

mlh

704

Beiträge zur Technologie des Aluminiums

Von der Technischen Hochschule Danzig

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs genehmigte Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. PAUL WEISS

aus Oberdorla i. Thür.

Referent: Prof. Dr. W. Klemm

Korreferent: Prof. Dr. E. Hertel

Tag der Promotion: 13. September 1940

1940

Johann Ambrosius Barth in Leipzig

II 38444



1860

B-ka GPG
D/G-972/57

Über binäre Systeme aus Halogeniden. I.

Das System Natriumchlorid–Magnesiumchlorid

VON WILHELM KLEMM und PAUL WEISS

Mit 2 Abbildungen im Text

Versucht man, sich einen umfassenden Überblick darüber zu verschaffen, welche Faktoren es im einzelnen bedingen, wie sich einfache, wasserfreie Halogenide zueinander verhalten, d. h. ob sie Mischkristalle bilden, ob sie Verbindungen miteinander eingehen oder ob sie im Gleichgewicht unverändert nebeneinander bestehen, so erkennt man bald, daß das vorhandene Versuchsmaterial außerordentlich lückenhaft ist. Wir planen daher, diese Fragestellung systematisch zu bearbeiten, da wir so Ergebnisse von allgemeiner Bedeutung zu gewinnen hoffen. Als ersten Beitrag berichten wir im folgenden über das System Natriumchlorid–Magnesiumchlorid. Das System wurde durch thermische Analyse sowie röntgenographisch untersucht.

1. Thermische Analyse

Das benutzte Magnesiumchlorid stellten wir uns durch Einwirkung eines HCl/N_2 -Stromes auf das Oxyd dar. Beim langsamen Erhitzen war die Hauptumsetzung beendet, wenn die Temperatur auf $500\text{--}600^\circ$ gestiegen war. Nach einer weiteren 12stündigen Behandlung bei 600° erwies sich das Präparat als analysenrein. Das Natriumchlorid war ein Kahlbaumpräparat „zur Analyse“.

Zur Aufnahme der Abkühlungs- und Erhitzungskurven diente eine Quarzapparatur, die gestattete, unter strömendem HCl -Gas zu arbeiten. Der Tiegel zur Aufnahme der Schmelze, das Thermo-

elementschutzrohr sowie ein Stab zum Rühren der Schmelze bestanden aus Sinterkorund. Ansätze an der Quarzapparatur dienten dazu, $MgCl_2$ bzw. $NaCl$ zur Änderung der Zusammensetzung zuzugeben sowie Proben zur röntgenographischen Untersuchung direkt in Markröhrchen zu entnehmen. Die Temperatur wurde mit einem Pt-Pt/Rh-Thermoelement gemessen und mit Hilfe einer Registriertrommel photographisch registriert. Die Genauigkeit der Temperaturmessung betrug $\pm 2^\circ$; dies genügte für den vorliegenden Zweck vollständig.

Die Ergebnisse der thermischen Analyse sind in der Abb. 1 zusammengestellt. Läßt man die mit einem Sternchen bezeichneten thermischen Effekte weg, so erhält man das typische Bild eines Systems, das zwei verdeckte Maxima enthält. Es bilden sich also durch Umsetzung der primär ausgeschiedenen Kristalle ($NaCl$ bzw. $MgCl_2$) mit der Schmelze zwei Verbindungen. Die Zusammensetzung dieser beiden Verbindungen wäre ohne weiteres anzugeben, wenn die Umsetzungen bei den Reaktionstemperaturen störungsfrei verliefen, weil man sie dann aus den Haltezeiten bestimmen könnte.

Leider verläuft jedoch die Umsetzung nicht störungsfrei; wie die Abb. 1 vielmehr zeigt, finden sich — besonders stark ausgeprägt auf der $NaCl$ -Seite — noch weitere Haltepunkte, die in das einfache Schema eines Systems mit zwei inkongruent schmelzenden Verbindungen nicht hineinpassen. Da diese Haltezeiten jedoch alle praktisch bei der gleichen Temperatur liegen wie das Eutektikum zwischen den beiden Verbindungen, so dürfte die auch sonst häufige Erscheinung vorliegen, daß die Bildung der Verbindungen unvollständig vor sich geht.

Wir versuchten, diese Auffassung zu beweisen, indem wir Proben geeigneter Zusammensetzung nach dem Erstarren aus dem Schmelzflusse 1 bis 2 Tage bei 400° temperten, damit so die Umsetzung vollständig würde, und dann Erhitzungskurven aufnahmen. Das Bild hatte sich jedoch dadurch nicht wesentlich verändert. Offensichtlich ist die Diffusionsgeschwindigkeit in diesem salzartigen System zu langsam, als daß in so kurzen Zeiten die Umsetzung vollständig würde. Trotz dieses negativen Befundes zweifeln wir aber nicht daran, daß die angegebene Auffassung über das Wesen dieser zweiten Haltepunkte richtig ist.

Infolge dieser Störungen variierten die Haltezeiten von Versuch zu Versuch etwas, so daß eine einwandfreie Bestimmung der Formeln der beiden Verbindungen nicht möglich war. Es spricht jedoch alles dafür, daß es sich um die einfachsten Molverhält-

nisse: 1:1 bzw. 2:1 handelt und daß demnach die Verbindungen die Zusammensetzungen NaMgCl_3 bzw. Na_2MgCl_4 besitzen.

2. Röntgendiagramme

Die Ergebnisse der thermischen Analyse wurden durch Röntgenaufnahmen (Cu-K α -Strahlung) voll bestätigt. Außer den Diagrammen der Ausgangsstoffe treten zwei neue Diagramme auf (vgl. Abb. 2). Der Verlauf der Diagramme bei wechselnder Zusammensetzung stimmt befriedigend mit der Annahme überein, daß die beiden Verbindungen die Zusammensetzungen NaMgCl_2 und Na_2MgCl_4 besitzen.

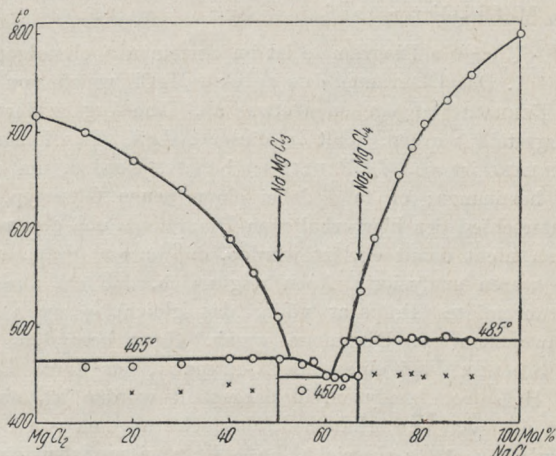


Abb. 1. Zustandsdiagramm $\text{NaCl}/\text{HgCl}_2$

Bei der Auswertung der Röntgenanalyse war allerdings zu beachten, daß nach den Ergebnissen der thermischen Analyse die Bildung der Verbindungen nicht ganz vollständig verläuft. Es ist daher anzunehmen, daß etwa bei der Zusammensetzung NaMgCl_3 auch noch Linien von NaCl und Na_2MgCl_4 vorhanden sind. Bei dem großen Linienreichtum dieser Diagramme war die Entscheidung bei einzelnen Linien nicht mehr ganz sicher. Infolgedessen sind auch die Diagramme, die in Abb. 2 angegeben sind, möglicherweise etwas zu linienreich, indem einige Linien der Nachbarphasen irrtümlich der Verbindung selbst zugeschrieben sind. An der Tatsache, daß zwei neue Diagramme auftreten, ändert dies jedoch nichts.

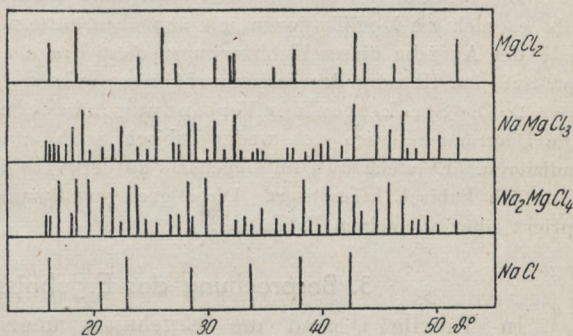


Abb. 2. Röntgendiagramm

Wegen dieses Linienreichtums der Diagramme ist auch über die gegenseitige Löslichkeit der Verbindungen im festen

Zustände nichts sicheres auszusagen. Dagegen ergibt sich, daß die Löslichkeit der Verbindungen in den einfachen Halogeniden nicht groß sein kann; denn einmal finden sich keinerlei Linienverschiebungen des NaCl- bzw. $MgCl_2$ -Diagramms, zum andern treten sowohl bei der Zugabe von 10% NaCl zu $MgCl_2$ als auch bei der Zugabe von 5% $MgCl_2$ zu NaCl die stärksten Linien des $NaMgCl_3$ - bzw. Na_2MgCl_4 -Gitters auf.

Über die Diagramme ist im einzelnen noch folgendes zu bemerken:

1. Das Diagramm des reinen $MgCl_2$ weicht von dem von C. BRUNI und A. FERRARI¹⁾ angegebenen etwas ab. Eine Angabe darüber, wie die Präparate dargestellt wurden, fehlt in dieser Arbeit. Das Diagramm von BRUNI und FERRARI ist von L. PAULING²⁾ benutzt worden, um die Struktur des $MgCl_2$ zu bestimmen; er fand dabei einen neuen Gittertyp, den $MgCl_2$ -Typ. Der Unterschied des hier erhaltenen Diagramms von dem von BRUNI und FERRARI kann nicht damit erklärt werden, daß unsere Präparate unrein waren, denn sie waren analysiert. Auch zeigte sich, daß ein absichtlich mit Oxychlorid verunreinigtes Präparat völlig das gleiche — wenn auch ein etwas verschwommenes — Diagramm ergab. Ganz besonders auffällig ist nun, daß H. BOMMER³⁾ bei einem $MgCl_2$ -Präparat, das durch Entwässern des Hydrats im HCl-Strom analysenrein dargestellt worden ist, ein Diagramm fand, das von dem von uns erhaltenen, als auch von dem von BRUNI und FERRARI angegebenen etwas abweicht. Es stellt gewissermaßen einen Übergang zwischen den beiden Diagrammen dar.

Die Struktur des $MgCl_2$ bedarf somit noch einer Nachprüfung; vielleicht gibt es mehrere Modifikationen mit ähnlichen Gittern. Es lag jedoch außerhalb der Aufgabe dieser Untersuchung, diese Frage aufzuklären, da es hier nur auf eine Klärung der Phasenverhältnisse ankam.

2. Die Strukturen der Verbindungen besitzen keine hohe Symmetrie. Die Diagramme lassen sich weder kubisch, noch tetragonal, noch hexagonal indizieren. Es steht dies im Gegensatz zu der Verbindung $NaMgF_3$, die bekanntlich kubisch kristallisiert. Diese geringere Symmetrie der Chloride entspricht einer allemeinen Erfahrung.

3. Besprechung des Ergebnisses

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse über das Verhalten der Natrium- und Kaliumhalogenide gegenüber den entsprechenden Magnesiumhalogeniden zusammengestellt. Es ergeben sich daraus folgende Schlüsse:

1. Das System $NaCl/MgCl_2$ ordnet sich dem System NaF/MgF_2 und dem System $NaBr/MgBr_2$ auszeichnet zu: Während sich

¹⁾ C. BRUNI u. A. FERRARI, Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. 2 (6) (1925), 462.

²⁾ L. PAULING, Proc. Nat. Acad. Washington 15 (1929), 709.

³⁾ H. BOMMER, Habilitationsschrift, Technische Hochschule Danzig-Langfuhr, April 1940.

zwischen NaF und MgF_2 eine kongruent schmelzende Verbindung bildet, bestehen zwischen NaBr und $MgBr_2$ keine Verbindungen; das System NaCl/ $MgCl_2$ steht somit mit seinen inkongruent schmelzenden Verbindungen sehr schön in der Mitte.

Tabelle 1

Verhalten der Natrium- und Kaliumhalogenide
gegen die entsprechenden Magnesiumhalogenide

	F	Cl	Br
Na	Kongruent schmelz. Verbindung $NaMgF_3$ ¹⁾	Inkongruent schmelz. Verbindungen $NaMgCl_3$ u. Na_2MgCl_4	Eutektisches System ²⁾
K	Verbindung $KMgF_3$ ³⁾	?	Inkongruent schmelz. Verbindungen $KMgBr_3$ u. K_2MgBr_4 ⁴⁾

2. Bei den kaliumhaltigen Systemen ist zwar das Chlorid-System noch nicht untersucht. Es zeigt sich hier jedoch deutlich bei den Bromiden ein Unterschied, indem das Diagramm $KBr/MgBr_2$ vollkommen dem System NaCl/ $MgCl_2$ entspricht. Es ist somit die Tendenz zur Verbindungsbildung zwischen den Kalium- und Magnesiumverbindungen größer als zwischen den Natrium- und Magnesiumverbindungen.

Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem Verlauf der Ionenradien ($Na^+ : 0,98 \text{ \AA}$, $K^+ : 1,33 \text{ \AA}$, $Mg^{2+} : 0,78 \text{ \AA}$), so ergibt sich, daß offensichtlich der Verschiedenheit der Ionenradien eine wesentliche Bedeutung zukommt: je größer die Verschiedenheit des Alkaliions gegenüber dem Magnesiumion ist, desto größer ist die Neigung der Alkalihalogenide, mit den Magnesiumhalogeniden Verbindungen zu bilden.

Man sollte demnach erwarten, daß die Lithiumhalogenide (Radius des Li^+ -Ions $0,78 \text{ \AA}$) keine Verbindungen mit den entsprechenden Magnesiumhalogeniden bilden. Dies ist in der Tat der Fall.

Hier erhebt sich die Frage, wie weit sich zwischen den Li- und Mg-Halogeniden Mischkristalle bilden. Nach den Literaturangaben soll dies in erheblichem Umfang der Fall sein. Nach den von E. ZINTL und A. UDGARD ⁴⁾

¹⁾ G. GRUBE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **33** (1927), 482.

²⁾ G. KELLNER, Z. anorg. allg. Chem. **99** (1917), 158, 165.

³⁾ A. E. VAN ARKEL, Physica **5** (1925), 166.

⁴⁾ E. ZINTL u. A. UDGARD, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939), 150.

bei den Fluoriden erhaltenen Ergebnissen wird diese Frage jedoch erneut zu prüfen sein.

3. Vergleicht man schließlich die Abhängigkeit vom Anion, so ergeben die Natrium- und die Kaliumreihe übereinstimmend, daß zumindest in diesen Systemen die Tendenz zur Bildung von Verbindungen mit steigender Größe des Anions abnimmt. Ob dieses Ergebnis zu verallgemeinern ist, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Zusammenfassung

1. Thermische und Röntgen-Analyse zeigen, daß im System NaCl/MgCl_2 zwei inkongruent schmelzende Verbindungen (NaMgCl_3 und Na_2MgCl_4) bestehen.

2. Die Tendenz, mit den entsprechenden Magnesiumhalogeniden Verbindungen zu bilden, wächst von den Lithium- zu den Kaliumhalogeniden und von den Bromiden zu den Fluoriden.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. September 1940.

Notiz über die Löslichkeit von Aluminium in Quecksilber

VON WILHELM KLEMM und PAUL WEISS

Mit einer Abbildung im Text

Für das System Aluminium–Quecksilber¹⁾ besteht zwar eine ganze Reihe von Untersuchungen, aus denen hervorgeht, daß die Löslichkeit des Aluminiums in festem Quecksilber äußerst gering ist. Über die Löslichkeit des Aluminiums in flüssigem Quecksilber, d. h. über die Liquiduskurve des Systems Al/Hg, liegen jedoch nur zwei Notizen vor. Nach J. FOGH²⁾ beträgt die Löslichkeit des Aluminiums in siedendem Quecksilber 0,38 ‰, bei Zimmertemperatur 0,002 ‰. A. SMITS und G. J. DE GRUIJTER³⁾ geben das Zustandsdiagramm Al/Hg. Danach liegt ein eutektisches System vor, dessen eutektische Zusammensetzung, in Übereinstimmung mit den Angaben von FOGH, sehr nahe bei 100 ‰ Hg liegt. Leider fehlen in der Mitteilung alle experimentellen Einzelheiten. Nun besitzt das Verhalten des Aluminiums gegenüber flüssigem Quecksilber nicht nur ein gewisses technisches Interesse, es ist auch vom Stande der wissenschaftlichen Erkenntnis von Bedeutung. H. STÖHR und W. KLEMM⁴⁾ haben nämlich in einer Übersicht über das Verhalten des Aluminiums darauf hingewiesen, daß das Auftreten eines eutektischen Systems bei diesen beiden Elementen mit Rücksicht auf das Verhalten der Nachbar-elemente auffällig ist, und eine Nachprüfung als wünschenswert bezeichnet. Wir haben daher die Löslichkeit des Aluminiums in flüssigem Quecksilber neu bestimmt.

¹⁾ Vgl. dazu M. HANSEN, Der Aufbau der Zweistofflegierungen, Berlin 1936, S. 117.

²⁾ J. FOGH, Kong. Dansk. Vidensk. Selsk. mat.-fysiske Medd. 3 (1921), Nr. 15.

³⁾ A. SMITS u. G. J. DE GRUIJTER, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 23 (1921), 966.

⁴⁾ H. STÖHR u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 241 (1939), 305.

Experimentell liegt die Besonderheit des Systems Aluminium-Quecksilber darin, daß man merkliche Löslichkeiten des Aluminiums in Quecksilber erst bei Temperaturen erhält, die über den Siedepunkt des Quecksilbers liegen. Mit Rücksicht hierauf ging man folgendermaßen vor:

Ein Quarzröhrchen von 10 mm Durchmesser wurde in der Mitte verengt. In die untere Hälfte desselben wurde Al-Draht so hineingebracht, daß er auch bei dem späteren Umdrehen aus dieser nicht herausfallen konnte. Dazu wurde Hg gegeben, das Röhrchen evakuiert, abgeschmolzen und in einem elektrischen Ofen 24 Stunden auf eine bestimmte Temperatur gebracht. Durch Verwendung eines Kupfereinsatzes erreichte man, daß das 5–6 cm lange Reaktionsröhrchen an allen Stellen auf gleicher Temperatur war. Die Temperatur konnte während der Versuchsdauer auf $\pm 2^\circ$ konstant gehalten werden. Nach 24 Stunden wurde der Ofen um 180° gedreht. Das mit Al gesättigte Hg lief dadurch in den zweiten Raum des Quarzröhrchens, während das überschüssige Al zurückblieb. Nach dem raschen Abkühlen wurde das Röhrchen in der Mitte zerschnitten und das Reaktionsprodukt analysiert. Dazu wurden die Proben mit verdünnter HCl solange behandelt, bis alles Al gelöst war, das zurückbleibende Hg abdekantiert, getrocknet und gewogen. Das in Lösung gegangene Al wurde mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt und als Al_2O_3 ausgewogen.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1

t°	Gew.-% Al	Atom-% Al	Gew.-% Hg	Summe
422	1,01	7,5	98,95	99,96
435	1,14	7,9	98,83	99,97
470	1,83	12,2	98,11	99,94
502	2,20	16,5	97,68	99,88
537	5,99	32,2	93,89	99,88
560	9,33	43,4	90,57	99,91
581	20,61	65,4	79,33	99,94
595	39,15	82,7	60,78	99,93

Die hier erhaltenen Werte sind in Abb. 1 (S. 287) eingetragen. Wie man sieht, stimmen sie mit der von SMITS und DE GRUIJTER angegebenen Kurve sehr befriedigend überein. Es ist demnach außer allem Zweifel, daß Aluminium und Quecksilber tatsächlich ein eutektisches System bilden. Nichtmischbarkeit im flüssigen Zustande, wie in den Systemen Aluminium-Cadmium und Aluminium-Thallium, scheidet für das System Aluminium-Quecksilber sicher aus. Ebenso wenig kommt die Bildung einer Verbindung in Frage wie in den Systemen des Aluminiums mit Zink, Kupfer, Silber und Gold.

Diese Sonderstellung des metallischen Quecksilbers in der Reihe Zink, Cadmium, Quecksilber, die hier einmal mehr belegt wird, hängt sicherlich damit zusammen, daß beim Quecksilberatom die Tendenz zum Abschluß der 6s-Schale, d. h. zur Bildung von Queck-

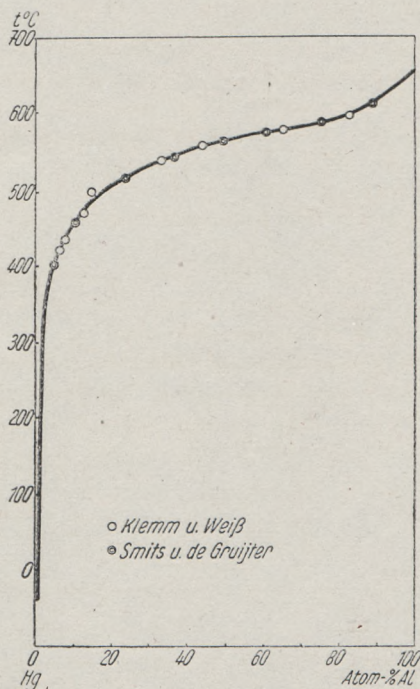


Abb. 1. Zustandsdiagramm Quecksilber-Aluminium

silberatomen, besonders groß ist¹⁾. Damit erklären sich nicht nur zwanglos die große Flüchtigkeit (leichter Übergang der Elektronen des „Elektronengases“ in den Zustand abgeschlossener Hg-Atome) und der Anstieg des Diamagnetismus beim Schmelzen²⁾, sondern auch das gegenüber den anderen Elementen der II b-Gruppe stark veränderte Reaktionsvermögen.

¹⁾ Vgl. dazu auch H. STÖHR u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 322.

²⁾ Vgl. W. KLEMM u. B. HAUSCHULZ, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45** (1939), 353.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.

**Die Beeinflussung
der magnetischen Suszeptibilität von Aluminium-
metall durch geringe Eisen- und Siliciumgehalte**

Von PAUL WEISS und WILHELM KLEMM

Mit 2 Abbildungen im Text

Sonderabdruck aus
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Band 245 / 1940 / S. 288
LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH

Printed in Germany

Die Angaben der Literatur über die Beeinflussung des Magnetismus von Aluminium durch geringe Eisengehalte sind sehr uneinheitlich. Z. B. hat C. CHÉNEVEAU²⁾ eine Zusammenstellung (vgl. Tabelle 1) über die damals bekannten Messungen gegeben, aus der man ersieht, daß die Werte der einzelnen Autoren außerordentlich stark schwanken. Eine Neuuntersuchung erschien erwünscht; denn die Technik hat Interesse für Schnellbestimmungen von Eisen in Aluminium, und es erschien denkbar, daß solche auf magnetischem Wege möglich sind.

Tabelle 1

Literaturangaben über den Einfluß geringer Eisengehalte

Gew.-% Fe	0,06	0,15	0,176	0,24	0,31	0,42	0,50	0,657	0,80
Zg · 10 ⁶	0,58	0,62	0,706	0,65	1,82	0,685	0,59	1,30	0,695

Aus dem Zustandsdiagramm³⁾ ergibt sich, daß die Löslichkeit des Eisens in Aluminium außerordentlich gering ist. Sie liegt nach DIX⁴⁾ selbst bei 640—50° nach 7 stündigem Tempern und Abschrecken noch unter 0,06%. Für technisch in Frage kommende Eisengehalte

¹⁾ XXXVI, vgl. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 244 (1940) 377.

²⁾ C. CHÉNEVEAU, C. R. Acad. Sci. Paris 186 (1928) 1102.

³⁾ Vgl. M. HANSEN: Aufbau der Zweistofflegierungen, Berlin 1936, S. 108.

⁴⁾ E. H. DIX, Proc. Amer. Soc. Test. Mater. Techn. papers 25 (1925) 120.

liegt somit ein Zweiphasengebiet mit nahezu reinem Aluminium als einer Komponenten vor. Die andere Komponente sollte bei genügend getemperten Präparaten die Al_3Fe -Phase (ϑ -Phase) sein. Es ist also eine entscheidende Frage, wie das magnetische Verhalten der ϑ -Phase ist. Unterscheidet sich der Magnetismus dieser Phase genügend von der des reinen Aluminiums, so müßten sich geringe Eisengehalte magnetisch deutlich bemerkbar machen. Wir haben uns daher zunächst bemüht, das magnetische Verhalten der ϑ -Phase festzustellen. Eine Probe mit 25 Atom-% Eisen ergab nach 24stündigem Tempern bei 1100° folgende χ_g -Werte: Bei 2040 Gauss $+ 31,6 \cdot 10^{-6}$ und $+ 24,5 \cdot 10^{-6}$ bei 3610 Gauss. Die Feldstärkenabhängigkeit zeigt, daß ein ganz geringer Teil des Eisens nicht in Reaktion getreten war. Durch Extrapolation auf $H = \infty$ ergab sich ein χ_g -Wert von $+ 15 \cdot 10^{-6}$. Dieser ist von dem des reinen Aluminiums ($+ 0,6$) recht erheblich verschieden, daß auch schon geringe Eisengehalte magnetisch gut erfaßbar sein sollten.

Wir verdanken den Vereinigten Aluminium-Werken (Lautawerk) eine Anzahl von analysierten Proben mit wechselndem Eisengehalt, die für diese Untersuchung ein wertvolles Ausgangsmaterial darstellten. Allerdings enthielten diese Proben außer Eisen noch geringe wechselnde Siliciumgehalte. Das war jedoch für die Untersuchung kein Nachteil; denn einmal waren die Siliciumgehalte zum Teil sehr klein, zum andern ist von vornherein nicht anzunehmen, daß der Einfluß des Siliciums auf die Suszeptibilität des Aluminiums wesentlich ist. Und schließlich konnte man hoffen, durch Untersuchung verschiedener Legierungen mit gleichem Eisen-, aber wechselndem Siliciumgehalt gleichzeitig auch die Beeinflussung der Suszeptibilität des Aluminiums durch Silicium, die bisher noch nicht untersucht worden ist, zu erfassen.

Eine gewisse Schwierigkeit bestand darin, die als gegossene kleine Blöcke vorliegenden Proben in eine zur Messung geeignete Form zu bringen. Es zeigte sich, daß dies auf dem Wege über Bohrspäne nicht möglich ist. Beim Bohren werden nämlich kleine Eisensplitterchen abgerissen, die sich magnetisch sehr stark bemerkbar machen und das Ergebnis vollkommen verfälschen können. Das Abdrehen von Spänen mit Widiastahl führte zwar zu etwas günstigeren, aber immer noch unbrauchbaren Ergebnissen. Zum Ziele gelangte man schließlich auf folgende Weise: Aus den kleinen Blöcken wurden vierkantige Stücke herausgeschnitten und auf der Drehbank abgedreht. Von den so erhaltenen Stäben von 6—7 cm Länge und etwa 5 mm Durchmesser wurde mit verdünnter Salzsäure eine dünne Oberflächenschicht abgelöst; man konnte hoffen, daß auf diese Weise die beim Abdrehen angesetzten Eisensplitterchen entfernt wurden. Die so erhaltenen Stäbe konnten nach der GOUY-Methode direkt gemessen

werden¹⁾. Nach dieser ersten Messung wurden die Stäbe 16 Stunden lang bei 500° im Vakuum getempert, abgeschreckt und nun ein zweites Mal gemessen, um so evtl. vorhandene Inhomogenitäten zu beseitigen.

A) Der Einfluß des Eisens

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 2 und Abb. 1 enthalten.

Tabelle 2

Einfluß geringer Eisengehalte auf die Suszeptibilität des Aluminiums

Fe Gew.- %	Si Gew.- %	Ungetempert			Getempert		
		$\chi_g \cdot 10^6$ bei H_{\max} in Gauss		für $H = \infty$ extra- poliert	$\chi_g \cdot 10^6$ bei H_{\max} in Gauss		für $H = \infty$ extra- poliert
		2040	3660		2040	3660	
0,11	0,08	0,60 ₈	0,60 ₅	0,60 ₁	0,64 ₅	0,63 ₄	0,62 ₀
0,18	0,08	0,60 ₅	0,59 ₂	0,57 ₆	0,60 ₂	0,60 ₅	0,60 ₅
0,43	0,06	0,64 ₇	0,64 ₂	0,63 ₅	0,63 ₃	0,62 ₄	0,61 ₃
0,46	0,05	0,66 ₈	0,65 ₂	0,63 ₂	0,60 ₇	0,60 ₄	0,60 ₀
0,60	0,06	0,70 ₈	0,66 ₂	0,61 ₅	0,64 ₅	0,63 ₇	0,62 ₇
0,77	0,09	0,72 ₂	0,68 ₅	0,63 ₈	0,62 ₂	0,62 ₀	0,61 ₇
1,07	0,08	0,72 ₂	0,68 ₉	0,64 ₇	0,64 ₅	0,63 ₃	0,61 ₃
2,65	0,09	0,98 ₅	0,86 ₃	0,70 ₇	0,63 ₈	0,63 ₂	0,62 ₄
3,22	0,07	0,75 ₉	0,69 ₈	0,62 ₂	0,64 ₀	0,63 ₉	0,63 ₈

$\chi_g \cdot 10^6$

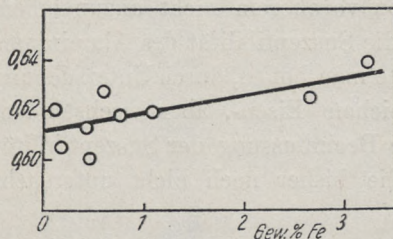


Abb. 1. Einfluß des Eisens auf die Suszeptibilität des Aluminiums

Man erkennt zunächst, daß das Tempern von außerordentlich großer Bedeutung war. Die ungetemperten Proben zeigten zum Teil noch eine deutliche Feldstärkenabhängigkeit, die nach dem Tempern endgültig verschwunden oder doch auf einen unwesentlichen Betrag herabgesetzt war. Die für die Feldstärke ∞ extrapolierten Werte sind für die Legierungen mit nahezu gleichem Siliciumgehalt (0,06–0,09 Gew.-%) in Abb. 1 zusammengestellt. Aus dieser ergibt sich noch eine gewisse Streuung der Werte, deren Ursache uns unbekannt ist. Immerhin ist die Streuung nicht so groß, als daß sich nicht aus den Messungen folgende Schlüsse ziehen ließen:

¹⁾ Dabei mußte selbstverständlich die verdrängte Luft berücksichtigt werden!

1. Aus Abb. 1 folgt für das reine Aluminium (0,06 — 0,09% Si) ein χ_g -Wert von + 0,61. Tabelle 3 gibt eine Zusammenstellung dieses Wertes mit anderen modernen Literaturangaben.

Tabelle 3
 $\chi_g \cdot 10^6$ -Werte für Aluminium

	Spencer ¹⁾ Chéneveau ²⁾ Shimizu ³⁾	Diese Arbeit	Owen ⁴⁾	Kussmann ⁵⁾	Auer ⁶⁾
$\chi_g \cdot 10^6$	+ 0,58	+ 0,61	+ 0,62	+ 0,63	+ 0,64

Die Zusammenstellung zeigt, daß die Werte für den Magnetismus des Aluminiums in erstaunlich hohem Grade schwanken. Der von uns erhaltene Wert liegt zwischen den Literaturangaben. Wir glauben ihm besonders Gewicht beimessen zu dürfen, da er aus einer größeren Zahl unabhängiger Proben bekannter Zusammensetzung erhalten ist.

2. Die Abhängigkeit der χ -Werte vom Eisengehalt ist außerordentlich gering. Eine Bestimmung des Eisengehaltes auf magnetischem Wege für technische Zwecke kommt daher nicht in Frage.

Diese geringe Abhängigkeit vom Eisengehalt steht im Widerspruch mit dem Wert, den wir für die β -Phase (FeAl₃) erhalten hatten. Danach müßten sich für eine Legierung mit 3 Gew.-% Fe (ungefähr 1,5 Atom-%) ein Wert von $+ 1,7 \cdot 10^{-6}$ ergeben, während unsere Kurve dafür den Wert $+ 0,63 \cdot 10^{-6}$ liefert. Demnach muß das magnetische Verhalten der Legierungen an der Al-reichen Grenze der β -Phase anders sein, als wir es in der vorläufigen Bestimmung erhalten hatten. Wir haben daher die Legierung mit 25 Atom-% Fe einer Wärmebehandlung unterworfen und sie zunächst 16 Stunden und dann noch einmal 20 Stunden bei 500° getempert. Dadurch erniedrigte sich der Paramagnetismus, wie Tabelle 4 zeigt, wesentlich. Auch nahm die Feldstärkenabhängigkeit sehr stark ab. Der schließlich erhaltene Grenzwert, der sich auch durch eine weitere Wärmebehandlung nicht mehr änderte, liegt jedoch noch immer viel höher, als es der Abb. 1 entspricht. Nach dieser müßte sich nämlich für die als zweite Komponente neben Aluminium vorliegende Phase ein χ_g -Wert von ungefähr $+ 1 \cdot 10^{-6}$ ergeben.

¹⁾ J. F. SPENCER u. M. E. JOHN, Proc. Roy. Soc. [London], Serie A 116 (1927) 64.

²⁾ C. CHÉNEVEAU, C. R. 186 (1928) 1102.

³⁾ J. SHIMIZU, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Serie I 25 (1937) 921.

⁴⁾ M. OWEN, Ann. Phys. [4] 37 (1912) 657.

⁵⁾ A. KUSSMANN u. H. J. SEEMANN, Z. Physik 77 (1932) 567.

⁶⁾ H. AUER, Z. Physik 92 (1934) 283.

Tabelle 4
Magnetisches Verhalten der ϑ -Phase

Fe		Art der Vorbehandlung	$\chi_g \cdot 10^6$		
Gew.-%	Atom-%		bei H_{\max} in Gauss		für $H = \infty$
			2040	3160	extrapol.
43,4	27,0	24 Stunden bei 500°, abgeschreckt ungetempert	15,7	12,4	~ 8
40,8	25,0		31,6	24,5	~ 15
40,8	25,0 (Al ₃ Fe)	getempert u. abgeschreckt	8,3	8,0	7,6
38,2	23,0 (Al ₃ Fe)	„	5,5	4,8	3,9
34,2	20,0	„	3,6	3,0	2,2

Der Grund für diese Unstimmigkeit kann der sein, daß die Substanz infolge unvollständiger Umsetzung neben FeAl₃ noch eine andere, höher magnetische Phase enthält. Sie kann ihre Ursache aber auch darin haben, daß sich die ϑ -Phase nach der Al-Seite weiter erstreckt, als man es bisher angenommen hat. Wir haben daher noch einige weitere Legierungen untersucht. Aus unseren Messungen folgt in der Tat für Al-reichere Legierungen ein wesentlich niedrigerer Magnetismuswert. Die Suszeptibilität für die Legierung mit 80 Atom-% Aluminium ($+ 2,2 \cdot 10^{-6}$) liegt zwar immer noch deutlich höher als es nach den Fe-armen Legierungen zu erwarten war, aber sie kommt dem darnach zu fordernden Wert doch schon wesentlich näher. Es ist daher wahrscheinlich, daß sich die ϑ -Phase weiter nach der Al-Seite hin erstreckt, als man bisher angenommen hat. Eine endgültige Entscheidung dieser Frage ist jedoch nur auf Grund einer eingehenden Sonderuntersuchung zu geben. Diese sei für eine magnetische Untersuchung des Gesamtsystems Eisen-Aluminium zurückgestellt.

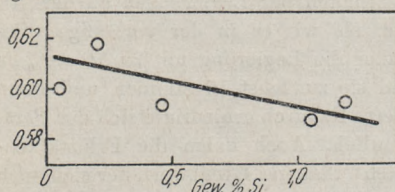


Abb. 2. Einfluß des Siliciums auf die Suszeptibilität des Aluminiums

B. Der Einfluß des Siliciums

Abb. 2 und Tabelle 5 zeigen, daß Silicium den Paramagnetismus des Aluminiums etwas erniedrigt. Die Abnahme des χ_g -Wertes beträgt für 1 Atom-% Si $0,02 \cdot 10^{-6}$.

Eine Untersuchung des Einflusses kleiner Beimengungen auf den Magnetismus des Aluminiums hat vor einiger Zeit H. AUER¹⁾ durchgeführt. Die von ihm erhaltenen Werte sind zusammen mit unserem Wert für Silicium in der Tabelle 6 zusammengestellt.

Aus dieser ergibt sich zunächst, daß die Werte für den Einfluß des Siliciums größenordnungsmäßig durchaus zu dem der benachbarten

¹⁾ H. AUER, Z. Physik 92 (1934), 283.

Elemente passen. Rechnet man den Einfluß dieser Fremdelemente so um, daß man den Diamagnetismus ausrechnet, mit dem die zugesetzten Elemente bei der Mischkristallbildung unter der Annahme von Additivität eingehen, so erhält man die in der letzten Spalte der Tabelle 6 zusammengestellten Werte. Diese Diamagnetismuszerte zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom Periodischen System: Ungefähr

Tabelle 5
Einfluß des Siliciumgehaltes

Fe Gew.- %	Si Gew.- %	Ungetempert			Getempert		
		$\chi_g \cdot 10^6$ bei H_{\max} in Gauss		für $H = \infty$ extra poliert	$\chi_g \cdot 10^6$ bei H_{\max} in Gauss		für $H = \infty$ extra- poliert
		2040	3660		2040	3660	
0,46	0,05	0,66 ₈	0,65 ₂	0,63 ₂	0,60 ₇	0,60 ₄	0,60 ₀
0,59	0,20	0,68 ₀	0,64 ₈	0,60 ₇	0,64 ₃	0,63 ₂	0,61 ₈
0,57	0,44	0,66 ₀	0,66 ₀	0,64 ₈	0,59 ₂	0,59 ₅	0,59 ₄
0,48	1,05	0,78 ₁	0,72 ₇	0,65 ₈	0,58 ₆	0,58 ₈	0,58 ₇
0,82	1,19	0,60 ₈	0,60 ₁	0,59 ₈	0,61 ₀	0,61 ₈	0,59 ₄

Tabelle 6
Einfluß verschiedener Elemente auf die Suszeptibilität von Aluminium

Zusatz- element	$\Delta\chi_g \cdot 10^6$ pro Atom-%	Scheinbare Atom- suszeptibilität des Zusatzelements	Atom- suszeptibilität des Zusatz- elements im freien Zustande
Li	-0,10 ₄	-290	+18
Cu	-0,06 ₂	-150	-5
Ag	-0,08 ₈	-190	-21
Mg	-0,05 ₇	-150	+20
Zn	-0,06 ₈	-160	-9
Ga	-0,03 ₅	-70	-17
In	-0,05 ₂	-90	-13
Si	-0,02	-50	-4
Ge	-0,04	-80	-9

den gleichen Einfluß haben die Elemente der 3. und 4. Gruppe; es scheint, als ob der scheinbare Diamagnetismuswert dieser Legierungselemente etwas zunimmt, wenn die Entfernung vom Aluminium wächst (Si < Ge, Ga < In). Deutlich größer sind die Effekte bei den Elementen der 2. und 1. Gruppe, wobei wieder auffällt, daß sich z. B. Cu und Ag nicht stärker bemerkbar machen als Mg und Zn.

Der Einfluß der als Mischkristall eingebauten Zusatzelemente auf den Diamagnetismus des Aluminiums ist auffällig groß. Es ist leider zur Zeit noch nicht möglich, diese Effekte im einzelnen zu deuten. H. AUER hat bereits darauf hingewiesen, daß sie wohl darauf zurückzuführen sind, daß sich der Paramagnetismus des Grundmetalls Aluminium durch das Zulegieren kleiner Beimengungen ändert und daß sie nicht etwa den Atomen des zugemengten Metalls zukommen. Recht auffällig ist, daß der edle Charakter des zugesetzten Metalls dabei ohne wesentliche Bedeutung ist; denn Silber verhält sich ganz ähnlich wie z. B. Magnesium.

Den Vereinigten Aluminium-Werken danken wir für die Überlassung der Aluminiumproben und die Unterstützung dieser Untersuchung.

Zusammenfassung

1. Der Einfluß kleiner Fe-Mengen auf die Suszeptibilität des Aluminiums ist sehr gering. Der χ_g -Wert der Al-reichen Grenze der ϑ -Phase ist demnach nur $+1 \cdot 10^{-6}$.

2. Es ist wahrscheinlich, daß das Existenzgebiet der ϑ -Phase sich weiter nach der Al-Seite zu erstreckt, als man bisher angenommen hat.

3. Der Einbau von 1 Atom-% Si in das Al-Gitter erniedrigt den Paramagnetismus des Al um $0,02 \cdot 10^{-6}$.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. September 1940.

Lebenslauf.

Ich, Paul Weiß, wurde am 28. Oktober 1908 in Oberdorla i. Thür. als Sohn des Landwirts Joh. Ad. Weiß geboren. Nach einem achtjährigen Besuch der Volksschule erlernte ich den Beruf eines Maschinenbauers. Vom Herbst 1931 bis Herbst 1932 besuchte ich die Höhere Maschinenbauschule in Leipzig und die Hochschule für Angewandte Technik in Köthen. Im Wintersemester 1932 begann ich in Danzig das Studium der Chemie. Die Reifeprüfung legte ich im Herbst 1936 in Danzig vor der Kommission für Nichtschüler ab. Mein Dipl.-Ing.-Examen bestand ich im Januar 1939.

Meine Doktorarbeit führte ich im Anorganisch-chemischen Institut unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Klemm in der Zeit von Januar 1939 bis September 1940 durch. Die mündliche Doktorprüfung bestand ich am 13. September 1940.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Klemm, spreche ich für die stete Unterstützung und Förderung meiner Arbeit meinen herzlichsten Dank aus.



Lebenslauf

Der Pol. Witig wurde am 22. Oktober 1908 in Olsztyn i. Thun.
als Sohn des Landwirts Joh. Ad. Witig geboren. Nach einem schulischen
und Berufs der Volksschule erkrankte im dem Herbst eines Moskauer
Jahres. Von Herbst 1919 bis Herbst 1922 besuchte in die Lehrers
Hochschule in Leipzig und die Hochschule für Angewandte
Technik in Hildesheim. Im Wintersemester 1922 begann in in Danzig das
Studium der Chemie. Die Fortbildung setzte in im Herbst 1926 in
Danzig vor der Kommission für Mittelschulen ab. Nach Prüfung
bestand im Januar 1928. Er war ein Lehramtskandidat.
Seine Doktorarbeit im Anorganisch-chemischen Institut
unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Hlasiak in der Zeit von Januar 1929
bis September 1930 durch. Die mündliche Doktorprüfung bestand im
am 12. September 1930.
Herrn verdienten Lehrer Herrn Professor Dr. W. Hlasiak, spreche
ihm für die stets Unterstützung und Förderung meiner Arbeit meinen
herzlichsten Dank aus.

