

Chemistry. — *Der Einfluss mechanischer Deformation auf die Umwandlungsgeschwindigkeit polymorpher Metalle.* Von ERNST COHEN, W. A. T. COHEN—DE MEESTER und A. K. W. A. VAN LIESHOUT.

(Communicated at the meeting of March 30, 1935.)

Einleitung.

Die Untersuchungen von ERNST COHEN und A. K. W. A. VAN LIESHOUT über den Einfluss mechanischer Deformation auf die Umwandlungsgeschwindigkeit polymorpher Metalle¹⁾ hatten zu dem Schlusse geführt, dass eine derartige Formänderung die Entstehung von Keimen herbeiführt, welche die Umwandlungsgeschwindigkeit einer bei gegebener Temperatur metastabilen Modifikation in die bei dieser Temperatur stabile ganz enorm zu erhöhen im stande ist. Es wurden in jenen Studien mehrere Versuche beschrieben, welche dieses Verhalten in grossen Zügen beim Zinn dartaten. Zweck der vorliegenden Arbeit war die Richtigkeit dieses Schlusses an einem ausgedehnten Material zu erhärten und nach verschiedenen Richtungen zu erweitern, wobei wiederum das Zinn als Versuchsobjekt zur Verwendung kam, welches sich aus mehreren Gründen ganz besonders zu derartigen Studien eignet.

Allgemeines.

1. Wie in der genannten Arbeit von ERNST COHEN und VAN LIESHOUT ausgeführt wurde, hat man sich einen Keim in einem polymorphen Metall als eine örtliche Spannung im Kristallgitter zu denken, welche entweder durch mechanische Deformation oder infolge der Umwandlung der einen Modifikation in die andere entstanden ist. Enthält z.B. ein aus weissem Zinn gezogener Draht infolge der Deformation Keime, so können diese entweder Rekrystallisationskerne oder Umwandlungskerne bilden. Erhitzt man das Zinn, so tritt Rekrystallisation (und „Kristallerholung“) ein, d.h., dass die Keime sich in Rekrystallisationskerne umwandeln, welche auf Kosten ihrer Umgebung wachsen. Dieses Wachsen wird um so schneller vor sich gehen, je höher die Temperatur ist, auf welche man das Metall erwärmt, bzw. je höher die Temperatur ist, welche während der Deformation erreicht wird. Bringt man einen in dieser Weise behandelten Zinndraht, aus welchem somit die vorher (während der Deformation) gebildeten

¹⁾ Z. physik. Chem. A 173, 1, (1935). Speziell § 38ff.

Keime verschwunden sind, auf -50°C. , so darf man erwarten, dass das Metall sich nur langsam in die graue Modifikation umwandeln wird.

2. Völlig andere Erscheinungen sind zu erwarten, falls man den Zinndraht nach dem Ziehen *sofort* auf -50°C. bringt. In diesem Falle sind die Keime, welche sich während des Ziehens gebildet haben, noch vorhanden. Dieselben können sich bei dieser Temperatur, welche weit unterhalb des Umwandlungspunktes liegt, in graue Kerne umwandeln und von dort aus pflanzt sich die Umwandlung des übrigen, weissen, Zinns in das graue fort. Es lässt sich somit vorhersagen, dass ein nach dem Ziehen vorher „getemperter“ Draht sich bei -50°C. langsamer in graues Zinn umwandeln, als c.p. ein nicht getemperter. Bevor wir die Richtigkeit dieses Schlusses, welche bereits von ERNST COHEN und VAN LIESHOUT in der genannten Arbeit an einem beschränkten Material experimentell geprüft wurde, an einem sehr ausgedehnten Material erhärten, sei zunächst die

Versuchstechnik

beschrieben, der wir uns in diesen und den weiteren Versuchen bedienen.

3. Dieselbe gestaltete sich folgendermassen: Nachdem das chemisch reine Metall, welches einem Block Banka-Zinn entstammte (Verunreinigung 0.048 Proz.), nach eventuell vorangegangenen Schmelzen und Erstarren, die mechanische Bearbeitung durchgemacht hatte, welche unten in jedem Spezialversuch des näheren beschrieben ist, schmolzen wir den so entstandenen Zinndraht von 4 mm Durchmesser unter den nötigen Kauteln in ein 7 mm weites, mittels eines Diamanten nummeriertes Glasröhrchen ein und brachten eine Anzahl solcher Röhrchen in einen Glaszylinder, der am Boden eine Oeffnung hatte. Mehrere solcher mit den genannten Objekten beschickten Zylinder tauchten wir in flüssiges Ammoniak (-50°C.), welches sich in einem 3.5 Liter fassenden, versilberten DEWAR-Gefäss befand. Dieser war, von einer mehrere cm dicken Schicht Asbestwolle umgeben, in einem Holzkasten eingebaut. Die Oeffnung des DEWAR-Gefässes bedeckten wir mit einer Glasplatte, den Holzkasten mit einem doppelwandigen Holzdeckel. In dieser Weise genügte tägliches Nachfüllen von geringen Mengen flüssigen Ammoniaks um sämtliche Glaszylinder stets unter der Flüssigkeit zu halten.

4. Dass wir die zu untersuchenden Zinndrähte in Glasröhrchen einschmolzen, hatte den Zweck dieselben gegen Einwirkung der Luft¹⁾ bzw. des Ammoniaks zu schützen; ausserdem aber wurde dadurch, dass wir jeden Draht für sich einschmolzen, einer etwaigen Infektion während

¹⁾ Vergl. ERNST COHEN und A. K. W. A. VAN LIESHOUT, Z. physik. Chem. A. 173; 1, (1935), speziell § 34 daselbst.

der Umwandlung in graues Zinn des betreffenden Drahtes durch Berührung mit einem andern vergebucht.

5. Gilt es den Inhalt der Röhren, welche die Metalldrähte enthalten, zu betrachten, so nimmt man die Glaszylinder aus dem flüssigen Ammoniak heraus und lässt dasselbe durch die obengenannten Löcher in das DEWAR-Gefäß zurückfliessen. Beim späteren Wiedereintauchen der Glaszylinder in die Flüssigkeit zwecks Fortsetzung des Versuchs, füllen dieselben sich wieder, indem das Ammoniak durch die Löcher in die Zylinder tritt.

Die Arten der angewandten Deformation.

6. Wir deformierten die zu untersuchenden Drähte durch Walzen, durch Ziehen bezw. durch Knicken.

1. Deformation durch Walzen.

7. Dieselbe lässt sich in zweierlei Weise ausführen und man darf erwarten, dass die Geschwindigkeit der Umwandlung weisses Zinn \rightarrow graues Zinn bei -50° C. von der Temperatur abhängt, welcher das betreffende Material während der Deformation unterworfen war. Wird nämlich das Walzen eines Drahtes aus weissem Zinn, der durch vorheriges Schmelzen und Erstarrenlassen des Metalls (in einem Glasrohr) hergestellt wurde, bei Zimmertemperatur vorgenommen, so erhitzt sich das Material während des Walzens. Dadurch wird ein Teil der Keime, welche sich infolge der mechanischen Bearbeitung gebildet haben, vernichtet werden (Rekristallisation) und die Geschwindigkeit, mit welcher später bei -50° C. die Umwandlung des weissen Zinns in das graue stattfindet, wird eine geringere sein, als wenn c.p. die betreffenden Keime noch vorhanden wären.

8. Walzt man dagegen einen (weissen) Zinndraht von demselben Durchmesser auf den gleichen Durchmesser wie den soeben genannten, nunmehr aber dafür Sorge tragend, dass sich das Material während des Walzens nicht erwärmt, so bleiben die durch das Walzen entstandenen Keime bestehen und dementsprechend ist zu erwarten, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit weisses Zinn \rightarrow graues Zinn bei -50° C. eine grössere sein wird als in dem ersten Fall.

Dem angegebenen Schema entsprechend, gestalteten sich unsere diesbezüglichen Versuche folgendermassen: Wir stellten uns durch Schmelzen und Erstarrenlassen (in Glasröhren) zwei Zinndrähte *A* und *B* her, deren Durchmesser 18 mm betrug. Beide Drähte wurden von 18 mm auf 4 mm gewalzt und zwar der Draht *A* ohne weiteres bei Zimmertemperatur, der Draht *B* dagegen derart, dass derselbe stets auf -80° C. gehalten wurde. Zu diesem Zwecke kühlten wir denselben auf diese Temperatur und liessen ihn sodann durch die Walze gehen, welche

von einem Kupferbehälter umgeben war, welcher ein Gemisch von festem Kohlendioxyd und Aethylalkohol enthielt. Sodann zerschnitten wir *A* und *B* in je 12 Stücke von 6 cm Länge und schmolzen dieselben in Glasröhrchen ein, dafür Sorge tragend, dass die bei tiefer Temperatur gewalzten Stücke während des Einschmelzens auf 0° C. gehalten wurden. Die 24 Glasröhrchen brachten wir nunmehr in das Bad von —50° C. und beobachteten den Gang der Umwandlung nach je 24 Std.

9. Die Tabelle 1 enthält unsere Versuchsergebnisse.

TABELLE 1.
Deformation durch Walzen.

Zeit (Einheit 24 Std.), während welcher das Zinn auf — 50°C. gehalten wurde.	43 Drähte, bei 15° C. gewalzt 18 mm → 4 mm. Ge- samtzahl der umgewandelten Drähte.	49 Drähte, bei — 80° C. gewalzt 18 mm → 4 mm. Ge- samtzahl der umgewandelten Drähte.
1	0	17
2	3	24
3	3	28
4	3	36
5	5	43
6	6	43
7	8	46
8	8	46
9	10	47
10	10	47
11	11	47
12	11	48
13	11	49
14	11	
15	11	
16	11	
17	11	
18	11	
19	11	
20	12	

Dieser Tabelle lässt sich entnehmen, dass, der Prognose entsprechend,

die Zinnpest sich viel eher in den bei tiefer Temperatur gewalzten Drähten offenbart, als in denjenigen, welche eine gleich starke Deformation bei gewöhnlicher Temperatur durchgemacht haben: während z.B. bei den erstgenannten nach 13 Tagen bereits etwa 100 Prozent die Umwandlung zeigen, beträgt dieser Prozentsatz bei der letztgenannten Kategorie nicht mehr als 25.

2. Einfluss des Temperns nach dem Walzen auf die Umwandlungsgeschwindigkeit bei -50° C.

10. Bei ihren oben genannten Studien wiesen ERNST COHEN und VAN LIESHOUT bereits nach, dass durch *Ziehen* deformiertes weisses Zinn sich bei -50° C. weniger schnell in die graue Modifikation umwandelt, wenn es (z.B. bei 150° C.) „getempert“ wurde bevor man es der Temperatur von -50° C. aussetzt, als wenn man das gezogene Material *sofort* auf diese Temperatur bringt.

Wir haben derartige Versuche nunmehr auch mit *gewalzten* Drähten ausgeführt. Auch hier lässt sich voraussagen, dass die infolge der Deformation entstandenen Keime durch das Tempern ganz oder teilweise zerstört werden, was eine Herabsetzung der Umwandlungsgeschwindigkeit zur Folge haben muss.

11. Zur Prüfung der Richtigkeit dieses Schlusses gingen wir folgendermassen vor: zwei Stäbe A_1 und B_1 aus weissem Zinn, deren Durchmesser 18 mm betrug, wurden auf 4 mm Durchmesser gewalzt und zwar beide in der oben (§ 8) beschriebenen Weise bei -80° C. Sodann zerschnitten wir die so entstandenen Drähte in Stücke von je 6 cm Länge und schmolzen dieselben (bei 0° C.) in Glasröhrchen ein. 25 Drähte wurden *sofort* in das Bad von -50° C. gebracht, 25 aber erst, nachdem dieselben während 3×24 Std. bei 150° C. getempert waren.

12. Unsere Tabelle 2 enthält die Versuchsergebnisse.

Während also bei den *nicht* vorher getemperten Drähten bereits nach 24 Std. die Umwandlung in graues Zinn sichtbar war, und sämtliche Drähte nach 9×24 Std. die Umwandlung zeigten, liess sich dieselbe, der Erwartung entsprechend, bei den getemperten, welche die nämliche mechanische Deformation erlitten hatten, nach längerer Zeit (23×24 Std.) noch nicht beobachten.

3. Deformation durch Ziehen.

13. Ein Stab A_2 weissen Zinns (gegossen im Glasrohr) von 10 mm Durchmesser wurde in 92 Etappen bei Zimmertemperatur auf 4 mm Durchmesser gezogen. Einen zweiten, B_2 , zogen wir in der nämlichen Weise von 10 mm auf 4 mm, jedoch bei -80° C. Zu diesem Zwecke be-

TABELLE 2.
Deformation durch Walzen.

Zeit (Einheit 24 Std.), während welcher das Zinn auf -50°C . gehalten wurde.	25 Drähte, bei -80°C . gewalzt $18\text{ mm} \rightarrow 4\text{ mm}$. Ge- samtzahl der umgewandelten Drähte.	25 Drähte, bei -80°C . gewalzt $18\text{ mm} \rightarrow 4\text{ mm}$; sodann während 3×24 Std. bei 150°C . getempert. Ge- samtzahl der umgewandelten Drähte.
1	3	0
2	8	0
3	12	0
4	18	0
5	24	0
6	24	0
7	24	0
8	24	0
9	25	0
10		0
11		0
12		0
13		0
23		0

fand sich das Material, sowie auch das Zieheisen, in einer flachen Holzwanne, welche mit einem Gemisch von festem Kohlendioxyd und Aethylalkohol beschickt war.

Nach dem Ziehen zerschnitten wir A_2 und B_2 in je 12 Stücke von 6 cm Länge und schmolzen dieselben in Glasröhrchen ein (die bei tiefer Temperatur gezogenen Drähte wurden beim Einschmelzen auf 0°C . gehalten). Sodann brachte man sämtliche Röhrchen in das Bad von flüssigem Ammoniak (-50°C .).

14. Tabelle 3 enthält die Ergebnisse dieser Versuche. Man ersieht aus derselben, dass auch bei *gezogenen* Drähten ($10\text{ mm} \rightarrow 4\text{ mm}$) eine tiefe Temperatur während der Deformation die Umwandlungsgeschwindigkeit bei -50°C . erhöht.

15. Um nunmehr auch den Einfluss der Art der mechanischen Bear-

TABELLE 3.
Deformation durch Ziehen.

Zeit (Einheit 24 Std.), während welcher das Zinn auf -50°C . gehalten wurde.	12 Drähte, bei 15°C . ge- zogen 10 mm \rightarrow 4 mm. Ge- samtzahl der umgewandelten Drähte.	12 Drähte, bei -80°C . gezogen 10 mm \rightarrow 4 mm. Ge- samtzahl der umgewandelten Drähte.
1	0	0
2	0	0
3	0	0
4	0	0
5	0	0
6	0	0
7	0	0
8	0	0
9	0	0
10	0	0
11	0	0
12	0	0
13	0	0
14	0	0
15	0	0
16	0	0
17	0	5
18	0	6
19	0	8
20	0	9

beitung auf die Umwandlungsgeschwindigkeit des weissen Zinns in das graue (bei -50°C .) kennenzulernen, stellten wir uns auch Zinndrähte durch *walzen* bei Zimmertemperatur bzw. bei -80°C . her, welche eine ebenso starke Deformation (von 10 mm auf 4 mm Durchmesser) erlitten hatten, als die in §§ 13 und 14 genannten, welche durch *ziehen* entstanden waren¹⁾, und studierten den Gang der Umwandlung bei -50°C .

16. Tabelle 4 enthält die Ergebnisse dieser Versuche, aus welcher

¹⁾ Die in §§ 11 und 12 genannten, gewalzten Drähte von 4 mm liessen sich hier nicht benutzen, da dieselben aus einem Stab von 18 mm Durchmesser auf 4 mm gewalzt waren, somit eine viel stärkere Deformation erlitten hatten.

beim Vergleich mit Tabelle 3 der enorme Unterschied zwischen Walzen und Ziehen (bei -80°C.) auf die Umwandlungsgeschwindigkeit bei -50°C. ersichtlich ist.

TABELLE 4.
Deformation durch Walzen.

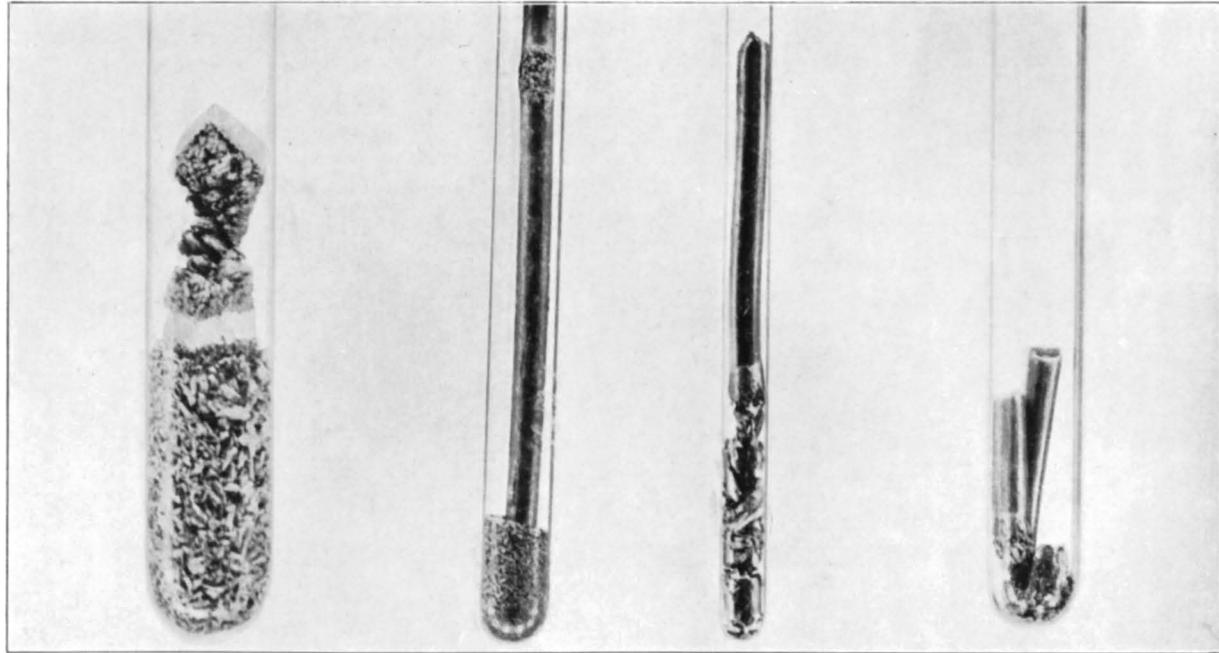
Zeit (Einheit 24 Std.), während welcher das Zinn auf -50°C. gehalten wurde.	12 Drähte, bei 15°C. ge- walzt 10 mm \rightarrow 4 mm. Ge- samtzahl der umgewandelten Drähte.	12 Drähte, bei -80°C. Temp. gewalzt 10 mm \rightarrow 4 mm. Gesamtzahl der umge- wandelten Drähte.
1	0	0
2	0	2
3	0	3
4	0	5
5	0	6
6	0	6
7	0	8
8	1	11
9	1	11
10	1	11
11	1	11
12	1	11
13	1	11
14	1	11
15	1	11
16	1	11
17	1	11
18	1	11
19	1	11
20	1	11

Die Figuren 1, 2 und 3 zeigen das Aussehen des Zinns nach der Umwandlung.

4. Deformation durch Knicken.

17. Um den Einfluss dieser Art Deformation zu studieren, gossen wir uns (im Glasrohr) zwei Drähte A_3 bzw. B_3 von 4 mm Durchmesser und

ERNST COHEN, W. A. T. COHEN—DE MEESTER UND A. K. W. A. VAN LIESHOUT :
DER EINFLUSS MECHANISCHER DEFORMATION AUF DIE UMWANDLUNGSGESCHWINDIGKEIT
POLYMORPHER METALLE.



1

2

3

4

zerschnitten beide in je 12 Stücke von 6 cm Länge. Von diesen Drähten wurden 12 mit der Hand zehnmal geknickt, die andern unverändert gelassen. Sämtliche Drähte schmolzen wir sodann, jeden für sich, in ein Glasröhrchen ein und brachten dasselbe in das Bad von -50°C .

18. Unsere Tabelle 5 fasst die Ergebnisse zusammen.

Man ersieht aus der Tabelle, dass sämtliche *nicht*-geknickten Drähte selbst nach 48×24 Std. unverändert geblieben sind, während von den

TABELLE 5
Deformation durch Knicken.

Zeit (Einheit 24 Std.), während welcher das Zinn auf -50°C . gehalten wurde.	12 <i>nicht</i> -geknickte Drähte. Gesamtzahl der umgewan- delten Drähte.	12 <i>geknickte</i> Drähte. Ge- samtzahl der umgewandelten Drähte.
1	0	0
2	0	2
3	0	2
4	0	2
5	0	2
6	0	3
7	0	4
8	0	4
9	0	4
10	0	4
11	0	5
48	0	5

geknickten nach dieser Zeit fünf, d.i. also 41 Prozent, die Umwandlung in graues Zinn zeigten, und zwar stets an den durch das Knicken deformierten Stellen. Viele der letztgenannten Drähte zerfielen an den Knicken in grössere Stücke, wie Figur 4 zeigt.

5. *Einfluss der Intensität der Deformation auf die Umwandlungsgeschwindigkeit weisses Zinn \rightarrow graues Zinn (bei -50°C).*

19. Auf Grund unserer oben beschriebenen Versuche lässt sich auch die Frage beantworten, ob c.p. die Intensität der Deformation Einfluss auf die Umwandlungsgeschwindigkeit übt. Aus den Tabellen 1 und 4

lässt sich Tabelle 6 ableiten, welche ohne weiteres ergibt, dass einer stärkeren Deformation eine grössere Umwandlungsgeschwindigkeit entspricht.

TABELLE 6.

Einfluss der Intensität der Deformation auf die Umwandlungsgeschwindigkeit weisses Zinn \rightarrow graues Zinn bei -50° C.

Zeit (Einheit 24 Std.), während welcher das Zinn auf -50° C. gehalten wurde.	Drähte, bei 15° C. gewalzt 18 mm \rightarrow 4 mm. Gesamtzahl der umgewandelten Drähte in %.	Drähte, bei 15° C. gewalzt 10 mm \rightarrow 4 mm. Gesamtzahl der umgewandelten Drähte in %.	Drähte, bei -80° C. gewalzt 18 mm \rightarrow 4 mm. Gesamtzahl der umgewandelten Drähte in %.	Drähte bei -80° C. gewalzt 10 mm \rightarrow 4 mm. Gesamtzahl der umgewandelten Drähte in %.
1	0	0	35	0
2	7	0	49	17
3	7	0	57	25
4	7	0	73	42
5	12	0	88	50
6	14	0	88	50
7	19	0	94	66
8	19	8	94	92
9	23	8	96	92
10	23	8	96	92
11	25	8	96	92
12	25	8	98	92
13	25	8	100	92
14	25	8		
15	25	8		
16	25	8		
17	25	8		
18	25	8		
19	25	8		
20	28	8		

Zusammenfassung.

Es wurde nachgewiesen, dass:

1. Eine Deformation des weissen Zinns durch walzen, ziehen oder

knicken dessen Umwandlungsgeschwindigkeit in die graue Modifikation enorm erhöht;

2. Tempern nach der Deformation die Umwandlungsgeschwindigkeit enorm herabsetzt;

3. Die Umwandlungsgeschwindigkeit c.p. von der Intensität der Deformation abhängt und zwar in dem Sinne, dass einer stärkeren Deformation eine grössere Umwandlungsgeschwindigkeit entspricht;

4. Die beobachteten Erscheinungen sich in der früher entwickelten Weise erklären lassen.

Utrecht, März 1935.

VAN 'T HOFF-Laboratorium.

Physics. — *Über die Oberflächenspannung homologer Reihen.* Von J. H. C. MERCKEL. (Communicated by Prof. J. D. VAN DER WAALS.)

(Communicated at the meeting of March 30, 1935.)

Einleitung.

Bereits in dem Jahr 1891 hat TRAUBE gezeigt, dass eine bestimmte Regelmässigkeit besteht zwischen den Oberflächenspannungen von Lösungen welche verschiedene Glieder einer homologen Reihe organischer Verbindungen enthalten. Diese Gesetzmässigkeit wird von verschiedenen Forschern als die „TRAUBE'sche Regel“ bezeichnet.

Die ursprüngliche Formulierung lautet: In homologen Reihen kapillaraktiver Stoffe verhalten sich die konstanten Endwerte der Molekularkohäsionen für hinreichend verdünnte Lösungen wie $1:3:3^2:3^3\dots\dots$. Unter dem konstanten Endwert der molekulären Kohäsion versteht TRAUBE:

$$\left(\frac{\sigma_m - \sigma_1}{c}\right)_{c=0}$$

wobei σ_m Oberflächenspannung des Lösungsmittels
 σ_1 Oberflächenspannung der Lösung
 c Konzentration in mol/L

ist.

Später hat SZYSKOWSKI eine empirische Formel aufgestellt, in welcher die Oberflächenspannung mit der Konzentration in Beziehung gebracht worden ist. Sie lautet:

$$\Delta = \frac{\sigma_m - \sigma_1}{\sigma_m} = b \ln. \left(\frac{c}{C} + 1\right).$$