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

XXXV.

Über Antimon-Kadmiumlegierungen.

Von

W. TREITSCHKE.

Mit 2 Figuren im Text.

Die älteren Angaben in der Literatur über Antimon-Kadmiumlegierungen beziehen sich lediglich darauf, daß sich Antimon und Kadmium im flüssigen Zustand in allen Verhältnissen mischen¹, sowie auf Gefrierpunktsbestimmungen zur Ermittlung des Molekulargewichtes², mithin auf ein sehr beschränktes Konzentrationsgebiet. Während ich mit der Untersuchung der Sb-Cd-Legierungen beschäftigt war, erschien eine vorläufige Mitteilung von KURNAKOW und KONSTANTINOW³ über diesen Gegenstand, deren Resultate im allgemeinen mit den meinigen übereinzustimmen scheinen.

Meine Untersuchung erfolgte anfangs in der Weise, daß die Metalle in kleinen hessischen Tiegeln unter Kohlepulver zusammengeschmolzen wurden. Bei diesem Verfahren verdampfte aber eine wechselnde Menge Kadmium, so daß die endgültigen Bestimmungen in schwer schmelzbaren Glasröhren in einer Kohlendioxydatmosphäre vorgenommen wurden, wobei die Konzentrationsänderung nicht mehr als $\frac{1}{1000}$ des Gehaltes an Kadmium betrug. Im übrigen kann betreffs des Versuchsverfahrens auf die Arbeit von GRUBE⁴ verwiesen werden.

¹ C. R. ALDER WRIGHT, *Journ. Chem. Soc. Ind.* **13** (1894), 1014—1020.

² C. HEYCOCK und F. NEVILLE, *Proc. Chem. Soc.* **6** (1890), 158. — *Chem. News* **62**, 280. — *Journ. Chem. Soc.* **61** (1892), 888.

³ *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **37** (1905), 580.

⁴ G. GRUBE, Über Magnesium-Bleilegierungen, *Z. anorg. Chem.* **44**, 117.

Tabelle 1 enthält die Knicke und Haltepunkte bei der Abkühlung der Legierungen ohne Impfen, Tabelle 2 dieselben nach Impfung, welche kurz vor Beginn der Kristallisation vorgenommen wurde.

Das Zustandsdiagramm Fig. 1 bezieht sich auf die Gleichgewichte absolut stabiler Kristallarten und beschreibt die Vorgänge

Tabelle 1.

Kristallisation der stabilen Kristallart SbCd.

Gehalt an Antimon in		Beginn der Kristallisation		Eutektische Kristallisation		Umwandlungs- punkt	
Gewichts- prozenten	Atom- prozenten	Temp.	Dauer $\Delta z \frac{dz}{dt}$	Temp.	Dauer Δz	Temp.	Dauer $\Delta z \frac{dz}{dt}$
100.0	100.0	632	130	—	—	—	—
70.0	68.6	497		462		—	—
68.16	66.7	493		456	185	—	—
65.0	63.5	479		452	180	—	—
60.0	58.4	455	130			—	—
55.0	53.3	460	150			—	—
51.64	50.0	456	160			—	—
50.0	48.4	461	115				
45.0	43.4	453	60	296	60		
41.58	40.0	438	50	294	65		
40.0	38.4	437		294	70		
30.0	28.6	386		295	110		
26.25	25.0	368		293	120		
20.0	19.0	340		294	145	275	10
15.0	14.2	325		295		280	
10.0	9.4	295		290	200	263	10
7.5	7.1			293	225	264	5
5.0	4.7	311		297		276	
1.0	0.9	321		291	10		
Cd 100.0	Cd 100.0	323	90	—	—	—	—

bei der Abkühlung derjenigen Reguli, welche bei Zimmertemperatur die für die Verbindung SbCd charakteristischen langen Nadeln enthalten.

Bei den Schmelzen zwischen 30 und 8% Antimon scheidet sich bei primärer Kristallisation die Verbindung SbCd immer spontan aus. Man erhält also bei spontaner Kristallisation und nach dem Impfen dieselben Punkte auf den Abkühlungskurven und auch Legierungen von derselben Struktur.

Tabelle 2.

Kristallisation der nicht stabilen Kristallart Sb_2Cd_3 .

Gehalt an Antimon in		Beginn der Kristallisation		Eutektische Kristallisation		Umwandlung	
Gewichts- prozenten	Atom- prozenten	Temp.	Dauer $\frac{d\lambda}{dt}$	Temp.	Dauer $\Delta\lambda$	Temp.	Höhe des Temperatur- sprungs
90.0	89.4	588		408		225	4
80.0	78.9	548		409		237	14
70.0	68.6	499		407		246	29
68.16	66.7	486		408	155	349	33
65.0	63.5	470		407	190	274	8
60.0	58.4	440		411	210	405	40
55.0	53.3	411	125?			411	45
51.64	50.0	415	130			410	41
48.0	46.4	420				381	12
45.0	43.4	424	130				Dauer $\Delta\lambda \frac{d\lambda}{dt}$
41.58	40.0	419	130			304	10
40.0	38.4	414		293	5	230	15
35.0	33.5	398		290	50	238	10

Die Schmelzen von 30—70 % Sb mußten geimpft werden, damit sich die Verbindung SbCd aus denselben ausschied. Geimpft wurde jede Legierung mit ihrem eigenen Pulver, von dem kurz vor der Kristallisation etwa $\frac{1}{20}$ g auf 30 g der geschmolzenen Legierung geschüttet wurde.

Die Gründe, welche für die Formel SbCd der eben erwähnten in langen Nadeln kristallisierenden stabilen Verbindung sprechen, sind folgende: Erstens wird die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation (292°) bei etwa 51 % Antimon Null, während dieser Haltepunkt bei der Legierung mit 51.64 % Antimon nicht mehr vorhanden ist. Zweitens hat die Zeitdauer der primären Kristallisation (auf der Horizontalen pq aufgetragen) zwischen 60 und 40 % Sb ihren größten Wert bei ca. 52 % Sb. Das der Verbindung SbCd entsprechende Maximum auf der Kurve der primären Kristallisation muß nach den Bestimmungen der Temperatur des Beginnes der Kristallisation zwischen 50 und 55 % Sb liegen. Eine genaue Bestimmung der Konzentration des Maximums wäre nur möglich, wenn die Genauigkeit der Temperaturbestimmung bis auf $\frac{1}{10}^\circ$ gesteigert würde. Die Abkühlungskurve der Legierung, welche der Zusammensetzung der Verbindung SbCd entspricht, hat die Form der Ab-

kühlungskurve eines chemisch homogenen Stoffes. Aber fast dieselbe Form haben auch die Abkühlungskurven von 55—60 % Antimon. Während bei 50 % Antimon die Temperatur bis zum Ende der Kristallisation um 4° fällt, sinkt sie bei 51.6 % um 5°, bei 55 % um 6° und bei 60 % um 8°. Auf Grund der Abkühlungskurven müßte man hier zwischen 52 und 60 % Sb eine Reihe von

Fig. 1.

Mischkristallen der Verbindung SbCd mit Sb annehmen, doch ergab die mikroskopische Untersuchung des Regulus von der Zusammensetzung B mit 60 % Sb, daß derselbe ausschließlich aus einem schön lamellierten Eutektikum bestand, das sich auch im Regulus mit 55 % Sb und in den Reguli mit über 60 % neben der Verbindung SbCd resp. freiem Antimon fand. Hieraus folgt, daß zwischen B und C nicht eine Reihe von Mischkristallen vorliegt,

worauf die Abkühlungskurven hinzuweisen schienen. Der Haltepunkt der hier maßgebenden Abkühlungskurve mit 55% Sb müßte dem mikroskopischen Befunde entsprechend zwei verschiedenen Verzögerungen, der primären und der eutektischen, seinen Ursprung verdanken. Da aber die Kristallisation sich in dieser Schmelze in einem Temperaturintervall von etwa 8° vollzog, so konnten diese

Fig. 2.

beiden Verzögerungen auf der Abkühlungskurve nicht voneinander unterschieden werden.

Die Löslichkeitskurve der Verbindung $SbCd$ schneidet die des Antimons im eutektischen Punkte B bei 60% Antimon und 455°. Diese eutektische Temperatur liegt um etwa 50° höher als die entsprechende Temperatur, wenn an Stelle der stabilen Verbindung $SbCd$ sich die nicht stabile Verbindung Sb_2Cd_3 ausscheidet. Schließlich

finden sich auf den Abkühlungskurven von 30—5% Sb noch Haltepunkte von kleiner Zeitdauer, deren Temperatur in Fig. 1 durch Kreise kenntlich gemacht worden ist. Da die Zeitdauer dieser Haltepunkte (auf der Horizontalen *on* aufgetragen) bei keiner der im Diagramm vorkommenden Kristallarten ein Maximum hat, so handelt es sich hier wohl nicht um eine heteromorphe Umwandlung. Man müßte also eine chemische Reaktion zwischen Kadmium und der Verbindung SbCd annehmen, doch konnten aus der mikroskopischen Untersuchung der betreffenden Schiffe keine Indizien für eine solche Reaktion abgeleitet werden. Ein deutlicher Unterschied der langsam abgekühlten und der abgeschreckten Reguli mit 10, 7.5 und 5% Antimon konnte nicht konstatiert werden.

In Fig. 2 übersieht man das Zustandsdiagramm für den Fall, daß aus den Schmelzen die Verbindung Sb_2Cd_3 spontan kristallisiert. Auch hier scheidet sich wiederum primär aus den Schmelzen nur eine Verbindung aus, deren Zusammensetzung wahrscheinlich mit der von KURNAKOW und KONSTANTINOW angegebenen Formel Sb_2Cd_3 übereinstimmt, denn die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation (292°), gemessen bei 26.3 und bei 35% Sb, wird bei 41% Sb Null. Hiermit stimmt allerdings die Lage des von mir gefundenen Maximums auf der Kurve $B'C$ nicht gut überein. Das Maximum bei C scheint, nach dem Verlauf der Schmelzkurve $B'CD'$ zu urteilen, bei etwa 45% Sb zu liegen. Doch ist hierauf wohl kein besonderer Wert zu legen, da die Ausscheidung der fraglichen Verbindung fast immer mit einer Unterkühlung von 5—10° eintritt. Hierdurch wird natürlich die Bestimmung der wahren Temperatur des Beginnes der Kristallisation unsicher, und man müßte, wollte man diese Frage sicher entscheiden, den Verlauf der Schmelzkurve $B'CD'$ Fig. 2 unter Impfen mit Legierungen, die nur wenige Grade unter die Temperatur der Kurve $B'CD'$ abgekühlt würden, bestimmen.

Die Verbindung Sb_2Cd_3 bildet mit Antimon eine Reihe von Mischkristallen, die von 42% bis ca. 52% Sb reicht. Die Gründe für die Existenz dieser Reihe von Mischkristallen sind die folgenden: Erstens sind die Abkühlungskurven der Schmelzen mit 42, 45 und 48% Sb in bezug auf die Kristallisation aus der Schmelze einander ähnlich, indem sie sich untereinander und von der Abkühlungskurve der Verbindung Sb_2Cd_3 kaum unterscheiden. Hieraus ist zu schließen, daß die Kurve $C'b$, welche die Zusammensetzung der sich aus den Schmelzen ausscheidenden Mischkristalle angibt, der

Kurve des Beginnes der Kristallisation $B'C'$ sehr nahe liegt. Zweitens erhält man beim Abschrecken der Reguli mit 42, 48 und 52 % Sb von 400° an in Wasser Konglomerate, die aus unter sich homogenen Kristallen bestehen. Hierbei wird die im folgenden zu besprechende Reaktion zwischen der Verbindung Sb_2Cd_3 und Sb übersprungen. Diese Reihe von Mischkristallen erstreckt sich also von der Verbindung Sb_2Cd_3 bis zum gesättigten Mischkristall, dessen Konzentration ca. 52 % Antimon beträgt. Die Kristalle dieser Reihe sind bei niederen Temperaturen nicht beständig. Es tritt in denselben spontan aller Wahrscheinlichkeit nach die Bildung der Verbindung $SbCd$ ein. Dieselbe Verbindung bildet sich in allen Reguli, welche aus Antimon und dem gesättigten Mischkristall b bestehen.

Bei der Abkühlung aller Legierungen zwischen 100 und 42 % Antimon tritt spontan ein erheblicher Wärmeeffekt auf, durch den die Temperatur im Maximum bis auf 50° momentan ansteigt. Der Eintritt dieses Temperatursprunges, der im Diagramm für die Temperatur des Beginnes des plötzlichen Sprunges durch Kreuze angegeben ist, ist recht unregelmäßig. Man bemerkt, daß im allgemeinen dieser Temperatursprung mit steigendem Antimongehalt bei tieferer Temperatur eintritt. Die Höhe dieser Temperatursprünge, die angenähert proportional der freiwerdenden Wärmemenge und somit auch der Menge der untereinander reagierenden Kristallarten ist, ist auf der Konzentrationsachse aufgetragen. Man sieht, daß dieselben bei etwa 53 % Sb ihr Maximum haben. Hieraus folgt, daß sich bei dieser Reaktion die Verbindung $SbCd$ bildet. Ferner trat einmal in der Legierung mit 55 % Sb, als die Kristallisation der Verbindung Sb_2Cd_3 noch nicht beendet war, die spontane Bildung von $SbCd$ ein, wodurch die Temperatur von der Schmelzkurve der Verbindung Sb_2Cd_3 auf die der Verbindung $SbCd$ stieg. Man muß also annehmen, daß erstens aus den Mischkristallen von 42 bis 52 % Sb spontan sich die Verbindung $SbCd$ bildet, indem ein kadmiumreicheres Eutektikum hinterbleibt, und daß zweitens in den Legierungen mit 52—100 % Sb aus dem gesättigten Mischkristall b , dessen Zusammensetzung mit derjenigen der Verbindung $SbCd$ sehr nahe übereinstimmt, die Verbindung $SbCd$ sich unter Austritt einer geringen Menge Cd bildet.

Die mikroskopische Untersuchung scheint diese Schlüsse zu bestätigen. Nach Eintritt des Temperatursprunges sieht man auf den Schliffflächen der Reguli von 100—42 % Sb, daß die großen homo-

genen Polygone des gesättigten Mischkristalls in viele sehr erheblich kleinere Polygone, die durch ziemlich breite, tief geätzte Konturen voneinander getrennt sind, zerfallen sind. Die diesen Polygonen entsprechenden Kristalle sind offenbar die Verbindung SbCd , die uns aber hier in einer anderen Form entgegentritt als nach ihrer primären Ausscheidung aus der Schmelze. Primär aus der Schmelze ausgeschieden sind die Kristalle der Verbindung SbCd lange, makroskopisch sichtbare Säulen, nach ihrer Bildung aus den Mischkristallen mikroskopische Polyeder. Ob diese beiden Formen kristallographisch voneinander verschieden sind, läßt sich natürlich nicht entscheiden. Wir mußten auf Grund der Abkühlungskurven annehmen, daß die Zusammensetzung des gesättigten Mischkristalls b sich von der Zusammensetzung der Verbindung nicht merklich unterscheidet. Diese Annahme wird durch die Beobachtung bestätigt, daß die Säume um die Polygone herum von b aus nach Sb_2Cd_3 hin breiter werden.

Zusammenfassung.

Antimon und Kadmium bilden also zwei Verbindungen miteinander, von denen die eine, die absolut stabile, die Formel SbCd und die andere nicht stabile wahrscheinlich die Formel Sb_2Cd_3 hat. Die Verbindung Sb_2Cd_3 und die ihr zugehörige Reihe von Mischkristallen scheidet sich spontan aus allen Schmelzen von 30—100 % Sb aus. Das Endglied dieser Reihe von Mischkristallen, der gesättigte Mischkristall b mit 53 % Sb , ist in allen spontan kristallisierten Konglomeraten von 100—53 % Sb neben primär ausgeschiedenem Antimon vorhanden. Von 50—8 % Antimon wurde nie die spontane Kristallisation der Verbindung Sb_2Cd_3 beobachtet, sondern es kristallisierte immer aus diesen Schmelzen die absolut stabile Verbindung SbCd in ihren charakteristischen langen Säulen. Bei schneller Abkühlung (Abschreckung) gelingt es, diese Verbindung Sb_2Cd_3 und ihre Mischkristalle auch in den antimonreicheren Reguli mit mehr als 42 % Sb zu fixieren.

Impft man die Schmelzen von 100—30 % Antimon mit dem Pulver derselben langsam abgekühlten Schmelze, so erhält man durchweg die langen charakteristischen Säulen der Verbindung SbCd .

Die Legierungen von 100—42 % Sb kann man in drei verschiedenen Formen darstellen. Erstens erhält man nach dem Impfen

Konglomerate von Antimon und der Verbindung SbCd , zweitens kann man nach spontaner Kristallisation und Abschrecken von etwa 400° die Mischkristalle von Sb und Sb_2Cd_3 resp. Konglomerate, bestehend aus dem gesättigten Mischkristall b und Antimon, erhalten und drittens bekommt man nach langsamer Abkühlung Konglomerate von Kristallen der Verbindung SbCd und Antimon.

Zum Schluss sei mir gestattet, Herrn Professor TAMMANN für seinen Rat und Beistand meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juli 1906