Zinn-Bleilegierungen.

Von

P. N. DEGENS.

Mit 4 Figuren im Text und 9 Tafeln.

Einleitung.

Zinn und Blei gehören zu den Metallegierungen, die zuerst und am meisten von verschiedenen Untersuchern untersucht worden sind.

Die Schmelzkurve wurde von RUDBERG,¹ GUTHRIE,² WIESEN-GRUND,³ WELD,⁴ ROBERTS AUSTEN,⁵ KAPP,⁶ CHARPY,⁷ KURNAKOW⁸ und STOFFEL⁹ bestimmt.

LANG¹⁰ und RICHE¹¹ bestimmten von verschiedenen Konzentrationen das spez. Gew.; MATTHIESSEN,¹² WEBER¹³ und LE CHATELIER¹⁴ das elektrische Leistungsvermögen; ROBERTS AUSTEN⁵ die Zugfestigkeit und Elastizität.

Aus der Schmelzkurve geht hervor:

1. daß Pb und Sn in geschmolzenem Zustande, im Gegensatz zu KOPPS Behauptung,¹⁵ vollkommen mischbar sind, und
2. daß sich aus der Schmelze keine Verbindung bildet.

Es ist aber fraglich, ob die ausgeschiedenen Zinn- und Blei-krystalle rein sind oder nicht etwas vom zweiten Komponenten in fester Lösung enthalten.

¹ *Pogg. Ann.* 18 (1830), 240.

² *Phil. Mag.* [5] 17 (1884), 462.

³ *Wied. Ann.* 52 (1894), 777.

⁴ *Amer. Chem. Journ.* 13 (1895), 121.

⁵ *Engineering* 63 (1897), 220.

⁶ *Drudes Ann. d. Physik* 6 (1901), 754.

⁷ *Contr. Etud. alliages* 1901.

⁸ *Z. anorg. Chem.* 30 (1902), 86.

⁹ *Z. anorg. Chem.* 53 (1907), 137.

¹⁰ *Pogg. Ann.* 110 (1860), 31.

¹¹ *Compt. rend.* 55 (1862), 143.

¹² *Pogg. Ann.* 110 (1860), 190.

¹³ *Wied. Ann.* 34 (1888), 576.

¹⁴ *Revue générale des Sciences* 6 (1895), 529.

¹⁵ *Lieb. Ann.* 40 (1841), 184.

Aus den Untersuchungen von HEYCOCK und NEVILLE,¹ welche bei kleinen Konzentrationen die Gefrierpunktserniedrigung von Sn durch Pb, sowie von Pb durch Sn bestimmten, wurde man auf die Möglichkeit der Bildung solcher Mischkrystalle schliessen können, jedoch bis zu welcher Grenze läßt sich daraus nicht entnehmen.

Aus SHEPHERDS Untersuchungen² über das ternäre System Zinn, Blei, Wismut erfolgt, daß Zinn und Blei keine Mischkrystalle bilden.

SACKUR³ bestimmte bei einer gewissen Temperatur das Gleichgewicht zwischen Zinn und Blei, indem er untersuchte, von welchen Zinn-Bleilegierungen diese Metalle aus den Lösungen ihrer Salze niedergeschlagen werden konnten. Er schließt aus seiner Untersuchung, daß Blei bis ungefähr 10% in Zinn und Zinn bis 3% in Blei sich löst oder „daß das Lösungsvermögen des Bleis für Zinn, wenn überhaupt vorhanden, jedenfalls geringer ist, als das des festen Zinns für Blei“.

Weiter fand MAZOTTO³ in der Abkühlungskurve einer Legierung bei 150° einen Knick, was auf die Bildung einer Verbindung nach völliger Erstarrung deuten würde. STOFFEL⁴ aber sagt, in bezug darauf, daß es diesen Knick nicht hat wahrnehmen können.

Man sieht, daß die Erfolge der verschiedenen Untersucher in mancher Hinsicht einander gegenüber stehen und daß die Frage danach ob und bis zu welcher Grenze sich Mischkrystalle bilden und ob noch Reaktionen in festem Zustande auftreten, eine nochmalige Prüfung dieses Systems erwünscht macht.

Die von mir gebrauchten Metalle wurden geliefert von E. MERCK in Darmstadt. Als Zinn wurde benutzt reines Bankazinn, wovon nach COHENS Angaben⁵ der Zinngehalt wechselt von 99.95 — 99.96%. Das benutzte silberfreie Blei hatte nach spezieller Angabe von MERCK einen Gehalt von 99.9952% Blei, indem der übrige Teil bestand aus Cu, Fe, Bi und H.

Thermische Methode.

Zu den thermischen Versuchen wurde eine große Quantität (ca. 160 g) Metall benutzt und die Abkühlungsumstände so gewählt, daß die Abkühlung von 300 — 100° ungefähr 25—35 Minuten

¹ *Journ. Chem. Soc.* **61** (1892), 911.

² *Journ. Phys. Chem.* **6** (1902), 522.

³ *Z. f. Elektrochem.* **10** (1904), 522.

⁴ l. c.

⁵ *Zeitschr. phys. Chem.* **48**, 243; **63** (1908), 633.

dauerte, je nachdem die Anfangserstarrungstemperatur höher oder niedriger gelegen war.

Die Ablesung geschah mittels eines Quecksilberthermometers oder mittels eines Thermoelementes mit Spiegelgalvanometer. Damit die Zeiten, während welcher bei verschiedenen Konzentrationen die Abkühlung von irgend einem Übergang verzögert wird und welche aus den bezüglichen Abkühlungskurven abzuleiten sind, zu vergleichen sind, ist dafür Sorge getragen, daß den Forderungen TAMMANN'S¹ Genüge geleistet ist.

Schmelz- und Erstarrungserscheinungen.

In nachfolgender Tabelle sind von verschiedenen Konzentrationen² die Anfangs- und Enderstarrungspunkte angegeben.

Atom- prozent Blei ³	Anfangs- erstarrungs- punkt in °	End- erstarrungs- punkt in °	Atom- prozent Blei	Anfang- erstarrungs- punkt in °	End- erstarrungs- punkt in °
0.21	231	181	42.4	231	180
1.0	227	181	49.9	238	179.5
3.7	215	181	55.8	257	179
7.1	207	181	58.7	261	178
12.0	192	181	65.1	265	176
20.2	183	181	69.8	272	176
23.6	181	181	79.5	286	172
27.2	182	180	85.0	292	162
30.7	196	180	87.2	295	162
34.8	204	180	90.0	299	{ nicht wahr- nehmbar
			93.6	314	

Der Charakter der Schmelzkurve (Fig. 1) stimmt mit dem der Kurven, wie sie von WIESENGRUND,⁴ CHARPY⁵ und KAPP⁶ bestimmt sind. Die einzelnen Punkte aber decken sich nicht, wie in der Figur ersichtlich ist.

Aus dem Verlauf der Schmelzkurve erfolgt, daß Zinn und Blei weder Schichten, noch beim Zusammenschmelzen eine oder mehrere Verbindungen bilden.

¹ Z. anorg. Chem. 47 (1905), 292.

² Konzentrationen immer in Atomprozenten angegeben.

³ Als Atomgewicht wurde angenommen Pb = 206.9, Sn = 119.0.

⁴ l. c.

⁵ l. c.

⁶ l. c.

Die Temperatur, wobei die beiden Zweige sich schneiden, die eutektische Temperatur liegt bei 181° . Diese Tempe-

Fig. 1.

ratur stimmt genau zu derjenigen, bei der in den Abkühlungskurven der zinnreichen Legierungen der zweite Knick auftritt.

An der Bleiseite trat die zweite Verzögerung in der Abkühlung erst bei niedriger Temperatur auf, und zwar um so niedriger, je nachdem der Bleigehalt gröfser war. Diese Unterkühlung war schon von KAPP¹ konstatiert worden und erklärt sich aus der starken Unterkühlung, welche beim Erstarren von Zinn auftritt.²

Dafs bei den Legierungen mit 79.5%, 85.0% und 87.2% Blei die Temperaturverzögerung bei 172° resp. 162° tatsächlich von erstarrendem Eutektikum verursacht wird, wird bestätigt von der dilatometrischen und der metallographischen Untersuchung. Bei Legierungen mit mehr als 88% Blei war bei 181° oder bei einer etwas niedrigeren Temperatur keine Verzögerung in der Abkühlung wahrzunehmen. In diesen Legierungen fehlt also das Eutektikum. Sie bestehen aus homogenen Mischkrystallen von dem Pb-Typus.

Ein Enderstarrungspunkt liefs sich bei diesen Legierungen nicht feststellen, was sich daraus erklärt, dafs die Quantität Mischkrystalle, die sich pro Grad abscheidet, allmählich bis zu Null abnimmt.

Die Grenze der festen Lösung an der Blei- und an der Zinnseite, wie auch die Zusammenstellung des Eutektikums werden am genauesten bestimmt nach der thermischen Methode TAMMANNs.³

Die verschiedenen aus den Abkühlungskurven der von mir untersuchten Legierungen abgeleiteten eutektischen Erstarrungs-

Atomgehalt Blei	Erstarrungsdauer des Eutektikums in Sek.	Atomgehalt Blei	Erstarrungsdauer des Eutektikums in Sek.
7.1	170	65.1	160
12.0	315	69.8	100
20.2	565	79.5	30
34.8	540	85.0	12
42.4	440	87.2	5
49.9	350	90.0	0
55.8	285	93.6	0
58.7	230		

¹ l. c.

² Siehe darüber „Proceedings of the Royal Society of London 63 (1898), 447, wo ROBERTS AUSTEN in dem Artikel „On Surfusion in Metals and Alloys“ ausführlich das von ihm, bei Unterkühlung eines Zinnbleieutektikums wahrgenommene, bespricht.

³ Z. anorg. Chem. 47 (1905), 289.

zeiten habe ich in der Tabelle auf S. 211 zusammengestellt und im Diagramm (Fig. 2) angegeben.

Fig. 2.

Der Schneidepunkt H der Linien FH und HG gibt die genaue eutektische Zusammenstellung an.

Verschiedene Forscher geben dafür ziemlich weit auseinandergehende Werte. So fand WIESENGRUND 28 Atomprozent, KAPP 34 Gewichtsprozent = 22.8 Atomprozent, indem BENEDICKS und ARPI¹ sogar 30 Gewichtsprozent = 19.7 Atomprozent Blei als die richtige Zusammenstellung betrachteten. In der Absicht diese Zusammensetzung genauer zu bestimmen, habe ich von fünf Konzentrationen, in der unmittelbaren Nähe der eutektischen, die Erstarrungsdauer bei der eutektischen Temperatur gemessen und dafür resp. gefunden:

für 20.2 Atomprozent Blei . . .	565 Sek.
„ 23.6 „ „ . . .	730 „
„ 27.2 „ „ . . .	705 „
„ 30.7 „ „ . . .	630 „
„ 34.8 „ „ . . .	540 „

Aus diesen Ziffern kann mit Sicherheit festgestellt werden, daß das Eutektikum 24.4% Blei enthält.

Die Schneidepunkte der Linien FH und HG mit der eutektischen Linie (Fig. 2) liegen bei ca. 0% und 88% Blei.

Indem die Linie FH eine Gerade ist, ist HG konvex in bezug auf die eutektische Linie. Teils ist dieses dem Umstande zuzuschreiben, daß Krystallisationsdauer und Quantität des Eutektikums einander nicht ganz proportional sind; teils auch daß bei Legierungen mit hohem Bleigehalt, beim Anfang der Erstarrung sich Mischkrystalle abgesetzt haben, welche bei Erniedrigung der Temperatur, nicht die Zusammenstellung der gesättigten Mischkrystalle bekommen haben. Sie enthalten dadurch mehr Eutektikum als theoretisch möglich sein würde, und deshalb zeigen sie auch eine zu große Erstarrungsdauer. Auch diesem Umstande ist zuzuschreiben, daß innerhalb der Grenze fester Lösung gelegene Legierungen noch Eutektikum aufweisen.

Legierungen aber einer Zusammenstellung, die der eutektischen sich nähert, haben primäre Mischkrystalle abgeschieden, deren Gehalt nur wenig von derjenigen der gesättigten abweicht; sie werden dann auch beinahe die theoretische Quantität Eutektikum enthalten. Der erste Teil der Linie HG ist deswegen von H an gerade. Verlängern wir diesen Anfangsteil, so schneidet dieser die eutektische

¹ Metallurgie 4 (1907), 416.

Linie bei 78% Blei. Hier liegt wohl die äußerste Grenze, die wir für feste Lösung annehmen dürfen.

In der Hoffnung, durch eine sehr langsame Abkühlung, die thermisch gefundene Grenze von 88 % Blei noch nach der Zinnseite zu verschieben, habe ich in einem großen Ölbad, Legierungen mit 79.5, 85.0 und 87.2% Blei näher untersucht, aber dann trat auch bei allen noch Eutektikum auf, welches aber bei 87% sich kaum bemerklich machte.

Auch dilatometrisch und metallographisch wurde von mir die Grenze auf ca. 88 % Blei bestimmt. Die Minimalgrenze fester Lösung von Zinn in Blei ist also auf 12 Atomprozent festzusetzen.¹

Um zu untersuchen ob und bis zu welchem geringen Betrage an der Zinnseite sich Mischkrystalle abscheiden, wurden für die Konzentration mit 0.15, 0.21, 0.27 usw. Atomprozent Blei sorgfältig die Erstarrungszeiten der auftretenden Eutektika bestimmt und resp. gefunden:

Atomgehalt Blei	Erstarrungsdauer des Eutektikums
0.15	nicht merklich
0.21	„
0.27	merklich
0.40	4 Sekunden
0.51	7 „
1.0	18 „
3.67	76 „

¹ Dieselbe Grenze kann meiner Ansicht nach, auch aus KAPPS Angaben abgeleitet werden (*Drudes Ann. d. Physik* 6 (1901), 754.

KAPP nämlich gibt für Zinn-Bleilegierungen von verschiedenen Konzentrationen die Zahl der Sekunden an, die bei Abkühlung über gleich große Temperaturintervalle verläuft und bezeichnet dabei die auf den Anfangs- oder Enderstarrungspunkt hindeutenden Zahlen, durch fettgedruckte Ziffern. Für die Legierung mit 10 Gewichtsprozent Zinn (was mit 84 Atomprozent Blei übereinstimmt) fehlt die zweite fettgedruckte Zahl, woraus STOFFEL (*Z. anorg. Chem.* 53 (1907), 137) im Sinne von KAPP, schließt, daß bei der Erstarrung dieser Legierung kein Eutektikum auskristallisiert. KAPP selbst, wie auch STOFFEL, hat übersehen, daß in der Ziffernreihe für obengenannte Konzentration ganz sicher eine Temperaturniedrigung zu lesen ist, sei es denn auch bei einer etwas niedrigeren Temperatur und daß die darin zwischen kleineren Zahlen sich findende Zahl 27 kein Beobachtungsfehler ist, sondern auf die Erstarrung unterkühlten Eutektikums hindeutet. KAPP erwähnt diese Unregelmäßigkeit nicht, woraus STOFFEL den falschen Schluss zieht, daß die Grenze fester Lösung, statt ein wenig niedriger als 16 Atomprozent zwischen 10 und 20 Gewichtsprozent d. i. zwischen 16 und 30 Atomprozent liegt.

Stellt man diese Ziffern graphisch vor, so ergibt sich, daß die Grenze fester Lösung von Blei in Zinn bei 0.21 Atomprozent Blei liegt.

Umwandlungen in den festen Zustand.

COHEN gibt in mehreren Artikeln,¹ nebst dem Resultat seiner eigenen Untersuchungen eine Übersicht über die Literatur der bestehenden und vermutlich bestehenden Zinnmodifikationen.

Diese sind:

1. Das gewöhnliche weiße Zinn, wie es bei normaler Abkühlung nach der Schmelzung entsteht. Dessen spez. Gew. ist bei 18°C 7.28 und dessen Krystallform tetragonal. Dieselben Eigenschaften hat auch das bei gewöhnlicher Temperatur elektrolytisch ausgeschiedene Zinn.²

2. Das graue Zinn, das durch Abkühlung unter 18°C aus der soeben genannten Modifikation entsteht und durch Erhitzung darüber wieder darin übergeht und dessen spez. Gew. bei 19° beträgt 5.79; die Krystallform ist unbekannt.

3. Eine rhombische Modifikation, deren Bestehen in Folge von VON FOULLONS Untersuchungen von COHEN als „sichergestellt zu betrachten ist“.

Sie scheidet sich bei der Erstarrung geschmolzenen Zinns ab, aber geht bei Abkühlung unter gewöhnlichen Umständen in die tetragonale Modifikation über. Sie ist also metastabil bei gewöhnlicher Temperatur.

In bezug auf die Temperatur, bei der der Übergang rhombisch $\rightleftharpoons$ tetragonal stattfindet, ist man noch im unsichern.

COHEN hat versucht den Übergangspunkt dilatometrisch festzustellen, indem er dabei Öl als Sperrflüssigkeit benutzte. Er fand aber, daß die Beziehung zwischen Temperatur und Volumen durch eine gerade Linie angegeben wurde. TAMMANN³ u. a. haben für viele Metalle untersucht mit welcher Geschwindigkeit sie sich bei

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899), 601; **33** (1900), 57; **35** (1900), 588; **36** (1901), 514; **48** (1904), 243; **50** (1905), 225; **63** (1908), 625.

² Vgl. a) TRECHMAN, *The mineralogical Magazine and Journ. of the Mineral Sec.* Bd. 3, (1880), S. 186. b) RAMMELSBURG, *Handb. der Krystallphysik.* Chem. (1881), S. 144. c) v. FOULLON, *Verhandlungen d. k. k. geologisch. Reichsanstalt* (1881), S. 237. d) v. FOULLON, *Jahrbuch d. k. k. geologischen Reichsanstalt* (1884), S. 367.

³ *Drudes Ann. d. Physik* **10** (1903), 647.

verschiedener Temperatur unter hohem Druck (500 kg pro qcm) durch eine enge Öffnung pressen lassen. Sie fanden, daß bei dieser Pressung Zinn sich eigentümlich benimmt und daß die Linie, die den Zusammenhang zwischen Ausflußgeschwindigkeit und Temperatur angibt, bei 200° einen plötzlichen Fall aufweist.

„Der Grund dafür schließt TAMMANN, kann nur in der Bildung einer neuen Krystallart, also im Auftreten eines Umwandlungspunktes gesucht werden. Von Zinn ist bekannt, daß es bei 200° spröde und pulverisierbar wird. Genauer sind die Umwandlungspunkte nicht untersucht worden.“

COHEN glaubt aus den Ziffern TAMMANNs schließen zu müssen, daß der Umwandlungspunkt bei 170° liegt. Dieser Schluß gründet sich aber auf die Annahme, daß die Ausflußgeschwindigkeiten beider Modifikationen beim Umwandlungspunkte dieselben sein müßten. Weil dieses aber kein Erfordernis und im allgemeinen nicht der Fall ist, so ist diese Schlußfolgerung aus den Beobachtungen TAMMANNs, meiner Ansicht nach, nicht zu rechtfertigen.

Die dilatometrische Untersuchung lehrte mich, daß auch die von TAMMANN angenommene Temperatur (203°) zu hoch ist.

Bei meinen schon beschriebenen thermischen Bestimmungen nahm ich auch während der Abkühlung bei vielen Konzentrationen ein starkes Ticken wahr, stets bei 160—164°. Bei reinem Zinn war das so deutlich und jedermal bei genau derselben Temperatur wiederkehrend, daß nicht an einen Zufall gedacht werden konnte. Deshalb versuchte ich irgend welchen thermischen Effekt zu konstatieren. In der Absicht wurden mehrere Stücke Zinn von ca. 200 g sowohl in DEWARs Gefäß, als in VAN EYKS¹ Apparat, als auch auf andere Weisen sowohl schnell wie langsam erhitzt wie abgekühlt. Die Temperaturänderung wurde jede 5 Sekunden mittels eines Thermoelementes und Spiegelgalvanometers bis zu $\frac{1}{16}^{\circ}$ genau abgelesen. Kein einziges Mal aber wurde ein Wärmeeffekt mit völliger Sicherheit konstatiert. Schließlich gebrauchte ich ein Stück Zinn von ca. 1.5 kg und stellte den Soldierpunkt des Thermoelementes in die Mitte desselben. Aus auftretenden Unregelmäßigkeiten in der Abkühlung liefs sich auf nichts Sicheres schließen. Daß aber doch das Ticken eine Anweisung in der guten Richtung war, wird auf S. 220 bei der Besprechung der dilatometrischen Untersuchung deutlich werden.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 30 (1899), 430.

Reines Blei, von dem auch verschiedene Modifikationen vermutet werden,¹ wurde von mir ebenso thermisch behandelt, jedoch ohne dafs ich sogar auf das Bestehen irgend welchen Überganges einen Hinweis bekam.

Die Abkühlungskurven für die Legierungen mit 12—90 Atomprozent Blei zeigen unter der Temperatur des Eutektikums, wenn also alles schon erstarrt ist, wieder einen flächeren Teil. Diese Verzögerung in der Abkühlung weist auf eine Umwandlung in dem festen Zustand. Sie tritt am deutlichsten bei der Legierung mit 56 Atomprozent Blei zutage und nimmt sowohl bei Ab- wie Zunahme des Bleigehaltes an Intensität ab. Die Temperatur bei der diese Umwandlung eintritt, ist 146° für die Legierung mit 56% Blei, indem sie für die Konzentrationen zu beiden Seiten derselben niedriger gefunden wird. Dieses ist vielleicht einer Verzögerung in der Umwandlung und der schlechten Wärmeleitung des Bleis zuzuschreiben. An der Bleiseite wurde die Umwandlungstemperatur am niedrigsten gefunden.

In untenstehender Tabelle finden sich die Umwandlungszeiten für Gemische von fortschreitender Konzentration, welche ich im Diagramm (Fig. 2) für jede Legierung auf die gewöhnliche Weise, von der Horizontallinie bei 146° ausgehend, abgesetzt habe.

Atomgehalt Blei	Umwandlungsdauer bei ca. 146°
7.1	nicht merklich
12.0	merklich
23.0	„
30.7	10 Sekunden
33.8	15 „
42.4	32 „
49.9	36 „
55.8	44 „
58.7	40 „
65.1	35 „
69.8	21 „
79.5	10 „
85.0	merklich
87.2	nicht merklich
90.0	„
93.6	„

Das Maximum liegt bei einem Gehalt von 57 Atomprozent Blei. Auf eine polymorphe Umwandlung einer der Komponenten oder

¹ Vgl. SCHUTZENBERGER, *Compt. rend.* 86 (1878), 1397 (u. 1265).

einer schon bestehenden Verbindung kann die wahrgenommene Reaktion bei 146° nicht deuten. Sie ist der Bildung einer chemischen Verbindung zuzuschreiben. Wenn die Umwandlung vollkommen gewesen wäre, so würde nach der thermischen Analyse von TAMMANN¹ der Bleigehalt dieser Verbindung 57 Atomprozent betragen und infolgedessen ihre Zusammensetzung Sn_3Pb_4 sein. Aus der metallographischen Untersuchung aber wird sich ergeben, daß dieses keineswegs der Fall war; es waren ja nach der Umwandlung sowohl Krystalle des Zinn- wie des Bleitypus noch vorhanden. Nicht das Verhältnis der Quantitäten Zinn und Blei, sondern die Verteilung derselben in der erstarrten Legierung wird die Quantität der Verbindung, die sich bilden kann, bestimmen. Also läßt sich auf eine bestimmte Zusammensetzung der Verbindung nicht schließen.

Auch bei steigender Temperatur konnte die Umwandlung bei 146° thermisch beobachtet werden.

Die Verbindung bildet sich also bei Abkühlung und wird bei Erhitzung wieder zersetzt.

Wie außer auf thermischem auch auf dilatometrischem Wege verfahren wurde, das Auftreten dieser Verbindung festzustellen, behandle ich später.

Im Diagramm (Fig. 2) wird die Existenz dieser Verbindung durch die unterhalb 146° gelegene Vertikallinie AB angegeben und unter obenerwähnter Bedingung bei ca. 50% Blei gezogen. Auf die von mir angewandte Weise der Abkühlung war es nicht möglich, irgend eine Umwandlung in dem festen Zustand festzustellen für die Legierungen mit sehr wenig und für die mit 87—100% Blei, wodurch es im unsicheren blieb, wie sich die eutektische Linie den bei niedrigeren Temperaturen liegenden Kurven des Zustandsdiagrammes anschließt.

Daß die vorhandenen Umwandlungspunkte an der Bleiseite nicht auf thermischem Wege (bei gewöhnlichen Schmelzstücken) wahrgenommen werden konnten, läßt sich vielleicht daraus erklären, daß die Mischkrystalle, die sich aus der Schmelze abgeschieden haben, nicht homogen sind.

Denn in diesem Falle finden sich nebeneinander im festen Zustande Mischkrystalle verschiedener Zusammensetzung, die bei verschiedenen, einander naheliegenden Temperaturen eine Umwandlung

¹ *Z. anorg. Chem.* **37**, 45, 47 (1903—05).

erfahren werden. Eine derartige Reihe von Mischkrystallen nebeneinander hat demzufolge einen unbestimmten Umwandlungspunkt. Man muß also versuchen, Mischkrystalle von einer bestimmten Konzentration zu erhalten. Dies gelingt, wenn man die einmal ausgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge trennen kann. Weil Filtrieren oder Auspressen bei unseren Legierungen nicht möglich war, habe ich versucht die Trennung zustande zu bringen, indem ich bei konstanter Temperatur zentrifugierte.

Ogleich sich aus den von mir gemachten Mikrophotographien und chemischen Analysen ergab, daß eine ziemlich gute Trennung zustande gekommen war, konnte eine Umwandlung in den Mischkrystallen nicht konstatiert werden.

Dilatometrische Methode.

Zahlreiche Versuche mit Öl als Sperrflüssigkeit scheiterten durch das Auftreten einer Gasentwicklung bei 150—200°.¹

Guten Erfolg erhielt ich schließlich mit einem Luftdilatometer, dessen Einrichtung aus Fig. 3 ersichtlich ist. Die gewünschte Legierung wurde in das Gefäß *A* (Inhalt ca. 25—30 ccm) eingeschlossen, und dieses alsdann an dem doppelt umgebogenen Kapillär *b c f* angeschmolzen. Die Kugel *B* wurde nach dem Trocknen ganz mit Quecksilber gefüllt. Das Rohr *e* wird jetzt zugeschmolzen und der Apparat ist für den Gebrauch fertig; bei Erhitzung steigt ja das Quecksilber in dem kalibrierten Rohre empor und gibt den Erfolg der Volumänderung von Legierung, Quecksilber, Luft, Glas usw.²

Um dem Metalle an der totalen Dilatation

¹ Nach WIEDEMANN, *Wied. Ann.* 20 (1883), 228, greift denn auch Öl bei hoher Temperatur Blei und Wismut an.

² Ich habe niemals wahrgenommen, daß das Metall von Quecksilberdämpfen angegriffen wurde.

Fig. 3.

einen möglichst großen Anteil nehmen zu lassen, brauchte ich viel Metall (25 cm), jedoch füllte ich ab mit Glaskugeln oder mit Glasstäbchen, ehe ich dasselbe anschnmelzte, wodurch das Luftvolumen beträchtlich verkleinert wurde.

Vor der ersten Ablesung hatte ich dafür gesorgt, daß der Sauerstoff in dem Dilatometergefäß durch längere Erhitzung auf 200—250° durch Oxydation verbraucht war, so daß eventuelle Volumänderungen nicht dem Sauerstoffe zugeschrieben werden konnten.

Die Erhitzung geschah in einem großen Paraffinbade mit Rührer. Die Temperatur wurde mit kleinen Intervallen erhöht und erniedrigt und der Dilatometer erst dann abgelesen, als die Temperatur einige Zeit konstant geblieben war.

Außer auf diesem Wege versuchte ich auch eventuellen Umwandlungen auf die Spur zu kommen, indem ich das Ölbad, ohne Rühren, sehr langsam abkühlen ließ und nach kurzen, gleichen Zeit- oder Temperaturintervallen den Dilatometerstand ablas, und diesen dann vorzustellen, sei es als Temperatur-, sei es als Zeitfunktion. Bei dieser Abkühlungsweise ist es möglich, daß die Umwandlungstemperatur etwas zu niedrig gefunden wird.

Die dilatometrische Untersuchung war eine Bestätigung der thermischen. Die Anfangsschmelzpunkte, das Eutektikum und die Umwandlung bei 146° zeigten sich durch einen Knick in den Dilatationskurven bei ungefähr den nämlichen Temperaturen, wie sie sich aus der thermischen Untersuchung hatten feststellen lassen.

Bei Erhitzung oder Abkühlung der Konzentrationen von 0—87% Blei trat bei ca. 181° eine beträchtliche Volumänderung auf infolge der Schmelzung oder Erstarrung des Eutektikums; bei den Konzentrationen von 88—100% Blei blieb diese ganz aus. Bei sehr geringem Bleigehalt konnte schon Eutektikum konstatiert werden. Hier liegt also eine Bestätigung der vorher gefundenen Grenzen fester Lösung vor. Auch auf diesem Wege wollte es mir nicht gelingen, für die Konzentrationen von 88—100% Blei den Enderstarrungspunkt zu bestimmen. Der Grund dazu ist auf S. 211 zu finden.

Zahlreiche dilatometrische Versuche machte ich, um die S. 215 schon besprochnene Umwandlung rhombisches $\rightleftharpoons$ tetragonales Zinn aufzufinden.

Der Kapillär hatte einen Durchschnitt von 1.0 qmm. Das Thermometer stand in Öl. Nachdem ich zuerst die Aufmerksamkeit besonders auf die Temperaturen von 170—200° hingelenkt hatte,

wobei aber nie einige Störung in der regelmässigen Volumänderung konstatiert werden konnte, entdeckte ich diese zuletzt bei einer niedrigeren Temperatur nml. bei ca. 161° . Öfters fand ich bei dieser Temperatur, sowohl bei dem steigenden als bei dem sinkenden Versuch, eine plötzliche, sehr deutliche Volumänderung (Fig 4 a b). Bisweilen aber blieb diese ganz aus. Wie zu erwarten war, fand ich die Umwandlungstemperatur bei Erhitzung etwas höher als bei Abkühlung. Durchschnittlich war dieselbe 161° . Fig. 4 gibt einige der verschiedenen Dilatationskurven, die zu diesem Zweck bestimmt wurden.

Weil es in diesem Falle äusserst schwierig ist, mit Sicherheit die genaue Umwandlungstemperatur festzustellen, habe ich nicht versucht zu untersuchen, ob diese durch Hinzufügung von 0.21% Blei erniedrigt wird.

Die Umwandlung bei 146° konnte dilatometrisch bei allen Konzentrationen von $0-88\%$ Blei festgestellt werden. Indem es nicht gelingen wollte die Umwandlung bei 146° für sehr bleiarne Legierungen thermisch zu konstatieren, so deutete die dilatometrische Methode bestimmt darauf hin. Dieses ergibt sich aus folgender Tabelle, die sich auf die Legierung mit 1.27% Blei bezieht, welche langsam (ca. 1° per Minute) unter stetigem Rühren erhitzt wurde. Bei einer Temperaturerhöhung von $144-157^{\circ}$ nimmt das Volumen mehr zu als bei einer gleich grossen Temperaturerhöhung vor und nach diesem Intervall, nämlich:

von $131-144^{\circ}$	. . .	beträgt die Volumzunahme 38 Skalenteile,
„ $144-157^{\circ}$	. . .	„ „ „ 44 „
„ $157-170^{\circ}$	. . .	„ „ „ $31\frac{3}{4}$ „

Bei Legierungen mit $88-100\%$ Blei wurde bei 146° keine Umwandlung wahrgenommen.

Metallographische Methode.

Die meisten Präparate wurden langsam gekühlt: Erstarrungsdauer etwa 40 Minuten. Einige wurden bei bestimmter Temperatur in Eiswasser abgeschreckt.

Geschliffen und poliert wurde mit Amaryllpapier und Wiener Kalk. Die bleireichen Präparate wurden 20 Sekunden geätzt mit einer Lösung von 5% Essigsäure in Äthylalkohol. Die Bleimischkristalle werden dann dunkler gefärbt, die Zinnmischkristalle bleiben hell.

Die zinnreichen Präparate wurden nicht geätzt, indem das reine Zinn mit einer heißen Lösung von NaOH behandelt wurde.

Fig. 5 Taf. VII stellt reines Zinn vor.

Recht deutlich zeigen sich hier die polygonalen Krystalle. Aus der Form derselben, welche meistens sechseckig war, war nichts abzuleiten.

Fig. 6 Taf. VII zeigt die Legierung mit 1.2% Blei. Eingezwängt zwischen die hellweißen, primären polygonalen Zinnmischkrystalle liegen hier fadenförmige Stückchen Eutektikum. Die Grenze fester Lösung ist also überschritten. Das Eutektikum zeigt deutlich Perlitstruktur. Die Präparate mit 7.1, 12.0 und 23.6% Blei zeigen, daß bei Zunahme des Bleigehaltes das Quantum Eutektikum regelmäÙig wächst.

Die Fig. 7 Taf. VIII u. Fig. 8 Taf. IX stellen die Legierung mit 12.0 Atomprozent Blei vor, resp. 85 und 30 mal vergrößert. Die 30 fache Vergrößerung gibt eine bessere Übersicht über das ganze Präparat.

In den Figg. 9 u. 10 Taf. X, die die Legierung mit 23.6% Blei vorstellen, resp. 85 und 500 mal vergrößert, ist nur Eutektikum wahrzunehmen. Die Konstruktion ist also ungefähr die eutektische. Daß der Teil der Fig. 9, in der sich beinahe keine Struktur unterscheiden läßt, perlitisch ist, ergibt sich genügend aus der 500fachen Vergrößerung dieses Teiles.

Indem in den oben beschriebenen Präparaten, deren Konzentration an der Zinnseite des eutektischen Punktes liegt, sich ergibt, daß in der Lage der primären Zinnmischkrystalle keine bestimmte Ordnung wahrnehmbar ist, werden folgende Photographien zeigen, daß für Konzentrationen an der Bleiseite, neben dem Eutektikum, säulenförmige, dunkelgefärbte Mischkrystalle auftreten. Außerdem sieht man in diesen Präparaten, daß der Zuwachs der Bleimischkrystalle nach rechteckigen Systemen stattfindet. Je nachdem der Bleigehalt zunimmt, nimmt das Quantum Eutektikum regelmäÙig ab und verschwindet schließlich bei der Konzentration mit 88% Blei ganz. In dem Präparat mit 87% Blei fanden sich nur noch ein paar kleine Stückchen (Fig. 11—14 Taf. XI—XIII).

Vollständig in Übereinstimmung mit den thermischen und dilatometrischen Wahrnehmungen weisen deshalb die mikroskopischen Bilder darauf hin, daß an der Zinnseite keine oder äußerst bleiarmer Mischkrystalle sich bilden, indem an der Bleiseite die Grenze fester Lösung zwischen 10 und 13 Atomprozent Zinn liegt.

Die oben beschriebenen Bilder zeigen auf den ersten Blick nichts von der Umwandlung, welche thermisch und dilatometrisch

bei 146° konstatiert worden war. Obwohl die Legierungen langsam gekühlt waren, liefs sich eine Verbindung als neuer Strukturbestandteil nicht entdecken.

Es wurden nun mehrere Präparate einer solchen Legierung mit 55.8% Blei, die thermisch den gröfsten Effekt bei 146° zeigte, bei verschiedenen Temperaturen in Eiswasser abgeschreckt.

Bei 270° , oberhalb der Schmelzkurve, war alles noch flüssig.

Bei 220° , eine Temperatur zwischen der Schmelzkurve und dem eutektischen Punkt, haben sich nur primäre Mischkrystalle abgeschieden und man könnte sogar das Quantum derselben feststellen.

Bei 170° , unterhalb des Eutektikums, aber oberhalb der Umwandlungstemperatur, hatte sich noch keine Verbindung bilden können. Vergleichen wir nun die primären Bleikrystalle in der Fig. 17 Taf. XIV mit denselben aus Fig. 12, welche langsam gekühlt sind, so sieht man, dafs letztere ganz durchsetzt sind mit kleinen weissen Punkten, während erstere homogen schwarz sind. Zur näheren Untersuchung erhitzte ich das Präparat viermal 24 Stunden auf 135° . Fig. 18 Taf. XV gibt den Schliff.

Hier ist der Zerfall der primären Bleikrystalle weiter geschritten und die Strukturänderung nicht zweifelhaft.

Obige Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Delft ausgeführt.

Es sei mir erlaubt auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Promotor, Herrn Prof. Dr. W. REINDERS, für seine Unterstützung meinen herzlichen Dank darzubringen.

Delft, Physikalisch-chem. Laboratorium der techn. Hochschule, April 1909

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juni 1909.

Fig. 5. Reines Zinn. 85 x

Fig. 6. 1.2% Blei. 85 x

Degens.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).

Fig. 7. 12.0% Blei. 85 ×

Degens.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).

Fig. 8. 12.0% Blei. 30 x

Degens.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).

Fig. 9. 23.6% Blei. 85 ×

Fig. 10. 23.6% Blei. 500 ×

Degens.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).

Fig. 11. 34.8% Blei. 85 ×

Degens.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).

Fig. 12. 55.8% Blei. 85 ×

Fig. 13. 79.5% Blei. 85 ×

Degens.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).

Fig. 14. 90.0% Blei. 85 ×

Fig. 15. 55.8% Blei. 85 × bei 270° abgeschreckt.

Degens.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).

Fig. 16. 55.8% Blei. 85 $\times$ bei 220° abgeschreckt.

Fig. 17. 55.8% Blei. 85 $\times$ bei 170° abgeschreckt.

Degens.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).

Fig. 18. 55,8% Blei. $85 \times 4 \times 24$ St. auf 130° gehalten.

Degens.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).