**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische
Chemie der Universität Göttingen.**

LVII.

**Über die Legierungen des Kaliums mit Aluminium,
Magnesium, Zink, Cadmium, Wismut, Zinn und Blei.**

Von

D. P. SMITH.

Mit 9 Figuren im Text.

Einleitung.

Die genannten Legierungen des Kaliums sind bisher noch nicht untersucht worden, und da über die analogen Na-Verbindungen eine ausführliche Arbeit von MATHEWSON¹ vorliegt, so schien es mir von Interesse, die analogen K-Legierungen zu untersuchen, um das Verhalten des K und des Na zu anderen Metallen miteinander vergleichen zu können.

Zu diesem Zwecke wurde die von Herrn Prof. TAMMANN² ausgebildete Methode der thermischen Analyse angewandt, deren Ergebnisse, soweit dies möglich war, durch mikroskopische Untersuchung der Legierungen vervollständigt wurden.

Das als Ausgangsmaterial dienende Kalium enthielt keine nachweisbaren Mengen anderer Metalle, auch keine spektroskopisch nachweisbaren Spuren von Natrium. Der Schmelzpunkt des K wurde durch Bestimmung einer Abkühlungskurve zu 63.6° gefunden. Auf der Abkühlungskurve fand sich ein gut ausgeprägter Haltepunkt, bei dem sich die Temperatur 780 Sekunden konstant erhielt. Zur Vorbereitung wurde das Kalium auf folgende Weise behandelt. Die käuflichen Kugeln wurden, nach mechanischer Entfernung des Oxyds, auf kurze Zeit in Benzol eingetaucht, welches mit wenig Amylalkohol versetzt war. Die so erhaltenen blanken Stückchen wurden

¹ *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 94; **48** (1906), 191; **50** (1906), 171.

² *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 303; **45** (1905), 24; **47** (1905), 294.

dann der Reihe nach mit Benzin und mit Äther abgewaschen und nach Verdampfung des letzteren in mit Benzin verdünntes Vaselineöl gebracht, welches sich in einem tarierten Wagegläschen befand. Nachdem das Kalium gewogen und durch nochmaliges Waschen mit Benzin und mit Äther wieder vom Öl befreit war, wurde es sofort in das unten beschriebene Schmelzrohr hineingebracht. Um Verluste durch Oxydation möglichst zu vermeiden, fanden Reinigung und Abwägung des Kaliums immer gleich vor einem Versuch statt. Das zur Untersuchung dargestellte Volumen der Legierungen betrug in der Regel 10 ccm.

Als Schmelzrohre wurden solche aus Jenenser, schwer schmelzbarem Glas benutzt, deren Länge je 15 cm und deren innerer Durchmesser je 15 mm betrug. Da diese Gefäße öfters zersprangen, so waren sie außen von einem ähnlichen dicht anliegenden Rohr umgeben. Dieses tauchte bis fast zum oberen Ende in ein etwa 5 cm weites, unten geschlossenes Eisenrohr, welches eine Länge von 16 cm hatte und mit Sand gefüllt war. Die Erhitzung geschah mittels eines großen Gasbrenners und der ganze Apparat war gegen Luftzug durch eine Asbesthülse geschützt.

Eine Messingkappe, welche drei Löcher zur Einführung des Gaseinleitungsrohres, des Thermoelementes und des Rührers hatte, schloß oben das Schmelzrohr. Zur Einführung der Metalle konnte die eine Hälfte der Kappe leicht entfernt werden und wieder auf ihre frühere Stellung gebracht werden, so daß das zentral sich in der Schmelze befindende Thermoelement nicht verschoben wurde.

Zur Messung der Temperatur wurde ein aus Platin und Platinrhodium bestehendes Thermoelement benutzt. Der sich im Schmelzrohr befindende Teil desselben wurde gegen die Wirkung der Schmelze durch ein enges Rohr aus Jenenser Glas geschützt, während zur Isolierung der eine Draht von einer Porzellankapillare umschlossen war. Die mit dem Thermoelement erhaltenen Temperaturen wurden dadurch an die Skala des Luftthermometers angeschlossen, daß man öfters die Schmelzpunkte geeigneter reiner Metalle, deren Schmelztemperaturen genau bekannt sind, bestimmte. Das geschah insbesondere jedesmal, wenn eine neue Lötstelle des Thermoelementes gebraucht wurde.

Als Rührer diente im allgemeinen ein starker Eisendraht, welcher unten spiralförmig umgebogen war. Nur bei den Versuchen mit Zink mußte ein Glasrührer benutzt werden, da Eisen sich in geschmolzenem Zink auflöst. Während der Feststellung der Ab-

kühlungskurven wurde fortwährend gerührt, bis dies nicht mehr möglich war.

Da bei fast allen Versuchen die Temperatur so hoch gesteigert werden mußte, daß Paraffinöl als Schutzmittel gegen Oxydation nicht verwandt werden konnte, so wurde immer ein rascher Strom trockenen Wasserstoffes durch das Schmelzrohr hindurch geleitet. Daß hierdurch kein merklicher Einfluß auf die Schmelzpunkte der Legierungen ausgeübt worden ist, zeigt folgender Versuch. Eine Probe von 8.5 g reinem Kalium wurde unter Paraffinöl geschmolzen und ihr Schmelzpunkt mit einem empfindlichen Thermometer bestimmt. Nach sorgfältiger Entfernung des Öles, durch Abwaschen mit Benzin und Äther, wurde das Kalium dann unter den bei allen Versuchen herrschenden Bedingungen zwei Stunden im Wasserstoffstrom auf etwa 500° erhitzt; worauf der Schmelzpunkt wieder mit dem früher benutzten Thermometer bestimmt wurde. Durch Wirkung des Wasserstoffes war der Schmelzpunkt des Kaliums um nicht mehr als 0.1° verändert worden, die Wirkung des Wasserstoffes kann also ohne Bedenken vernachlässigt werden.

Das Versuchsverfahren war bei allen Schmelzen der sämtlichen Metallpaare, mit wenigen an den betreffenden Stellen erwähnten Ausnahmen, dasselbe. Nach Abwägung einer Menge Kalium, welche dem Gesamtvolumen von 10 ccm und der gewünschten Zusammensetzung der Legierung möglichst entsprach, wog man die entsprechende Menge des anderen Metalles ab, und setzte sie dem sich schon im Schmelzrohre befindenden Kalium hinzu. Darauf wurde erhitzt, bis sich mit dem Rührer keine festen Teilchen mehr wahrnehmen ließen. Nachdem die Masse flüssig geworden war, löschte man die Flamme aus, schob das Glasrohr mit dem Thermoelement in die Schmelze und beobachtete in Intervallen von 10 Sekunden die Temperatur der Schmelze.

Die auf diese Weise erhaltenen Angaben wurden auf Millimeterpapier aufgetragen, um die Zeitdauer der Haltepunkte graphisch zu bestimmen, wie das von Herrn Prof. TAMMANN¹ beschrieben worden ist. Diese Zeitdauern sind ohne irgendwelche Korrektion in den Tabellen aufgenommen. Eine Reduktion auf die Gewichtseinheit hielt ich deshalb für unnötig, weil dieselbe bei meinen Fällen keine merkliche Verschiebung der Konzentration, bei welcher die Zeitdauer ein Maximum erreicht, sowie keine Verschiebung der-

¹ Z. anorg. Chem. 47 (1905), 289.

jenigen Konzentration, bei welcher sie verschwindet, bewirken würde. Da ferner immer mit konstanten Volumen unter denselben Versuchsbedingungen gearbeitet wurde, so war die Abkühlungsgeschwindigkeit in allen Legierungen bei derselben eutektischen Temperatur dieselbe, weshalb eine Korrektion wegen Verschiedenheiten der Abkühlungsgeschwindigkeit nicht anzubringen notwendig war.

Außer in den später zu besprechenden Fällen der Magnesium- und der Aluminiumschmelzen, wirkten bei Temperaturen unterhalb 500° selbst die Schmelzen mit hohem Kaliumgehalt nur oberflächlich auf die Wand des Glasgefäßes ein, wobei sich ein rauher stahlfarbiger Spiegel bildete, wodurch die Legierungen fest am Glase hafteten. Bei höheren Temperaturen dagegen nahm die Einwirkung der Schmelzen auf die Glasgefäße außerordentlich rasch zu, so daß oberhalb 700° die dünne Glaskapillare, welche das Thermoelement schützte, nur wenige Minuten der Wirkung des Kalium standhielt.

Das Verhalten von Kalium zu Aluminium.

Eine quantitative Analyse des benutzten Aluminiums ergab 99.4 % Al, 0.16 % Si und eine Spur Eisen.

Beim Erhitzen der Kalium-Aluminiumschmelzen wurden die Röhren aus Jenenser Glas, soweit sie in Berührung mit dem geschmolzenen Aluminium kamen, geschwärzt. Das Kalium dagegen griff viel weniger das Glas an und bildete den früher erwähnten stahlfarbigen Spiegel an der Wand.

Auf allen Abkühlungskurven wurden je zwei Haltepunkte, einer beim Schmelzpunkte des Aluminiums und der andere beim Schmelzpunkte des Kaliums, gefunden. Nur in der Schmelze mit 5 Atomproz. Kalium wurde ein Haltepunkt beim Schmelzpunkt des Kaliums

Tabelle 1.

Gewichts- prozente K	Atom- prozente K	1. Haltepunkt		2. Haltepunkt	
		Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.
0.0	0.0	657	240	—	—
7.1	5.0	656	225	—	—
25.9	20.0	657	190	64	120
68.5	60.0	654	90	63	390
93.1	90.0	655	25	61	540
100.0	100.0	—	—	63	600

nicht beobachtet, da die Lötstelle des Thermoelementes sich in der Aluminiumschicht in ziemlicher Entfernung von der Kaliumschicht befand.

Die Zeitdauer der Krystallisation beim Schmelzpunkt des Aluminiums wird, der Extrapolation nach zu urteilen, bei etwa 100 % Kalium Null, und die Zeitdauer des Haltepunktes beim Schmelzpunkt des Kaliums wird, nach Extrapolation zu urteilen, bei etwa 100 % Aluminium Null.

Da ein Zusatz von Kalium zu Aluminium und andererseits ein Zusatz von Aluminium zu Kalium den Schmelzpunkt dieser beiden Metalle nicht verändert, so sind die beiden flüssigen Metalle in der Nähe des Aluminiumschmelzpunktes praktisch nicht mischbar. Sie bilden auch keine Verbindung miteinander. Hiermit sind die Resultate der Untersuchung der Aluminium-Kaliumreguli in Übereinstimmung. Dieselben bestehen aus einer oberen weichen Schicht, welche den Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften des Kaliums besitzt und aus einer unteren harten Schicht von den Eigenschaften und dem Schmelzpunkt des Aluminiums. Auf den Schliffflächen der unteren Schicht ließen sich schon mit der Lupe kleine Einschlüsse von Kalium beobachten. In der oberen Schicht war dagegen auch mit dem Mikroskop kein Al zu sehen.

Fig. 1.

Das Verhalten von Kalium zu Magnesium.

Das benutzte Magnesium enthielt keine nachweisbaren Mengen anderer Metalle, eine quantitative Analyse ergab 99.9 % Mg.

Magnesium schwärzt noch stärker als Aluminium das Jenenser Glas, doch wurde hierdurch keine Änderung seines Schmelzpunktes hervorgerufen. Das Verhalten von Kalium zu Magnesium ist dem von Kalium zu Aluminium außerordentlich ähnlich. Es wurden wieder auf den Abkühlungskurven dieser Schmelzen je zwei Haltepunkte, beim Schmelzpunkt des Magnesiums und beim Schmelzpunkt des Kaliums, gefunden, wie aus Fig. 2 und Tabelle 2 zu ersehen

ist. Hieraus folgt, daß flüssiges Kalium und flüssiges Magnesium sich praktisch gegenseitig nicht lösen und auch keine Verbindungen miteinander bilden.

Tabelle 2.

Gewichts- prozente K	Atom- prozente K	1. Haltepunkt		2. Haltepunkt	
		Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.
0.0	0.0	650	230	—	—
15.3	10.0	650	205	—	—
47.1	30.0	658	160	63	210
94.0	90.0	654	20	64	420
100.0	100.0	—	—	61	480

Fig. 2.

Die Löslichkeit des Kaliums in Magnesium ist also bedeutend kleiner als diejenige des Natriums, welche MATHEWSON bei 638° zu 1.6 % bestimmt hat.

Die Kalium-Magnesiumreguli bestanden, wie die Kalium-Aluminium, aus einer weichen und einer harten Schicht. Mit zunehmendem Kaliumgehalt der Schmelzen wurde die weiche Schicht beständig größer, während die harte Schicht kleiner wurde. Liefs man unter Umrühren abkühlen, so war unter dem Mikroskop kein

Magnesium in der Kaliumschicht zu sehen. In der Magnesiumschicht befand sich dagegen eine kleine Anzahl von Kalium Einschlüssen.

Kalium-Zinklegierungen.

Bei der Untersuchung der Kalium-Zinklegierungen mußten an Stelle von Eistrührern Stäbe aus Jenenser Glas verwendet werden, da sich Eisen in den Schmelzen mit höherem Zinkgehalt¹ leicht auflöst. Die Glasstäbe wurden unten umgebogen, wodurch ein inniges Mischen der Metalle erreicht wurde.

¹ V. VEGESACK, Z. anorg. Chem. 52 (1907), 30.

Tabelle 3.

Gewichts- procente K	Atom- procente K	Beginn d. Krystallisat.			Umwandlung			Eutektischer Haltepunkt	
		Temp. in °		Gesamt- zeitdauer in Sek.	Temp. in °		Gesamt- zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.
		1. An- stieg	2. An- stieg		1. An- stieg	2. An- stieg			
0.0	0.0	—	—	—	—	—	—	419	360
1.2	2.0	586	—	20	—	—	—	421	275
4.4	7.0	580	586	130	—	—	—	418	90
5.5	9.0	586	591	110	446	456	90		
7.5	12.0	584	584	100	439	468	95		
9.6	15.0	587	—	80	439	453	100		
11.6	18.0	582	592	120	516	—	90		
13.1	20.0	593	594	115	448	443	65		
16.7	25.0	590	—	110	571	—	80	61	120
18.9	28.0	585	589	90	—	—	—	—	—
22.2	32.0	586	586	65	486	—	25	—	—
24.4	35.0	580	585	85	—	—	—	—	—
29.1	40.0	592	—	90	566	567	50	63	210
47.4	60.0	588	—	70	—	—	—	57	420
75.9	80.0	588	579	30	—	—	—	63	480
88.7	93.0	580	—	10	—	—	—	59	600
95.4	97.0	582	—	5	—	—	—	60	570
96.4	98.0	568	—	—	—	—	—	62	600
100.0	100.0	—	—	—	—	—	—	63	600

Auf den Abkühlungskurven der Mischungen von Kalium und Zink findet man bei etwa 585° zwei aufeinander folgende Wärmeeffekte. Nur bei den ganz kaliumreichen und ganz kaliumarmen Legierungen ist nur ein solcher zu bemerken. Diese Wärmeeffekte sind am größten bei etwa 9 Atomproz. Kalium. Die Art und Weise des Eintrittes der Wärmeeffekte wird für die Schmelzen mit 7, 9, 12 und 18 Atomproz. Kalium durch die Abkühlungskurven in Fig. 4 illustriert.

Man sieht, daß zuerst eine Ausscheidung mit geringer Unterkühlung eintritt. Darauf fällt die Temperatur um 5—15°, worauf nochmals ein schnelles Steigen eintritt, wobei die bei der ersten Ausscheidung erreichte Temperatur sogar bis zu 10° überschritten werden kann. In der Tabelle 3 sind die maximal erreichten Temperaturen für den ersten und zweiten Aufstieg aufgeführt. Neben ihnen ist die Gesamtzeitdauer der Verzögerung bei der Abkühlung verzeichnet. Dasselbe ist betreffs der Umwandlung, deren Temperaturen außerordentlich variable sind, ausgeführt worden.

Fig. 4.

erstens der Umstand, daß mit der Konzentration sich die Stärke der beiden Wärmeeffekte bei 585° in gleicher Weise ändert. Der zweite Wärmeeffekt kann also nicht durch eine Änderung in der Zusammensetzung der Krystallart, welche den ersten Wärmeeffekt bedingt, verursacht werden.

Nachdem sich der erste Anstieg der Temperatur vollzogen hat, erhärten die Legierungen von 7—60 Atomproz. K in der Weise, daß der Rührer in denselben unbeweglich wird. Die kaliumreichen Legierungen enthalten bis zur Temperatur des Schmelzpunktes des Kaliums viel Flüssigkeit, und die zinkreichen bis zum Schmelzpunkt des Zinks. Da sich bei einer Konzentration von 10—30 Atomproz. K immer dieselben Wärmeeffekte bei etwa 585° wiederholen, so muß es sich hier um die Bildung ein und derselben Verbindung aus den Kalium-Zinkemulsionen handeln. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ergibt sich angenähert aus folgenden Tatsachen.

1. Die Zeitdauer der Krystallisation beim Schmelzpunkt des Zinks verschwindet, nach Extrapolation zu urteilen, bei etwa 9.4 Atomproz. K. Da aber auf der Abkühlungskurve der Schmelze mit 9 Atomproz. K dieser Haltepunkt gar nicht vorhanden ist, so ist der genannte Wert wahrscheinlich etwas zu hoch.

2. Die Zeitdauer des Haltepunktes beim Schmelzpunkt des Kaliums scheint bei etwa 8 Atomproz. K Null zu werden. Indessen wurde die Bestimmung dieser Zeitdauer sehr durch den Umstand erschwert, daß bei Konzentrationen zwischen 18 und 35 Atomproz. die Gefäße meistens in der Nähe von 440° zersprangen.

3. Die Gesamtdauer der Wärmeeffekte bei 585° hat bei etwa 7 Atomproz. ihr Maximum.

Als die wahrscheinlichste Zusammensetzung der Verbindung muß man also eine solche zwischen 7 und 8 Atomproz. K annehmen; die Formel $K Zn_{12}$ erfordert 7.7 Atomproz. K.

Zwischen 510° und 405° treten in den Legierungen von 9 bis 32 Atomproz. K noch zwei sehr deutliche Wärmeeffekte auf, wie bei den in Fig. 4 wiedergegebenen Abkühlungskurven zu sehen ist. Die Gesamtzeitdauer dieser beiden Wärmeeffekte ändert sich ziemlich unregelmäßig mit der Konzentration, was auch, wie es im Diagramm ersichtlich ist, betreffs der Gesamtzeitdauer der beiden ersten Wärmeeffekte der Fall ist. Der Grund dieser Unregelmäßigkeiten ist wahrscheinlich vor allem darin zu suchen, daß schon bei der Krystallisation aus den Schmelzen nicht die ganze Masse gleichmäßig emulsiert ist und deshalb lokal Überschüsse von Zn resp.

K übrig bleiben. Aus diesem Grunde kann natürlich weder aus der Abhängigkeit der Zeitdauer der beiden ersten Wärmeeffekte von der Konzentration mit Sicherheit auf die Zusammensetzung der Verbindung geschlossen werden, noch kann mit Sicherheit behauptet werden, daß die beiden zweiten Wärmeeffekte auf die Umwandlung der Verbindung KZn_{12} zurückzuführen sind. Merkwürdig ist es, daß diese Umwandlung sich nur in solchen Legierungen vollzieht, in denen freies Kalium vorhanden ist. Bei den Legierungen mit mehr als 40 Atomproz. K tritt diese Umwandlung auch nicht ein, obwohl man dieselbe, wenn sie eintreten würde, ihren Wärmeeffekten bei 10–40 Atomproz. K nach zu urteilen, noch finden sollte.

Gewöhnlich zersprangen bald nach dem Eintritt der Umwandlung die Glasröhren, was in der Regel deutlich zu hören war. In kaliumreichen Schmelzen von 40 Atomproz. K an, blieb das Zerspringen aus.

Die Struktur der Legierungen von 0–40 Atomproz. K ist so feinkörnig, daß dieselbe nur bei starker Vergrößerung aufgelöst werden konnte. Die Schliffe aber konnten nicht so gut hergestellt werden, daß die Anwendung einer solchen Vergrößerung deutliche Bilder ergab.

Unserer Auffassung nach scheinen also die Verhältnisse bei Kalium und Zink sehr einfach zu liegen, und zwar sind sie denen, von MATHEWSON¹ beim Na und Zn gefunden, sehr ähnlich. Kalium und Zink scheinen sich bei 600° in flüssigem Zustande gegenseitig fast gar nicht zu lösen. Bei etwa 585° beginnt die Ausscheidung der Verbindung KZn_{12} (?) aus den Kalium-Zinkemulsionen, und zwar bildet sich zuerst eine nicht stabile Krystallform, welche dann unter starker Wärmeentwicklung in eine stabilere übergeht. Bei weiterer Abkühlung tritt dann nochmals wahrscheinlich eine doppelte Umwandlung der stabileren Krystallform ein.

Die Legierungen von Kalium mit Cadmium.

Da beim Mischen der beiden flüssigen Metalle kein merkbarer Wärmeeffekt eintritt, so wurden die Stücke der abgewogenen Metalle zusammen erhitzt und die Schmelzen gut umgerührt, worauf die Abkühlungskurven bestimmt wurden.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt und in dem Zustandsdiagramm Fig. 5 verzeichnet. Die Tabelle enthält zunächst die Temperaturen, bei denen für die betreffende

¹ l. c.

Tabelle 4.

Gewichts- prozente K	Atom- prozente K	Beginn der Krystallisation		1. Haltepunkt		2. Haltepunkt	
		Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in sek.
0.0	0.0	—	—	322	420		
1.1	3.0	452 [4]		324	285		
1.7	5.0	479 [35]		324	155		
2.6	7.0	487 [23]		323	50		
3.3	9.0	486 [1]		471 [1]	30		
3.7 ¹	10.0	478 [35]		466 [6]	85		
4.5	12.0	479 [18]		469 [4]	160		
4.9	13.0	473 [11]		467 [5]	40		
5.3	14.0	472		468 [3]	100		
5.8	15.0	471 [6]		467 [3]	165		
7.0	18.0			469 [3]	310		
8.0	20.0			468 [8]	300	— ²	—
10.3	25.0			468 [4]	260	— ²	—
18.8	40.0			468 [4]	210	63	180
39.1	65.0			468 [5]	110	62	300
50.8	75.0			464	75	63	360
75.9	90.0			467 [4]	30	65	420
100.0	100.0			—	—	63	480

¹ Bei dieser Schmelze wurden die Temperaturen wegen starker Unterkühlung zu niedrig gefunden.

² Die dünne Kaliumschicht, welche die Schmelze bedeckte, war zu weit von der Lötstelle des Thermoelements entfernt, um bei ihrer Krystallisation eine merkbare Wirkung auf das Thermolement auszuüben.

Konzentration die Ausscheidung einer Krystallart beginnt, sowie (in Klammern) die Anzahl von Graden, um welche die Schmelze sich unterkühlt hatte. Die folgenden Spalten geben die Temperaturen der auf den Abkühlungskurven beobachteten Haltepunkte, sowie die zu diesen gehörigen Krystallisationszeiten und Unterkühlungen. Letztere sind auch hier in Klammern angegeben. Der Teil des Zustandsdiagrammes zwischen 0 und 25 Atomproz. Kalium und 300—500° ist auf den vierfachen Maßstab vergrößert in Fig. 6 wiedergegeben.

Bei 468° ist im flüssigen Zustande eine Mischungslücke, die von etwa 17—99 Atomproz. Kalium reicht. Die Existenz dieser Lücke folgt aus der Beobachtung, daß in diesen Reguli eine Schicht von fast reinem Kalium zu sehen ist. Die Grenzen der Mischungslücke bei 468° werden durch folgende thermische Beobachtungen bestimmt.

Auf den Abkühlungskurven aller Schmelzen, welche mehr als 40 Atomproz. Kalium enthielten, wurden je zwei Haltepunkte, einer bei 468° und der andere beim Schmelzpunkt des Kaliums, gefunden.

Fig. 5.

In den Schmelzen zwischen 40 und 12,5 Atomproz. wurde der Haltepunkt beim Schmelzpunkt des Kaliums wegen der zu großen Entfernung der Lotstelle des Thermoelementes von der Kaliumschicht, deren Menge ja mit wachsendem Cadmiumgehalt abnimmt,

nicht mehr beobachtet. Die Zeitdauer der Krystallisation bei 468° wird, der Extrapolation nach zu urteilen, zwischen 99 und 100 Atomproz. Kalium Null, und die Zeitdauer des Haltepunktes beim Schmelzpunkte des Kaliums wird, nach Extrapolation zu urteilen, bei etwa 12.5 Atomproz. Kalium Null. Bei 17.2 Atomproz. hat, in Übereinstimmung hiermit, die Zeitdauer des Haltepunktes bei 468° ein Maximum. Die Löslichkeit des Kaliums in Cadmium ist also bei 468° schon außerordentlich gering. Nach Punkten der Kurve EH , auf der sich primär die Verbindung KCd_7 ausscheiden mußte, ist nicht gesucht worden, da der außerordentlich steile Verlauf dieser Kurve die Möglichkeit, die Temperatur des Beginnes der Krystallisation zu finden, unwahrscheinlich machte. Flüssiges Cadmium löst also bei etwa 500° bis 17 Atomproz. Kalium auf. Aus diesen homogenen Schmelzen krystallisieren zwei Verbindungen.

Wie man aus dem Hilfsdiagramm Fig. 6 ersieht, steigt die Kurve des Beginnes der Krystallisation vom Schmelzpunkt des Cadmiums bei 322° bis zu etwa 487° , zum Punkte B . Hier erreicht sie ein Maximum, den Schmelzpunkt der cadmiumreichsten Verbindung, deren Zusammensetzung sich aus folgenden Tatsachen ergibt.

Die Zeitdauer der Krystallisation des Cadmiums bei 322° wird bei etwa 8.0 Atomproz. Kalium Null, wie man durch Extrapolation findet. Die Zeitdauer des Haltepunktes bei 473° verschwindet bei etwa 8.4 Atomproz. Kalium. Das Mittel aus diesen beiden Bestimmungen ist 8.2 Atomproz., während die Formel KCd_{11} 8.3 Atomproz. erfordert. Als wahrscheinlichste Zusammensetzung der Verbindung ist also KCd_{11} angenommen worden. Es muß aber bemerkt werden, daß die Formel KCd_{12} der Zusammensetzung 7.7 Atomproz. Kalium entsprechen würde, das heißt einer solchen, welche nur um 0.5 Atomproz. mehr vom gefundenen Mittel abweicht; und man darf kaum behaupten, daß diese Abweichung die mögliche Fehlergrenze übersteigt.

Zwischen B und der Grenze der Mischungslücke (D), bei etwa 17 Atomproz. Kalium weist die Kurve des Beginnes der Krystallisation zwei Äste auf. Auf dem Ast BC scheidet sich die Verbindung KCd_{11} aus. Auf dem Ast CD scheidet sich dagegen die zweite Verbindung aus. Bei 473° bildet sich diese Verbindung aus den Schmelzen von 8.3—13 Atomproz. Kalium durch Reaktion der Verbindung KCd_{11} mit der Schmelze C . Die Zusammensetzung dieser Verbindung entspricht wahrscheinlich der Formel KCd_7 , denn die Zeitdauer des Haltepunktes bei 468° verschwindet bei 12.4 Atom-

proz. Kalium, während der Formel KCd_7 , 12.5 Atomproz. entspricht. Sowohl die Verbindung KCd_{11} als auch die Verbindung KCd_7 , krystalli-

Fig. 6.

sieren aus den Schmelzen, nachdem eine mehr oder weniger starke Unterkühlung stattgefunden hat. Die Unterkühlungen sind in Tab. 4 (in Klammern) verzeichnet. Wenn die Unterkühlung erheblich war, wie in der Schmelze mit 10 Atomproz. Kalium, wo sie 35° betrug, so stieg die Temperatur während der Krystallisation schnell an, und fiel dann wiederum steil ab, wobei sich ein Haltepunkt auf der Abkühlungskurve nicht bildete. Infolgedessen ist die Temperatur des Beginnes der Krystallisation der Schmelze mit 10 Atomproz. Kalium zu tief gefunden. Dasselbe gilt auch für die Temperaturen, bei denen sich nach Ausscheidung der ersten Krystallart eine zweite bildet, und deshalb liegen diese Temperaturen bei den Schmelzen mit 9, 10 und 12 Atomproz. Kalium unregelmäßig verteilt unterhalb der eutektischen Horizontalen, welche durch den Punkt *C* gehen muß. Auch auf der Horizontalen bei 468° tritt die Krystallisation fast immer mit einer geringen Unterkühlung von $3\text{--}5^{\circ}$ ein. Hier scheidet sich aus der cadmiumreichen Schicht *D* die Verbindung KCd_7 aus. Da diese Verbindung auch auf dem Kurvenast *CD* sich immer mit etwa derselben Unterkühlung ausscheidet, so wäre darin eine Übereinstimmung zu erblicken. Auffallend ist es aber, daß auf der Horizontalen *Dd*, wo der Haltepunkt durch Bildung der kaliumreichen Schicht *E* bedingt wird, ebenfalls geringe Unterkühlungen von $3\text{--}5^{\circ}$ auftreten. Da gewöhnlich bei der Bildung einer flüssigen Phase Unterkühlungen nicht beobachtet werden, so ist hier das Auftreten der Unterkühlung eine abnorme Erscheinung.

Die mikroskopische Untersuchung der Legierungen war durch die starke Oxydationsfähigkeit der Schmelzen erheblich erschwert. Es ließ sich folgendes feststellen. Die Reguli von 0—7 Atomproz. Kalium zeigen deutlich eine dunkle primär ausgeschiedene Krystallart, welche von den helleren Krystalliten des Cadmiums umgeben ist. Zwischen 9 und 12 Atomprozent Kalium sind die primären Krystalle, ihrer Form nach, mit den primär gebildeten Krystalliten zwischen 0 und 7 Atomproz. identisch, im Vergleich zu der sie umgebenden dunklen Grundmasse erscheinen sie aber hell. Ferner ist hervorzuheben, daß in der Legierung mit 13 Atomproz. Kalium in großer Menge eine Krystallart, umgeben von wenig Eutektikum, vorhanden ist. Diese Krystalle unterscheiden sich nicht deutlich von den primär gebildeten Krystallen in den benachbarten kaliumärmeren und kaliumreicheren Legierungen. Sie haben die Form von unvollständig ausgebildeten Würfeln. Von etwa 40 Atomprozent Kalium an ist schon makroskopisch das Vorhandensein einer

zweiten, aus fast reinem Kalium bestehenden Schicht, deutlich zu erkennen.

Die Existenz der beiden Verbindungen KCd_{11} und KCd_7 scheint mir sicher gestellt, doch sind die Verhältnisse zwischen 14 und 17 Atomproz. nicht als sicher festgestellt zu betrachten. Eine weitere Verfolgung derselben schien mir aber, wegen des Auftretens der Unterkühlung und der Schwierigkeit der mikroskopischen Untersuchung dieser Schiffe, keine Resultate zu versprechen.

Die Kalium-Wismutlegierungen.

Die Wärmeentwicklung bei der Vereinigung von Wismut und Kalium ist so groß, daß beim Zusammenschmelzen der Metalle die Schmelzrohre gewöhnlich zersprangen, und aus der Schmelze mit 60 Atomproz. Kalium kleine Teilchen mit größter Heftigkeit aus der Flüssigkeit hinausgeschleudert wurden.

Infolgedessen wurde nach einigen Versuchen das bei den anderen Metallpaaren übliche Verfahren insoweit geändert, daß das Wismut in kleinen Stückchen in das geschmolzene und auf 100° erhitze Kalium eingetragen wurde. Hierbei wurde bemerkt, daß das Zischen, welches nach dem Eintragen jedes Wismutstückchens stattfand, immer aufhörte, sobald die Konzentration von etwa 25 Atomproz. Wismut überschritten wurde. Hieraus geht hervor, daß die große Wärmetönung durch Bildung der Verbindung K_3Bi bedingt wird.

Kalium und Wismut bilden vier Verbindungen miteinander. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ergibt sich nach der thermischen Analyse in folgender Weise: Wegen starker Unterkühlung ist die Temperatur des Beginnes der Krystallisation der Schmelze mit 32 Atomproz. Kalium zu tief gefunden worden. Das Maximum der Kurve des Beginnes der Krystallisation liegt zwischen 30 und 35 Atomproz. Kalium. Die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 260° verschwindet bei 34.0 Atomproz. Kalium und die bei 336° bei 33.6 Atomproz. Kalium. Das Mittel aus diesen beiden Bestimmungen beträgt 33.8. Die Formel der Verbindung KBi_2 erfordert 33.33 Atomproz. Kalium.

Außer der Verbindung KBi_2 gibt es noch eine zweite Verbindung, welche ebenfalls zu einer homogenen Flüssigkeit schmilzt und infolgedessen einen Schmelzpunkt hat, der einem Maximum der Kurve des Beginnes der Krystallisation entspricht. Dieser Ver-

Tabelle 5.

Gew.- Proz. K	Atom- Proz. K	Beginn der Krystallisation		1. Haltepunkt		2. Haltepunkt		3. Haltepunkt	
		Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.
0.0	0.0	269	555					—	—
0.2	1.0	268						263 [4]	440
0.6	3.0	279						264 [2]	560
2.0	10.0	379						263 [3]	430
4.4	20.0	475 [2]						253 [2]	265
5.8	25.0	516						261 [9]	250
7.4	30.0	542 [6]						258 [2]	75
8.1	32.0	588 [7]						258 [5]	40
9.2	35.0	552 [1]				337	10		
11.1	40.0	543 [4]				336 [3]	50		
13.3	45.0	513				341 [2]	125		
14.2	47.0	441				336 [4]	160		
15.7	50.0	—				341 [3]	220		
17.5	53.0	366 [1]				342 [2]	120		
18.8	55.0	384	—	374	50	334	35		
20.6	58.0	412	—	372	45	—	—		
21.9	60.0	—	—	420	120	—	—		
25.9	65.0	— ²	—	422	80	258	15		
30.4 ¹	70.0	617	—	420	40	273	30		
36.1	75.0	671	80			280	40		
42.9	80.0	628	—			280	20	60	120
46.2	82.0	606	—			274 ³	10	— ³	—
52.1	85.0							60	210
66.2	91.0							62	330
86.9	97.0							64	420
100.0	100.0							63	480

¹ Das Schmelzrohr zersprang bei etwa 268°.

² Der Beginn der Krystallisation wurde wegen des kleinen Wärmeeffektes nicht wahrgenommen.

³ Die Abkühlung dieser Schmelze wurde nicht unterhalb 200° verfolgt.

bindung kommt die Formel K_3Bi , wie aus den folgenden Tatsachen hervorgeht, zu.

Die Abkühlungskurve der Schmelze bei 75 Atomproz. Kalium besitzt nur einen Haltepunkt, bei 671°; ferner wird die Zeitdauer des Haltepunktes bei 420° bei 75.1 Atomproz. Kalium Null, und die Zeitdauer des Haltepunktes bei 63° wird bei 74.4 Atomproz. Null. Das Mittel aus diesen beiden Bestimmungen beträgt 74.75 Atomproz. Der Formel K_3Bi entspricht 75.0 Atomproz. Kalium.

Außerdem wurden bei etwa 280° auf den Abkühlungskurven

der Schmelzen von 65—82 Atomproz. Kalium Haltepunkte gefunden.
Bei der Abkühlung der Schmelze mit 75 Atomproz. Kalium platzte

Fig. 7.

wenige Grade unterhalb des Haltepunktes bei 280° das Gefäß, in dem sich die Legierung befand, regelmäÙig.

Die Zeitdauer des Haltepunktes bei 280° scheint ein Maximum

bei 75 Atomproz. Kalium zu haben. Merkwürdigerweise nimmt dieselbe mit steigendem Kaliumgehalt schnell ab, denn ein Haltepunkt auf den Abkühlungskurven der Schmelzen mit 85, 91 und 97 Atomproz. wurde nicht mehr gefunden. Aller Wahrscheinlichkeit nach handelte es sich also hier um die Umwandlung von βK_3Bi in αK_3Bi , und zwar geht diese Umwandlung, was ja nicht häufig vorkommt, bei Wärmeentziehung oder Volumvergrößerung vor sich. Schliesslich ist zu bemerken, daß die Temperatur dieser Haltepunkte ein Maximum bei etwa 75 Atomproz. Kalium besitzt. Da aber die Annahme von Mischkrystallen in der fraglichen Konzentration ausgeschlossen ist, so ist jene Abhängigkeit der Temperatur der Haltepunkte von der Konzentration wohl darauf zurückzuführen, daß je kleiner die freiwerdende Menge wird, bei um so tieferer Temperatur das Thermoelement den Eintritt der Umwandlung anzeigt.

Außerdem bilden sich noch zwei KBi-Verbindungen, von denen der ersten wahrscheinlich die Formel K_3Bi_2 zukommt. Dieser Verbindung entspricht die Zusammensetzung 60 Atomproz. K. Eine Schmelze dieser Zusammensetzung hat nur einen Haltepunkt, von maximaler Zeitdauer, bei 420° . Die Legierungen von 60—75 Atomproz. K weisen alle bei 420° einen Haltepunkt auf, weil sich bei der Abkühlung bis zu dieser Temperatur die Schmelze mit 60 Atomproz. K bildet, welche dann krystallisiert. Die Zusammensetzung der Verbindung K_3Bi_2 wird noch durch den Umstand gestützt, daß die Zeitdauer der Umwandlung von βK_3Bi in αK_3Bi bei etwa 60 Atomproz. K verschwindet.

Schliesslich bildet sich aus den Krystallen K_3Bi_2 und der Schmelze mit etwa 54 Atomproz. K bei 373° eine vierte Verbindung, deren Formel ich aber nicht genauer bestimmt habe. Die Zusammensetzung dieser Verbindung konnte der Formel K_9Bi_7 (??) entsprechen, denn die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 336° verschwindet bei etwa 56 Atomproz. K.

Die Kontrolle der Resultate der thermischen Analyse durch Beobachtung der Struktur der Legierungen war recht erschwert, da sich die kaliumreichen Legierungen von 50 Atomproz. Kalium an sehr schnell oxydieren. Durch Schleifen und Mikroskopieren der Legierungen unter Paraffinöl war es möglich, einige Beobachtungen über die Struktur zu erzielen. In der Legierung mit 20 Atomproz. Kalium sieht man deutlich eine Krystallart, welche an der Luft schnell braun wird, umgeben von einem hellen Strukturelement, dem Eutektikum λ . In der Legierung mit 45 Atomproz. Kalium sieht

man schöne Krystalle, welche den Gold-Zinnkrystallen¹ ähnlich sind, umgeben von einer feinkörnigen grauen Masse, deren Struktur nicht deutlich zu erkennen war. Von 50—60 Atomproz. war leider die Struktur sehr undeutlich und die poröse Beschaffenheit der Reguli verhinderte die Herstellung besserer Schiffe, so daß gerade hier, wo eine Kontrolle der thermischen Resultate so wünschenswert war, dieselbe nicht durchgeführt werden konnte. In der Legierung mit 65 Atomproz. Kalium sah man deutlich ein primäres dunkleres Element, umgeben von einem noch dunkleren, dessen Struktur nicht zu erkennen war. In Legierungen mit über 80 Atomproz. Kalium sieht man deutlich die Krystalliten der Verbindung K_3Bi , umgeben von sich schnell blau färbenden Massen des viel weicheren Kaliums.

Die Kalium-Zinnlegierungen.

Bei den Kalium-Zinnlegierungen von 33 bis etwa 60 Atomproz. K stieß ich auf besondere Schwierigkeiten. Bei diesen Legierungen liegt die Temperatur des Beginnes der Krystallisation über dem Siedepunkt des Kaliums (757°)². Bei 830° waren die Legierungen vollkommen flüssig, doch wirkten sie bei dieser Temperatur schon so schnell auf Glas, Porzellan und Stahl ein, daß in wenigen Minuten nach Einführung des mit einem Glas- und Stahlrohr doppelt geschützten Thermoelementes die Legierung das Stahlrohr durchdrang, das Glasrohr zerstörte und das Thermoelement beschädigte. Infolgedessen konnte ich nur feststellen, daß sich auf den Abkühlungskurven der Legierung mit 30 Atomproz. K ein Knick bei 766° befand, auf der Abkühlungskurve der Legierung mit 40 Atomproz. K ein stärker ausgeprägter Knick bei 824° , und auf der Abkühlungskurve der Legierung mit 43 Atomproz. K ein etwas schwächerer Knick bei 791° fand. Außerdem wurde der Rührer in folgenden Legierungen bei folgenden Temperaturen unbeweglich:

In der Legierung mit 30 Atomproz. K bei 768° .

In der Legierung mit 40 Atomproz. K bei 817° .

In der Legierung mit 53 Atomproz. K bei 775° .

In der Legierung mit 57 Atomproz. K bei 760° .

Da es aber nur in seltenen Fällen gelang, bei den Legierungen zwischen 30—60 Atomproz. K solche spärliche Beobachtungen anzu-

¹ VOGEL, *Z. anorg. Chem.* 45, Tafel II Fig. 6.

² RUFF und JOHANNSEN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38 (1905), 3601.

stellen, weil gewöhnlich das doppelt geschützte Thermoelement gleich nach dem Eintauchen in die auf 830 bis auf 860° erhitzte Legierung zerstört wurde, so mußte die Untersuchung aufgegeben werden. Auch die Struktur dieser Legierungen wurde nicht untersucht, da die Legierungen gewöhnlich das Glasrohr perforiert hatten und in das Sandbad ausgelaufen waren.

Die Resultate der thermischen Untersuchung der Legierungen von 0—33 und 50—100 Atomproz. K sind in der Tabelle 6 verzeichnet und in Fig. 8 graphisch dargestellt.

Tabelle 6.

Gew.- Proz. K	Atom- Proz. K	Beginn der Krystallisation		1. Haltepunkt		2. Haltepunkt		3. Haltepunkt	
		Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.
0.0	0.0	232 [1]	540	—	—	—	—	—	—
1.0	3.0	389		230 [4]	465	—	—		
1.7	5.0	—		998 [2]	25	232 [2]	420		
3.5	10.0	—		404 [6]	90	236 [2]	270		
5.5	15.0	—		602	10	414 [28]	160	234 [3]	135
7.6	20.0	669?		597	30	413 [29]	160	229 [1]	20
9.8	25.0	—		594	20	401 [23]	150	230	10
12.3	30.0	766?		611	5	402 [15]	60		
17.9	40.0	824?		—	—	—	—		
19.8	43.0	791??		—	—	—	—		
26.9	53.0	—		669 [2]	30	—	—		
28.6	55.0	—		690	20	573?	—		
30.3	57.0	—		669	15	544 [3]	80		
32.9	60.0	—		526	50	—	—		
34.9	62.0	—		531	60	60	270		
37.8	65.0	—		537	90	—	—		
39.9	67.0	—		534	110	61	360		
43.3	70.0	—		530 [6]	90	66	120		
45.7	72.0	—		536	70	62	420		
49.6	75.0	—		540	50	—	—		
52.3	77.0	—		519 [3]	30	61	360		
56.7	80.0	524		—	—	—	—		
68.7	87.0	510		59	390				
86.2	95.0	—		64	240				
100.0	100.0	63	480	—	—				

Durch Kaliumzusatz zu Zinn wird die Temperatur des Beginnes der Krystallisation außerordentlich schnell erhöht. Bei 600° bildet sich aus einer Kalium-Zinnverbindung x , welche schon bei höherer

Temperatur sich ausgeschieden hat, und der Schmelze *O*, die Verbindung KSn_2 , wobei eine Unterkühlung nicht stattfindet. Bei etwas über 400° wandeln sich diese Krystalle, aller Wahrscheinlichkeit

Fig. 8.

nach ohne Änderung der Zusammensetzung, unter erheblicher Wärmetönung in eine andere Krystallform um. Diese Umwandlung tritt, je mehr von der Verbindung KSn_4 in der Legierung vorhanden ist, mit um so größerer Unterkühlung ein. Nach dem Eintritt der Umwandlung steigt die Temperatur schnell auf ein Maximum, um dann wieder schnell zu fallen. Die Folge hiervon ist, daß die maximal erreichten Temperaturen, welche auch im Diagramm eingetragen sind, bei denjenigen Legierungen, welche mehr von der Legierung KSn_4 enthalten, höher liegen als die Temperaturen der Legierungen mit weniger KSn_4 .

Die Verbindung KSn_4 tritt also in einer α - und β -Form auf. Die Gründe, welche für die Formel KSn_4 anzugeben sind, sind folgende:

1. Liegt das Maximum der Zeitdauer bei 600° bei etwa 20 Atomproz. K.
2. Bei dieser Konzentration liegt auch der maximale Wärmeeffekt der Umwandlung bei 413° und
3. Verschwindet die Zeitdauer der Krystallisation des Zinns bei 232° , wenn man nur diejenigen Schmelzen, aus denen sich primär die Verbindung KSn ausscheidet, berücksichtigt, bei 20.1 Atomproz. K.

Oberhalb 600° krystallisiert bei Überschreiten des Kurvenastes CD , aller Wahrscheinlichkeit nach, die Verbindung KSn_2 , denn die Zeitdauer der Haltepunkte bei 600° wird bei 34.1 Atomproz. K Null und die Zeitdauer der Haltepunkte bei 413° verschwindet bei 35.5 Atomproz. K. Das Mittel aus diesen beiden Bestimmungen ist 33.8 Atomproz. K, während die Formel KSn_2 33.3 Atomproz. K verlangt.

Bei den kaliumreicheren Legierungen tritt bei 670° wiederum eine Reaktion zwischen der Schmelze E und einer Verbindung α ein, wobei sich wahrscheinlich die Verbindung KSn bildet. Die Formel und Natur der Verbindung α bleibt zweifelhaft. Wenn die Zeitdauer der Haltepunkte bei 670° erst bei 33.3 Atomproz. K verschwinden sollte, so wäre die fragliche Verbindung mit der Verbindung KSn_2 identisch; wenn die Zeitdauer bei 670° aber schon früher verschwindet, so hätten wir es hier mit einer von der Verbindung KSn_2 verschiedenen Verbindung zu tun. Daß die bei 670° sich bildende Verbindung wahrscheinlich die Formel KSn besitzt, folgt aus dem Umstande, daß die Zeitdauer der Reaktion bei 535°

bei 50.3 Atomproz. K verschwindet. Bei dieser Temperatur bildet sich aus der Verbindung KSn (?) und der Schmelze F die Verbindung K_2Sn (?). Für diese Formel spricht der Umstand, daß bei 67.1 Atomproz. K die Zeitdauer der Reaktion bei 535° ein Maximum hat. Der Umstand, daß die Zeitdauer der Haltpunkte beim Schmelzpunkt des Kaliums, nicht bei der Zusammensetzung der Verbindung K_2Sn verschwindet, kann darauf zurückgeführt werden, daß die spezifisch schwerere Verbindung KSn , trotz guten Rührens zu Boden sinkt und sich infolgedessen der Einwirkung der Schmelze entzieht. In der Tat ändert sich die Zeitdauer der Haltepunkte beim Schmelzpunkt des Kaliums außerordentlich unregelmäßig, was wohl nur auf Saigerung zurückzuführen ist.

Meine Bemühungen, die Struktur der KSn -Legierungen zu untersuchen, waren, wie erwähnt, ziemlich ergebnislos, denn die Struktur der Legierungen mit 15 und 25 Atomproz. K, welche luftbeständig waren und sich schleifen ließen, gaben auch nach dem Ätzen mit HCl und HNO_3 keine klaren Bilder, aus denen bindende Schlüsse abzuleiten gewesen wären. Und die Reguli mit etwa 70 Atomproz. K zerbröckelten beim Schleifen, so daß brauchbare Schiffe nicht hergestellt werden konnten. In kaliumreicheren Legierungen war die Anwesenheit von freiem Kalium zu erkennen.

Die Kalium-Bleilegierungen.

Bei der Untersuchung der Kalium-Bleilegierungen stieß ich auf ganz besondere Schwierigkeiten, die nur zum Teil überwunden werden konnten. Infolgedessen gebe ich die folgenden Resultate unter aller Reserve.

Da die Schmelzwärmen der Kalium-Bleilegierungen außerordentlich klein sind, so genügte zu ihrer thermischen Analyse das bei den anderen Kaliumlegierungen hinreichende Gesamtvolum von je 10 ccm nicht, es mußte dasselbe auf 30 ccm vergrößert werden. Außerdem trat bei den Legierungen mit etwa 60 Atomproz. Kalium zwischen 300 und 400° eine erhebliche Ausdehnung ein, durch welche sowohl das Glasgefäß, in dem sich die Legierung befand, zersprang, als auch das Schutzrohr des Thermoelementes zerdrückt wurde, worauf die noch flüssige Legierung sich im Sandbad verteilte und mit dem Thermoelement in Berührung kam. Um besonders letzteres zu vermeiden, mußte das Schutzrohr von einem dünnen, dasselbe dicht umkleidenden Stahlrohr umgeben werden und die Schmelzung in Eigengefäßen vorgenommen werden. Durch das

doppelte Schutzrohr des Thermoelementes wurde es aber notwendig, das Volum der Legierung erheblich zu vergrößern. Trotzdem ich mit je 60 ccm Legierung zwischen 50 und 75 Atomproz. Kalium arbeitete, ließen die erhaltenen Abkühlungskurven doch in mancher Beziehung zu wünschen übrig. Es kam öfters vor, daß bei der stets vorgenommenen Wiederholung der Bestimmung der Abkühlungskurven eine genügende Übereinstimmung nicht erreicht wurde. Der Grund hierfür ist die Bildung zweier Schichten zwischen 36 (?) bis 75 Atomproz. Kalium; die Folge hiervon ist, daß man trotz guten Rührens eine gleichmäßige Verteilung der beiden Flüssigkeiten ineinander nicht erreicht, und infolgedessen nicht unter gleichen Bedingungen arbeitet. Die größte Schwierigkeit, die sich nicht überwinden ließ, liegt darin, daß die Kalium-Bleilegierungen zwischen 36—75 Atomproz. Kalium auf 600° erhitzt werden müssen, um zu schmelzen. Bei dieser Temperatur, nicht weit vom Siedepunkt des Kaliums, durchdringt aber das Kalium so schnell das Stahlrohr und zerstört nach Durchdringung desselben so schnell das Porzellan- oder Glaschutzrohr des Thermoelementes, daß das doppelt geschützte Thermoelement nicht mehr als zwei Minuten in den genannten Legierungen zwischen 500 und 600° verweilen darf. Von zwölf Versuchen in diesem Gebiete gelangen nur fünf.

All diese Schwierigkeiten zusammen haben mich behindert, das Kalium-Bleidiagramm in der Vollständigkeit auszuarbeiten, in der ich es gern getan hätte.

Die mit einem Gesamtvolumen von je 30 ccm in Glasgefäßen gewonnenen Versuchsergebnisse sind unter Angabe des Kaliumgehaltes in Gewichts- und Atomprozenten in Tabelle 7 zusammengestellt.

In Tabelle 8 sind die Resultate der mit einem Gesamtvolumen von je 60 ccm in Eisenröhren ausgeführten Versuche wiedergegeben. Das Zustandsdiagramm, Fig. 9, ist zwischen den Konzentrationen 50—75 Atomproz. Kalium und den Temperaturen 100—200° auf Grund der Angaben der Tabelle 8 entworfen, im übrigen ist es nach den in Tabelle 7 enthaltenen Ergebnissen gezeichnet.

Der Schmelzpunkt des Bleis wird durch Kaliumzusatz bis 275° erniedrigt. Darauf steigt die Kurve des Beginnes der Krystallisation zu höheren Temperaturen (Ast BC). Auf diesen Ast scheidet sich direkt aus der Schmelze eine Krystallart aus, deren Zusammensetzung wahrscheinlich der Formel KPb_4 (?) entspricht. Diese Verbindung bildet sich außerdem bei 295° aus den Krystallen

Tabelle 7.

Gew.- Proz. K	Atom- Proz. K	Beginn der Krystallisat. Temp. in °	1. Haltepunkt		2. Haltepunkt		3. Haltepunkt	
			Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.
0.0	0.0	327	—	—				
0.7	5.0	316	274 [6]	230				
1.7	8.5	284	276 [4]	570				
1.9	9.3	280	273 [5]	500				
2.3	11.0	285 [4]	277 [3]	360				
2.5	12.0	287	277 [2]	480				
2.9	14.0	296 [6]	276	250				
3.2	15.0	294 [4]	275	210				
3.6	16.6	307	294 [1]	180	275	180		
3.8	17.0	313	288 [4]	200	274 [1]	195		
4.0	18.0	312	298 [4]	290	276 [2]	130		
4.4	19.0	322 [2]	300 [6]	310	275	110		
4.5	20.0	316	293 [19]	330	276 [3]	150		
5.0	22.0	330	295 [16]	310	274 [1]	130		
5.6	24.0	340	295 [9]	250	274 [1]	70		
5.9	25.0	354	334	10	293 [3]	290		
6.2	26.0	360 [2]	335	30	291 [8]	195	274	145
6.8	28.0	366 [2]	330	60	295 [11]	185	277	60
8.2	32.0	—	370	40	337	120	295 [3]	190
8.3	33.3	—	375	50	337	135	297	80
9.6	36.0	—	372	60	338	110	296 [5]	160
10.4	38.0	—	374	75	338 [2]	110	292 [3]	85
11.2	40.0	—	376 [6]	60	337	80	—	—
14.3	47.0	556	379	60	337	70	—	—
25.9	65.0						53	500
29.6	70.0						56	540
36.5	75.3						54	650
44.1	80.0						54	480
55.6	87.0						58	720
68.0	92.0						55	780
86.9	98.0						57	780
100.0	100.0						62	780

der Verbindung KPb_2 und der Schmelze C. Da aber bei Bildung der Verbindung KPb_4 (?) bei 295° regelmässig Unterkühlung eintritt, so werden auch die Krystalle KPb_2 regelmässig umhüllt werden, infolgedessen reichen die Haltepunkte auf der eutektischen Horizontalen bei 275° weit über die Zusammensetzung KPb_4 hinaus. Die Gründe für die Formel KPb_4 (?) sind folgende:

1. Wird, der Extrapolation nach zu urteilen, die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 275° in den Schmelzen, aus

Tabelle 8.

Gew.- Proz. K	Atom- Proz. K	1. Haltepunkt		2. Haltepunkt		3. Haltepunkt		4. Haltepunkt	
		Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.
15.8	50.0	569	10	370	40	340	90	{ 301 [7] 281	{ 105 30
18.7	55.0	567	20	378	40	340	60	294 [2]	60
22.0	60.0	565	40	373	75	337	60	298	20
24.3	63.0	569	45	379 [7]	80	343 [7]	95		
30.5	70.0	568	30	368	40				

denen sich primär die Verbindung $\text{K Pb}_4(?)$ ausscheidet, bei 20.3 Atomproz. Null.

2. Hat die Zeitdauer der Reaktion bei 295° ihr Maximum bei etwa 20 Atomproz. Kalium. Eine genauere Bestimmung der Konzentration dieses Maximums ist wegen der Unregelmäßigkeit der Zeitdauer bei 295° , die bedingt ist durch die hier eintretende Unterkühlung, nicht ausführbar. Die Legierung mit 20 Atomproz. Kalium enthält, entsprechend den drei Verzögerungen auf ihrer Abkühlungskurve, drei verschiedene Krystallarten; K Pb_2 umhüllt von $\text{K Pb}_4(?)$ und das Eutektikum, bestehend aus $\text{K Pb}_4(?)$ und Pb. Exponiert man diese Legierung neun Stunden lang auf eine Temperatur von 290° , so sieht man auf der Schlifffläche der Legierung, daß die Menge der Krystallart K Pb_2 deutlich abgenommen hat. Doch wurde, trotz neunstündigem Exponierens die Struktur der Legierung nicht vollständig homogen. Infolgedessen ist die Formel $\text{K Pb}_4(?)$ nicht vollständig sicher gestellt.

Auf dem Kurvenast *DE* krystallisiert aus der Schmelze die Krystallart α . Bei 337° bildet sich aus diesen Krystallen und der Schmelze *D* die Verbindung K Pb_3 . Für die Formel dieser Verbindung spricht erstens der Umstand, daß bei etwa 33.3 Atomproz. Kalium die Zeitdauer der Reaktion bei 337° ein Maximum hat. Außerdem wird aber die gewöhnlich gekühlte Legierung, welche, entsprechend ihrer Abkühlungskurve, drei Krystallarten enthält, beim Exponieren auf 300° während 13 Stunden fast vollständig homogen. Nur ganz verschwindende Mengen einer zweiten Krystallart waren in dieser Legierung nach 13 stündiger Exponierung zu finden. Hieraus ist zu schließen, daß der fraglichen Verbindung wirklich die Formel K Pb_3 zukommt.

Die Krystallart α , welche sich auf dem Kurvenast *DE* primär

36 Atomproz. K, denn bei dieser Konzentration hat die Zeitdauer der Haltepunkte bei 376° ein Maximum. Die Punkte der primären Ausscheidung auf der Kurve EF und der Kurve GH konnte ich überhaupt nicht finden. Bei 568° bildet sich aus den Flüssigkeiten F und G , deren Zusammensetzung nicht genauer angegeben werden kann, eine neue Verbindung, deren Formel wahrscheinlich $K_3Pb(?)$ ist. Die Gründe für diese Formel sind folgende:

1. Die Zeitdauer der Krystallisation auf der Horizontalen FG nimmt mit zunehmendem Kaliumgehalt der Schmelzen bis 63 Atomproz. K beständig zu; bei 70 Atomproz. K ist sie wieder kleiner geworden, woraus zu schliessen ist, daß ihr Maximum zwischen 63 und 70 Atomproz. K liegt.

2. Das Maximum der im Diagramm mit einem kleinen Kreis bezeichneten Temperatur, bei welchem man wegen des Starrwerdens der Schmelze zu rühren aufhören mußte, fällt, der Extrapolation nach zu urteilen, zwischen 66 und 67 Atomprozent K mit der Temperatur des Beginnes der Krystallisation zusammen, wie es auch bei einer Schmelze von der Zusammensetzung der Verbindung zu erwarten ist.

Die Formel $K_3Pb(?)$ ist also wahrscheinlich zutreffend. Obwohl die Zeitdauer der Haltepunkte bei 55° bei 65 Atomproz. K und bei 70 Atomproz. K eine ziemlich bedeutende ist, so fehlt doch der ihr entsprechende Haltepunkt bei der Legierung mit 63 Atomproz. K und allen kaliumärmeren Legierungen. Diese abnorme Änderung der Zeitdauer des Haltepunktes bei 55° wird durch die hier zu erwartende starke Saigerung hinlänglich erklärt.

Bei etwa 380° tritt eine Umwandlung ein, welche vielleicht der Verbindung K_3Pb zuzuschreiben ist, denn

1. findet man bei dieser Temperatur kleine Wärmeeffekte, deren Maximum bei etwa 60 Atomproz. K zu liegen scheint, und

2. platzten die Glasgefäße, in denen Legierungen von 55 bis etwa 66 Atomproz. K abkühlten. Den Umstand, daß sowohl bei 337° als auch bei 295° in den Legierungen von 50 bis etwa 65 Atomproz. K auch noch Haltepunkte gefunden werden, schreibe ich dem Umstande zu, daß bei der Bildung der Verbindung K_3Pb zwei Flüssigkeiten von außerordentlich verschiedenem spezifischen Gewicht miteinander reagieren, wodurch natürlich eine homogene Verteilung dieser beiden Flüssigkeiten untereinander sehr schwer zu bewerkstelligen ist. Nach Ausscheidung der Verbindung K_3Pb werden die Schmelzen bis 66 Atomproz. K bleireicher, und es treten

in diesen Resten wiederum die in den Schmelzen von 15—40 Atomproz. K auftretenden Reaktionen ein.

Von 73 Atomproz. K an lassen sich selbst mit Schmelzen von 60 ccm Gesamtvolum keine Wärmeeffekte oberhalb des Schmelzpunktes des Kaliums beobachten. Der Verlauf des Kurvenastes *GH* ist also nicht bekannt. Er muß aber in einem eutektischen Punkt *H*, bei einer Zusammensetzung zwischen 98—100 Atomproz. K endigen, da die Abkühlungskurven der Legierungen von 65—98 Atomproz. K einen Haltepunkt bei etwa 4—6° unterhalb des Schmelzpunktes des reinen Kaliums aufweisen.

Schluss.

Die Hauptresultate dieser Untersuchung sind in folgender Übersichtstabelle (9) zusammengestellt.

Tabelle 9.

Metallpaar	Mischbarkeit in flüssigem Zustande	Erstarrungs- temperatur der einen Schicht in °	Ver- bindungen	Schmelz- punkt der Verbindung in °	Polymorphe Umwandlungen
K-Al	Keine	657	Keine	—	—
K-Mg	Keine	650	Keine	—	—
K-Zn	Mischungslücke v. 0—97 Atomproz. K	585	KZn ₁₃ (?)	585	α-KZn ₁₃ — β-KZn ₁₃ bei 405—510°
K-Cd	Mischungslücke v. 17—100 Atompr. K	468	KCd ₁₁	466	
			KCd ₇	473	
K-Bi	Vollständige Mischbarkeit	—	KBi ₃	554	
			K ₃ Bi ₇ (??)	374	
			K ₃ Bi ₃	422	
			K ₃ Bi	671	α-K ₃ Bi — β-K ₃ Bi bei 280°
K-Sn	Vollständige Mischbarkeit	—	K ₃ Sn(?)	535	
			KSn(?)	670	
			KSn ₂	880(??)	
			KSn ₄	600	α-KSn ₄ — β-KSn ₄ bei 413°
K-Pb	Mischungslücke v. 36—75 Atompr. K	568	K ₂ Pb	568	α-K ₂ Pb — β-K ₂ Pb bei 376°
			X	376	
			KPb ₂	837	
			KPb ₄	295	

Vergleicht man die von MATHEWSON gefundenen Resultate betreffs des Verhaltens des Natriums zu Al, Mg, Zn, Cd, Bi, Sn und Pb

mit den von mir gefundenen Resultaten betreffs des Verhaltens des Kaliums zu denselben Metallen, so findet man bei Durchmusterung der Tabelle 10, in welcher sich Angaben über die Mischbarkeit der beiden Metalle mit anderen Metallen und über die Formel ihrer Verbindungen finden, folgende Gesetzmäßigkeiten:

1. Die Mischbarkeit der flüssigen Metalle mit flüssigem Kalium ist in der Regel geringer als die analoge Mischbarkeit desselben Metalles mit flüssigem Natrium, trotzdem die nonvarianten Temperaturen der Mischungslücken in flüssigem Zustande bei den K-enthaltenden Mischungen bei höheren Temperaturen liegen, als bei den Na-enthaltenden Mischungen.

2. Betreffs der Verbindungsfähigkeit bestätigt sich hier der von G. TAMMANN¹ schon früher betonte allgemeine Satz, nachdem in Anwendung auf die hier vorliegenden Fälle erforderlich ist, daß, wenn Na mit einem Metall, wie Al oder Mg keine Verbindung gibt, auch Kalium mit diesem Metall keine Verbindung eingeht, oder daß, wenn Na mit Zn, Cd, Bi, Sn oder Pb Verbindungen bildet, auch Kalium mit diesen Metallen Verbindungen gibt.

3. Mit Ausnahme des Bi bildet jedes der untersuchten Metalle, welches sich überhaupt mit Kalium oder Natrium verbindet, mit Kalium eine Verbindung, welche einen höheren Schmelzpunkt besitzt, als die am höchsten schmelzende Natriumverbindung desselben Metalles. Es liegt also im allgemeinen das Maximum der Kurve des Beginnes der Krystallisation bei den Kaliumlegierungen höher als bei den analogen Natriumverbindungen.

4. Vergleicht man die Formel der K- und Na-Verbindungen, so findet man nur selten eine Übereinstimmung ihrer Formeln. Von 22 K- und Na-Verbindungen lassen sich die Formeln von 8 Na- und 8 K-Verbindungen nicht in Übereinstimmung bringen; eine solche existiert nur bei je 3 Na- und bei je 3 K-Verbindungen. Das Verhalten von K und Na anderen Metallen gegenüber ist also ein viel individuelleres als ihr Verhalten den Metalloiden gegenüber. Es entspricht das auch dem Verhalten anderer Metalle zueinander, worauf kürzlich von G. TAMMANN² aufmerksam gemacht worden ist.

5. Über die Beziehung der Formeln der Na-Verbindungen zu den Formeln der K-Verbindungen ergibt sich folgende merkwürdige Regel. Die Anzahl der Atome Na ist in den Formeln der Na-

¹ *Z. anorg. Chem.* 49 (1906), 118.

² *Z. anorg. Chem.* 55 (1907), 289.

Tabelle 10.

Metall	Mischbarkeit mit Na in flüssigem Zustande	Erstarungs- temp. der einen Schicht in °	Mischbarkeit mit K in flüssigem Zustande	Erstarungs- temp. der einen Schicht in °	Na-Ver- bindungen	Schmelz- punkt in °	K-Ver- bindungen	Schmelz- punkt in °
Al	Keine	657	Keine	657	—	—	—	—
Mg	Mischungslücke von 2—98.5 Atompr. Na	686	Keine	650	—	—	—	—
Zn	Mischungslücke von 6—100 Atompr. Na	557	Mischungslücke von 0—97 Atompr. K	585	NaZn ₁₃	557	K'Zn ₁₃ (?)	585
Cd	Mischungslücke von 60.70 Atomproz. Na	829	Mischungslücke von 17—100 Atompr. K	468	NaCd ₃ NaCd ₂ Na ₃ Bi	360 ¹ 385 775	KCd ₁₁ KCd ₇ K ₃ Bi K ₃ Bi ₃ K ₉ Bi ₇ (?)	486 473 671 422 374
Bi	Vollständige Mischbarkeit	—	Vollständige Mischbarkeit	—	—	—	—	—
Sn	Vollständige Mischbarkeit	—	Vollständige Mischbarkeit	—	NaBi — Na ₃ Sn Na ₂ Sn Na ₃ Sn ₂ NaSn NaSn ₂	445 — 405 477 478 576 305	KBi ₂ — K ₃ Sn (?) — KSn (?) KSn ₂ KSn ₄	554 — 535 — 670 830(?) 600
Pb	Vollständige Mischbarkeit	—	Mischungslücke von 36—76 Atompr. K	568	Na ₃ Pb Na ₂ Pb NaPb — — Na ₂ Pb ₅	386 405 367 — — 319	K ₃ Pb — X KPb ₃ — KPb ₄	568 — 376 337 — 295

¹ Die Verbindungen deren Schmelztemperaturen fettgedruckt sind Schmelzen zu homogenen Flüssigkeiten, während die Verbindungen deren Schmelztemperaturen gewöhnlich gedruckt sind entweder eine Flüssigkeit und eine Kristallart anderer Zusammensetzung ergeben, oder wie NaZn₁₃, KZn₁₃ (?) und K₃Pb (?) zu Emulsionen zweier Flüssigkeiten schmelzen.

reichsten Verbindungen immer grösser als die der K-Atome. Die beiden Grenzfälle NaZn_{12} und KZn_{12} und Na_3Bi und K_3Bi sind auszuschließen. In den K- und Na-ärmsten Verbindungen ist die Anzahl der Fremdmetallatome, welche mit dem Kalium verbunden sind, immer grösser als die mit dem Na verbundene Anzahl. Die Anzahl der fremden Metallatome, welche mit Na und K verbunden sind, verschiebt sich also beim Übergang von Na zu K zu höheren Zahlen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. TAMMANN, für seine Anregung zu dieser Arbeit, für sein Interesse und seine Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. September 1907.