

bedeuten. Sie erwarten dafür, daß auf gewissen Gebieten auch die Unternehmungen der Industrie einen Verzicht leisten, nämlich ohne Ausnahme — in einer ausschließlich den Interessen des Reichen Rechnung tragenden Weise — ihnen Einblick in bisher zurückgehaltene Kenntnisse gewähren werden. Hier liegen reiche Erfahrungen vor, die niemals veröffentlicht wurden. Wer außen steht, weiß vielfach nicht, was neu und was bekannt ist. Verstaubte Akten und Präparatensammlungen bergen gar manchen noch ungehobenen Schatz.

So wie die alten Sätze eines Pythagoras und eines Archimedes in den kühnen Konstruktionen unserer Ingenieure immer wieder zu neuem Leben erwachen, so werden dann auch die Hunderttausende von chemischen Verbindungen, die wir kennen, aber bisher unbeachtet ließen, nicht totes Wissen bleiben. Viele von ihnen werden eines Tages in neuem Glanze erstrahlen. Die heutige Zeit bringt uns die Verpflichtung, nicht nur Neues zu suchen, sondern auch Altes zu wecken. Auch für uns Chemiker gilt das Wort: „Was Du ererbt von Deinen Vätern hast, erwirb es, um es zu besitzen.“

Eingey. 1. Februar 1940. [A. 16.]

## Der Einfluß des Reinheitsgrades auf die Eigenschaften der Metalle

Von Dozent Dr.-Ing. FRIEDRICH WEIBKE

Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung in Stuttgart

Die Anforderungen an den Reinheitsgrad der Metalle sind von Jahr zu Jahr gestiegen. Vor 20 und mehr Jahren konnte ein 98—99%iges Material als technisch rein gelten, und auch die Verwendung metallischer Elemente mit einem Reinheitsgrad von 98% für wissenschaftliche Zwecke war nicht selten. Die Ansprüche der Wissenschaft und Technik gleichermaßen in der allerjüngsten Zeit lassen sich nun kennzeichnen als das Streben nach einer möglichst großen Zahl von Neunen in der Kennziffer für den Reinheitsgrad. Technisch hergestellte Metalle mit einem Gehalt von 99,99 bzw. sogar 99,999 % sind heute durchaus keine Seltenheit mehr.

Diese Entwicklung läßt sich folgendermaßen erklären. Die Bestrebungen der Chemie und Physik, die durch die Materialkonstanten ausgedrückten Eigenschaften der Metalle an möglichst beimengungsfreien Proben zu bestimmen, brachten die Forderung nach weitergetriebener Vervollkommenung der Reinigung mit sich. Bei der Untersuchung solcher laboratoriumsmäßig oder technisch hergestellten Proben höherer Reinheit erkannte man, daß Eigenschaften, die man bisher dem Metall zugeschrieben hatte, eigentlich gar nicht diesem zukommen, sondern von bestimmten Verunreinigungen herführen. So ging es z. B. bei der scheinbaren Sprödigkeit gewisser Metalle und bei der Korrosionsanfälligkeit des Aluminiums. Also stellte man die Forderung auf höhere Reinheit und so fort.

Vielleicht ist an dieser Entwicklung auch, ohne daß es uns recht zum Bewußtsein kommt, die naturgegebene Rohstofflage der einzelnen Völker mit schuld, die zu einer stärkeren Ausnutzung der heimischen Rohmaterialien nicht nur bei uns zwingt. Ein solcher Zwang führt zu einer Intensivierung auch der Grundlagenforschung, um nicht statt eines beabsichtigten guten und sinnvollen Austausches zu einem schlechten und minderwertigen Ersatz zu kommen. Während des Weltkrieges mußte z. B. der Ersatz des Kupfers in elektrischen Leitungen durch Zink scheitern, da die Folgen einer ungenügenden Reinheit dieses Werkstoffes nicht hinreichend bekannt waren. Neuere Untersuchungen an Aluminium und Zink zeigten nun aber, daß bei hochreinen Materialien die elektrischen Verluste und die Sprödigkeit keine Hinderungsgründe für ihre Verwendung zu sein brauchen.

Da zurzeit ein gewisser Abschluß der Arbeiten über die Reindarstellung der Metalle erreicht zu sein scheint, ist es reizvoll, einmal den Einflüssen nachzuspüren, die Fremdbeimengungen auf die Eigenschaften von Metallen ausüben können. Eine vollständige Erfassung des sehr umfangreichen Schrifttums über dieses Gebiet würde den Umfang dieses von der Redaktion dieser Zeitschrift angeregten Berichtes überschreiten und ist auch von vornherein nicht beabsichtigt. Vielmehr soll an einzelnen, besonders charakteristischen Beispielen gezeigt werden, in welcher Weise sich Verunreinigungen auf die Gebrauchseigenschaften eines Metalles auswirken. Dazu wird es nötig sein, sich zunächst mit den theoretischen und praktischen Voraussetzungen der Reinigungsverfahren auseinanderzusetzen, sowie deren versuchstechnische Durchführung zu erörtern. Anschließend soll der Einfluß von Verunreinigungen in Metallen behandelt werden, wobei naturgemäß auch auf ihren Nachweis einzugehen ist. Endlich wird auf Grund der gewonnenen

Erkenntnisse dargelegt werden, welche besonderen wissenschaftlichen und technischen Vorteile die Verwendung hochreiner Metalle bietet.

### Die theoretischen und praktischen Voraussetzungen der Reinigungsverfahren der Metalle.

Die Reinigung eines Metalles kann entweder vor oder nach seiner eigentlichen Darstellung liegen. Bei der laboratoriumsmäßigen Gewinnung wird es meist zweckmäßiger sein, bereits das Ausgangsmaterial von Beimengungen zu befreien, die nachher als Fremdmetalle auftreten können, als zu versuchen, diese Beimengungen in mehr oder weniger umständlichen und meist wenig erfolgreichen Verfahren später aus dem fertigen Metall zu entfernen. Im großtechnischen Maßstabe dagegen ist es häufig einfacher, durch geeignete Wahl der Schmelzbedingungen (Atmosphäre, Schlackenbad) zunächst nur einen Teil möglicher Verunreinigungen zu entfernen und die Raffination in einem besonderen Prozeß vorzunehmen. Fast immer werden die bei der Herstellung aufgenommenen Gase in einem anschließenden Arbeitsgang besonders entfernt werden müssen.

Ein sehr eindrucksvolles Beispiel für die Reinigung vor der Gewinnung des Metalls bietet das Eisen. Carboyleisen enthält nach spektralanalytischen Untersuchungen von Gatterer<sup>1)</sup> noch 31 Linien fremder Elemente. Das am schwierigsten zu beseitigende Metall ist nach diesem Autor in Übereinstimmung mit den Erfahrungen am National Physical Laboratory in Teddington<sup>2)</sup> Nickel. Elektrolytische Reinigungsverfahren waren ohne Erfolg; die Entfernung gelingt aber, wenn man aus vorgereinigtem Eisen hergestelltes Ferrochlorid bei 250° durch ein Wasserdampf-Luft-Gemisch zersetzt, da bei dieser Temperatur die Chloride des Nickels und des Mangans noch nicht verändert werden. Gatterer wählte das klassische Verfahren der Abtrennung durch Ausäthern nach Rothe, das so erhaltene Ferrichlorid ließ nur noch 4 Fremdlinien bei der spektralanalytischen Prüfung erkennen und dürfte das reinste bisher gewonnene Ausgangsmaterial für die Darstellung metallischen Eisens sein. Das aus diesem Material über das Oxyd durch Reduktion mit Wasserstoff bei Temperaturen bis 1100°, also unterhalb des Schmelzpunktes, gewonnene Eisen enthält nach spektroskopischen Feststellungen von Gatterer u. Junkes<sup>3)</sup> nur noch Spuren Si und etwa 0,0002 % Cu.

Die Verfahren zur Herstellung der Metalle beruhen durchweg auf der Reduktion geeigneter Verbindungen. Diese Reduktion kann z. B. erfolgen durch Wasserstoff, Alkalimetalle, Magnesium, Calcium, Aluminium oder auch Kohlenstoff, sie kann elektrolytisch geschehen und sie kann endlich ohne eigentliche Reduktionsmittel durch thermische Zersetzung bewirkt werden<sup>4)</sup>. Die Reduktionsverfahren bei höheren Temperaturen mittels bestimmter Zusätze werden auch unter dem Sammelbegriff „Austauschreaktionen“ zusammengefaßt. Die Wahl des Reduktionsmittels richtet sich nach der Stabilität der zur Reduktion gelangenden Verbindung, als deren Maß man die Bildungswärme ansehen kann. Die

<sup>1)</sup> Comment. Pontific. Acad. Sci. 1, 77 [1937]; Chem. Ztbl. 1938 I, 1745.

<sup>2)</sup> Vgl. bei C. H. Dusch, Z. Metallkunde, Hauptversammlung 1938.

<sup>3)</sup> Naturwiss. 26, 187 [1938]; Specula Astronomica Vaticana, Comm. Nr. 6 [1938].

<sup>4)</sup> Näheres vgl. u. a. bei A. E. van Arkel: Reine Metalle. Berlin 1930.

Wahl des Ausgangsmaterials wird man häufig nicht in der Hand haben; am schwersten reduzierbar sind die Oxyde, während die Reduktion der Chloride und besonders der Jodide leichter gelingt. Neuere Untersuchungen haben ergeben, daß die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs als des schwächsten der genannten Reduktionsmittel weitgehend durch seinen Reinheits- und Trocknungsgrad bestimmt wird. So wird z. B. das als schwer reduzierbar geltende Chromioxyd  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  durch extrem getrockneten Wasserstoff bereits unterhalb  $1000^\circ$  quantitativ zum Metall reduziert<sup>5)</sup>. Daß die Gegenwart edlerer Metalle die Reduktion schwer reduzierbarer Oxyde durch Wasserstoff erleichtern kann, ist eine dem Metallurgen wohlbekannte Tatsache. Man kann diese Erleichterung, die auf der Bildung metallischer Mischkristalle aus den Komponenten und den dabei wirksamen Affinitätskräften beruht, zur unmittelbaren Gewinnung solcher Legierungen ausnutzen, wie systematische Untersuchungen von Grube u. Mitarb. an den Systemen  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ni}^6)$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ni}^7)$  erwiesen.

Bei dem klassischen Wöhlerschen Verfahren der Metallgewinnung durch die Reduktion geeigneter Verbindungen (meist Oxyde oder Chloride) mit Alkalien oder sonstigen unedlen Metallen muß das Reaktionsgut nach der Umsetzung zur Entfernung des angefallenen Oxyds oder Chlorids des verwendeten Reduktionsmittels mit einem Lösungsmittel behandelt werden. Dabei kann indessen eine Oxydation häufig nur schwer vermieden werden. Zintl u. Neumayr<sup>8)</sup> sowie Klemm u. Bommer<sup>9)</sup> machten aus der Not eine Tugend, indem sie das bei der Darstellung der seltenen Erdmetalle nach diesem Verfahren dem fertigen Metallpulver beigelegte Alkalichlorid bei der Röntgenuntersuchung als Eichsubstanz dienen ließen. Die Gefahr einer Aufnahme des Reduktionsmittels durch das gewonnene Metall wird verringert, wenn man die Umsetzung mit den weiträumigeren Alkalimetallen Kalium oder Rubidium an Stelle von Natrium durchführt; ähnlich dürften die Verhältnisse bei der Verwendung anderer metallischer Reduktionsmittel liegen.

Aluminothermische Umsetzungen führen durchweg zu Metallen, die durch mehr oder minder große Gehalte an Aluminium gekennzeichnet sind. Zwar läßt sich die Aluminiummenge im Reaktionsprodukt durch geeignete Wahl der Zusammensetzung der Ausgangsmischung auf einige Zehntel Prozent herabdrücken, dabei braucht die günstigste Menge des Reduktionsmittels nicht der stöchiometrisch berechneten zu entsprechen. Systematische Untersuchungen von Weibke u. Frey<sup>10)</sup> über die Umsetzung des Aluminiums mit kieselsäurehaltigen Schlacken im Schmelzfluß haben nun aber ergeben, daß die Reaktion bei  $1300^\circ$  keineswegs quantitativ in Richtung der Siliciumbildung erfolgt, ja daß selbst bei  $1600^\circ$  die Reaktion zwischen Aluminiumoxyd und Silicium, also der umgekehrte Vorgang, unter Entstehung geringer Mengen (bis 0,24%) metallischen Aluminiums verläuft. Das wird bei anderen aluminothermischen Prozessen mit Oxyden geringerer Stabilität als der des  $\text{SiO}_2$  noch ausgeprägter zu bemerkern sein! Wesentlich günstiger für den Reinheitsgrad des anfallenden Metalles liegen die Verhältnisse, wenn man die Umsetzung im Hochvakuum ablaufen läßt, so daß die Darstellung gleich mit einer Reinigung durch Destillation oder Sublimation verbunden ist.

Die theoretischen und praktischen Grundlagen der Metallreinigungsverfahren durch Hochvakuumsublimation sind u. a. durch zahlreiche Arbeiten von W. Kroll<sup>11)</sup> ausgearbeitet worden. Um die Verdampfungstemperatur möglichst niedrig halten zu können, ist die Anwendung eines ausgezeichneten Hochvakuums bei diesem Verfahren Bedingung. Das gilt insbesondere bei der Reinigung verhältnismäßig unedler Metalle, wie der Erdalkali oder des Aluminiums, da diese mit Sauerstoff und Stickstoff lebhaft reagieren und so ein gutes Vakuum vortäuschen können<sup>12)</sup>. Inwieweit eine Abtrennung von Begleitmetallen durch Hochvakuumdestillation erfolgen kann, hängt ceteris paribus von dem Unterschied

im Dampfdruck des Grundmetalles und der Verunreinigungen ab. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der Dampfdruck der Metalle durch Legierungsbildung erniedrigt wird. Diese Erniedrigung soll nach Kroll bei der Bildung intermetallischer Verbindungen durchweg stärker sein als bei der Bildung fester Lösungen; nach allgemeinen thermochemischen Erfahrungen würde man eher das Gegenteil erwarten.

Durch Kombinierung des Reduktionsverfahrens mit der Hochvakuumsublimation gelang es Kroll, selbst aus so schwer reduzierbaren Oxyden wie  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ <sup>13)</sup> und  $\text{BeO}$ <sup>14)</sup> die Metalle zu gewinnen, sofern dabei bestimmte Versuchsbedingungen eingehalten wurden. Als Reduktionsmittel wurde bei den ersten beiden Verbindungen Calcium, im Falle des Berylliumoxyds Titan verwandt; indessen ist auch hier eine Reduktion durch Calcium bzw. Magnesium möglich, wenn man die Umsetzung bei genügend hoher Temperatur und in Gegenwart fein verteilter Metallpulver vornimmt.

Daß bei dieser Methode gasförmige Verunreinigungen, die ja in Metallen eine besonders schädliche Rolle spielen, mit entfernt werden, ist einer ihrer Vorteile. Für die Entgasung hat man auch die Verwendung von Ultraschall vorgeschlagen.

Schwierigkeiten bei der Hochvakuumsublimation macht häufig auch die Auffindung eines geeigneten Tiegelmaterials. So berichtet Kroll<sup>15)</sup>, daß die Trennung des Berylliums von seinem Oxyd dadurch erschwert, wenn nicht gar unmöglich gemacht wird, daß letzteres bei der erforderlichen Sublimationstemperatur ebenfalls merklich verdampft, wenn auch wesentlich schwächer als das Metall. Auch chemische Umsetzungen des Metalls mit dem Tiegelmaterial können leicht zu einer Verschlechterung statt zu einer Verbesserung führen.

Aus diesem Grunde scheidet auch das oft empfohlene Verfahren, die Erdalkali- und seltenen Erdmetalle durch thermische Zersetzung von elektrolytisch gewonnenem Amalgam zu gewinnen, aus, falls man auf wirklich reine Metalle hinarbeiten will. Stillwell u. Jukkola<sup>16)</sup> wissen von einem besonders krassen Beispiel in dieser Richtung zu berichten. Als sie versuchten, metallisches Neodym durch Abdestillieren des Quecksilbers aus dem Amalgam im Hochvakuum in einem Sinterkorundtiegel darzustellen, gelangten sie statt dessen zu einer Legierung der Zusammensetzung NdAl!

Das Verfahren der thermischen Spaltung flüchtiger Metallverbindungen dagegen, wie es im Eindhovener Laboratorium der Philips Glühlampenfabriken, insbes. durch van Arkel und de Boer, zu höchster Vollkommenheit entwickelt wurde, führt zu Metallen von einem Reinheitsgrad, wie er auf anderem Wege kaum zu erreichen sein dürfte. Im Prinzip wäre die thermische Dissoziation einer Verbindung der einfachste Weg zur Metallgewinnung. In der Praxis läßt sich dieses Verfahren nur in wenigen Fällen anwenden<sup>17)</sup>. Der Grundgedanke bei seiner Ausführung ist folgender: Erhitzt man einen dünnen Faden des Metalls, das man herzustellen wünscht, im Dampf einer dissoziierenden Verbindung dieses Metalls (meist eines Halogenids), so wird eine Dickenzunahme dieses Fadens zu beobachten sein, sofern sich in der Zeiteinheit mehr Metall durch Zersetzung auf dem Faden abscheidet als dieser durch Verdampfung verliert. Die flüchtige Verbindung muß also schon bei einer Temperatur wesentlich unterhalb des Schmelzpunktes des Metalls merklich dissoziert sein.

Das Verfahren hat zwei besondere Vorteile. Einmal kommt das Metall nach seiner Abscheidung nicht mit Tiegelmaterialien usw. in Berührung; die Gefahr einer nachträglichen Verunreinigung erscheint also ausgeschlossen. Die Reinheit des Metalls wird somit lediglich durch die Reinheit der verwendeten Verbindung bestimmt. Zum anderen aber braucht man bei der Verwendung der Halogenidmethode diese Stoffe nicht einmal in einem besonderen Arbeitsgang darzustellen. Vielmehr kann man ein Rohmetall, das noch oxyd- und nitridhaltig ist, in einen geeigneten Glaskolben zusammen mit dem Halogen einschließen. Es bildet sich dann beim Erhitzen zunächst das Halogenid, das nach seiner Verflüchtigung an dem glühenden Draht gespalten wird, wobei das Halogen wiederum mit Rohmetall reagiert.

<sup>5)</sup> G. Grube u. M. Flad, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 885 [1939].

<sup>6)</sup> G. Grube u. K. Ratsch, ebenda **45**, 888 [1939].

<sup>7)</sup> G. Grube, O. Kubashevski u. K. Zwiauer, ebenda **45**, 881 [1939].

<sup>8)</sup> Ebenda **39**, 84 [1933].

<sup>9)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **231**, 198 [1937].

<sup>10)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 807 [1939].

<sup>11)</sup> Vgl. z. B. Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **18**, 725 [1934].

<sup>12)</sup> Die Erdalkalimetalle werden ja in der Technik der Radioröhrenerzeugung als gasabsorbierende Stoffe, „Getter“, verwendet.

<sup>13)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **234**, 42 [1937].

<sup>14)</sup> Ebenda **240**, 381 [1939].

<sup>15)</sup> J. Amer. chem. Soc. **56**, 56 [1934].

<sup>16)</sup> W. Kroll in A. E. van Arkel, I. c.

<sup>17)</sup> Vgl. bei A. E. van Arkel, I. c.

## Die versuchstechnische Durchführung der Reinigung.

Da über die Reindarstellung der Metalle im Laboratorium und im technischen Maßstabe eine recht umfassende Buchliteratur vorliegt<sup>18)</sup>, soll die versuchstechnische Durchführung der Reinigung hier nur an drei besonders kennzeichnenden Beispielen behandelt werden. Dazu wurden gewählt: 1. die elektrolytische Raffination des Aluminiums, 2. die Hochvakuumsublimation des Berylliums, und 3. die Darstellung von duktilem Zirkonium durch thermische Zersetzung von Zirkoniumtetrajodid.

Die elektrolytische Raffination des Aluminiums<sup>19)</sup> wird schon seit Beginn des Jahrhunderts mit mehr oder weniger großem Erfolg versucht und beschrieben, indessen dauerte es lange, bis man der technischen Schwierigkeiten Herr geworden war. Heute wird nach dem Verfahren der Compagnie d'Alais, Froges & Camargue in Frankreich im großtechnischen Verfahren Aluminium mit einem Reinheitsgrad von mindestens 99,99% hergestellt, ja das reinste Metall enthält als Verunreinigungen lediglich 0,0002% Fe, 0,0009% Si, 0,0003% Cu und weniger als 0,0001% Mg.

Die Raffination geschieht im „Dreischichtenverfahren“, wie es in Abb. 1 schematisch gezeichnet ist. Das unreine Aluminium wird mit Kupfer zu einer 25—40% Cu enthaltenden Legierung verschmolzen, die als Anode dient. Der Elektrolyt besteht aus einer Mischung von 23% AlF<sub>3</sub>, 17% NaF und 60% BaCl<sub>2</sub>; ein solches Bad hat gegenüber einem früher verwendeten, nur aus Fluoriden bestehenden den Vorteil, daß es niedriger schmilzt (600—730°) und so das Arbeiten bei etwa

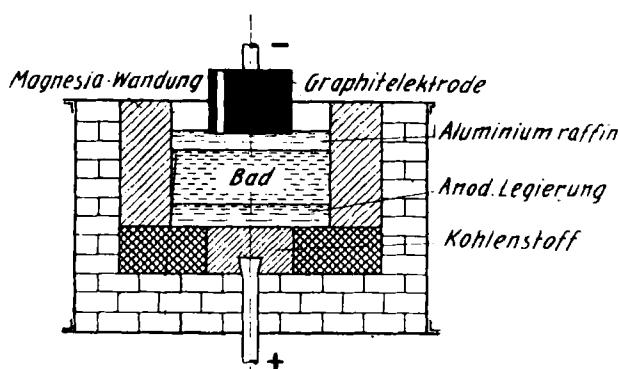


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Raffination von Aluminium.

(Nach R. Gadeau in A. E. van Arkel: Reine Metalle. Berlin 1939.)

750° gegen sonst 1000° gestattet. Außerdem greift es die Magnesiumwandungen des Troges weniger an. Der Zusatz eines Bariumsalzes erfolgt, um dem schmelzflüssigen Elektrolyten das richtige spezifische Gewicht (zwischen dem der Anodenlegierung und dem des raffinierten Aluminiums) zu geben.

Im großtechnischen Betrieb arbeitet die Raffination bei einer Erzeugung von 50 Monatstonnen raffinierten Aluminiums mit einer Stromstärke von 13000 A bei 7 V. Die Stromausbeute beträgt etwa 97%.

Die Hochvakuumsublimation des Berylliums geht auf Arbeiten von H. A. Sloman und W. Kroll<sup>20)</sup> zurück. Abb. 2 zeigt das Schema einer Destillationsanlage für den Laboratoriumsversuch. Zur Aufnahme des Rohberylliums dient ein Tiegel aus BeO, aus dem gleichen Material besteht die Kondenshaube. Zur Vermeidung von Dampfstaunungen soll keine Querschnittsverminderung zwischen Tiegel und Haube, etwa durch einen durchbohrten Tiegeldeckel, vorhanden sein. Um ein Verspritzen des Rohmetalles zu verhindern, wird dieses zweckmäßig vorentgast. Das Hochvakuum während der Destillation soll mindestens 1/1000 mm Hg betragen, die Destillationstemperatur liegt zwischen 1400 und 1500°.

Die besonderen Vorteile der Reinigung des Berylliums durch Hochvakuumsublimation bestehen einmal in der Abtrennung von Schlackeneinschlüssen, die das Rohprodukt aus dem Elektrolyten meist reichlich enthält. Andererseits gelingt die Trennung vom Eisen so ebenfalls weitgehend, während z. B. Mangan sich gleichmäßig verteilt zwischen Destillat und Rückstand vorfindet; hinsichtlich des Aluminiums findet

sogar eine geringe Anreicherung im Destillat statt. Die Destillation ist nach Übertreiben von etwa 3/4 des Einsatzes beendet, das erhaltene Metall ist etwa 99,97%ig.

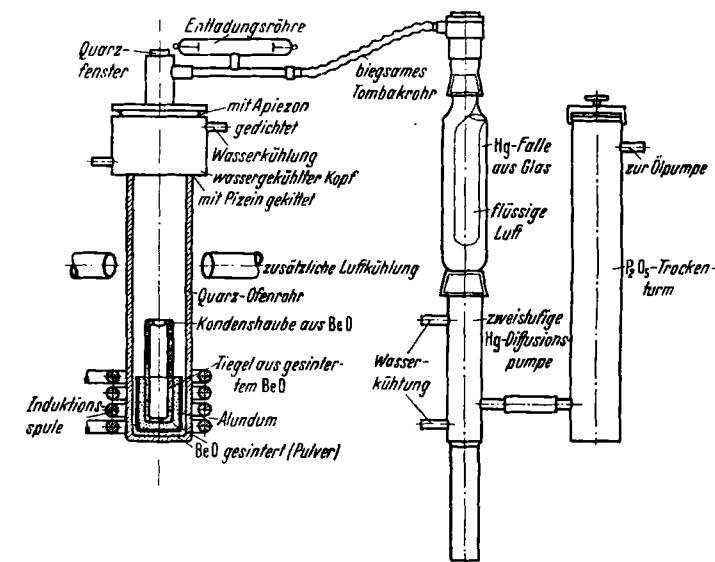


Abb. 2. Versuchsanordnung zur Hochvakuumsublimation von Beryllium.

(Nach W. Kroll in A. E. van Arkel: Reine Metalle. Berlin 1939.)

Die Darstellung von duktilem Zirkonium durch thermische Zersetzung seines Tetrajodides wird von A. E. van Arkel, J. H. de Boer u. Mitarb.<sup>21)</sup> beschrieben. Da die Dissoziation des Zirkoniumtetrachlorids und -bromids erst bei Temperaturen oberhalb 2300° merklich wird, kam für die Umsetzung nur das Jodid in Betracht. Abb. 3 zeigt eine der benutzten Versuchsanordnungen. In einem Kolben aus Pyrexglas befindet sich zwischen Wolfram-elektroden ein dünner Metallfaden (40 μ) aus Wolfram oder besser aus duktilem Zirkonium. Erhitzt man den Draht in einer Atmosphäre aus Zirkoniumtetrajodid auf 1400°, so wächst er innerhalb einiger Stunden zu Stäben von bis zu etwa 10 mm Stärke auf. Die Erzeugung des ZrJ<sub>4</sub> geschieht in dem Glaskolben selbst aus Zirkoniumrohmetall und Jod bei etwa 600°, die Reaktion verläuft sehr lebhaft. Das Rohmetall kann durch Reduktion des Oxydes mit einem Gemisch von Calcium oder Magnesium mit Natrium oder durch Reduktion von Alkalizirkoniumfluorid mit Natrium gewonnen werden.

Die Eigenschaften des nach diesem Verfahren erhaltenen Zirkoniummetalls sind von denen des auf anderem Wege dargestellten Metalls so verschieden, daß van Arkel u. de Boer zunächst glaubten, eine andere Modifikation vor sich zu haben. Die Stäbe sind so duktil, daß sie sich leicht zu Draht ausziehen bzw. zu dünnem Blech auswalzen lassen. Das ist im wesentlichen auf das Fehlen der nichtmetallischen Verunreinigungen Sauerstoff und Stickstoff zurückzuführen. Von metallischen Fremdbeimengungen wären vor allem Eisen und Wolfram zu diskutieren, da das Rohzirkonium in eisernen Gefäßen hergestellt wird und bei der Zersetzung des Jodids Wolframelektroden Verwendung finden. Nun ist jedoch das Eisen bei der Abscheidungstemperatur des Zirkoniums offenbar bereits so flüchtig, daß eine gemeinsame Abscheidung nicht stattfindet, denn es finden sich im Schliffbild des Stabes nur an den (kälteren) Befestigungsstellen mit den Wolframzuleitungen geringe Mengen Eisen. Wolfram wird von Jod unter den herrschenden Versuchsbedingungen nicht angegriffen. Im übrigen hängt die Reinheit des abgeschiedenen Metalls lediglich von der Reinigung des Ausgangsproduktes ab.

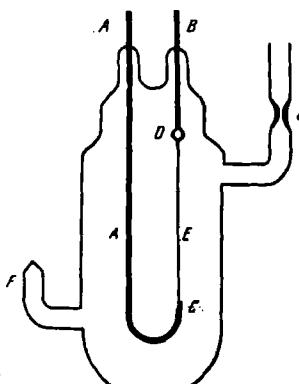


Abb. 3. Versuchsanordnung zur Darstellung von duktilem Zirkonium durch thermische Zersetzung des Jodids.

(Nach J. H. de Boer u. J. de Fast, Z. anorg. allg. Chem. 158, 1 [1926].)

<sup>18)</sup> U. a. A. E. van Arkel: Reine Metalle. Berlin 1939; H. Funk: Die Darstellung der Metalle im Laboratorium. Stuttgart 1938; A. Beck: Magnesium und seine Legierungen. Berlin 1939.

<sup>19)</sup> Vgl. u. a. R. Gadeau in A. E. van Arkel, I. c.

## Der Einfluß der Verunreinigungen auf die Eigenschaften der Metalle.

Fremdbeimengungen können auf die Eigenschaften der Metalle von sehr verschiedenem Einfluß sein. Die Verunreinigungen können metallischer oder nichtmetallischer Art sein. Der Zusatz kann zur Erzielung besonderer Wirkungen absichtigt sein; meist ist das indessen nicht der Fall, und man wird die Verunreinigungen als störend empfinden und sie zu beseitigen bestrebt sein. Wir wollen im folgenden die verschiedenenartigen Einflüsse von Fremdbeimengungen an einigen kennzeichnenden Beispielen näher erörtern.

**Metallische Verunreinigungen.** Fremdmetalle können von irgendeinem Grundmetall entweder unter Mischkristallbildung aufgenommen werden oder sie können als heterogene Bestandteile darin auftreten, sei es in mehr oder minder reiner Form als Metall selbst, sei es als intermetallische Verbindungen. Wie kürzlich im Rahmen eines Sammelreferates von Fr. Weibke<sup>22)</sup> dargelegt wurde, prägt sich das in den mechanisch-technologischen Eigenschaften in so verschiedenartiger Weise aus, daß man versucht sein könnte, eine Unterscheidung zwischen intermetallischen Verbindungen und Mischkristallen auf dieser Basis zu treffen. „Während nämlich die Mischkristalle i. allg. eine ausgezeichnete Verformbarkeit aufweisen, die die Grundlage zu ihrer technischen Verwertung liefert, besitzen die meisten intermetallischen Verbindungen bei Zimmertemperatur eine starke Sprödigkeit, die ihre Verarbeitung häufig erschwert, wenn nicht gar unmöglich macht.“ Das bedeutet, daß in Metallen mit metallischen Verunreinigungen eine eventuelle Sprödigkeit vom Vorhandensein solcher intermetallischer Verbindungen mit bedingt sein kann. Die Verformbarkeit eines Metalls steht ja bekanntlich in engem Zusammenhang mit seiner Fähigkeit, Gleitebenen zu bilden. Diese Fähigkeit ist den reinen Metallen nun durchweg in hohem Maße eigen, während sie den intermetallischen Verbindungen bei Zimmertemperatur mehr oder weniger abgeht. Erst bei höheren Temperaturen wird sie merklich. Wie ist das zu erklären? Intermetallische Verbindungen weisen vielfach bei tiefen Temperaturen eine regelmäßige Verteilung der Atome auf die einzelnen Plätze des Raumgitters auf, die den festen Lösungen fehlt. Eine solche Ordnung bedingt nach Tammann in bestimmten kristallographischen Richtungen infolge der abwechselnden Besetzung mit verschiedenen Atomen eine bevorzugte Spaltbarkeit gegenüber anderen Richtungen. Diese bevorzugte Spaltbarkeit äußert sich in den geordneten intermetallischen Verbindungen als Sprödigkeit, sie hängt damit zusammen, daß die Anziehungskräfte zwischen ungleichartigen Atomen i. allg. stärker sind als zwischen gleichartigen. Daß die Verformbarkeit „spröder“ Metalle vielfach bei höherer Temperatur besser wird, steht in Übereinstimmung mit dieser Ansicht, da ja der Ordnungszustand intermetallischer Verbindungen mit steigender Temperatur schlechter wird. Es tritt dann eine Angleichung an den Zustand der Mischkristalle ein.

Für andere Eigenschaften können die Verhältnisse anders liegen. So können z. B. die elektrischen Eigenschaften eines reinen Metalls durch in fester Lösung aufgenommene Fremdbeimengungen viel ungünstiger beeinflußt werden als durch heterogene Ausscheidungen, sofern nämlich die Leitfähigkeit der ausgeschiedenen Verbindung sich nur wenig von der des Grundmetall unterscheidet.

Es ist bekannt, daß Zinn bei Temperaturen in der Nähe von 200° so brüchig wird, daß man es im Mörser pulvern kann. Zur Erklärung dieser Erscheinung hatte man gelegentlich das Bestehen einer besonderen Hochtemperaturmodifikation angenommen. Neuere Untersuchungen zeigten indessen, daß diese Annahme irrig ist und daß es sich auch hier lediglich um eine Frage des Reinheitsgrades handelt<sup>23)</sup>. Reinstes Zinn zeigt auf der Brinellhärtekurve von 0° bis zum Schmelzpunkt keinerlei Unstetigkeiten, die einen solchen Modifikationswechsel erklären würden. Handelszinn dagegen enthält Verunreinigungen, die mit dem Grundmetall Eutektika oder feste Lösungen bilden, die bei der Temperatur des „Brüchigwerdens“ zu schmelzen beginnen und so zum Bruch führen. Es handelt sich also hier um ganz die gleiche Erscheinung, die von Biltz, Weibke u. May<sup>24)</sup> als die Ursache der Empfindlichkeit von

Platin gegen Phosphor erkannt wurde, um die Bildung eines niedrig schmelzenden Eutektikums, das bei höherer Temperatur den Metallpartikeln keinen Halt mehr bietet und so die Zerstörung des Werkstoffes bedingt. Blei als häufigste Verunreinigung des Handelszinns setzt z. B. die Temperatur des Brüchigwerdens infolge Schmelzbeginn schon in einer Menge von 0,7% auf etwa 182° herab. Die Temperatur des Brüchigwerdens ist so genau definiert, daß man darauf eine Methode zur Bestimmung der Soliduskurve aufbauen könnte.

Daß die Korrosionsbeständigkeit unedler Metalle, wie Aluminium oder Magnesium, durch Erhöhung des Reinheitsgrades erheblich gesteigert werden kann, ist eine bekannte Tatsache. Man macht technisch davon Gebrauch, indem man Teile aus Duraluminium, die zwar gute Festigkeitseigenschaften, aber mangelhafte Korrosionsbeständigkeit aufweisen, mit Reinaluminium plattiert<sup>25)</sup>. Die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes werden hierdurch nur wenig beeinflußt, während die Korrosionsanfälligkeit sehr stark verringert wird. R. Gadeau<sup>26)</sup> hat den Einfluß des Reinheitsgrades des Aluminiums auf sein Verhalten gegenüber wäßriger Salzsäure systematisch untersucht und ist dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt. Während gewöhnliches Aluminium durch 38- bzw. 19%ige Säure innerhalb weniger Stunden völlig zerstört wird, ist bei raffiniertem Aluminium (99,99%) auch nach 18 h kein nennenswerter Angriff zu verzeichnen. Ähnlich ist der Unterschied gegenüber verd. Salzsäure:

Reinheit des Aluminiums %	Konzentration %	Dauer der Einwirkung h	Gewichtsverlust g/dm <sup>3</sup>
99,5	4	7	8,8
	0,4	168	0,67
99,99	4	902	1,2
	0,4	1200	0,45

Die Prüfung des spezifischen Einflusses der drei Hauptverunreinigungen Eisen, Kupfer und Silicium ergab, daß Eisen die Korrosion stärker fördert als Kupfer. Das steht zwar scheinbar im Widerspruch mit den Anschauungen über die Lokalelementbildung, wird aber vielleicht dadurch erklärt, daß Kupfer zu ungefähr 1% in Aluminium löslich ist, da feste Lösungen i. allg. weniger leicht korrodieren als heterogene Legierungen. Das Silicium ist auffälligerweise ohne wesentlichen Einfluß, ja ein eisen- und kupferfreies Aluminium mit 0,1% Si verhält sich fast wie raffiniertes Aluminium.

Handelte es sich bisher um schädliche Einflüsse von Fremdmetallen, so kann auch ein besonderer Zusatz auf der anderen Seite zur Erreichung bestimmter Eigenschaften erfolgen. Bekannt in dieser Richtung sind zwei Möglichkeiten zur Verbesserung der Eigenschaften eines Metalls durch metallische Beigaben, nämlich die der Kornverfeinerung und der Härtesteigerung. Die Kornverfeinerung geht mit einer Steigerung der mechanischen Eigenschaften Hand in Hand; sie läßt sich für Magnesium z. B. nach den Angaben von W. Buchmann u. P. Menzen<sup>27)</sup> durch Zusätze von Cer, Calcium oder Zirkonium erreichen. Die Wirkung derartiger Zusätze beruht darauf, daß diese mit dem Grundmetall hochschmelzende Verbindungen bilden, die den Verlauf der Kristallisation des Grundmetall es stören und so Anlaß zur Kornverfeinerung geben. Da es sich bei diesen Verbindungen indessen nicht um Primärausscheidungen handeln kann, muß man zur Erklärung ihrer Wirkung wohl annehmen, daß durch die Zusätze die als Kristallkeime wirkenden artfremden Teilchen vermehrt werden.

Eine kornverfeinernde Wirkung ohne Fremdzusätze, also ohne Verunreinigung des Metalls, läßt sich nach den Untersuchungen von G. Schmid u. L. Ehret<sup>28)</sup> auch durch Behandlung der Schmelze während der Erstarrung mit Ultraschall erreichen. Die Härtesteigerung ist meist durch einen Ausscheidungsvorgang oder dessen Vorstufen infolge abnehmender Löslichkeit des Zusatzes im Grundmetall mit sinkender Temperatur bedingt.

Der Nachweis der metallischen Verunreinigungen in reinen Metallen wird mit deren steigendem Reinheitsgrad erschwert. Naturgemäß muß eine direkte Gehaltsbestimmung des Grundmetall es bei den heutigen Anforderungen an die

<sup>22)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 220 [1938].

<sup>23)</sup> C. E. Homer u. H. Plummer, J. Inst. Metals **64** [1939], Vorbericht.

<sup>24)</sup> W. Biltz, Fr. Weibke u. E. May, Z. anorg. alg. Chem. **223**, 129 [1935].

<sup>25)</sup> Vgl. hierzu die zahlreichen Arbeiten von P. Brenner, u. a. Z. Metallkunde **28**, 276 [1936]; **29**, 834 [1937]. <sup>26)</sup> R. Gadeau in A. E. van Arkel, I. C.

<sup>27)</sup> Vgl. in A. Beck: Magnesium und seine Legierungen. Berlin 1939.

<sup>28)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 869 [1937].

Reinheit ausscheiden. Vielmehr wird man nur aus der quantitativen Bestimmung aller Verunreinigungen auf den Gehalt an Grundmetall schließen können. Eine solche quantitative Bestimmung sämtlicher Beimengungen ist nach den üblichen chemischen Methoden nicht ganz leicht wegen der geringen mengenmäßigen Anteile und überdies zeitraubend. Dagegen werden zwei Sonderverfahren, die Spektralanalyse und die Mikroanalyse, gerade bei der „Spurenprobe“, um die es sich ja hier handelt, ausgezeichnete Dienste leisten. Daß häufig nur die erstgenannte Methode angeführt wird, hat wohl einen Grund darin, daß die „Kunst des Analysierens“ im Mikromaßstabe durch ihre hohen Anforderungen an die chemische Präzision manchen abschreckt, und vielleicht einen weiteren darin, daß die Interessenten an reinsten Metallen häufig Nichtchemiker sind. Wie die Arbeiten von *Geilmann*<sup>30)</sup> erweisen, liefert die Kombination von Mikroanalyse und Spektralanalyse bei der Untersuchung und Identifizierung historisch wertvoller Funde, bei der es sich gleichfalls vielfach um den Nachweis geringer Beimengungen handelt, bedeutsame Ergebnisse. Über die Anwendbarkeit der Spektralanalyse auf metallkundliche Probleme und auch auf die Reinheitsprüfung der Metalle und deren Ergebnisse wurde verschiedentlich zusammenfassend berichtet<sup>31)</sup>; es erübrigt sich infolgedessen, im Rahmen dieses Berichtes auf Ausführungen und Einzelheiten näher einzugehen. Auch die Röntgenspektralanalyse ist zur Feststellung des Reinheitsgrades der Metalle gelegentlich mit Erfolg herangezogen worden, so z. B. bei den seltenen Erden durch *I. Noddack*.

Eine physikalische Reinheitsprüfung wird man zum Nachweis und zur Bestimmung metallischer Verunreinigungen meist nur mit geringem Erfolg vornehmen können. Welche Maßgröße (Leitfähigkeit, Magnetismus, spez. Wärme usw.) man zur Beurteilung des Reinheitsgrades zweckmäßig wählt, wird sich wohl nur von Fall zu Fall entscheiden lassen<sup>32)</sup>.

Nichtmetallische Verunreinigungen. Die Entstehung nichtmetallischer Verunreinigungen in Metallen ist durch die Art ihrer Herstellung bedingt. Metallurgische Verfahren sind meist durch die Reaktionen zwischen dem Metallbad und der schmelzflüssigen Schlacke gekennzeichnet, deren Ablauf häufig den Reinheitsgrad der technischen Metalle bestimmt. *Körber u. Oelsen*<sup>33)</sup> haben die theoretischen und experimentellen Grundlagen der Metall-Schlackenumsetzungen in umfassenden Untersuchungen erarbeitet und die Ergebnisse der praktischen Stahlerzeugung nutzbar gemacht. Es soll indessen nicht Aufgabe dieses Aufsatzes sein, auf die näheren Einzelheiten dieser interessanten Arbeiten einzugehen, da sie nicht in unmittelbarem Zusammenhang mit dem Thema stehen.

Schlackeneinschlüsse in Metallen können sich gegen Verformungen sehr unterschiedlich verhalten<sup>34)</sup>. Einschlüsse von Sulfiden in Stahl lassen sich kalt verformen, obgleich sie uneingehtüllt keine Anzeichen für eine plastische Verformbarkeit besitzen und durch einen leichten Hammerschlag zertrümmt werden können. Auch oberflächlich freigelegte Sulfideinschlüsse sind nicht verformbar. Wahrscheinlich ist dies Verhalten dadurch zu erklären, daß die Sulfide sowohl weich als auch leicht spaltbar sind. Bei nicht eingebetteten Sulfiden überwiegt die Spaltbarkeit, bei eingebetteten hingegen die Verformbarkeit. Derartige Einschlüsse werden demnach die mechanischen Eigenschaften des Grundmetalles nur relativ wenig beeinflussen. Man wird sogar bestrebt sein, Sulfide, die bei hohen Temperaturen Schädlinge des Eisens sein können, wie das FeS selbst (Rotbrüchigkeit), durch andere unschädliche Sulfide zu ersetzen. So hat *Kroll*<sup>35)</sup> die „Entschwefelung“ des Eisens mit Beryllium vorgeschlagen, da das durch Umsetzung mit dem Eisensulfid quantitativ gebildete BeS bei größerer Menge leicht verschlackt werden kann, während Gehalte bis 0,4% S als BeS die Walzbarkeit nicht nennenswert beeinträchtigen. Oxydische und silicatische Einschlüsse sind nicht in gleichem Maße verformbar wie die sulfidischen und führen zu einer Versprödung des Metalls.

<sup>30)</sup> Vgl. u. a. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Phil.-Hist. Kl. N. F. 1, 47 [1937]; Die Kunde 3, 222 [1935]* und später.

<sup>31)</sup> Vgl. u. a. *W. Seith, Z. Metallkunde 29, 252 [1937]; s. a. A. Rivas, „Eine neue Methode der quant. Emissionsspektralanalyse“, Beihef Nr. 29 zu der Ztschr. des VDCh; auszugsweise veröffentlicht diese Ztschr. 50, 903 [1937], sowie Scheibe u. Rivas, ebenda 49, 443 [1936].*

<sup>32)</sup> Vgl. u. a. *F. Körber, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 450 [1937].*

<sup>33)</sup> Vgl. dazu u. a. *E. Scheil, Z. Metallkunde 27, 202 [1935].*

<sup>34)</sup> *Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 13, 21 [1934].*

Der Nachweis der Schlackeneinschlüsse ist durch mikroskopische Beobachtung von Anschlägen ohne weiteres möglich, wobei die charakteristische Färbung der einzelnen Verbindungen einen Anhalt für ihre Anwesenheit gibt. Die quantitative Bestimmung ihrer Zusammensetzung ist meist wegen ihrer geringen Mengen sehr erschwert. Man hat Messungen des Reflexionsvermögens dafür vorgeschlagen und mit Erfolg ausgeführt, indessen erfordert dies Verfahren einige Übung.

Von ganz besonderer Bedeutung zur Beurteilung des Reinheitsgrades eines Metalls sind die Verunreinigungen durch Gase, da diese häufig von viel entscheidenderem Einfluß auf die Eigenschaften sind als sonstige Beimengungen. Das hat man früher vielfach übersehen. Ein besonders krasses Beispiel mag das näher beleuchten. Die elektrolytische Abscheidung des Chroms aus wäßrigen Lösungen führt zu einem Material, das große Mengen Wasserstoff enthält und in vielem von auf anderem Wege dargestelltem Metall abweichende Eigenschaften besitzt. So ist seine Kristallstruktur hexagonal statt kubisch, seine Härte ist sechsmal so groß wie die des reinen Metalls u. a. m. Das geht so weit, daß *van Arkel*<sup>35)</sup> es für richtiger hält, von hexagonalem Chromhydrid zu sprechen als zu sagen, hexagonales Chrom werde nur durch kleine Mengen Wasserstoff stabilisiert. Die Löslichkeit von Gasen in Metallen ist viel weiter verbreitet, als man früher annehmen zu müssen glaubte<sup>36)</sup>. Selbst ein so aggressives Gas wie Schwefeldioxyd ist in einem so leicht oxydablen Metall wie Magnesium in geschmolzenem Zustand in deutlich nachweisbarer Menge löslich<sup>37)</sup>.

Oxydische Beimengungen in Metallen können entweder mit diesen Mischkristalle bilden oder sie können sich als heterogene Bestandteile an den Korngrenzen ablagern. Während im letzteren Falle die mechanischen und elektrischen Eigenschaften nur verhältnismäßig wenig beeinträchtigt werden, wird bei Mischkristallbildung meist ein völlig von dem des reinen Metalls abweichendes Bild entstehen. Die Leitfähigkeit und deren Temperaturkoeffizient werden herabgesetzt sein und die Spödigkeit wird auch bei hohen Temperaturen erhalten bleiben. Ähnliches gilt für die Verunreinigungen durch Nitridbildung.

Zur Bestimmung des Sauerstoff-, Stickstoff-, Wasserstoffgehaltes und anderer nichtmetallischer Verunreinigungen von Metallen eignet sich das spektralanalytische Verfahren wegen der hohen Anregungsenergie dieser Elemente nicht. Zwar wird diese Energie im Apparat aufgebracht, aber gleichzeitig vorhandene Elemente mit niedrigerer Anregungsenergie werden dabei so bevorzugt zum Leuchten gebracht, daß sie die gesuchten Elemente mit hoher Aregungsenergie überstrahlen würden. Hinzu kommt noch, daß Elemente wie Schwefel, Selen, Phosphor ihre empfindlichsten Linien im kurzweligen Teil des Spektrums haben, so daß sie zu ihrer Erfassung besonderer Versuchsanordnungen bedürfen.

Von den chemischen Methoden zur Bestimmung von Gasen in Metallen verdient das von *Oberhoffer* für die besonderen Belange der Stähle angegebene und im Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung weiterentwickelte und vielfach erprobte Verfahren der Heißextraktion<sup>38)</sup> besondere Beachtung. Das Verfahren besteht in der quantitativen Reduktion der Oxyde durch Kohlenstoff (Graphittiegel) bei 1800°; die dabei frei gemachten Gase H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und CO werden in üblicher Weise analysiert. Beziiglich Einzelheiten sei auf die einschlägige Literatur<sup>39)</sup> verwiesen. Zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Metalle eignet sich ferner in Fällen, in denen das Halogenid wesentlich leichter flüchtig ist als das Oxyd, der Aufschluß im Chlor- oder (seltener) im Jodstrom. Dieses Verfahren ist gewissermaßen eine Modifizierung der Reinigung durch thermische Zersetzung der Halogenide. Man bekommt so im Rückstand die Verunreinigungen, neben Oxyd und Nitrid auch noch die unter den Versuchsbedingungen nicht flüchtigen anderen Metalle.

Von den physikalischen Methoden zur Begutachtung des Reinheitgrades eines Metalls erscheint auf den ersten Blick das röntgenographische Verfahren (*Debye-Scherrer-Aufnahme*) besonders geeignet. Indessen sollte man diese Methode nur nach sehr sorgfältiger Prüfung an Proben bekannter Zu-

<sup>35)</sup> *A. E. van Arkel, I. c.*

<sup>36)</sup> Vgl. u. a. *O. Kubaschewski, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, 152 [1938].*

<sup>37)</sup> *A. Schneider u. U. Esch, Z. Metallkunde, im Druck.*

<sup>38)</sup> Vgl. u. a. *P. Bardehauer u. J. Schneider, Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforschg., Düsseldorf 13, 215 [1931]; G. Thanheiser u. H. Ploenni, ebenda 19, 105 [1937].*

<sup>39)</sup> *U. a. R. Wehrich: Die chemische Analyse in der Stahlindustrie. Stuttgart 1939.*

sammensetzung anwenden, da ihre Anwendbarkeit und Genauigkeit häufig überschätzt wird. So kann es durchaus vorkommen, daß neue Phasen erst mit Sicherheit erkannt werden, wenn sie bereits einige Prozente der Gesamtmenge ausmachen. Andererseits kann gelegentlich auch eine Täuschung im entgegengesetzten Sinne eintreten. Thoriumoxyd absorbiert Röntgenstrahlen sehr stark, so daß ein oberflächlicher Oxydanhänger des Metalls röntgenographisch viel stärker in Erscheinung treten kann, als ihm nach seinem mengenmäßigen Anteil zukommt<sup>40).</sup>

Unter Umständen können auch die magnetischen Eigenchaften stark von Verunreinigungen beeinflußt werden, so z. B. beim Wismut und beim Eisen. Noch 0,002% C oder 0,01% O<sub>2</sub> im Eisen erniedrigen dessen Maximalpermeabilität gegenüber davon freiem Material auf etwa die Hälfte<sup>41).</sup>

C. Wagner<sup>42)</sup> hat modellmäßige Vorstellungen über den Einbau eines Zusatzmetallaltes in ein Grundmetall für den hier interessierenden Fall der verdünnten Lösungen entwickelt und dabei besonders die Platzwechselvorgänge in Substitutionsmischkristallen betrachtet. Zwei Hauptfälle werden behandelt. Einmal wird angenommen, daß alle Gitterplätze besetzt sind und daß ein kleiner, einem thermodynamisch-statistischen Gleichgewicht entsprechender Bruchteil auf Zwischengitterplätzen, also zwischen den anderen Atomen, eingebaut ist. Nur dieser Bruchteil ist beweglich, die Wanderung der einen Atomart ist dann mit der entgegengesetzten Wanderung der anderen Atomart gekoppelt. Im zweiten Falle soll ein kleiner Teil der regulären Gitterplätze unbesetzt sein, und zwar soll sich deren Anteil wiederum nach einem thermodynamisch-statistischen Gleichgewicht ergeben. Dann können Platzwechselvorgänge dadurch zustande kommen, daß ein benachbartes Atom der einen oder anderen Art auf eine solche unbesetzte Gitterstelle springt, so daß an seiner ursprünglichen Einbaustelle jetzt eine Leerstelle entsteht. Diese von Wagner gegebenen und für spezielle Beispiele durchgerechneten Ansätze geben die Möglichkeit zur Deutung von Diffusionsvorgängen sowohl bei der Betrachtung von Fremdbeimengungen in reinen Metallen als auch bei der Betrachtung der reinen Metalle an sich (Selbstdiffusion)<sup>43).</sup>

#### Vorteile der Verwendung hochreiner Metalle.

Die Frage nach den besonderen Vorteilen der Verwendung hochreiner Metalle ist im Laufe unserer Betrachtungen schon mehrfach beantwortet worden. Wie das Beispiel des Eisens im vorstehenden Absatz zeigt, handelt es sich dabei keineswegs um ein nur wissenschaftlich interessantes Problem, sondern um ein solches von der allergrößten technischen Bedeutung. Das hatte ja auch bereits die Erörterung der Korrosionsanfälligkeit und anderer Eigenschaften des Aluminiums in ihrer Abhängigkeit von Verunreinigungen erwiesen. Abb. 4 gibt ein eindrucksvolles Bild von den Fortschritten der Reinigung des Eisens seit 1873, wobei die Maximalpermeabilitäten als Beurteilungsgrundlage dienten.

Der Einfluß von Verunreinigungen auf die physikalischen Eigenschaften kann so groß sein, daß die an unreinen

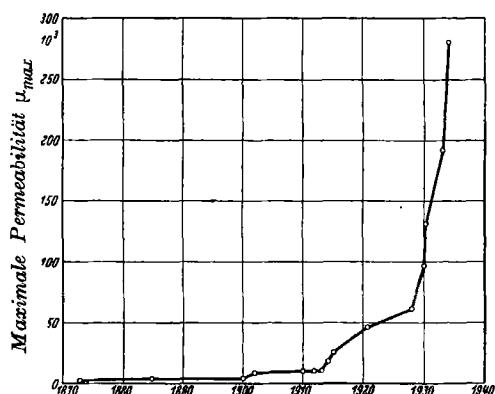


Abb. 4. Anstieg der Maximalpermeabilität des Eisens seit 1873 als Maß für die zunehmende Reinheit.

(Nach P. Assmann in A. E. van Arkel: Reine Metalle. Berlin 1939.)

<sup>40)</sup> E. F. Strotzer, W. Billz u. K. Meissel, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 69 [1938].

<sup>41)</sup> P. Assmann in A. E. van Arkel, I. c.

<sup>42)</sup> C. Wagner, Z. physik. Chem. Abt. B **88**, 325 [1988].

<sup>43)</sup> Vgl. dazu W. Seith: Die Diffusion in Metallen (Platzwechselreaktionen). Berlin 1939.

Materialien bestimmten „Konstanten“ wertlos sind. Der „Schmelzpunkt“ des Chroms ist einer Zusammenstellung von Grube u. Knabe<sup>44)</sup> zufolge in etwa 30 Jahren um fast 400° gestiegen! Durch thermische und mikroskopische Untersuchungen stellten diese Autoren fest, daß flüssiges Chrom wahrscheinlich Chromoxyd in gewissem Umfang zu lösen vermag. Dadurch wird der zu  $1890 \pm 10^\circ$  ermittelte Schmelzpunkt des reinen Metalls auf etwa  $1780^\circ$  erniedrigt; das ist aber eine der früheren „Erstarrungstemperaturen“. Adcock<sup>45)</sup> hält Stickstoff für den Hauptschädling des Chroms; er bestimmte den Schmelzpunkt des reinen Metalls zu  $1830^\circ$  und den des Eutektikums Chrom/Chromnitrid zu  $1580^\circ$ . Auch diese Temperatur galt einmal als „Schmelzpunkt“ des Chroms!

Auch das Mangan ist sehr empfindlich gegen Verunreinigungen. Grube u. Mitarb.<sup>46)</sup> fanden bei der thermischen Untersuchung und bei der Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität von vakuumbestilliertem Mangan in Abhängigkeit von der Temperatur, daß das Metall in vier Modifikationen besteht und nicht in drei, wie vorher angenommen wurde. Das ist später von anderen Autoren bestätigt worden. Die folgende Zusammenstellung kennzeichnet die Beständigkeitsgebiete der vier Mangansphasen:

Modifikation	Beständigkeitsgebiet
$\alpha$ .....	unterhalb $740^\circ$
$\beta$ .....	$740-1070^\circ$
$\gamma$ .....	$1070-1160^\circ$
$\delta$ .....	$1160^\circ$ bis zum Schmelzpunkt

Die Kristallstrukturen des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mangans sind bereits länger bekannt, sie sind kubisch raumzentriert mit 58 bzw. 20 Atomen in der Elementarzelle. Hinsichtlich der Zuordnung einer tetragonalen Symmetrie, die an von höheren Temperaturen abgeschreckten Proben beobachtet wurde, bestand zunächst einige Verwirrung. Inzwischen wurde indessen durch die röntgenographische Untersuchung mehrerer Legierungssysteme des Mangans, das naturgemäß hier ebenfalls durch Vakuumdestillation gereinigt wurde, eindeutig festgelegt, daß das  $\gamma$ -Mangan tetragonal flächenzentriert kristallisiert. Systeme mit kubisch flächenzentrierten Partnern<sup>47)</sup> bilden dabei bemerkenswerterweise bei hohen Temperaturen lückenlose Reihen von Mischkristallen, wobei mit abnehmendem Mangangehalt das Gebiet der tetragonalen Mischkristalle stetig, d. h. ohne Zweiphasengebiet, in das kubische Gebiet übergeht. Die Struktur des  $\delta$ -Mangans wurde bisher nicht ermittelt.

Wiederholtes Schmelzen des Mangans unter Argon führt schließlich zum Verschwinden der durch die  $\beta-\gamma$ -Umwandlung bedingten Unstetigkeit auf den Magnetisierungs-Temperaturkurven. Bereits nach einmaligem Umschmelzen vollzieht sich die Umwandlung nicht mehr sprunghaft, sondern in einem Temperaturintervall; auch ist sie mit einer Temperaturhysterese verbunden. Ob es sich bei dieser Erscheinung auch um eine besondere Empfindlichkeit gegen Sauerstoff oder Stickstoff handelt oder ob andere Einflüsse vorliegen, ist vorerst nicht entschieden.

Ein Beispiel dafür, daß auch die Bestimmung der Bildungswärme von Oxyden durch Verbrennung der Metalle in der calorimetrischen Bombe bei Verwendung unreinen Materials zu revisionsbedürftigen Werten führen kann, ist das Lanthan. Roth, Wolf u. Fritz<sup>48)</sup> fanden mit reinem Lanthan, das von Weibke u. Sieber<sup>49)</sup> durch Schmelzflußelektrolyse des Chlorids dargestellt und analytisch 99,86%ig befunden war, die Bildungswärme des Oxyds zu  $539 \pm 4$  kcal/Mol. Die früheren Werte lagen um 80–90 kcal niedriger! Nun ist dieser Unterschied sicherlich nicht allein durch die Unterschiede im Reinheitsgrad des Metalls zu erklären, vielmehr dürften meßtechnische Verbesserungen hier die überwiegende Rolle spielen. Immerhin aber wird die Präzision der Aussage über eine beliebige Eigenschaft bei Verwendung reinster Materialien mehr gesteigert als bei einer Extrapolation auf 0% Verunreinigungen! Das gilt auch hinsichtlich der von den genannten Autoren ebenfalls überprüften Bildungswärme des Aluminiumoxyds durch Verbrennung von reinem Aluminium, die gleichfalls

<sup>44)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 794 [1936].

<sup>45)</sup> F. Adcock, vgl. bei C. H. Desch, Z. Metallkunde, Hauptversammlung 1938, 1.

<sup>46)</sup> G. Grube, K. Bayer u. H. Bumm, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 805 [1936]; G. Grube u. O. Winkler, ebenda **42**, 805 [1936].

<sup>47)</sup> Cu-Mn: E. Person, Z. physik. Chem. Abt. B **9**, 25 [1930]; G. Grube, E. Oestreicher u. O. Winkler, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 776 [1939]; Pd-Mn: G. Grube u. O. Winkler, ebenda **45**, 784 [1939]; Co-Mn: A. Schneider u. W. Wunderlich, unveröffentlicht.

<sup>48)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 42 [1940].

<sup>49)</sup> Ebenda **45**, 518 [1939].

höher als früher gefunden wurde (402,9 kcal/Mol gegen 394,0 bei Verwendung von 99,8%igem Al).

Über einige besonders ins Auge fallende Eigenschaftsänderungen des Aluminiums mit zunehmendem Reinheitsgrad wurde bereits berichtet. Diese Eigenschaftsänderungen eines Metalls prägen sich naturgemäß auch in seinen Legierungen mit anderen Partnern aus, besonders stark bei Legierungen auf der Basis dieses Grundmetall. Raffiniertes Aluminium ist so weich, daß wie beim Blei bereits bei Zimmertemperatur Rekristallisation eintritt, das Metall ist selbstentfestigend. Diese hohe Duktilität ist wohl mit dafür verantwortlich, daß mit raffiniertem Aluminium hergestelltes Duralumin sich ganz anders verhält als das übliche. Insbes. ist eine Aushärtung bei Zimmertemperatur nur schwierig reproduzierbar zu erreichen<sup>60)</sup>. Calvet, Jacquet u. Guinier<sup>61)</sup> untersuchten ebenfalls

<sup>60)</sup> Marie L. V. Gayler, zit. bei C. H. Desch, Z. Metallkunde, Hauptversammlung 1938, I.  
<sup>61)</sup> J. Inst. Metals 65 [1939], Vorbericht.

## Die Endotoxine der Bakterien<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. TH. WAGNER-JAUREGG, Forschungsinstitut für Chemotherapie zu Frankfurt a. Main

### I.

Die Erforschung der von Bakterien gebildeten Giftstoffe ist für den Biologen und den Chemiker eine reizvolle Aufgabe nicht nur von großem theoretischen, sondern auch praktischen Interesse. Bestehen doch zwischen diesen Substanzen und Problemen der Seuchenbekämpfung unmittelbare Beziehungen. Besonders in Kriegszeiten, wo man sich vor die Aufgabe gestellt sieht, das Auftreten und die Ausbreitung von Typhus, Ruhr, Fleckfieber usw. wirksam zu verhindern, tritt die Bedeutung dieses Forschungsgebietes zutage.

Auf der Wirkung von Toxinen beruhen vielfach die Schädigungen, welche im Verlauf von Infektionskrankheiten auftreten. So kennen wir Bakteriengifte, die besonders auf die Nerven einwirken (Neurotoxine) und in manchen Fällen schwere Lähmungen hervorrufen, andere wieder, deren Angriffspunkt die roten Blutkörperchen sind (Hämotoxine). Es ist zu erhoffen, daß uns die genaue Erforschung der chemischen Natur der Toxine, ihrer Entstehungsbedingungen, des Mechanismus ihrer Wirkung usw. Einblicke vermitteln wird, die neue Gesichtspunkte für therapeutische Maßnahmen ergeben.

Von besonderer Bedeutung sind die Beziehungen der Toxine zur Immunität und damit zur Immunkörpertherapie. Die Toxine sind nämlich Antigene, d. h. Stoffe, auf deren Einverleibung der Organismus mit der Entstehung von Antikörpern reagiert. Das sind Schutzstoffe, welche Bakterien unschädlich machen oder ihre Toxine entgiften; sie werden im besonderen als Antitoxine, Präzipitine oder Agglutinine bezeichnet. Auf diesem Prinzip beruht die aktive Schutzimpfung, d. h. die Hervorruhung einer Unempfänglichkeit gegen bestimmte Infektionen, sowie die passive Schutzimpfung, die Bekämpfung einer bereits vorhandenen Erkrankung durch antikörperhaltige Heilseren. Die Bildung spezifischer Abwehrstoffe bei der aktiven Schutzimpfung kann nach verschiedenen Methoden erfolgen. So werden z. B. abgetötete Bakterien zur Impfung verwendet. Das Auftreten von Antitoxinen kann man auch in der Weise hervorrufen, daß man einem Menschen oder Tier geringe, unschädliche Mengen eines Bakteriengiftes einverleibt und die Injektion (u. U. unter Erhöhung der Dosis) nach gewissen Zeitabständen wiederholt. Dabei erwies es sich vielfach als günstig, die Toxinpräparate durch Entfernung von Begleitstoffen zu reinigen, da diese bei der Injektion unerwünschte Nebenreaktionen hervorrufen können. Bei Immunisierung mit größeren Antigenmengen ist es zur Vermeidung von Vergiftungsscheinungen erforderlich, die Toxine in gebundener Form zu geben oder ungiftige chemische Derivate (Toxoide) anzuwenden. Eine Entgiftung wird häufig durch Bindung eines Toxins an sein spezifisches Antitoxin oder an ein Adsorptionsmittel wie Aluminium-, Lanthan-, Cerhydroxyd usw. erreicht. Diese Komplexe stellen Depots dar, aus denen das Gift im Organismus in kleinen, unschädlichen Mengen abgegeben wird. Die chemische Entgiftung der Toxine kann (unter Erhaltung der antigenen Eigenschaften) durch Einwirkung von Aldehyden erzielt werden. So werden z. B. die Tetanus- und Diphtherie-Formoltoxide hergestellt, die zur aktiven Immunisierung gegen Wundstarrkrampf bzw. Diphtherie in großem Ausmaß Anwendung gefunden haben. Die genauere Kenntnis der chemischen Vorgänge, die zur Entgiftung der Toxine unter Erhaltung der Fähigkeit, Antitoxine zu bilden, führen, wird uns Anhaltspunkte für die Auswahl der zweckmäßigsten Bedingungen zur Darstellung weiterer derartiger Impfstoffe liefern. Diese kurzen Andeutungen mögen genügen, um zu zeigen, auf welch mannigfache Weise die Biochemie hier der Heilkunst zu Hilfe kommen kann.

<sup>1)</sup> Dieser Aufsatz bildet die Fortsetzung des Artikels von Th. Wagner-Jauregg, „Die chemische Erforschung bakterieller Toxine“, diese Zeitschr. 52, 389 [1939].

die Aushärtung einer Aluminium-Kupfer-Legierung aus hochreinem Aluminium mit 5,2% Cu mikroskopisch, röntgenographisch und durch Härtmessungen bei verschiedenen Temperaturen. Sie wiesen dabei nach, daß die Warmaushärtung in der Ausscheidung einer neuen, schon von Wassermann u. Weerts<sup>62)</sup> aufgefundenen Phase mit tetragonaler Symmetrie besteht, die erst bei sehr langer Dauer der Alterung in CuAl<sub>2</sub> übergeht. Bei der Kaltaushärtung findet keine Ausscheidung statt, die Cu-Atome sammeln sich bei diesem Vorgang auf etwa 4 Å starken und 50—200 Å langen und breiten Schichten parallel zu den Würfelflächen des ursprünglichen Mischkristalls. Es ist verständlich, daß derartige subtile Untersuchungen, die bei Vergrößerungen bis zu 3560fach ausgeführt wurden, erst durch die Verwendung extrem reiner Metalle ermöglicht werden.

Eingeg. 26. Februar 1940. [A. 39.]

<sup>62)</sup> Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 14, 605 [1935].

### II.

Die echten Toxine (Exotoxine) der Bakterien, als deren typischste Vertreter das Gift der Diphtherie- und der Tetanusbazillen angesehen werden können, gehören ihrer chemischen Natur nach (möglichlicherweise mit einigen wenigen Ausnahmen) zu den Eiweißkörpern<sup>2)</sup>. Ältere Arbeiten von Kruse, Pfeiffer, Selter, Kraus und Dörr u. a. sprachen dafür, daß die Erreger der Shiga-Kruse-Ruhr neben dem Toxin noch ein sog. Endotoxin bilden<sup>3)</sup>. Die Bezeichnung Endotoxin soll ausdrücken, daß diese Gifte bedeutend fester an die Bakterienzelle gebunden sind als die gewöhnlichen Toxine. Außer den Dysenteriebazillen (Ruhr) enthalten Endotoxine die Erreger des Typhus, Paratyphus und verschiedener Tierseuchen, wie z. B. Geflügelcholera und Schweinepest, ferner Colibazillen, Brucellaarten (Erreger der Bangschen Krankheit und des Maltafebers), der Friedländerische Pneumobazillus, Meningokokken, Bac. pyocyanus, Proteusarten<sup>4)</sup>, Choleravibrionen, Gonokokken u. a. m. Diesen Keimen ist ihr Verhalten bei der Färbung nach Gram (mit Karbol-Gentianaviolett-Lösung und Jod-Jodkalium; auswaschen mit Alkohol) gemeinsam; sie nehmen dabei den Farbstoff nicht auf und werden daher als Gram-negativ bezeichnet. Vielleicht blockieren die Endotoxine in der Bakterienzelle gerade diejenigen Stellen, welche sonst den Farbstoff an sich binden. In den Gram-positiven Keimen, z. B. in den Erregern der Tuberkulose, der Lepra, der Diphtherie, des Tetanus, des Gasbrandes und in Strepto- und Staphylokokken hat man keine Endotoxine gefunden. Auch der nichtpathogene Micrococcus prodigiosus enthält ein Antigen, das seinem chemischen Verhalten nach den Endotoxinen nahe stehen soll.

Die Endotoxine entsprechen agglutinatisch den sog. O-Antigenen, die im Leib der Bakterien sitzen. Die Hüllen und Geisseln enthalten die H-Antigene, zu welchen die echten Toxine (Ektoxine) gehören.

Die genauere chemische Charakterisierung der Endotoxine Gram-negativer Bazillen begann im Jahre 1933: A. Boivin u. L. Mesrobeanu<sup>5)</sup> isolierten ein Endotoxin aus Mäuse typhusbazillen durch Extraktion der Keime mit  $\frac{1}{4}$ -Trichloressigsäure in der Kälte; die Proteine werden durch die Säure geflockt, während das Endotoxin in den Extrakt geht und daraus, nach Entfernung der Trichloressigsäure durch Dialyse, mittels Alkohol oder Aceton gefällt werden kann. Im folgenden Jahr gewannen H. Raistrick u. W. W. C. Topley<sup>6)</sup> das Endotoxin der Typhusbazillen durch tryptische Verdauung, wobei die Bakterienproteine abgebaut werden, während das Endotoxin unangegriffen zurückbleibt. W. Th. Morgan<sup>7)</sup> fand im Diäthylenglykol ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) ein Lösungsmittel für Endotoxine, während darin Eiweißkörper, demnach auch die Toxine, un-

<sup>2)</sup> Siehe dazu das Referat von Th. Wagner-Jauregg, I. c.

<sup>3)</sup> Literatur bei O. Lentz u. R. Prigge, Handbuch d. pathol. Mikroorganismen, 3. Aufl., 3, 1377 ff. und R. Prigge, Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 140, 230 [1937]; 144, 4 [1939].

<sup>4)</sup> Nach M. Ciuta u. a. (O. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 127, 1414 [1938]) soll das Endotoxin-Antigen des Proteins X<sub>1</sub>, das für die Weil-Felix-Reaktion verantwortliche Agens darstellen; diese Reaktion wird zur Diagnose des Fleckfiebers angewandt.

<sup>5)</sup> O. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 112, 76, 611, 1009; 114, 302, 305 [1935].

<sup>6)</sup> Brit. J. exp. Pathol. 15, 113 [1934].

<sup>7)</sup> Biochemical J. 31, 2003 [1937].