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

XXIV.

Über die Legierungen des Nickels mit Antimon.

Von

K. LOSSÉW.

Mit 1 Figur im Text und 2 Tafeln.

Angaben über die Legierungen des Antimons mit dem Nickel fehlen fast vollständig. RÖSSLER¹ erwähnte beiläufig, daß beim Zusammenschmelzen von Nickel mit Antimon und darauf folgender Auflösung der Legierung kleine nadelförmige Kristalle zurückbleiben, die aus Nickel und Antimon bestehen. Wenn man diesen Hinweis mit der Tatsache des Vorkommens des Breithauptits NiSb in der Natur zusammenbringt, so kann man schon vermuten, daß Nickel in geschmolzenem Antimon sich lösen wird. Vorläufige Versuche haben diese Vermutung bestätigt. Schon auf dem Gebläse bei etwa 1200° kann man leicht eine 50 %ige Lösung erhalten.

Um die Zusammensetzung der Nickel-Antimon-Verbindungen zu bestimmen, suchte ich ein vollständiges Zustandsdiagramm auszuarbeiten.

Die Legierungen bis 80 % Nickel erhielt man auf dem Gebläse im hessischen Tiegel, in welchem die Nickelstückchen mit Antimonstückchen überschüttet waren.

Die Legierungen mit 80 Gewichtsproz. Nickel, die zu nahe der Grenztemperatur des Gebläses vollkommen schmilzt, erhielt man im elektrischen Ofen und schmolz dann dieselbe von neuem auf dem Gebläse, so daß für diese Konzentration die Abkühlungskurve unter denselben Bedingungen aufgenommen wurde wie auch für die Legierungen niederer Nickelkonzentrationen. Die Abkühlungskurven

¹ RÖSSLER, *Z. anorg. Chem.* **9** (1895), 31; *Chem. Centrbl.* **1895** II, 179.

der Legierungen von 90.5 Gewichtsproz. Nickel und für reines Nickel wurden erhalten, indem man im elektrischen Ofen arbeitete.

Als Ausgangsmaterial diente das reine Antimon KAHLBAUMS und Nickel in Gestalt eines dicken Drahtes, der die Zusammensetzung hatte:¹

Ni . . .	97.9 %
Co . . .	1.5 %
Fe . . .	0.6 %.

Zum Zwecke der Übertragung der erhaltenen Temperaturen auf die Skala des Luftthermometers wurden die von mir erhaltenen Daten für die Schmelztemperaturen des Antimons, des Goldes, des Nickels mit den Daten HOLBORNs und DAYS verglichen.

	HOLBORN und DAY	von mir gefunden	Differenz
Antimon . .	630.6°	620°	+10.6°
Gold	1064	1053	+11
Nickel . . .	1484	1435	+49

Wie aus der Tabelle ersichtlich, bleibt die Differenz in den Temperaturgrenzen 620—1053° konstant; für den Schmelzpunkt des Nickels 1435° steigt sie stark an. Demgemäß nehmen wir diese Korrektur für Temperaturen von 620—1053° als konstant an; für Temperaturen zwischen 1053° und 1435° aber als geradlinig wachsend mit der Temperatur von 11—49°.

In den Legierungen bis 33 % Nickel trat eine ziemlich starke Verflüchtigung des Antimons ein, so daß die Oberfläche der Legierung und die inneren Wände des Tiegels nach zwei aufeinander folgenden Schmelzungen sich mit einer zarten Kristallschicht von Antimonsäure bedeckten. Von 33 Gewichtsproz. Nickel an ist diese Schicht schon nicht mehr bemerkbar. Die folgende Tabelle gibt für je 30 g Schmelze die Gewichtsabnahme an Metall nach einer Schmelzung, woraus sich der Nickelgehalt nach der Schmelzung unter Annahme der Nichtflüchtigkeit des Nickels leicht berechnet:

(S. Tabelle, S. 60.)

Die Bestimmungen der Abkühlungskurven wurden für jede Legierung zweimal nacheinander an derselben Schmelze ausgeführt; wobei die Temperaturen der Haltepunkte für zwei Parallelversuche

¹ Nach der Analyse, die im hiesigen Laboratorium von Dr. GUERTLER ausgeführt wurde.

Ursprüngliche Zusammensetzung in Gewichtsproz. Nickel vor der Schmelzung	Gewichtsverlust in g	Nickelgehalt nach d. Schmelzung in %
7	2.62	7.67
10	0.96	10.33
16.6	1.93; 1.99	17.88
20	3.03	22.25
25	3.28	28.07
40	0.97	41.33
50	0.25	50.42

stets dieselben waren, die Zeitdauer der Haltepunkte wichen für größere Werte nicht mehr als 10 Sekunden voneinander ab, für kleine fielen sie gewöhnlich zusammen. In den Tabellen sind die arithmetischen Mittel von je zwei Beobachtungen aufgeführt. Die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation zeigten infolge von Unterkühlung Differenzen von 10—15°. In den Tabellen werden im Falle von Unterkühlungen nicht die Mittelwerte, sondern nur die höchsten Temperaturen verzeichnet.

Die Analysen wurden nur für die ausgezeichneten Punkte der Schmelzkurve ausgeführt, und zwar für die Konzentrationen 25, 30, 47, 55 und 65 Gewichtsproz. Nickel. Bei den niedrigeren Konzentrationen des Nickels zeigt die Verflüchtigung des Antimons einen zu starken Einfluß auf die Zusammensetzung der Legierung, als daß man ihn vernachlässigen könnte, und deshalb wurde an der Konzentration der Legierung eine durch geradlinige Interpolation ermittelte Korrektur angebracht. So verfuhr man für Legierungen von 25—47 %. Für Konzentrationen unter 25 Gewichtsproz. wurde auf Grund der Bestimmungen der Gewichtsverluste des Regulus eine Korrektur vorgenommen. In den Tabellen sind die durch eine Analyse des Regulus ermittelten Konzentrationen mit einer einfachen Asteristik bezeichnet.

(S. Tabelle 1—4, S. 61.)

Für die Legierungen mit mehr als 55 % Ni, wo eine Verflüchtigung fast nicht vorhanden ist, brauchten keine Korrekturen angebracht zu werden. In den Tabellen 1, 2, 3 sind beide Zusammensetzungen gegeben: in der ersten Kolumne ist die ursprüngliche Zusammensetzung von der Schmelzung, in der zweiten die Zusammensetzung nach zwei aufeinanderfolgenden Bestimmungen der Abkühlungskurven gegeben.

Tabelle 1.

Ni-Gewichtsprozent		Beginn der Kristallisat.	Erster Haltepunkt		Zweiter Haltepunkt	
Abgewogen	Korrigiert		Temperatur	Zeitdauer	Temperatur	Zeitdauer
0 %	0 %	631 °	—	—	Kristallisationszeit 230''	
1	1.1	624	—	—	Unterkühl. 613°	75''
2	2.2	622	—	—	Geimpft 615	210
3	3.3	—	—	—	Unterkühl. 615	230
4	4.3	698	612 °	5''	„ 612	225
5	5.4	722	Unterkühl. 610	15	„ 610	190
6	6.6	774	613	15	„ 613	190
7	7.67	820	611	20	„ 613	190
10	11.0	896	610	30	„ 607	155
20	22.25	1058	Unterkühl. 616	45	„ 608	90
22.5	25.1	1075	613	50	„ 608	80
24.64	27.5	1096	Unterkühl. 616	55	„ 611	60
25	27.96*	1125	„ 613	55	„ 603	60
27.5	30.3	1145	613	30	„ 593	30
30	32.72*	1150	—	—	Kristallisationszeit 130''	
			Mittel 612 °		Mittel 611 °	

Tabelle 2.

Ni-Gewichtsprozent		Beginn der Kristallisation	Ende der Kristallisation
Abgewogen	Korrigiert		
32.83	35.1	1158 °	—
35	37.1	1158	1143 °
37.5	39.3	1154	1120

Tabelle 3.

Ni-Gewichtsprozent		Beginn der Kristallisation	Erster Haltepunkt		Zweiter Haltepunkt der Umwandlung	
Abgewogen	Korrigiert		Temp.	Zeitdauer	Temperatur	Zeitdauer
40 %	41.5 %	1148 °	—	—	578 °	15''
42.5	43.7	1124	1068 °	25''	581	30
45	45.8	1102	1071	60	580	40
47.0	47.60*	—	1072	120	576	50
47.5	48.1	1090	1074	90	579	55
50	50.4	1131	1076	45	582	70
52.5	52.8	Unterkühl. 1157	1071	20	583	75
55	55.12*	„ 1170	Krist.-Zeit 90''		Intervall 581-571°	
			Mitt. 1072°		Mittel 580°	

Tabelle 4.

Ni-Gewichts-prozent	Beginn der Kristallisation	Ende der Kristallisation	Erster Haltepunkt		Zweiter Haltepunkt der Reaktion im festem Zustande	
			Temperatur	Zeitd.	Temperatur	Zeitd.
57.5 %	1166°	—	—	—	—	—
60	Unterk. 1154	—	1096°	10''	672°	25''
65.21 *	—	—	1103	95	673	50
70	1179	—	1103	60	679	40
80	1320	—	1102	35	680	25
90	1393	—	1100	10	679	5
95	1433	1409°	—	—	—	—
reines Ni	Unterk. 1484	—	Kristallisationszeit 80''		—	—
			Mittel 1100°		Mittel 677°	

Auf der Schmelzkurve hat man zwei deutlich ausgesprochene Temperaturmaxima *D* und *F*, die den beiden Verbindungen: NiSb (32.83 Gewichtsproz. Nickel) und Ni₅Sb₂ (54.97 Gewichtsproz. Nickel) entsprechen.

NiSb, das dem Minimum *D* bei 1158° entspricht, besitzt eine kupferrote Farbe und eine bedeutende Härte und Sprödigkeit. Während NiSb sich in Salpetersäure leicht löst, wirken die Säuren HCl, H₂SO₄, wie auch die starken Basen nicht auf diese Verbindung ein.

Dafs wir es hier mit der Verbindung NiSb zu tun haben, ersieht man aus folgenden Tatsachen:

1. Die Abkühlungskurve der Legierung mit 32.72 Gewichtsproz. Nickel hat das für eine Verbindung charakteristische Aussehen und besitzt nur einen Haltepunkt.

2. Die Zeitdauer des Haltepunktes für den Übergangspunkt *C* vermindert sich mit wachsendem Nickelgehalt und wird schliesslich bei 33 % Ni = 0.

3. Auf dem Schliffe der Legierung von 32.72 Gewichtsproz. Nickel sieht man nur eine Art von Kristallen, die durch feine Linien voneinander geschieden sind.

Die dem anderen Maximum *F* bei 1170° entsprechende Verbindung Ni₅Sb₂ ist noch härter, aber nicht so spröde wie die Verbindung NiSb, obwohl man auch sie verhältnismässig leicht pulverisieren kann; der Bruch ist feinkörnig von der Farbe des Gußeisens.

Fig. 1.

Gegen Reagentien verhält sich die Verbindung Ni_5Sb_2 ebenso wie die vorhergehende, nur wird sie von Salpetersäure schwerer aufgelöst. Die Gründe, welche die Existenz dieser Verbindung beweisen, sind folgende:

1. Die Zeitdauer des eutektischen Haltepunktes bei 1072° wird bei 55.0 % Ni gleich Null.

2. Die Zeitdauer der polymorphen Umwandlung bei 580° nimmt von 40.0 % bis 54.97 Gewichtsproz. Nickel beständig zu und erreicht für die Zusammensetzung Ni_5Sb_2 ihr Maximum.

3. Schliesslich ist auf dem Schliffe die Legierung mit 55.12 % Ni nur eine Art von Kristallen zu sehen, die durch dünne Linien voneinander getrennt sind.

Die polymorphe Umwandlung der Kristalle Ni_5Sb_2 wird auf den Abkühlungskurven durch einen deutlich ausgebildeten Haltepunkt kenntlich gemacht. Wenn der Nickelgehalt der ursprünglichen Schmelze denjenigen der Kristallart Ni_5Sb_2 etwas überschreitet, so wird hierdurch erstens die Zeitdauer der Umwandlung ganz ausserordentlich verkürzt und der Haltepunkt nimmt den Charakter eines Umwandlungsintervalles an. Die Legierung mit 55.12 % Ni, welche nur 0.15 % Ni mehr enthält, als der Verbindung Ni_5Sb_2 entspricht, besitzt eine Umwandlungsdauer von 20 Sekunden, während dieselbe etwa 70 Sekunden betragen sollte. Bei den folgenden Legierungen von 55—66.1 % Ni ist von dem thermischen Effekt, welcher dieser Umwandlung entspricht, überhaupt nichts mehr wahrzunehmen. In diesem Falle liegen die Verhältnisse ganz ähnlich wie bei der Umwandlung der Kristallart Zn_3Sb_2 ¹. Es scheint eine geringe Menge von Nickel, welche die Kristalle Ni_5Sb_2 gelöst enthalten, die Umwandlung zu verhindern oder sehr stark zu erniedrigen.

Die Streifung der Kristalle ist sowohl an den langsam, als auch an den schnell abgekühlten Schliffen wahrzunehmen. Man ersieht, dass die Streifung auf den Schliffflächen der schnell abgekühlten Kristalle eine sehr regelmässige ist, während dieselbe auf den Schliffflächen der langsam abgekühlten Kristalle, wie auf Fig. 7, bedeutend weniger regelmässig verläuft. Erwärmt man den langsam abgekühlten Schliff 7 Stunden lang auf 570 — 575° , so ist die Streifung auf einem Teil der Kristalle verschwunden.

¹ MÖNKEMEYER, *Z. anorg. Chem.* 43, 192.

Nehmen wir nun das Zustandsdiagramm der Antimon-Nickellegierungen genauer durch.

Von reinem Antimon an erniedrigt sich mit Vergrößerung der Nickelmenge die Temperatur des Beginnes der Kristallisation auf der Kurve *AB* um etwa 19° . Bei der Abkühlung scheidet sich zuerst das Antimon in Gestalt teils abgerundeter, teils eckiger, bei schwachem Ätzen rosensfarbig anlaufender Kristalle aus, und darauf die körnige Masse des Eutektikums *B*, das die Kristallzwischenräume ausfüllt, wie dies auf der Photographie des Schliffes in 1.1 Gewichtsproz. Nickel ersichtlich ist (Fig. 1).

Der eutektische Punkt *B* selbst liegt bei der Temperatur 611° zwischen 2 und 3 Gewichtsproz. Nickel. — Dies beweist der Umstand, daß 1. das Zeitmaximum des eutektischen Haltepunktes auf 3 % Nickel fällt, und 2. daß die Strukturen der Schliffe mit 2 % und 1 % Ni nicht wesentlich verschieden sind. — Bei 3 % Ni ist das primär ausgeschiedene Antimon nicht mehr vorhanden, dafür tritt auf dem gelben Fond des Eutektikums eine neue Art von primär ausgeschiedenen Kristallen in Form von weissen, glänzenden Nadeln auf. Ein solches Aussehen der Kristalle ist der neuen Verbindung eigen, die sich unmittelbar aus der Schmelze auf dem Kurvenast *BC* ausscheidet. Für dieselbe Verbindung, welche sich aber aus NiSb und der Schmelze bildet, ist die Dendritenform charakteristisch (Fig. 2).

Da die Zeitdauer der Kristallisation bei 612° ihren maximalen Wert, welcher dem Punkte *B* entspricht, bei 3.3 % Ni hat, so muß auch der Übergangspunkt *C* in unmittelbarer Nähe dieser Konzentration liegen.

Von 4 Gewichtsproz. Nickel an findet man auf den Abkühlungskurven zwei Haltepunkte. Das erste Halten der Temperatur tritt gewöhnlich ohne Unterkühlung ein, während dem zweiten Halten immer eine Unterkühlung, wie sie für die Ausscheidung des Antimons charakteristisch ist, vorausgeht. Der Betrag dieser Unterkühlung erreicht zuweilen 80° . Unter dem Mikroskop sind bei stärkerer Vergrößerung auf allen Schliffen zwischen 3 und 32.83 % drei Strukturelemente zu erkennen: eine gelbe Kristallart, deren Farbe bei wachsender Konzentration des Ätzmittels (Salpetersäure) in blau umschlägt, diese Kristallart ist mit einer weissen Schicht umhüllt; in den Zwischenräumen befinden sich graue, unregelmässig geformte Massen von eutektischer Struktur. Die gelben, weissumhüllten Kristalle treten, wie auch in Fig. 3 zu erkennen ist, relief-

artig über dem Eutektikum hervor, das Eutektikum ist also das weichste Strukturelement.

Diese Struktur der Legierungen weist darauf hin, daß die Kristalle von NiSb, welche sich auf der Kurve *CD* abgeschieden haben, bei der Temperatur des Punktes *C*, bei 612° mit der 3.3% Ni enthaltenden Schmelze unter Bildung einer neuen Verbindung, welche die gelb- oder blaugeätzten Kristalle NiSb als heller Saum umgibt (Fig. 3), reagieren. Diesen Umhüllungserscheinungen entsprechen bekannte Abnormitäten in den thermischen Erscheinungen, welche die Bestimmung der Formel der bei 612° gebildeten Verbindung erschweren.¹ In solchen Fällen wird die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation nicht bei der Zusammensetzung der reinen Verbindung Null, sondern hat noch über diese hinaus merkliche Werte, wodurch wir eines wertvollen Hilfsmittels zur Feststellung der Formel der reinen Verbindung beraubt sind, infolgedessen ist auch aus der Lage des Maximums der Menge, welche bei 612° reagieren, die Zusammensetzung der Verbindung nicht mit derjenigen Sicherheit, wie in normalen Fällen abzuleiten. Das Maximum der Zeitdauer des Haltepunktes bei 612° liegt bei der Zusammensetzung 27.96% Ni. Der Formel Ni_4Sb_5 würden 28.10% Ni entsprechen.

Um diese Formel sicherer zu ermitteln, wurden folgende Versuche angestellt. Legierungen zwischen 25 und 30% Ni wurden lange Zeit auf 612° erhitzt, doch verschwand hierbei das Eutektikum nicht, offenbar ist die Umhüllung der Kristalle NiSb für Antimon impermeabel. Erhitzt man das zusammengepresste Gemenge von pulverförmigem Sb mit pulverförmigem Ni (etwa 28% Ni), so beginnt bei etwa 600° eine Reaktion, durch welche sich auch nach Entfernung des Bunsenbrenners die Temperatur auf 800° bis 900° hob. Pulverisierte man den Regulus mit 27.96% Ni, um die Hülle der NiSb-Kristalle zu zerbrechen, und erwärmte man das zusammengepresste Pulver 8 Stunden lang auf 600–608°, so konnte man auf dem Schliche des zusammengepressten und erhitzten Konglomerats das Eutektikum nicht mehr erkennen; das Konglomerat war aber sehr porös, so daß sich wohl merkliche Mengen des Eutektikums der Auffindung entzogen haben können. Es schlugen also die Versuche zur Sicherung der Formel Ni_4Sb_5 fehl.

Die Verbindung NiSb vermag im kristallisierten Zustande einerseits kein Antimon aufzunehmen, was aus der Tatsache, daß die

¹ G. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 24.

Umwandlung bei 612° und die eutektische Kristallisation bei 611° bis zur Zusammensetzung, welche der Verbindung NiSb entspricht, sich verfolgen lassen, folgt; andererseits bildet die Verbindung NiSb eine Reihe von nickelreicheren Mischkristallen bis zum gesättigten Mischkristalle d mit 40.0% Ni bei 1072° .

Die Existenz dieser Reihe von Mischkristallen folgt sowohl aus der Form der Abkühlungskurven, auf denen sich deutliche Kristallisationsintervalle finden, als auch aus der Struktur der Kristallkonglomerate; dieselben bestehen aus einer einzigen Kristallart, deren einzelne Individuen voneinander durch feine Linien getrennt sind. Diese Linien haben auf der Schlißfläche des Regulus mit 41.5% Ni (Fig. 4) schon deutlich an Dicke zugenommen, offenbar weil hier schon etwas Eutektikum vorhanden ist. Auf den Schlißflächen des gesättigten Mischkristalles (Fig. 4) sieht man parallel geordnete Streifen, deren Deutlichkeit mit wachsendem Sb -Gehalt abnimmt.

Bei weiterer Vergrößerung der Konzentration des Nickels wächst die Zeitdauer des eutektischen Haltepunktes; man sieht, daß auf den Schlißflächen die Menge des sekundär ausgeschiedenen Eutektikums zunimmt. Bei 47.60% Ni erreicht die Zeitdauer des eutektischen Haltepunktes ihr Maximum. Die Abkühlungskurve für diese Legierung hat keinen Knick, sondern nur einen Haltepunkt. Unter dem Mikroskop sieht man nur ein Strukturelement — ein Eutektikum von selten schöner lamellarer Struktur (Fig. 5).

Auf dem Aste EF wächst die Temperatur des Beginnes der Kristallisation, und die Zeitdauer des eutektischen Haltepunktes bei 1072° nimmt von 47.60% bis zu 54.97% Ni ab. Auf dem Fond des Eutektikums erscheint eine immer größer werdende Menge der primär ausgeschiedenen Verbindung Ni_5Sb_2 in Form abgerundeter Kristalle, die mit braunen Streifen bedeckt sind (Fig. 6). Bei steigendem Nickelgehalt scheint sich in den Kristallen der Verbindung Ni_5Sb_2 etwas Nickel zu lösen. Hierfür sprechen folgende Umstände: erstens, daß die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 1100° schon bei 57.0% Ni anstatt bei 55.0% Ni Null wird, und zweitens daß der Haltepunkt bei 580° , wenn der Nickelgehalt den der Verbindung Ni_5Sb_2 auch nur wenig überschreitet, sich in ein undeutliches Umwandlungsintervall verwandelt. Die Konzentration des gesättigten Mischkristalles f muß bei etwa 57.0% Ni liegen, da im Schliff mit 57.5% Ni schon eine kleine Menge des Eutektikum G zu erkennen ist. Mit steigendem Nickelgehalt gelangt man dann zum eutektischen Punkte G , von dem aus die Temperatur des Be-

ginnes der Kristallisation bis zum Schmelzpunkt des Nickels H steigt. Auf dem Aste der Schmelzkurve FG kristallisieren Mischkristalle, deren Zusammensetzung durch die Linie Ff gegeben ist. Auch auf dem Aste GH scheiden sich Mischkristalle aus, deren Konzentration den Punkten der Kurve Hh entspricht. Die Gestalt dieser Kurve ist etwas ungewöhnlich; dieselbe wurde auf Grund der Lage des Punktes h , des Endes der Kristallisation der Schmelze, mit 95 % Ni und des Nickelschmelzpunktes angenommen. Die Konzentration des gesättigten Mischkristalles h ergibt sich aus der Abhängigkeit der Zeitdauer der eutektischen Kristallisation von der Konzentration zu 92.5 % Ni. Dieses Resultat wird durch die Struktur der Legierungen bestätigt, denn der Schliff mit 90 % läßt noch ein wenig Eutektikum, von dem ein Teil auf Fig. 12 schwarz erscheint, der andere aber eine später zu besprechende Umwandlung erlitten hat, erkennen, dagegen besteht die Legierung mit 95 % Ni aus unter sich homogenen Kristallen, welche durch feine Linien voneinander getrennt sind.

Bei 677° tritt in den Legierungen von 57—92.5 % Ni ohne Unterkühlung eine Reaktion ein, welche auf den Abkühlungskurven einen deutlichen Haltepunkt hervorruft, die Zeitdauer desselben hat bei 66.0 % Ni ein Maximum. Die mikroskopische Beobachtung lehrt, daß sich bei jener Temperatur aus zwei verschiedenen Kristallarten eine neue gebildet hat, welche — wie wir auf Fig. 8 sehen — die primär ausgeschiedenen Kristalle des gesättigten Mischkristalles f umgibt, und diese von dem dunkeln Eutektikum trennt. Man kann sich bei der Betrachtung von Fig. 8 wohl kaum des Eindrucks erwehren, daß sich die Kristallart, welche die primär ausgeschiedenen gestreiften Kristalle umgibt, sich aus diesen und dem Eutektikum G gebildet hat. Diese erst später bei 677° gebildete Kristallart erkennt man auf Fig. 10 in einer Menge direkt aneinander grenzender Polygone wieder. Da zwischen denselben sich kein Eutektikum befindet, der Regulus also fast nur aus der sich bei 677° bildenden Verbindung besteht, so kann die Zusammensetzung derselben nur wenig vom Gehalt 65.21 % abweichen. Das Maximum der Zeitdauer der Reaktion bei 677° liegt in Übereinstimmung hiermit bei 66.0 % Ni. Der Formel Ni_4Sb würde ein Nickelgehalt von 66.14 % Ni entsprechen. Da die Zeitdauer der Haltepunkte bei 677° einerseits bei 57.0 % Ni und andererseits bei 92.5 % Ni Null wird, so hat sich die Verbindung Ni_4Sb bei 677° aus den beiden gesättigten Mischkristallen f und h , mit 57.0 % und 92.5 % Ni, nach folgender Gleichung gebildet:

$\text{Ni}_4\text{Sb} \rightleftharpoons \text{Gesättigt. Mischkrist. } f [2.209 \text{ Ni} + 0.815 \text{ Sb}] + \text{gesättigt. Mischkrist. } h [1.791 \text{ Ni} + 0.185 \text{ Sb}].$

Diese Reaktion ist reversibel, denn erhitzt man den langsam gekühlten Regulus mit 65.2 % Ni, Fig. 10, der fast nur aus der Verbindung Ni_4Sb besteht, kurze Zeit auf 700° und schreckt dann denselben in Wasser ab, so ändert sich seine Struktur vollständig. Die Schliffflächen des abgeschreckten Regulus gibt Fig. 9 wieder. Man sieht hier ein faseriges Gefüge; die Legierung besteht offenbar aus zwei Strukturelementen, den gesättigten Mischkristallen *f* und *h*. Außerdem finden sich auf den Abkühlungskurven der bis 700° wieder erhitzten Reguli dieselben Haltepunkte, welche man das erste Mal bei der Abkühlung der Schmelze fand, wieder. Beim Erhitzen vollzieht sich also die Reaktion nach der obigen Gleichung von links nach rechts und bei der Abkühlung von rechts nach links. Durch Abschrecken in Wasser kann die Reaktion übersprungen werden und der Zustand der Legierungen über 677° fixiert werden. Läßt man die Legierung mit 65.2 % Ni frei an der Luft sich abkühlen, so sieht man auf der Schlifffläche eines solchen Regulus, daß die Bildung der Verbindung Ni_4Sb nur in einigen Punkten eingetreten ist, während die Grundmasse noch aus dem Eutektikum *G*, dem Gemenge der beiden gesättigten Mischkristalle *f* und *h* besteht. Die im Tiegel langsam abgekühlten Legierungen mit 57—66.1 % Ni enthalten außer dem gesättigten Mischkristall *f*, die denselben umhüllende Verbindung Ni_4Sb und das Eutektikum *G* mit einem kleinen Überschufs des gesättigten Mischkristalles *f*, da die Verbindung Ni_4Sb etwas nickelreicher als das Eutektikum *G* ist. Die ebenso gekühlten Legierungen mit 66.1—92.5 % Ni enthalten aber den unveränderten, primär abgeschiedenen Mischkristall *h*, welcher von der Verbindung Ni_4Sb und dann noch einem kleinen Rest des Eutektikums *G* umgeben ist. In Fig. 11 sind die hellen Teile der gesättigte Mischkristall *h*, dessen Konturen durch dunkle Schatten verbreitert sind, weil der Mischkristall *h* als weicherer Strukturelement tief ausgeschliffen ist. Die weißen, dunkel umrandeten Mischkristalle sind von der Verbindung Ni_4Sb , zwischen der sich wenig dunkelgefärbtes Eutektikum befindet, umgeben. Auf der Schlifffläche der Legierung mit 90 % Ni, Fig. 12, hat die Menge des Mischkristalles *h* bedeutend zugenommen, während die Menge der Verbindung Ni_4Sb stark abgenommen und die des Eutektikums sich nicht wesentlich geändert hat. Bei langsamerer Kühlung nimmt die

Menge des Eutektikums ab, indem sich die Menge Ni_4Sb vermehrt. Offenbar tritt durch die Verbindung Ni_4Sb hindurch ein Stoffaustausch zwischen dem Eutektikum und dem Mischkristall h ein.

Die Legierungen von 100—57 % Ni sind bei Zimmertemperatur magnetisierbar. Die magnetische Permeabilität nimmt mit abnehmendem Nickelgehalt bis 70 % stark ab, bei 57 % Ni ist dieselbe fast verschwunden, und die Legierungen, welche weniger als 55 % Ni enthalten, wirken auf eine empfindliche Magnetnadel nicht mehr ein. Die Temperaturen, bei denen die Magnetisierbarkeit der magnetisch permeablen Legierungen fast vollständig verschwindet, wurden mit Hilfe einer ziemlich empfindlichen Magnetnadel bestimmt, es ergaben sich folgende Temperaturen:

Ni-Gewichtsproz.	Temp. des Verschwindens der Magnetisierbarkeit	Temp. der Wiederkehr der Magnetisierbarkeit
100	330	325
95	330	325
90	320	310
80	320	310
70	160	150
65	90	80
60	90	80

Die Temperatur des starken Abfalles der Magnetisierbarkeit ändert sich bei den nickelreichen Legierungen innerhalb der Versuchsfehler nicht merklich. Die Verbindung Ni_4Sb verliert bei 90° ihre geringe Magnetisierbarkeit. Man könnte daher erwarten, daß die Legierungen von 66—92 % Ni, da dieselben alle aus dem Mischkristall h und der Verbindung Ni_4Sb bestehen, den größten Teil ihrer magnetischen Permeabilität bei 330° und den geringen Teil derselben, der von der Gegenwart der Verbindung Ni_4Sb herrührt, bei 90° verlieren werden. Da aber nur eine qualitative Methode zur Anwendung kam, so liefs sich natürlich diese Forderung nicht erweisen.

Nickel bildet mit Antimon vier Verbindungen, nämlich: NiSb , Ni_5Sb_2 , Ni_4Sb_5 (?) und Ni_4Sb . In den beiden ersten Verbindungen treten Ni und Sb mit Valenzen, die ihnen auch in ihren Sauerstoffverbindungen zukommen auf. In der Verbindung NiSb könnte sowohl Ni als auch Sb dreiwertig sein, in der Verbindung Ni_5Sb_2 würde das Nickel zweiwertig und das Antimon fünfwertig sein. Diese Verbindungen schmelzen zu homogenen Flüssigkeiten, während die

Verbindung Ni_4Sb_5 beim Schmelzen in eine Flüssigkeit und die Verbindung NiSb zerfällt. Die Verbindung Ni_5Sb_2 besitzt bei 580° einen Umwandlungspunkt.

Besonders interessant ist die Verbindung Ni_4Sb , die nur unterhalb 677° existiert und oberhalb dieser Temperatur in zwei gesättigte Mischkristalle mit 57 und 92.5% Ni zerfällt.

Zum Schlusse erachte ich es für meine Pflicht, Herrn Prof. G. TAMMANN für die Anregung zu dieser Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Februar 1906.

Fig. 1. 1,1% Ni. + 98,9% Sb.
65 fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO_3 .

Fig. 2. 5,4% Ni. + 94,6% Sb.
65 fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO_3 .

Fig. 3. 22,25% Ni. + 77,75% Sb.
190 fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO_3 .

Fig. 4. 41,5% Ni. + 58,5% Sb.
65 fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO_3 .

Fig. 5. 47,60% Ni. + 52,40% Sb.
65 fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO_3 .

Fig. 6. 50,4% Ni. + 49,6% Sb.
190 fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO_3 .

Fig. 7. 55,12% Ni. + 44,88% Sb.
Bei gewöhnlichen Bedingungen abgekühlt.
65fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO_3 .

Fig. 8. 60% Ni. + 40% Sb.
145fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO_3 .

Fig. 9. 65,21% Ni. + 34,79% Sb.
Abgeschreckt.
190fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO_3 .

Fig. 10. 65,21% Ni. + 34,79% Sb.
Sehr langsam abgekühlt.
190fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO_3 .

Fig. 11. 70% Ni. + 30% Sb.
190fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO_3 .

Fig. 12. 90% Ni. + 10% Sb.
190fache Vergrößerung.
Geätzt mit HNO_3 .