

**Chemistry.** — *Der Einfluss mechanischer Deformation auf die Umwandlungsgeschwindigkeit polymorpher Metalle III. Der Einfluss metallischer Beimengungen II.* Von ERNST COHEN und A. K. W. A. VAN LIESHOUT.

(Communicated at the meeting of November 28, 1936).

*Einleitung.*

Nachdem wir in unserer zweiten Mitteilung <sup>1)</sup> festgestellt hatten, dass äusserst geringe Zusätze (bis 0.001 Gew. %) von *Bi, Pb, Sb, Cd* bzw. von *Ag* die Umwandlungsgeschwindigkeit des weissen, *deformierten* Zinns in die graue Modifikation verlangsamen, *Al* bzw. *Zn* dagegen einen sehr stark beschleunigenden Einfluss darauf üben, haben wir in den hier zu beschreibenden Versuchen die Metalle *Mn, Fe, Ni, Co, Te, Au* und *Ag* nach dieser Richtung untersucht. Auch wurde festgestellt in welcher Weise der Zusatz *zweier* Fremdmetalle die Geschwindigkeit der genannten Umwandlung beeinflusst, sowie der Einfluss geringer Mengen von Fremdmetallen auf die Umwandlungsgeschwindigkeit des *gegossenen* weissen Zinns.

*Materialien und Versuchstechnik.*

1. Das verwendete Zinn entstammte demselben Blocke Banka Zinn, dessen Zusammensetzung bereits in unserer zweiten Mitteilung <sup>2)</sup> beschrieben wurde (Gesamtgehalt an Fremdmetallen 0.07 %). Im Vorübergehen sei bemerkt, dass eine Untersuchung am spektroskopisch reinen Zinn geplant ist.

2. Die Metalle, von welchen unten als Zusätze Rede ist (*Bi, Zn, Ni, Cd, Pb, Sb, Co, Fe, Mn, Te* bzw. *Cu*), waren die reinsten KAHLBAUMprodukte; das *Al* (in Drahtform) war Aluminium metallicum von MERCK, während das verwendete reinste Münzgold bzw. Münzsilber von der hiesigen Reichsmünze bezogen wurde. Ausserdem stellte Herr D. J. MACNAUGHTAN, Director of Research, International Tin Research and Development Council, London, uns freundlichst eine Anzahl von Zinnlegierungen (1 Gew. %) *Ni*, bzw. *Co, Fe, Cu, Zn, Al*, zur Verfügung, welche uns in Stand setzten unsere Versuche mit daraus von uns hergestellten verdünnten Legierungen zu wiederholen.

3. Die Darstellung der betreffenden Legierungen erfolgte in der in § 2

<sup>1)</sup> Proc. Acad. Sci. Amsterdam 39, 352 (1936).

<sup>2)</sup> Proc. Acad. Sci. Amsterdam 39, 352 (1936). § 1 daselbst.

unserer zweiten Mitteilung beschriebenen Art und Weise. Die auch jetzt von uns verwendete Versuchstechnik wurde bereits in jener Mitteilung (§ 2) erörtert.

A. *Der Einfluss von Einzelmetallen auf die Umwandlungsgeschwindigkeit des deformierten weissen Zinns.*

4. Die Tabellen 1 und 2 enthalten unsere Versuchsergebnisse. Die in Tabelle 1 aufgeführten Legierungen stellten wir uns selbst her, die in Tabelle 2 genannten aus den uns von Herrn MACNAUGHTAN überlassenen Objekten.

TABELLE 1. Temperatur  $-50^{\circ}$  C.

Zeit	0.1% Au	0.1% Cu	0.1% Te	0.1% Mn	Banka
1	0	0	3	3	0
2	0	3			0
3	0				1
5	0				3
36	0				

TABELLE 2. Temperatur  $-50^{\circ}$  C.

Zeit	0.1% Ni	0.1% Co	0.1% Fe	0.1% Cu	0.1% Zn	0.1% Al	Banka
1	0	0	0	0	3	3	0
2	0	3	1	1			0
3	0		2	2			1
4	0		3	2			1
5	0			3			3
6	2						
7	3						

In der Spalte mit der Ueberschrift „Zeit“ sind die Zeiten (in 24 Std. als Einheit) verzeichnet, während welcher die Drähte auf  $-50^{\circ}$  C. gehalten waren. Es wurde stets mit drei Drähten der betreffenden Legierung, bezw. des Banka Zinns experimentiert.

Die Zahlen in den anderen Spalten bezeichnen die Anzahl der Drähte, bei welchen nach den betreffenden Zeiten das Eintreten der Zinnpest sichtbar wurde, während die Zahlen in der mit „Banka“ überschriebenen Spalte sich auf Drähte aus Banka Zinn von der in § 1 unserer zweiten

Mitteilung genannten Zusammensetzung beziehen, welches *dieselbe mechanische (thermische) Vorgeschichte* hatte als die untersuchten Legierungen.

5. Den Tabellen 1 und 2 lässt sich entnehmen, dass *Au* die Umwandlungsgeschwindigkeit stark herabsetzt, während *Te*, *Mn*, *Co*, *Al*, sowie *Zn* dieselbe vergrößern, *Fe*, *Ni* und *Cu* dagegen nur einen geringen Einfluss üben.

6. Obwohl es verfrüht sein dürfte bereits heute für die bisher beobachteten Erscheinungen eine Erklärung geben zu wollen, glauben wir dennoch die Aufmerksamkeit auf die merkwürdige Tatsache lenken zu müssen, dass diejenigen Metalle, welche die Umwandlung des weissen Zinns in die graue Modifikation *beschleunigen*, mit Zinn (im Intervall 99.5 bis 100 % Zinn) Mischkristalle *nicht* bilden; es sind dies die Metalle *Zn*<sup>1)</sup>, *Al*<sup>2)</sup>, *Co*<sup>3)</sup>, *Mn*<sup>4)</sup> und *Te*<sup>5)</sup>.

Diejenigen der untersuchten Metalle, welche die Umwandlung verzögern, sind im Stande mit *Sn* im genannten Intervall Mischkristalle zu bilden: *Sb*<sup>6)</sup>, *Pb*<sup>7)</sup>, *Bi*<sup>8)</sup>, *Cd*<sup>9)</sup>, *Ag*<sup>10)</sup>.

Zur bequemeren Uebersicht fassen wir die bisher erhaltenen Resultate in Tabelle 3 zusammen, in welcher das + Zeichen andeutet, dass ein Zusatz des betreffenden Metalls zum Zinn eine Beschleunigung der Umwandlung herbeiführt, während das Zeichen — sich auf eine Verlangsamung derselben bezieht.

7. Aus der Tabelle lässt sich ersehen, dass die Systeme *Sn—Ni*, *Sn—Cu*; *Sn—Fe* sowie *Sn—Au* sich anders verhalten, als man auf Grund des oben angedeuteten Schemas erwarten würde.

Nach den vorhandenen Literaturdaten liegt im System *Sn—Fe* Mischkristallbildung im Intervall 99.5—100 % *Sn* nicht vor, im System *Sn—Cu*

<sup>1)</sup> R. LORENZ und D. PLUMBRIDGE, Z. anorg. allgem. Chem. **83**, 228 (1913); E. CREPAZ, Giorn. chim. ind. applicata **5**, 115 (1923).

<sup>2)</sup> A. G. C. GWYER, Z. anorg. allgem. Chem. **49**, 311 (1906); L. LOSANA und E. CAROZZI, Gazz. chim. ital. **53**, 546 (1923).

<sup>3)</sup> K. LEWKONJA, Z. anorg. allgem. Chem. **59**, 293 (1908); S. F. ŽEMCZŹNY und S. W. BELYNSKY, Z. anorg. allgem. Chem. **59**, 364 (1908).

<sup>4)</sup> R. S. WILLIAMS, Z. anorg. allgem. Chem. **55**, 1 (1907).

<sup>5)</sup> W. BILTZ und W. MECKLENBURG, Z. anorg. allgem. Chem. **64**, 226 (1909).

<sup>6)</sup> R. LOEBE, Metallurgie **8**, 7 (1911); W. BRONIEWSKI und L. SLIWOWSKI, Rev. métal. **25**, 312 (1928); K. INASÉ, N. AOKI und A. OSAWA, Science Repts. Tōhoku Imp. Univ. **20**, 353 (1931).

<sup>7)</sup> W. ROSENHAIN und P. A. TUCKER, Trans. Roy. Soc. London A **209**, 89 (1908); F. H. JEFFERY, Trans. Far. Soc. **24**, 209 (1928); K. HONAH und N. ABÉ, Science Repts. Tōhoku Imp. Univ. **19**, 315 (1930); D. STOCKDALE, J. Inst. Metals **49**, 267 (1932).

<sup>8)</sup> W. A. COWAN, G. O. NIERS und F. H. EDWARDS, National Metals Handbook A. S. S. T. 1933, 1379.

<sup>9)</sup> D. HANSON und W. A. PELL-WALPOLE, J. Inst. Metals **56**, 165 (1935).

<sup>10)</sup> A. J. MURPHY, J. Inst. Metals **35**, 107 (1926).

TABELLE 3.

		Mischkristallbildung findet nicht statt.			
Zn	+				
Co	+		"	"	"
Mn	+		"	"	"
Al	+		"	"	"
Te	+		"	"	"
Fe	0		"	"	"
Au	—		"	"	"
Bi	—	Es findet	"	statt.	
Sb	—	" "	"	"	
Pb	—	" "	"	"	
Cd	—	" "	"	"	
Ag	—	" "	"	"	
Ni	0	" "	"	"	
Cu	0	" "	"	"	

dagegen wohl. Wir erwarteten somit, dass *Fe* die Umwandlung beschleunigen, *Cu* dagegen dieselbe verzögern würde. Unsere Messungen ergaben indes, dass sowohl ein Zusatz von 0.1 Gew. % *Fe* wie auch ein solcher von 0.1 Gew. % *Cu* einen ausgesprochenen Einfluss nicht übt.

Das System *Sn—Au* (*Sn* + 0.1 Gew. % *Au*), welches Mischkristalle nicht bildet<sup>1)</sup>, zeigt, entgegen unserer Erwartung, eine sehr ausgesprochene Verzögerung der Umwandlung. Eine nähere Untersuchung, wobei spektroskopisch reines Zinn als Ausgangsmaterial zu verwenden ist, ist hier geboten. Ausserdem aber ist in jedem Spezialfall festzustellen, in wiefern den bisher in der Literatur beschriebenen Zustandsdiagrammen der genannten Legierungen, speziell im Intervall 99.5—100 Gew. % *Sn* Wert beizulegen ist; die kritische Besprechung derselben in dem soeben erschienenen HANSENSchen Werke<sup>2)</sup> mahnt zur Vorsicht.

#### B. Der Einfluss des gleichzeitigen Zusatzes mehrerer Metalle auf die Umwandlungsgeschwindigkeit des deformierten weissen Zinns.

8. Zwecks näheren Studiums dieses Einflusses legierten wir unser weisses Bankazinn mit zwei Fremdmetallen in sehr geringen Mengen und zwar mit einem Metall (*Al*), welches nach unseren früheren Messungen die Umwandlungsgeschwindigkeit stark beschleunigt, sowie gleichzeitig mit einem solchen (*Bi*), welches dieselbe in hohem Masse herabsetzt. Der Zusatz beider Metalle betrug 0.05 Gew. % (Tabelle 4, Spalte 4).

<sup>1)</sup> R. VOGEL, Z. anorg. allgem. Chem. **46**, 60 (1905); S. STENBOCK und W. WESTGREN, Z. physik. Chem. (B) **14**, 91 (1931).

<sup>2)</sup> M. HANSEN, Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Eine kritische Zusammenfassung. Leipzig 1936.

TABELLE 4. Temperatur  $-50^{\circ}$  C.

Zeit	0.05 Gew. % Al	0.05 Gew. % Bi	0.05 Gew. % Al + 0.05 Gew. % Bi	Banka	0.22 At. % Al + 0.22 At. % Bi
1	3	0	0	3	0
8		0	3		0
23		0			0
40		0			

Auch eine Sn-Legierung, welche eine gleiche Anzahl von Atomprozenten Al und Bi enthielt (0.22 At. %), haben wir untersucht. Das Ergebnis ist in der letzten Spalte der Tabelle 4 aufgeführt. Es tritt die verzögernde Wirkung des Bi auch in der Sn—Bi—Al-Legierung deutlich zu Tage, welche die so stark beschleunigende Wirkung des Al übertrifft. Eine eingehende Untersuchung dieser so interessanten Erscheinungen ist in Aussicht genommen.

C. Der Einfluss von Fremdmetallen auf die Umwandlungsgeschwindigkeit des gegossenen weissen Zinns.

9. Unsere oben beschriebenen Untersuchungen befassten sich ausschliesslich mit weissem Zinn, bzw. mit dessen Legierungen, welche vor der Bestimmung der Umwandlungsgeschwindigkeit bei  $-50^{\circ}$  C. einer mechanischen Deformation (Walzen) unterworfen gewesen waren.

Wichtig ist auch die Frage, welche Erscheinungen eintreten, falls es sich um nicht deformiertes (gegossenes, langsam gekühltes) Zinn handelt. Zur Beantwortung derselben stellten wir uns in der früher (Zweite Mitteilung, § 2) beschriebenen Weise gegossene Drähte von 4.5 mm Durchmesser her, sowohl aus Banka Zinn, wie auch aus Legierungen, welche neben Zinn 0.05 Gew. % Al, bzw. 0.05 Gew. % Bi oder 0.05 Gew. % Zn enthielten.

10. Die Tabelle 5 enthält die mit diesen Drähten erzielten Ergebnisse. Ungeachtet der für die Keim- und Kernbildung ungünstige <sup>1)</sup> thermische Vorgeschichte der Objekte, beschleunigt das vorhandene Al die Umwandlungsgeschwindigkeit ganz bedeutend.

11. Zum Schluss noch einige Bemerkungen über das Aussehen der Zinndrähte während des Entstehens der Zinnpest in Sn—Al-Legierungen. Beim reinen Zinn entwickeln sich beim Eintreten der Zinnpest örtlich graue Aufblähungen, Warzen, deren Umfang stets grösser wird, bis sie

<sup>1)</sup> ERNST COHEN, W. A. T. COHEN-DE MEESTER und A. K. W. A. VAN LIESHOUT, Proc. Acad. Sci. Amsterdam 38, 377 (1935), § 1, Z. physik. Chem. (A) 173, 169 (1935).

TABELLE 5. Temperatur  $-50^{\circ}$  C.  
Gegossene Legierungen.

Zeit	0.05% Al	0.05% Zn	0.05% Bi	Banka
19	2	0	0	0
21	3	1	0	0
49		1	0	2
54		1	0	2

TABELLE 6. Temperatur  $-11^{\circ}$  C.

Zeit	0.2% Al	0.3% Al	0.4% Al	0.5% Al	0.6% Al	0.7% Al
2	3	3	3	3	3	3

schliesslich zur völligen Desgregation des Metalles führen, welches dann ein graues Pulver bildet. Bei den von uns untersuchten *Sn—Al*-Legierungen (Vergl. Tabelle 6) schwillt das ganze Material (Draht) schnell auf und wird grau. Infolge der bedeutenden Volumenänderung, welche den Vorgang begleitet (etwa 25 %) nimmt der Durchschnitt der Drähte zu, sodass sie in dem betreffenden Glasrohr eingeklemmt werden und sich aus demselben nur mit Mühe entfernen lassen. Auch bilden sich in dem Metalle Risse, welche der Länge nach verlaufen. Die Drähte (Stäbe) werden infolge der Umwandlung sehr brüchig und lassen sich zwischen den Fingern leicht zerpulvern.

#### Zusammenfassung.

Es wurde der Einfluss von Beimengungen fremder Metalle auf die Umwandlungsgeschwindigkeit von weissem Zinn bekannter mechanischer und thermischer Vorgeschichte studiert. Dabei stellte sich heraus, dass bereits äusserst geringe Mengen *Zn*, *Co*, *Mn*, *Al* bzw. *Te* diese Geschwindigkeit stark erhöhen, *Fe*, *Ni* bzw. *Cu* praktisch einen Einfluss nicht üben, dagegen *Bi*, *Sb*, *Pb*, *Cd*, *Au* bzw. *Ag* dieselbe herabsetzen. Beim gleichzeitigen Zusetzen von mehreren Fremdmetallen (*Al*, *Bi* in gleichen Mengen) wird die beschleunigende Wirkung des *Al* von der verzögernden des *Bi* überkompensiert.

Auch am gegossenen Zinn liess sich ein Einfluss des Zusatzes geringer Mengen Fremdmetall auf die Umwandlungsgeschwindigkeit feststellen.

Wir hoffen später auf die Bedeutung der studierten Erscheinungen für das Problem der Korrosion zurückzukommen.

Utrecht, November 1936.

VAN 'T HOFF-Laboratorium.