

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

LIX.

**Die Legierungen: Nickel-Zinn, Nickel-Blei, Nickel-Thallium,  
Nickel-Wismut, Nickel-Chrom, Nickel-Magnesium, Nickel-  
Zink und Nickel-Cadmium.**

Von

G. VOSS.

Mit 8 Figuren im Text und 6 Tafeln.

**Einleitung.**

Die Legierungen des Nickels mit Gold, Silber, Kupfer, Kobalt und Antimon sind in letzter Zeit im hiesigen Institut untersucht worden, während über das Verhalten der übrigen Metalle beim Zusammenschmelzen mit Nickel bis jetzt wenig bekannt war. Außer den Legierungen des Nickels mit Zinn, waren die von mir bearbeiteten Legierungen des Nickels mit Blei, Thallium, Wismut, Chrom, Magnesium, Zink und Cadmium kaum Gegenstand von Untersuchungen gewesen und eine thermische Untersuchung derselben lag überhaupt nicht vor. Daher versuchte ich, mit Berücksichtigung der von Herrn Professor G. TAMMANN aufgestellten Regeln über die thermische Analyse, vollständige Zustandsdiagramme der genannten Metallpaare auszuarbeiten. Die bequemen Schmelzvorrichtungen des Institutes ermöglichten die Ausführung der Arbeit. Beim Zink und Cadmium traten, durch die Flüchtigkeit dieser Metalle, mir Schwierigkeiten entgegen, welche mich zwangen, auf die weitere Ausarbeitung dieser beiden Zustandsdiagramme, die vollständig wohl nur mit Hilfe druckfester Gefäße erledigt werden kann, zu verzichten. Nach beendigter thermischer Untersuchung, wurden alle Legierungen sowohl mikrographisch untersucht, als auch auf ihre magnetische Permeabilität hin geprüft, und die Temperaturen, bei denen die Magnetisierbarkeit verschwindet, bestimmt.

### Die Nickel-Zinnlegierungen.

Nickel-Zinnlegierungen sind schon wiederholt Gegenstand von Untersuchungen gewesen, so hat GAUTIER<sup>1</sup> die Koordinaten der Schmelzkurve bestimmt und gefunden, daß Nickel und Zinn eine Verbindung von der Formel  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  mit 43% Ni bilden, dieser Verbindung sollte ein ausgesprochenes Maximum der Schmelzkurve bei 1310° entsprechen. Ferner fand GAUTIER noch zwei eutektische Punkte bei 231° und bei 1160° und 0.01% bezüglich 70% Nickel.

CHARPY<sup>2</sup> untersuchte die Nickel-Zinnlegierungen mikroskopisch und bestätigte in der Hauptsache die Resultate von GAUTIER. Die eutektischen Punkte nimmt er bei 2% und 60%, das Maximum der Schmelzkurve bei 43% Nickel an. Leider hat der Autor keine Photogramme seiner Schlitze veröffentlicht und nicht angegeben, ob er die Schmelzen langsam oder rasch gekühlt hat, denn nach meiner Untersuchung wurden, je nach der Geschwindigkeit der Abkühlung, in einem großen Konzentrationsbereich wesentlich verschiedene Strukturen erhalten.

Bei Gelegenheit von Molekulargewichtsbestimmungen an Metallen bestimmten HEYCOCK und NEVILLE<sup>3</sup> für einen Zusatz von 1 Atomprozent Nickel auf 100 Atomprozent Zinn eine Schmelzpunktniedrigung des letzteren von 2.94°.

SREBECK<sup>4</sup> erwähnt in einer Arbeit, daß Nickel-Zinnlegierungen; ebenso wie auch Eisen-Zinnlegierungen, magnetisierbar sind.

BATTELLI<sup>5</sup> untersuchte das thermoelektrische Verhalten von Ni-Sn-Legierungen in einfachen Atomverhältnissen. Es wurde die thermoelektrische Stellung in Beziehung auf Blei bestimmt und es fand sich, daß die thermoelektrische Kraft der Legierungen gegen Blei größer war, als der geradlinigen Abhängigkeit derselben von dem Gehalt an Zinn entspricht, und sogar die Thermokräfte des Zinns übertraf.

EM. VIGOUROUX<sup>6</sup> hat durch Zusammenschmelzen von reinem Nickel und Zinn drei Legierungen von 73.64, 83.65 und 92.71% Sn dargestellt, dieselben auf ihre Angreifbarkeit von verschiedenen

<sup>1</sup> *Bull. Soc. d'Encour.* [5] 1 (1896), 1293.

<sup>2</sup> *Bull. Soc. d'Encour.* [5] 2 (1897), 384.

<sup>3</sup> *Journ. Chem. Soc.* 57 (1890), 376.

<sup>4</sup> *Pogg. Ann.* 10 (1827), 203.

<sup>5</sup> *Atti R. Istit. Veneto* [6] 5 (1886—87), 1137.

<sup>6</sup> *Compt. rend.* 144, 639 u. 712.

Säuren und Alkalien hin geprüft und nachgewiesen, daß diese Legierungen unmagnetisierbar sind. Durch Rückstandsanalysen glaubt er auf eine Verbindung von der Zusammensetzung NiSn schließen zu können.

LEON GUILLET<sup>1</sup> fand bei Wiederaufnahme der mikroskopischen Untersuchung der Ni-Sn-Legierungen, daß beide Metalle vier feste Lösungen und eine Verbindung von der Zusammensetzung NiSn bilden. Magnetisierbar sind alle Legierungen von 0—38% Sn.

Da GAUTIER in seiner Untersuchung sich auf die Feststellung der Temperaturen des Beginnes der Krystallisation beschränkte, so suchte ich ein vollständiges Zustandsdiagramm der Nickel-Zinnlegierungen auszuarbeiten.

Hierbei erwies es sich, um es gleich vor auszuschicken, daß Nickel mit Zinn, außer der von GAUTIER gefundenen Verbindung Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, noch eine unter Zersetzung schmelzende Verbindung Ni<sub>2</sub>Sn bildet und daß eine dritte Verbindung im festen Zustande entsteht, die wahrscheinlich der Zusammensetzung Ni<sub>4</sub>Sn entspricht; außerdem ergab sich das merkwürdige Resultat, daß für die Nickel-Zinn-schmelzen zwei Mischungslücken im flüssigen Zustande existieren.

Die Versuchsanordnung war folgende: Die Metalle wurden in Porzellanröhren im elektrischen Ofen geschmolzen, um sie dabei vor Oxydation zu schützen wurde unter einer Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Abgewogen wurden gleiche Volumina (= 3.0 ccm). Die Temperaturen wurden mit einem Platin-Platin-Rhodium-Thermoelement bestimmt. Die nach Aufnahme der Abkühlungskurven zurückgewogenen Reguli hatten bis auf ± 0.02% das ursprüngliche Gewicht, ein Abbrand konnte also nicht konstatiert werden. Als Ausgangsmaterial dienten chemisch reines Zinn und Nickel in Drahtform; die Zusammensetzung des letzteren ist im hiesigen Institut früher (Co 1.86, Fe 0.47%, Cu in Spuren)<sup>2</sup> bestimmt worden.

In Tabelle 1 sind die den Abkühlungskurven entnommenen Daten zusammengestellt, nachdem die Temperaturen auf die Skala des Luftthermometers reduziert waren; der Schmelzpunkt des Nickels wurde nach NERNST und v. WARTENBERG zu 1451° angenommen. Die Zeitdauer der Krystallisation ist in Sekunden angegeben, nachdem sie auf eine gleiche Abkühlungsgeschwindigkeit umgerechnet war. Auf Grund der in Tabelle 1 enthaltenen Daten ist das Zustandsdiagramm Fig. 1 gezeichnet.

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 144, 752—755.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 206.

Tabelle 1.

Gewichtsprozent		Knick auf der Abkühlungskurve		Haltepunkte					
Ni	Sn	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.
100	—	1451							
95	5	1412							
90	10	1374							
80	20	1274		1135	50			843	10
70	30	1152		1136	180			860	40
67	33	1142		1185	100			853	45
65	35			1135	75	1169	20	855	40
62	38			1190	15	1170	145	855	35
60	40	1204				1170	175	837	30
55	45	1217				1165	125	782	—
50	50	1241				1158	55	760	—
45	55	1264							
42.5	57.5	1264	160						
40	60	1262	130						
37.5	62.5	1264	100	224	95				
30	70	1262	?	225	90	796	5		
25	75	1250		226	150	795	10		
22.5	77.5	1149		227	160	794	20		
20	80	1072		229	180	795	25		
15	85			229	240	793	15		
10	90			228	255	794	5		
5	95			229	400				
1	99			230	340				
—	100	281							

Auf dem Kurvenast *HG* beginnt die Krystallisation der gesättigten Mischkrystalle, deren Konzentration sich längs der gestrichelten Kurve *Hn* mit der Temperatur ändert. Den höchsten Zinngehalt von ca. 15 % erreicht der Mischkrystall bei einer Temperatur von 1135° im Punkt *n*. Durch Extrapolation findet man, daß in diesem Punkt die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation Null wird. Die Schliche von 95 und 90 % Nickel waren ganz homogen, der letztere freilich nur bei sehr langsamer Abkühlung, bei schneller sah man stellenweise etwas eutektische Struktur zwischen den großen primär ausgeschiedenen Mischkrystallen.

Eutektisch krystallisiert die Schmelze bei 1135° bei einer Zusammensetzung von 68.5 Gewichtsprozenten Nickel. Durch Extrapolation wurde gefunden, daß bei dieser Konzentration die Kurven der primären Krystallisation die Horizontale *np* schneiden, und daß

die eutektischen Zeiten hier ihr Maximum erreichen. Die Kurve GF wurde nicht durch den Punkt, der durch die Temperatur der

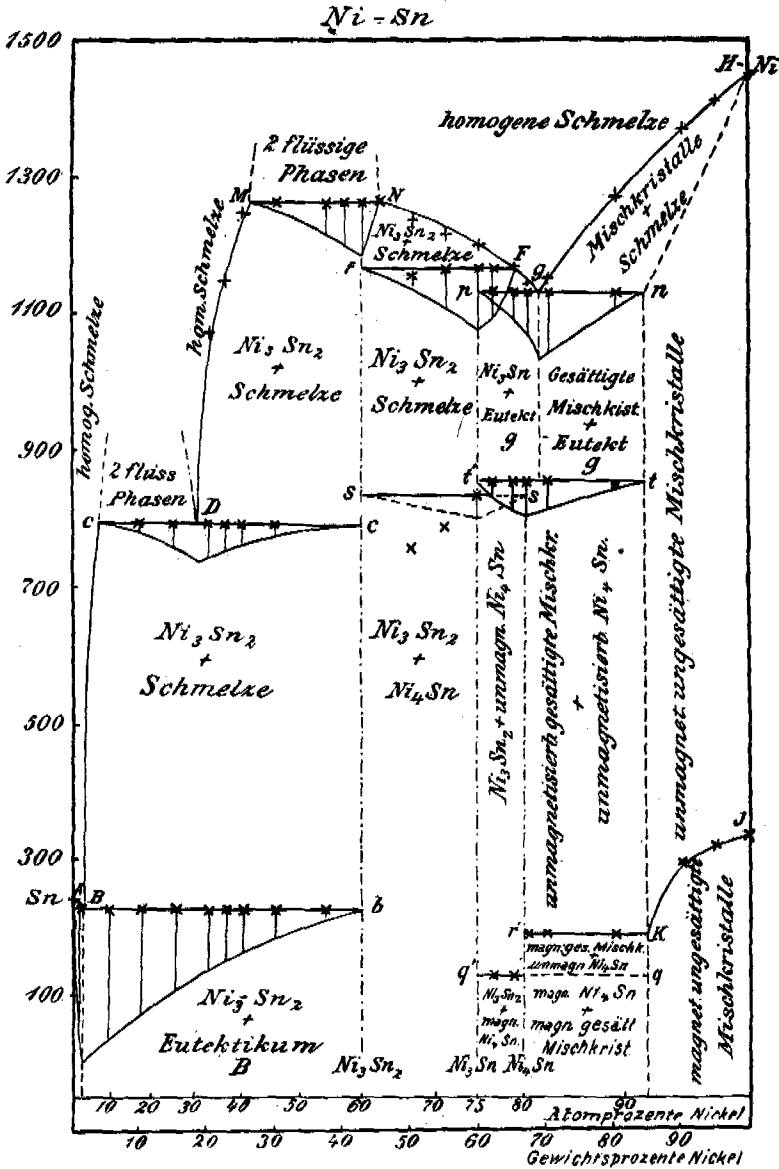


Fig. 1.

primären Krystallisation gegeben ist, gezogen, sondern oberhalb des- selben, weil die Verlängerung dieser Kurve unter die Kurve FN

fallen muß. Außerdem trat die primäre Krystallisation der Schmelze mit 57% Nickel auch mit einer Unterkühlung ein.

Bei 1162° bildet sich bei Wärmeentziehung die Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  nach folgender Gleichung:  $\text{Ni}_3\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Ni}_3\text{Sn}_2 + \text{Schmelze } F$  mit 65% Nickel. Dafs die Verbindung diese Zusammensetzung hat, ist aus folgendem ersichtlich:

1. Die eutektischen Zeiten bei 1135° werden bei 59.5% Nickel Null.

2. Die Zeitdauer der Krystallisation bei 1162° erreicht bei 60% Ni ihr Maximum.

3. Ein Schliff mit 60 Gewichtsprozenten Nickel bestand nach dem Abschrecken aus großen homogenen Polygonen, getrennt durch feine Grenzlinien, die nur bei starker Vergrößerung zu bemerken waren (Fig. 8 Tafel V).

Für 75 Atomprocente berechnen sich 59.77 Gewichtsprocente Nickel, was mit dem im Mittel gefundenen Wert von 60% recht gut übereinstimmt. Diese Verbindung haben sowohl GAUTIER als auch CHARPY übersehen, da auf der Kurve der primären Krystallisation ein Knick kaum zu bemerken ist. Auch liegt die Temperatur der Reaktion nur 25° oberhalb der eutektischen, und kann wohl mit letzterer verwechselt worden sein.  $FN$  ist die Gleichgewichtskurve der Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  und der Schmelze. Im Gegensatz zu den Bestimmungen von GAUTIER wurde kein Maximum der Schmelzkurve beobachtet, nach dessen Lage man auf die Zusammensetzung der Verbindung hätte schließen können, dagegen hielt sich die Temperatur der primären Krystallisation zwischen 30 und 45% Nickel konstant bei 1262—1264°. Dabei traten Unterkühlungen von nur wenigen Graden auf und die Bestimmung von Erhitzungskurven bestätigte, daß in diesem Konzentrationsintervall die Temperatur, bei der die Krystalle verschwinden, sich nicht ändert. Diese Erscheinung läßt sich nur so erklären, daß die Schmelze in diesem Konzentrationsbereich in zwei Flüssigkeiten zerfällt, aus denen sich bei Wärmeentziehung die Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  bildet. Ein solcher Fall ist von TAMMANN<sup>1</sup> behandelt worden. Die Zusammensetzung der beiden Flüssigkeiten  $M$  und  $N$  wird durch Extrapolation der Kurven der primären Krystallisation bis zum Schnittpunkt mit der Horizontalen  $MN$  zu 45 und 26% Ni bestimmt; diese Werte stimmen mit den Konzentrationen der beiden Flüssigkeiten, welche

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 47 (1905), 295.

durch Extrapolation der Konzentrationen, bei denen die Zeitdauer der Krystallisation verschwindet, erhalten werden, überein. Da der Unterschied der spezifischen Gewichte beider Schmelzen  $M$  und  $N$  nur gering sein kann, so ist eine schnelle Schichtenbildung in der Schmelze nicht zu erwarten; vielmehr ist anzunehmen, daß die beiden Flüssigkeiten leicht eine Emulsion bilden, aus der sich bei Wärmeentziehung die Verbindung  $Ni_3Sn_2$  bildet. Infolgedessen gelang es auch nicht nach gründlichem Rühren oberhalb  $1165^\circ$  und Absetzenlassen die Schichten in den erkalteten Legierungen wahrzunehmen.

Für die Formel  $Ni_3Sn_2$  sprechen folgende Tatsachen:

1. Die Zeitdauer der Krystallisation bei  $1262^\circ$  hat ihr Maximum bei 42.5 % Ni.
2. Die Zeitdauer der Krystallisation bei der Temperatur der Horizontalen  $Ff$  verschwindet bei 43 % Ni.
3. Bei  $229^\circ$  verschwindet die Zeitdauer der Krystallisation bei 42 % Ni.

Der Mittelwert dieser drei Bestimmungen der Zusammensetzung der Verbindung beträgt 42.5 % Ni, während der Formel  $Ni_3Sn_2$  42.63 % Ni entsprechen.

Merkwürdigerweise existiert zwischen den Punkten  $C$  und  $D$  eine zweite Mischungslücke im flüssigen Zustande. Die Gründe für die Existenz dieser Mischungslücke sind folgende:

1. Die Kurve des Beginnes der Krystallisation  $MD$  schneidet die Horizontale  $CD$  in demjenigen Punkt, in welchem die Zeitdauer der Krystallisation auf der Horizontalen  $Cc$  ihr Maximum hat.
2. Sind die eutektischen Haltepunkte der Horizontalen  $Bb$  bis zur Zusammensetzung der Verbindung  $Ni_3Sn_2$  zu verfolgen. Da eine Umhüllung der Krystalle  $Ni_3Sn_2$ , wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, nicht eintritt, so kann es sich hier nur um die Krystallisation von  $Ni_3Sn_2$  aus der Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes  $D$ , wobei sich die zweite Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes  $C$  bildet, handeln. Die Zusammensetzung der beiden Schmelzen  $C$  und  $D$ , welche bei  $775^\circ$  mit den Krystallen von  $Ni_3Sn_2$  im Gleichgewicht sind, ergibt sich aus der Tatsache, daß bei  $C$  mit 3.5 % Ni die Zeitdauer der Krystallisation bei  $775^\circ$  Null wird und bei  $D$  mit 18 % Ni ein Maximum hat. Die Existenz dieser Mischungslücke wurde ferner noch durch das Aussehen der Schliche 15 und 10 % Ni bestätigt, welche später genauer beschrieben werden sollen.

Durch Intrapolation aus der Zeitdauer der Krystallisation bei 229° wurde gefunden, daß der eutektische Punkt *B* bei 1.3% Ni liegt, 3° unter dem Schmelzpunkt des reinen Zinns. HEYCOCK und NEVILLE fanden beim Hinzufügen von 0.706 g Ni zu 420 g Zinn eine Schmelzpunkterniedrigung des Zinns um 0.775°. Wenn die Konzentration des Eutektikums 1.3% Ni beträgt, so würde bei Benutzung der Angaben von HEYCOCK und NEVILLE die eutektische Temperatur sich um 6° unterhalb des Zinnschmelzpunktes ergeben. Damit stimmt die von mir gefundene Temperatur des Eutektikums, innerhalb meiner Fehlergrenzen, überein.

Im Konzentrationsbereich zwischen 85 und 60% Ni wurde auf den Abkühlungskurven ein Haltepunkt bei 855° beobachtet, da diese Haltepunkte in den Konglomeraten, welche aus Ni<sub>3</sub>Sn und dem Mischkristall *n* bestehen, auftreten, und da bei der Temperatur dieses Haltepunktes das Eutektikum *G* verschwindet, was durch einen Vergleich der oberhalb *t*' abgeschreckten und den langsam erkalteten Legierungen leicht zu ersehen war, so findet hier eine Reaktion zwischen den Krystallen Ni<sub>3</sub>Sn und dem Mischkristall *n* statt. Das Maximum der Haltezeiten liegt bei ca. 67% Ni. Der Verbindung Ni<sub>4</sub>Sn entsprechen 66.5 Gewichtsprozent Ni. Bei 855° vollzieht sich also wahrscheinlich die Reaktion:



Da die Reaktion nicht zu Ende verläuft, so ist die Bestimmung der Konzentration des Maximums der Zeitdauer bei 855° und damit auch die Formel Ni<sub>4</sub>Sn nicht ganz sicher. Um homogene Schliffe zu erhalten und auf diese Weise die Zusammensetzung der Verbindung festzustellen, wurden Legierungen von 66, 67 und 70% Ni bis zu 12 Stunden bei einer Temperatur von 840° gehalten, doch war auch dann die Reaktion noch nicht vollständig vor sich gegangen und in den Schliffen war außer den großen Krystallen der Verbindung noch ein zweites Strukturelement zu sehen. (Fig. 10 Tafel V.)

Es wird nachher gezeigt werden, daß durch die magnetischen Untersuchungen eine weitere Stütze für die hier sich ergebende Zusammensetzung der Verbindung Ni<sub>4</sub>Sn erbracht werden kann.

Auf den Abkühlungskurven einer Legierung von der Zusammensetzung Ni<sub>3</sub>Sn wurde ein deutlicher Haltepunkt bei 837°, 20° unterhalb der Bildungstemperatur der Verbindung Ni<sub>4</sub>Sn beobachtet und auf dem Schliff der Legierung sah man, daß die großen Polygone



der Verbindung in lange nadelförmige, weniger geätzte Krystalle, zwischen denen sich ein dunkleres Element befand, zerfallen waren.

Zwischen 60 und 42.5 % Ni war der thermische Effekt der Reaktion so gering, daß letzterer nur mit ungeschütztem Thermo-  
element beobachtet werden konnte; die Haltepunkte wurden jetzt bis zu 70° tiefer gefunden, doch trat die Reaktion, wie aus den Abkühlungskurven zu entnehmen ist, mit starken Unterkühlungen ein. Daß es sich bei den Legierungen mit 50 und 55 % Ni um dieselbe Reaktion handelt, wird durch folgende Versuche bestätigt: Exponierte man diese Reguli längere Zeit der Temperatur von 830°, also einer Temperatur unter der Umwandlungstemperatur 837°, so fanden sich auf den Abkühlungskurven keine Haltepunkte, wurden dagegen die Reguli auf 850° längere Zeit erhitzt, so trat bei der Abkühlung die Reaktion wieder unter erheblicher Unterkühlung bei 780 und 760° ein. Bei den Schmelzen mit 60—67 % Ni konnte der Haltepunkt, welcher dieser Reaktion entspricht, nicht mehr beobachtet werden, doch da hier die Temperatur der Bildung der Verbindung  $Ni_4Sn$  und jener Reaktion sich nur um wenige Grade unterscheiden, so können diese beiden Wärmeeffekte auf den Abkühlungskurven voneinander nicht unterschieden werden; doch dafür, daß auch in dem Konzentrationsbereich von 60—67 % Ni die Reaktion wirklich eintritt, spricht der Umstand, daß die Haltepunkte bei 855° relativ zu lang gefunden wurden. Unter dem Mikroskop waren auf allen Schliften zwischen 67 und 42.5 % Ni die langen Nadeln von ihrem dunkler geätzten Grunde zu unterscheiden. Diese Struktur tritt nur nach starkem Ätzen mit konzentrierter HCl hervor. Da hier aus einer homogenen Krystallart zwei andere voneinander deutlich unterschiedene Krystallarten entstehen, so zerfällt hier wahrscheinlich die Verbindung  $Ni_3Sn$  in die Verbindung  $Ni_2Sn_2$  und die Verbindung  $Ni_4Sn$ .

Um die mit Hilfe der thermischen Analyse gefundenen Daten einer Kontrolle zu unterziehen, wurden die Legierungen angeschliffen und mikroskopisch untersucht.<sup>1</sup>

Zwischen 100 und 85 % Ni hatten die langsam gekühlten Legierungen eine völlig homogene Struktur, entsprechend der Bildung von Mischkrystallen. Man sah große Polygone getrennt durch feine Linien.

---

<sup>1</sup> Erschwert wurde die Untersuchung durch den Umstand, daß sowohl Nickel wie auch die Verbindungen beinahe gleich stark von Ätzmitteln angegriffen werden. Als bestes Ätzmittel erwies sich konzentriertes Königswasser.

In Anbetracht der Reaktion bei  $855^{\circ}$  und der Umwandlung bei  $837^{\circ}$  mußten die Strukturen der langsam gekühlten und der abgeschreckten Legierungen untersucht werden.

In den abgeschreckten Legierungen von 85—68.5% Ni finden sich primär ausgeschiedene Mischkristalle der Reihe Ni—n, die von körnigem Eutektikum umgeben sind, dessen Menge mit wachsendem Zinngehalt zunimmt.

Fig. 12 Tafel V zeigt einen Schliff mit 70% Ni von  $1000^{\circ}$  abgeschreckt, man sieht die weißen Mischkristalle umgeben vom dunkleren Eutektikum, dessen körnige Struktur auf dem Bilde weniger gut als unter dem Mikroskop bei starker Vergrößerung hervortritt.

Die abgeschreckten Legierungen zwischen 68.5 und 60% Ni enthielten weiße Krystalle der  $\text{Ni}_3\text{Sn}$ -Verbindung umgeben von dem Eutektikum G, das mit dem Eutektikum in den Legierungen von 85—68.5% Ni identisch ist. Schreckt man die Legierungen mit 60% Ni von  $1000^{\circ}$  in kaltem Wasser ab, so besteht der Regulus ausschließlich aus großen Polyedern, Fig. 8 Tafel V.

Zwischen 60 und 42.5% Ni sind in den abgeschreckten Legierungen zwei Strukturelemente zu sehen: die kaum geätzten weißen Krystalle der Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ , umgeben von dem schwach geätzten homogenen Strukturelement der Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}$ . Fig. 6 Taf. IV zeigt die Struktur einer abgeschreckten Legierung von 55% Ni.

In den schnell gekühlten Legierungen von 60—85% Ni ist das körnige Eutektikum G deutlich zu erkennen, kühlt man dagegen die Legierungen langsam ab, so daß die Temperatur von  $855^{\circ}$  langsam durchschritten wird, so tritt hier die früher erwähnte Reaktion ein, bei welcher sich das Eutektikum in ein homogenes Strukturelement verwandelt. In Fig. 11 und 12 Tafel V sieht man die primär ausgeschiedenen nickelreichen Mischkristalle, in Fig. 11 umgeben von der strukturlosen sekundär gebildeten Verbindung  $\text{Ni}_4\text{Sn}$ , in Fig. 12 umgeben vom körnigen Eutektikum G. In Fig. 10 Tafel V, dem Photogramm der langsam gekühlten Legierung mit 67% Ni, ist der primär ausgeschiedene nickelreiche Mischkristall dunkel gefärbt und umgeben von einem helleren homogenen Strukturelement, welches sich ebenfalls aus dem Eutektikum G gebildet hat. Dieselben Unterschiede in der Struktur des sekundären Elementes bei den langsam und schnell gekühlten Legierungen findet man auch zwischen 68.5 und 60% Ni; nur tritt hier primär die Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  und sekundär in den schnell gekühlten das Eutektikum G und

in den langsam gekühlten die Verbindung  $\text{Ni}_4\text{Sn}$  auf. (Fig. 9 Tafel V mit 65 % Ni).

In den Legierungen von 60—42.5 % Ni sind wie erwähnt bei langsamer Kühlung die Krystalle der Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  in lange Nadeln und eine stärker geätzte zweite Krystallart zerfallen. (Fig. 7 Tafel V und Fig. 4 und 5 Tafel IV).

Die Legierung von 42.5 % Ni, die nur Krystalle der Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  enthält, besteht aus unter sich homogenen Polyedern, deren Grenzen auf dem Schlitze durch sehr feine Linien angedeutet sind. Mit steigendem Sn-Gehalt tritt dann zwischen den hellen Krystallen der Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  ein sich dunkler ätzendes Element auf, dessen Menge mit wachsendem Zinngehalt zunimmt. In Fig. 3 Tafel IV sieht man die eigentümliche Verteilung der hellen Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  und das dunkle zinnreiche Eutektikum *B*.

Die Legierungen von 18—3.5 % Ni enthielten deutlich zwei Schichten, trotz sorgfältigen Umrührens. Die untere ist die nickelreichere, ihre Struktur gibt Fig. 1 Tafel IV, die hellen dendritischen Krystalle verhalten sich hier wie die Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ , die Struktur ist fast dieselbe wie in den Legierungen zwischen 42.5 und 18 % Ni (vgl. Fig. 3 Tafel IV); in der oberen zinnreichen Schicht ist eine starke Saigerung eingetreten; die in dieser Schicht besser ausgebildeten langen Nadeln der Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  haben sich auf den Boden dieser Schicht gesenkt. Ein Bild der Struktur des unteren Teiles der oberen Schicht gibt Fig. 2 Tafel IV.

Die Legierungen wurden qualitativ mit einer recht empfindlichen Magnetnadel auf ihre magnetische Permeabilität hin untersucht. Die Versuchsanordnung war die gleiche, wie bei den Bestimmungen der magnetischen Umwandlung der Nickel-Kobaltlegierungen von TAMMANN.<sup>1</sup> Da es sich erwies, daß bei Zimmer-temperatur nur Legierungen bis 60 % Ni magnetisierbar sind, wurden nur Reguli von reinem Nickel an bis zu dieser Konzentration auf ihre Umwandlungstemperatur hin untersucht.

Die Daten der Untersuchung sind in Tabelle 2 zusammengestellt und in das Zustandsdiagramm Fig. 1 eingetragen.

Vom reinen Nickel an sinkt mit wachsendem Zinnzusatz die Temperatur der magnetischen Umwandlung von 245° bis auf 190° herab um zwischen 85—67 % Ni bei den Legierungen, welche aus dem gesättigten Mischkrystall *K* und der Verbindung  $\text{Ni}_4\text{Sn}$  bestehen,

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 42 (1904), 359.

Tabelle 2.

Magnetische Umwandlung der Nickel-Zinnlegierungen.

Gehalt an Nickel in Gewichtsprozenten	Verlust der Magnetisier- barkeit beim Erhitzen in °	Wiederkehr d. Magnet. beim Abkühlen in °
100	350	325
95	350	300
90	325	280
80	195	180
70	195	180
67	192	185
65	140	120
62	145	115

sich konstant auf der Horizontalen  $rr$ , bei  $190^\circ$  zu halten. Von  $67-60\%$  Ni ist die Temperatur der Umwandlung konstant bei  $130^\circ$  auf der Horizontalen  $qq'$ .

Die Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit fällt also, wenn der Nickelgehalt von  $67$  auf  $65\%$  abnimmt, von  $190$  auf  $130^\circ$ , diesem Abfall entspricht das Verschwinden des gesättigten Mischkrystalles  $K$ , und da die Krystalle  $Ni_3Sn$  unmagnetisierbar sind, so muß bei  $130^\circ$  die Verbindung  $Ni_3Sn$  sich in eine unmagnetisierbare andere Krystallart umwandeln. Dre der Umwandlung der magnetisierbaren in die nicht magnetisierbaren Krystalle entsprechende thermische Effekt ist so gering, daß derselbe auf den Abkühlungskurven von  $20-25$  g Legierung keinen Haltepunkt bewirkte. Der Umwandlungspunkt der Verbindung  $Ni_4Sn$  konnte natürlich nach dem von mir angewandten qualitativen Verfahren in den Legierungen von  $67-85\%$  Ni nicht bestimmt werden; eine quantitative Methode müßte auch in diesen Legierungen ein deutliches Abnehmen der Magnetisierbarkeit bei  $130^\circ$  ergeben.

Die Nickel-Bleilegierungen.

Über Nickel-Bleilegierungen finden sich in der Literatur gar keine Angaben, daher schien es von Interesse, auch das Verhalten dieser beiden Metalle zueinander kennen zu lernen.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei den Nickel-Zinnlegierungen, nur mußte durch einen stärkeren Stickstoffstrom das Blei vor Oxydation geschützt werden, da Bleioxyd die Porzellengefäße stark angreift. Abgewogen wurden gleiche Volumina von  $3.8$  ccm. Beim Zurückwiegen der erkalteten Reguli fand sich ein Gewichtsverlust von  $0.5-1.5\%$  der eingewogenen Menge. Da an

den Wänden der Schmelzröhren ein Anflug von reinem Blei zu bemerken war, und die Temperatur nur bis 1500° gesteigert zu werden brauchte, so konnte angenommen werden, daß der Gewichtsverlust nur auf Kosten des Bleis zu setzen sei, und dementsprechend wurden die Konzentrationen der Legierungen korrigiert.

Die bei der Untersuchung gefundenen Daten sind in Tabelle 3 zusammengefaßt, auf Grund welcher auch das Zustandsdiagramm Fig. 2 gezeichnet ist.

Tabelle 3.

Konzentration in Gewichtsprozenten		Temp. d. Knicke in °	Haltepunkt I		Haltepunkt II	
Ni	Pb		Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.
100	—	1451				
96.9	3.1	1442	Wendepunkt 1406			
91.6	8.4	1403	1337	30	325	15
81.2	18.8	1373	1340	85	329	30
71.1	28.9	—	1339	185	330	60
61.0	39.0	—	1343	155	329	90
50.7	49.3	—	1339	120	327	125
35.4	64.6	—	1338	100	329	135
20.3	79.7	—	1341	40	327	150
15.1	84.9	1326			328	170
10.0	90.0	1223			326	190
5.0	95.0	1025			329	200
—	100	327				

Nickel geht mit Blei keine chemische Verbindung ein, man hat es mit einem Fall begrenzter Mischbarkeit sowohl im flüssigen als auch im festen Zustande zu tun.

Auf der Kurve *DC* scheiden sich primär Nickel Bleimischkristalle aus, deren Zusammensetzung sich mit der Temperatur längs der Kurve *Db* ändert, um im Punkt *b* die höchste Konzentration an Blei mit ca. 4 Gewichtsprozenten zu erreichen. Ein Schliff von 96.9% Ni war vollständig homogen.

Bei 1338° sind zwei flüssige Schichten mit dem Mischkristall *b* im Gleichgewicht. Die Zusammensetzung derselben wurde aus den eutektischen Zeiten bei 1338°, die bei 72 Gewichtsprozenten Ni ihr Maximum erreichen und bei 16% Null werden, gefunden und zweitens, durch Extrapolation der Kurven der primären Kristallisation, welche bei denselben Konzentrationen die Horizontale *Bb* schneiden. Die Punkte der Kurve *AB* geben die Löslichkeit der

Mischkrystalle in Blei an, ihre Löslichkeit nimmt mit der Temperatur schnell ab. Der zweite eutektische Punkt wurde bei der *Ni-Pb.*

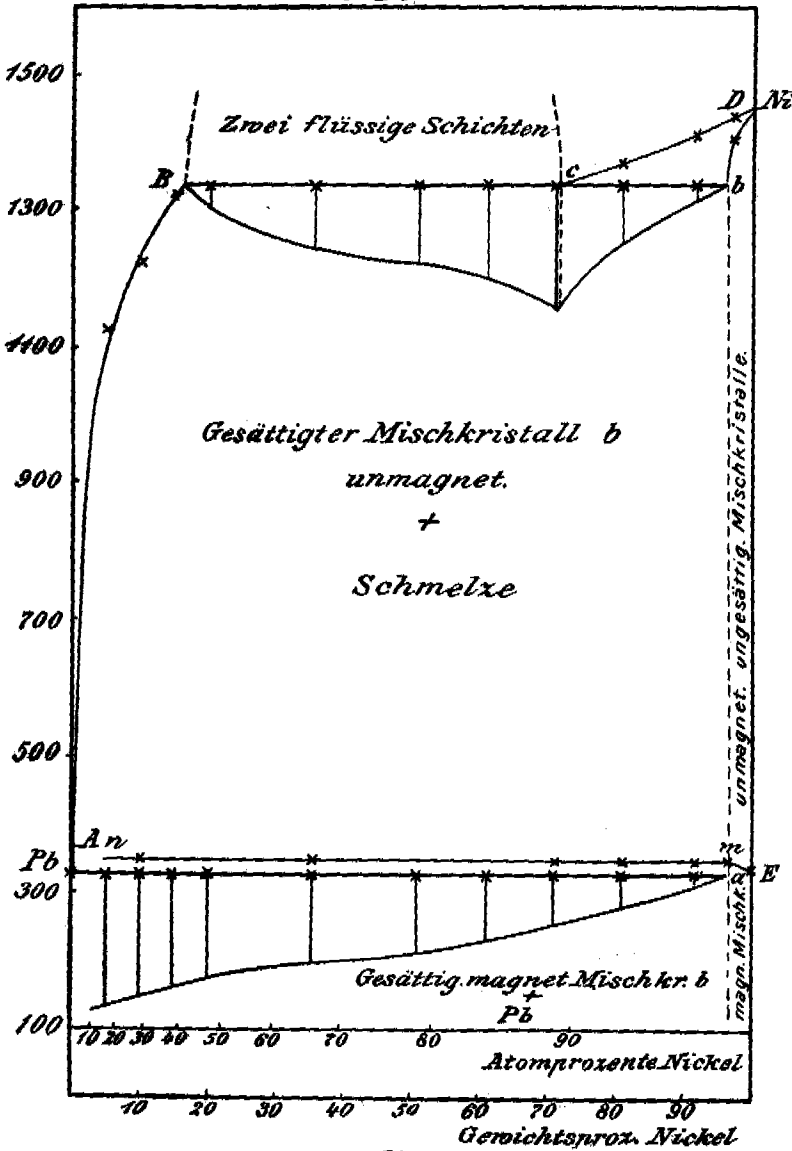


Fig. 2.

Schmelztemperatur des reinen Bleis gefunden. Bei dieser Temperatur ist also der nickelreiche Mischkrystall nicht mehr merklich in flüssigem Blei löslich.

Die mikroskopische Untersuchung bestätigte die Resultate der thermischen Analyse. Die Legierung mit 96.9% Ni war homogen und zeigte erst nach starkem Ätzen mit Königswasser auf ihrer Schiffsseite Polygone mit undeutlichen Konturen.

Auf den Schliffflächen der Legierungen mit 91.6 und 81.2% Ni waren die primär ausgeschiedenen Mischkrystalle mit dazwischenliegendem Blei zu sehen. Zwischen 16 und 72% Ni bestanden die Reguli aus zwei Schichten, welche scharf voneinander getrennt waren: die bleireiche, bestehend aus fast reinem Blei mit wenig Mischkrystallen, lag unten; die nickelreiche bestand, ebenso wie die Legierungen von 91.6 und 81.2% Ni, vorwiegend aus Polygonen der nickelreichen Mischkrystalle, zwischen denen Bleitropfen zu sehen waren. Dieselbe Struktur wie die untere bleireiche Schicht zeigen auch die Legierungen zwischen 16 und 0% Ni.

Wie die Nickel-Zinnlegierungen, wurden auch die Nickel-Bleilegierungen auf ihre magnetische Permeabilität hin untersucht. Bei Zimmertemperatur waren selbst Legierungen mit dem kleinsten Nickelgehalt magnetisierbar. Es erwies sich bei der Untersuchung, daß die Umwandlungstemperatur des Nickels durch Bleizusatz etwas erhöht wird und zwar im Maximum um ca. 5°, und dann beim gesättigten Mischkrystall bei einer Temperatur von 350° konstant wird. Im Konzentrationsbereich der beiden flüssigen Schichten wurden beide Schichten getrennt untersucht, wobei der Umwandlungspunkt bei derselben Temperatur gefunden wurde.

In Tabelle 4 sind die Resultate der magnetischen Untersuchung zusammengefaßt, welche auch im Diagramm Fig. 2 eingezeichnet

Tabelle 4.  
Magnetische Umwandlung der Nickel-Bleilegierungen.

Gehalt an Nickel in Gewichtsprozenten	Verlust der Magnetisier- barkeit beim Erhitzen in °	Wiederkehr d. Magnet. beim Abkühlen in °
100	355	395
96.9	365	340
91.6	368	338
81.2	368	339
71.1	365	337
35.4	367	335
obere Schicht		
35.4	365	335
untere Schicht		
10.0	368	337

sind. Die Umwandlungstemperatur steigt zuerst von *E* bis *m* um ca. 5° und verläuft dann längs der Horizontalen *mn* bei 350°. Haltepunkte auf den Abkühlungskurven, welche der magnetischen Umwandlung des gesättigten Mischkrystalles *m* entsprechen, wurden nicht gefunden.

### Die Nickel-Thalliumlegierungen.

In der Literatur ist über Nickel-Thalliumlegierungen nichts angegeben. Die Versuchsanordnung war bei der Untersuchung dieser Legierungen dieselbe, wie bei den Nickel-Bleilegierungen. Auf den zusammengeschmolzenen Legierungen fand sich eine geringe Menge von Schlacke, welche von den Legierungen leicht losgelöst werden konnte, so daß die Reguli zurückgewogen werden konnten; der so ermittelte Verlust an Thallium betrug in den nickelreichen Legierungen bis zu 2% der eingewogenen Menge und bei den thalliumreichen bis zu 5%. An den Wänden der Porzellanschmelzröhren waren Tropfen von Thallium, in denen Nickel nicht nachgewiesen werden konnte, stets zu bemerken. Infolgedessen wurden die Konzentrationen in der Weise korrigiert, daß der ganze Gewichtsverlust der Legierungen als Thallium berechnet wurde. In Tabelle 5 sind die korrigierten Konzentrationen und die Temperaturen der auf den Abkühlungskurven gefundenen Haltepunkte und Knicke zu finden; im Diagramm Fig. 3 wurden die Temperaturen von 400—1300° ausgelassen, da, wie ich mich überzeugt hatte, in diesem Intervall keine Reaktionen und Umwandlungen auftraten.

Tabelle 5.

Gewichtsprozent		Primäre Krystallisation	Haltepunkt I		Haltepunkt II		Haltepunkt III
Ni	Tl		Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	
100	—	1452					
99.5	0.5	1429	Wendepunkt 1396				
97.9	2.1	1421					
96.5	3.5	1412	1375	30			
96.1	11.9		1385	85			
77.5	22.5		1385	70	302	30	
57.2	42.8		1387	65	303	60	
32.1	67.9		1385	35	302	90	
16.0	84.0		1387	25	302	110	234
5.3	94.7		1387	10	302	130	238
1.2	98.8	302	—	—	302	150	234
—	100						234



Das Verhalten von Nickel zu Thallium ist fast dasselbe wie das von Nickel zu Blei: Nickel bildet mit Thallium keine Verbindung

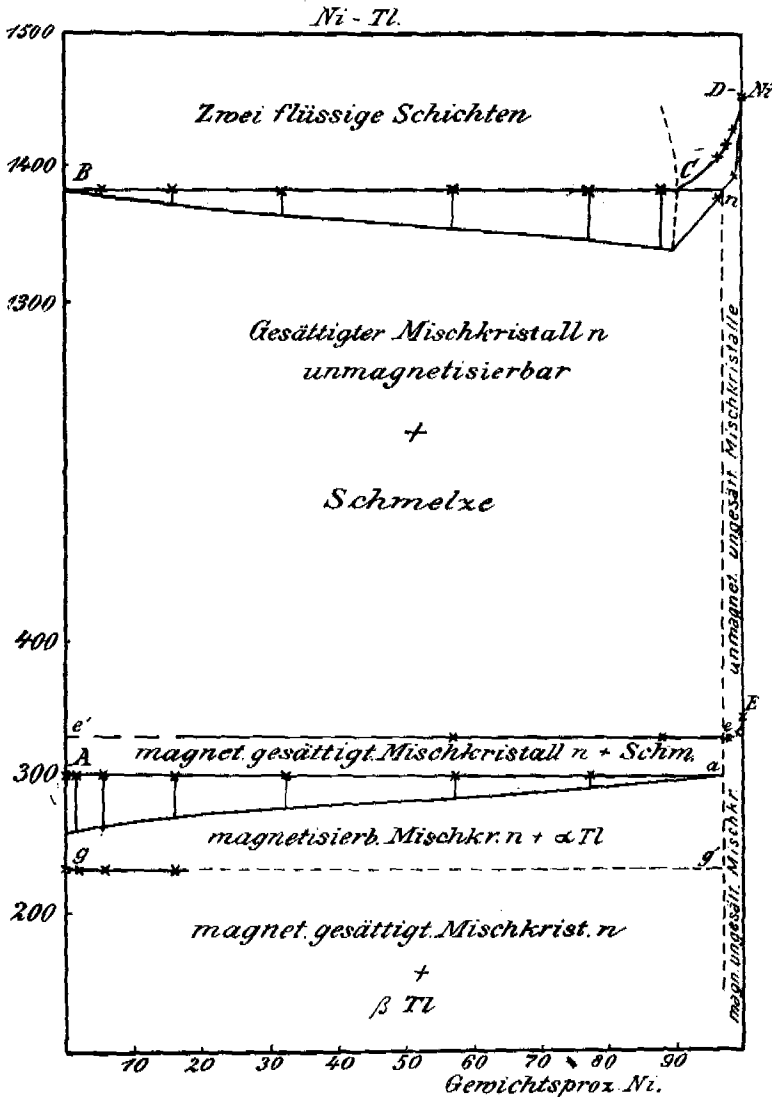


Fig. 3.

und die Metalle sind im flüssigen wie auch im festen Zustande nur im begrenzten Mafse mischbar, im festen Zustande bilden sich nickelreiche Mischkristalle.

Auf der Kurve *DC* scheiden sich primär Nickel-Thalliummisch-

krystalle aus, deren Zusammensetzung sich längs der Kurve  $Dn$  ändert. Der gesättigte Mischkrystall  $n$  enthält ca. 3% Tl. Auf der Horizontalen  $CB$  bei  $1386^\circ$  sind zwei flüssige Schichten mit den Krystallen des nickelreichen Mischkrystalles im Gleichgewicht. Die Mischungslücke im flüssigen Zustande wurde zwischen 90 und 0% Ni gefunden; in Thallium löst sich auch bei  $1386^\circ$  kein Nickel und bei  $302^\circ$  krystallisiert daher zum Schluss das reine Metall.

Die Umwandlung von  $\alpha$ - in  $\beta$ -Thallium konnte in den thalliumreichen Schmelzen deutlich gefunden werden. Dieser Umwandlungspunkt liegt bei  $324^\circ$  auf der Horizontalen  $gg'$ . In den nickelreichen Schmelzen war jedoch der thermische Effekt bei den von mir angewandten Gewichtsmengen von 20 g zu klein, um beobachtet werden zu können.

Von 0—3% Thallium waren die Legierungen vollständig homogen. Merkwürdigerweise hatten die Legierungen eine schöne silberweiße Farbe und oxydierten sich beim Erhitzen an der Luft sogar noch weniger als reines Nickel. Bei längerem Stehen an feuchter Luft bildeten sich auf der schönen silberweißen Oberfläche graue Flecke. Von 10% Tl an bestanden die Reguli aus zwei Schichten: die obere enthielt nickelreiche Mischkrystalle mit wenig nicht gelöstem Thallium, das sich sofort an der Luft oxydierte, und als schwarzer Fleck auf der Schlifffläche deutlich hervortrat. Die untere Schicht bestand aus reinem Thallium, konnte jedoch nicht gut angeschliffen werden. Bei den Legierungen mit ganz geringem Nickelgehalt hatten sich die nickelreichen Teile nicht mehr abgesetzt, die Nickelmischkrystalle waren im Thallium suspendiert.

Die magnetische Untersuchung zeigte, daß die Umwandlungstemperatur des Nickels durch Thalliumzusatz um ca.  $15^\circ$  erniedrigt wird und von der Konzentration des gesättigten Mischkrystalles  $n$  an sich nicht mehr ändert. In den thalliumreichen Legierungen wurde

Tabelle 6.  
Magnetische Umwandlung der Ni-Tl-Legierungen.

Gehalt an Nickel in Gewichtsprozenten	Verlust d. Magnetisier- barkeit beim Erhitzen in $^\circ$	Wiederkehr d. Magnet. beim Abkühlen in $^\circ$
100	355	336
99.5	340	335
97.9	335	330
96.5	332	330
88.1	330	329
57.2	332	330

der magnetische Umwandlungspunkt nicht bestimmt, weil hier das Schmelzen des Thalliums störend wirkte, in dem der Regulus vor Erreichung der Umwandlungstemperatur zerfloß.

### Die Nickel-Wismutlegierungen.

RÖSSLER<sup>1</sup> hat in einer Arbeit: „Synthese einiger Erzminerale und analoger Metallverbindungen durch Auflösen und Krystallisierenlassen derselben in geschmolzenem Metall“ gefunden, daß beim Zusammenschmelzen von 2 Gewichtsteilen Ni und 40 Gewichtsteilen Bi sich kleine Krystallnadeln bilden, welche Nickel und Wismut enthalten. Die Zusammensetzung dieser Krystalle hat er nicht näher bestimmt. Weitere Angaben über Ni-Bi-Legierungen scheinen nicht vorzuliegen.

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe, wie in den vorhergehenden Arbeiten. Um homogene Schmelzen zu erhalten, mußte, auch bei den Bi-reichen Legierungen, bis über die Schmelztemperatur des reinen Ni erhitzt werden, da sich Ni offenbar sehr langsam im Bi löst. Um die dabei durch Abbrand und Verdampfung von Bi entstandenen Konzentrationsverschiebungen zu bestimmen, wurden verschiedene Legierungen, nach beendeter Untersuchung analysiert. Es ergab sich dabei, daß in den wismutreichen Legierungen der Verlust an Wismut nicht 0.3% der gewogenen Menge überstieg, während in den nickelreichen Legierungen von 50% Ni an, ein Verlust an Bi von höchstens 0.1% stattgefunden hatte, und zwar waren die Verluste so gering, wenn die eingewogenen Metallmengen möglichst schnell auf den Nickelschmelzpunkt erhitzt wurden.

Die Resultate der thermischen Untersuchung sind in Tabelle 7 zusammengefaßt und danach ist das Zustandsdiagramm Fig. 4 gezeichnet. Der Übersichtlichkeit halber mußten die Konzentrationen in Atomprozenten gegeben werden.

Aus den Ni-Bi-Schmelzen verschiedener Konzentrationen bilden sich beim Abkühlen zwei Verbindungen: bei 638° bildet sich die Verbindung NiBi durch Einwirkung der Schmelze C mit ca. 32% Ni auf den nickelreichen Mischkrystall *c*; und bei 437° bildet sich die Verbindung NiBi<sub>2</sub> durch Einwirkung der Schmelze B mit ca. 11% Ni auf die Krystallart der Verbindung NiBi.

Wie aus dem Diagramm 4 ersichtlich, werden die Zeiten auf der Horizontalen Bb nicht Null bei einer Konzentration, bei welcher

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 9 (1895), 31.

Tabelle 7.

Gewichtsprozent		Atomprozent		Temp. des primär. Kryst.	Haltepunkt I		Haltepunkt II		Haltepunkt III	
Ni	Bi	Ni	Bi		Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.
100	—	100	—	1451						
99	1	99.72	0.28	1489						
90	10	97.1	2.9	1415	627	10				
80	20	93.5	6.5	1390	630	20				
70	30	89.3	10.7	1375	630	25				
60	40	84.3	15.7	1370	631	30				
50	50	78.2	21.8	1356	632	35	456	20		
40	60	70.5	29.5	1323	636	40	455	30		
30	70	60.5	39.5	1281	638	50	456	70		
25	75	54.4	45.6	1249	636	50	466	70		
22	78	50.2	49.8	1228	638	65	467	60		
20	80	47.2	52.8	1216	639	50	467	55	261	75
17	83	42.3	57.7	1048	638	40	465	95	264	80
15	85	38.6	61.4		640	35	472	100	272	90
10	90	28.4	71.6	630			471	110	270	100
8.5	91.5	25	75	625			472	115	270	100
7	93	21.2	78.8	621			472	85	272	160
5	95	12.7	87.3	586			470	50	273	190
3	97	9.9	90.1	455					272	270
2	98	6.7	93.3	429					273	320
1	99	3.5	96.5	382					272	360

auf der Horizontalen *Cc* das Maximum gefunden wurde. Ebenso treten auf der Horizontalen *Aa* noch Haltepunkte auf bei Konzentrationen, die weiter als das Maximum der Zeitdauer bei 472° lagen.

Außerdem nimmt die Zeitdauer der Haltepunkte bei 472° und 273° nicht regelmässig ab, sondern es wurden je nach den Abkühlungsbedingungen ganz schwankende Werte erhalten. Da schliesslich bei 638 und 472° die zweite Krystallart immer mit einer Unterkühlung auftrat, so musste der Grund jener Abnormitäten in einer Umhüllung der schon vorhandenen Krystallart bei Bildung der beiden Verbindungen NiBi und NiBi<sub>2</sub> gesucht werden; die mikroskopische Untersuchung bestätigte diese Vermutung. Durch Eintritt von Umhüllungen wird die Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindungen bekanntlich erheblich erschwert.

Bei 638° wurde ein ausgesprochenes Maximum der Zeitdauer der Reaktion bei 50.2 Atomprozent Ni gefunden, was für die Bildung

der Verbindung NiBi sprechen würde. Die Reaktion würde dann nach der Formel verlaufen:

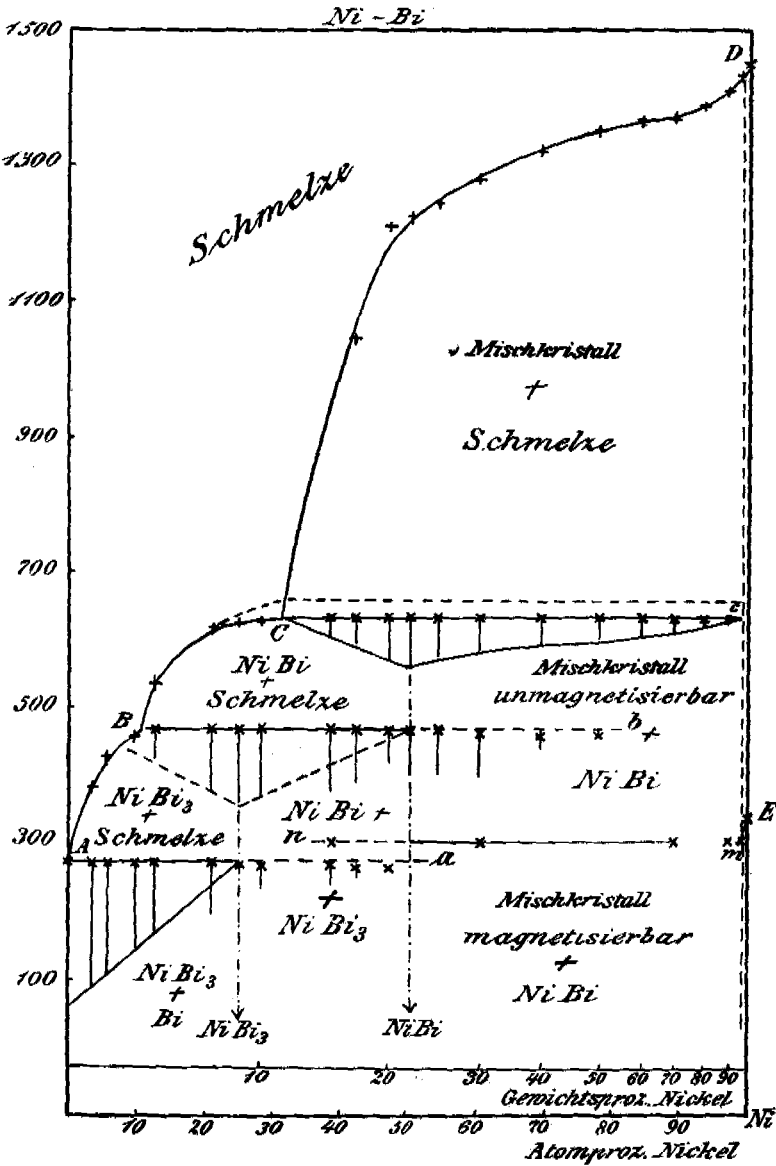
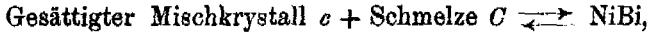


Fig. 4.

und zwar bei Wärmeentziehung im Sinne von links nach rechts. Doch verläuft die Reaktion infolge der Umhüllungserscheinungen nicht zu Ende. Sowohl die direkte Ausscheidung der Verbindung NiBi aus den Schmelzen, als auch die Reaktion der Schmelze *C* auf die nickelreichen Mischkristalle *c* tritt, wie erwähnt, mit Unterkühlung ein, infolge dessen sind die Temperaturen auf der Kurve *BC* und ebenso die Temperaturen der Reaktion auf der Horizontalen *Cc* zu niedrig gefunden worden. Die wahre Kurve des Beginnes der Krystallisation muß also etwas höher als die Kurve *BC* liegen und sich mit steigendem Nickelgehalt etwas von der gefundenen Kurve *BC* entfernen, da die Unterkühlung mit steigendem Ni-Gehalt wächst. Die wahre Kurve des Beginnes der Krystallisation und die ihr entsprechende Horizontale des nonvarianten Gleichgewichtes sind im Diagramm durch gestrichelte Linien angedeutet.

Zur Sicherstellung der Formel der Verbindung, wurden Legierungen zwischen 80 und 40 Atomprozent Ni einer Temperatur von 630° exponiert. Nach 48—60stündigem Erhitzen wurden von neuem Abkühlungskurven aufgenommen und es erwies sich, daß die Haltezeiten bei 472° zwischen 70 und 50% Ni noch nicht vollständig verschwunden waren, wenn sie auch bedeutend kleiner als vorher gefunden wurden. So war die Zeitdauer bei 60.5% Ni von 70 auf 15 Sekunden gesunken, während bei 50.2% Ni anstatt 60 Sek., 17 Sekunden gefunden wurden. Es gelang also nicht die Umhüllungen durch Exponieren vollständig zu beseitigen und daher zeigt ein Schliff von 50.2% Ni auch nicht eine ganz homogene Struktur.

Ein zweiter Versuch, eine homogene Legierung von 50% Ni zu erhalten, hatte gleichfalls nur teilweisen Erfolg. Um kleine primär ausgeschiedene Mischkristalle und damit ein größeres Angriffsfeld für die Reaktion zu erhalten, wurde eine Legierung der entsprechenden Zusammensetzung bei 1300°, d. h. im flüssigen Zustande, abgeschreckt und dann exponiert; doch auch auf diese Weise war eine homogene Struktur nicht zu erhalten. Ein dritter Versuch mißlang vollständig. Die Umhüllungen sollten durch Zerreiben und nachherigem Zusammenpressen der Legierung, auf mechanischem Wege, beseitigt werden. Doch nachdem darauf wieder bei 630° exponiert worden war, erwies sich die Legierung als zu spröde, um angeschliffen werden zu können.

Infolgedessen ist die Formel der Verbindung NiBi, wenn auch sehr wahrscheinlich gemacht, doch mit Reserve aufzunehmen.

Wie schon erwähnt, treten auch bei der Bildung der zweiten

Verbindung Umhüllungen auf. Trotzdem ist es hier möglich, die Formel der Verbindung mit größerer Sicherheit zu bestimmen.

1. Bei  $472^{\circ}$  ist ein deutlich ausgesprochenes Maximum der Zeitdauer der Reaktion bei 25% Ni vorhanden.

2. Durch Extrapolation der Zeitdauer der Krystallisation bei  $273^{\circ}$  in den Schmelzen von 3.5, 6.7 und 9.9% Ni, wo Umhüllungen ausgeschlossen sind, findet man, daß die Zeitdauer bei 25% Ni Null wird.

Auch hier gelang es nicht, durch Exponieren bei  $465^{\circ}$  die Umhüllungen vollständig zu beseitigen, doch ist ein Schliff von 25% Ni nach 60stündigem Erhitzen fast ganz homogen.

Danach hat man es bei  $472^{\circ}$  mit einer Reaktion nach folgender Gleichung zu tun:  $\text{NiBi} + \text{Schmelze } B \rightleftharpoons \text{NiBi}_3$ , wobei wieder die Reaktion bei der Abkühlung von links nach rechts verläuft.

Zum Schluß krystallisiert bei  $273^{\circ}$ , also beim Schmelzpunkt des Bi, reines Bi, welches bekanntlich unter Volumausdehnung erstarrt, wobei zwischen den Krystallen von Bi und  $\text{NiBi}_3$  Tröpfchen von Bi hervorquellen.

Die Konzentration des gesättigten Mischkrystalles  $c$  konnte auf thermischem Wege nicht mit Sicherheit bestimmt werden; jedenfalls übersteigt die Mischbarkeit nicht 0.5 Atomprozent Bi.

Bei der Ausarbeitung des Nickel-Wismutdiagramms war die mikroskopische Untersuchung die ausschlaggebende und mußte Hand in Hand mit der thermischen Analyse gehen. Hauptsächlich durch Vergleichen der Schliffflächen gleichlange exponierter Legierungen gelang es, die Zusammensetzung der beiden Verbindungen zu bestimmen.

Auf dem Kurvenast  $AB$  scheidet sich primär die Verbindung  $\text{NiBi}_3$  aus, dementsprechend sieht man auf den Schliffen der Legierungen mit 9.9% Ni bis zum reinen Bi lange Krystallnadeln der Verbindung, welche umgeben sind vom sekundär krystallisierten Bi. Fig. 1 auf Tafel VI zeigt das Photogramm einer Legierung mit 6.7% Ni. Die Krystalle der Verbindung  $\text{NiBi}_3$  sind dunkel gefärbt, während Bi den weißen Hintergrund bildet. Auffallend ist es, um wie viel stärker der Querschnitt der Nadeln vom Ätzmittel angegriffen wird, als der Längsschnitt. Geätzt wurden alle Legierungen mit verdünnter HCl.

Zwischen 9.9 und 30% Ni sind bei gewöhnlicher Abkühlungsgeschwindigkeit auf den Schliffflächen drei Krystallarten zu unterscheiden. (Fig. 2 und 3 Tafel VI.) Die weißen Krystalle der Ver-

bindung NiBi sind umhüllt von den dunkel geätzten Krystallen der Verbindung NiBi<sub>3</sub>, die Grundmasse besteht auch hier aus reinem Bi, das vom Ätzmittel nicht angegriffen wird.

Fig. 4 auf Tafel VI zeigt den Schliff einer Legierung von derselben Zusammensetzung wie Fig. 3 nach 60stündigem Exponieren bei gleicher Vergrößerung. Hier sind die umhüllten weißen Krystalle der Verbindung NiBi fast verschwunden und die Hauptmasse besteht aus der Verbindung NiBi<sub>3</sub>. Da jedoch beim Exponieren immer Saigerung auftrat, so war im unteren Teil des Regulus noch teilweise die spezifisch schwerere Verbindung NiBi zu sehen, während im oberen Teil, entsprechend der Fig. 4, noch etwas freies Bi vorhanden ist. Trotzdem spricht dieses Bild für die Annahme, daß die Verbindung die Zusammensetzung NiBi<sub>3</sub> hat. Besonders da in allen etwas nickelreicheren Legierungen, auch nach langem Exponieren, immer die Verbindung NiBi in allen Schichten der Legierungen zu sehen war.

Bei den Legierungen von 30—80% Ni sieht man auf allen Schliffen vier Krystallarten. Fig. 5 Tafel VI zeigt das Photogramm eines Schliffes mit 50.2% Ni. Hier unterscheidet man deutlich die vom Ätzmittel nicht angegriffenen, gesättigten, nickelreichen Mischkrystalle *c*, welche den anderen Strukturelementen gegenüber im Relief stehen. Diese Krystalliten sind umhüllt von der etwas dunkler gefärbten Verbindung NiBi. Dazwischen sieht man die stark geätzte Verbindung NiBi<sub>3</sub>, als dunkle Krystallmasse und schließlich in ihr noch helle Reste von Bi. Unter dem Mikroskop ist das Ni von Bi noch besser zu unterscheiden, als auf dem Photogramm, da Ni etwas gelblich aussieht, während Bi weiß erscheint.

Wie schon erwähnt, gelang es nicht, durch Erhitzen auf 620° eine Legierung zu erhalten, die nur aus der bei 638° sich bildenden Krystallart besteht. Fig. 6 Tafel IV gibt das Photogramm eines Schliffes mit 50.2% Ni nach 60stündigem Exponieren. Die Menge der Verbindung NiBi hat bedeutend zugenommen, der nickelreiche Mischkrystall ist auf der photographierten Stelle verschwunden, in dem unteren Teil des Regulus aber noch vorhanden, außerdem sind noch sowohl NiBi<sub>3</sub> Krystalle als auch Bi in erheblichen Mengen vorhanden.

Von 80—99.5% Ni enthalten die Legierungen zwei Krystallarten: den nickelreichen Mischkrystall, umgeben von der Verbindung NiBi.

Die Legierung mit 99.5% Ni bestand aus einer einzigen



Krystallart, woraus zu folgern ist, daß krystallisiertes Ni etwas Bi aufzunehmen imstande ist.

Auf ihre magnetische Permeabilität hin wurden die Ni-Bi-Legierungen wie auch die Ni-Sn-Legierungen qualitativ untersucht. Die Resultate der Untersuchung sind in Tabelle 8 zusammengefaßt und in das Diagramm Fig. 4 eingezeichnet.

Tabelle 8.  
Magnetische Umwandlung der Ni-Bi-Legierungen.

Gehalt an Ni in Atomprozenten	Verlust der Magnet. beim Erhitzen in °	Wiederkehr der Magnet. beim Abkühlen in °
100	355	335
99.7	335	310
97.1	330	315
89.3	335	310
60.5	335	305
38.6	330	310

Man sieht, daß durch Bi-Gehalt von 0.5% die Umwandlungstemperatur des Ni um ca. 20° erniedrigt wird und dann, von 99.5% Ni, an sich mit steigendem Bi-Gehalt nicht mehr ändert. Da wegen der Umhüllungen bei allen Legierungen bis zu ca. 32% Ni der primär gebildete nickelreiche Mischkrystall vorhanden ist, so wurde die magnetische Umwandlungstemperatur bei 325° bei allen Legierungen bis zu dieser Konzentration gefunden. Wismutreichere Legierungen waren bei Zimmertemperatur unmagnetisierbar. Die beiden Ni-Bi-Verbindungen sind daher unmagnetisch.

Die Erniedrigung der Umwandlungstemperatur des Ni durch Bi-Zusatz spricht für die Bildung von nickelreichen Mischkrystallen.

#### Die Nickel-Chromlegierungen.

Angaben über Ni-Cr-Legierungen habe ich nicht finden können. Die Versuchsanordnung war bei den nickelreichen Schmelzen, dieselbe wie bei Ni-Sn, die chromreichen, mit 10 und 20% Ni, konnten dagegen nur in Magnesiumschmelzröhren geschmolzen werden, da das Porzellan sehr schnell zerfressen wurde. Um das Thermoelement zu schützen, wurden die Porzellanschutzhöhren bei den letztgenannten Schmelzen mit Platinblech und Magnesia umgeben.

Da das Chrom noch oberhalb 1560° zähflüssig ist, was beim Röhren deutlich zu fühlen war, so gelang es häufig erst nach mehr-

maligem Schmelzen homogene Legierungen zu erhalten. Das sich beim Schmelzen bildende Chromoxyd, wie auch das Porzellan lösten sich nach dem Erkalten leicht vollständig vom Metall ab, so daß durch Zurückwiegen der Abbrand genau bestimmt werden konnte. Er betrug zwischen 0.5 und 1.0% des Gesamtgewichtes. Durch eine Analyse wurde nachgewiesen, daß der Gewichtsverlust nur auf Kosten des Chroms zu setzen ist.

Die Daten der thermischen Analyse sind in Tab. 9 zusammengefaßt und ins Diagramm Fig. 5 eingetragen.

Tabelle 9.

Gewichtsprocente		Temp. des Beginns der Krystallisation in °	Temp. des Endes der Krystallisation in °
Ni	Cr		
100	—	1452	
98	2	1450	1445
90	10	1445	1318
80	20	1430	1375
70	30	1402	1344
60	40	1377	1331
50	50	1332	1307
45	55	1318	1295
42	58	1290	
40	60	1345	1311
30	70	1507	1370
20	80	1545	?
10	90	1550	?
—	100	1553	

Die Kurve des Beginnes der Krystallisation der Ni-Cr-Schmelzen besteht aus zwei Ästen, die sich im Punkt *B* schneiden. Auf diesen beiden Ästen scheiden sich einerseits nickelreiche, andererseits chromreiche Mischkrystalle aus. Bei der nickelreichen Mischkrystallreihe war das Krystallisationsintervall auf den Abkühlungskurven deutlich ausgeprägt. Bei der chromreichen Reihe ist der thermische Effekt jedoch so klein und das Intervall so groß, daß das Ende der Krystallisation bei 10 und 20% Ni nicht mehr bestimmt werden konnte. Die Kurve des Beginnes der Krystallisation verläuft hier am Anfang fast horizontal, um erst bei 30% Ni stark abzufallen. Eine Reaktion im festen Zustande konnte nicht nachgewiesen werden, trotzdem die Abkühlungskurven bis auf 200° herunter verfolgt wurden.

Die mikroskopische Untersuchung bestätigte in der Hauptsache die Resultate der thermischen Analyse.

Legierungen von 100—70% Ni sind vollständig homogen; man sieht große Polygone der nickelreichen Mischkristallreihe, umgrenzt von feinen Linien. Fig. 1 Tafel VII zeigt das Photogramm eines

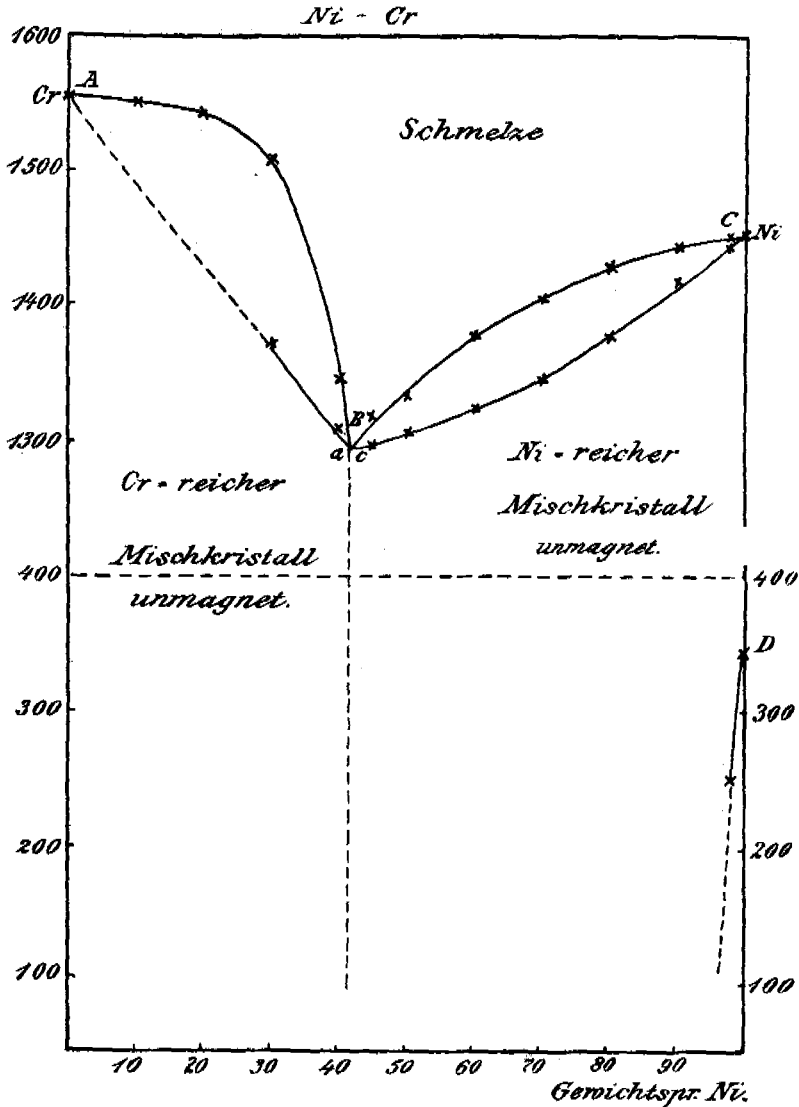


Fig. 5.

Schliffes von 80% Ni bei 180facher Vergrößerung. Zwischen 70 und 43% Ni sind die Mischkristalle nicht mehr in dem Grade homogen. Die Polygone sind noch gut zu erkennen, jedoch ist der

nickelreichere Kern der Krystalle stärker geätzt und daher dunkler, als die chromreichen Grenzflächen. (Fig. 2 Tafel VII mit 60% Ni.)

Bei der tiefsten Temperatur des Beginnes der Krystallisation bei 42% Ni zeigte dagegen ein Schliff eutektische Struktur. (Fig. 3 Taf. VII.) Offenbar hat man es hier mit einer Mischungslücke zu tun und aus einer Schmelze von dieser Zusammensetzung krystallisieren die Endglieder beider Mischkrystallreihen gleichzeitig. Die Grenzen dieser Mischungslücke *ae* konnten jedoch weder thermisch noch mikroskopisch festgestellt werden, da die Lücke in jedem Fall sehr klein ist und schon bei einer geringen Konzentrationsverschiebung überschritten wird. Nach vielen Versuchen wurde eine Legierung mit 42.5% Ni hergestellt, in der noch Spuren von Eutektikum zwischen den großen Krystallen zu finden waren. Die Mischkrystalle der chromreichen Reihe sind bei gewöhnlicher Abkühlungsgeschwindigkeit inhomogen, was ja auch wegen des großen Krystallisationsintervalls zu erwarten war. (Fig. 4 Tafel VII mit 30% Ni.) Jedoch konnten bei sehr langsamer Abkühlungsgeschwindigkeit fast vollständig homogene Krystalle der chromreichen Reihe erhalten werden, auf deren Schlißflächen große Polygone mit chromreicherem, hellerem Kern und stärker geätzten, dunkleren, nickelreichen Säumen zu beobachten sind. (Fig. 5 Tafel VII mit 30% Ni.)

Bei der magnetischen Untersuchung der Ni-Cr-Legierungen erwies es sich, daß schon bei 90% Ni die Magnetisierbarkeit des Nickels bei Zimmertemperatur verschwunden ist. Um die Frage zu entscheiden, ob die Umwandlungstemperatur durch Cr-Zusatz erhöht oder erniedrigt wird, wurde eine Legierung von 98% Ni hergestellt und es zeigte sich, daß ihre Umwandlungstemperatur um 100° gesunken war.

Tabelle 10.

Magnetische Umwandlung der Ni-Cr-Legierungen.

Gehalt an Ni in Gewichtsprozenten	Verlust der Magnet. beim Erhitzen in °	Wiederkehr der Magnet. beim Abkühlen in °
100	355	336
98	255	240

#### Die Nickel-Magnesiumlegierungen.

Über die Legierungen des Nickels mit Magnesium ist kaum etwas bekannt. In der Literatur findet sich nur eine Angabe von

PARKINSON,<sup>1</sup> der behauptet, daß die Metalle sich nicht legieren lassen, und neuerdings eine Arbeit von A. COEHN<sup>2</sup> und SIEMENS, die auf elektrolytischem Wege Nickel-Magnesiumlegierungen herstellten und angaben, daß Ni bis zu ca. 3% Mg in fester Lösung aufnimmt.

Gearbeitet wurde bis zu 40% Ni in Glasschmelzröhren in einer Wasserstoffatmosphäre und, da Nickel sich leicht in Magnesium löst, brauchte man nur wenig über die Temperatur des Beginnes der Krystallisation zu erhitzen, was mit einem Bunsenbrenner leicht zu erreichen war. Von 40% Ni an wurde im elektrischen Ofen in Porzellanröhren gearbeitet; über die Schmelzen strich ein schneller Wasserstoffstrom, wodurch Oxydation vermieden wurde. Magnesium greift Porzellan sehr stark an und es gelang nur durch schnelles Erhitzen die Perforation der Schmelzröhren zu vermeiden. Das Thermoelement konnte erst kurz vor der Aufnahme der Abkühlungskurven in die geschmolzene Legierung eingeführt werden. Versuche, die Metalle in Graphitröhren zu schmelzen, mißlingen, da sich dabei Carbide bildeten, ebenso erwiesen sich Schmelzröhren aus Magnesia als unbrauchbar, da Kohlenstoff aus dem elektrischen Ofen durch die Wände des Gefäßes in die geschmolzenen Metalle hineindifundierte. Der Abbrand konnte nicht durch Zurückwiegen der Legierungen bestimmt werden, da die Reguli sich nicht intakt vom Porzellan und der Schlacke befreien ließen. Es wurden daher Analysen aus verschiedenen Konzentrationsgebieten ausgeführt, wobei es sich ergab, daß sowohl in den nickel- sowie magnesiumreichen Legierungen der Gewichtsverlust an Magnesium nicht 0.2% überstieg, während in den mittleren Konzentrationen eine Abnahme des Magnesiumgehaltes von 0.5% gefunden wurde.

Die Resultate der Abkühlungskurven sind in Tabelle 11 zusammengefaßt und ins Diagramm Fig. 6 eingezeichnet.

Auf dem Kurvenast *FE* ist Nickel mit den Schmelzen im Gleichgewicht. Im Punkte *E* bei 1082° krystallisiert die Schmelze eutektisch, bei einer Zusammensetzung von 89% Ni. Durch Extrapolation wurde gefunden, daß bei dieser Konzentration die Kurven der primären Krystallisation die Horizontale *ee'* schneiden und daß die eutektischen Zeiten hier ihr Maximum erreichen. Da noch bei 1% Mg ein deutlicher Haltepunkt auf der Abkühlungskurve gefunden wurde und die Zeiten auf der Horizontalen *ee'* erst bei 0% Mg Null werden, so krystallisiert aus der Schmelze reines Ni.

<sup>1</sup> *Journ. Chem. Soc.* 20 (1867), 117.

<sup>2</sup> *Z. f. Elektrochem.* 8 (1902), 591 und *Z. anorg. Chem.* 41 (1904), 299.

Tabelle 11.

Gewichts- prozente		Primäre Krystallis. in °	Haltepunkt I		Haltepunkt II		Haltepunkt III	
Ni	Mg		Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.
100	—	1452						
99	1	1435	1060	20				
95	5	1272	1077	85				
92	8	1155	1080	105				
90	10		1084	130				
87	13	1097	1080	70				
85	15	1140	1082	50				
82	18	1145						
80	20	1144			769	20		
75	25	1145			769	30		
70	30	1139			767	60		
65	35	1112			769	110		
60	40	1072			767	130	499	10
55	45	997			768	145	509	20
50	50	930			765	80	508	20
40	60	652					512	60
35	65	537					512	90
30	70	536					512	70
20	80	515					513	30
10	90	637					512	10
—	100	651						

Im Punkt *D* krystallisiert die Verbindung  $Ni_2Mg$  aus der Schmelze. Für die Formel dieser Verbindung sprechen folgende Daten:

1. Die Zeitdauer der Krystallisation bei der Temperatur der Horizontalen *ee'* verschwindet bei 82.6% Ni.

2. Bei 768° verschwindet die Zeitdauer auf der Horizontalen *Cc* bei 82.9% Ni.

3. Ein Schliff mit 83% Ni war homogen.

Die Formel  $Ni_2Mg$  verlangt 82.8% Ni.

Die Kurve der primären Krystallisation konnte nicht zur Bestimmung der Formel der Verbindung benutzt werden, da die Temperatur des Beginnes der Krystallisation in den Schmelzen mit 75, 80 und 83% Ni konstant bei 1145° gefunden wurde. Da also hier ein Maximum nicht auftritt, sondern die Kurve des Beginnes der Krystallisation scheinbar ein horizontales Stück besitzt, so wäre es möglich, daß hier, ebenso wie beim  $Ni_3Sn_2$ , sich die Verbindung

Ni<sub>2</sub>Mg aus zwei flüssigen Schichten bildet. Doch da es hier nicht möglich war, nach dem Zusammenschmelzen längere Zeit zu warten, bis eine Trennung der beiden flüssigen Schichten sich vollzog, da

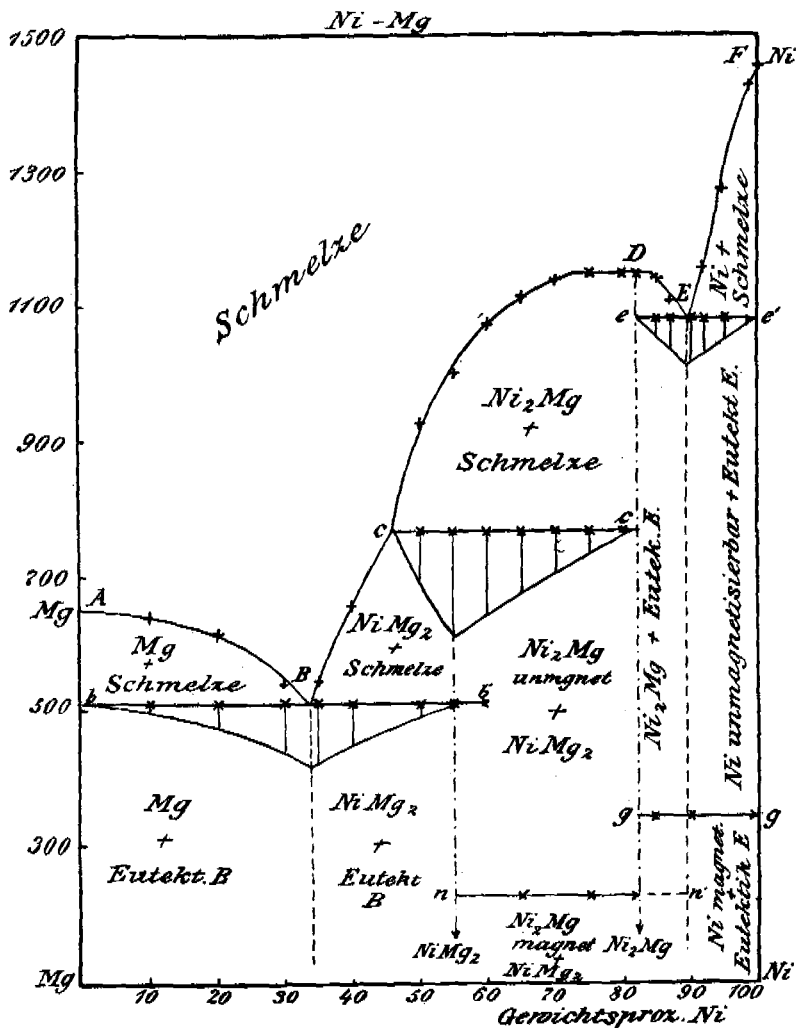


Fig. 6.

sonst das Schmelzrohr perforiert und die Lösung ausgelaufen und verbrannt wäre, so kann diese Frage nicht mit Sicherheit entschieden werden. Bei 768° reagiert die Verbindung Ni<sub>2</sub>Mg mit der Schmelze C unter Bildung einer zweiten Verbindung, der wahrscheinlich die

Formel  $\text{NiMg}_2$  zukommt. Bei Wärmeentziehung würde demnach die Verbindung sich nach folgender Gleichung bilden:



Auf der Horizontalen  $Cc$  wurde ein deutlich ausgesprochenes Maximum der Zeitdauer bei 55% Ni gefunden. Für die Formel  $\text{NiMg}_2$  berechnen sich 54.65% Ni. Doch treten bei Bildung dieser Verbindung Umhüllungserscheinungen auf und daher wurden auf der Horizontalen  $bb'$  noch Haltepunkte bis zu 65% Ni gefunden. Infolgedessen ist auch ein Schliß mit 55% Ni nicht homogen, sondern besteht aus drei Krystallarten: die Verbindung  $\text{Ni}_2\text{Mg}$ , umhüllt von der Verbindung  $\text{NiMg}_2$  und zwischen dieser noch etwas Eutektikum (Fig. 3 und 4 Tafel VIII). Zweitens spricht für die Formel  $\text{NiMg}_2$  noch der Umstand, daß nach Extrapolation aus den eutektischen Zeiten bei 512° der Legierungen mit 35 und 40% Ni, wo Umhüllungen nicht auftreten können, die Zeitdauer der Krystallisation bei 54,9% Ni Null wird. Ein Versuch die Legierungen zu exponieren und auf diese Weise die Umhüllungen zu beseitigen, mißglückte, da die Schmelzröhren durchgefressen wurden und das Magnesium sich zu schnell oxydierte.

Der zweite eutektische Punkt  $B$  liegt bei 512° und einer Konzentration von 34% Ni. Durch Extrapolation wurde gefunden, daß bei dieser Zusammensetzung die Kurven der primären Krystallisation  $AB$  und  $CB$  die eutektische Horizontale  $bb'$  schneiden und daß die Zeiten der Krystallisation hier ihr Maximum erreichen. Längs der Kurve  $AB$  scheidet sich primär Mg aus, da die Zeiten auf der Horizontalen  $bb'$  erst bei reinem Magnesium verschwinden. Die mikroskopische Untersuchung bestätigte vollständig die Resultate der thermischen Analyse.

Zwischen 100 und 89% Ni war primär ausgeschiedenes Nickel, umgeben vom Eutektikum, zu sehen. Fig. 11 Tafel IX zeigt einen Schliß einer Legierung mit 95% Ni.

Fig. 10 Tafel IX gibt das Photogramm eines Schliffes von 90% Ni. Hier sieht man deutlich die schöne lamellare Struktur des Eutektikums.

Von 89—83% Ni sind die primär ausgeschiedenen Krystalle der Verbindung  $\text{Ni}_2\text{Mg}$  von demselben Eutektikum umgeben. Hier sind die Krystalle der Verbindung vom Ätzmittel stärker angegriffen als das Eutektikum (Fig. 9 Tafel IX mit 85% Ni).

Die Verbindung  $\text{Ni}_2\text{Mg}$  krystallisiert in dünnen blätterförmigen



Krystallen, die sich leicht spalten lassen und mit bloßem Auge zu sehen sind. Die frische Schlißfläche hat eine rötliche Farbe und läuft an der Luft schnell an. Fig. 8 Tafel IX gibt das Photogramm eines Schlißes von 83% Ni.

Zwischen 83 und 55% Ni sind deutlich zwei Krystallarten zu sehen: die Verbindung  $Ni_2Mg$ , die meistens aus großen Blättern besteht, die von der Verbindung  $NiMg_2$  umgeben sind. Die Verbindung  $NiMg_2$  ist stärker geätzt und erscheint daher dunkler als die Krystalle von  $Ni_2Mg$  (Fig. 7 Tafel IX mit 70% Ni).

Auf Fig. 5 und 6 Tafel VIII mit 65 und 60% Ni sind außer diesen beiden Krystallarten noch Spuren vom magnesiumreichen Eutektikum zu sehen, das vom Ätzmittel ganz ausgefressen ist und daher auf dem Photogramm schwarz aussieht.

Wie schon erwähnt, konnte keine homogene Legierung, die aus der Verbindung  $NiMg_2$  bestand, erhalten werden. Fig. 3 und 4 Tafel VIII zeigen ein und denselben Schliß bei verschieden starker Vergrößerung. Man sieht die langen Nadeln der Verbindung  $Ni_2Mg$ , umgeben von den dunkler geätzten Krystallen der Verbindung  $NiMg_2$ , zwischen denen man noch Eutektikum findet.

Fig. 2 auf Tafel VIII gibt das Photogramm eines Schlißes von 35% Ni, man sieht hier die primär ausgeschiedenen  $NiMg_2$ -Krystalle, vom gut ausgebildeten, lamellaren Eutektikum *B* umgeben.

Von 35% Ni an bis zum Magnesium sieht man reines Mg, das vom Ätzmittel stark angegriffen ist, umgeben vom Eutektikum *B* (Fig. 1 Taf. VIII). Hier ist die Struktur des letzteren weniger deutlich zu erkennen, da nur schwach geätzt werden durfte, um das Mg nicht vollständig zu zerstören.

Auf eine empfindliche Magnetnadel wirkten die Legierungen von 100—55% Ni ein. Von reinem Nickel an nimmt der Magnetismus

Tabelle 12.

Die magnetische Umwandlung der Ni-Mg-Legierungen.

Gehalt an Ni in Gewichtsprozenten	Verlust der Magnet. beim Erhitzen in °	Wiederkehr der Magnet. beim Abkühlen in °
100	355	340
90	350	345
85	355	335
82	235	230
75	235	235
65	230	235

beständig ab. Die Bestimmung der Temperatur der magnetischen Umwandlung ergab, daß die Umwandlungstemperatur des Ni durch Mg-Zusatz bis zu 83% Ni nicht geändert wird, was zu erwarten war, da die Konglomerate von 100—83% aus Nickelkristallen und der Verbindung  $Ni_3Mg$  bestehen.

Von 83—55% Ni wurde die magnetische Umwandlungstemperatur bei 235° gefunden. Bei dieser Temperatur wandeln sich die magnetisierbaren Krystalle der Verbindung  $Ni_3Mg$  in unmagnetisierbare um.

### Die Legierungen des Nickels mit Zink.

Über die Legierungen des Nickels mit Zink waren mir bei Beginn meiner Arbeit außer einer älteren Arbeit von SEEBECK<sup>1</sup> in den Poggendorfer Annalen, nur noch eine Arbeit von HEYCKOK und NEVILLE<sup>2</sup> bekannt. Die letzteren fanden, daß der Schmelzpunkt des Zinks durch geringen Nickelzusatz um ein Geringes erniedrigt wird.

Gearbeitet wurde in Porzellanröhren über dem Gebläse. Um die Metalle vor Oxydation zu schützen, wurde ein Wasserstoffstrom über die geschmolzenen Legierungen geleitet. In der Hoffnung ein leichteres Zusammenschmelzen der Metalle zu erzielen, benutzte ich nicht, wie bei den vorherigen Legierungen, Nickeldraht, sondern Nickel in Pulverform. Aus den Resultaten dieser Untersuchung glaubte ich auf eine Verbindung von der Formel  $NiZn_6$  schließen zu sollen. Da sich jedoch Nickelpulver nur sehr langsam im flüssigen Zink löste, konnte ich nur Legierungen bis zu 17% Ni herstellen.

Nach Beendigung der Arbeit erfuhr ich, daß die Ni-Zn-Legierungen gleichzeitig von Herrn V. TAFEL untersucht waren, und daß Herr TAFEL eine Verbindung  $NiZn_6$ , welche mit Zn bis zu 12.5% Ni eine Reihe von Mischkrystallen bildet, nachgewiesen hatte. Um die Differenz zwischen meinen Resultaten und denen von Herrn V. TAFEL aufzuklären, stellte ich Legierungen mit 17 und 21% Ni her, indem ich zu ihrer Herstellung Nickeldraht verwandte. Hierbei ergab sich, daß das kompakte Nickel sich erheblich schneller im flüssigen Zink löste als das Nickelpulver von MEBCK, die so erhaltenen Legierungen waren vollständig homogen und die Lösung des Nickels ging besonders dann gut vonstatten, wenn ich dasselbe

<sup>1</sup> Pogg. Ann. 10 (1827), 203.

<sup>2</sup> Journ. Chem. Soc. 71 (1897), 383.

in kleinen Portionen in das flüssige Zink eintrug. In dem auf diese Weise von mir untersuchten Konzentrationsgebiet von 0—21% Ni, stimmen meine Resultate mit denen von Herrn V. TAFEL in der Hauptsache überein.

In Tabelle 13 sind die Resultate der thermischen Untersuchung zusammengestellt und im Teildiagramm Fig. 7 eingezeichnet.

Tabelle 13.

Gewichtsprocente		Temperatur des Knickes in °	Haltepunkt	
Ni	Zn		Temp. in °	Zeitdauer in Sek.
—	100	419		
0.5	99.5		418	225
2	98	582	419	185
5	95	670	419	185
7.5	92.5	728	419	110
11	89	767	419	50
13	87	815	418	30
15	85	830		
17	83	838	Wendepunkt 745	
21	79	857	Wendepunkt 880	

Längs der Kurve AB beginnt die Krystallisation einer Reihe von Mischkrystallen, welche als Lösungen von Zink in der Verbindung

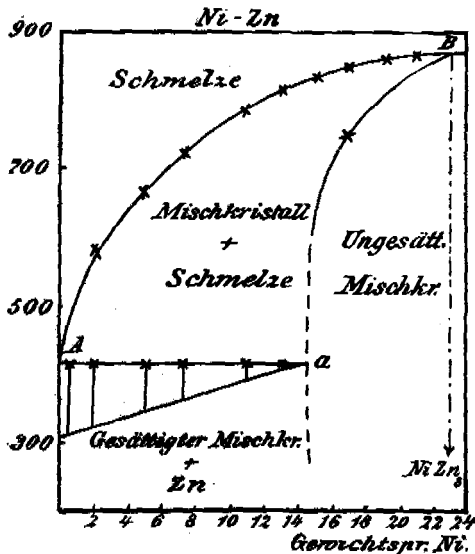


Fig. 7.

NiZn<sub>3</sub> aufzufassen sind. Zwischen 0 und 14.5% Ni erstarrt die Schmelze sekundär bei 419°, bei der Schmelztemperatur des Zinks. Eine Erniedrigung des Zinkschmelzpunktes konnte mit dem von mir benutzten Galvanometer nicht gefunden werden. Durch Extrapolation wurde gefunden, dass bei 14.5% Ni die Haltezeiten auf der Horizontalen A a Null werden. Zwischen 14.5 und 23% Ni wurde auf den Abkühlungskurven nur

ein Knick mit deutlich ausgesprochenem Intervall gefunden, man hat es demnach mit einer Bildung von Mischkrystallen von  $\text{NiZn}_3$  mit Zn zu tun, der gesättigte Mischkrystall liegt bei ca. 14.5% Ni.

Die mikrographische Untersuchung bestätigte die Resultate der thermischen Analyse. Von 23—14.5% Ni waren die Legierungen ganz homogen und bei vorsichtigem Ätzen mit HCl-Dämpfen sah man feine Grenzlinien der Krystalle. Von 14.5—0% Ni waren die primär ausgeschiedenen Mischkrystalle umgeben von fast reinem Zn, doch waren Spuren eutektischer Struktur zu erkennen, was für die von HEYOKOK und NEVILLE und die von Herrn V. TAFEL<sup>1</sup> gefundene Schmelzpunkterniedrigung des Zn spricht.

Eine Differenz in den Resultaten von Herrn TAFEL und mir besteht daher nur bei der Bestimmung der Konzentration des gesättigten Mischkrystalles. Während Herr TAFEL den gesättigten Mischkrystall bei 12.5% Ni angibt, fand ich noch bei 13% Ni einen deutlichen Haltepunkt auf der Abkühlungskurve und dementsprechend auf der Schlißfläche der Legierung noch Eutektikum. Durch Extrapolation aus den Zeiten bei 419° finde ich den gesättigten Mischkrystall bei 14.5% Ni, doch waren möglicherweise meine Schmelzen mit 11 und 13% Ni nicht oxydfrei.

Bei Zimmertemperatur waren alle von mir untersuchten Ni-Zn-Legierungen unmagnetisierbar.

#### Die Legierungen des Nickels mit Cadmium.

Zum Schluß untersuchte ich die Legierungen des Nickels mit Cadmium, doch mußte ich mich auch hier mit der Untersuchung nur eines kleinen Konzentrationsgebietes von 0—15% Ni begnügen, da die Verluste an Cadmium durch Sieden schon bei 20% Ni sehr groß sind.

Angaben über Ni-Cd-Legierungen sind mir nicht bekannt.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie auch bei den Ni-Zn-Legierungen. Die Resultate der thermischen Untersuchung sind in Tabelle 14 zusammengefaßt und in Fig. 8 eingezeichnet.

Durch diese Untersuchung ist die Bildung einer Verbindung von der Formel  $\text{NiCd}_4$  wahrscheinlich gemacht.

Auf der Horizontalen CB scheidet sich eine Krystallart  $\alpha$  primär aus, welche bei 501° mit der Schmelze unter Bildung der Verbindung  $\text{NiCd}_4$  reagiert. Die Zeitdauer der Reaktion konnte nicht für die Bestimmung der Verbindung benutzt werden, da sie zu

<sup>1</sup> Metallurgie 4 (1907), 781.

Tabelle 14.

Gewichtsprocente		Temp. d. Beginns d. Krystallis. in °	Haltepunkt I		Haltepunkt II		Haltepunkt III	
Ni	Cd		Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.
—	100	321	Zeitd. 260''					
5	95	462	321	160				
10	90	502	322	60				
18	87				501	65	404	10
15	85	641	641		502	60	405	30

unregelmäßig mit der Konzentration sich änderte. Dagegen verschwinden die Haltezeiten bei 321° bei einer Konzentration von 12% Ni und eine Legierung dieser Zusammensetzung bestand aus nur einer Krystallart. Für die Formel  $NiCd_4$  berechnen sich 11.53% Ni.

Bei 404° tritt im festen Zustande eine Reaktion auf, deren Wärmeeffekt auf den Abkühlungskurven deutlich zu bemerken ist. Diese Reaktion ist mit einer starken Volumvergrößerung verbunden, da bei dieser Temperatur die Schmelzröhren regelmäßig gesprengt wurden.

Längs der Kurve BA scheidet sich die Verbindung  $NiCd_4$  primär aus der Schmelze aus. Bei 321° krystallisiert reines Cd, das bei seiner Schmelztemperatur kein Ni löst.

Auf den Schliffflächen der Legierungen mit 5 und 10% Ni sind zwei Krystallarten zu sehen, primär ausgeschiedenes  $NiCd_4$ , umgeben von Cd. Eine Legierung mit 12.03% Ni ist homogen. Die Legierungen mit 13 und 15% Ni bestanden wieder aus zwei Krystallarten, von denen die eine sich beim Ätzen mit HCl-Dämpfen wie die Verbindung  $NiCd_4$  verhielt.

Wie die Ni-Zn-Legierungen, so waren auch die Ni-Cd-Legierungen bis zu 15% Ni bei Zimmertemperatur unmagnetisierbar

In folgender Tabelle (15) sind die Hauptresultate der Arbeit zusammengestellt:

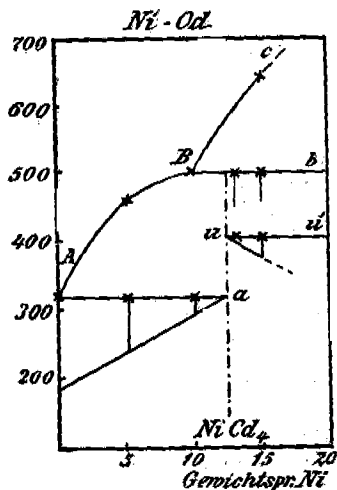


Fig. 8.

Tabelle 15.

Die Legierungen	Mischbarkeit im flüssigen Zustande	Mischbarkeit im festen Zustande	Verbindungen
Ni—Sn	Mischungslücke zwischen 26—45% Ni, 3.5—18% Ni	von 100—85% Ni	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> , Ni <sub>3</sub> SnNi <sub>4</sub> Sn
Ni—Pb	Mischungslücke zwischen 16—72% Ni	von 100—98% Ni	keine
Ni—Tl	Mischungslücke zwischen 0—90% Ni	von 100—97% Ni	keine
Ni—Bi	vollständige	v. 100—99.5% Ni	NiBiNiBi <sub>3</sub>
Ni—Cr	vollständige	v. 100—42.5% Ni von 42—0% Ni	keine
Ni—Mg	vollständige	keine	Ni <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> , NiMg <sub>3</sub>
Ni—Zn	vollständige bis zu 27% Ni	von 14.5—23% Ni	NiZn <sub>3</sub>
Ni—Cd	vollständige bis zu 15% Cd	keine bis zu 15% Cd	NiCd <sub>4</sub>

Zum Schlufs sei es mir gestattet Herrn Professor Dr. G. TAMMANN für seine Anregung zu dieser Arbeit, wie auch für seinen mir freundlichst gewährten Rat und Beistand aufrichtigst zu danken.

*Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen 9. November 1907.