

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

LX.

**Über die Legierungen des Aluminiums mit Kupfer, Eisen,
Nickel, Kobalt, Blei und Cadmium.**

Von

ALFRED G. C. GWYER.

Mit 8 Figuren im Text und 4 Tafeln.

Einleitung.

Vollständige Zustandsdiagramme liegen schon über die Legierungen des Aluminiums mit Natrium¹, Kalium², Magnesium³, Zink⁴, Silber⁵, Antimon⁶, Gold⁷, Thallium⁸, Zinn und Wismut⁹ vor. Das Verhalten des Aluminiums zu Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Blei und Cadmium ist auch schon mehrfach untersucht worden, indessen sind Zustandsdiagramme nur für Aluminium mit Kupfer, Eisen und Kobalt veröffentlicht worden. Doch auch bei diesen drei Metallen sind die vorliegenden Zustandsdiagramme entweder nicht vollständig oder durchaus nicht einwandfrei. Infolgedessen wiederholte ich die Untersuchungen der Legierungen des Aluminiums mit Kupfer, deren kupferreichere Glieder ein besonderes technisches Interesse beanspruchen und die des Eisens und Kobalts, und schloß an diese wiederholten Untersuchungen die bisher noch nicht ausgeführte Untersuchung der Legierungen des Aluminiums mit Nickel, Blei und

¹ C. H. MATHEWSON, *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 192.

² D. P. SMITH, *Z. anorg. Chem.* **56** (1907), 112.

³ G. GRUBE, *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 225.

⁴ E. S. SHEPHERD, *Journ. Phys. Chem.* **9** (1905), 504.

⁵ G. J. PETRENKO, *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 49.

⁶ G. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **48** (1905), 53.

⁷ C. T. HEYCOCK und F. H. NEVILLE, *Phil. Trans.* **194 A** (1900), 201.

⁸ F. DOERINGKEL, *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 188.

⁹ A. G. C. GWYER, *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 311.

Cadmium. Ich bediente mich bei dieser Untersuchung der von Herrn Prof. G. TAMMANN¹ ausgebildeten Methode der thermischen Analyse, deren Ergebnisse ich durchweg durch Ausführung einer mikroskopischen Untersuchung der Legierungen vervollständigte.

Kupferaluminium.

Bei meinen ersten Versuchen wurden abgewogene Mengen von Kupfer und Aluminium in kleinen hessischen Tiegeln mittels eines Gebläses im Kohlensäurestrom zusammengeschmolzen, gut durchgerührt, darauf mit einer Schicht von Holzkohlenpulver bedeckt und der Abkühlung überlassen.

Die nach diesem Verfahren bestimmten Abkühlungskurven stimmten aber, besonders zwischen 40—75 % Kupfer bei derselben Legierung nicht überein, weil sich die Konzentration durch Oxydation des Aluminiums änderte, und weil Häute von Al_2O_3 die Herstellung einer homogenen Schmelze verhinderten. Aus diesem Grunde entschloß ich mich, von einer 65 %igen Legierung auszugehen und die Legierungen von 0—70 % Kupfer in schwer schmelzbaren Jenenser Glasröhren durch Hinzufügung von Kupfer resp. Aluminium zur Legierung von 65 % Kupfer herzustellen. Zu diesem Zwecke wurden 1.5 kg der 65 %igen Kupferlegierung durch Zusammenschmelzen der beiden betreffenden Metalle in einem großen hessischen Tiegel, der in einem Koksofen erhitzt wurde, dargestellt. Der Kupfergehalt in verschiedenen Teilen der so erhaltenen Legierung wurde mittels einer Lösung von Kaliumjodid und einer normalen Natriumthiosulphatlösung titrimetrisch bestimmt. Diese analytischen Bestimmungen zeigten, daß der große Regulus an drei verschiedenen Stellen 64.9, 64.7 und 64.8 % Kupfer enthielt. Aus dieser Legierung wurden je 5 ccm der Legierungen von 70—0 % Kupfer durch Zusatz von Kupfer, resp. Aluminium, zur 65 %igen Legierung in Jenenser Glasröhren, durch welche ein Wasserstoffstrom hindurchgeleitet wurde, zusammengeschmolzen und die Abkühlungskurven der homogenen Schmelzen nach dem Erhitzen bis 800° aufgenommen, indem ich die Temperatur bis 450° verfolgte.

Die Versuchsanordnung war die von GRUBE² beschriebene. Von den kupferreicheren Legierungen wurden je 3.5 ccm in Porzellanröhren im elektrischen Ofen in einer Stickstoffatmosphäre aus

¹ G. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 37 (1903), 303; 45 (1905), 24; 47 (1905), 289.

² G. GRUBE, *Z. anorg. Chem.* 44 (1905), 117.

Kupfer und der Legierung mit 35 % Aluminium zusammenschmolzen; auch hierbei war ein merklicher Abbrand nicht zu konstatieren. Schliesslich wurden je 12.5 ccm der Legierungen mit 77.5—55 % Kupfer in glasierten Porzellanröhren über dem Gebläse aus der Legierung mit 65 % Kupfer und Kupfer resp. Aluminium in einer Wasserstoffatmosphäre zusammenschmolzen.

Wenn man in dieser Weise arbeitete, so stimmten die nacheinander aufgenommenen Abkühlungskurven derselben Legierungen, deren Bestimmung immer wiederholt wurde, gut miteinander überein.

In folgender Tabelle sind die auf die Skala des Luftthermometers reduzierten Mittelwerte der Temperaturen des Beginns der Krystallisation, der eutektischen Haltepunkte sowie ihre Zeitdauer, welche auf die Gewichtseinheit reduziert ist, angegeben. Ausserdem findet man auch noch die Temperaturen des Endes der Krystallisation, welche auf den Abkühlungskurven mit Krystallisationsintervallen im allgemeinen deutlich ausgeprägt waren. Nur bei den aluminiumreichen Legierungen mit 0—4 % Kupfer war das Krystallisationsintervall auf den Abkühlungskurven nicht deutlich ausgeprägt, deshalb bediente ich mich hier zur Bestimmung des Endes der Krystallisation des von G. TAMMANN¹ angegebenen Verfahrens. Die Kurve des Beginns der Krystallisation besteht aus den fünf Ästen *AB*, *BCD*, *DE*, *EF*, *FG* und weist folgende charakteristische Punkte auf: den Schnittpunkt *B* bei 88.5 % Kupfer, ein Maximum bei 87.6 % Kupfer, zwei Knickpunkte *D* und *E* bei 56 und 45 % Kupfer und schliesslich einen eutektischen Punkt *F* bei 32.5 % Kupfer. Das Ende der Krystallisation solcher Schmelzen, aus denen sich nur Mischkrystalle ausscheiden, wird durch die unterhalb der Schmelzkurven verlaufenden Kurvenäste bestimmt. Dieselben geben gleichzeitig, angenähert, die Zusammensetzung des Mischkrystalles an, welcher sich bei einer bestimmten Temperatur mit der Schmelze im Gleichgewicht befindet.

Betrachten wir zuerst das Gebiet der kupferreicheren Legierungen zwischen 100—87.6 % Kupfer *ABC* (Fig. 1 u. 1a). Die Kurve des Beginnes der Krystallisation sinkt vom Schmelzpunkte des reinen Kupfers zum Punkte *B* bei 88.5 % Kupfer und steigt dann wieder bis zum Maximum *C* bei 1050° und 87.6 % Kupfer. Zwischen 100—91.5 % Kupfer weisen die Abkühlungskurven kurze Krystalli-

¹ G. TAMMANN, Über die Anwendung der thermischen Analyse III; *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 289.

Tabelle I.

Gewichts- % Cu Al (abgewogen)		Ausscheidung einer Krystallart Beginn Ende d. Krystallizat.		Temp. des 1. Halte- punktes in ° C	Zeit in Sek.	Temp. des 2. Halte- punktes in ° C	Zeit in Sek.	Temp. des 3. Halte- punktes in ° C	Zeit in Sek.
Reines Cu		1084							
98	2	1080	1070						
95.5	4.5	1070	1056						
92.5	7.5	1056	1044						
91.4	8.6	1052	1036						
91	9.0	?	—	1036					
90.5	9.5	?	—	1038					
89	11	?	—	1040					
88.5	11.5	1088	—						
88	12	1042	—						
*87.6	12.4	1050	—						
84	16	1044	1083						
81	19	1017	980						
*77.5	22.5	956	924						
*75	25	910	880						
72	28	852	684						
70	30	807	—	626	20	585	—		
*67.5	32.5	758	—	623	15	587	50		
64.8	35.2	728	—	625	10	589	110		
60	40	666	—	—	—	588	200		
57	43	626	—	—	—	589	290		
*55	45	613	—	—	—	590	340		
54	46	606	—	—	—	590	360		
51	49	598	—	—	—	590	290	540	20
50	50	595	—	—	—	590	230	545	30
48	52	?	—	—	—	588	180	545	50
45	55	—	—	—	—	588	50	543	95
42	58	583	—	—	—	—	—	544	150
40	60	573	—	—	—	—	—	544	170
37.5	62.5	564	—	—	—	—	—	543	225
35	65	556	—	—	—	—	—	544	250
32.5	67.5	—	—	—	—	—	—	544	310
30	70	561	—	—	—	—	—	544	260
25	75	587	—	—	—	—	—	540	200
20	80	601	—	—	—	—	—	542	150
10	90	628	—	—	—	—	—	542	50
5	95	646	—	—	—	—	—	?	—
3	97	649	587	—	—	—	—	—	—
2	98	651	628	—	—	—	—	—	—
1	99	655	?	—	—	—	—	—	—
Reines Al		657	—	—	—	—	—	—	—

Die mit einem * bezeichnete Versuche wurden in großen Porzellanröhren mit größeren Mengen von 60—90 g wiederholt.

sationsintervalle auf, und dementsprechend konnte auch mikroskopisch konstatiert werden, daß diese Legierungen aus unter sich und in sich homogenen Polyedern bestehen. Zwischen 91.5—88.5 % Kupfer haben die Schmelzen bei großer Abkühlungsgeschwindigkeit (1.8°

Al - Cu.

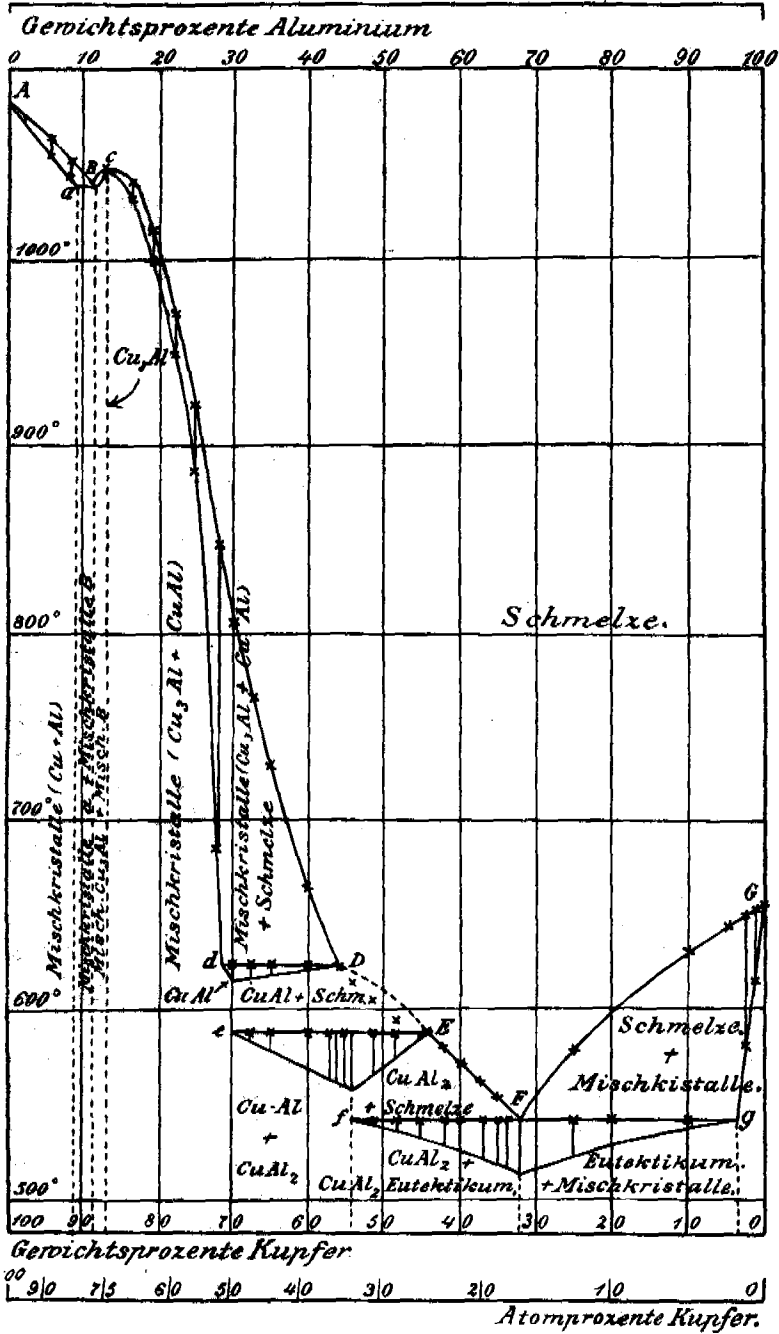


Fig. 1.

pro Sek.) nur einen Haltepunkt bei 1036—1040°, wenn aber die Abkühlungsgeschwindigkeit auf 1.4° pro Sekunde verringert wird, so waren bei der Legierung mit 91% Kupfer die Wärmeeffekte der primären Ausscheidung und der sekundären Krystallisation deutlich zu unterscheiden. Es folgt also aus den thermischen Untersuchungen, wenn auch nicht mit großer Sicherheit, die Existenz einer Mischungslücke; die Grenzen

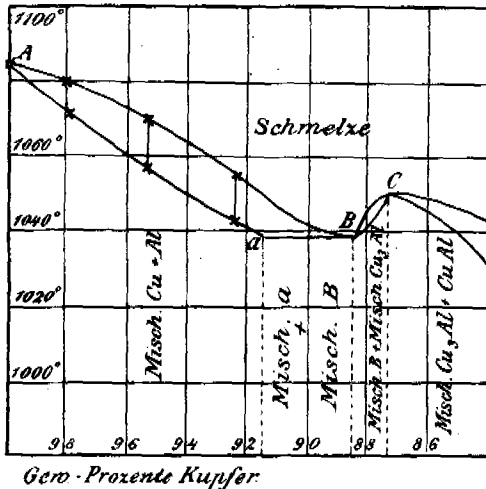


Fig. 1 a.

waren. Diese Legierung mit 89% Kupfer bleibt unverändert nach dem Erhitzen während sechs Stunden bei 800°. Dasselbe konnte auch betreffs der Legierung mit 90.5% Kupfer festgestellt werden, während die Legierung mit 91.4% Kupfer, welche vor dem Exponieren nicht homogen war (Fig. 2), nach dem Erhitzen auf 800° während sechs Stunden aus unter sich homogenen Polyedern bestand. Die beiden Krystallarten in Legierungen mit 91.5 bis 88.5% Kupfer unterscheiden sich, da der Kupfergehalt des gesättigten Mischkrystalles A etwa 91.5% Kupfer und der des gesättigten Mischkrystalles B etwa 88.5% Kupfer beträgt, nur wenig betreffs ihrer Färbung voneinander. Am besten traten noch die Unterschiede dieser beiden Krystallarten beim Ätzen entweder mit konzentrierter Salpetersäure oder mit ammoniakalkalischer Lösung von Kupferchlorür zutage.

In Legierungen von 91.5—88.5% Kupfer sind nur zwei Krystallarten vorhanden, eine primär ausgeschiedene, welche von einer

lücke; die Grenzen dieser Mischungslücke werden durch mikroskopische Untersuchungen der Legierungen zu 91.5 und 88.5% Kupfer bestimmt. Die Legierung mit 88.5% Kupfer war ganz homogen und bestand aus unter sich homogenen Polyedern, während in der Legierung mit 89% Kupfer (Fig. 1, Taf. XII) neben langen Krystallnadeln erhebliche Mengen von einer zweiten Krystallart zu erkennen

anderen in sich homogenen Krystallart umgeben ist. An dieser zweiten Krystallart ist eine eutektische Struktur auch bei 300facher Vergrößerung nicht zu erkennen. Diesem Umstand ist im Diagramm Figg. 1 und 1a Rechnung getragen. Bei *C* hat die Kurve des Beginnes der Krystallisation ein Maximum und bei *B* ein Minimum. Die Krystallisation der Schmelzen von 91.5—88.5 % Kupfer würde sich dann in folgender Weise vollziehen. Nach Ausscheidung eines Mischkrystalles der Reihe *Aa* würde sich bei fallender Temperatur die Konzentration des ausgeschiedenen Mischkrystalles bis zum Punkte *a* ändern. Wenn das Mischkrystall die Zusammensetzung *a* angenommen hat, so entspricht die Zusammensetzung der Schmelze dem Punkte *B*. Nun krystallisiert die Schmelze *B*, da ihre Zusammensetzung einem Maximum auf der Kurve des Beginnes der Krystallisation entspricht, wie eine chemische Verbindung. Infolgedessen wird der gesättigte Mischkrystall *a* bei weiterer Entziehung von Wärme aus der Schmelze von einer einzigen in sich homogenen Krystallart umgeben. Das Resultat der Krystallisation entspricht also den mikroskopischen Beobachtungen und widerspricht nicht den thermischen Beobachtungen.

Von 88.5 % Kupfer steigt mit wachsendem Aluminiumgehalt die Temperatur des Beginnes der Krystallisation von 1038° bis auf 1050°, um bei weiterem Aluminiumzusatz wieder zu fallen. Da die Legierung mit 87.6 % Kupfer nicht nur aus unter sich homogenen Polyedern (Fig. 3) besteht, sondern auch bei einer bestimmten Temperatur vollständig krystallisiert, was mit dem Umstande übereinstimmt, daß ihre Temperatur des Beginnes der Krystallisation die Maximale des benachbarten Konzentrationsgebietes ist, so darf man, da ihre Zusammensetzung der einfachen Formeln Cu_3Al entspricht, diese Legierung als eine chemische Verbindung betrachten. Diese Verbindung Cu_3Al nimmt im festen Zustande nur bis zu 1 % Kupfer, aber bis zu 16 % Aluminium auf, wodurch eine Reihe von Mischkrystallen von 88.5 bis zu 71 % Kupfer entsteht. Die Farbe dieser Legierungen ändert sich allmählich von goldgelb in silberweiß. Die Krystallisationsintervalle auf den Abkühlungskurven waren mit Ausnahme des Intervalles auf der Abkühlungskurve mit 72 % Kupfer deutlich ausgeprägt und die Struktur der Legierungen bis zu 75 % Kupfer war durchaus homogen, nur in den Legierungen zwischen 75—71 % war die Gegenwart von Schichtkrystallen zu konstatieren. Beim Erhitzen auf 600° während dreißig Stunden wurden auch die Legierungen mit 75, bzw. 72 % Kupfer vollständig homogen, die

mit 70 % Kupfer wurde aber nicht vollständig homogen. Infolgedessen muß die Konzentration des Endgliedes dieser Reihe von Mischkrystallen zwischen 72 und 70 % Kupfer, also rund bei 71 % Kupfer liegen.

Bei 625° reagiert das gesättigte Mischkrystall (*d*) mit der Schmelze *D* unter Bildung der Verbindung CuAl. Denn bei dieser Temperatur finden sich auf den Abkühlungskurven der Legierungen von 70 bis 56 % Kupfer allerdings wenig ausgeprägte Haltepunkte. Um die Zeitdauer dieser Haltepunkte in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration sicherer zu bestimmen, wurden mit erheblich größeren Mengen, nämlich mit 12.5 ccm, Abkühlungskurven der Legierungen aufgenommen. Dabei ergab sich, daß die Zeitdauer dieser Haltepunkte von 56 bis zu 70 % Kupfer deutlich zunimmt, deshalb muß die Zusammensetzung der fraglichen Verbindung, welche sich aus dem gesättigten Mischkrystall *d* und der Schmelze *D* bildet, von der Zusammensetzung des gesättigten Mischkrystalles *d* nur wenig unterschieden sein. Hiermit stimmt auch die Tatsache überein, daß die Zeitdauer der Haltepunkte bei 590° bei der Legierung mit 70 % Kupfer verschwindet, dementsprechend ist auf Grundlage der thermischen Daten jener Verbindung die Formel CuAl, welche 70.12 % Kupfer verlangt, zuzuschreiben. Auch die Beobachtungen über die Struktur dieser Legierungen und ihre Änderungen beim Exponieren auf 600° entsprechen der Auffassung, daß sich bei 625° aus der Schmelze *D* und dem gesättigten Mischkrystall *d* die Verbindung Cu₃Al bildet. Erhitzt man die Legierung mit 70 % Kupfer acht Stunden lang auf 600°, so erhält man die Fig. 4 dargestellte Struktur. In den dunkel geätzten Krystalliten der Verbindung CuAl sieht man dunkle Punkte, welche wahrscheinlich Reste des gesättigten Mischkrystalles *d* sind, die mit dem hellen Strukturelemente der Verbindung CuAl₂ noch nicht in Wechselwirkung getreten sind. Erhitzt man dieselbe Legierung noch längere Zeit, nämlich 30 Stunden, auf 600°, so nimmt die Menge der hellen Verbindung CuAl₂ deutlich ab, so daß die Legierung, wie erwähnt, fast vollständig homogen wird.

Die Kurve des Beginnes der Krystallisation der Verbindung CuAl (*DE*) sollte in der Weise zu der Konzentrationsachse verlaufen, wie es die gestrichelte Kurve *DE* andeutet. In der Tat liegen aber die Punkte, welche die gefundenen Temperaturen des Beginnes der Krystallisation angeben, auf einer Kurve, deren Verlängerungen, wenn man nicht besondere Unregelmäßigkeiten im Verlauf derselben annehmen will, über die Kurven *DC* und *EF* fallen würden. Diese

Lage der Temperaturen des Beginnes der Krystallisation ist um so merkwürdiger, als hier keine Unterkühlungen auftreten, welche die Lage dieser Punkte zu niedrigeren Temperaturen verschieben können.

Bei 590° bildet sich aus der Schmelze E und der Verbindung CuAl die Verbindung CuAl_2 . Die Zusammensetzung dieser Verbindung war besonders leicht genau festzustellen, weil ihre Bildungswärme recht erheblich ist. Das Maximum der Zeitdauer bei 590° liegt bei 54.0% Kupfer, die Formel CuAl_2 verlangt 53.99% Kupfer. Hiermit stimmt auch der Umstand überein, daß die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 544° bei der Legierung mit 54.0% Kupfer gleich Null wird. Diese Folgerungen wurden durch die Struktur der Legierungen durchaus bestätigt. Zwischen $70\text{—}45\%$ Kupfer bestehen die Legierungen aus zwei Krystallarten, nämlich aus der primär ausgeschiedenen Verbindung CuAl und der sekundär gebildeten Verbindung CuAl_2 . In Fig. 5 Taf. XII sieht man die Verbindung CuAl als dunkle Körner, umgeben von einer durchaus homogenen Grundmasse der Verbindung CuAl_2 . Die Legierung mit 54.0% Kupfer enthielt, wie zu erwarten, nur eine Art von Krystallen.

Von 45% Kupfer (E) an fällt die Schmelzkurve fast geradlinig bis zum eutektischen Punkte F bei 32.5% Kupfer. Hier scheidet sich die Verbindung CuAl_2 als primärer Konstituent aus, und zwar längs der Linie EF . In den Schliffen zwischen 54 bis 32.5% Kupfer läßt sich die Verbindung CuAl_2 in einer mit vermindertem Kupfergehalt wachsenden eutektischen Grundmasse erkennen. In Fig. 6 sind die weißen Krystalle der Verbindung CuAl_2 von einer eutektischen Grundmasse umgeben.

In Fig. 7 (32.5% Kupfer) haben wir ein Bild des reinen Eutektikums selbst. Der helle Konstituent ist die Verbindung CuAl_2 und der dunkle das gesättigte Mischkrystall g , der 4% Kupfer enthält. Die genaue Zusammensetzung dieses Eutektikums wurde durch Interpolation aus den Zeitauern bestimmt und auch durch die mikroskopische Untersuchung bestätigt. Von dem eutektischen Punkte F steigt die Kurve des Beginnes der Krystallisation bis zum Schmelzpunkte des reinen Aluminiums. Dementsprechend enthalten diese Legierungen neben einem primär gebildeten aluminiumreichen Strukturelement noch ein Eutektikum, in dem die helle Verbindung CuAl_2 auftritt (Fig. 8). Doch krystallisiert aus diesen Schmelzen nicht reines Aluminium, sondern eine Reihe von aluminiumreichen

Mischkrystallen, was sowohl aus der Struktur der aluminiumreichen Legierungen, als auch aus dem Umstande folgt, daß auf den Abkühlungskurven der Legierungen mit 2 und 3% Kupfer Intervalle gefunden wurden. Die Zusammensetzung des gesättigten Mischkrystalles *g* dieser Reihe wurde auf folgende Weise ermittelt. Legierungen von den Zusammensetzungen 1, 2, 3 und 5% Kupfer wurden durchschnitten und eine Hälfte derselben auf 525—530° während zwölf Stunden erhitzt. Beim Vergleich der Struktur der beiden Hälften ergab sich, daß dieselben bei der Legierung mit 1% Kupfer durchaus homogen waren, bei den Legierungen mit 2 resp. 3% Kupfer enthielt der nicht exponierte Teil der Legierungen noch geringere Mengen von Eutektikum, während der auf 530° erhitze Teil vollständig homogen geworden war. Da ein solches Homogenisieren bei der Legierung mit 5% Kupfer nicht gelang, so ist die Konzentration des gesättigten Mischkrystalles *g* zwischen 3—5% Kupfer, also bei 4% Kupfer, anzunehmen.

Nachdem ich die Resultate meiner Untersuchungen beschrieben habe, muß ich noch auf die Resultate anderer, welche sowohl unter sich als auch mit meinen Resultaten zum Teil in Widerspruch stehen, näher eingehen.

Die Kupfer-Aluminiumlegierungen sind in den letzten Jahren der Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen, und mehrere Kurven des Beginnes der Krystallisation sind veröffentlicht worden.

Im Jahre 1895 veröffentlichte H. LE CHATELIER¹ eine Kurve der Temperaturen des Beginnes der Krystallisation, auf der er zwei Maxima bei 50 und 87% Kupfer und drei Minima bei 34, 54 und 92% Kupfer fand. Hieraus schloß er, daß Kupfer und Aluminium wenigstens zwei Verbindungen miteinander — CuAl_2 bzw. Cu_2Al — bilden, und daß wahrscheinlich eine dritte Verbindung existiert, deren Zusammensetzung in der Nähe der Verbindung, die der Formel CuAl entspricht, liegt. In seinem Diagramm lag aber das Maximum, das der Verbindung CuAl_2 entsprach, nicht bei 54% Kupfer, sondern bei 50% Kupfer, und er glaubte, daß diese Abweichung durch die Bildung von Mischkrystallen verursacht wäre. Wie wir später sehen werden, liegt aber bei 50% Kupfer in der Tat kein Maximum, sondern die Verbindung CuAl_2 , die wirklich existiert, zerfällt beim Erhitzen bei 588° in eine Schmelze und Krystalle der Verbindung CuAl .

¹ H. LE CHATELIER, *Bull. Soc. d'Enc.* 1895, 569 und *Contribution a l'étude des alliages* (Paris) 1901, S. 68. 421. 441.

L. GUILLET¹ stellte Kupfer-Aluminiumlegierungen aluminothermisch aus Kupferoxyd her und isolierte durch passende Behandlung der so enthaltenen Legierungen mit verschiedenen Säuren die folgenden Verbindungen Cu_3Al , CuAl , CuAl_2 .

1902 veröffentlichten W. CAMPBELL und J. A. MATHEWS² ein Diagramm der Kupfer-Aluminiumlegierungen. Sie fanden auf der Kurve des Beginnes der Krystallisation ebenfalls wie LE CHATELIER zwei Maxima bei 48 bzw. 87.6 % Kupfer, die den Verbindungen Cu_2Al_5 und Cu_5Al entsprachen und drei Minima bei 34, 56 und 93 % Kupfer. Das erste dieser Maxima entsprach einem Eutektikum, das bei 535° von 10 bis zu 48 % Kupfer reichte. Außerdem beobachteten sie noch kleinere Wärmeeffekte zwischen 0—10 % Kupfer bei 535°, zwischen 55—67 % Kupfer bei 580°, zwischen 60—68 % Kupfer bei 640°, und schliesslich zwischen 73—85 % Kupfer bei ungefähr 880°, über deren Ursachen sie sich nicht geäußert haben.

Die zwischen 0—10 % Kupfer bei 535° gefundenen Wärmeeffekte sind eine Fortsetzung des Eutektikums, welches, wie festgestellt ist, von 54—4 % Kupfer reicht. Die Wärmeeffekte bei 580° fand ich genauer bei 588—590° und zwar erstreckten sich diese Wärmeeffekte von 45—70 % Kupfer. Der von CAMPBELL bei 640° gefundene Wärmeeffekt entspricht offenbar dem von mir bei 625° gefundenen, dessen Grenzen ich zu 56—71 % Kupfer bestimmte. Nur den von CAMPBELL bei 880° gefundenen Wärmeeffekt konnte ich nicht wieder finden, obwohl ich in dem betreffenden Konzentrationsgebiete die Abkühlungskurven von Schmelzen mit je 12.5 ccm bestimmte. Späterhin hat CAMPBELL³ durch mikroskopische Untersuchungen Resultate über die Struktur des Kupfer-Aluminium Legierungen erhalten, welche den meinigen viel näher kommen, als die Resultate der thermischen Untersuchungen von CAMPBELL und MATHEWS. Er fand erstens die Gegenwart eines Eutektikums, welches sich offenbar bei 544° gebildet hat.

Ferner gibt CAMPBELL an, daß die Legierung mit 48 % Kupfer, für welche er zuerst einen maximalen Schmelzpunkt zu konstatieren geglaubt hatte, nicht homogen ist, sondern daß die Legierung mit 54 % Kupfer aus einer einzigen Krystallart besteht. Es liegt also auf der Hand, daß die Autoren, welche ein Maximum auf der Kurve

¹ L. GUILLET, *Bull. Soc. d'Enc.* [2] 1902, 236.

² W. CAMPBELL u. J. A. MATHEWS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 24 (1902), 253.

³ W. CAMPBELL, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 26 (1904), 1290.

des Beginnes der Krystallisation bei etwa 50 % Kupfer gefunden haben, sich geirrt haben müssen, denn nach übereinstimmender Angabe aller derjenigen, welche die Kupfer-Aluminiumlegierungen untersucht haben, besteht die Legierung mit 54 % Kupfer aus einer einzigen Krystallart.

Ferner bemerkte CAMPBELL in den Schliften mit 54—78 % Kupfer in Form von Dendriten oder unregelmäßiger Massen eine neue Krystallart. Diese Krystallart entspricht offenbar der Verbindung CuAl. Schliesslich gibt CAMPBELL an, daß die Legierungen mit 78—83 % Kupfer homogen waren, daß sie von 83—90 % Kupfer aus zwei Krystallarten bestanden und von 90—100 % Kupfer vollständig homogen waren. Hätte CAMPBELL die Legierungen von 71—78 % Kupfer zu homogenisieren versucht, so hätte er wohl in Übereinstimmung mit mir gefunden, daß durch Erhitzen auf 600° auch die Legierungen zwischen 71—78 % Kupfer homogen werden. Die Nichtübereinstimmung in Angaben von CAMPBELL und mir betreffs der Mischungslücke bei 1038° kann wohl nur darauf zurückgeführt werden, daß CAMPBELL bei der Herstellung seiner Legierungen den so leicht eintretenden Verlust an Aluminium nicht vermieden hat. Irgendwelche Angaben, in welcher Weise CAMPBELL den Aluminiumabbrand vermieden hat, sind in seinen Abhandlungen nicht zu finden.

Im folgenden Jahre (1905) erschien ein vollständiges Zustandsdiagramm von L. GUILLET.¹ Dieses Zustandsdiagramm steht in folgenden Hauptpunkten mit der Erfahrung in Widerspruch. Aus dem Zustandsdiagramm von GUILLET folgt erstens, daß Aluminium mit Kupfer eine Reihe von Mischkrystallen von 0—25 % Kupfer bildet. Dieser Angabe widersprechen alle anderen Beobachter. CAMPBELL gab die Löslichkeit von Kupfer in krystallinischem Aluminium zu 2 % Kupfer an, CARPENTER und EDWARDS zu 5 % Kupfer, während ich dieselbe zu 4 % Kupfer finde.

Ferner müßten nach GUILLETs Diagramm die Legierungen von 40—55 % Kupfer aus einer Reihe von Mischkrystallen bestehen; doch sowohl von CARPENTER und EDWARDS als auch von mir wurde konstatiert, daß diese Legierungen immer aus zwei deutlich verschiedenen Krystallarten bestehen. Ferner sollten nach GUILLET die Legierungen von 60—84.5 % Kupfer aus unter sich homogenen

¹ L. GUILLET, *Compt. rend.* [1] 141 (1905), 464; *Révue de Métallurgie* 1905, 568.

Mischkrystallen bestehen. Diese Angabe steht aber sowohl mit den Angaben von CAMPBELL als mit meiner im Widerspruch, da die fragliche Reihe von Mischkrystallen nur von 71—88.5% Kupfer reicht. Bei 70% Kupfer sollen nach GUILLET die Schmelzen ohne Änderung ihrer Zusammensetzung als Verbindung CuAl krystallisieren. Wenn das der Fall wäre, so müßte die Tangente an der Kurve des Beginnes der Krystallisation in diesem Punkte nach einem bekannten Satz von GIBBS horizontal sein, was aber bei dem von GUILLET gegebenen Verlauf der Kurve des Beginnes der Krystallisation nicht eintritt. Bei den Legierungen zwischen 84.5—91.4% Kupfer glaubte GUILLET durch Abschreckungen, bei 750° einen Zerfall der oberhalb 750° homogenen Mischkrystalle nachgewiesen zu haben. Bei 490° und 150° sollen noch weitere Umwandlungen eintreten. Bei den beiden höheren von GUILLET angegebenen Temperaturen habe ich thermische Effekte nicht beobachten können, sondern ich fand eine Mischungslücke zwischen 88.5—91% Kupfer, auf deren Existenz die Vorgänge bei der Krystallisation aus den Schmelzen hingewiesen und welche durch die mikroskopischen Befunde festgestellt wurden.

Nach Abschluß meiner Arbeit erschien eine umfangreiche Untersuchung der Herren CARPENTER und EDWARDS¹ über Kupfer-Aluminiumlegierungen. Betreffs der thermischen Daten weichen die Angaben der beiden Verfasser in zwei Hauptpunkten von meinen Befunden ab. Dieselben gaben an, zwischen 780—880° bei 84 bis 81% Kupfer und zwischen 880—600° bei 81—73% Kupfer thermische Effekte gefunden zu haben, haben aber über dieselben keinerlei weitere Angaben gemacht. Dasselbe gilt auch von dem thermischen Effekt, welchen sie bei 580—600° zwischen 73—54% Kupfer zu finden glaubten. Der Verlauf der von ihnen gegebenen Kurve des Beginnes der Krystallisation stimmt mit meinen Bestimmungen befriedigend überein.

Betreffs der Verbindungen des Aluminiums mit Kupfer haben sie vor allem die Verbindung CuAl, welche sich bei den auch von ihnen gefundenen Wärmeeffekten bei 625° bildet, nicht erwähnt. Dagegen glauben sie eine neue Verbindung Cu₄Al mit 91.4% Kupfer gefunden zu haben und zwar auf Grund einer Rückstandsanalyse, indem sie eine 90% Kupfer enthaltende Legierung als Anode in einer Lösung von Eisenchlorid in Salzsäure benutzten und den Rück-

¹ H. C. H. CARPENTER and C. A. EDWARDS, Eighth Report to the Alloys Research Committee. Proceedings of the Institute of Mechanical Engineers 1907.

stand analysierten. Dieser Rückstand entspricht seiner Zusammensetzung nach sehr nahe dem gesättigten Mischkrystall (Fig. 2). Auch der andere Grund, welchen die Verfasser als für die Existenz dieser Verbindung sprechend anführen, kann nicht anerkannt werden. Sie geben nämlich an, daß nach längerem Erhitzen in einer Legierung mit 90.1 % Kupfer sich aus kleineren Krystallen größere bilden (Tafel 13, Fig. 130) ihrer Abhandlung). Nun ist aber eine solche Bildung aus kleineren Krystallen eine sehr häufig zu beobachtende Erscheinung, welche mit der Bildung einer Verbindung nichts zu tun hat.

Betreffs der Struktur der Legierungen besteht zwischen uns in der Hauptsache folgende Differenz. Die Verfasser geben an, daß die Legierungen von 87 % Kupfer an bis zu 73 % Kupfer nicht homogen sind, während ich eine Reihe von Mischkrystallen von 87—71 % Kupfer fand. Diese Legierungen waren nach dem Exponieren auf 600° sämtlich homogen. Auch die Photogramme der Verfasser (Tafel 14, Figg. 132 u. 133) der Legierungen mit 84.6 resp. 79.3 % Kupfer widersprechen meinen Befunden nicht. Denn bei der ersten Legierung handelt es sich offenbar um ein Konglomerat von Polyedern, deren Schlißflächen je nach ihren Richtungen verschieden geätzt werden, und die zweite Legierung könnte sehr wohl wie auch die Legierung mit 72.9 % Kupfer beim Exponieren auf 600° homogen werden.

Ich glaube also CARPENTER und EDWARDS gegenüber die Resultate meiner Untersuchungen aufrecht erhalten zu können und sehe fürs Erste keinen zwingenden Grund, um die einfache von mir entwickelte Auffassung zugunsten der von CARPENTER und EDWARDS ihrer eigenen Angabe nach als nicht genügend klar und sicher gestellte Auffassung zu ändern.

Eisen-Aluminium.

Die Legierungen des Aluminiums mit Eisen sind bis jetzt wenig untersucht worden. Im Jahre 1895 hat Sir W. C. ROBERTS AUSTEN¹ eine Kurve des Beginnes der Krystallisation veröffentlicht. Er gab an, daß die Schmelzkurve vom Schmelzpunkte des reinen Eisens zu demjenigen des reinen Aluminiums sinkt, und daß ungefähr bei 650° eine eutektische Krystallisation zwischen 35—0 % Eisen stattfindet.

Beim Zusammenschmelzen von einem Teil Eisen mit drei Teilen

¹ Sir W. C. ROBERTS-AUSTEN, *Proc. Instit. Mech. Engin.* 1895; *Engineering* 59 (1895), 744.

Aluminium erhielt O. BRUNCK¹ einen krystallinischen Regulus, welcher durch passende Behandlung mit 2% iger Salzsäure eisengraue Krystalle hinterließ, deren Zusammensetzung der Formel FeAl_3 entsprach.

L. GUILLET² hat die FeAl -Legierungen mikroskopisch untersucht und teilt sie in drei Gruppen ein. Zwischen 0—40.9% Eisen bestehen seinen Angaben nach die Legierungen aus der primär ausgeschiedenen Verbindung FeAl_3 , welche sich in einer Grundmasse von Aluminium befindet, zwischen 40.9—58% Eisen aus der primär ausgeschiedenen Verbindung Fe_2Al_3 mit 57.90% Eisen, umgeben von der sekundär ausgeschiedenen Verbindung FeAl_3 und zwischen 58—67.5% Eisen aus der Verbindung FeAl , als primärer Konstituent, umgeben von der Verbindung Fe_2Al_3 . Die eisenreicheren Legierungen wurden von ihm nicht untersucht.

Ferner hat GUILLET³ Eisenaluminiumlegierungen aus Eisenoxyd aluminothermisch hergestellt und durch passende Behandlung der so erhaltenen Legierungen mit Säuren die beiden Verbindungen FeAl_3 und Fe_2Al_3 isoliert. Bei der Untersuchung der FeAl -Legierungen verfuhr ich in folgender Weise. Die verschiedenen Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen von Aluminium und Eisen⁴ im Porzellanrohr, welches im elektrischen Ofen erhitzt wurde, hergestellt. Um den Abbrand möglichst zu verhindern, wurden die Schmelzungen in einer trockenen Stickstoffatmosphäre vorgenommen. Die Legierungen wurden stets bis über den Schmelzpunkt des Eisens erhitzt, um ganz sicher zu sein, daß alles Eisen geschmolzen war; darauf wurde mit einem Porzellanstäbchen gut umgerührt und schließlicb wurden nach Abstellen des Stromes die Abkühlungskurven aufgenommen. Sämtliche Temperaturen wurden mittels folgender Schmelzpunkte auf die Skala des Luftthermometers reduziert. Zink 419°, Antimon 630.6, Gold 1064, Nickel 1451. Es

¹ O. BRUNCK, *Ber. deutsch. chem. Ges.* [2] **34** (1901), 2733.

² L. GUILLET, *Génie civil* **41** (1902), 380.

³ L. GUILLET, *Compt. rend.* **134** (1902), 236.

⁴ Die Zusammensetzung des Eisens ist in *Z. anorg. Chem.* **47** (1905), 188 angegeben.

C	— 0.07 %
Si	— 0.06 %
Mn	— 0.10 %
P	< 0.01 %
S	— 0.019 %
Cu	— 0.015 %

sei noch bemerkt, daß die Abkühlungskurven bis 500° verfolgt wurden.

Die Resultate der thermischen Versuche sind in Tabelle 2 zusammengefaßt und in dem Diagramm Fig. 2 graphisch dargestellt.

Tabelle 2.

Gewichts-% Fe Al (abgewogen)		Ausscheidung einer Krystallart Beginn Ende d. Krystallisation		Temp. des 1. u. 2. Halte- punktes in ° C	Zeit- dauer in Sek.	Magnetische Um- wandlungen
Reines	Al	653	—	—	—	
3	97	742	—	649	150	
7	93	813	—	648	130	
10	90	876	—	646	110	
15	85	990	—	645	105	
20	80	1029	—	646	85	
27.5	72.5	1122	—	646	50	
30	70	1132	—	639	35	
35	65	1140	—	635	25	
40	60	1144	—	633	5	
42.5	57.5	1146	1142			
45	55	1149	1138			
47.5	52.5	1149	1133			
50	50	1152	—	?		
52.5	47.5	1173	—	1143	50	
55	45	1195	—	1125	30	
57.5	42.5	1215	—	1102	20	
60	40	1232	—	1085	15	
62.5	37.5	1261	—	1088	5	
65	35	1274	—	—	—	
67.5	32.5	1320	1143	—	—	
70	30	1335	1196	—	—	
80	20	1439	1364	—	—	816
85	15	1480	—	—	—	—
90	10	1507	1455	—	—	844
99	1	1515	1449	—	—	865
Reines	Fe	1515	—	—	—	869

Wie aus Fig. 2 ersichtlich, fällt die Kurve des Beginnes der Krystallisation vom Schmelzpunkte des reinen Eisens, *E*, ziemlich steil bis zum Knicke *C* bei 50% Eisen und sinkt dann zuerst langsam und schließlich wieder schneller zum Schmelzpunkte des reinen Aluminiums *A*. Der Verlauf meiner Kurve des Beginnes der Krystallisation stimmt im allgemeinen mit dem Verlauf der von

Sir W. C. ROBERTS-AUSTEN bestimmten Kurve des Beginnes der Krystallisation überein. Auch Sir W. C. ROBERTS-AUSTEN fand, daß zwischen 30—60 % Eisen die Kurve des Beginnes der Krystallisation viel langsamer ansteigt als bei niederem und höherem Eisengehalt. Doch hat er auf den scharfen Knick der Schmelzkurve bei 50 % Eisen nicht besonders aufmerksam gemacht.

Ich werde die Eisen-Aluminiumlegierungen im folgenden in drei Gruppen einteilen:

1. von 100—66 % Fe,
2. „ 66—48 % Fe und
3. „ 48—0 % Fe

und das thermische Verhalten sowie die Struktur der Legierungen in diesen drei Gruppen im folgenden beschreiben, wobei zu bemerken ist, daß die Verhältnisse in der zweiten Gruppe der Legierungen nicht genügend aufgeklärt werden konnten.

Die Gruppe der Legierungen von 100—66 % Eisen.

Wie das Zustandsdiagramm Fig. 2 zeigt, bilden in diesen die Legierungen einer Reihe von Mischkrystallen. Die Kurve des Beginnes der Krystallisation ED fällt vom Schmelzpunkte des reinen Eisens E bis zum Knicke C bei 50 % Eisen, während die Kurve, welche das Ende der Krystallisation beschreibt, vom Punkte E zum Punkte c fällt. Die Abkühlungskurven zeigen in diesem Gebiete deutlich ausgeprägte Krystallisationsintervalle, und, in Übereinstimmung mit dieser Tatsache, haben alle Legierungen eine vollkommen homogene Struktur, sie bestehen aus unter sich homogenen Polyedern. Die Kurve Ec gibt also nicht nur die Temperatur des Endes der Krystallisation, sondern auch die Konzentration des Mischkrystalles, welcher bei einer bestimmten Temperatur mit seiner Schmelze im Gleichgewicht ist, an. Die Zusammensetzung des Endgliedes dieser Reihe von Mischkrystallen c wurde auf folgende Weise ermittelt. Eine Legierung mit 65 % Fe (Fig. 1 Taf. X), welche nicht homogen war, sondern kleine Mengen einer zweiten Krystallart enthielt, wurde in zwei Stücke zerschlagen, und das eine der beiden Stücke wurde im Stickstoffstrom auf 1020—1030° während 10 Stunden lang erhitzt. Beim Vergleich der Struktur der beiden Stücke ergab sich, daß das lange erhitzte Stück nicht homogen geworden war. Andererseits wurde die Legierung mit 67.5 % Eisen, welche in gewöhnlicher Weise abgekühlt wurde, vollständig homogen, und es

mufs also die Konzentration des gesättigten Mischkristalles c zwischen 67.5—65% Eisen, also rund bei 66% Eisen liegen.

Die eisenreichen Mischkristalle waren stark magnetisierbar. Doch nimmt der Wert ihrer magnetischen Permeabilität mit abnehmendem Eisengehalt schnell ab, so dafs schon die Legierung mit 70% Eisen wie auch alle eisenärmeren Legierungen auf eine empfindliche Magnetnadel nicht mehr einwirken.

Die Temperaturen, bei denen die magnetische Permeabilität beim Erhitzen verschwindet und bei der Abkühlung wieder eintritt, wurden nach dem von G. TAMMANN¹ beschriebenen Verfahren gemessen. Die Kurve ef beschreibt den Einflufs eines Zusatzes von Aluminium auf die Temperatur der magnetischen Umwandlung. Thermische Effekte, welche der Umwandlung von α - in β -Eisen oder der Umwandlung von β - in α -Eisen entsprechen, wurden nur beim reinen Eisen, nicht aber bei der Legierung mit 99% Eisen und Legierungen mit mehr Aluminium gefunden.

Die Gruppe der Legierungen von 66—48% Eisen.

Die Kurve des Beginnes der Krystallisation hat ungefähr bei dem Punkte D einen Wendepunkt und ihre Krümmung ist von C nach D schwach konvex zur Konzentrationsachse. Auf den Abkühlungskurven zwischen 66—50% Eisen finden sich sowohl primäre Knicke als auch eutektische Haltepunkte, und zwar liegen diese Haltepunkte bei den Legierungen mit 65, 62.5 und 60% Eisen bei derselben Temperatur, bei 1087°. Dann aber steigen von 57.5—50% Eisen diese Haltepunkte zu höheren Temperaturen. Die Temperaturen dieser Haltepunkte sind im Diagramm durch Kreuze gekennzeichnet, und ihre Zeitdauer auf der Horizontalen $b c$ verzeichnet, weil sowohl die Zeitdauer der Krystallisation hier regelmäfsig mit wachsendem Eisengehalt abnimmt, und weil das Eutektikum, welches bei diesen verschiedenen Temperaturen krystallisiert, in allen Legierungen von 52.5—65% Eisen dieselbe lamellare Struktur hat (Figg. 2, 3, 4 Tafel X). Betreffs der Struktur des Eutektikums in der Legierung mit 50% Eisen kann das nicht mit Sicherheit behauptet werden. Es wäre möglich, dafs das Eutektikum in der Legierung mit 50% Eisen sich betreffs seiner Struktur von dem Eutektikum in Legierungen von 52.5 bis 65% Eisen unterscheidet. Ferner findet sich in Legierungen von 65—57.5% Eisen dieselbe in hellen Krystalliten primär ausge-

¹ G. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 42 (1904), 359.

schiedene Krystallart, deren Menge mit wachsendem Aluminiumgehalt abnimmt und in der Legierung mit 57.5% Eisen fast verschwindet (Figg. 2 u. 3).

In den Legierungen mit 55 und 52.5% Eisen tritt, primär gebildet, eine andere Krystallart auf. Es sind das die dunklen langen Krystalle (Fig. 4), welche immer von einer dünnen Schicht einer hellen Masse umhüllt sind. Die Legierung mit 50% Eisen (Fig. 5 Taf. X) enthält, trotzdem dieselbe bei einer Temperatur von 1152° vollständig krystallisiert, größere Mengen eines hellen primär gebildeten Strukturelementes und nicht unerhebliche Mengen des erwähnten Eutektikums.

Da es nicht unmöglich war, daß ein geringer Siliciumgehalt diese Abnormitäten verursachte, so habe ich die Legierungen mit 60 und 55% Eisen nochmals in Magnesia-, statt Porzellanröhren, hergestellt. Sowohl die Abkühlungskurven dieser Legierungen, als auch die Struktur hatten sich nicht geändert.

Ferner exponierte ich die Legierung mit 55% Eisen auf 1115°, doch hatte sich hierbei die Struktur der Legierung (Fig. 4) nicht geändert.

Das Abschrecken der Legierung mit 50% Eisen von 1120° an änderte ebenfalls die Struktur der Legierung nicht. Die beschriebenen Tatsachen sind vom Standpunkte der Lehre des heterogenen Gleichgewichtes nicht verständlich.

Die Gruppe der Legierungen von 48—0% Eisen.

Von 47.5—40.8% Eisen findet man auf den Abkühlungskurven Krystallisationsintervalle, welche mit wachsendem Aluminiumgehalt kleiner werden. Diese Legierungen bestehen, entsprechend ihrer Krystallisation, aus unter sich homogenen Polyedern. Wir haben es also hier mit einer Reihe von Mischkrystallen zu tun. Aus allen Legierungen von 40.8—0% Eisen krystallisiert beim Schmelzpunkt des Aluminiums praktisch reines Aluminium. Die Zeitdauer dieser Krystallisation verschwindet bei 41% Eisen und dementsprechend wurden in der Legierung mit 40% Eisen noch Spuren von freiem Aluminium gefunden, während die Legierung mit 42.5% Eisen vollkommen homogen war. Es ist also wohl sehr möglich, daß das Endglied der Mischkrystallreihe von 40.8 bis zu etwa 48% Eisen einer Verbindung von der Formel $FeAl_3$, welche 40.75% Eisen fordert, entspricht. In welcher Weise bei *B* die Kurve des Beginnes der Krystallisation der zwischen *B* und *C* existierenden Reihe von Mischkrystallen aussetzt, mag hier nicht erörtert werden, da zur Ent-

scheidung, welcher der möglichen Fälle hier vorliegt, die experimentellen Unterlagen fehlen. Von 41—0% Eisen nimmt in den Legierungen die Menge des hellen harten Strukturelementes FeAl_3 beständig ab, und die Menge des Aluminiums, welche dieses Strukturelement umgibt, nimmt zu. Die Struktur dieser Legierungen wird durch Fig. 6 verdeutlicht.

Nickel-Aluminium.

Über die Legierungen des Aluminiums mit Nickel findet man folgende Angaben.

O. BRUNCK¹ erhielt beim Zusammenschmelzen von einem Teil Nickel mit sechs Teilen Aluminium unter Kochsalz eine Legierung, welche nach der Behandlung mit 3% iger Salzsäure einen aus hellen Nadeln bestehenden Rückstand gab, dessen Zusammensetzung der Formel NiAl_3 entsprach. L. GUILLET² hat die Nickel-Aluminiumlegierungen mikroskopisch, aber nicht thermisch, untersucht. Er gibt an, daß zwischen 0—27% Nickel die Legierungen aus der primär ausgeschiedenen Verbindung NiAl_6 , umgeben von sekundär ausgeschiedenem Aluminium bestehen, daß zwischen 27—50% Nickel in den Legierungen sich zwei Schichten finden sollen, welche durch einen Hammerstoß leicht voneinander zu trennen sind. GUILLET nimmt hier die Existenz zweier im flüssigen Zustande ineinander unlöslichen Verbindungen, nämlich NiAl_6 und NiAl_3 an. Doch kann ich diese Angabe von GUILLET nicht bestätigen, denn nach gutem Umrühren der Schmelzen erhielt ich keine Schichten, nicht einmal eine ausgesprochene Saigerung war zu bemerken. Ferner nimmt GUILLET in den Legierungen mit mehr als 50% Nickel, auf Grund mikroskopischer Befunde, die Existenz der Verbindungen Ni_2Al und Ni_3Al an. Auch diese Vermutung GUILLETs konnte ich nicht bestätigen.

Bei der Herstellung der Legierungen verfuhr ich im allgemeinen wie bei der der Eisen-Aluminiumlegierungen. Aber wegen der außerordentlich großen, schon von GUILLET bemerkten Wärmeentwicklung, welche immer bei dem Zusammenschmelzen der beiden Metalle zwischen den Konzentrationen 40—90% Nickel bei etwa 1300° eintrat, wurden in diesem Gebiete Magnesienschmelzröhren statt Porzellanröhren benutzt. Da bei 1300° die beiden Metalle

¹ O. BRUNCK, *Ber. deutsch. chem. Ges.* [2] 34 (1901), 2733.

² L. GUILLET, *Génie civil* 41 (1902), 170 u. 394.

nicht selten explosionsartig aufeinander wirkten, und kleine Stücke von Nickel aus der Schmelze hinausgeschleudert wurden, so wurden die Legierungen von 40—90% Nickel durch allmählichen Zusatz von Nickel zu geschmolzenem Aluminium bei 1350° hergestellt, darauf stets bis 1650° erhitzt und dann die Abkühlungskurven bestimmt. Da der Schmelzpunkt der Verbindung NiAl nur wenig unterhalb dem Schmelzpunkt des Platins liegt, und da über 1600° die Schmelzen das Schutzrohr des Thermoelementes stark angreifen, so hatte ich zahlreiche Fehlversuche zu verzeichnen.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt, während in Fig. 3 das Zustandsdiagramm der Nickel-Aluminiumlegierungen wiedergegeben ist.

Die Kurve des Beginnes der Krystallisation setzt sich aus 5 Ästen *AB*, *BC*, *CE*, *EGH*, *HK* zusammen, und weist folgende charakteristische Punkte auf: einen eutektischen Punkt *B* bei 6% Nickel, zwei Knicke *C* und *E* bei 27 resp. 42% Nickel, ein Maximum *G* bei 68% Nickel und einen Minimalpunkt *H* bei 87% Nickel. Die Kurve des Beginnes der Krystallisation sinkt vom Schmelzpunkte des reinen Nickels zum Punkte *H*, bei 1371° und 87.5% Nickel und steigt dann wieder bis zum Maximum *G*, bei ungefähr 1640° und 68.4% Nickel.

Aus den nickelreicheren Schmelzen scheidet sich beim Abkühlen nicht reines Nickel, sondern eine Reihe aluminiumhaltiger Mischkrystalle aus. Zwischen 100—87.15% Nickel zeigen die Abkühlungskurven deutlich ausgeprägte Krystallisationsintervalle, und dementsprechend konnte mikroskopisch konstatiert werden, daß diese Legierungen aus unter sich homogenen Polyedern bestehen.

Zwischen 81—87.5% Nickel findet man bei 1370° auf den Abkühlungskurven Haltepunkte von sehr geringer Zeitdauer. Dementsprechend sind diese Legierungen nach gewöhnlicher Abkühlung nicht homogen, sondern bestehen aus zwei Krystallarten, aus einem hellen von Säuren schwerer angreifbaren Strukturelement und aus einem dunklen von Säuren leichter angreifbarem Strukturelement (Figg. 1 u. 2 Tafel XI). Die Mischungslücke bei 1370° scheint sich bei tieferen Temperaturen etwas zu ändern. Denn die Legierung mit 85% Nickel, welche nach gewöhnlicher Abkühlung aus zwei Krystallarten bestand, wurde nach dem Erhitzen auf 1050° während 16 Stunden lang vollständig homogen (Fig. 3 Taf. XI). Erhitzt man dieselbe Legierung während einer Viertelstunde auf 1225°, so bleibt sie homogen, wurde aber beim Erhitzen auf 1350° während einer

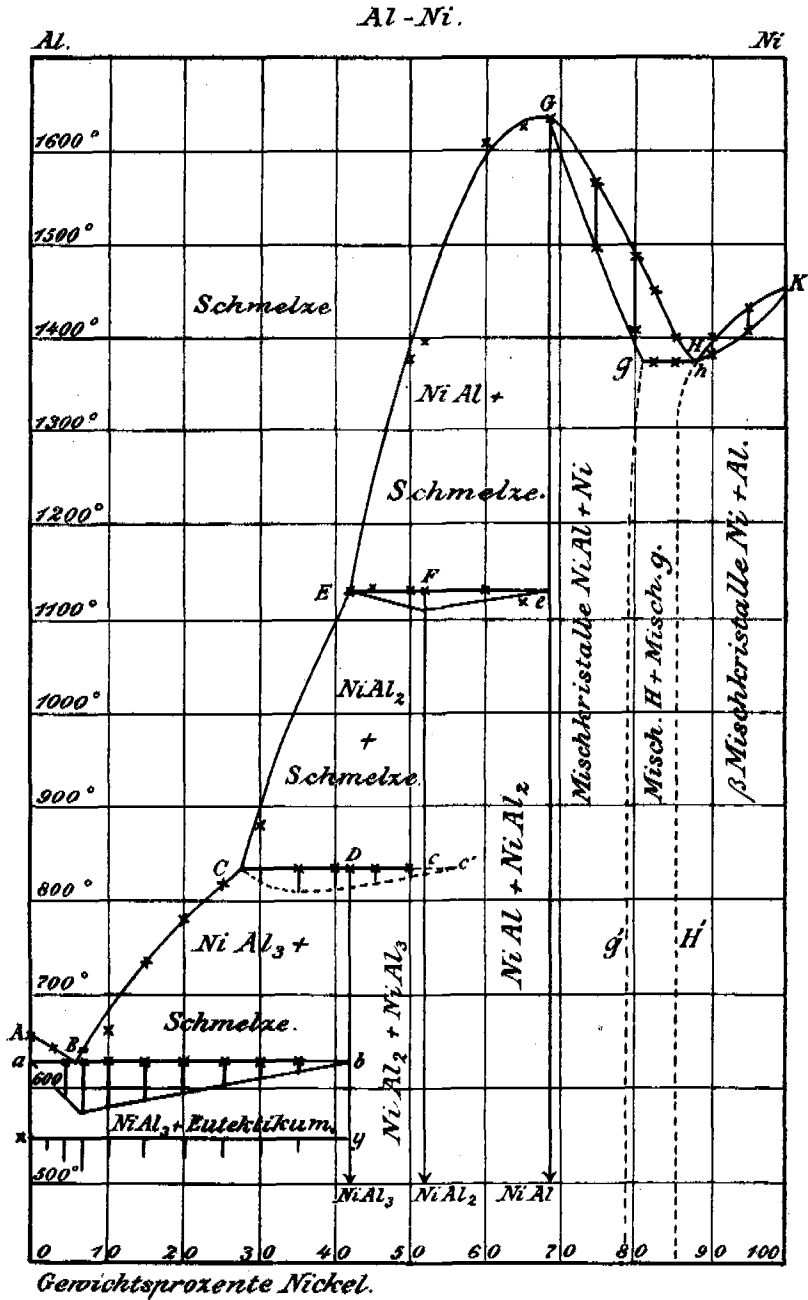


Fig. 3.

Viertelstunde wieder inhomogen und zeigte nach dieser Temperaturerhöhung die in Fig. 2 wiedergegebene Struktur. Der bei 1370° gesättigte Mischkristall H wird also bei genügend langsamer Abkühlung nickelreicher, wodurch die Legierungen von $87.5\text{--}85\%$ Nickel bei tieferen Temperaturen homogen werden. Hierauf deutet die Form der Kurve HH' hin.

Andererseits scheint sich auch die Konzentration des bei 1370° gesättigten Mischkristalles g bei tieferen Temperaturen zu ändern, und zwar nimmt hier der Nickelgehalt mit sinkender Temperatur ab. Denn die unter gewöhnlichen Bedingungen abgekühlte Legierung mit 81.25% Nickel, wie aus Fig. 1 ersichtlich, besteht aus zwei Strukturelementen. Erhitzt man diese Legierung auf 1375° während einer Viertelstunde, schreckt sie dann ab, so wird sie homogen, während das Erhitzen auf 1350 und 1250° diesen Effekt nicht hervorruft. Hieraus folgt, daß die Konzentration des bei 1370° gesättigten Mischkristalles g mit abnehmender Temperatur sich zu kleineren Nickelwerten verschiebt. Die Legierung mit 79% Nickel ist fast vollständig homogen, so daß ich dieselbe zu der nun folgenden Reihe von Mischkristallen rechne. Diese Reihe von Mischkristallen erstreckt sich von $68.4\text{--}80\%$ Nickel, und auf den Abkühlungskurven der Legierungen mit 75 und 80% Nickel fand ich deutlich ausgeprägte Kristallisationsintervalle. Die mikroskopische Untersuchung der Legierungen mit 77.5 , 75.70 , 68.4% Nickel ergab, daß diese Legierungen aus unter sich homogenen Polyedern bestanden. Die Verbindung $NiAl$ bildet also durch Aufnahme von Nickel eine Reihe von Mischkristallen, die von $68\text{--}81\%$ Nickel reicht. Bei tieferen Temperaturen spalten die Mischkristalle von $81\text{--}79\%$ Nickel etwas Nickel ab und werden dadurch inhomogen.

Das magnetische Verhalten der beiden Reihen von Mischkristallen Kh und Gg ist folgendes. Die sich dem Nickel anschließende Reihe von Mischkristallen ist magnetisierbar, wenn auch ihre magnetische Permeabilität von $100\text{--}85\%$ Nickel außerordentlich stark abnimmt, dagegen sind die Legierungen, welche aus Mischkristallen der Verbindung $NiAl$ mit Nickel bestehen, nicht magnetisierbar. Die Legierungen von $80\text{--}85\%$ Nickel, welche Gemenge der beiden gesättigten Mischkristalle g und h darstellen, müßten eine Magnetisierbarkeit zeigen, die mit dem Gehalt am nickelreicheren gesättigten Mischkristall h zunimmt. Da aber die Magnetisierbarkeit dieses Mischkristalles eine sehr geringe ist, so könnte diese Folgerung nur durch eine quantitative Untersuchung

der magnetischen Permeabilität der betreffenden Krystallkonglomerate entschieden werden. Auch müßte die Temperatur der magnetischen Umwandlungen in diesen Legierungen unabhängig von ihrer gesamten Konzentration sein. Die Temperaturen, bei denen die magnetische Permeabilität der nickelreicheren Legierungen beim Erhitzen verschwindet und bei der Abkühlung wieder eintritt, wurden wie bei den Eisen-Aluminiumlegierungen bestimmt. Wie aus dem

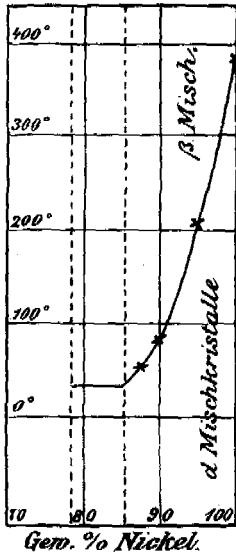


Fig. 3a.

kleinen Diagramm, Fig. 3 (a), ersichtlich, fallen die Temperaturen, bei denen diese magnetische Umwandlung stattfindet, mit wachsendem Aluminium bis 85% Nickel sehr schnell. Der Umstand, daß ich den Umwandlungspunkt für das Nickel selbst bei 390° fand, statt bei 330° wie TAMMANN und GUERTLER,¹ wird wohl durch den Kobaltgehalt meines Nickels, welcher 1.9% Kobalt betrug, bedingt. Nach TAMMANN und GUERTLER wird der Umwandlungspunkt des Nickels durch 2% Kobalt um etwa 20° erhöht. Die Gründe für die Existenz der Verbindung NiAl sind folgende. Auf der Kurve des Beginnes der Krystallisation liegt wahrscheinlich das Maximum bei einer Konzentration, welche der Formel NiAl entspricht, doch konnte diese Vermutung nicht direkt erwiesen werden, da der Schmelzpunkt dieser Verbindung von der des Platins nicht

viel unterschieden ist. So war die Feststellung des Verlaufes der Schmelzkurve bei ihrem Maximum bei einem Platin-Rhodium-Thermoelemente kaum auszuführen. Doch weisen die wenigen mir gelungenen Bestimmungen der Temperatur des Beginnes der Krystallisation dieser Legierungen auf die Existenz eines in dieser Gegend liegenden Maximums hin. Die beiden Tatsachen, aus denen die Existenz der Verbindung NiAl mit Sicherheit folgt, sind folgende. Erstens verschwindet die Zeitdauer der Krystallisation (*Te*) bei 1130° bei 68% Nickel und zweitens fand sich in der Legierung mit 67.5% Nickel eine geringe Menge einer neuen Krystallart, deren Menge mit abnehmendem Nickelgehalt schnell zunimmt, während die Legierung mit 68.4% Nickel, deren Zusammensetzung der Verbindung NiAl entspricht, vollständig homogen war.

¹ G. TAMMANN und W. GUERTLER. *Z. anorg. Chem.* 42 (1904), 358.

Bei 1130° bildet sich durch Reaktion der Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes E auf die Krystalle $NiAl$ die Verbindung $NiAl_2$. Da aber die Krystalle der Verbindung $NiAl$ von der neu gebildeten Krystallart $NiAl_2$ umhüllt werden, so reicht die Zeitdauer der folgenden Reaktion bei 835° über die Konzentration der Verbindung $NiAl_2$ hinaus. (cc' , Fig. 3). Doch konnte durch Exponieren der Legierungen mit 45, 50 und 52% Nickel festgestellt werden, daß nach dem Exponieren nur die Legierung mit 52% Nickel vollständig homogen wurde.

Auf dem Kurvenaste EC scheidet sich die Verbindung $NiAl_2$ primär aus, und diese Krystalle reagieren bei 835° mit der Schmelze C unter Bildung der nächst folgenden Verbindung $NiAl_3$. Da bei dieser Reaktion Unterkühlungen von $10-16^{\circ}$ regelmäÙig auftreten, so kann auf Grundlage der Zeitdauer der Reaktion bei 835° die Zusammensetzung dieser Verbindung nicht bestimmt werden. Doch verschwindet die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 630° bei denjenigen Schmelzen, aus denen sich primär die Verbindung $NiAl_2$ ausgeschieden hat, bei 42% Nickel, und ferner bei 42% Nickel auch die Zeitdauer der Reaktion bei 550° . Der Formel $NiAl_3$ entspricht 41.9% Nickel. Es geht also aus jeder Bestimmung hervor, daß die Formel der fraglichen Verbindung aller Wahrscheinlichkeit nach $NiAl_3$ ist. Außerdem konnte ich bei Exponieren der Legierung mit 41.9% Nickel auf 800° nachweisen, daß nach 8 Stunden Erhitzung die Legierung mit 41.9% Nickel vollständig homogen wird. Die Verbindung $NiAl_3$ krystallisiert primär in langen Krystallnadeln (Fig. 4 Taf. XI). Bei 6% Nickel wird die Kurve des Beginnes der Krystallisation von $NiAl_3$ von der Kurve des Beginnes der Krystallisation des Aluminiums bei 630° geschnitten. Dementsprechend wurden in der Legierung mit 7.5% Nickel noch ein wenig der sehr charakteristischen primär gebildeten Verbindung $NiAl_3$ gefunden, während in der Legierung mit 5% Nickel schon deutlich primär ausgeschiedenes Aluminium nachgewiesen werden konnte.

Beim Abkühlen der Legierungen zwischen 41.9—0% Nickel wurde schließlichs ein sehr geringer Wärmeeffekt bei 550° bemerkt, dessen Zeitdauer sehr klein war. Diese Zeiten sind im Diagramm Fig. 3 auf der Linie xy in sehr vergrößertem Maßstabe aufgetragen. Diese Zeitdauern scheinen zuerst von 0—7% Nickel zu wachsen, dann bei einem etwas kleineren Werte fast konstant zu bleiben und schließlichs bei 41.9% Nickel zu verschwinden. Legie-

rungen mit 5, 15, 30% Nickel wurden sowohl auf 500° während 30 Stunden erhitzt, als von einer Temperatur von 600° abgeschreckt, ohne jedoch irgend eine augenscheinliche Änderung ihrer Struktur zu erleiden. Nach der Abhängigkeit der Wärmeeffekte bei 550° von der Konzentration mußte man vermuten, daß Aluminium mit der Verbindung NiAl_3 bei 550° zu einer neuen Verbindung zusammentritt, doch konnte, wie erwähnt, mikroskopisch die Existenz dieser Verbindung nicht nachgewiesen werden.

Kobalt-Aluminium.

Beim Zusammenschmelzen von Kobalt und Aluminium in dem Verhältnisse 1:6 erhielt BRUNCK¹ eine Legierung von lamellarer Struktur, welche nach der Behandlung mit verdünnter Salzsäure federartige Krystalle hinterließ. Die Zusammensetzung dieser Krystalle wurde analytisch bestimmt und der Formel $\text{Co}_9\text{Al}_{18}$ entsprechend gefunden. Es sei bemerkt, daß die unter ähnlichen Bedingungen hergestellte Nickellegierung einer Zusammensetzung, die der einfacheren Formel NiAl_3 entsprach, hatte. L. GUILLET² veröffentlichte eine Kurve des Beginnes der Krystallisation der Kobalt-Aluminiumlegierungen für die Konzentrationen 0—90% Kobalt. Von 0—90% Kobalt hatte er die Legierungen in einem Gasofen hergestellt, und von 50—90% Kobalt die beiden Metalle in einem Tiegel, welcher mit Thermit erhitzt wurde, zusammengesmolzen. Die Kurve des Beginnes der Krystallisation der Kobalt-Aluminiumlegierungen zeigt nach GUILLET zwei Maxima bei 27 resp. 53% Kobalt und zwei eutektische Punkte bei 30 resp. 74% Kobalt. Die zwei Maxima sollen den Verbindungen CoAl_3 und CoAl_2 entsprechen. Ferner bemerkte er einen Wärmeeffekt bei 655° zwischen 0—27% Kobalt. GUILLET lenkte die Aufmerksamkeit auf die sehr erhebliche Wärmeentwicklung, welche bei 1400° beim Eintragen von Kobaltstücken in flüssiges Aluminium eintritt.

Bei der Untersuchung der Kobalt-Aluminiumlegierungen war die Versuchsanordnung im allgemeinen genau dieselbe wie bei der Untersuchung der Nickel-Aluminiumlegierungen. Wegen der oben erwähnten großen Wärmeentwicklung, welche immer beim Zusammenschmelzen der beiden Metalle zwischen den Konzentrationen 45 bis

¹ O. BRUNCK, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 34 (1901), 2738.

² L. GUILLET, *Génie civil* 1902 und *Etude théorique des Alliages métalliques*, p. 31.

92% Kobalt bei etwa 1400° eintrat, wurden auch hier statt Porzellan-, Magnesia-Schmelzröhren benutzt.

Die Wärmeentwicklung war beim Zusammenschmelzen von Aluminium mit Kobalt erheblich geringer als beim Zusammenschmelzen von Aluminium mit Nickel, wodurch die Herstellung dieser Legierungen wesentlich erleichtert war. Um homogene Schmelzen zu erhalten, wurden bei allen Versuchen die beiden Metalle zusammen bis über den Schmelzpunkt des Kobalts erhitzt.

Die Resultate der Abkühlungsversuche sind in der Tabelle 4 und im Diagramm Fig. 4 zusammengefasst.

Die Kurve des Beginnes der Krystallisation besteht aus vier Ästen *AB*, *BC*, *CDE* und *EF* und hat zwei Knicke bei 20 resp. 38% Kobalt, ein Maximum *D* bei 68.5% Kobalt und wahrscheinlich einen Minimalpunkt *E* bei 90.5% Kobalt.

Die von mir bestimmte Kurve des Beginnes der Krystallisation hat mit der von GUILLET angegebenen in keiner Beziehung irgend eine Ähnlichkeit. Der Grund hierfür ist wohl darin zu suchen, dass GUILLET wahrscheinlich nur Stücke der Abkühlungskurven verfolgt hat.

Wie aus dem Diagramm ersichtlich, sinkt zuerst die Kurve des Beginnes der Krystallisation vom Punkte *F*, d. h. vom Schmelzpunkte des reinen Kobalts zum Punkte *E* bei 1375° und 90.5% Kobalt und steigt dann wieder bis zum Maximum *D* bei 1628° und 68.5% Kobalt. Aus den kobaltreicheren Schmelzen scheidet sich beim Abkühlen nicht reines Kobalt, sondern eine Reihe von aluminiumhaltigen Mischkrystallen aus. Zwischen 100—90.5% Kobalt zeigen die Abkühlungskurven deutlich ausgeprägte Krystallisationsintervalle und dementsprechend konnte auch mikroskopisch konstatiert werden, dass diese Legierungen aus unter sich homogenen Polyedern bestehen. Nur in der Legierung mit 91% Kobalt (Fig. 1 Taf. XIII) waren zwei Strukturelemente vorhanden, doch wurde diese Legierung nach dem Erhitzen auf 1250° während einer Stunde homogen.

Zwischen 90.5—68.5% Kobalt zeigen alle Abkühlungskurven Krystallisationsintervalle; dementsprechend sollte jede Legierung zwischen diesen Konzentrationen eine vollkommen homogene Struktur, bestehend aus unter sich homogenen Polyedern, haben. Die mikroskopische Untersuchung zeigte aber, dass nur zwischen 80 bis 68.5% Kobalt die Legierungen aus unter sich homogenen Polyedern bestehen. Während ich auf den Abkühlungskurven der Legierungen zwischen 80—90% Kobalt recht gut ausgeprägte Krystalli-

sationsintervalle fand, ergab die mikroskopische Untersuchung, dass diese Legierungen durchweg aus zwei Strukturelementen bestehen,

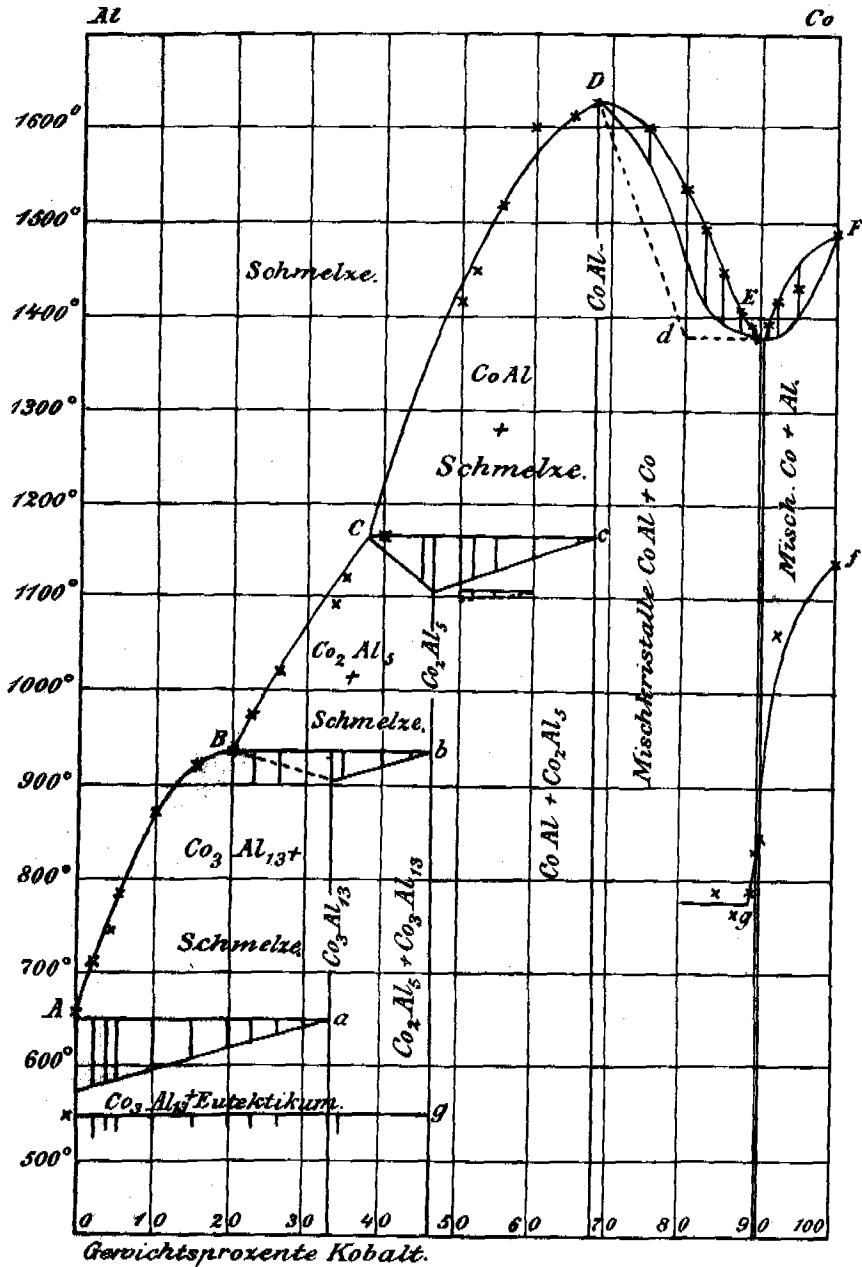


Fig. 4.

und zwar ist das primäre hellere Strukturelement (Fig. 2 u. 3 Taf. XIII), welches von Eisenchlorid weniger angegriffen wird, als ein Mischkrystall der Verbindung CoAl aufzufassen, da diese Verbindung Eisenchlorid gegenüber widerstandsfähiger ist als die Mischkrystalle der Reihe EF . Es lag natürlich die Vermutung nahe, daß die Inhomogenität dieser Legierungen durch zu große Geschwindigkeit des Krystallisationsvorganges, welcher von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängt, bedingt wird. Infolgedessen wurden Homogenisierungsversuche angestellt, wobei sich ergab, daß die Legierungen mit 90, 89, 87.5, 85 und 82.5 % Kobalt nach dem Exponieren auf $1250\text{--}1270^\circ$ auch während 3 Stunden nicht nur nicht homogen wurden, sondern ihre Struktur unverändert beibehielten. Dagegen wurde die Legierung mit 80 % Kobalt in 3 Stunden bei 1275° homogen, und bei den Legierungen mit 75 und 68.5 % Kobalt war eine Homogenisierung nicht mehr nötig. Es wäre wohl möglich, daß bei längerer Erhitzung die Legierungen zwischen 80 und 90 % Kobalt auch homogen werden, doch habe ich das nicht erwiesen und lasse infolgedessen die Entscheidung zwischen den beiden folgenden Eventualitäten, die auch im Diagramm angedeutet sind, offen. Entweder haben wir es hier mit einer lückenlosen Reihe von Mischkrystallen, deren Kurven des Beginnes der Krystallisation bei E ein Maximum besitzt, oder mit einer Mischungslücke zwischen d und E , zu tun.

Das magnetische Verhalten der Legierungen zwischen 100 bis 68.5 % Kobalt ist folgendes. Die kobaltreicheren Legierungen von 100—68.5 % Kobalt wirken auf eine empfindliche Magnetnadel ein. Doch nimmt die Magnetisierbarkeit der Legierungen mit abnehmendem Kobaltgehalt schnell ab, so daß die Legierung mit 68.5 % Kobalt, entsprechend der Verbindung CoAl , nur außerordentlich schwach magnetisierbar ist. Jedenfalls wirkten die Legierungen mit weniger als 68.5 % Kobalt auf die empfindliche Magnetnadel nicht mehr merklich ein. Die Temperaturen des Verlustes der Magnetisierbarkeit waren nicht sehr scharf zu bestimmen, da die Magnetisierbarkeit allmählich verschwand. Infolgedessen ist eine Fehlergrenze von $\pm 20^\circ$ bei dieser Bestimmung nicht ausgeschlossen. Die Temperatur des Verlustes des Magnetismus wird durch Zusatz von Aluminium zu Kobalt recht stark auf der Kurve fg erniedrigt. Der Verlust der Magnetisierbarkeit tritt bei den Legierungen zwischen 80—90 % Kobalt entsprechend dem Umstande, daß dieselben aus einem kobaltreicheren und einem kobaltärmeren Strukturelement

bestehen, bei der Umwandlungstemperatur des kobaltreicheren Strukturelementes ein. Die Legierungen von 82.5—68.5% Kobalt waren so schwach magnetisierbar, daß ich die Temperatur des Verlustes ihrer Magnetisierbarkeit nicht bestimmen konnte.

Zwischen 67 und 70% Kobalt liegt auf der Kurve des Beginnes der Krystallisation ein Maximum. Die Zusammensetzung der hier sich ausscheidenden Verbindung CoAl ergibt sich aus folgenden Tatsachen. Erstens verschwindet die Zeitdauer der Krystallisation bei 1165° (Cc) bei 68% Kobalt und zweitens fanden sich in der Legierung mit 65% Kobalt erhebliche Mengen einer neuen Krystallart, deren Menge mit abnehmendem Kobaltgehalt schnell zunimmt, während die Legierung mit 68.5% Kobalt, deren Zusammensetzung der Verbindung CoAl entsprach, bei 1628° vollständig krystallisierte und aus unter sich homogenen Polyedern bestand.

Bei 1165° bildet sich durch Reaktion der Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes C auf die Krystalle der Verbindung CoAl die Verbindung Co_2Al_5 . Die Bildung der Verbindung Co_2Al_5 trat ohne Unterkühlung ein, und die Zeitdauer der Krystallisation bei 1165° hat ein scharfes Maximum bei 46.5% Kobalt. Ferner verschwindet die Zeitdauer der Krystallisation bei 940° zwischen 46—47% Kobalt. Das Mittel aus diesen beiden Bestimmungen der Zusammensetzung der Verbindung ist 46.5% und der Formel Co_2Al_5 entspricht 46.54% Kobalt.

Auf den Abkühlungskurven der Legierungen mit 60, 55, 52 und 50% Kobalt wurden bei ungefähr 1110° sehr kleine Knicke gefunden. Da die Zeitdauer dieser Umwandlung mit abnehmendem Kobaltgehalt bis zu 50% Kobalt zuzunehmen scheint, so konnte der betreffende Wärmeeffekt durch eine polymorphe Umwandlung der Verbindung Co_2Al_5 bedingt sein. Merkwürdigerweise war aber bei der Legierung mit 46.5% Kobalt, welche die Zusammensetzung der Verbindung Co_2Al_5 besitzt, kein Wärmeeffekt bei 1110° wahrzunehmen. Da die Struktur der Legierungen keine Hinweise auf eine bei 1110° vor sich gehende chemische Reaktion ergab, so scheint es sich hier um eine polymorphe Umwandlung zu handeln, welche merkwürdigerweise in den Konglomeraten, welche keine Krystalle von CoAl enthalten, ausbleibt.

Auf dem Kurvenaste CB scheidet sich die Verbindung Co_2Al_5 primär aus, und diese Krystalle reagieren bei 940° mit der Schmelze B unter Bildung der dritten Verbindung $\text{Co}_3\text{Al}_{13}$. Die Formel dieser Verbindung wurde schon früher, wie erwähnt, von BRUNCK be-

hauptet und wird durch diese Untersuchung bestätigt. Da bei der Reaktion bei 940° Unterkühlungen von $4-8^{\circ}$ regelmäßig auftreten, so kann auf Grundlage der entsprechenden Zeitdauer die Zusammensetzung dieser Verbindung nicht bestimmt werden. Aber die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 644° wird zwischen 32.5 bis 34% Kobalt Null, und zwar ergibt sich dieses Resultat sowohl aus Extrapolation der Zeitdauern bei 644° nach primärer Ausscheidung der Verbindung $\text{Co}_3\text{Al}_{13}$, als auch aus der Struktur. Die mikroskopische Untersuchung lehrte nämlich, daß die Legierung mit 33.4% Kobalt nach der Erhitzung auf 800° während 6 Stunden fast homogen wurde. Schließlich scheint bei ungefähr 33% Kobalt die Zeitdauer des Wärmeeffektes bei 550° ein Maximum zu haben. Wenn dieser Wärmeeffekt einer polymorphen Umwandlung $\text{Co}_3\text{Al}_{13}$ entspricht, so würde auch dieser Befund die Formel $\text{Co}_3\text{Al}_{13}$ bestätigen.

Auf dem Kurvenaste *BA* beginnt die Krystallisation mit Ausscheidung der Verbindung $\text{Co}_3\text{Al}_{13}$ und schließt mit der Krystallisation von praktisch reinem Aluminium. Von 33.4—0% Kobalt nimmt in den Legierungen die Menge des hellen harten Strukturelementes $\text{Co}_3\text{Al}_{13}$ beständig ab, und die Menge des Aluminiums, welches dieses Strukturelement umgibt, nimmt zu. Die Struktur der Legierungen zwischen 33.4—0% Kobalt wird durch Fig. 4 verdeutlicht. Gerade wie bei den Nickel-Aluminiumlegierungen findet man auch bei den Kobalt-Aluminiumlegierungen einen kleinen Wärmeeffekt bei 550° . Die Zeitdauer dieses Wärmeeffektes, welcher in den Legierungen von 0—46.5% Kobalt auftritt, ist sehr klein und beträgt im Maximum 15 Sekunden bei 8 g Legierung, die Bestimmung dieser Zeitdauer ist infolgedessen recht unsicher. Sie scheint von 2 bis zu etwa 20% Kobalt abzunehmen, darauf bis zu 33% Kobalt zuzunehmen und dann wieder von 33—46.5% Kobalt abzunehmen. Es wäre möglich, daß wir es hier nicht mit einem, sondern mit zwei durch verschiedene Ursachen bedingten Wärmeeffekten zu tun hätten, und daß zufälligerweise diese beiden Wärmeeffekte bei derselben Temperatur auftreten. Der Wärmeeffekt in den aluminiumreichen Legierungen würde dann hauptsächlich durch eine chemische Reaktion, bei der sich aus Aluminium und $\text{Co}_3\text{Al}_{13}$ eine karbolärmere Verbindung bildet, und der Wärmeeffekt in den Legierungen, welche mehr von der Verbindung $\text{Co}_3\text{Al}_{13}$ enthalten, würde durch eine polymorphe Umwandlung der Verbindung $\text{Co}_3\text{Al}_{15}$ bedingt sein. Daß es sich hier um eine Umwandlung des Aluminiums selbst nicht

handelt, davon überzeugte ich mich durch folgende Versuche. Zwei Abkühlungskurven wurden mit je 70 g Aluminium aufgenommen, auf diesen Abkühlungskurven waren keine Wärmeeffekte bei 550° zu finden. Jedenfalls ist durch eine durch die Wärmeentwicklung bei 550° hervorgerufene Änderung in der Struktur der Legierungen nicht zu bemerken. Die Struktur dieser Legierungen ist sowohl bei langsamer Abkühlung, nachdem bei 550° die Wärmetönung aufgetreten ist, eine normale als auch nach dem Abschrecken der Legierungen mit 3 1/2, 5, 15, 20, 26, und 33.4 % Kobalt von 600° an. Ein Unterschied in der Struktur dieser langsam gekühlten oder abgeschreckten Legierungen konnte nicht gefunden werden.

Blei-Aluminium.

HEYCOCK und NEVILLE¹ stellten in ihrer Arbeit über die atomare Schmelzpunktserniedrigung von Wismut, Cadmium und Blei fest, daß der Schmelzpunkt des Bleis durch Zusatz von Aluminium nicht merklich erniedrigt wird.

C. A. WRIGHT² gab an, daß beim Zusammenschmelzen von Aluminium mit Blei zwei Schichten gebildet werden. Er bestimmte analytisch die Zusammensetzung der beiden Schichten und fand, daß die obere aluminiumreiche Schicht 1.91 % Blei, und daß die untere bleireiche Schicht 0.07 % Aluminium enthielt. Neuerdings schmolz H. PÉCHEUX³ Aluminium und Blei in verschiedenen Verhältnissen zusammen und gab an, daß in den Legierungen mit mehr als 10 % Blei drei Zonen zu unterscheiden sind: am Boden findet sich eine an Bleikristallen reiche Zone, in der Mitte eine solche mit 3—10 % Blei und zu oberst soll sich eine an Aluminiumkristallen reiche Zone finden. Sodann behauptet er, durchaus homogene Legierungen mit 2, 5 und 7 % Blei erhalten zu haben und gibt an, daß die Temperaturen des Beginnes der Krystallisation dieser drei Legierungen wahrscheinlich ein wenig tiefer liegt als die des Aluminiums.

Bei der Ausarbeitung des Zustandsdiagramms der Blei-Aluminiumlegierungen wurde im allgemeinen ebenso verfahren wie bei den Kupfer-Aluminiumlegierungen. Das Aluminium wurde mit reinem Blei (KAHLBAUM) zu je 5 ccm in Jenenser Glasröhren in einer

¹ C. T. HEYCOCK und F. H. NEVILLE, *Journ. Chem. Soc.* **61** (1892), 888.

² C. A. WRIGHT, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **11** (1892), 492 u. **13** (1894), 1014.

³ H. PÉCHEUX, *Compt. rend.* [2] **138** (1904), 1042.

Wasserstoffatmosphäre zusammengeschmolzen. Die Legierungen mit geringem Bleigehalt wurden in der Weise hergestellt, daß zuerst das Aluminium geschmolzen und sein Schmelzpunkt bestimmt wurde, dann wurde Blei zugesetzt, gut umgerührt, und der Beginn der Krystallisation von neuem bestimmt.

Die Resultate sind in Tabelle 5 und im Zustandsdiagramm Fig. 5 zusammengestellt. Alle Abkühlungskurven dieser Legierungen

Tabelle 5.

Gewichts- % Blei	Temp. des 1. Haltepunktes in ° C	Zeit in Sek.	Temp. des 2. Haltepunktes in ° C	Zeit in Sek.
100	—	—	327	135
99.5	646	5	326	120
98	646	16	327	125
80	653	80	327	95
60	654	120	327	70
40	653	170	326	40
20	654	220	325	20
10	653	250	326	12
5	653	260	326	10
3	654	275	327	7
2	653	270	323	10
1	654	270	325	5
0	654	275	—	—

zeigen das Vorhandensein zweier Haltepunkte. Da bei der Abkühlung der flüssigen Blei-Aluminiummischungen immer je zwei Haltepunkte, von denen der eine beim Schmelzpunkt des Aluminiums, und der andere beim Schmelzpunkt des Bleis liegt, und da ferner die Zeitdauer der Krystallisation bei den Haltepunkten von reinem Blei an regelmäßig abnimmt, so lösen sich gegenseitig flüssiges Blei und flüssiges Aluminium in nicht merklicher Weise. Die Löslichkeitskurve der beiden flüssigen Metalle Aa und Bb bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Aluminiums ist im Diagramm (Fig. 5) nur angedeutet. Über ihre Lage ist aber nichts bekannt.

In den Legierungen mit 1, 2, 3 und 5 % Blei sah man auf den Schliffflächen primär ausgeschiedene Aluminiumkrystalle, umgeben von sekundär gebildetem Blei. In diesen Legierungen war die Bildung zweier Schichten vor dem Beginn der Krystallisation nicht eingetreten. Die Krystallisation hat hier in einer Emulsion von Blei in

Aluminium begonnen. Die Bildung von zwei Schichten von Blei und Aluminium vor dem Beginn der Krystallisation war aber in allen Legierungen von 5—99.5% eingetreten, da die erkalteten Reguli durchweg zwei Schichten von fast reinem Blei und von

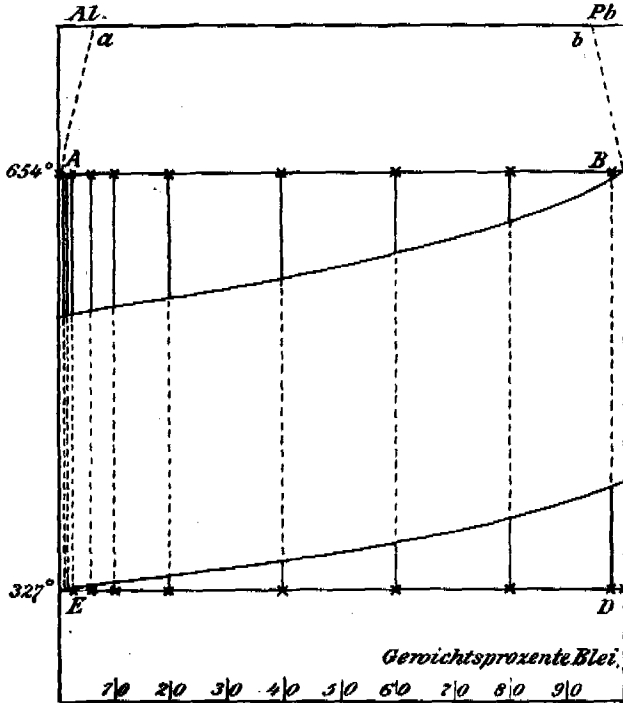


Fig. 5.

Aluminium mit einem geringen mikroskopisch wahrzunehmenden Bleigehalt zeigten. Auf dem bleireicheren Regulus mit 99,5% Blei bestand die obere Schicht aus einem Tropfen Aluminium.

Cadmium-Legierungen.

C. A. WRIGHT¹ bestimmte die gegenseitige Löslichkeit von Cadmium und Aluminium im flüssigen Zustande bei der Temperatur des Aluminiumschmelzpunktes und gab an, daß das Cadmium bis zu 0.22% Aluminium und daß das Aluminium bis zu 3.39% Cadmium auflöst.

¹ l. c.

Die Legierungen wurden in der Weise hergestellt, wie schon bei Blei-Aluminium beschrieben worden ist. In Tabelle 6 und in Diagramm Fig. 6 sind die den Abkühlungskurven entnommenen Angaben zusammengestellt.

Tabelle 6.

Gewichts- % Cadmium	Temp. des 1. Haltepunktes in ° C	Zeit in Sek.	Temp. des 2. Haltepunktes in ° C	Zeit in Sek.
Reines Cd	—	—	322	185
99	640	—	322	180
75	648	55	321	95
50	647	110	321	65
25	650	155	322	35
15	652	165	315	25
10	654	170	320	17
5	653	170	315	12
3	654	172	312	10
Reines Al	654	175	—	—

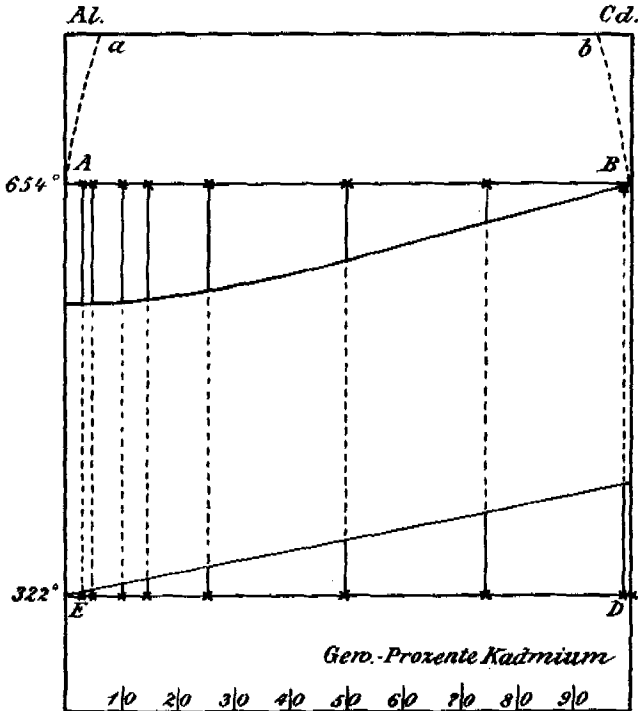


Fig. 6.

Schmilzt man Cadmium und Aluminium zusammen und läßt die gut durchgerührte Mischung abkühlen, so findet während der Abkühlung bei den mittleren Konzentrationen zweimal ein Halten der Temperatur statt. Diese Punkte liegen bei 654 und 322°, d. h. beim Schmelzpunkt des Aluminiums, resp. des Cadmiums. Auch hier war, wie bei den Blei-Aluminiumlegierungen in allen aluminiumreichen Reguli bis 5% Cadmium eine cadmiumreiche Schicht zwischen den primär gebildeten Aluminiumkrystallen zu finden. Von 10% Cadmium an war auch die cadmiumreiche Schicht deutlich abgesondert von der aluminiumreichen. Da die Verhältnisse im übrigen denen bei Blei-Aluminium ganz analog liegen, so ist das Verhalten von Cadmium zu Aluminium dem des Bleis zu Aluminium ganz ähnlich. Auch Cadmium und Aluminium sind beim Schmelzpunkt des Aluminiums nicht merklich ineinander löslich.

Die Hauptresultate dieser Untersuchung sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 7.

Metallpaar	Mischbarkeit in flüssigem Zustande	Mischbarkeit in krystallisiertem Zustande	Verbindungen	Schmelzpunkt der Verbindung in ° C
Al-Cu	Vollständige	Mischkrystalle von 0—4% Cu	CuAl ₂	590
		71—88.5% Cu	CuAl	625
		91.5—100% Cu	Cu ₂ Al	1050
Al-Fe	Vollständige	Mischkrystalle von 40—48% Fe 66—100% Fe	FeAl ₃	1145
Al-Ni	Vollständige	Mischkrystalle von 68.4—81% Ni	NiAl ₃	835
		87.5—100% Ni	NiAl ₂	1180
			NiAl	1640
Al-Co	Vollständige	Mischkrystalle von 68.5—80% Co	Co ₃ Al ₂	940
		90.5—100% Co	Co ₂ Al ₅	1165
			CoAl	1628
Al-Pb	Mischungslücke v. 0—100% Pb	—	—	—
Al-Cd	Mischungslücke v. 0—100% Cd	—	—	—

Wir wollen uns zuerst mit den Legierungen des Aluminiums mit den Metallen der Eisengruppe beschäftigen. Das Verhalten des

Aluminiums zu Kobalt und Nickel ist sehr ähnlich, sein Verhalten zu Eisen weicht in manchen Beziehungen vom Verhalten zu Kobalt und Nickel erheblich ab. Das Aluminium bildet mit den drei Metallen Eisen, Kobalt und Nickel in den eisen- kobalt- und nickel-reicheren Legierungen magnetisierbare Mischkrystalle. Sieht man davon ab, daß zwischen 40—66 % Eisen bei den Eisen-Aluminiumlegierungen die Verhältnisse nicht aufgeklärt sind, so ist die Existenz nur einer Eisen-Aluminiumverbindung FeAl_3 festgestellt. Dagegen bilden Kobalt und Nickel mit Aluminium je drei Verbindungen, von denen nur die Nickelverbindung NiAl_3 der Eisenverbindung FeAl_3 entspricht. Vergleicht man aber die Zustandsdiagramme der Kobalt-Aluminium- und Nickel-Aluminiumlegierungen, so sieht man, wie sehr nahe Kobalt und Nickel betreffs ihrer Verbindungsfähigkeit mit Aluminium verwandt sind. Der Verlauf der beiden Kurven des Beginnes der Krystallisation ist in fast allen Hauptpunkten fast derselbe und die Anzahl der Verbindungen ist in beiden Fällen gleich, nämlich drei. Die Verbindungen NiAl und CoAl sind nicht nur ihren Formeln nach identisch, sondern beide Verbindungen schmelzen zu einer homogenen Flüssigkeit bei 1640° resp. 1628° . Ihre Schmelzpunkte liegen also bedeutend höher als die Schmelzpunkte der reinen Metalle. Allerdings liegt der Schmelzpunkt der Verbindung NiAl etwas höher als der Schmelzpunkt der Verbindung CoAl , während der Schmelzpunkt des Kobalts bei höherer Temperatur als der Schmelzpunkt des Nickels liegt. Die Formeln der beiden anderen Verbindungen NiAl_2 resp. NiAl_3 und Co_2Al_5 resp. $\text{Co}_3\text{Al}_{13}$ sind indessen nicht analog. Diese vier Verbindungen schmelzen, indem sie in eine Flüssigkeit und in eine andere Krystallart zerfallen.

Das Verhalten von Aluminium zu Eisen, Kobalt und Nickel, welche zu einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne gehören, fügt sich also der von G. TAMMANN¹ aufgestellten Regel, nach der die Metalle einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne mit einem fremden Element entweder sämtliche Verbindungen eingehen oder sämtlich keine Verbindungen zu bilden imstande sind. Dieser Satz findet seine Bestätigung auch bei dem Verhalten des Aluminiums zu Kupfer, Silber und Gold; welche ebenfalls im Verbands einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne stehen. In Tabelle 8 sind die wichtigsten Daten betreffs des Verhaltens des Aluminiums zu Kupfer, Silber und Gold angegeben.

¹ G. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 49 (1906), 113.

Tabelle 8.

Metall-paar	Mischbarkeit in flüssigem Zustande	Mischbarkeit in kristallisiertem Zustande	Verbindungen	Schmelzpt. d. Verbindung in °C	Polymorphe Umwandlungen
Al-Cu	Vollständige	Mischkrystalle von 0—4 % Cu	CuAl ₃	590	
		71—88.5 % Cu	CuAl	625	
		91.5—100 % Cu	Cu ₃ Al	1050	
Al-Ag	Vollständige	Mischkrystalle von 88.6—92 % Ag	Ag ₂ Al	722	α Ag ₂ Al— β Ag ₂ Al bei 718°
		96—100 % Ag	Ag ₆ Al	770	α Ag ₆ Al— β Ag ₆ Al bei 610°
Al-Au	Vollständige	—	AuAl ₃	1060	
			AuAl(?)	625	
			Au ₂ Al	625	
			Au ₃ Al ₂ (?)	575	
			Au ₄ Al(?)	545	

Auch die beiden Metalle Blei und Cadmium fügen sich der Regel, denn weder Blei noch Zinn,¹ die wieder zu einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne gehören, gehen mit Aluminium eine Verbindung ein, und auch bei den beiden Metallen Zink² und Cadmium, welche ebenfalls zu einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne gehören, geht die Verbindungsfähigkeit mit Aluminium ab.

Zum Schluss möchte ich mir erlauben, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. TAMMANN, für seine Anregung zu dieser Arbeit, für sein Interesse und seine Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

¹ A. G. C. GWYER, *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 311.

² E. S. SHEPHERD, *Journ. Phys. Chem.* **9** (1905), 504.

Göttingen, Institut für anorg. Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Dezember 1907.