 Zinnzusatz, Einfluß auf Schmelzpunkt, Härte und Aushärtung 268, 269.
 Zugfestigkeit 268.
 Zunderung 268.
- Ag-Cu-Sb 160.**
 Aushärtung 160.
- Ag-Cu-Si 160.**
 Aushärtung 160.
- Ag-Cu-Zn 152—159.**
 Anlaufen 154.
 Aufbau 152—153.
 Aushärtung 153—154.
 Dehnung 154, 155.
 Härte 153, 155.
 Homogenisierung 153.
 Korrosion 154.
 Lote 153, 154—156.
 — Einfluß von Aluminium 156.
 — — — Blei 156.
 — — — Eisen 156.
 — — — Kadmium 155, 156.
 — — — Nickel 156.
 — Zusammensetzung für verschiedene Werkstoffe 154—155.
 Sammelkristallisation 153, 156.
 — Verhinderung durch Nickel 158.
 Spez. Gewicht 154.
 Verwendung 153.
 Widerstand 154.
 Zugfestigkeit 153, 154, 155, 156.

Ag-Fe 102.

Gegenseitige Löslichkeit 102.
Gießen von Armco-Eisen mit Silber-
zusatz 102.
Korrosion von silberhaltigem Eisen 102.

Ag-H 278.

Diffusion 278.
Rekristallisationstemperatur des Ag,
Einfluß von H_2 40.
Silberhydrid 279.
Wasserstofflöslichkeit 278.

Ag-H-Pd 287, 288—289.

Gitter 289.
Lichtelektrischer und thermoelektri-
scher Effekt 289.
Löslichkeitsisothermen 288—289.
Übersättigung 288.
Wasserstofflöslichkeit bei kathodischer
Beladung 288, 289.
— — erhöhter Temperatur 287.
Widerstand 289.

Ag-Hg 139—140.

Anlaufen durch Schwefelverbindungen
140.
Elektrolyse 140.
Feuerversilberung 140.
Kontraktion 140.
Potential 140.
Quecksilberverdampfung 140.
Silber, Löslichkeit in flüssigem Queck-
silber 139.
Thermoelektrische Kraft 139.
Widerstand 139—140.

Ag-Hg-Sn 160—175.

Alterung und künstliche Alterung
162—164.
Amalgamation, erforderliche Queck-
silbermenge, Einfluß des Silber-
gehaltes 164.
— Verlauf, Einfluß der Vorbehandlung
der Feilung 167.
— — — der Art der Mischung 167.
Anlaufen durch Schwefelverbindungen
173.
Aufbau 161—162.
Bruchfestigkeit 170—171.
Diffusionsvorgänge 166, 167.
Druckfestigkeit 170.
Eigenschaften, Einfluß von Aluminium,
Antimon, Blei, Kadmium, Magne-
sium, Mangan, Wismut 175.

Eigenschaften, Einfluß von Gold 174.

— — — Kupfer 174.
— — — Platin 174—175.
— — — Zink 174.
Endhärte 164, 165.
— Einfluß des Silbergehaltes der Fei-
lung 165.
— — — Quecksilberzusatzes 165.
Erhärtung 164—167.
— Einfluß des Quecksilberzusatzes 165.
— — der Vorbehandlung der Feilung
165.
— — der Zusammensetzung der Fei-
lung 165.
— Messung 165.
— Vorgänge in den Amalgamen 165 bis
167.

Fließen 170.

Goldamalgam 173.

Härte 164, 170, 171.

Kantenfestigkeit 170.

Kontaktkorrosion 173.

Korrosion 171—173.

Korrosionsversuche 172—173.

Mechanische Eigenschaften 170—171.

— — Abhängigkeit von der Vorbehand-
lung der Feilungen 170.
— — — — den Arbeitsbedingungen bei
der Amalgamierung 170.

Mischungsverhältnis 165.

Platin-Gold-Amalgam 173.

Potential 171.

Quecksilberaufnahme frischer Feilung
163.

— gealterter Feilung 163.

Quecksilbergehalt der Amalgame, Ab-
hängigkeit von Mi-
schungsverhältnis und
-dauer 164.

— — — — vom Preßdruck 164.

Quecksilbervergiftung 172.

Silber-Zinn-Legierungen, Zerkleinerung
162.

Spaltfestigkeit 171.

Volumenänderungen 167—170.

— Einfluß des Abpreßdruckes 169.

— — der Arbeitsbedingungen bei der
Mischung 167.

— — — Korngröße der Feilung 168.

— — des Silbergehaltes der Feilung 168.
— — der Vorbehandlung der Feilung
167.

— — — Temperatur 169.

— Ursache 169—170.

Waschen der Amalgame 163, 167.

Zahnamalgame, Aufbau 162.

— notwendige Härte 164.

— Zusammensetzung der technischen Amalgame 162, 173.

Ag-In 144.

Anlaufen 144.

Aufbau 144.

Bearbeitbarkeit 144.

Galvanische Abscheidung 144.

Härte 144.

Löslichkeit in Säuren 144.

Präzisionsmessungen der Liquidustemperatur 137.

Widerstand 144.

Ag-Li 101.

Bearbeitbarkeit 101.

Ag-Mg 133.

Anlaufen 133.

Bearbeitbarkeit 133.

BildungswärmederflüssigenLegierungen 133.

Gießbarkeit 133.

Einfluß von Silber auf Magnesiumlegierungen 133.

— — — — die Korrosion thalliumhaltiger Mg-Legierungen 133.

Härte 101, 133.

Siedetemperatur 133.

Widerstand 133.

Ag-Mg-Zn 160.

Aushärtung 160.

Ag-Mn 151—152.

Anlaufen 152.

Aufbau 151.

Härte 101, 152.

Mechanische Eigenschaften 152.

Potential 152.

Widerstand 135, 143, 152.

Ag-Mn-Pd 269.

Aushärtung 269.

Ag-N 279.

Rekristallisationstemperatur von Ag, Einfluß von N₂ 40.

Stickstofflöslichkeit 279.

Ag-Ni 157, 216.

Mischungslücke im flüssigen Zustand 157, 216.

Sammelkristallisation 44.

Ag-Ni-Pd 269.

Aushärtung 269.

Ag-O 273—277.

Adsorption von Sauerstoff 274.

Desoxydation von Silber 277.

Diffusion von Sauerstoff 274.

Druckabhängigkeit der Sauerstofflöslichkeit 273.

Geschwindigkeit der O₂-Aufnahme 273.

Löslichkeit von Sauerstoff in festem Ag 273—274.

— — — in flüssigem Ag 273.

Rekristallisationstemperatur von Ag, Einfluß von O₂ 40.

Schmelzpunkterniedrigung des Silbers 8, 274.

Zustandsbild 274.

Ag-P 101.

Aufbau 101.

Phosphorlöslichkeit in flüssigem Silber 101.

Spratzen 101.

Ag-Pb 147—149.

Anlaufen 149.

Anodische Löslichkeit in Chrombädern 149.

— — bei der Elektrolyse von Alkalichloriden 149.

— — in sauren Zinksulfatlösungen 149.

Aufbau 147.

Bildungswärme 147.

Bruchfestigkeit 148.

Chemische Eigenschaften 148, 149.

Dichte 148.

Diffusionskonstante von Silber in Blei 147, 148.

Elektrolyse geschmolzener Legierungen 148.

Härte 148.

Kristallisationsgeschwindigkeit von Blei 147.

Lagermetall 148.

Lote 148.

Potential 149.

Restwiderstand 148.

Supraleitfähigkeit 148.

Wasserstoffüberspannung 149.

Ag-Pb-Zn 175—176.

Aufbau 175.

Entmischungslinie der Schmelzen 176.

Parkes-Verfahren 175.

Verteilungskoeffizient von Silber 176.

Ag-Pd 247—249, 268—269.

Anlaufbeständigkeit 248.
 Anodische Auflösung 248.
 Aufbau 247—248.
 Ausdehnungskoeffizient 248.
 Farbe 248.
 Gitterkonstante 248.
 Härte 248.
 Kontakte Metallüberführung 248—249.
 Mehrstofflegierungen auf Ag-Pd-Grundlage 268—269.
 — — — — Härte und Aushärtung 269.
 — — — — Chemisches Verhalten 269.
 — — — — Spannungskorrosion 269.
 Potential 248.
 Widerstand 248.
 Zugfestigkeit 248.

Ag-Pt 245—247.

Aufbau 245.
 Bearbeitbarkeit 246.
 — Einfluß der Wärmebehandlung 246—247.
 Dehnung 246.
 Einwirkungsgrenze 247.
 Gitterkonstante 246.
 Härte 246.
 Homogenisierung 246.
 Katalytische Verbrennung von Ammoniak 247.
 Korrosion 247.
 Seigerung 245.
 Thermokraft 246.
 Verwendung 245.
 Wärmebehandlung 246, 247.
 Widerstand 246.
 Zugfestigkeit 246.

Ag-Pt-Rh 247.

Katalyse der Ammoniakverbrennung 247.

Ag-Sb 149—151.

Anlaufen 151.
 Antimon, Einfluß auf die Sammelkristallisation von Ag 44.
 Aufbau 149.
 Bearbeitbarkeit 151.
 Bildungswärme 150.
 Dichte 150.
 Elastizitätsmodul 150.
 Elektrolyse geschmolzener Legierungen 150.
 Farbe 151.
 Härte 101, 151.

Hall-Effekt 150.

Liquidustemperatur, Präzisionsmessungen 137.

Mechanische Eigenschaften 151.

Potential 150.

Rekristallisationstemperatur 40.

Suszeptibilität 150.

Thermokraft 150.

Wasserstoffüberspannung 150.

Widerstand 135, 150.

Zugfestigkeit 151.

Ag-Si 144, 145.

Anlaufen 145.

Aufbau 144.

Mechanische Eigenschaften 144, 145.

Polierbarkeit 145.

Reflexion 145.

Ag-Sn 145—147.

Anlaufen 146, 147.

Aufbau 145, 146.

Bearbeitbarkeit 146.

Bildungswärme 145.

Dichteänderung von Ag₃Sn beim Feilen und Glühen 163.

Elektrolyse geschmolzener Legierungen 145.

Eutektikum, Erweichung bei Bearbeitung 147.

— Zugfestigkeit 147.

Härte 101, 146.

Hall-Effekt 146.

Kriechgeschwindigkeit 147.

Liquidustemperatur, Präzisionsmessungen 137.

Oxydschichten 147.

Potential 145, 146.

Rekristallisation 147.

Resistenzgrenze 146.

Schieferbruch 146.

Schmelzen und Bearbeiten 146.

Seigerung 146.

Spez. Gewicht 146.

Supraleitfähigkeit 145.

Thermokraft 146.

Umwandlung von Ag₃Sn 164.

Widerstand 135, 143, 146.

Zinn, Kornverfeinerung 147.

— Zugfestigkeit 147.

— Umwandlung 147.

Ag-Te 101.

Bearbeitbarkeit 101.

- Ag-Zn 134—136.**
 Anlaufen 135, 136.
 Atomare Widerstandserhöhung von Zink durch Silber 135.
 Aufbau 134.
 Ausscheidung 135.
 Bildungswärme 134.
 Elastizitätsmodul 134.
 Härte 101, 135.
 Korrosion 136.
 Löslichkeit in Salpetersäure 136.
 — von silberhaltigem Zink 136.
 Mechanische Eigenschaften 135.
 Oxydation 136.
 Potential 136.
 Rekristallisation 40.
 Resistenzgrenze 136.
 Sammelkristallisation 44.
 Suszeptibilität 135.
 Umwandlungen, Einfluß auf Elastizitätsmodul, Farbe, Härte, Widerstand 134.
 Widerstand 135.
 Zink, Dampfdruck 135.
- Au-Al 178, 201, 207.**
 Bearbeitbarkeit 178.
 Elektrolyse geschmolzener Legierungen 201.
 Gefärbte Verbindung $AuAl_2$, Bearbeiten und Gießen 207.
- Au-Bi 178, 201.**
 Bearbeitbarkeit 178.
 Elektrolyse geschmolzener Legierungen 201.
 Supraleitfähigkeit 201.
- Au-Cd 198—199.**
 Aufbau 198.
 Bearbeitbarkeit 198.
 Elastizitätsmodul, Einfluß der Umwandlungen 199.
 Farbe, Einfluß der Umwandlungen 207.
 Härte 198.
 Metallüberführung bei Kontakten 51.
 Potential 198.
 Überstrukturphase β , Fehlordnungsgrad 199.
 Verwendung 196.
 Wärmeleitfähigkeit 198.
 Widerstand 198.
- Au-Co 204.**
 Magnetische Eigenschaften 204.
 Metallüberführung bei Kontakten 51.
 Normalwiderstände 204.
 Schmelzen 204.
 Thermoelektrische Kraft bei tiefen Temperaturen 204.
 Widerstand 204.
- Au-Cr 201—203.**
 Härte 202.
 Normalwiderstände 202.
 Schmelzen und Gießen 202, 203.
 Verwendung 202.
 Widerstand 202.
 — Einfluß der Luftfeuchtigkeit 202.
 Zeitliche Änderung des Widerstandes 202.
- Au-Cu 183—196.**
 Angriff nichtresistenter Einkristalle 194.
 Anlaufen durch Sauerstoff 195.
 — — Schwefelwasserstoff 195.
 — — Jod 195.
 Anodische Löslichkeit in Salzsäure 194.
 — — — Schwefelsäure 194.
 Aufbau 183—185.
 Bildungswärme 185.
 Chemische Eigenschaften 193—196.
 Dichte geschmolzener Legierungen 185.
 Einwirkungsgrenzen 193—194.
 Elektrolyse glühender Drähte 185.
 Erstarrungsschrumpfung 185.
 Fehlordnungsgrad der Überstrukturphasen 185.
 Gitterkonstanten 184.
 Korngrenzenrisse beim Walzen 188, 189.
 Leitfähigkeitsisothermen 186.
 Lösung in Angriffsmitteln, die Gold und Kupfer lösen 194.
 Metallüberführung bei Kontakten 51.
 Oberflächenspannung flüssiger Legierungen 185.
 Oxydation von vergoldetem Kupfer 206.
 Physikalische Eigenschaften der regellosen Mischkristalle 185, 186.
 Potential 185, 187.
 Rekristallisation 64.
 Sammelkristallisation 188—189.
 Sauerstoff, Einfluß auf die kritische Temperatur der AuCu-Umwandlung 185.
 Schubspannung an der Streckgrenze bei $AuCu_3$ -Einkristallen 187.
 Seigerung 185.
 Überstrukturphasen, Aufbau 183.
 Umkristallisation bei der AuCu-Umwandlung 184.

- Umwandlungen, Einfluß auf die Dämpfung 187.
 — — — den Elastizitätsmodul 184, 187, 190, 191.
 — — — die Härte 189, 191.
 — — — die katalytischen Eigenschaften 192.
 — — — — Suszeptibilität 187.
 — — — den Temperaturkoeffizienten des Potentials 187.
 — — — die thermische Ausdehnung 187.
 — — — die Thermokraft 187.
 — — — die spez. Wärme 189—190.
 — — — den Widerstand 186, 189.
 Verformung, Einfluß auf den Ordnungsvorgang 192—193.
 — — die Aushärtung 189.
 — Zerstörung der Überstrukturphasen 192—193.
 Zunderung 195—196.
 Zwischenzustand 189—192.
 — atomistischer Aufbau 189.
- Au-Cu-Ni 220.**
 Aufbau 220.
- Au-Cu-Ni-Zn 220—223.**
 Aushärtung 222.
 Beizen 222.
 Dehnung 223.
 Desoxydation 221.
 Farbe 222.
 Glührisse 221.
 Härte 223.
 Homogenisierung 221.
 Proportionalitätsgrenze 223.
 Schichtkristalle 221.
 Schmelzbereich 223.
 Schmelzen 221.
 Schwefel, Einfluß auf die Bearbeitbarkeit 221.
 Spez. Gewicht 223.
 Wärmebehandlung 221, 222.
 Walzrisse 221, 222.
 Zugfestigkeit 223.
 Zunderung 222.
 Zusammensetzung technischer Legierungen 222.
- Au-Cu-Pd 271.**
 Zunderung 271.
- Au-Fe 203—204.**
 Anlauffarben 204.
 Aushärtung 203.
- Bearbeitbarkeit 204.**
 Farbe 203, 204.
 Gegenseitige Löslichkeit im festen Zustande 203.
 Magnetische Eigenschaften 203.
 Thermokraft 204.
- Au-H 279.**
 Goldhydrid 279.
 Wasserstofflöslichkeit 279.
- Au-H-Pd 287, 288, 289.**
 Gitter 289.
 Lichtelektrischer und thermoelektrischer Effekt 289.
 Löslichkeitsisothermen 288—289.
 Wasserstofflöslichkeit bei erhöhter Temperatur 287.
 — — kathodischer Beladung 288.
- Au-Hg 199—200.**
 Atomare Lösungswärme von Gold in Quecksilber 200.
 — — — Metallen in Goldamalgame 200.
 Bearbeitbarkeit 200.
 Dampfdruckisothermen 199.
 Elektrolyse verdünnter Amalgame 200.
 Farbe 200.
 Potential 200.
 Suszeptibilität 199.
 Verwendung 196, 197.
 Widerstand 199.
- Au-Hg-Sn 200.**
 Potential 200.
- Au-In 207.**
 Gefärbte intermetallische Verbindung 207.
- Au-Ir 51.**
 Metallüberführung bei Kontakten 51.
- Au-K 207, 208.**
 Chemische Beständigkeit, Farbe und Zusammensetzung intermetallischer Verbindungen 207, 208.
- Au-Mn 179, 203.**
 Aufbau 179, 203.
 Aushärtung 203.
 Bearbeitbarkeit 203.
 Farbe 203.
 Metallüberführung bei Kontakten 51.
- Au-N 279.**
 Stickstofflöslichkeit 279.
- Au-Na 207.**
 Gefärbte halbmolekulare Verbindung Au_2Na 207.

- Au-Ni 204—206.**
 Aufbau 204.
 Aushärtung 205.
 — Härte 205.
 — Magnetische Eigenschaften 205.
 — Widerstand 205.
 — Abhängigkeit von der Zusammensetzung 205.
 Chemische Eigenschaften 206.
 Einwirkungsgrenze 206.
 Entmischungsvorgang 204, 205.
 Farbe 203, 206.
 Ferromagnetismus 205.
 Gitterkonstante 204.
 Oxydation 206.
 — von vergoldetem Nickel 206.
 Thermokraft 204.
 Walzrisse 206.
- Au-Ni-Pd 266.**
 Liquidusisothermen 266.
- Au-O 279.**
 Sauerstofflöslichkeit 279.
- Au-P 178, 219.**
 Phosphoraufnahme durch flüssiges Gold 178.
 Spratzen 178.
- Au-P-Pd 227.**
 Warmsprödigkeit 227.
- Au-Pb 177, 201.**
 Bearbeitbarkeit 177.
 Diffusion von Gold in Blei 149.
 Elektrolyse geschmolzener und fester Legierungen 201.
 Oxydation 201.
 Potential 201.
 Supraleitfähigkeit 201.
- Au-Pd 250—251.**
 Aufbau 250.
 Bearbeitbarkeit 250.
 Elastizitätsmodul 250.
 Farbe 250.
 Gleitmodul 250.
 Härte 250.
 Löslichkeit in Salpetersäure 250.
 Sauerstoffaufnahme 250.
 Suszeptibilität 250.
 Thermoelektrische Kraft 250.
 Verwendung 250, 251.
 Weißgold 250, 251.
 Widerstand 250.
 Zugfestigkeit 250.
- Au-Pt 249—251.**
 Aufbau 249.
 Aushärtung 250.
 — Einfluß von Verunreinigungen 250.
 — — — Eisen 250.
 — — — Rhodium 250.
 Entmischung, Metastabile Zustände 249.
 Formänderung beim Glühen 250.
 Härte 250.
 Metallüberführung bei Kontakten 51.
 Suszeptibilität 249.
 Thermokraft 249.
 Tiefung 250.
 Verwendung 249.
 Wärmeleitfähigkeit 249.
 Widerstand 249.
- Au-Pt-Rh 249.**
 Feinkörnigkeit 249.
 Mechanische Eigenschaften 249.
 Verwendung 249.
- Au-Rb 207.**
 Gefärbte Verbindung Au_2Rb 207.
- Au-Sb 178, 201.**
 Bearbeitbarkeit 178.
 Elektrolyse geschmolzener Legierungen 201.
- Au-Si 178, 219.**
 Bearbeitbarkeit 178.
 Warmsprödigkeit 219.
- Au-Sn 178, 201.**
 Bearbeitbarkeit 178.
 Potential 201.
 Supraleitfähigkeit 201.
 Thermoelektrische Kraft 201.
 Volumen 201.
- Au-Te 178.**
 Bearbeitbarkeit 178.
- Au-W 51.**
 Metallüberführung bei Kontakten 51.
- Au-Zn 197—198.**
 Bearbeitbarkeit 197.
 Einkristalle, Löslichkeit verschiedener Ebenen 198.
 Einwirkungsgrenze 198.
 Härte 197.
 Potential 198.
 Umwandlungen, Einfluß auf den Elastizitätsmodul 197, 198.
 — — — die Farbe 207.
 Verwendung 196.
 Widerstand 197.

- Aushärtbares Silber durch intermetallische Verbindungen** 160.
- Bijouterieplatin** 228, 233, 237.
- Double** 222.
- Elektrische Kontakte** 50, 51, 73, 228, 231, 245, 248—249, 266.
- Feuervergoldung** 140, 197.
- Feuerversilberung** 140.
- Füllhalterfedern** 208, 213, 266, 269.
- Gefärbte intermetallische Verbindungen des Goldes** 207—208.
- Geräteplatin** 224, 228.
— Phosphorbruch 226, 227.
— phosphorbeständig 227.
- Gold-Färben** 194.
- Goldlegierungen.**
— untersuchte ternäre Systeme 208.
— mit geringem Spez. Gewicht 215.
— für Schmuck- und Gebrauchsgegenstände 208—222, 250—252.
- Goldlote** 214—215.
- Guldisch, platinhaltig** 272.
Seigerung 272.
- Härtbare Bleilegierungen** 148.
- Ir-Fe** 258, 259.
 $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -Umwandlung des Eisens 258, 259.
Magnetische Eigenschaften 258, 259.
- Ir-H** 291, 292.
Wasserstoffadsorption an Ir-Schwarz 291, 292.
- Ir-Os** 236.
Aufbau 236.
- Ir-P** 226.
Schmelzbarkeit 226.
- Ir-Pd** 235.
Härte 235.
- Ir-Pt** 228—231.
Ätzen 88, 89.
Aufbau 228, 229.
Aushärtung 228, 229.
Bearbeitbarkeit 231.
Bruchquerschnittsabnahme 229.
- Dehnung 229.
Erholung 231.
Ferromagnetismus 229.
Flüchtigkeit bei hoher Temperatur 231.
Gitterkonstante 228.
Härte 228, 229, 231.
Homogenisierung 231.
Kornwachstum 230, 231.
Oxydation 231.
Rekristallisation 231.
Schichtkristalle 231.
Schmelztemperatur 228.
Thermokraft 229.
Tiefung 229.
Verwendung 73, 228.
Weichglühen 231.
Widerstand 229.
Zugfestigkeit 229.
— Temperaturabhängigkeit 229.
- Katalytische Verbrennung von Ammoniak** 2, 231, 233, 247, 290, 291.
- Kunstseidespinndüsen** 249.
- Lagermetalle** 148, 153, 159.
- Lokomotiv-Feuerbuchsen** 118.
- Normalwiderstände** 202, 204.
- Os-Fe** 258, 259.
 $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -Umwandlung des Eisens 258, 259.
Magnetische Eigenschaften 258, 259.
- Os-H** 291, 292.
Wasserstoffadsorption an Os-Schwarz 291, 292.
- Os-Pt** 234, 235.
Ätzung in Sauerstoff 235.
Bearbeitbarkeit 234.
Härte 228, 234.
Reaktion mit Sintertonerde 93.
Sammelkristallisation 234.
Verflüchtigung bei hoher Temperatur 234, 235.
- Parkes-Verfahren** 175.
- Pd-B** 225.
Aufbau 225.
Härte 225.
- Pd-B-H** 287.
Wasserstofflöslichkeit 287.

Pd-Co 259—261.

Aufbau 259.

Magnetische Eigenschaften 259—260.

— — bei Bearbeitung 261.

Pd-Cr 253—254.

Aufbau 253.

Härte 253, 254.

Widerstand 254.

Pd-Cu 240—245.

Anlaufen 244.

Atomvolumen 242.

Aufbau 240, 242.

Aushärtung 243.

Bildungswärme der tetragonalen Überstrukturphase 242.

Einwirkungsgrenze 244.

Farbe 244.

Gitteraufbau der Überstrukturphasen 240.

Katalyse 243.

Molekularwärme 241, 242.

Potential 244.

Suszeptibilität 242, 243.

Temperaturhysterese der Umwandlungen 240, 241.

Umwandlungen, Zwischenzustand 241.

— — Katalytische Eigenschaften 192.

Umwandlungsgeschwindigkeit 240.

— -textur 240.

— -verlauf 240.

Verformung, Zerstörung der Überstrukturphasen 240.

Widerstand 240, 242.

Zunderung 244—245.

Pd-D.

Siehe unter Pd—H.

Pd-Fe 257—258.

Aufbau 255, 257.

Härte 258.

Magnetische Eigenschaften 258.

Koerzitivkraft im Zwischenzustand der PtFe-Umwandlung 258.

Widerstand 258.

Pd-H und Pd-D 279—286.

Aufbau 280, 281.

Diffusion von Wasserstoff 285, 286.

Druckabhängigkeit der Löslichkeit 282.

Festigkeit von in H₂ geglühtem Pd 81.

Löslichkeit 280, 281, 282.

Löslichkeitsisobaren 282.

— -isothermen 280, 281, 282.

Magnetische Suszeptibilität 284.

Mechanische Eigenschaften 284, 285.

— — Temperaturabhängigkeit 284.

Thermoelektrische Kraft 284.

Übersättigung 281, 282.

Volumenänderung 283.

Vorbehandlung des Palladiums, Einfluß auf die Wasserstoffaufnahme 282.

Widerstand 283, 284.

Widerstandsänderung dünner Schichten 72, 73.

Zusammensetzung der Mischphasen 281.

Pd-H-Pt 286, 288.

Wasserstofflöslichkeit bei hoher Temperatur 286.

— bei kathodischer Beladung 288.

Pd-H-Rh 288.

Wasserstofflöslichkeit bei kathodischer Beladung 288.

— — — — Abhängigkeit von der Wärmebehandlung 288.

Pd-Mn 254.

Aufbau 254.

Bearbeitbarkeit 254.

Ferromagnetismus 254.

Härte 254.

Magnetische Eigenschaften 254.

Widerstand 254.

Pd-Ni 265.

Aufbau 265.

Bearbeitbarkeit 265.

Härte 265.

Magnetische Eigenschaften 265.

Widerstand 265.

Pd-O 279.

Sauerstofflöslichkeit in festem und flüssigem Pd 279.

Pd-Pt 233—234.

Aufbau 228, 233, 234.

Bearbeitbarkeit 234.

Chemische Eigenschaften 234.

Einwirkungsgrenze 234.

Härte 228, 233, 234.

Suszeptibilität 233.

Tiefung 234.

Umwandlungen 234.

Verwendung 233.

Widerstand 233.

Zugfestigkeit 234.

Pd-Rh 235.

Bearbeitbarkeit 235.

Härtekurve 235.

Pd-Rh-Ru 236.

Mechanische Eigenschaften 236.
Verwendung 236.
Zugfestigkeit, Temperaturabhängigkeit 236.

Pd-Ru 235.

Härte 235.

Pd-S 227.

Aufbau 227.
Festigkeit 227.
Schmelzen 227.
Warmsprödigkeit 227.

Pd-Sb 252.**Pd-Si 225.**

Einsatzhärtung von Pd 225.

Pt-As 225—226.

Schmelzen 225—226.
Warmsprödigkeit 225—226.

Pt-Be 231.

Austauschwerkstoff für Platin-Iridium 231.

— technologische Eigenschaften 231.

Pt-C 225.

Kohlenstoffaufnahme durch Platin 225.
Sprödigkeit 225.

Pt-Co 261—265.

Ablauf der PtCo-Umwandlung 262—263.
Atommomente 262.
Aufbau 261—262.
Aushärtungsvorgänge 262—263.
Elastizitätsmodul 262.
Gitterkonstante 261.
Härte 261, 262.
Magnetische Eigenschaften 262—263.
Spez. Gewicht 261.
Widerstand 261, 262.

Pt-Cr 252—253.

Aufbau 252.
Dichte 252.
Ferromagnetismus 252—253.
Härte 252.
Widerstand 252.

Pt-Cu 237—240.

Abschreckbarkeit der Umwandlungen 238.
Aufbau 237.
Ätzung, Einfluß auf die Zusammensetzung der Oberfläche 240.
Aushärtung 239.

Bruchquerschnittsabnahme 239.

Dehnung 239.

Einwirkungsgrenze 239.

Elastizitätsmodul, Einfluß der Umwandlungen 238.

Ferromagnetische Umwandlung 238.

Gitteraufbau der Überstrukturphasen 237.

Gitterkonstanten 237.

Härte 237, 238, 239.

— Einfluß der Umwandlungen 237.

Kaltverformung, Zerstörung der Überstrukturphasen 238.

Katalyse 239, 240.

Oxydation 239.

Proportionalitätsgrenze 239.

Suszeptibilität, Einfluß der Umwandlungen 238.

Verwendung 237.

Widerstand 237, 238, 242.

— Einfluß der Umwandlungen 237, 238.

Zwischenzustand 238, 239.

Zugfestigkeit 239.

Pt-Fe 255—257.

Aufbau 255—256.

Ausdehnungskoeffizient 256.

Härte 256.

Invareffekt 256.

Magnetische Eigenschaften 256—257.

— Abhängigkeit von der Wärmebehandlung 256—257.

Verwendung 255.

Widerstand 256.

Pt-H 289, 290, 291—292.

Thermokraft 290.

Wasserstoffadsorption an Pt-Mohr 291 bis 292.

Wasserstofflöslichkeit bei hoher Temperatur 289.

— bei kathodischer Beladung 289, 290.

Widerstandsänderung dünner Pt-Schichten durch Wasserstoff 72, 73.

Pt-(Legierungen)-H 290.

Wasserstoffaufnahme beim Schmelzen 290.

Pt-Nb-Ta 227.

Festigkeit 227.

Phosphorbeständigkeit 227.

Pt-Ni 263-265.

Aufbau 264.

Chemische Eigenschaften 264, 265.

- Einwirkungsgrenze 264, 265.
 Gitterkonstanten 263.
 Magnetische Eigenschaften 264.
 Mechanische Eigenschaften 264.
 Verwendung 255.
 Widerstand 264.
- Pt-O 279.**
 Aktivierte Adsorption 279.
 Sauerstofflöslichkeit in flüssigem Pt 279.
 Spratzen 279.
- Pt-(Metalle)-O 93, 279.**
 Löslichkeit von O₂ in den geschmolzenen Metallen 279.
 Spratzen 279.
- Pt-P 225—227.**
 Aufbau 225.
 Festigkeit bei Raumtemperatur und bei hoher Temperatur 226.
 Warmsprödigkeit 226.
- Pt-Re 76.**
 Ätzen 89.
 Härte 76.
 Oxydation 76.
 Thermokraft 76.
 Widerstand 76.
- Pt-Rh 231—233.**
 Aufbau 227, 228.
 Bearbeitbarkeit 233.
 Chemische Beständigkeit 232.
 Dehnung 233.
 Dichte 232.
 Erholung 233.
 Härte 228, 232, 233.
 Kornwachstum 232, 233.
 Schmelzpunkt 232.
 Verdampfung 232.
 Verwendung 76, 231, 232, 233.
 Weichglühen 233.
 Widerstand 232.
 Zugfestigkeit 232, 233.
 — Temperaturabhängigkeit 233.
- Pt-Ru 234, 235.**
 Aufbau 235.
 Flüchtigkeit bei hoher Temperatur 234.
 Härte 228, 234, 235.
 Gitterkonstante 235.
 Widerstand 235.
- Pt-S 227.**
 Kalt- und Warmfestigkeit von S-haltigem Pt 227.
- Pt-Sb 252.**
 Aufbau 252.
 Härte 252.
 Widerstand 252.
- Pt-Si 225.**
 Aufbau 225.
 Härte 225.
 Schmelztemperatur 225.
 Sprödigkeit 225.
- Rh-As 226.**
 Schmelzen 226.
- Rh-Fe 258, 259.**
 $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -Umwandlung des Eisens 258, 259.
 Magnetische Eigenschaften 258, 259.
- Rh-C 225.**
 Kohlenstoffaufnahme beim Schmelzen 225.
- Rh-H 290, 291.**
 Wasserstofflöslichkeit 290.
 Adsorption an Rh-Schwarz 291, 292.
- Ru-Fe 258, 259.**
 $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -Umwandlung des Eisens 258, 259.
 Magnetische Eigenschaften 258, 259.
- Ru-H 290, 291.**
 Wasserstoffadsorption an Ru-Schwarz 290.
- Ru-Ni 265.**
 Magnetische Eigenschaften 265.
- Schmelzsicherungen 13.**
 Schwärzung der Haut durch Goldschmuck 211.
 Schwer anlaufende Goldlegierungen mit 33,3% Au 215—216.
 Schwer anlaufende Silberlegierungen 102, 131, 132, 135—136, 138, 140, 143, 144, 145, 146, 147, 152, 159, 247, 248.
 Silbermünzen, Werkstoff 102, 159.
 Silberlote 128, 154—156.
 Silberwaren, Werkstoff 102.
 Tainton-Verfahren 149.
 Tiefzieblech 153, 154—156.
 Wachsausschmelzverfahren 219.
 Weichlote 138, 148.
 Weißgold 203, 220—222, 250—251.
 Zahnlegierungen 145, 160—175, 212 bis 214, 245, 267—271.

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN

Reine Metalle. Herstellung, Eigenschaften, Verwendung.
Bearbeitet von zahlreichen Fachgelehrten. Herausgegeben von Direktor Professor
Dr. A. E. van Arkel, Leiden. Mit 67 Abbildungen. VII, 574 Seiten. 1939.
RM 48.—, gebunden RM 49.80

Grundlagen der Metallkunde in anschaulicher Darstellung.
Von Professor Georg Masing, Göttingen. Mit 121 Abbildungen. V,
127 Seiten. 1940. RM 8.70, gebunden RM 9.60

Magnesium und seine Legierungen. Bearbeitet von zahl-
reichen Fachgelehrten. Herausgegeben von Direktor Dr.-Ing. e. h. Adolf Beck,
Bitterfeld. Mit 524 Abbildungen. XVI, 520 Seiten. 1939.
RM 54.—, gebunden RM 56.70

**Metallographie des Aluminiums und seiner Legie-
rungen.** Von Dr.-Ing. V. Fuß. Mit 203 Textabbildungen und 4 Tafeln.
VIII, 219 Seiten. 1934. RM 21.—, gebunden RM 22.50

Metallographie der technischen Kupferlegierungen.
Von Dipl.-Ing. A. Schimmel. Mit 199 Abbildungen im Text, 1 mehrfarbigen
Tafel und 5 Diagramm-Tafeln. VI, 134 Seiten und 4 Seiten Anhang. 1930.
RM 17.10, gebunden RM 18.45

Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Eine kritische
Zusammenfassung. Von Dr. phil. habil. M. Hansen, Düren. Mit
456 Textabbildungen. XV, 1100 Seiten. 1936. Gebunden RM 87.—

Die ferromagnetischen Legierungen und ihre gewerb-
liche Verwendung. Von Dipl.-Ing. W. S. Messkin. Umgearbeitet und
erweitert von Regierungsrat Dr. phil. A. Kussmann. Mit 292 Textabbildungen.
VIII, 418 Seiten. 1932. Gebunden RM 44.50

Ferromagnetismus. Von Professor Dr. R. Becker, Göttingen, und
Dr.-Ing. habil. W. Döring, Göttingen. Mit 319 Abbildungen. VII, 440 Seiten.
1939. RM 39.—, gebunden RM 42.60

**C. J. Smithells, Beimengungen und Verunreinigungen
in Metallen.** Ihr Einfluß auf Gefüge und Eigenschaften.
Erweiterte deutsche Bearbeitung von Dr.-Ing. W. Hessenbruch, Heraeus
Vakuumschmelze A.-G., Hanau a. M. Mit 248 Textabbildungen. VII, 246 Seiten.
1931. Gebunden RM 29.—

Texturen metallischer Werkstoffe. Von Dr. phil. habil.
G. Wassermann. Mit 184 Abbildungen im Text. VI, 194 Seiten. 1939.
RM 18.—, gebunden RM 19.80

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN

Handbuch der metallographischen Schleif-, Polier- und Ätzverfahren. Von **T. Berglund**, Stockholm. Erweiterte deutsche Bearbeitung von **A. Meyer**, Düsseldorf. Mit 44 Abbildungsgruppen und 12 Einzelbildern im Text. XIV, 300 Seiten. 1940. RM 27.—, gebunden RM 28.80

Technische Oberflächenkunde. Feingestalt und Eigenschaften von Grenzflächen technischer Körper, insbesondere der Maschinenteile. Von Professor Dr.-Ing. Dr. med. h. c. **Gustav Schmalz**, Inhaber der Maschinenfabrik Gebr. Schmalz, Offenbach a. M. Mit 395 Abbildungen im Text und auf 32 Tafeln, einem Stereoskopbild und einer Ausschlagtafel. XVI, 286 Seiten. 1936. RM 43.50, gebunden RM 45.60

Korrosion, Passivität und Oberflächenschutz von Metallen. Von **U. R. Evans**, Cambridge. Ins Deutsche übertragen und mit einigen Ergänzungen versehen von Dr. **E. Pietsch**, Berlin. Mit 94 Abbildungen im Text. XXXIII, 742 Seiten. 1939. RM 54.—, gebunden RM 56.70

Die Edelmetalle. Eine Übersicht über ihre Gewinnung, Rückgewinnung und Scheidung. Von Hütteningenieur **Wilhelm Laatsch**. Mit 53 Textabbildungen und 10 Tafeln. VI, 91 Seiten. 1925. RM 5.40

Die Strichprobe der Edelmetalle. Von Dr.-Ing. **Karl Hradecky**, Oberbergrat. Mit 12 Abbildungen. V, 83 Seiten. 1930. RM 7.50
(Verlag von Julius Springer-Wien.)

Edelmetall-Probierekunde nebst einigen Unedelmetallbestimmungen. Von Dipl.-Ing. **F. Michel**, Direktor der Staatl. Probieranstalt in Pforzheim. Zweite, verbesserte und erweiterte Auflage. IV, 67 Seiten. 1927. RM 3.15

Tabelle spezifischer Gewichte der gebräuchlichsten Gold-Silber-Kupfer-Legierungen, Silber-Kupfer-Legierungen und Weißgoldlegierungen. Durch Untersuchung festgestellt von Dipl.-Ing. **F. Michel**, Direktor der Staatl. Probieranstalt in Pforzheim. Zweite, erweiterte Auflage. 10 Seiten. 1927. RM 2.70

Metallniederschläge und Metallfärbungen. Praktische Anleitung für Galvaniseure und Metallfärber der Schmuckwaren- und sonstiger Metall verarbeitenden Industrien. Von Dipl.-Ing. **F. Michel**, Direktor der Staatl. Probieranstalt in Pforzheim. Mit 13 Abbildungen. VIII, 179 Seiten. 1927. RM 6.21

Metallfärbung. Die wichtigsten Verfahren zur Oberflächenfärbung und zum Schutz von Metallgegenständen. Von **Hugo Krause**, Beratender Ingenieur-Chemiker. Zweite, vollständig neu bearbeitete und vermehrte Auflage. VII, 183 Seiten. 1937. RM 7.50, gebunden RM 8.80

Zu beziehen durch jede Buchhandlung