

Mantel wird heißes Wasser geleitet, um den Elektrolyten bei einer Temperatur von 45–50° zu halten. Als Anode dienen die Gefäßwände und gegebenenfalls in das Bad gehängte Eisenbleche (v. 13. 10. 1927, ausg. 24. 8. 1926).

Franz. P. 642846. Co. Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich. **Chromieren von Werkzeugen.** Die sorgfältig gereinigten Werkzeuge werden als Kathoden in einem  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$  und  $\text{CrO}_3$  enthaltenden Bade geschaltet und während der Elektrolyse in Bewegung gehalten. Auch das Bad wird z. B. durch einen Luftstrom bewegt. Elektrolysiert wird mit 0,1–0,3 Amp. je qcm Kathodenfläche (v. 6. 10. 1927, ausg. 5. 9. 1928. A. Prior 8. 10. 1928).

Osterr. P. 110863. Alfons Spitzer, Wien. **Verhinderung des Angriffs der in Kühlanlagen verwendeten Salzlösungen auf die metallischen Rohrleitungen bzw. Behälter.** Man versetzt die Salzlösungen mit einer geringen Menge Chinolin oder chinolinhaltiger Produkte (v. 9. 4. 1927, ausg. 10. 10. 1928).

Can. P. 267762. Ernest Palmer Clarkson und Cecil James Mac Kay, Toronto, Kanada. **Schutzüberzüge auf Metallen.** Die zu schützenden Metalle werden mit heißen wässrigen Lösungen behandelt, welche NaOH und  $\text{NaHSO}_4$  oder  $\text{NaNO}_3$  enthalten (v. 21. 5. 1926, ausg. 18. 1. 1927). Mss.

## Bücherschau

**Die künstlichen Harze**, von Dr. phil. Joh. Scheiber, a. o. Prof. an der Universität Leipzig und Dr. phil. Kurt Sändig (Bd. 14 der Sammlung „Chemie in Einzeldarstellungen“, herausgegeben von Prof. Dr. Jul. Schmidt, Stuttgart). Stuttgart 1929. Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft m. b. H. Preis gebd. 28,—, brosch. 26,— RM.

Das große und immer mehr an Bedeutung gewinnende Gebiet der künstlichen Harze hat hier zum ersten Mal eine zusammenfassende Darstellung gefunden, eine Darstellung, die sich durch Klarheit, Reichhaltigkeit der Angaben und tiefe Durchdringung des schwierigen Gebietes auszeichnet. In einem allgemeinen Teil werden Stellung der künstlichen zu den natürlichen Harzen, technische Bedeutung der künstlichen Harze, Ursachen des harzigen Zustandes, Zusammenhänge des harzigen Zustandes mit chemischer Konstitution behandelt.

Der zweite, theoretische Teil enthält eine Darstellung der verschiedenen chemischen und physikalischen Vorgänge, die bei der Gewinnung von künstlichen Harzen verlaufen, Polymerisation, Kondensation usw. Der dritte spezielle Teil umfaßt eine ausführliche Darstellung der praktischen Herstellung von künstlichen Harzen, eine Schilderung ihrer Eigenschaften und Verwendung. Untersuchungs- und Prüfmethoden werden eingehend besprochen. In einem Anhang werden dann auch die Prüfungs- und Untersuchungsvorschriften des V. D. E. für elektrische Isolierstoffe mitgeteilt. Ein ausführliches Patentregister wird so Manchem, der auf diesem Gebiete tätig ist, größten Nutzen bereiten. Für diese mühevollen Arbeit kann man den Verfassern ganz besonderen Dank aussprechen.

Durch eine sehr große Zahl von Zitaten weist das Werk auch den Weg zu solchen Arbeiten, die nur kurz berührt werden konnten. Das Buch ist eine fast unerschöpfliche Fundgrube für die sonst so zerstreute Literatur dieses Gebietes.

Ob man nun mit dem Verfasser in allen Dingen einig ist oder nicht, man wird an dem Werk seine helle Freude haben. Auch da, wo die Verfasser den hypothetischen Charakter mancher chemischen Theorien nach Ansicht des Ref. nicht genügend scharf betonen, sind die Hypothesen doch immer beachtenswert und dürften als besonders anregendes Moment zur Weiterarbeit wertvoll sein.

Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin. — Für den Textteil verantwortlich: Dr. W. Wiederholt, Berlin-Charlottenburg 9, Reichsstr. 79.

Die vorzügliche Ausstattung des Buches mag noch besonders hergehoben werden. Zu empfehlen braucht man das Buch nicht. Eine Fundgrube. H. Wolff.

**Jahresbericht VI der Chemisch-Technischen Reichsanstalt 1927/28.** Verlag Chemie, Berlin W 10. 268 Seiten, 93 Abbildungen, 3 Tafeln, Preis 15,— RM.

Der Jahresbericht, der die Ergebnisse der dort ausgeführten wissenschaftlichen und technischen Untersuchungen enthält, gleicht im Aufbau und in der Ausstattung seinen Vorgängern<sup>1)</sup>. Besonderes Interesse beanspruchen an dieser Stelle wieder die Mitteilungen aus der Abteilung für Metallchemie und Metallschutz (78 Seiten), in denen auch in diesem Jahre, entsprechend dem Hauptaufgabengebiete der Abteilung, über zahlreiche Arbeiten aus dem Gebiete der Korrosionsforschung berichtet wird.

Die Untersuchungen erstreckten sich sowohl auf elektrochemische Arbeiten zur Klärung des Korrosionsvorganges, wie auch auf das Verhalten der Metalle (insbesondere von Aluminium, Aluminiumlegierungen und von Baustählen) gegen Korrosion bei verschiedenen Beanspruchungen. Anschließend wird dann auf Apparaturen und Ergebnisse von Schnellprüfmethoden eingegangen.

Aus dem Gebiete des Metallschutzes ist der Schutz des Aluminiums behandelt. Ferner sind Untersuchungen von Anstrichmitteln und Anstrichen eingehend beschrieben (Mennige und rauchgasfeste Farben). Kritisch werden die Methoden zur Prüfung von Anstrichen auf Wetterbeständigkeit und Rostschutzvermögen betrachtet und die Einflüsse der Luftfeuchtigkeit auf die Meßergebnisse der mechanischen und physikalischen Anstrichprüfung aus praktischen Versuchen bestimmt.

Kürzere Berichte über die im Auftrage von Behörden und der Industrie ausgeführte Arbeiten zeigen die Vielseitigkeit der hier ausgeführten Untersuchungen. Zum Schluß dieses Abschnittes ist der Mitarbeit an der Werkstofftagung 1927 gedacht. Einige beachtenswerte Ausstellungsstücke sind im Lichtbild festgehalten.

**Seifenbildung in Anstrichen.** Von Dr. Ing. W. Droste, Leverkusen, Heft 2 des Fachausschusses für Anstrichtechnik beim Verein deutscher Ingenieure V. D. I.-Verlag G. m. b. H., Berlin NW 7. 1927. 14 Seiten mit 83 Abbildungen.

Den Vortrag, den der Verfasser auf der 67. Hauptversammlung des Vereins deutscher Ingenieure in Essen 1928 gehalten hat, ist in diesem Heft zur Veröffentlichung gelangt. An Hand zahlreicher, zum Teil farbiger Mikroaufnahmen wird der Gang der Verseifung der basischen Pigmente in Anstrichfilmen, z. T. unter Benutzung von Anfärbemitteln, einwandfrei verfolgt. Je nach der äußeren Einwirkung wird eine der drei immer wiederkehrenden Kristallisationsarten beobachtet: Nadeln, Sphärolithe und Lamellen. Die Verseifung ist auch auf die Änderung verschiedener Eigenschaften des Anstrichs von großem Einfluß. Auch auf diese Abhängigkeit wird eingegangen.

Die beschriebene Methode zum Nachweis von Strukturveränderungen in Anstrichen bedeutet einen großen Fortschritt auf diesem Gebiete und wird wesentlich zur Klärung der Vorgänge in Anstrichfilmen beitragen. Es ist dankbar zu begrüßen, daß die hiermit verbundenen Fragen in vorstehender Schrift zusammengefaßt sind und das Verständnis derselben durch die ausgezeichnete Wiedergabe zahlreicher Abbildungen erleichtert wird. Wi.

<sup>1)</sup> Vgl. die Besprechungen vom Jahresbericht IV, diese Z. 2 (1926) 211 und vom Jahresbericht V, diese Z. 4 (1928) 72.

**Bestellungen auf die aufgeführten Bücher, soweit im Buchhandel erschienen, führt zu Originalpreisen schnellstens aus und erbittet Auftrag: Verlag CHEMIE, G. m. b. H., Abt. Buchhandlung, Berlin W 10, Corneliusstr. 3.**

# Korrosion und Metallschutz

## unter Einbeziehung des allgemeinen Materialschutzes

5. Jahrgang

Juni 1929

Heft Nr. 6

## Künstliche Korrosion von japanischen Speziallegierungen.

Von

Denzo Uno, Kioto, z. Z. Aachen.

(Vorgetragen auf der Jahresversammlung des Reichsausschusses für Metallschutz, Berlin, 1928.)

### A. Binäre Legierungen.

#### (1) Schakudo.

Entwicklungsgeschichte des Schakudos.

Unter Schakudo versteht man die Kupfer-Gold-Legierung, die dunkelviolet oder dunkelblau gefärbt wird. Infolge seiner eigenen Farbe nennt man es Violettgold oder Violettkupfer. Weil es aus Nigurome<sup>1)</sup> hergestellt wird, heißt es Krähengold oder Krähenkupfer. Auch hat es den Namen Rotkupfer, da sein Hauptbestandteil das Kupfer ist, welches in alter Zeit Rotkupfer genannt wurde. Selbst wenn das Schakudo verschiedene Bezeichnungen hat, wie bereits oben gesagt wurde, nennt man es im allgemeinen immer Schakudo.

Zur Zeit des japanischen Kaisers Monbu, im 8. Jahrh. n. Chr., wurden die drei verschiedenen Sorten des Schwertes mit Gold, Silber oder dunkelfarbigem Metall verziert, je nach der Rangstufe des Hofamtes festgesetzt. Nach Meinung des Verfassers entspricht dieses dunkelfarbige Metall dem Schakudo. In der alten japanischen Kriegsgeschichte aus dem 12. Jahrh., Heikemonogatari, Genpeiseisuiki und Yoshizuneki, trifft man oftmals den Namen des Schakudos. Auch nach dem japanischen Buch Schukozischu, welches vom Kanzler Sadanobu Mazudaira um 1797 geschrieben wurde, hatten der General Yoritomo Minamoto und sein Vasall Munetaka Nasu, etwa 12. Jahrh., ein mit dem Schakudo geschmücktes Schwert gehabt. Ungefähr um dieselbe Zeit hatte der Kanzler Kiyomori Taira einen aus Schakudo hergestellten Buchkasten<sup>2)</sup> dem Schintotempel Izukuschima geschenkt.

In dem Aschikaga-Zeitalter (1337–1573) fand man ganz besonders größeren Gefallen an Teegeräten, welche aus Schakudo gemacht wurden.

In dieser Zeit verwendeten die beiden größeren Künstler Muneyasu Myozin und Yujo Goto gern Schakudo. Seitdem entwickelte sich das Schakudo in steigendem Maße.

Der Einfluß der Verunreinigungen auf die künstliche Korrosion.

Im allgemeinen braucht man gern Nigurome, das japanische Spezialroh Kupfer, als Ausgangs-

material für Schakudo. Wegen der dauernd verschiedenen Zusammensetzung des Niguromes ist es immer schwer, dasselbe Färbungsergebnis zu gewinnen. Zum Beispiel enthält Nigurome außer Kupfer noch Antimon, Arsen, Eisen, Nickel und auch ihre Oxyde. Die Oxyde stören oftmals die künstliche Korrosion. Aber diese Störung trägt mit dazu bei, daß die Färbungskunde sich als eine höhere Metallkunst in Japan entwickelte.

Man<sup>3)</sup> nimmt an, daß Antimon der nötige Bestandteil ist, um die Schakudofarbe zu erzielen.

Unter denselben Bedingungen hat der Vortragende zweierlei Schakudo hergestellt, das eine aus Nigurome, das andere aus Elektrolytkupfer. Makroskopisch erscheinen die beiden homogen, aber unter dem Mikroskop kann man die gefärbte Oberfläche des ersteren ungleichmäßig aufgebaut sehen. Auch ist Nigurome teurer als Elektrolytkupfer, also besteht kein Vorteil in seiner Verwendung. Dies stimmt mit dem früheren Resultat von S. Miyasawa<sup>4)</sup> überein.

Die Änderung der künstlichen Korrosion durch den verschiedenen Goldgehalt.

Seit alten Zeiten unterscheidet man beim Schakudo drei Sorten; die erste mit 5–7% Gold, die zweite mit 2–4% Gold, die dritte mit ca. 1% Gold.

Nachstehende Tabelle 1 zeigt die Versuche des Verfassers.

Tabelle 1.

Gew. % Gold	Farbe der korrodierten Oberfläche
0	rotbraun
0,1	braun
0,5	dunkelbraun
1	blaugrau
2	dunkelblau
3	"
4	"
5	"
6	"
7	violett
8	rotviolett
9	hellviolett
10	"

Aus der Tabelle ersieht man, daß die Schakudos, welche 2–6% Gold enthalten und



Vergrößerung:  $\times 100$ ,  
Aetzmittel:  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{KCN}$

Mikroskopisches Gefüge des Schakudos (5% Au, 95% Cu).  
(Vergleiche Tabelle 2.)

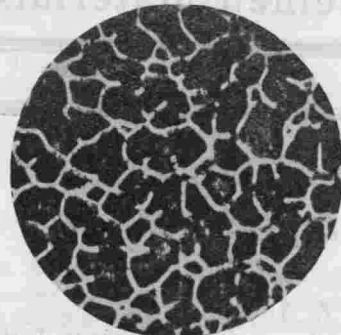


Abb. 1 gegossen (Nr. 1)

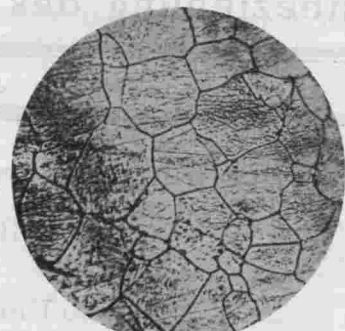


Abb. 2 homogenisiert (Nr. 2)

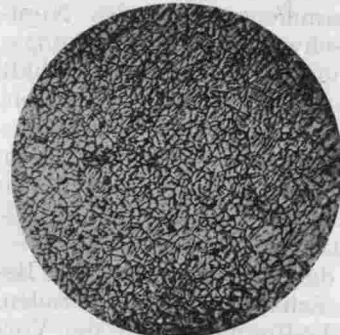


Abb. 3 bei 700° rekristallisiert (Nr. 4)

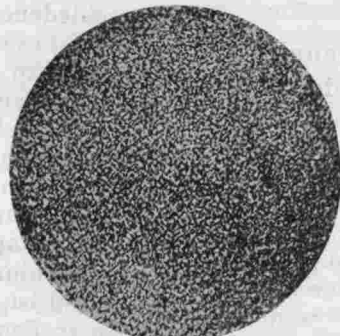


Abb. 4 bei 500° rekristallisiert (Nr. 5)

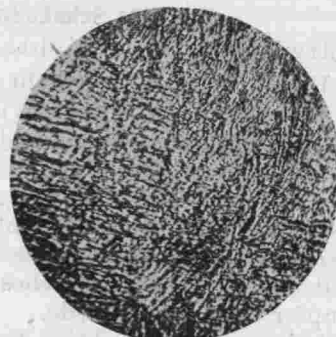


Abb. 5 nicht rekristallisiert (bei 300°) (Nr. 6)

dunkelblau gefärbt werden, die der ersten und zweiten Sorte entsprechen. Die weniger als 2% goldhaltigen färben sich schwach blau und schwarz, die mehr als 7% goldhaltigen färben sich schwer. Dies stimmt mit der Auffassung von Miyasawa und Gowland überein<sup>5)</sup>. Viele Bücher<sup>6)</sup> berichteten, daß Schakudo gewöhnlich 5—10% Gold enthält, aber es ist zwecklos über 7% goldhaltiges zu brauchen infolge der Färbungsschwierigkeit und der größeren Kosten.

Die Beziehungen zwischen dem Feingefüge und der künstlichen Korrosion. Weil Schakudo die Mischkristallegierung ist, korrodiert es in gegossenem Zustand infolge der Kristallseigerung ungleichmäßig. Der Kristallit, welcher sehr reich an Kupfer ist, korrodiert schneller als das goldreiche. Wird die Legierung bei 1030°C für 5 Stunden angelassen, so homogenisiert sich das Gefüge vollkommen, aber durch diese Wärmebehandlung wird der Kristallit größer und korrodiert ungleichmäßig wegen der Verschiedenheit der Korrosionsgeschwindigkeit zwischen Kornmitte und Korngrenze.

Wiederholt man nach der Homogenisierung der Legierung die Kaltbearbeitung und das Anlassen dreimal nacheinander, so wird der Kristallit kleiner. Dieses ergibt sich aus der Tabelle 2 und Abb. 1—5. Nun kann man bei 500°C, der Rekristallisationstemperatur des Schakudos, vollkommen gleichmäßig korro-

dierend färben. Durch dieses Verfahren kann der Grenzgehalt des Goldes für künstliche Korrosion von 0,5% bis 10%, wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, erweitert werden.

Tabelle 2.

Wärmebehandlung und Kaltbearbeitung	Durchschnittliche Kristallitzahl pro $\text{qm}^2$	Nr. der Legierung
In die im kochenden Wasser eingeweichte Tuchform gegossen	170	1
Nr. 1 wurde für 5 Std. bei 1030° C angelassen	90	2
Nr. 2 wurde 3 mal nacheinander kaltbearbeitet und angelassen für 30 Min. bei den folgenden Temperaturen	900° C	3
	700° C	4
	500° C	5
	300° C	6

Tabelle 3.

Gew. % Gold	Farbe der korrodierten Oberfläche
0	braun
0,1	dunkelbraun
0,5	dunkelblau
1	"
2	"
3	"
4	"
5	"
6	"
7	"
8	blau
9	"
10	"

Tabelle 4. Künstliche Korrosionsversuche beim Schakudo. (1) mit Chlorid und Chlorat.

Korrosionsmittel (0,4 prozentige wässrige Lösung)	Einwirkungs-dauer in Tagen	% Cu gefunden*		korrodierte Oberflächenfarbe			
		in der Lösung	im Niederschlag	mikroskopisch mit 100-facher Vertikalbeleucht.		makroskopisch	
				Kornmitte	Korngrenze		
Al Chlorid	7	0,20	0,06	dunkelgrau	orange	stark korrodiert	
Au "	4	—	—	blau	"	violettbraun	
Ba "	24	0	0	Goldüberzug	Goldüberzug		
Ca "	38	0	0,05	blaugrau	gelborange	hellblau, aber schlecht haftend	
Cd "	24	0	0,05	stark blau	hellblau	glänzend dunkelviolet	
Co "	11	0,005	0,006	blaugrau	braun	braun und haftet schlecht	
Cr "	30	0	0,005	hellgrün	stark blau	glänzend hellviolett	
Cr "	15	0,15	0,006	dunkelgrau	orange	stark korrodiert	
Cu <sup>2</sup> "	24	—	—	dunkelblau	dunkelblau	dunkelblau, aber haftet schlecht	
Fe "	1	0,15	0	"	"	glänzend dunkelblau unter mattem Überzug	
K "	24	38	0	0,006	blau	orange	glänzend blau unter mattem Überzug
Li "	7	0	0	blaugrau	orange	dunkelviolettblau	
Mg "	8	0	0,006	grünblau	orangerot	dunkelbraun	
Mn "	26	0	0	dunkelblau	hellblau	glänzend violettbraun	
Ni "	15	0	0,006	versch. Farbe	gelb	glänzend verschiedenfarbig	
Sb <sup>3</sup> "	7	0,15	0	dunkelblau	orange	dunkelviolet, aber haftet schlecht	
Sn "	14	0,20	0	rotviolett	rotviolett	glänzend rotviolett	
Sn <sup>4</sup> "	20	0,20	0,007	grau	grau	dunkelgrau, aber haftet schlecht	
Sr "	15	0	0	blau	blau	glänzend dunkelblau	
Zn "	6	0	0,007	blaugrau	orange	glänzend stark blau	
K Cu "	4	—	0,14	"	"	stark korrodiert	
Am Cu Chlorid	14	—	0,30	"	"	dunkelviolet, aber haftet schlecht	
Am Mg "	19	0	0,18	"	braun	glänzend dunkelblau	
K Chlorat	50	0	0	orange	orange	hell rotbraun	
K Perchlorat	255	0,005	0,006	braun	blaugrau	stark blaubraun	

(2) mit Sulfat und Sulfid.

Ag Sulfat	1	—	—	hellgrau	hellgrau	grau	
	24	38	0,33	0	grau	grau	stark korrodiert
Al "	14	0,15	0	violett	violett	stark violett, aber haftet schlecht	
Co "	15	0,006	0,005	hellblau	dunkelgrau	glänzend dunkelblau unter mattem Überzug	
Cr "	25	0,15	0,005	—	—	dunkelbraun	
Cu "	24	—	0	blau	blau	dunkelblau	
Fe "	24	0,06	0	dunkelgrau Niederschlag	orange	hellbraun unter mattem Überzug	
K "	432	0	0,005	schön blau	"	dunkelrot	
Mg "	23	0,005	0	blau	blau	glänzend blaubraun	
Mn "	24	0,02	0,005	"	"	glänzend violettblau	
Na "	432	0,005	0	dunkelorange	hellblau	dunkelorange	
Ni "	24	0,005	0	blau	blau	glänzend dunkelblau unter mattem Überzug	
Zn "	11	0,05	0	rotbraun	rotbraun	violettbraun	
Am "	14	0	0,007	blaugrau	hellblau	dunkelblau	
Am Fe Sulfat	11	0,06	0	"	stark orange	hellbraun	
Am Ni "	5	0,005	0	dunkelblau	orange	stark korrodiert	
Al K "	24	0,15	0	blau	blau	glänzend dunkelblau	
Na Bisulfat	28	0,30	0	stark blaugrau	orange	stark korrodiert	
Na Sulfid	1	0,006	0	stahlgrau	stahlgrau	glänzend stahlgrau	
Na Sulfit	382	0,005	0	violett	violett	violettbraun	
Na Thiosulfat	7	—	—	blaugrau	orangerot	hellviolettblau	
	59	0,006	0	braun	hellblau	stark korrodiert	
Am Bisulfat	10	0,22	0	korrodiert orange	korrodiert orange	sehr stark korrodiert	
Am Sulfid	432	0	0,007	braun	braun	braun	
Am Bisulfit	15	0	0,03	blau	blau	stark korrodiert	

\* Die Kupfermenge wurde durch Kolorimetrie bei ammoniakalischer Lösung bestimmt.

## (3) mit Nitrat und Nitrit.

Korrosionsmittel (0,4 prozentige wässrige Lösung)	Einwirkungs- dauer in Tagen	% Cu gefunden		korrodierte Oberflächenfarbe		
		in der Lösung	im Nie- derschlag	mikroskopisch mit 100- facher Vertikalbeleucht.		makroskopisch
				Kornmitte	Korngrenze	
Ag Nitrat	6	0,30	0,30	dunkelblau	hellgelb	stark korrodiert
Cd "	40	0,007	0,007	rotblau	orange gelb	rotviolett, aber haftet schlecht
Co "	6	0	0	stark blau	stark blau	stark korrodiert
Cu "	15	—	—	blaugrau	orange	graublau unter mattem Überzug
Hg "	4	0,30	0	braun	braun	Quecksilberüberzug
K "	378	0	0	orange	orange	orange
Na "	439	0	0,006	"	"	"
Pb "	5	0,02	0	hellbraun	"	rotbraun
K Nitrit	432	0	0	nicht gefärbt	nicht gefärbt	nicht gefärbt
Na "	19	—	0	blau	orange	hellviolettblau
Am Nitrat	40	0,03	0,15	dunkelblau	"	verschiedene Farbe

## (4) mit Karbonat und Oxalat.

Korrosionsmittel	Einwirkungs- dauer in Tagen	% Cu gefunden		korrodierte Oberflächenfarbe		
		in der Lösung	im Nie- derschlag	Kornmitte	Korngrenze	makroskopisch
Cu Karbonat	51	—	—	hellbraun	hellbraun	gelbbraun
K "	148	0,005	0	braun	braun	dunkelbraun
Na "	148	0	0,005	"	"	"
Na Bikarbonat	69	0,006	0	hellbraun	hellbraun	hellbraun
Na Oxalat	15	0,006	0	stark blau	hellblau	dunkelblau
Am Karbonat	18	0,15	0	dunkelbraun	hellgrün	stark korrodiert
Am Oxalat	15	0,20	0	dunkelgrau	orange gelb	dunkelgrau

## (5) mit Bromid, Jodid und Fluorid.

Korrosionsmittel	Einwirkungs- dauer in Tagen	% Cu gefunden		korrodierte Oberflächenfarbe		
		in der Lösung	im Nie- derschlag	Kornmitte	Korngrenze	makroskopisch
K Bromid	54	0	0	hellviolett	hellviolett	hellviolett
K Bromid mit Br	21	0,03	0	—	—	sehr stark korrodiert
Am Bromid	1	0,03	0,006	graublau	blau	dunkelblau
K Jodid mit J	2	0	0	—	—	"
Na Fluorid	6	—	—	blau	blau	glänzend dunkelblau

## (6) mit Cyaniden.

Korrosionsmittel	Einwirkungs- dauer in Tagen	% Cu gefunden		korrodierte Oberflächenfarbe		
		in der Lösung	im Nie- derschlag	Kornmitte	Korngrenze	makroskopisch
K Cyanid	4	0,02	0	dunkelgrau	gelb	dunkelbraun
K Ferrieyanid	24	0	0	violettrot	orange	glänzend braun unter mattem Überzug
K Ferrocyanid	19	0	0	—	—	braun, unter mattem Überzug aber haftet schlecht
Am Sulfoeyanid	9	0	0	violettbraun	violettbraun	violettbraun

## (7) mit Hydroxyd und Peroxyd.

Korrosionsmittel	Einwirkungs- dauer in Tagen	% Cu gefunden		korrodierte Oberflächenfarbe		
		in der Lösung	im Nie- derschlag	Kornmitte	Korngrenze	makroskopisch
Ba Hydroxyd	6	0	0	rotbraun	rotbraun	rotbraun
K "	1	—	—	—	—	—
K "	5	0,006	0,15	graublau	orange	glänzend dunkelblau, aber haftet schlecht
Na "	8	0,06	0	hellbraun	hellbraun	hellbraun unter mattem Überzug
Am "	8	0,15	0	dunkelgrau	hellblau	stark korrodiert
H Peroxyd	36	—	—	orange gelb	blau	hellviolett
Na "	432	0	0	—	—	—
Na "	30	0	0	hell blaugrau	hell blaugrau	hellblaugrau

## (8) mit verschiedenen Salzen.

Korrosionsmittel	Einwirkungs- dauer in Tagen	% Cu gefunden		korrodierte Oberflächenfarbe		
		in der Lösung	im Nie- derschlag	Kornmitte	Korngrenze	makroskopisch
Cd Acetat	8	0	0	blau	blau	dunkelblau
Cu "	5	—	0,15	"	orange gelb	rotviolett
Am "	15	0,06	0,03	blaugrau	orange	stark korrodiert
Pb "	63	0,15	0,03	dunkelgrau	orange	"
Zn "	63	0,06	0,005	"	"	dunkelgrau
K Tartrat	24	—	—	orange gelb	blau	hellviolett
K "	32	—	—	orangerot	"	violett
K "	47	0,06	0	rotviolett	"	glänzend dunkelviolett
Am Citrat	15	0	0	grau	grau	dunkelgrau, haftet schlecht
Am Fe Citrat	30	0	0	blaugrau	orangerot	glänzend dunkelbraun

Korrosionsmittel (0,4 prozentige wässrige Lösung)	Einwirkungs- dauer in Tagen	% Cu gefunden		korrodierte Oberflächenfarbe		
		in der Lösung	im Nie- derschlag	mikroskopisch mit 100- facher Vertikalbeleucht.		makroskopisch
				Kornmitte	Korngrenze	
K Chromat	40	—	—	hellviolett	hellviolett	glänzend hellviolett
K Bichromat	92	0	0	"	"	hellviolett
K Permanganat	14	0	0,15	graublau	orange	graublau
Na Arsenit	30	—	—	rotblau	rotbraun	hellviolett
Na Phosphat	441	0,03	0	blaugrau	hellblau	glänzend hellbraun
Na Wolframat	47	0	0,006	braun	dunkelgrau	hellviolettrot
	30	—	—	violettrot	violettrot	"
	439	0	0,005	blaugrau	orange gelb	glänzend hellviolettrot

## (9) mit verschiedenen Säuren

Korrosionsmittel	Einwirkungs- dauer in Tagen	% Cu gefunden		korrodierte Oberflächenfarbe		
		in der Lösung	im Nie- derschlag	Kornmitte	Korngrenze	makroskopisch
Arsensäure	63	0,20	0,30	violettgrau	orange	stark korrodiert
Arsenigesäure	47	0	0,06	grünblau	violett	glänzend hellviolettbraun
Borsäure	24	0,02	0	blau	gelb	blau unter mattem Überzug
Salzsäure	5	0,30	0	dunkelblau	orange	hellviolett, aber haftet schlecht
Fluorwasserstoffsäure	98	0,30	0,006	blaugrau	"	dunkelgrau, aber haftet schlecht
Oxalsäure	9	0,15	0,006	"	dunkelgelb	stark korrodiert
Salpetersäure	21	0,15	0	dunkelbraun	orange gelb	"
Phosphorsäure	30	0,15	0	dunkelviolett	orange	"
Schwefelsäure	19	0,15	0	dunkelbraun	hellgelb	sehr stark korrodiert
Schwefligsäure	15	0	0,005	blaugrau	orange	glänzend dunkelblau
Essigsäure	28	0,20	0	dunkelbraun	orange gelb	stark korrodiert
Citronensäure	28	0	0	"	"	braun, aber haftet schlecht
Phenolsäure	30	—	—	hellviolettrot	hellviolettrot	hellviolettrot
Pikrinsäure	439	0	0	"	"	"
Pikrinsäure	11	0,04	0	dunkelblau	dunkelblau	dunkelblau, aber haftet schlecht
Salicylsäure	10	0	0	dunkelgrau	dunkelorange	stark korrodiert
Tanninsäure	24	0,005	0	"	"	"
Weinsäure	63	0,06	0,15	"	dunkelgrau	"

## Über die künstlichen Korrosionsmittel.

Als künstliche Korrosionsmittel braucht man bisher immer die kochenden wässrigen Lösungen von Kupfersalz. Auch nach der Arbeit von Miyasawa<sup>7)</sup> und vielen anderen Autoren ist es Bedingung, Kupfersalzlösung zu benutzen, um die Schakudofarbe zu gewinnen.

Der Verfasser probierte mit den verschiedenen Korrosionsmitteln, ob die Kupfersalzlösung für die Schakudofarbe unbedingt nötig sei und erzielte folgende Resultate. (Tabelle 4.)

Nach diesen Versuchen kann man folgendes zusammenfassen:

1. Die künstlichen Korrosionsmittel können nicht auf Kupfersalzlösung begrenzt werden.
2. Im allgemeinen wirken die Korrosionsmittel besser, wenn die Legierung schwer zu lösen ist.
3. Man kann das Schakudo mit den wässrigen Lösungen der Haloide und Sulfate auch in kaltem Zustand dunkelblau färben.
4. Säuren, Alkalien und Oxydationsmittel eignen sich nicht gut zur künstlichen Korrosion des Schakudos.

## Die Bildungstheorie der Schakudofarbe.

Bei der künstlichen Korrosion des Schakudos verliert es seine metallische Farbe allmählich, und es färbt sich orange, dann rot.

Bei Fortschreiten der Korrosion ändert sich die Farbe der Oberfläche in Dunkelblau oder Dunkelviolett. Diese Färbungserscheinungen kann man folgenderweise genau erklären: In der ersten Stufe der Korrosion oxydiert ein Teil der Kupferatomgruppe ins Kupferoxydul und die Oberfläche erscheint orange infolge der optischen Interferenzerscheinung zwischen dünner Kupferoxydulschicht und unveränderter Schicht der Legierung entsprechend der Meinung Buchners.

Nachdem die Kupferoxydulschicht dicker wird, ändert sich die orangefarbene Oberfläche allmählich in Rot. Wenn das Kupferoxydul sich ins Kupferoxyd verändert, erscheint die Oberfläche dunkelblau infolge der Interferenz unter der Kupferoxydulschicht, Kupferoxydschicht und der unveränderten Legierungsschicht nacheinander.

Über die Bildung des Kupferoxyds haben Miyasawa, Buchner und Kraus geschrieben,



erstens, daß sich das Kupfer aus der Legierung löst und sich verbindet mit den Lösungsbestandteilen, zweitens, daß sich das Kupferoxyd durch die Zersetzung dieser Kupferverbindungen bildet und auf die Oberfläche der Legierung niederschlägt.

Insbesondere hat Buchner gesagt, daß beim Färben dieser amorphe Niederschlag auf der Oberfläche haftet und sich an der Grenzzone der Legierung zu einer einzigen Schicht umbildet. Wenn aber elektrischer Strom nicht vorhanden ist, und auch bei tiefer Temperatur, ist dies schwer möglich.

Nach den Resultaten des Verfassers kann man, falls die Legierung gut färbt, kein Kupfer oder nur Spur in der Lösung finden.

Nach der Meinung Buchners spielt auch das Kolloid eine größere Rolle beim Färben, aber man kann ganz dieselben Erfolge mit den verschiedenen Lösungen ohne Kolloid erzielen.

Nun möchte der Verfasser durch die folgenden Erscheinungen behaupten, daß die Bildung der Schakudofarbe auf der Kontakt-oxidation der Kupferatome durch die Goldatome in Gegenwart der Korrosionsmittel beruht.

1. Man kann oftmals mit den verschiedenen Korrosionsmitteln auch dieselben Färbungserfolge erzielen.

2. Die Korrosionsmittel, welche das Schakudo schwer lösen, färben es immer gut.

3. Wie man aus der Tabelle 4 ersieht, wird oftmals auf der korrodierten Oberfläche ein Überzug gebildet. Wenn man ihn abnimmt, so erscheint die schakudofarbige Oberfläche.

4. Das Schakudo, welches weniger Gold enthält, braucht lange Zeit, um Färbung anzunehmen.

5. Selbst bei örtlicher Abnutzung gewinnt das Schakudo in der Luft oder im Wasser seine Ursprungsfarbe von selbst wieder.

6. Wenn das Schakudo über 7% Gold enthält und wenig homogenisiert, färbt es sich sehr schwer. Nach den Ergebnissen der Arbeit Tammanns<sup>8)</sup> kann man dies gut damit erklären, daß der Goldgehalt in den goldreichen Mischkristallgebieten oberhalb der Einwirkungsgrenze steht. Wenn es homogenisiert und fein rekristallisiert wird, korrodiert es gleichmäßiger, (diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen von Max Haas<sup>9)</sup> beim Messing überein), weil der Goldgehalt unterhalb der Einwirkungsgrenze infolge der weiteren Verteilung der Goldatome kommt.

## (2) Schibuizi.

Entwicklungsgeschichte des Schibuizis.

Schibuizi ist eine beliebte Schmucklegierung, welche gleich nach dem Schakudo kommt. Es ist die Kupfer-Silber-Legierung, die gewöhnlich 20—25% Silber enthält und grünbraun- oder hellgrau-farbig wird.

Das Wort „Schibuizi“ bedeutet ein Viertel, weil sein Silbergehalt einem Viertel der Kupfermenge oder der gesamten Legierung entspricht. Auch nennt man es verschleiertes Silber, da die gefärbte Oberfläche ebenso wie der verschleierte Mond erscheint.

Nach Schukozischu<sup>10)</sup> hatte der General T. Sakanoue (8. Jahrhundert) schon ein mit Schibuizi geschmücktes Schwert gehabt, auch hatte der Hauptgeneral Y. Minamoto (12. Jahrhundert) sein Schwert mit Schibuizi verziert.

Im 18. Jahrhundert hatte der Metallkünstler Schomin Yokoya verschiedene, sehr schöne Kunstwerke aus Schibuizi hergestellt, an denen man großen Gefallen fand. Auch in der heutigen Zeit braucht der Japaner gern Schibuizi zu den verschiedensten Schmuckzwecken.

Einfluß der Verunreinigungen auf die künstliche Korrosion.

Bisher verwendete man Nigurome als Ausgangsmaterial für die Herstellung des Schibuizis wie beim Schakudo. Nach der Untersuchung des Verfassers stören die Verunreinigungen im Nigurome aus demselben Grunde wie beim Schakudo. An Stelle von Nigurome verwendet man besser Elektolytkupfer.

Die Änderung der künstlichen Korrosion durch den verschiedenen Silbergehalt.

Der Verfasser machte Korrosionsversuche der Legierungen mit 6—72% Ag, um den günstigsten Silbergehalt für künstliche Korrosion festzustellen. Die Legierungen, welche 6—10% Ag enthalten, korrodieren braun, aber diejenigen von 11% Ag ab nehmen grüne Farbe an. Die Legierung mit 17% Ag korrodiert intensiv grün und diejenige mit 29% Ag korrodiert am stärksten grün. Die Legierungen über 30% Ag nehmen allmählich gelbe Töne statt grüne in ihrer Farbe an, aber durch mäßiges Polieren wird die hellgraue Farbe gewonnen.

Man kann also bei der künstlichen Korrosion am besten die Legierung von 15 bis 29% Ag verwenden.

Die Änderung der künstlichen Korrosion nach der Kaltbearbeitung.

Das Schibuizi hat zwei verschiedene Gefügebestandteile; der kupferreiche primäre Mischkristall und das Eutektikum. Der primäre Mischkristall korrodiert genau wie beim Schakudo. Im Eutektikum korrodiert der silberreiche Mischkristall sehr schwer, wogegen der kupferreiche leichter korrodiert, ebenso wie der primäre Mischkristall. Demnach steht die Schibuizi-Farbe in Beziehung zum Verhältnis des Flächenraumes zwischen dem primären Mischkristall und dem Eutektikum. Durch die Kaltbearbeitung ändert sich die Farbe, da das schwer zu färbende Eutektikum vergrößert wird.

Die Legierung mit 6% Ag nimmt nach der Kaltbearbeitung schwach grüne Töne an, die-

Mikroskopisches Gefüge des Schibuizis (25% Ag, 75% Cu).

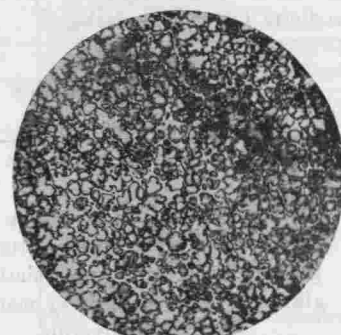


Abb. 6  
gegossen

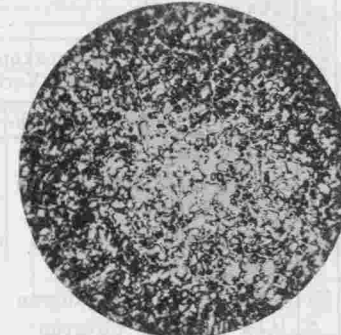


Abb. 7  
ins Eiswasser abgeschreckt

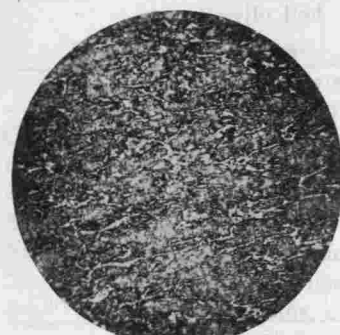


Abb. 8  
bei 700° rekristallisiert

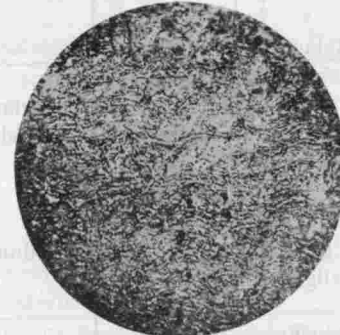


Abb. 9  
bei 500° rekristallisiert

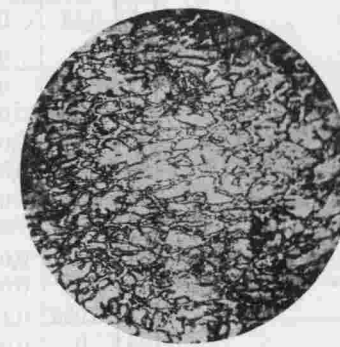


Abb. 10  
nicht rekristallisiert (bei 300°)

jenigen Legierungen mit 7—13% Ag nehmen tiefgrüne Töne an, wie die Legierung mit 17% Ag. Aber die Legierungen von 16% Ag an korrodieren allmählich immer gelber, wie diejenigen von 30% Ag an.

Die Änderung der künstlichen Korrosion nach der Rekristallisation.

Wenn die Legierung kaltbearbeitet und rekristallisiert wird, so verkleinert sich der primäre Kristallit, wohingegen das Eutektikum vergrößert wird. Durch diese Ursache erweitert sich der Unterschied der Korrosionsfähigkeit zwischen dem primären Mischkristall und dem Eutektikum. Es korrodiert demnach das Schibuizi ungleichmäßiger. Beim Abschrecken wird die Kernzahl des primären Mischkristalls größer und die Verteilung des Eutektikums erweitert und schmaler.

Also scheint nach der Korrosion das abgeschreckte Schibuizi gleichmäßiger als das andere. Auch gegossene Legierungen korrodieren ebenso gut wie abgeschreckte.

Die Abbildungen 6—10 erklären diese Verhältnisse deutlich.

Über die Korrosionsmittel.

Im allgemeinen korrodiert man das Schibuizi mit wässrigen Lösungen von Kupfersalzen. Aber nach den verschiedenen Korrosionsversuchen, welche Tabelle 5 zeigt, kann man außer Kupfersalzlösungen auch andere verwenden.

Die besten Korrosionsmittel lösen die Legierung schwer oder gar nicht. Als gute Korrosionsmittel kann man häufig die wässrigen Lösungen der Chloride oder Alkali-Metallsalze empfehlen. Auch kann man des weiteren als gute künstliche Korrosionsmittel des Schibuizis Sulfate oder Nitrate verwenden.

Säuren und Oxydationsmittel eignen sich nicht so gut zur Bildung der Schibuizi-Farbe.

Bildungstheorie der Schibuizi-Farbe.

Beim Färben des Schibuizis korrodiert der primäre Mischkristall orange, dann hellbraun und grau-blau. Diese Färbungsweise des primären Mischkristalls kann man ähnlich wie beim Schakudo erklären:

Im Eutektikum korrodiert der kupferreiche Bestandteil ebenso wie beim primären Mischkristall. Das Eutektikum erscheint erst gelb, dann hellgrün, da der silberreiche Bestandteil sehr schwer korrodiert. Enthält also die Legierung mehr Silber, so hat sie gelbe Farbtöne. Ist die Legierung weniger silberhaltig, so hat sie braune Farbtöne. Wenn sie den günstigsten Silbergehalt enthält, dann erscheint sie schön grünlich. Die durch das Polieren verlorene Farbe des Schibuizis kommt allmählich von selbst wieder.

Die Erscheinung kann man durch die Versuche, die in Tabelle 5 wiedergegeben sind, gut erklären.

Tabelle 5. Künstliche Korrosionsversuche beim Schibuizi. (1) mit Chlorid und Chlorat.

Korrosionsmittel (0,4 prozentige wässrige Lösung)	Einwirkungs- dauer in Tagen	% Cu gefunden*		korrodierte Oberflächenfarbe		
		in der Lösung	im Nieder- schlag	mikroskopisch mit 100facher Vertikalbeleuch.		makroskopisch
				prim. Mischk.	Eutektikum	
Al Chlorid	1	0,15	0	braun	gelb	stark korrodiert
Au "	4	0,006	0	dunkelbraun	weiß	"
Ba "	24	0	0,06	blau	orange	glänzend braun unter mattem Ueberzug
Ca "	30	0	0,06	graublau	dunkelbraun	glänzend hellgrau unter mattem Ueberzug
Cd "	11	0,03	0,15	blau	blau	glänzend rotbraun unter mattem Ueberzug
Co "	22	0	0	hellblaugrau	orange	glänzend gelbbraun unter mattem Ueberzug
Cr "	8	0,15	0	olivgrün	gelb	olivgrün
Cu "	3	—	—	braun	hellgelb	"
	23	—	—	blaugrau	"	dunkelbraun
Fe "	1	0,15	0	"	"	hell olivgrün
	24	—	—	"	"	"
K "	15	0	0	hellblaugrau	gelbgrün	rotbraun
Li "	7	0,006	0	dunkelgrün	gelb	stark korrodiert
Mg "	18	0,006	0,03	blaugrau	"	glänzend braun, aber haftet schlecht
Mn "	11	0	0,006	braun	hellgelb	silberweiß unter mattem Ueberzug
Ni "	15	0	0,006	grünbraun	gelb	glänzend braun
Sb* "	7	0,2	0	braun	hellgelb	stark korrodiert
	40	—	—	hellbraun	gelb	hellbraun
Sn* Chlorid	87	0,15	0,006	grau	"	dunkelbraun unter mattem Ueberzug
Sn* "	19	0,03	0,005	hellgrau	"	stark korrodiert
Sr "	8	0,006	0,15	—	—	silberweiß
Zn "	22	0	0,006	dunkelblau	gelb	stark korrodiert
Am "	15	0,005	0,2	grau	"	sehr stark korrodiert
Am Cu,	15	—	—	"	gelb u. grün	dunkel olivgrün
Am Mg,	19	0	0,15	dunkelgrau	hellgelb	olivgrün
K Cu "	4	—	—	dunkelblau	"	"
K Chlorat	13	0,06	0	olivgrün	orange	braun
K Perchlorat	32	0,006	0	grünblau	gelb	"

(2) mit Sulfat, Sulfit und Sulfid.

Ag Sulfat	1	0,3	0	gelöst	Ag nieder- geschlagen	sehr stark korrodiert
	24	—	—	"	"	"
Al "	15	0,15	0	dunkelblau	hellgelb	glänzend olivgrün
Co "	15	0,006	0,005	blaugrau	gelb	glänzend stahlgrau
Cr "	24	0,15	0	"	orange gelb	stark korrodiert
Cu "	23	—	0	"	"	braun
Fe "	24	0,06	0	orange	hellgelb	stark korrodiert
K "	8	0	0	violettblau	orange	blaubraun
Mg "	13	0	0	schwarz	hellgelb	sehr stark korrodiert
Mn "	24	—	—	grauorange	gelb	hellorange
Na "	59	0	0	graublau	"	stahlgrau
Na "	382	0	0	grau	hellgelb	stark olivgrün
Ni "	24	—	—	graugrün	"	grünbraun
	40	0,06	0	graublau	hellgrün	braun
Zn "	1	0	0	hell blaugrau	hell blaugrau	dunkel blaugrau
Am "	15	0,006	0	hellgrau	gelb	dunkelgrau, aber haftet schlecht
Am Fe,	11	0,03	0	blaugrau	hellgelb	glänzend dunkelblau
Am Ni,	11	0,005	0	orange gelb	"	hellgrau, aber haftet schlecht
K Al "	23	—	—	rotgrau	hellgrün	hellbraun
	30	0,2	0	braun	hellgelb	stark korrodiert
Na Persulfat	24	0,3	0	"	gelb	hellbraun
Na Sulfid	1	0,006	0	blaugrau	dunkelgrau	glänzend dunkel blaugrau
	24	—	—	"	"	"
Na Sulfit	15	0	0	"	gelb	stark korrodiert
Na Thiosulfat	6	0	0	braun	"	braun, aber haftet schlecht
Am Bisulfid	8	0,15	0,15	korrodiert	korrodiert	sehr stark korrodiert
Am Sulfid	15	0	0,006	dunkelblau	rotgelb	glänzend braun

\*) Die Kupfermenge wurde durch Kolorimetrie bei ammoniakalischer Lösung bestimmt.

(3) mit Nitrat und Nitrit.

Korrosionsmittel (0,4 prozentige wässrige Lösung)	Einwirkungs- dauer in Tagen	% Cu gefunden		korrodierte Oberflächenfarbe		
		in der Lösung	im Nieder- schlag	mikroskopisch mit 100facher Vertikalbeleuch.		makroskopisch
				prim. Mischk.	Eutektikum	
Ag Nitrat	7	0,3	0,06	grau	hellgelb	weißgrau
Cd "	38	0,006	0	graublau	gelb	graublau
Co "	15	0	0	hell blaugrau	hellgelb	"
Cu <sup>2</sup> "	15	—	—	blaugrau	gelb	"
Hg <sup>1</sup> "	5	0,3	0,005	"	"	stark korrodiert
K "	15	0	0,006	"	"	glänzend braun
Na "	24	0	0	hell violettgrau	"	weißviolett, aber haftet schlecht
Pb "	20	0,06	0	hellbraun	"	hellbraun
Am "	32	0,03	0,2	braun	hellgrün	"
K Nitrit	15	0	0	blaugrau	gelb	glänzend blaubraun
	21	—	—	"	"	blaugrau
Na "	36	0,006	0	violettblau	hellgelb	azurblau

(4) mit Karbonat und Oxalat.

Cu Karbonat	23	—	—	dunkelgrün	orange u. grün	azurblau, aber haftet schlecht
K "	128	0	0,005	braun	gelb	blaubraun, aber haftet schlecht
Na "	15	0,006	0,005	"	"	glänzend hellbraun
Am "	18	0,2	0	"	"	blaubraun, aber haftet schlecht
Na Bikarbonat	92	0,005	0	"	"	hellbraun
Na Oxalat	63	0,03	0,2	hellgrau	blaugrün	blaugrün unter mattem Überzug
Am "	63	0,2	0,3	dunkelbraun	gelb	stark korrodiert

(5) mit Bromid, Jodid und Fluorid.

K Bromid	100	0	0	rotbraun	rotbraun	hellviolett
K Bromid mit Br.	21	0,006	0	blaugrau	hellgelb	gelbbraun
Br "	21	0,006	0	"	"	"
Am Bromid	1	0,006	0	hellblau	orange	glänzend dunkelblau
K Jodid mit J	23	0	0	grau	gelb	glänzend braun
Na Fluorid	32	0,03	0	grünblau	hellgrün	stark olivgrün

(6) mit Cyaniden.

K Cyanid	30	0	0	braun	gelb	sehr stark korrodiert
K Ferricyanid	16	0	0	"	"	hellbraun
K Ferrocyanid	15	0	0	orange	orange	hellorange
Am Sulfoeyanid	5	0	0	grün	stark grün	dunkelgrün

(7) mit Hydroxyd und Peroxyd.

Ba Hydroxyd	6	0	0	grünblau	hellgelb	graublau
K "	15	0	0,006	blaugrau	orange	stahlgrau
Na "	8	0	0	"	"	glänzend braun
Am "	128	0	0,06	blau	"	blaubraun
	21	—	—	orange	schwarz	hellbraun
H Peroxyd	430	0	0	blaugrau	grau	hellgrau
Na "	60	0	0	braun	hellgelb	braun

(8) mit verschiedenen Salzen.

Cd Acetat	98	0,03	0,03	blaugrau	hellgelb	stark korrodiert
	6	—	—	hellblau	hell gelbgrün	glänzend hell olivgrün
Cu "	36	—	—	grünblau	"	glänzend olivgrün
Pb "	15	0,06	0,005	graublau	gelb	"
Zn "	128	0,06	0,06	"	hellgelb	glänzend blaugrau
Am "	63	0,06	0,06	dunkelgrau	dunkelgrau	schwarzgrau
Am "	15	0	0	hellgrau	gelb	grau, aber haftet schlecht
Am Fe Acetat	30	0	0	braun	"	sehr stark korrodiert
	36	—	—	gelb	"	nicht gefärbt
K Tartrat	159	0,3	0,06	olivgrün	"	olivgrün, aber haftet schlecht
K Chromat	100	0	0	orange gelb	hellgelb	nicht gefärbt
K Biochromat	40	—	—	"	"	"



(8) mit verschiedenen Salzen.

Korrosionsmittel (0,4 prozentige wässrige Lösung)	Einwirkungs- dauer in Tagen	% Cu gefunden		korrodierte Oberflächenfarbe		
		in der Lösung	im Nieder- schlag	mikroskopisch mit 100facher Vertikalbeleuch.		makroskopisch
				prim. Mischk.	Eutektikum	
K Bichromat	100	0	0	orangerot	hellgelb	hell rotviolett
K Permanganat	15	0	0	hellgraublau	orange	dunkelgrau, aber haftet schlecht
Na Arsenit	45	—	—	orange	"	nicht gefärbt
	441	0,006	0	hellblau	blaubraun	glänzend blaubraun
Na Phosphat	36	—	—	rotbraun	gelb	hell violett
	441	0,06	0	hellgelb	hellgelb	hell gelbbraun
Na Wolframat	441	0	0,006	hellbraun	"	hell rotviolett

(9) mit verschiedenen Säuren.

Arsensäure	63	0,2	0,03	braun	orangehell	sehr stark korrodiert
Arsenigesäure	441	—	—	orangehell	dunkelbraun	braun
Borsäure	30	0,006	0	gelbbraun	hellgelbgrün	rotbraun
Salzsäure	1	0,3	0	blaugrau	hellgelb	dunkelbraun
Fluorwasserstoffsäure	120	0,3	0	braun	braun	sehr stark korrodiert
Salpetersäure	21	0,15	0	dunkelbraun	gelb	hell olivgrün, aber haftet schlecht
Oxalsäure	10	0,15	0	braun	hellgelb	stark korrodiert
Phosphorsäure	28	0,2	0,3	dunkelbraun	hellbraun	" "
Schwefelsäure	21	0,15	0	braun	gelb	" "
Schwefligsäure	15	0,03	0	blaugrau	"	blaubraun
Essigsäure	21	0,15	0	braun	"	stark korrodiert
Citronensäure	24	0,2	0	hellbraun	orange	" "
Phenolsäure	30	0	0	orangehell	gelb	hellbraun
Pikrinsäure	21	0,03	0	hellbraun	"	hellgrau
Salicylsäure	24	0,15	0,005	dunkelbraun	"	grau, aber haftet schlecht
Tanninsäure	30	0,005	0	"	"	sehr stark korrodiert
Weinsäure	18	0,15	0,005	"	hellgelb	hellbraun

Der Verfasser möchte nun durch die folgenden Erscheinungen, im Gegensatz zu Migasawa, Kraus und Buchner, behaupten, daß die Bildung der Schibuizifarbe, ebenso wie beim Schakudo, auf der Kontaktoxydation durch die Silberatome in Gegenwart der Korrosionsmittel beruht.

1. Mit den verschiedenen Salzlösungen kann man das Schibuizi ähnlich korrodieren.
2. Die Korrosionsmittel, welche das Schibuizi

schwer oder nicht lösen, korrodieren es immer gut.

3. Wenn auch das Schibuizi seine Farbe durch Abnutzung verliert, gewinnt es sie allmählich von selbst wieder.
4. Die gefärbte Legierungs-Oberfläche wird oftmals mit einer matten Schicht überzogen, aber wenn sie abgenommen wird, erscheint die künstlich korrodierte Legierungsoberfläche wieder. (Fortsetzung folgt.)

## Prüfung der Korrosionsbeständigkeit von Alclad.

Von

Erich Rackwitz und Erich K. O. Schmidt.

132. Bericht der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt, E.V., Berlin-Adlershof (Stoff-Abteilung).

In der vorliegenden Arbeit wird die Korrosionsbeständigkeit von Alcladblech im Vergleich zu Duralumin- und Aluminiumblech mit Hilfe des Schnellprüfverfahrens der DVL und durch Salzwassersprühversuche untersucht.

Unter den angewandten Versuchsbedingungen ist die Korrosionsbeständigkeit von Alclad wesentlich größer als die von Duralumin.

Da nach den Erfahrungen der DVL die nach vorliegenden Prüfverfahren erhaltenen Ergebnisse Schlüsse auf das Verhalten von

Leichtmetallen unter Bedingungen des Flugbetriebes zulassen, so wird Alclad hinsichtlich seiner Korrosionsbeständigkeit im besonderen für den Seeflugzeugbau geeigneter sein als gewöhnliches Duralumin.

### Arbeitsgliederung:

- A. Korrosionsbeständigkeit verschieden starker Alclad-, Duralumin-, und Aluminiumbleche in 3%iger Kochsalzlösung mit 0,1% Wasserstoffsperoxydzusatz (Schnellprüfverfahren).

- B. Korrosionsbeständigkeit verschieden starker Alclad-, Duralumin- und Aluminiumbleche in einem Sprühnebel aus 20%iger Kochsalzlösung.
- C. Korrosionsbeständigkeit genieteteter Alclad-Bleche. Schnellprüfverfahren.
- D. Korrosionsbeständigkeit von Alclad bei verschiedenen Verhältnissen von aluminiumgeschützter Walzoberfläche zu ungeschützter Schnittfläche (Schnellprüfverfahren).
- E. Die Wirkung von Oberflächenverletzungen und Kaltverformungen auf die Korrosionsbeständigkeit von Alcladblech.
- F. Korrosionsbeständigkeit von Duraluminblech in Verbindung mit Reinaluminium— bzw. Alcladblech.
- G. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

### Versuchsmaterial:

#### 1. Alcladblech:

Lieferer: Aluminium Company of America, Blechstärken: 0,8, 1,6, 2,6 und 3,2 mm, Abmessung der Bleche:<sup>1)</sup>

1. 0,8: 12,5: 168,7 mm, Oberfläche = 45,1 cm<sup>2</sup>
2. 1,6: 16,0: 173,5 " " = 61,6 "
3. 2,6: 18,7: 176,9 " " = 76,4 "
4. 3,2: 18,7: 177,3 " " = 78,8 "

#### 2. Duraluminiumblech:

Lieferer: Dürener Metallwerke, Legierung: 681 b <sup>1/8</sup>, Blechstärken: 1,0, 1,5, 2,0 und 4,0 mm, Abmessung der Bleche:

1. 1,0: 13,2: 169,9 mm, Oberfläche = 48,5 cm<sup>2</sup>
2. 1,5: 17,0: 175,0 " " = 65,2 "
3. 2,0: 19,0: 180,3 " " = 76,5 "
4. 4,0: 19,4: 179,8 " " = 85,6 "

#### 3. Aluminiumblech:

Lieferer: Lager der DVL, Bezeichnung: Handels-Aluminium, Reinheitsgrad: 98/99% Al., Blechstärken: 0,8, 1,5, 2,5 und 3,0 mm, Abmessungen der Bleche:

1. 0,8: 13,9: 171,0 mm, Oberfläche = 50,5 cm<sup>2</sup>
2. 1,5: 17,3: 175,2 " " = 66,7 "
3. 2,5: 19,0: 180,8 " " = 78,7 "
4. 3,0: 19,0: 179,4 " " = 80,3 "

Alle Versuchsbleche wurden längs zur Walzrichtung entnommen.

### A. Korrosionsbeständigkeit verschieden starker Alclad-, Duralumin- und Aluminiumbleche in 3%iger Kochsalzlösung mit 0,1% Wasserstoffsperoxydzusatz (Schnellprüfverfahren).

#### Versuchsbedingungen:

Prüfgerät: großes Rührgefäß der DVL<sup>1)</sup>.  
Elektrolyt: 3%ige Kochsalzlösung mit 0,1% Wasserstoffsperoxyd, 9 Liter.

<sup>1)</sup> Die sonst übliche Abmessung der Probebleche von 20: 180 mm konnte wegen Materialmangel nicht eingehalten werden.

<sup>2)</sup> Vergl. E. Rackwitz und Erich K. O. Schmidt, „Prüfverfahren zur Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit von Metallen gegen Witterung und Seewasser“, „Korr. u. Metallschutz“ 5, 1929, Heft 1.

Temperatur: 20° C ± 1°.  
Besondere Bedingungen: Die Versuchsproben tauchen ganz in den Elektrolyten ein. Der Elektrolyt wird ständig gerührt. (Umdrehungszahl der Rührer 135 Uml./Min.) Die Konzentration des Wasserstoffsperoxydes wird nach Titrierung täglich 2 mal neu eingestellt. Es befinden sich je 8 Proben gleichen Materials in einem Gefäß.  
Versuchsdauer: 5 Tage.

#### Versuchsauswertung:

Die Beurteilung des Korrosionsangriffes erfolgt an Hand von:

1. Oberflächen-(Gefüge-)Veränderung.
2. Gewichtsveränderung.
3. Festigkeitsverlust.
4. Dehnungsverlust.

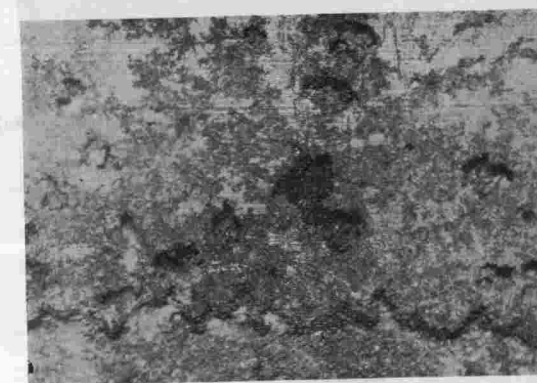


Abb. 1.  
V = 35 × Alclad 2,6 mm Blech  
korrodierte Oberfläche nach 5tägigem Angriff durch 3%ige Kochsalzlösung mit 0,1% Wasserstoffsperoxyd.  
Lochfressung in der Aluminiumschicht.  
Abfressung der Aluminiumschicht am Blechrand.

#### Versuchsergebnisse:

Die Oberflächenveränderung durch den Korrosionsangriff bei den verschieden starken Alcladblechen ist z. T. sehr verschieden.

Die dünneren 0,8 und 1,6 mm Bleche werden sehr gleichmäßig „netzartig“ auf der ganzen Oberfläche angegriffen (wie Abb. 10). Der Angriff der Schnittflächen ist sehr gering, eine verstärkte Korrosion am Rande der Bleche oder an den Schnittflächen ist nicht zu beobachten.

Das kennzeichnende Aussehen der stärkeren 2,6 bzw. 3,2 mm Alcladbleche nach dem gleichen Korrosionsangriff zeigt Abb. 6. Es ist eine verstärkte Korrosion an den Blechrändern festzustellen. Die Aluminiumdeckschicht ist auf der ganzen Oberfläche unregelmäßig mit Anfressungen versehen. Am Rande des Bleches ist das Aluminium stark heruntergelöst. Darunter ist wieder ein gleichmäßiger, netzartiger Angriff des Metalls zu erkennen (Abb. 1).

Die Schnittfläche der stärkeren 2,6 und 3,2 mm Alclad-Bleche ist schichtenförmig mit feineren Lochfressungen versehen (Abb. 2)

**Mittwoch, den 9. Oktober**

9<sup>00</sup> Besichtigung des Technischen Museums  
oder Besichtigung des Gaswerks Leopoldau  
oder Besichtigung von Wohnhausbauten der Gemeinde Wien.

14<sup>00</sup> Autofahrt nach Klosterneuburg, Auffahrt auf den Kobenzl, oder Kahlenberg, Jause, Fahrt zum Heurigen.

**Donnerstag, den 10. Oktober**

10<sup>00</sup> Autofahrt durch den Wienerwald (ganztägig).

Für die an der Tagung teilnehmenden Damen ist ein besonderes Programm vorgesehen.

Der Ort der Sitzungen, die Treffpunkte für Besichtigungen und Rundfahrten, die Bedingungen für Ermäßigung bei den Eisenbahnfahrten und weitere Einzelheiten sind im ausführlichen **Programm** und auf den **Teilnehmerkarten** angegeben. Beides ist durch den Vorsitzenden des Reichsausschusses für Metallschutz, **Herrn Oberregierungsrat Prof. Dr. E. Maaß, Berlin-Halensee, Westfälische Str. 63, zu beziehen.**

Die reisetchnischen Durchführungen der Jahresversammlung sind freundlicher Weise vom Österreichischen Verkehrsbüro übernommen worden. Zur Vorbereitung wird mit dem ausführlichen Programm ein Fragebogen übersandt, durch dessen Beantwortung alle Wünsche bezüglich Unterbringung, Verpflegung usw. geregelt werden können. Anmeldungen sind bis zum 10. September erwünscht; spätere Anmeldungen können nur nach Maßgabe der freien Hotelzimmer und Transportmittel angenommen werden.

**Ausländische Patente.**

Amer. P. 1700739. James D. Klinger und Cleve L. Boyle, Detroit, Mich. **Reinigungsmittel für Metalle für Anstrichzwecke**, bestehend aus einer rostfreien Säure ( $H_3PO_4$ ) und einem Aetherderivat des Aethylenglykols (v. 22. 9. 1927, ausg. 5. 2. 1929).

Amer. P. 1700995. Freeport Sulphur Co., übert. von: Homer S. Burns und Lyman S. Bushnell, Freeport, Texas. **Schutz von Rohren gegen Korrosion**. Man stellt eine Lösung von Ca- und Mg-Salzen her, erhitzt die Lösung und bringt sie in Berührung mit den Rohrflächen, woselbst sie Niederschläge absetzt (v. 13. 7. 1926, ausg. 5. 2. 1929).

Amer. P. 1700996. Freeport Sulphur Co., übertr. von: Lyman Seldon Bushnell, Freeport, Texas. **Ueberziehen von Rohren**, insbesondere solchen, die bei der bergmännischen Gewinnung des Schwefels Verwendung finden. Man läßt die korrosionsverhindernde Ueberzugsflüssigkeit in den Rohren zirkulieren und erhitzt die Rohrwände (v. 4. 5. 1928, ausg. 5. 3. 1925).

Amer. P. 1703239. A. M. Howald, Pittsburgh (Pa.), übertr.: Graselli Chemical Comp., Cleveland (Ohio). **Holzimprägnierung** (v. 30. 11. 1926).

Amer. P. 1704125. H. C. Fisher, Cincinnati (Ohio), übertr.: The Richardson Comp., Lockland (Ohio). **Metallüberzüge auf nichtmetallischen Stoffen** (v. 12. 4. 1924).

Amer. P. 1704586. W. J. Beck und J. A. Aupperle, Middletown (Ohio), übertr.: The American Rolling Mill Comp., Middletown (Ohio). **Emaillieren von Metallen** (v. 16. 11. 1924).

Amer. P. 1704733. F. A. Fahrenwald, Cleveland Heighths (Ohio). **Hitzebeständige Chromaluminiumlegierung** (v. 19. 5. 1924).

Amer. P. 1706130. W. E. Ruder, Schenectady (N. Y.), übertr.: General Electric Co., New York (N. Y.). **Hitzebeständiges Material aus Eisen mit Aluminiumüberzug** (v. 14. 9. 1925).

Amer. P. 1706333. M. Toch, New York (N. Y.), übertr.: Standard Varnish Works, New York (N. Y.). **Rostschutzmasse** (v. 8. 5. 1925).

Amer. P. 1707364. F. R. Palmer, Reading (Pa.), übertr.: The Carpenter Steel Comp., Reading (Pa.). **Gegen Kesselstein beständiger Stahl** mit hohem Phosphorgehalt (v. 10. 7. 1926).

Engl. P. 282737. R. M. Withcombe. **Ueberzüge auf Metallflächen** (Prior. 30. 12. 1926).

Engl. P. 299903. Precious Metal Industries Ltd. u. A. I. Gates-Warren u. E. L. Gates-Warren, London. **Metallisieren von Oberflächen**. Oberflächen von Nichtleitern, wie Kaseinprodukte aus Cellulosederivaten erhaltene Erzeugnisse, Kunstharze o. dgl., werden, wenn erforderlich, porig gemacht und gleichzeitig oder nacheinander mit Metallsalzlösungen und Metallpulvern behandelt (v. 2. 8. 1927, ausg. 29. 11. 1928).

Engl. P. 300043. E. V. Hayes-Gratze, London. **Verchromung**. Es werden Anoden aus reinen Cr verwendet, welche die Gestalt der zu verchromenden Oberflächen haben. Zur Herstellung dieser Anoden formt man die zu verchromenden Oberflächen in Gips oder Kautschuk ab und verchromt die Abgüsse bzw. Nachbildungen. Auch kann die zu verchromende Oberfläche mit Graphit o. dgl. und auf der Graphit o. dgl.-Fläche ein ablösbarer Belag aus Cr oder einem anderen Metall erzeugt und das letztere verchromt werden. Auch kann man die zu verchromenden Flächen durch Preßluft in Pb oder Stahl nachformen und diese Formen verchromen (v. 5. 1. 1928, ausg. 29. 11. 1928).

Engl. P. 300060. I. Ainstein, genannt W. I. Einstein, London. **Metallisieren nicht leitender Gegenstände**. Die z. B. aus Holz bestehenden Gegenstände werden in Wasserglas getaucht, mit Sand bestreut, getrocknet, dann mittels Spritzverfahrens erst mit einer Schicht eines leicht schmelzenden (Pb, Sn, Sb, Bi oder Zn), dann mit einem höher schmelzenden Metall (Cu, Bronze oder Messing) überzogen, hierauf erst bei Temperaturen unter 10°, dann in der Hitze elektroplattiert (v. 22. 2. 1928, ausg. 29. 11. 1928).

Engl. P. 300164. British Maxium Ltd., London. **Reinigen von Metallen**. Geschmolzene Leichtmetalle, wie Mg oder Al, werden durch Metallgaze gefiltert, welche mit Legierungen oder Amalgamen bedeckt ist, die einen Schmelzpunkt von weniger als 190° besitzen, z. B. mit einem Amalgam aus 2 Teilen Sn, 1 Teil Pb und 1 Teil Hg oder einer aus Sn, Pb, Bi und Cd bestehenden Legierung (v. 21. 3. 1928, ausg. 31. 12. 1928, Prior. 7. 11. 1927).

Engl. P. 300764. Walker, Hunter & Co., Ltd. u. J. Walker, Falkirk. **Überziehen von Metallgegenständen**. Man verwendet eine Flüssigkeit oder Paste aus gepulvertem Schiefer oder Talkum usw., White Spirit und Leinöl, trocknet und bürstet die damit überzogenen Flächen. Auch kann man Emaille verwenden, der man eine Kautschuklösung zugesetzt hat (v. 20. 10. 1927, ausg. 13. 12. 1928). Mess.

**Künstliche Korrosion von japanischen Speziallegierungen.**

Von

Denzo Uno, Kioto, z. Z. Aachen.

(Vorgetragen auf der Jahresversammlung des Reichsausschusses für Metallschutz, Berlin, 1928.)

(Fortsetzung und Schluß.)

**B. Ternäre Legierungen.****(1) Einleitung.**

Die Verbesserung durch Wärmebehandlung, Kaltbearbeitung und ihre Kombination bei der künstlichen Korrosion hat der Verfasser schon ausgiebig erläutert.

Werden nun die verschiedenen Metalle in kleinen Mengen zu Schakudo oder Schibuizi hinzulegiert, so ändern sich die Korngröße und das Gefüge.

Es wird der Einfluß auf die künstliche Korrosion des 5% goldhaltigen Schakudos durch die Verkleinerung der Korngröße und die Bildung der neuen Gefügebestandteile beim Legieren von 1—5% verschiedener Metalle geprüft.

Weiter ist die Änderung des Korrosionseffektes dieser ternären Legierungen nach der Wärmebehandlung und Rekristallisation untersucht worden.

Auch untersuchte der Verfasser die künstliche Korrosion an 25% silberhaltigem Schibuizi mit 1—5% verschiedenen Metallzusätzen, ebenso 50% silberhaltige und 72% silberhaltige, welche 5% verschiedene Metalle enthalten, sowohl beim normalen wie beim kaltbearbeiteten Zustand unter Berücksichtigung der Gefügebestandteile.

Weil die Gefüge dieser ternären Legierungen<sup>11)</sup> bisher nur zum Teil bekannt waren, wurden die Zustandsdiagramme der in dieser Arbeit benötigten Legierungen untersucht.

**(2) Die Legierungen auf Schakudo-Basis.**

Feststellung des Zustandsdiagramms.

**a) Mikroskopische Analyse.**

Die Gefüge der normalen und der homogenisierten Legierungen, welche 1, 2, 3, 4 und 5% verschiedene Metalle enthalten, wurden mikroskopisch untersucht.

Wie aus der Tabelle 6 und 7 ersichtlich ist, haben die Legierungen mit Al, Co, Fe, Mn, Ni, Sn oder Zn ein ternär-mischkristallinisches Gefüge und diejenigen mit Ag, As, Bi, Cd, Mg, P, Sb oder Si sind im normalen Zustand binär-eutektisch.

Durch Anlassen wurde die Legierung mit 5% Ag vollkommen mischkristallinisch.

Die Gefügebilder Abb. 26—37 sind in 100-facher Vergrößerung wiedergegeben. Es wurde immer mit ammoniakalischer Kaliumcyanid-Lösung geätzt.

Tabelle 6.

Thermische Analyse der ternären Legierungen auf Schakudo-Basis.

(1) ternär-mischkristallinische Legierungen.

Nr. der Legierungen	Zusammensetzung Gew. % *)		thermische Analyse		
	Metall legiert	Au	Beginn der Kristallisation °C	Ende der Kristallisation °C	
2	Al	5	4,75	1040	1000
4	Co	"	"	1100	1065
6	Fe	"	"	1085	1045
8	Mn	"	"	1023	978
10	Ni	"	"	1110	1056
12	Sn	"	"	1033	1003
14	Zn	"	"	1055	1020

\*) Rest: Kupfer.

Tabelle 7. Thermische und mikroskopische Analyse der ternären Legierungen auf Schakudo-Basis.

(2) binäreutektische Legierungen.

Nr. der Legierungen	Zusammensetzung Gew. % *)		thermische Analyse		mikroskopische Analyse	
	Metall legiert	Au	primäre Kristallisation °C	sekundäre Kristallisation °C		
15	Ag	1	4,95	—	Spur	
16	"	2	4,9	—	ja	
19	"	5	4,75	1056	758	**)
20	As	1	4,95	—	nein	
21	"	2	4,9	—	"	
22	"	3	4,85	—	ja	
24	"	5	4,75	1014	673	"
25	Bi	1	4,95	—	"	
29	"	5	4,75	1050	242	"
30	Cd	1	4,95	—	nein	
33	"	4	4,8	—	"	
34	"	5	4,75	1065	485	ja
35	Mg	1	4,95	—	"	
36	"	5	4,75	930	695	"
37	P	1	4,95	—	"	
41	"	5	4,75	986	692	"
42	Sb	1	4,95	—	"	
46	"	5	4,75	1018	622	"
47	Si	1	4,95	—	nein	
50	"	4	4,8	—	"	
51	"	5	4,75	988	790	"

\*) (Rest: Kupfer.)

\*\*) Als die Legierung 3 Std. bei 950° C angelassen wurde, verschwand das Eutektikum vollkommen. (Übereinstimmung mit dem Ergebnis Jäneckes.)

Weil die Gefüge Ähnlichkeit mit einander besitzen haben, so wurden diejenigen hier nicht alle gezeigt.



Mikroskopisches Gefüge der ternären Legierungen auf Schakudo-Basis.

Vergrößerung:  $\times 100$ ,  
Aetzmittel:  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{KCN}$ .

(1) ternärmischkristallinische Legierungen.  
(Vergleiche Tabelle 6.)

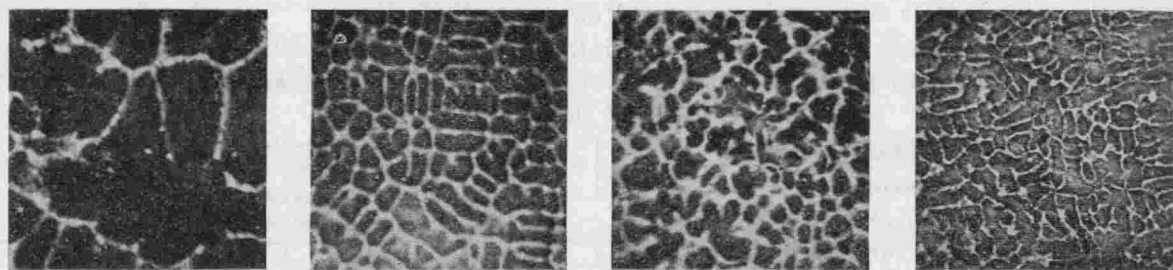


Abb. 26.  
Nr. 9 (1% Ni).

Abb. 27.  
Nr. 2 (5% Al).

Abb. 28.  
Nr. 4 (5% Co).

Abb. 29.  
Nr. 8 (5% Mn).

(2) binäreutektische Legierungen.  
(Vergleiche Tabelle 7.)

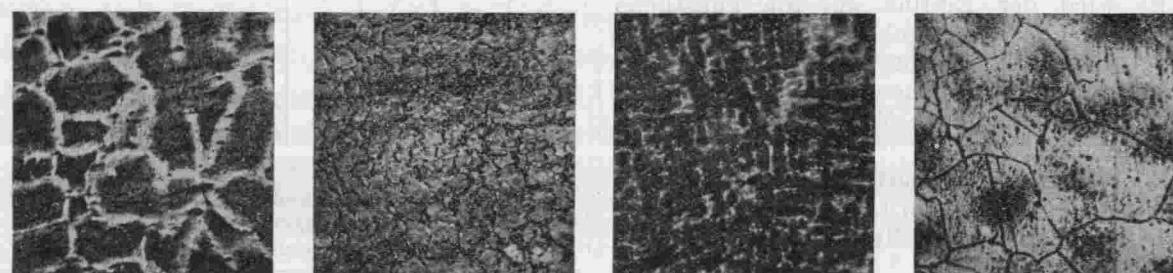


Abb. 30.  
Nr. 25 (1% Bi).

Abb. 31.  
Nr. 35 (1% Mg).

Abb. 32.  
Nr. 19 (5% Ag).

Abb. 33.  
Angelassen (5% Ag).

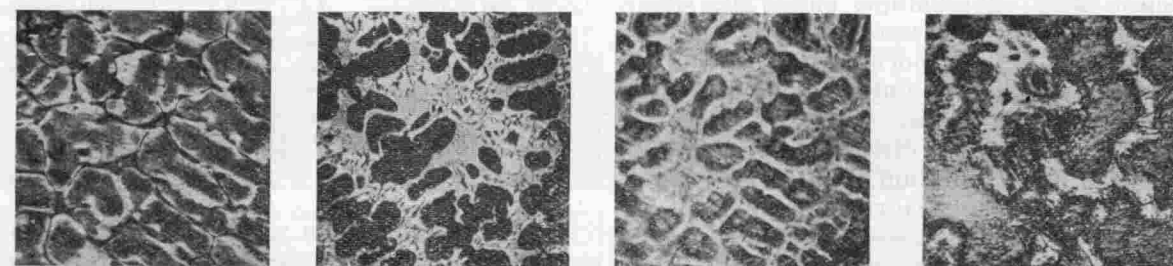


Abb. 34.  
Nr. 29 (5% Bi).

Abb. 35.  
Nr. 41 (5% P).

Abb. 36.  
Nr. 46 (5% Sb).

Abb. 37.  
Nr. 51 (5% Si).

Der Gefügebau der Legierungen mit 1% Al, Ag, As, Cd, Co, Fe, Mn, Si, Sn und Zn ist ähnlich wie bei Abb. 26 (1% Ni), trotzdem ihre Korngröße verschiedenartig ist.

- Dergleiche mit 5% Sn und Zn hat Ähnlichkeit mit Abb. 27 (5% Al),
- Dergleiche mit 5% Fe hat Ähnlichkeit mit Abb. 28 (5% Co),
- Dergleiche mit 5% Ni hat Ähnlichkeit mit Abb. 29 (5% Mn),
- Dergleiche mit 1% Sb hat Ähnlichkeit mit Abb. 30 (1% Bi),
- Dergleiche mit 1% P und 5% As hat Ähnlichkeit mit Abb. 36 (5% Sb),
- Dergleiche mit 5% Mg\* hat Ähnlichkeit mit Abb. 32 (5% Ag).

b) Thermische Analyse.

Durch die thermische Analyse der Legierungen, welche 5% verschiedene Metalle enthalten, sind die Gefüge überprüft worden.

Für die Feststellung der primären Kristallisationstemperatur wurden Zeit-Temperatur- und reziproke Geschwindigkeitskurven verwendet. Diese sekundäre Kristallisationstemperatur wurde durch die reziproke Geschwindigkeits- und Differential-Temperatur-Kurve bestimmt.

Es wurde in Wasserstoffatmosphäre gearbeitet.

Die Schmelzen wurden mit einer analysierten Vorlegierung jeweils erschmolzen.

Vorlegierungen: As, Bi, Cd, Co, Fe, Mg, P, Sb, Si und Se mit Cu.

Zustandsdiagramm der ternären Legierungen auf Schakudo-Basis.  
(1) ternärmischkristallinische Legierungen.  
(Vergleiche Tabelle 6.)

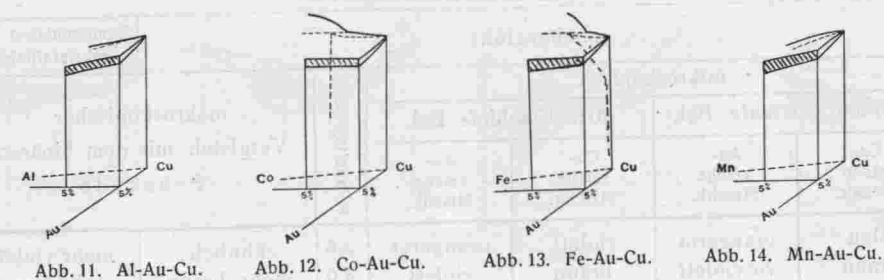


Abb. 11. Al-Au-Cu. Abb. 12. Co-Au-Cu. Abb. 13. Fe-Au-Cu. Abb. 14. Mn-Au-Cu.

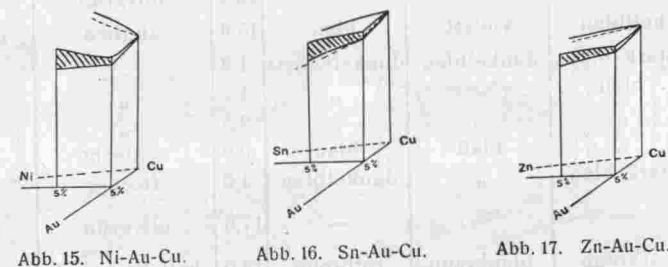


Abb. 15. Ni-Au-Cu. Abb. 16. Sn-Au-Cu. Abb. 17. Zn-Au-Cu.

(2) binäreutektische Legierungen.  
(Vergleiche Tabelle 7.)

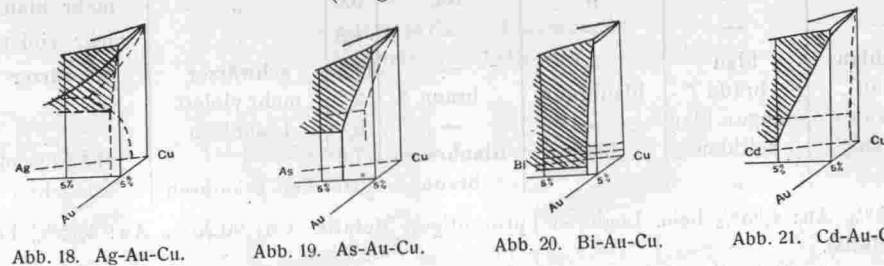


Abb. 18. Ag-Au-Cu. Abb. 19. As-Au-Cu. Abb. 20. Bi-Au-Cu. Abb. 21. Cd-Au-Cu.

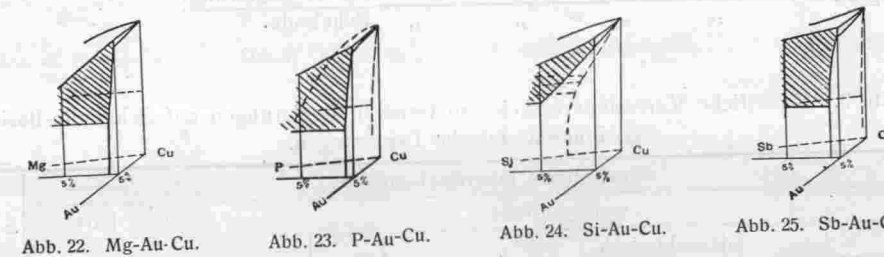


Abb. 22. Mg-Au-Cu. Abb. 23. P-Au-Cu. Abb. 24. Si-Au-Cu. Abb. 25. Sb-Au-Cu.

Die Temperatur über 550° C wurde mit einem Pt-Rh-Thermo-Element und unter 550° C mit Cu-Konstantan-Element gemessen.

Die Abkühlungsgeschwindigkeit der Legierungen betrug

- von 1400—1000° C 10 Minuten
- " 1000—800° C 20 "
- " 800—550° C 30 "
- " 550—200° C 50 "

Die Zustandsdiagramme (Abb. 11—25) wurden durch Kombination derjenigen binären Legierungsdiagramme gewonnen, die von verschiedenen Autoren<sup>12)</sup> schon festgestellt worden waren.

Es wurden durch den Verfasser die Schattengebiete im Diagramm neu gefunden.

Weil diese Diagramme nur beim normalen Zustand der Legierung bestimmt worden sind, ist es natürlich, daß sie nach dem Anlaßgrad der Legierung sich entsprechend ändern.

Künstliche Korrosionsversuche.

a) ternär-mischkristallinische Legierungen.

Weil durch den Legierungszusatz dritter Metalle das Schakudo mit einer Ausnahme, nämlich die des 5%igen Eisenzusatzes, in der Korngröße kleiner wird, so korrodieren die ternären Legierungen immer schneller. Aber die künstlichen Korrosionserfolge hängen, außer von der Korngröße, von dem elektrochemischen Verhalten der Legierungsbestandteile ab. Al-, Mg-, Mn- und Zn-haltige Le-



Tabelle 8. Künstliche Korrosionsversuche an ternären Legierungen auf Schakudo-Basis. (1) ternärmischkristallinische Legierungen.

Zusammensetzung Gew. %*)	korrodierte Oberflächenfarbe								Feinheitsgrad**)	makroskopischer Vergleich mit dem binären Schakudo	Kaltbearbeitungsgrad bei der Rekristallisation %	Sprödigkeit
	weichgeglüht				homogenisiert und rekristallisiert							
	mikroskopisch											
	200fach vertikale Bel.		20fach schiefe Bel.									
Metall legiert	Cu-reiche Mischk.	Au-reiche Mischk.	Cu-reiche Mischk.	Au-reiche Mischk.								
Ag	1	blau	orangerot	violett	orangerot	3,6	ähnlich	mehr violett	41	—		
Al	1	braun	rotviolett	braun	violett	4,0	mehr braun	schwärzer	49	—		
	5	verschiedene Farben				15,3	olivgrün	braunisch	46	—		
As	1	violett	hellblau	violett	blau	15,6	ähnlich	mehr violett	36	gebrochen		
Cd	1	blau	stark blau	dunkelblau	dunkelviolet	1,2	"	"	40	—		
	5	braun	blau	violett	"	1,2	"	"	41	—		
Co	1	hellblau	"	blau	blau	0,9	schlecht	"	46	—		
	5	blau	stark blau	"	dunkelblau	4,0	fleckig	"	40	—		
Mg	1	—	—	—	—	17,6	olivgrün	schlechter	46	beinahe gebrochen		
Mn	1	blau	rotbraun	blaubraun	rotbraun	12,0	hell braunisch	mehr violett	44	—		
	5	"	blaubraun	—	—	28,8	braunisch	mehr blau	50	—		
Ni	1	blaubraun	grün	violett	grünbraun	1,5	ähnlich	mehr violett	44	—		
	5	rot	rot	"	rot	5,0	"	mehr blau	41	—		
Sb	1	—	—	—	—	1,8	"	mehr violett	46	gebrochen		
Si	1	hellblau	blau	—	—	11,0	schwärzer	schwärzer	44	—		
Sn	1	blau	braun	blaubraun	braun	2,7	mehr violett	"	41	—		
	5	braun	orange u. blau	—	—	8,5	braunisch	"	47	—		
Zn	1	blau	hellblau	blau	blaubraun	7,2	"	schön braun	50	—		
	5	"	"	"	braun	20,0	hell braunisch	schlechter	44	—		

\*) (Cu: 94,05%, Au: 4,95% beim Legieren 1prozentigen Metalls. Cu: 90,25%, Au: 4,75% beim Legieren 5prozentigen Metalls).

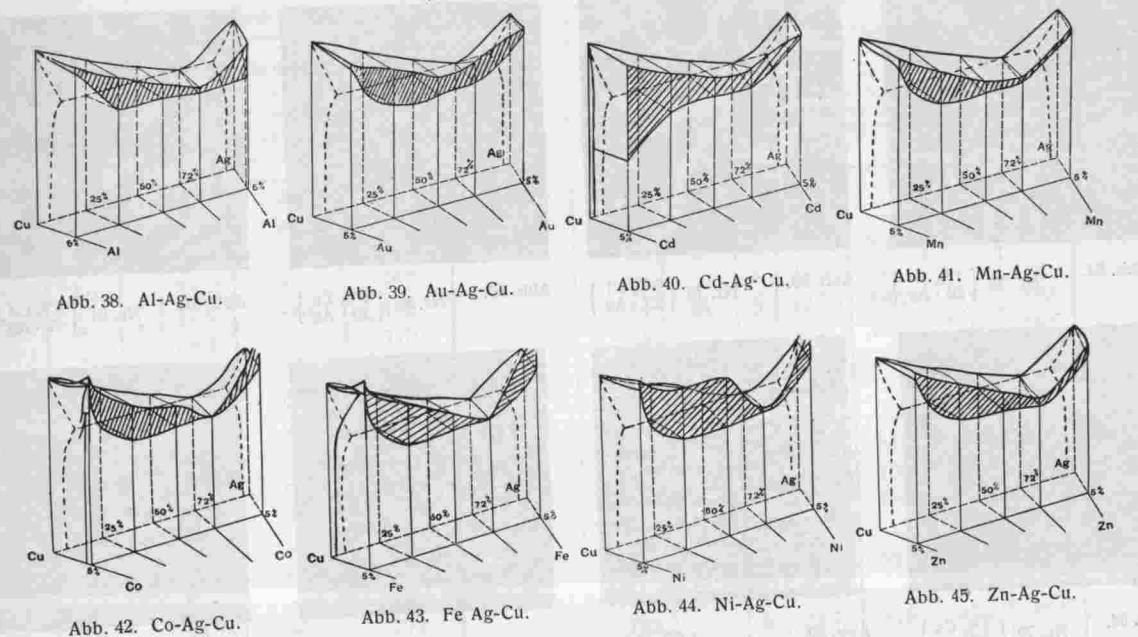
\*\*\*) Feinheitsgrad =  $\frac{\text{Kristallitzahl pro Flächeneinheit bei ternärer Legierung.}}{\text{Schakudo}}$

Tabelle 9. Künstliche Korrosionsversuche an ternären Legierungen auf Schakudo-Basis. (2) binäreutektische Legierungen.

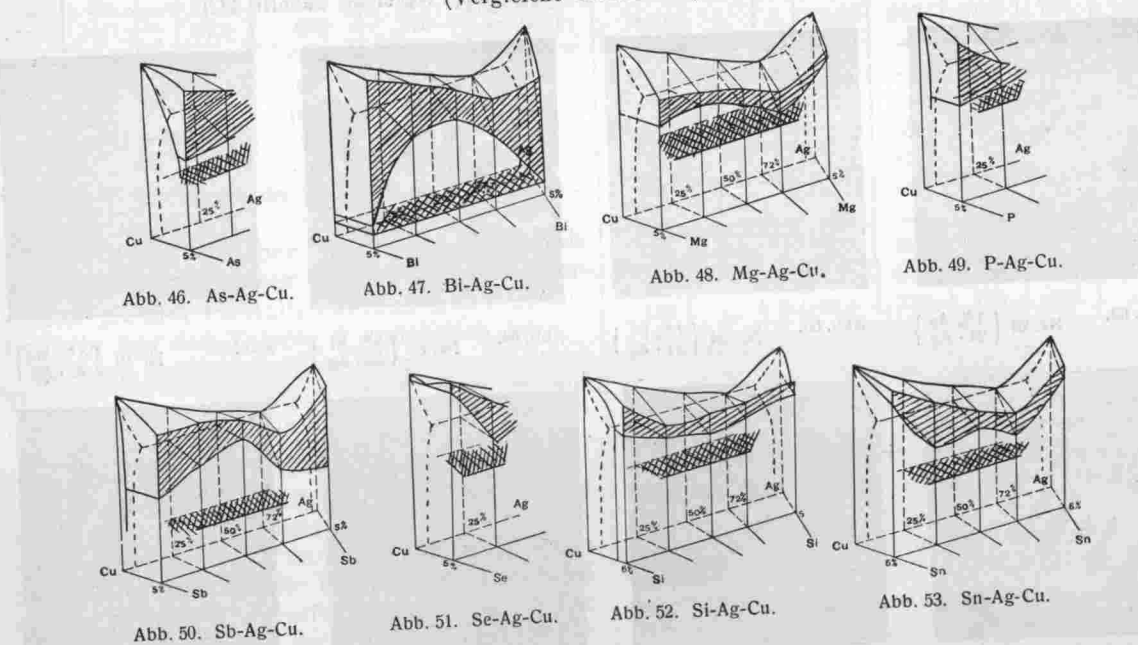
Zusammensetzung Gew. %*)	korrodierte Oberflächenfarbe								Feinheitsgrad	makroskopisch	Kaltbearbeitungsgrad %	Sprödigkeit
	weichgeglüht				hart							
	mikroskopisch											
	× 200fach vertikale Bel.		× 20fach schiefe Bel.									
Metall legiert	prim. Mischk.	binär. Eut.	prim. Mischk.	binär. Eut.								
Ag	5	blau	rotbraun	blau	rotbraun	22,0	braunblau	rotbraun	42	—		
As	5	"	"	"	braun	28,8	blau	blau	46	gebroch.		
Bi	1	"	braun	blauviolett	"	3,2	dunkel violett	"	40	"		
	5	"	"	"	"	5,0	schwarz violett	"	62	"		
Cd	5	"	"	blaubraun	hellbraun	2,5	dunkelviolett	braunblau	42	—		
Mg	5	stark korrodiert				64,8	stark korrodiert		84	gebroch.		
P	1	hellblau	hellbraun	hellblau	hellbraun	3,0	hellbraun		50	"		
	5	schwer korrodiert				5,0	nicht gefärbt		75	"		
Sb	5	blau	hellviolett	blau	braunviolett	7,2	braun	braunblau	50	"		
Si	5	"	orange gelb	dunkelblau	braungelb	1,5	gelbbraun mit dunkelblau. Flecke	Goldfarbe mit dunkelblau. Flecke	47	—		

\*) (Cu: 94,05%, Au: 4,95% beim Legieren 1prozentigem Metalls. Cu: 90,25%, Au: 4,75% beim Legieren 5prozentigem Metalls.)

Zustandsdiagramm der ternären Legierungen auf Schibuizi-Basis. (1) binäreutektische Legierungen. (Vergleiche Tabelle 10)



(2) ternäreutektische Legierungen. (Vergleiche Tabelle 11.)



gerungen färben mehr oder weniger stark wie bei der Tabelle 8, da diese Metalle alle elektro-positiver als Kupfer sind.

Co-, Ni- und Sn-haltige Legierungen korrodieren dadurch ähnlich wie Schakudo, da diese Metalle in der elektro-chemischen Spannungsreihe dem Kupfer näher stehen. 5% haltige Legierungen dagegen korrodieren etwas anders, infolge der Existenz des weniger homogenisierungsfähigen  $\beta$ -Mischkristalls. Ähnlich wie Schakudo korrodieren auch Ag-, Sb-

und As-haltige Legierungen, da diese Metalle elektro-negativer als Kupfer sind; ihr Verhalten gegenüber Kupfer ist gleich dem des Goldes, nur weniger stark.

Weichgeglühte, eisenhaltige Legierungen korrodieren schlechter als Schakudo, wegen der Entmischung der Gefügebestandteile.

Wenn man die Legierungen homogenisiert und fein rekristallisiert, so erhält man gute und gleichmäßig färbende Korrosion. Im allgemeinen färben die Legierungen mit 5%

Mikroskopisches Gefüge der ternären Legierungen auf Schibuizi-Basis.  
(1) binäreutektische Legierungen. (Vergleiche Tabelle 10.)

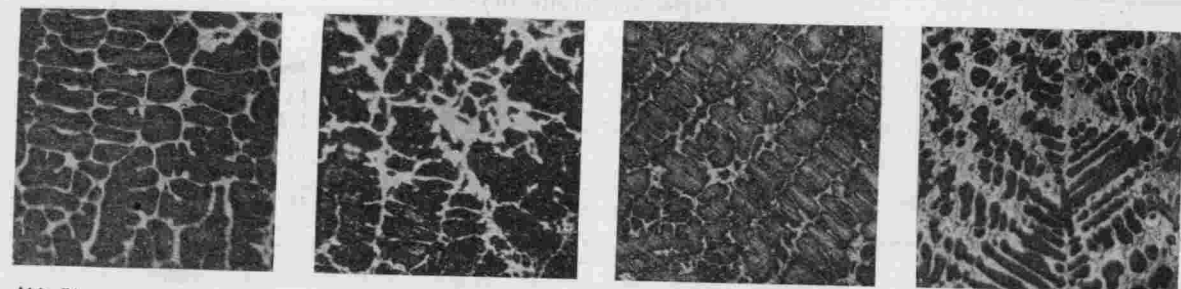


Abb. 54. Nr. 52 { 1% Al / 24% Ag }    Abb. 55. Nr. 75 { 5% Ni / 23% Ag }    Abb. 56. Nr. 66 { 5% Zn / 23% Ag }    Abb. 57. Nr. 61 { 5% Cd / 47% Ag }

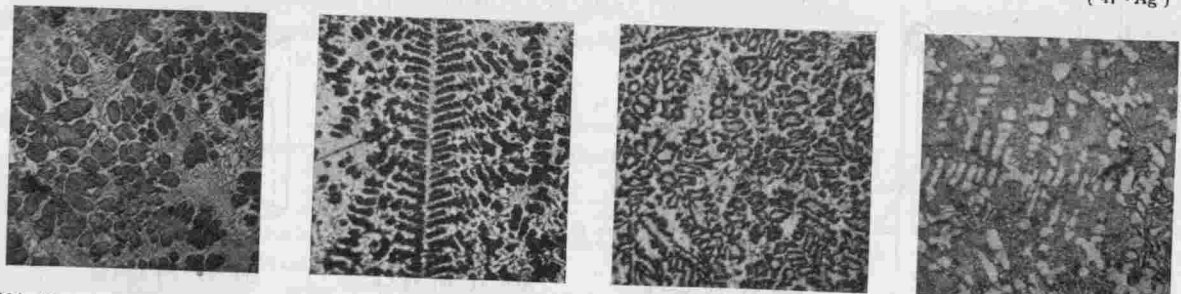


Abb. 58. Nr. 70 { 5% Co / 47% Ag }    Abb. 59. Nr. 64 { 5% Mn / 47% Ag }    Abb. 60. Nr. 76 { 5% Ni / 47% Ag }    Abb. 61. Nr. 65 { 5% Mn / 68% Ag }

Vergrößerung  $\times 100$ ,  
Aetzmittel:  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{KCN}$ .

(2) ternäreutektische Legierungen. (Vergleiche Tabelle 11.)

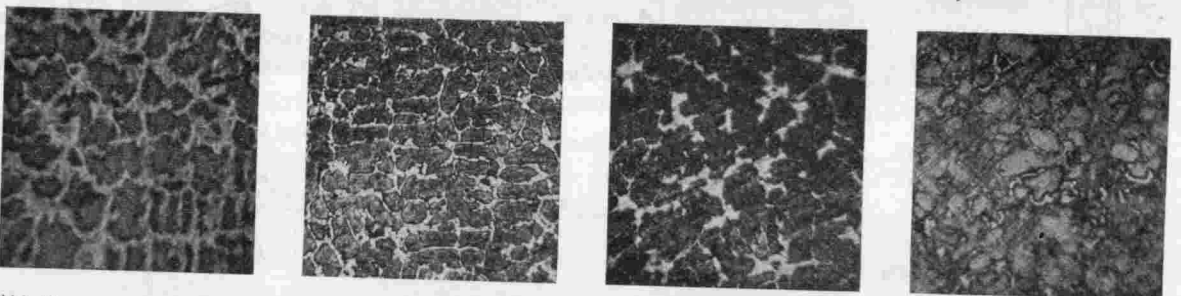


Abb. 62. Nr. 78 { 1% As / 24% Ag }    Abb. 63. Nr. 94 { 1% P / 24% Ag }    Abb. 64. Nr. 84 { 5% Bi / 23% Ag }    Abb. 65. Nr. 91 { 5% Mg / 23% Ag }

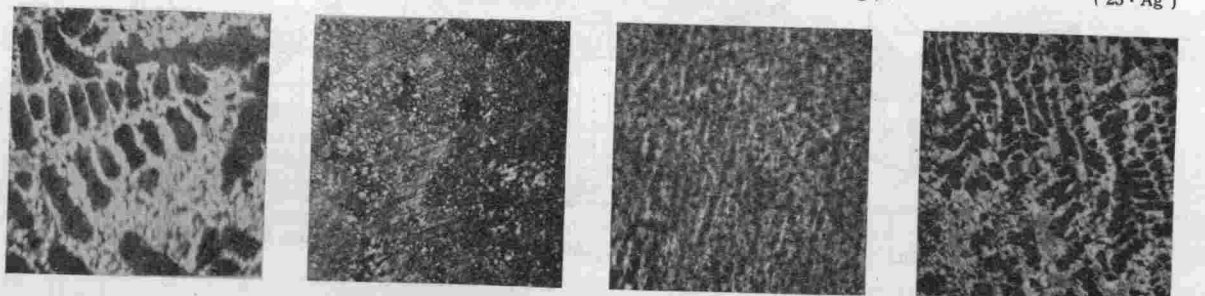


Abb. 66. Nr. 98 { 5% P / 23% Ag }    Abb. 67. Nr. 116 { 5% Si / 23% Ag }    Abb. 68. Nr. 117 { 5% Si / 47% Ag }    Abb. 69. Nr. 124 { 5% Sn / 47% Ag }

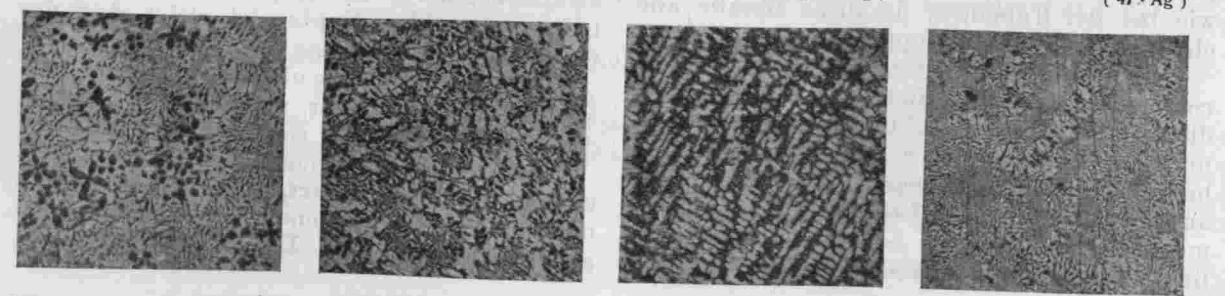


Abb. 70. Nr. 93 { 5% Mg / 68% Ag }    Abb. 71. Nr. 105 { 5% Sb / 68% Ag }    Abb. 72. Nr. 118 { 5% Si / 68% Ag }    Abb. 73. Nr. 125 { 5% Sn / 68% Ag }

Tabelle 10.  
Thermische Analyse der ternären Legierungen auf Schibuizi-Basis.

Nr. der Legierungen	Zusammensetzung Gew. %		thermische Analyse		Bemerkungen	
	Metall legiert	Ag	primäre Kristallisation °C	sekundäre Kristallisation °C		
						53
54	"	"	47,5	852	786	
55	"	"	68,4	780	757	
57	Au	"	23,75	950	767	
58	"	"	47,5	866	772	
59	"	"	68,4	780	770	
60	Cd	"	23,75	930	755	
61	"	"	47,5	858	764	
62	"	"	68,4	722	763	
63	Mn	"	23,75	930	763	
64	"	"	47,5	813	750	
65	"	"	68,4	780	757	
66	Zn	"	23,75	950	748	
67	"	"	47,5	845	753	
68	"	"	68,4	746	720	
69	Co	"	23,75	995	774	
70	"	"	47,5	887	776	Co-Primärkristallit
71	"	"	68,4	773	765	
72	Fe	"	23,75	978	777	Fe-Primärkristallit
73	"	"	47,5	867	776	***)
74	"	"	68,4	775	772	
75	Ni	"	23,75	1024	767	
76	"	"	47,5	1002	776	
77	"	"	68,4	785	765	

\*) (Rest: Kupfer.)  
\*\*) Übereinstimmung mit der Auffassung Luders.

dritter Metalle blauer als Schakudo nach diesem Verfahren, aber diejenigen mit stärker elektro-positiven Metallen korrodieren schlechter, wie aus der Tabelle 8 ersichtlich ist.

Bei der Kaltbearbeitung von As-, Sb- und Mg-haltigen Legierungen muß man wegen deren Sprödigkeit vorsichtig sein.

b) Binäre-eutektische Legierungen.

Wie in der Tabelle 9 gezeigt wird, hat die Existenz des Eutektikums die künstliche Korrosion der Legierung trotz ihrer kleinen Korngröße gestört. Durch Kaltbearbeitung wird es noch schwerer angreifbar und oftmals bricht die Legierung wegen ihrer Sprödigkeit. Aber dieser Gefügetypus hat anderen künstlerischen Vorteil, z. B. vermehrt die Kaltbearbeitung bei Si-haltigen Legierungen den Kunstwert.

(3) Die Legierungen auf Schibuizi-Basis.

Feststellung des Zustandsdiagramms durch die mikroskopische und thermische Analyse.

Wie beim ternären Schakudo wurden auch hier die Legierungen, welche 1, 2, 3, 4 und 5% verschiedener Zusatzmetalle enthalten, mit Hilfe der mikroskopischen Analyse untersucht.

Tabelle 11. Thermische und mikroskopische Analyse der ternären Legierungen auf Schibuizi-Basis.  
(2) ternäreutektische Legierungen.

Nr. der Legierungen	Zusammensetzung Gew. %		thermische Analyse			mikroskopische Analyse	
	Metall legiert	Ag	primäre Kristallisation °C	sekundäre Kristallisation °C	ternäre Kristallisation °C		
							78
79	"	2	24,5	—	—	ja	
82	"	5	23,75	895	705	585	"
83	"	5	47,5	—	—	—	"
84	Bi	5	23,75	963	712	240	"
85	"	5	47,5	870	756	240	"
86	"	5	68,4	756	735	240	"
88	Mg	2	24,5	—	—	—	nein
89	"	3	24,25	—	—	—	ja
91	"	5	23,75	842	750	605	"
92	"	5	47,5	790	700	?	"
93	"	5	68,4	720	695	605	"
94	P	1	24,75	—	—	—	"
98	"	5	23,75	825	712	643	"
99	Sb	1	24,75	—	—	—	"
103	"	5	23,75	919	676	474	"
104	"	5	47,5	805	735	480	"
105	"	5	68,4	745	730	482	"
106	Se	1	24,75	—	—	—	"
110	"	5	23,75	942	766	726	"
111	"	5	47,5	—	—	—	"
113	Si	2	24,5	—	—	—	nein
114	"	3	24,25	—	—	—	ja
116	"	5	23,75	859	785	695	"
117	"	5	47,5	822	734	692	"
118	"	5	68,4	835	753	690	"
119	Sn	1	24,75	—	—	—	"
123	"	5	23,75	905	699	595	"
124	"	5	47,5	805	725	595	"
125	"	5	68,4	753	735	593	"

\*) (Rest: Kupfer.)

Diejenigen mit 5% verschiedener Zusatzmetalle wurden thermisch nachgeprüft.

Alle Versuche wurden mit genau derselben Methode und unter denselben Bedingungen wie beim ternären Schakudo gemacht. Ihre Resultate wurden in den Tabellen 10 und 11 zusammengefaßt.

Die Zustandsdiagramme (Abb. 38—53) wurden mittels Kombination derjenigen binären Diagramme aufgestellt, welche von verschiedenen Autoren<sup>13)</sup> festgesetzt worden waren.

Die Legierungen, welche 1—5% Al, Au, Cd, Mn, Zn, Co, Fe und Ni enthalten, sind binäreutektisch.

Diejenigen, welche 1—5% Bi, P, Sb, Se oder Sn; 2—5% As und 3—5% Mg oder Si enthalten, sind ternäreutektisch.

Die Gefügebilder (Abb. 54—73) wurden mit ammoniakalischer Kaliumcyanid-Lösung geätzt. Sie sind immer in 100facher Vergrößerung wiedergegeben.



Tabelle 12. Künstliche Korrosionsversuche an ternären Legierungen auf Schibuizi-Basis (1) binäreutektische Legierungen.

Metall legiert	Ag	korrodierte Oberflächenfarbe						Kaltbearbeitungsgrad %	Sprödigkeit
		weichgeglüht							
		mikroskopisch				makroskopisch			
		× 200fache vertikale Bel.		× 20fache schiefe Bel.					
prim. Mischk.	binär. Eut.	prim. Mischk.	binär. Eut.						
Al	1 • 24,8	violett	braun	grün	gelb	braun	hellbraun	33	—
	5 23,8	stark korrodiert						38	—
	5 47,5	grün	orange	braun	stark gelb	stark gelb	gelbbraun	50	gebrosch.
	5 68,4	stark korrodiert						53	gebrosch.
Au	1 24,8	violett	rot u. grün	stark braun	stark grün	olivgrün	hellolivgrün	30	—
	5 23,8	"	rot	braun	gelbbraun	blaugrün	grün	37	—
	5 47,5	"	orange	dunkelviolet	hellgrün	grau	schön grün	52	—
	5 68,4	"	grün	gelb	gelb	grün	hellgrün	44	—
Cd	1 24,8	"	grün u. rot	orangebraun	gelbbraun	olivgrün	gelbgrün	31	—
	5 23,8	stark korrodiert						67	gebrosch. beinahe gebrosch.
	5 47,5	violett	orangerot	braun	hellgrün	stark gelb	gelbbraun	49	gebrosch.
	5 68,4	rot u. grün	grün	grüngelb	grüngelb	gelb	gelbgrün	46	gebrosch.
Co	1 24,8	violett	braun	braun	gelb	braun	"	28	—
	5 23,8	stark korrodiert						37	—
	5 47,5	" " " "						42	—
	5 68,4	" " " "						45	—
Fe	1 24,8	violett	braun	grün	gelb	olivgrün	gelbgrün	40	—
	5 23,8	stark korrodiert						32	—
	5 47,5	" " " "						45	—
	5 68,4	" " " "						46	—
Mn	5 23,8	blaugrau	orangerot	braun	gelbbraun	olivgrün	gelbgrün	35	—
	5 47,5	blaugrün	braun	"	gelb	gelbbraun	"	44	—
	5 68,4	rot, grün u. gelb	"	gelbbraun	gelb	"	"	43	—
	1 24,8	violett	braun	grün	gelb	olivgrün	"	38	—
Ni	5 23,8	stark korrodiert						37	—
	5 47,5	violett	gelb	braun	gelb	stark gelb	"	46	—
	5 68,4	rot, violett u. grün	"	heller	gelb	"	"	45	—
	1 24,8	violett	braun	grün	gelb	olivgrün	"	33	—
Zn	5 23,8	"	grün	braun	"	braun	gelbbraun	36	—
	5 47,5	schön violett	grün u. orangerot	"	"	gelbbraun	grünbraun	44	—
	5 68,4	verschiedene Farben						46	—

\*) (Rest: Kupfer.)

Die Gefüge sind nicht alle hier gezeigt worden, da die Ähnlichkeit untereinander, wie folgendes zeigt, vorhanden ist.

Der Gefügebau der Legierungen mit 1% Au, Cd, Co, Fe, Mn, Ni und Zn ist ähnlich wie bei Abb. 54 (1% Al).

- " " 5% (23. Ag) Al, Cd, Co, Fe und Mn wie bei Abb. 55 (5% Ni)
- " " 5% (47. Ag) Au und Zn wie Abb. 57 (5% Cd)
- " " 5% (47. Ag) Fe wie Abb. 58 (5% Co)
- " " 5% (68. Ag) Ni und Zn wie Abb. 61 (5% Mn)
- " " 1% Mg, Se und Si wie Abb. 63 (1% P)
- " " 5% (23. Ag) As, Sb und Sn wie Abb. 64 (5% Bi)
- " " 5% (47. Ag) Se wie Abb. 68 (5% Si)
- " " 5% (47. Ag) As, Bi, Mg und Sb wie Abb. 69 (5% Sn)
- " " 5% (68. Ag) Bi wie Abb. 70 (5% Mg).

## Künstliche Korrosionsversuche.

## a) binär-eutektische Legierungen.

Diese Legierungen korrodieren im allgemeinen schneller als Schibuizi infolge ihrer kleineren Korngröße.

Aber die Legierungszusatzmenge dritter Metalle ist größer, z. B. bis 5% korrodieren schon einige Legierungen mit Al, Cd, Co, Fe und Ni mehr oder etwas stark, da diese Metalle elektro-positiver als Kupfer sind wie bei der Tabelle 12.

Die goldhaltige Legierung korrodiert schöner als Schibuizi, da Gold elektro-positiver als Kupfer und Silber ist.

Kaltbearbeitung läßt die Legierung immer hellfarbiger korrodieren.

Einige Legierungen mit Al und Cd sind oft spröde.

Tabelle 13. Künstliche Korrosionsversuche an ternären Legierungen auf Schibuizi-Basis. (2) ternäreutektische Legierungen.

Metall legiert	Ag	korrodierte Oberflächenfarbe						Kaltbearbeitungsgrad %	Sprödigkeit				
		weichgeglüht											
		mikroskopisch				makroskopisch							
		× 200fache vertikale Bel.		× 20fache schiefe Bel.									
prim. Mischk.	binär. u. ternär. Eut.	prim. Mischk.	binär. u. ternär. Eut.										
As	1 24,8	blaugrau	orange gelb	blaugrau	stark gelb	braun	olivgrün	stark gelb	33	—			
	5 23,8	violett	gelbgrün	braun	gelb	gelbbraun	gelbbraun	gelb	50	—			
	5 23,8	"	rot und grün	orangebraun	gelbbraun	gelbbraun	gelbbraun	gelb	59	gebrosch.			
	5 47,5	blau	braun	braun	orange gelb	stark gelb	gelbbraun	schön grün	73	gebrosch.			
Bi	5 47,5	"	braun	braun	orange gelb	stark gelb	gelbbraun	schön grün	45	gebrosch.			
	5 68,4	verschiedene Farben						gelb	gelbbraun	34	—		
	1 24,8	violett	braun	grün	gelb	braun	—	—	72	gebrosch.			
	5 23,8	stark korrodiert						gelbbraun	—	47	—		
Mg	5 47,5	" " " "						gelbbraun	—	46	beinahe gebrosch.		
	5 68,4	gelborange mit braunen Flecken						gelbbraun	gelbbraun	gelb	gelbgrün	33	—
	1 24,8	violett	orange	hellbraun	hellgelb	braun	gelb	—	99	gebrosch.			
	5 23,8	sehr schwer korrodiert						—	—	37	—		
P	1 24,8	blau	orangerot	orangebraun	gelb	braun	schön grün	—	53	gebrosch.			
	5 23,8	grün	orange	gelbbraun	"	gelbbraun	gelbgrün	—	41	gebrosch.			
	5 47,5	violett	grün	braun	"	braun	braun	—	42	gebrosch.			
	5 68,4	grün, blau und orange						gelbbraun	gelbbraun	gelb	gelbgrün	37	gebrosch.
Se	1 24,8	stark korrodiert						—	—	40	—		
	5 47,5	" " " "						—	—	43	—		
	5 24,8	blaugrau	gelb	blaugrau	gelb	gelbbraun	gelbbraun	—	68	gebrosch.			
	5 23,8	blau	rotbraun	hellgrün	orangerot	"	"	—	99	—			
Si	5 47,5	stark korrodiert						—	—	99	—		
	5 68,4	" " " "						—	—	99	—		
	1 24,8	violett	braun	grün	gelb	olivgrün	gelbgrün	—	40	—			
	5 23,8	violett u. grün	orange gelb	blau u. braun	hellgrün	blaugrün	—	—	40	—			
Sn	5 47,5	blau	grün	braun	grüngelb	gelbbraun	—	—	45	—			
	5 68,4	grün	orange	gelb	gelb	gelb	schön grün	—	50	—			

\*) (Rest: Kupfer.)

## b) ternär-eutektische Legierungen.

Die Legierungen mit halb- oder nicht-metallischen Elementen, wie Si, Se oder P korrodieren sehr verschiedenartig. Si- und Se-haltige korrodieren sehr stark, hingegen korrodierten P-haltige sehr schwer wie aus Tabelle 13 ersichtlich ist.

Bei der Mg-haltigen Legierung, wenn die Mg-Menge z. B. bis 5% steigt, korrodiert sie schlechter wegen der starken Elektro-Positivität.

Die Legierungen, welche As, Bi, Sb und Sn enthalten, korrodieren dadurch schöner als Schibuizi, weil die ersten drei Metalle elektro-negativer als Kupfer sind. Zinn steht dem Kupfer näher in der Elektro-Spannungsreihe.

Durch Kaltbearbeitung wurde die Korrosionsfärbung einiger Legierungen, welche im Vergleich zu Kupfer elektro-negativere Metalle enthielten, oftmals verbessert. Diese Ursache beruht vielleicht darauf, daß das ternäre Eutektikum, welches im Vergleich zu Kupfer elektro-negativere Metalle in größerer Menge enthält, durch die Kaltbearbeitung vergrößert wird.

## C. Ansicht des Verfassers über die künstliche Korrosion.

Reine Metalle lassen sich durch gleichmäßige Kornverfeinerung mittels Rekristallisation gleichmäßig korrodierend färben.

Bei Mischkristallen wird dies durch Homogenisierung und Rekristallisation erreicht.

Wenn man die eutektischen oder eutektoidischen Legierungen gleichmäßig korrodieren möchte, so muß man sie abschrecken, um die Korngröße zu verkleinern.

Ist die Korrosionsfähigkeit des Eutektikums größer als diejenige des primären Kristallits, so kann man durch Rekristallisation makroskopisch gleichmäßig korrodieren.

Es hat aber auch den größeren künstlerischen Vorteil, den Farbenkontrast der korrodierten Oberfläche makroskopisch zu verstärken.

Wenn das primäre Kristallit in der Korrosionsfähigkeit stärker als das Eutektikum ist, so wird die Legierung durch die Rekristallisation mehr kontrastfarbig korrodiert.

Auch kann man dadurch makroskopisch buntfarbig korrodieren, daß man durch das

Anlassen oder die Kaltbearbeitung das Kristallit vergrößert.

Bei der künstlichen Korrosion möchte der Verfasser als beste Gießform die Tuchform empfehlen, welche in kochendem Wasser vorgeweicht ist. Hierbei entweicht das beim Schmelzen absorbierte Gas weitgehendst, so daß die gegossene Legierung wenig Gasblasen enthält.

#### Schrifttum.

- 1) Nigurome hat die Farbe und den Glanz wie Krähengefieder, daher nennt man es Krähenkupfer.
- 2) Japanische Kaiserreich-Kunstgeschichte: Verlag vom kaiserlichen Museum (1909).
- 3) Kraus: Metallfärbung (1920) S. 96.  
Schwarz: Legierungen (1920) S. 88.  
Ledebur und Bauer: Die Legierungen (1924) S. 346.
- 4) S. Miyasawa: Japanisch industriell-chemische Zeitschrift (1917) S. 109-134.
- 5) Miyasawa: a. a. O. Gowland: J. Inst. Met. (1910) Nr. 2, S. 4.
- 6) Metallfärbung (Kraus), Die Metallfärbung (Buchner), Die Legierungen (Ledebur und Bauer) und Legierungen (Schwarz).
- 7) Miyasawa: Buchner und Kraus: a. a. O.
- 8) Tammann: Z. anorg. allg. Chem. 107 (1919) S. 7.
- 9) M. Haas: Korr. u. Metallschutz 5 (1929) S. 25.  
a. a. O.
- 10) E. Jänecke: Au-Cu-Ag. Metallurgie 8 (1911) S. 600.  
E. Lüder: Übersichtsdiagramm Cu-Ag-Fe. Z. Metallk. 16 (1924) S. 61.  
Guertler u. Bonsack: Übersichtsdiagramm Cu-Ag-Sn. Z. anorg. allg. Chem. 162 (1927) S. 22.
- 12) Au-Cu: Jänecke a. a. O.  
Ag-Cu: M. Haas und D. Uno, Veröffentlichung demnächst.  
Cu-Al: Gwyer, Z. anorg. Chem. 57 (1908) S. 113.  
Cu-As: D. Hanson und Marryat, J. Inst. Met. (1927) Nr. 2, 121.  
Cu-Bi: Jeriomin, Z. anorg. Chem. 55 (1907) S. 412.  
Cu-Cd: M. Jenkins und Hanson, J. Inst. Met. (1924) Nr. 1, S. 262.

- Cu-Co: Sahmen, Z. anorg. Chem. 57 (1908) S. 1.  
Cu-Fe: Hanson und Ford, J. Inst. Met. (1924) Nr. 2, S. 339.  
Cu-Mg: Sahmen a. a. O.  
Cu-Ni: Guertler und Tammann, Z. anorg. Chem. 52 (1907) S. 25.  
Cu-P: Heyn und Bauer, Z. anorg. Chem. 52 (1907) S. 129.  
Cu-Sb: Hiorns; J. Soc. chem. Ind. 25 (1906) S. 616.  
Cu-Se: Friedrich, Metallurgie 5 (1908) S. 355.  
Cu-Si: A. Sanfourche, Rev. Mét. 16 (1919) S. 239.  
Cu-Sn: Heycock und Neville, Philos. Trans. S. 202, A. 1.  
Cu-Zn: Tafel, Metallurgie 5 (1908) S. 343.  
13) Ag-Al: Petrenko: Z. anorg. Chem. 46 (1905) S. 49.  
Ag-As: Hiorns, Metallurgie 5 (1908) S. 529.  
Ag-Au: Jänecke, Metallurgie 8 (1911) S. 600.  
Ag-Bi: Petrenko, Z. anorg. Chem. 50 (1906) S. 133.  
Ag-Cd: Fedorow, Z. anorg. Chem. 70 u. 71 (1911) S. 157, 215.  
Ag-Co: Petrenko, Z. anorg. Chem. 53 (1907) S. 212.  
Ag-Fe: Petrenko, Z. anorg. Chem. 53 (1907) S. 212.  
Ag-Mg: Schemtschuschny, Z. anorg. Chem. 49 (1906) S. 400.  
Ag-Mn: Arrivaut, Z. anorg. Chem. 83 (1913) S. 193.  
Ag-Ni: Petrenko, Z. anorg. Chem. 53 (1907) S. 212.  
Binäre Zustandsdiagramme verschiedener Kupferlegierungen a. a. O.  
Ag-Sb: Petrenko, Z. anorg. Chem. 50 (1906) S. 133.  
Ag-Se: Friedrich, a. a. O.  
Ag-Si: Arrivaut, C. p. 147 (1908) S. 859.  
Ag-Sn: Petrenko, Z. anorg. Chem. 53 (1907) S. 200.  
Ag-Zn: Carpenter, Z. Metallogr. 3 (1912) S. 145.

Es ist mir angenehmste Pflicht, meinem Institutsvorsteher, Herrn Professor Dr. M. Chikaschige von der Universität Kioto für seinen allzeitigen Rat und seine Unterstützung verbindlichst zu danken.

Herrn Professor Röntgen danke ich für sein stets bewiesenes Interesse. Herrn Privatdozent Dr.-Ing. Max Haas bin ich für seine freundlichen Unterstützungen zu Dank verbunden.

## Über Wechselwirkungen zwischen Farbstoffen und fettem Öl in Ölfarben und daraus entstehende Verwendungsvorteile.

Von

A. Eibner und W. Laufenberg.

Ölfarben hielt man noch vor einiger Zeit nur für mechanische Gemenge von trockener Farbe und trocknendem Öl. Ein naturwissenschaftliches Arbeitsfeld hatte man hier nicht erkannt. Heutzutage sieht man nicht nur im Gegenstand „Ölverbrauch“ beim Farbenreiben ein Problem der Adhäsions- und Kolloidlehre, das der wissenschaftlichen Bearbeitung nicht nur würdig, sondern ohne diese nicht lösbar ist.

Eine der ältesten, aber ungelösten Fragen auf diesem Gebiete ist jene des Einflusses chemischer Reaktion zwischen Öl und Farbstoff in Ölfarben und seiner anstrichtechnischen Effekte. Ihre wirtschaftliche Bedeutung erhellt

aus dem Umstande, daß der Fachausschuß für Anstrichtechnik auf seiner Sitzung am 5. Mai 1926 in Mannheim u. a. einen Forschungsauftrag zur Lösung dieser hochwissenschaftlichen und gleichzeitig praktisch bedeutsamen Frage erteilte.

Ein Teil dieser Frage fand bald nach der Einführung des Zinkweiß in die Malerei (1786) eine Art der Bearbeitung, die jetzt als unberechtigter Analogieschluß erkannt ist. Nachdem man schon vorher von „Bleiverseifung“ gesprochen und geschrieben hatte, wurde nun der Begriff „Zinkverseifung“ zum Schlagwort. Später glaubte man da und dort

an eine „Schwefelzinkverseifung“ und hätte wohl noch die „Titanverseifung“ als letztes Glied in der Kette dieser unberechtigten Analogieschlüsse folgen lassen, wenn nicht inzwischen die Tatsachen Einhalt getan hätten. Bei dieser Sachlage ist es nicht verwunderlich, daß Industrie, Anstrichtechnik und Malerei auf diesem Gebiete durch die Wissenschaft noch nicht restlos beraten sind. Schon die gewählten Schlagwörter „Bleiverseifung“ usw. zeigen, daß hier die Begriffe noch nicht feststehen. Die sachlich richtigen Bezeichnungen heißen hier: Bleiseifen-Zinkseifenbildung usw. Weiter handelt es sich um die Frage, wie diese Seifenbildung stattfindet; etwa derart, daß die in allen fetten Ölen vorhandenen freien Fettsäuren sich mit einem basischen anorganischen Farbstoff unter Seifenbildung absättigen oder ob ein solcher Farbstoff die Fähigkeit besitzt, das Öl bei gewöhnlicher Temperatur im Wortsinne anzuverseifen bezw. unter Abspaltung von Glycerin ganz zu verseifen, wodurch dann zuletzt keine Ölfarbe mehr vorhanden wäre, sondern eine Metallseifen- und Metallglyceratpaste; im ungünstigsten Falle freies Glycerin. Soweit führt voraussetzungsloser, d. h. nicht durch praktische und handwerkliche Praxis geleiteter Analogieschluß.

Veranlassung, die folgenden Mitteilungen auszugeben, bildete die vor einiger Zeit erschienene Abhandlung von W. Vaubel: „Der Trockenvorgang bei den Anstrichfarben aus Mennige und Bleiweiß“<sup>1)</sup>. Sie enthält sehr beachtliche Gedanken über die Beziehungen der Farbstoffe zu den fetten Ölen, deren Trockenart und über die Haltbarkeit der Anstriche. Damit ist aber der Rückgriff auf veraltete Anschauungen über das Öltrocknen nach Mulder nicht in Einklang zu bringen. In unsere Zeit der Forschungsaufträge zum Gegenstand Öltrocknen ohne und mit Farben paßt derartiges Schwanken der Ansichten nicht mehr. Hier ist bis zur Gewißheit durchzustößen und vor allem keine unerwiesene Behauptung aufzustellen. Auf die Arbeit von Vaubel, welcher vor kurzem eine zweite folgte<sup>2)</sup>, wird a. a. O. ausführlich eingegangen werden. Hier handelt es sich um das Titelthema und im besonderen um Darstellung des in der Versuchsanstalt in München über die Ölfarben aus basischen Bleipigmenten ermittelten.

Schon nach mittelalterlicher Erfahrung wurde der Einfluß der einzelnen trockenen Farben auf die Trockenart der daraus hergestellten Ölfarben vom Standpunkt des praktischen Effektes beurteilt. Man fand, daß Bleifarben rascher trocknen als etwa Schwarzfarben; ferner, daß es neben ersteren auch

noch andere das Trocknen beschleunigende Farben gibt. Die erste gemachte Erfahrung war also jene der katalytischen Beeinflussbarkeit des Öltrocknens durch Farben. Hieraus entstand die Frage, auf welche Weise die positiv katalysierende Wirkung bestimmter Farben entstehe. Daß man hier Eintritt von Lösevorgängen annahm, ist erklärlich. Die Frage war, ob diese als physikalische zu betrachten seien, wie jene von Asphalt in Leinöl, also als physikalische oder als chemische Ölunechtheit. Inzwischen hatte man zwischen den anstrichtechnischen Effekten dieser Ölunechtheiten zu unterscheiden verstanden, je nachdem die entstandenen Metalloleose gefärbt waren, wie jene des Eisens, Kupfers, Mangans, Kobaltes, die aus den Grundierschichten in die Deckschichten diffundierend die anstrichtechnischen Fehler des Blutens, Durchschlagens oder Beizens<sup>3)</sup> verursachen oder, je nachdem sie ungefärbt waren, wie die Oleose des Bleies und des Zinks, sofern es letztere gibt. Im letzteren Falle lag also eine anstrichtechnisch unschädliche Ölunechtheit von Mineralfarben vor, die im Falle basischer Bleifarben mit dem Verwendungsvorteil der Trockenbeschleunigung verbunden ist. Daß die Metalle Kobalt, Mangan, Cer, Vanadium diesen Vorteil ebenfalls liefern, ist hier nur zu registrieren.

Gegenwärtig ist die Frage zu lösen, ob der Analogieschluß von der sogen. „Bleiverseifung“, richtig Bleiseifenbildung in Ölfarben mit basischen Bleifarben, auf eine Zinkseifen- und Titanseifenbildung berechtigt oder unberechtigt ist, sowie ob bei den basischen Bleifarben Bleisuboxyd, Bleioxyd, Mennige, Bleisuperoxyd, Bleiweiß, Sulfobleiweiß auf- oder absteigende Energie für Metallseifenbildung feststellbar ist; anstrichtechnisch-wirtschaftlich ausgedrückt, welche der derzeitigen Bleifarben infolge Maximums der Bleiseifenbildung und der anstrichtechnischen Qualitäten der entstandenen Seifen die beste Eisenschutzfarbe für Grund- oder Deckanstrich ist. Bei dieser Farbe wird dann ihre „Ölunechtheit“ zur höchsten anstrichtechnischen Tugend. Hier tritt die Frage auf, ob hier die Metallseifen im Zustande der Oleose schon anstrichtechnisch verbessernd wirken oder im Oleogelzustande.

Die frühesten Untersuchungen zu diesem Gegenstand in Deutschland unternahm M. Ragg<sup>4)</sup> allerdings nicht an frischen Ölfarben, was am nächsten lag, auch nicht an gelagerten, was den Gegenstand ebenfalls rascher gefördert

<sup>1)</sup> A. Eibner: Der Echtheitsbegriff bei Malmaterialien; Ölunechte mineralische Farbstoffe: Farbentz. 18 (1912), Nr. 20.

<sup>2)</sup> Farbentz. (1907/08), S. 1241; ebenda (1910), S. 2057; (1912/13), S. 578. M. Ragg, Die Schiffboden und Rostschutzfarben, S. 76.

<sup>3)</sup> Z. angew. Chem. 41 (1928), Nr. 7, S. 181.

<sup>4)</sup> Farbentz. 34 (1928), Nr. 9, S. 563.