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

XXXIV.

**Natrium-Blei-, Natrium-Kadmium-, Natrium-Wismut- und
Natrium-Antimonlegierungen.**

Von

C. H. MATHEWSON.

Mit 4 Figuren im Text.

Einleitung.

Über Natriumlegierungen liegen bisher folgende ausführliche Arbeiten vor:

1. KURNAKOW, Über die gegenseitigen Verbindungen der Metalle¹, eine vergleichende Studie der Verbindungen zwischen Natrium und Quecksilber, Natrium und Blei, Natrium und Kadmium und Natrium und Wismut. 2. KURNAKOW, Über die Schmelztemperaturen der Natrium-Kaliumlegierungen². 3. KURNAKOW und PUSCHIN, Über die Legierungen des Thalliums³, in der die Schmelzkurve der Natrium-Thalliumlegierungen festgestellt ist und 4. SCHÜLLER, Zur Kenntnis der Natriumamalgame⁴. Diese Arbeit gibt ein vollständiges Zustandsdiagramm der Natrium-Quecksilberlegierungen.

Da KURNAKOW in seiner ersten Arbeit ausschließlich die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation bestimmt hat, und da man aus dem Verlauf der durch solche Bestimmungen festgestellten Schmelzkurve nicht mit Sicherheit alle vorhandenen Verbindungen auffinden und noch weniger die Zusammensetzungen derselben bestimmen kann, so habe ich die Untersuchung der Legierungen von

¹ Z. anorg. Chem. **23** (1900), 439.

² Z. anorg. Chem. **30** (1902), 109.

³ Z. anorg. Chem. **30** (1902), 86.

⁴ Z. anorg. Chem. **40** (1904), 3.

Natrium mit Blei, Kadmium und Wismut wiederholt und außerdem noch die nicht untersuchten Legierungen von Natrium mit Antimon untersucht.

Bei dieser Untersuchung habe ich die von G. TAMMANN gegebenen Regeln über thermische Analyse berücksichtigt.

Das Versuchsverfahren war für alle untersuchten Metallpaare wesentlich dasselbe und ist ausführlich früher bei der Beschreibung der Natrium-Zinnlegierungen¹ angegeben worden. Auf eventuelle kleine Änderungen, die bei den Untersuchungen der anderen Legierungen notwendig waren, ist an der betreffenden Stelle hingewiesen.

1. Natrium-Blei.

GAY LUSSAC und THENARD² haben eine Natrium-Bleilegierung von 20 Gewichtsproz. Na durch direktes Zusammenschmelzen der Metalle in einer Röhre von schwer schmelzbarem Glas erhalten.

Durch Einwirkung von Blei in Form von Feilspänen auf über-schüssiges Natriumammonium und Entfernung des Natriumammoniums durch Abgießen und Waschen mit flüssigem Ammoniak erhielt JOANNIS³ eine Legierung von der Formel Na_2Pb , deren Zusammensetzung sich mit der Menge des Natriumammoniums nicht änderte, so lange dieses im Überschufs vorhanden war.

Nach G. TAMMANN⁴ ist Blei wenig löslich in Natrium, die maximale Menge, die sich in 100 g auflöst, betrug nur 1.25 gm, und verursachte eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.21° .

HEYCOCK und NEVILLE⁵ fanden eine Erniedrigung von 0.3° .

Dieselben Verfasser⁶ haben Natrium bis zu 0.0216 Gramm-Atom in 100 g Blei gelöst und die dieser Konzentration entsprechende Erniedrigung zu 5.04° gefunden. Um die Erniedrigung für 1 Gramm-Atom Natrium in 100 g Blei in Übereinstimmung mit der berechneten molekularen Erniedrigung zu bringen, muß man nach HEYCOCK

¹ *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 94.

² *Récherches physico-chimiques*, Paris 1811.

³ Sur quelques alliages bien définis de sodium. *Compt. rend.* **114** (1892), 585.

⁴ Zur Konstitution der Legierungen. *Zeitschr. phys. Chem.* **3** (1889), 445.

⁵ Lowering of the freezing point of sodium by the addition of other metals. *Journ. Chem. Soc.* **55** (1889), 668.

⁶ The lowering of the freezing points of Cd, Bi and Pb when alloyed with other metals. *Journ. Chem. Soc.* **61** (1892), 888.

und NEVILLE annehmen, daß die gelösten Natriummoleküle teilweise 5- und teilweise 6atomig sind. Dieser Schluss ist aber nicht zulässig, da, wie wir später sehen werden, das Blei nicht als reines Blei, sondern in Form von Na-haltigen Mischkristallen sich ausscheidet.

GREEN¹ stellte Natrium - Bleilegierungen von den Konzentrationen 10, 19.5 und 31.7 Gewichtsproz. Na dar und bestimmte ihre Dichten in Anilin. Nach seinen Angaben waren die Dichten resp. 23.4, 24.6 und 41.1 % größer als die aus deren Zusammensetzung und den Dichten der Komponenten berechneten Werte, was auf die Bildung wenigstens einer Verbindung mit einem Na-Gehalt, der den Na-Gehalt der Verbindung Na_2Pb übersteigt, hinweist.

Die Schmelztemperaturen von Natrium - Bleilegierungen für 28 Konzentrationen sind von KURNAKOW² veröffentlicht worden. Die Schmelzkurve zeigt zwei Maxima, und der Verfasser konstatiert zwei Natrium-Bleiverbindungen, Na_2Pb und NaPb_3 .

Da im Intervalle 71—89 Atomproz. Na nur zwei Konzentrationen von KURNAKOW untersucht wurden und besonders mit Rücksicht auf die Beobachtungen von GREEN und den Umstand, daß Zinn, ein nahe verwandtes Element, eine Verbindung Na_4Sn gibt³, war es wünschenswert, eine ausführliche thermische Untersuchung der betreffenden Konzentrationen anzustellen.

Zur Untersuchung wurden je 20 g des Gemenges von reinem Natrium und reinem Blei angewandt. Die benutzten Schmelzröhren aus Jenenserglas wurden weder vom Blei noch vom Natrium merklich angegriffen.

Beim Zusammenschmelzen der Metalle fand beim Schmelzpunkt des Bleis eine plötzliche Temperaturerhöhung durch Entwicklung der Verbindungswärme statt. Diese betrug 100—200° bei den Schmelzen von 31.6—26.4 Gewichtsproz. Na. Durch diese plötzliche Temperatursteigerung sprangen hin und wieder die Glasröhren.

Tabelle 1, S. 174 enthält die thermischen Daten der 35 aufgenommenen Abkühlungskurven nebst den zugehörigen Konzentrationen.

¹ *Chem. News* 62, 314.

² l. c.

³ l. c.

Tabelle 1.

Nr.	Gew.-% Natrium (Abge- wogen)	Gewichts-% Natrium (wegen Oxydat. korrigiert)	Atom-% Natrium (wegen Oxydat. korrigiert)	Temp. der Knicke in °	Eutektische Kristallisation	
					Temp.	Zeit
1	Reines Natrium, Smp. 97.5°, Kristallisationszeit 360 Sek.					
2	62.5	61.0	93.4	293	97°	250
3	42.0	41.0	86.2	355	97	115
4	32.6	31.6	80.6	385		
5	30.9	30.0	79.4	Ausscheidung v. Na ₄ Pb bei 386° Kristallisationszeit 140 Sek.		
6	28.2	27.4	77.2	384	373	30
7	27.1	26.4	76.3	379	373	55
8	26.5	25.8	75.8		373	100
9	26.1	25.4	75.4	378	373	80
10	24.6	24.0	73.9	392	375	60
11	24.0	23.4	73.2	394	380	40
12	22.9	22.3	72.0	399	380	25
13	22.0	21.4	71.0	403		
14	20.0	19.5	68.5	404		
15	19.0	18.5	67.1	Ausscheidung v. Na ₃ Pb bei 405° Kristallisationszeit 100 Sek.		
16	18.4	17.9	66.2	404	322	10
17	16.5	16.7	63.2	386	326	60
18	14.6	14.2	59.7	351	327	90
19	13.9	13.6	58.5		329	130
20	12.6	12.3	55.7	343	329	60
21	11.3	11.0	52.6	362	329	25
22	10.0	9.8	49.4	Ausscheidung v. NaPb bei 367° Kristallisationszeit 110 Sek.		
23	8.7	8.5	45.5	359	298	35
24	7.5	7.3	41.4	343	302	80
25	6.8	6.6	38.8	317	300	120
26	6.3	6.2	37.3		301	140
27	5.5	5.4	33.9	308	299	55
28	5.3	5.2	33.0	310	300	45
29	4.6	4.6	30.1	318		
30	4.0	4.0	27.4	Ausscheidung v. Na ₂ Pb ₅ bei 319° Kristallisationszeit 140 Sek.		
31	3.6	3.6	25.0	318	307	30
32	3.3	3.3	23.4	317	307	50
33	2.7	2.7	21.1		307	115
34	1.8	1.8	14.4	312	307	40
35	Reines Blei, Smp. 326.9°, Kristallisationszeit 110 Sek.

Fig. 1.

Die Gründe für die Existenz von vier NaPb-Verbindungen.

1. Na₄Pb.

Die Verbindung, welche mit der Schmelze bei den Temperaturen des Astes *ABC* im Gleichgewicht ist, muß die der Formel Na₄Pb entsprechende Zusammensetzung besitzen, denn:

1. Findet man durch graphische Interpolation, daß das Maximum auf dem Kurvenaste ABC bei einer Konzentration von 80.0 Atomproz. Na zwischen den Grenzen 79.4 Atomproz. Na und 80.6 Atomproz. Na liegt.

2. Werden die Kristallisationszeiten bei der Temperatur 97° auf der eutektischen Horizontalen Aa , bei einer Konzentration von 80.2 Atomproz. Na Null.

Das Mittel aus diesen Konzentrationen beträgt 80.1 Atomproz. Na und stimmt mit dem Na-Gehalt 80.0 Atomproz., welchen die Formel Na_4Pb verlangt, hinreichend überein.

2. Na_2Pb .

Diese Verbindung, welche mit der Schmelze auf der Kurve CDE im Gleichgewicht ist, muß die Formel Na_2Pb haben, weil

1. durch Interpolation man das Maximum D auf dem Aste CDE bei einer Konzentration von 67.35 Atomproz. Na, zwischen den Grenzen 66.2 Atomproz. Na und 68.5 Atomproz. Na findet, und weil

2. die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei der Temperatur 329° auf der Horizontalen Ee bei 67.0 Atomproz. Na Null wird.

Das Mittel aus jenen Konzentrationen ist 67.2 Atomproz. Na. Die Formel Na_2Pb fordert einen Na-Gehalt von 66.66 Atomproz.

3. NaPb .

Diese Verbindung, welche mit der Schmelze auf der Kurve EFG im Gleichgewicht ist, muß aus folgenden Gründen die Formel NaPb besitzen.

1. Das Maximum des Kurvenastes EFG liegt bei 49.4 Atomproz. Na zwischen den Konzentrationen 45.5 Atomproz. Na und 52.6 Atomproz. Na.

2. Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 329° auf der Horizontalen Ee wird bei 50.2 Null.

3. Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 301° auf der Horizontalen Gg wird bei 49.2 Null.

Das Mittel aus diesen Konzentrationen beträgt 49.6 Atomproz. Na. Dieser Wert stimmt mit der für die Verbindung NaPb berechneten Konzentration von 50.0 Atomproz. Na befriedigend überein.

4. Na_2Pb_5 .

Die Verbindung, welche mit der Schmelze auf der Kurve GLH im Gleichgewicht ist, besitzt aus folgenden Gründen die Formel Na_2Pb_5 .

1. Das Maximum auf dem Kurvenaste GLH liegt bei 27.6 Atomproz. Na, zwischen den Grenzen 25.0 Atomproz. Na und 30.1 Atomproz. Na.

2. Die Kristallisationszeit bei der Temperatur 301° auf der eutektischen Horizontalen Gg verschwindet bei 29.5 Atomproz. Na.

3. Die Kristallisationszeit bei der Temperatur 307° auf der eutektischen Horizontalen Hh verschwindet bei 27.5 Atomproz. Na.

Als Mittel dieser Konzentrationen ergibt sich 28.2 Atomproz. Na in guter Übereinstimmung mit dem aus der Formel Na_2Pb_5 berechneten Wert von 28.57 Atomproz. Na.

Tabellen 2 und 3 geben einen Überblick über die Zusammensetzungen und Schmelzpunkte der Verbindungen und eutektischen Konglomerate.

Tabelle 2.

Natrium, Blei und deren Verbindungen.

	Formeln	Schmelzpunkte in $^\circ$	Natriumgehalt (korrigiert)		Natriumgehalt(berechn. aus den Formeln)	
			Gewichts-%	Atom-%	Gewichts-%	Atom-%
<i>A</i>	Na	97.5				
<i>B</i>	Na_4Pb	386	30.0	79.4	30.8	80.0
<i>D</i>	Na_2Pb	405	18.5	67.1	18.2	66.7
<i>F</i>	NaPb	367	9.8	49.4	10.0	50.0
<i>L</i>	Na_2Pb_5	319	4.0	27.4	4.3	28.6
<i>J</i>	Pb	326.9				

Tabelle 3.

Eutektische Konglomerate.

	Bestandteile	Schmelzpunkte in $^\circ$	Natriumgehalt (korrigiert)	
			Gewichts-%	Atom-%
<i>C</i>	$\text{Na}_4\text{Pb} + \text{Na}_2\text{Pb}$	373	25.8	75.8
<i>E</i>	$\text{Na}_2\text{Pb} + \text{NaPb}$	329	13.6	58.5
<i>G</i>	$\text{NaPb} + \text{Na}_2\text{Pb}_5$	301	6.2	37.3
<i>H</i>	$\text{Na}_2\text{Pb}_5 + \text{Pb}$	307	2.7	21.1

Da der Unterschied im Na-Gehalt der Legierungen von den Zusammensetzungen, die den Formeln Na_2Pb_5 und NaPb_3 entsprechen, ein sehr kleiner ist (4.3 Gewichtsproz. Na — 3.6 Gewichtsproz. Na) wäre es zweifelhaft, obwohl die Konzentrationen durch Analyse kontrolliert wurden, ob die Formel Na_2Pb_5 die richtige wäre. Um eine weitere Kontrolle auszuführen, habe ich die Versuche mit Konzentrationen Nr. 30 und 31 (Tab. 1, S. 174), die ungefähr diesen Formeln entsprechen, unter Anwendung von Vaselineöl als Schutz gegen Oxydation wiederholt. Als Resultat ergab sich, daß die Schmelze von der Zusammensetzung 3.6 Gewichtsproz. Na (NaPb_3) einen deutlichen Knick unter der Temperatur der primären Ausscheidung (bei 307°) zeigte, während die Schmelze von der Zusammensetzung 4.0 Gewichtsproz. Natrium (Na_2Pb_5) sich wie ein einheitlicher Stoff verhielt. Damit ist die Existenz der Verbindung Na_2Pb_5 erwiesen.

Die meisten der Beobachtungen von KURNAKOW habe ich in das Diagramm (S. 175) eingetragen und mit dem Zeichen $\odot$ kenntlich gemacht. Die Kurve $ABKGLHJ$ ist die von KURNAKOW gefundene Schmelzkurve.

Ich möchte auf die Tatsache hinweisen, daß die von KURNAKOW und mir bestimmten Temperaturen des Beginnes der Kristallisation gut übereinstimmen, und doch sind die Endresultate so sehr verschieden. Während auf Grund der alten von KURNAKOW angewandten Methode derselbe zum Resultat gelangte, daß nur zwei Verbindungen, Na_2Pb und NaPb_3 , existieren, ergibt sich auf Grund der von mir benutzten Methode, daß Natrium und Blei die vier Verbindungen Na_4Pb , Na_2Pb , NaPb und Na_2Pb_5 miteinander eingehen.

Verbindet man mit KURNAKOW die von ihm bestimmten Punkte m , D , n und K durch einen Kurvenzug, so macht man die Voraussetzung, daß zu Beginn der Kristallisation in jenen vier Punkten dieselbe Kristallart sich abscheidet. Beschränkt man sich nun mit KURNAKOW auf die Bestimmung dieser Temperaturen, so ist man jeder Kontrolle über die Berechtigung dieser Annahme beraubt. Es ist eben erheblich sicherer und praktischer, auch auf die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation zu achten, als die Koordinaten der Schmelzkurve mit möglichster Sorgfalt festzustellen.

Eine besondere Eigentümlichkeit des Natrium-Blei-Zustandsdiagrammes ist seine Einfachheit; jeder Verbindung entspricht ein Maximum auf der Schmelzkurve und keine der vier Verbindungen

zeigt im untersuchten Temperaturintervalle (von der Temperatur der primären Ausscheidung bis auf 150°) eine Umwandlung, die man unter Verwendung von 20 gm Legierung thermisch auffinden konnte.

Zwei von den Verbindungen, Na_2Pb und Na_4Pb bilden miteinander Mischkristalle. Die Konzentration der gesättigten Mischkristalle von Na_2Pb in Na_4Pb liegt bei c und beträgt ungefähr 78.5 Atomproz. Na, die von Na_4Pb in Na_2Pb , bei c^1 und beträgt 70.0 Atomproz. Na. Bei der Temperatur der Horizontalen cCc^1 zerfällt die Schmelze C nach folgender Gleichung in zwei gesättigte Mischkristalle:

Die Zeitdauer auf den Horizontalen hHh^1 erstreckt sich nicht bis zum reinen Blei, sondern bis zu der Konzentration von 4.1 Atomproz. Na. Folglich ist die Existenz einer Reihe von bleireichen Mischkristallen anzunehmen, deren Sättigungskonzentration 4.1 Atomproz. Na beträgt.

Die Oxydationsgeschwindigkeit der Natrium-Bleilegierungen wächst mit steigendem Na-Gehalt schnell und übertrifft von 50 Atomproz. Na an die des reinen Natriums. Aus diesem Grunde war es nicht möglich, Schliffe der Legierungen herzustellen, ich mußte mich also auf eine Untersuchung der Bruchflächen beschränken. Zu diesem Zwecke wurde die zu untersuchende Legierung unter Vaselineöl in mehrere Stücke gebrochen und die Bruchflächen derselben bei schwacher Vergrößerung untersucht.

Der Regulus mit 80 Atomproz. Na, der aus Kristallen der Verbindung Na_4Pb besteht, kann schon mit den Fingern zerdrückt werden. Seine Bruchfläche war hellgrau und besaß eine feinkristallinische Struktur. Mit steigendem Na-Gehalt nimmt die Sprödigkeit der Reguli schnell ab, so daß man von einem Regulus mit 86 Atomproz. Na leicht Späne abschneiden kann. Außerdem tritt in den Na-reichen Legierungen Saigerung ein, wodurch man die Kristalle der Verbindungen Na_4Pb in dem unteren Teile der Reguli findet.

Die Verbindung Na_3Pb ist von hellblauer Farbe, sehr spröde und überzieht sich an feuchter Luft ein wenig langsamer als die Verbindung Na_4Pb mit einer feuchten, braunschwarzen Schicht. Die

Gegenwart dieser Verbindung erkennt man leicht auf den Bruchflächen aller Reguli von 75—60 Atomproz. Na, indem sich die blauen Kristalle gut von den grauen Eutektika abheben. Außerdem erkannte man deutlich, daß die Reguli von 70—66 Atomproz. Na nur aus blaugefärbten Kristallen bestanden; ein Eutektikum zwischen denselben war nicht zu erkennen. Diese Beobachtung bestätigt die Existenz der Reihe von Mischkristallen zwischen 70 und 66 Atomproz. Na. Auf den Bruchflächen der Reguli mit höherem Bleigehalt (höher als 40 Atomproz. Pb) konnten die verschiedenen Strukturelemente nicht mehr voneinander unterschieden werden.

Die Verbindungen NaPb und Na_2Pb_5 besaßen ungefähr dieselbe Härte, die der des Kalkspats sich näherte. Die Verbindungen Na_4Pb und Na_2Pb waren etwas weniger hart, doch erheblich härter als Gips.

2. Natrium-Kadmium.

Den ersten Beitrag zur Literatur über Natrium-Kadmiumlegierungen lieferte SONNENSCHN¹, der einen silberweißen kristallinen Regulus präparierte, indem er Natrium zu geschmolzenem Kadmium im Atomverhältnis 1:1 hinzufügte. Die Kristalle waren nach seinen Angaben kleine Oktaeder mit Würfel- und Dodekaederflächen.

Nach TAMMANN² und HEYCOCK und NEVILLE³ löst Natrium bei seinem Schmelzpunkte etwas weniger als 4% Kadmium, wodurch eine Gefrierpunktserniedrigung von ungefähr 2° hervorgebracht wird. Die Erniedrigung für 1 Gramm-Atom Kadmium in 100 g Natrium würde auf die Formel Cd_4 für das in Na gelöste Kadmium hinweisen, wenn das Natrium sich ohne Kadmiumgehalt aus der Lösung abscheidet.

Die von HEYCOCK und NEVILLE⁴ zu 5.69° gefundene Erniedrigung für 0.01575 g Na in 300 g Cd weist auf einatomige Na-Moleküle in geschmolzenem Kadmium hin.

KURNAKOW⁵ hat einwandfrei das Vorhandensein einer Na-Cd-Verbindung von der Formel NaCd_2 nachgewiesen. Diese Verbindung

¹ Über einige kristallisierte Legierungen. *Journ. prakt. Chem.* 67 (1856), 163.

² l. c.

³ l. c.

⁴ l. c.

⁵ l. c.

entspricht dem höchsten Maximum der von ihm bestimmten Schmelzkurve, die ich in Fig. 2 (S. 182) durch eine punktierte Linie (*A m n D E F s H*) wiedergegeben habe, welche die von ihm gefundenen (und von mir durch umkreiste Punkte, $\odot$, bezeichneten) Temperaturen des Beginnes der Kristallisation verbindet. Diese Verbindung wurde von dem genannten Verfasser in reinem Zustande erhalten und zwar durch Behandlung einer Na-reichen Schmelze mit Alkohol, die das überschüssige Natrium entfernte. Eine Analyse der so erhaltenen Kristalle ergab eine gute Übereinstimmung mit der angegebenen Formel.

Tabelle 4.

Nr.	Gew.- ^o / ₁₀₀ Natrium (Ab- gewogen)	Gewichts- ^o / ₁₀₀ Natrium (wegen Oxy- dation korr.)	Atom- ^o / ₁₀₀ Natrium (wegen Oxy- dation korr.)	Temp. der Knicke in °	Haltepunkte		Haltepunkte	
					Temp. in °	Zeit	Temp. in °	Zeit
1	Reines	Natrium, Smp.	97.5°, Kristallisationszeit	450	Sek.			
2	55.0	53.7	85.0	288	—	—	95	360
3	39.0	38.1	75.0	318	—	—	95	290
4	33.6	32.4	70.0	—	329	10	94	240
5	28.9	28.0	65.5	—	329	30	—	—
6	25.8	25.1	62.0	—	331	50	95	210
7	20.6	20.0	55.0	342	332	40	94	160
8	17.5	17.0	50.0	354	332	25	—	—
9	13.6	13.4	43.0	370	330	10	95	80
10	10.5	10.3	36.0	382	—	—	95	20
11	9.5	9.3	33.3	—	Ausscheid. v. NaCd ₂ bei 385° Kristallisationszeit 190 Sek.			
					Eutektikum			—
12	8.3	8.1	30.0	383	338	25	—	—
13	7.2	7.0	27.0	378	339	60	—	—
14	6.1	6.0	24.0	366	346	100	—	—
15	5.2	5.2	21.0	—	346	190	—	—
16	4.9	4.9	20.0	350	346	100	—	—
17	4.0	4.0	17.0	358	346	20	—	—
18	3.8	3.8	16.2	—	Ausscheid. v. NaCd ₂ bei 360° Kristallisationszeit 180 Sek.			
19	3.4	3.4	14.2	355	—	—	285	30
20	3.0	3.0	13.0	352	—	—	285	50
21	1.6	1.6	7.5	307	—	—	285	140
22	1.7	1.1	5.0	296	—	—	286	170
23	Reines Kadmium, Smp. 322°, Kristallisationszeit 180 Sek.							

Ferner fand KURNAKOW noch ein zweites Maximum bei etwa 17 Atomproz. Na, und zwischen 50 und 80 Atomproz. Na einen

Fig. 2.

ganz eigentümlichen Verlauf der Schmelzkurve. Gerade dieser letzte Befund KURNAKOWS veranlafste mich, ein vollständiges Zustandsdiagramm der Natrium-Kadmiumlegierungen auszuarbeiten.

Die Herstellung der Schmelzen erfolgte wie bei den Natrium-Zinnlegierungen¹ durch direktes Zusammenschmelzen der reinen Metalle (stets 20 g Gesamtgewicht) in Schmelzröhren aus Jenenser-glas im Wasserstoffstrom.

Beim Zusammenschmelzen der Metalle wurde bei einer in der Nähe des Kadmiumschmelzpunktes liegenden Temperatur durch Entwicklung der Verbindungswärme eine plötzliche Temperatur-erhöhung beobachtet, dieselbe erreichte bei den Schmelzen mit 17.5—7.2 Gewichtsproz. Na den höchsten Betrag von 50—60°.

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 4 (S. 181) zusammengestellt.

Das Diagramm (Fig. 2) stellt die Angaben der Tabelle 4 graphisch dar.

Ermittlung der Zusammensetzungen der zwei Na-Cd-Verbindungen

1. NaCd₂.

1. Durch graphische Interpolation wurde das Maximum bei 33.0 Atomproz. Na zwischen den Grenzen 36.0 Atomproz. Na und 30.0 Atomproz. Na gefunden. Die Legierung von dieser Konzen-tration hat die Abkühlungskurve eines reinen Stoffes. Der Halte-punkt derselben liegt höher als die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation bei den benachbarten Legierungen mit 36.0 bzw. 30.0 Atomproz. Na.

2. Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 95° wird im Punkt *a* bei 33.5 Atomproz. Na gleich Null.

3. Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation auf der Hori-zontalen *Ee* hat ihren Nullpunkt bei 32.7 Atomproz. Na.

Die Zeitdauer der Kristallisation bei 330° (*Bcb*)¹ wurde zur Bestimmung des Gehaltes der Verbindung nicht herangezogen, weil dieselbe im Vergleich zu den übrigen so geringe Werte hat.

Der Mittelwert aus diesen Bestimmungen beträgt 33.06 Atom-proz. Na, was mit dem berechneten Wert für die Verbindung NaCd₂ von 33.33 Atomproz. Na genügend übereinstimmt.

2. NaCd₅.

1. Das Maximum des Kurvenastes *EFG* liegt bei 16.6 Atom-proz. Na, zwischen den Grenzen 17.0 Atomproz. Na und 16.2 Atom-proz. Na.

¹ l. c.

2. Die Kristallisationsdauer auf der eutektischen Horizontalen $e^1 E$ verschwindet im Punkte e^1 bei der Konzentration von 16.3 Atomproz. Na.

3. Die Kristallisationszeiten auf der eutektischen Horizontalen Gg werden Null bei 16.3 Atomproz. Na.

Das Mittel aus diesen drei Konzentrationen ergibt 16.4 Atomproz. Na, also eine Differenz von nur 0.2 Atomproz. Na mit dem der Formel NaCd_5 entsprechenden Gehalt von 16.66 Atomproz. Na.

Der von mir ermittelte Verlauf der Schmelzkurve ($AB C D E F G H$) (Fig. 2) der NaCd-Legierungen differiert nicht wesentlich von dem von KURNAKOW ($A m n D E F S H$) bestimmten. Den eutektischen Punkt G habe ich bei etwas geringerem Cd-Gehalt gefunden (vergl. Fig. 2, G und S). Die Zusammensetzung der Eutektika ergibt sich aus der Tabelle 6.

Tabelle 5.
Natrium, Kadmium und deren Verbindungen.

	Formeln	Schmelzpunkte in °	Natriumgehalt (nach Abwägung)		Natriumgehalt (korr. n. Analyse)		Natriumgehalt (ber. a. d. Formeln)	
			Gew.-%	At.-%	Gew.-%	At.-%	Gew.-%	At.-%
<i>A</i>	Na	97.5						
<i>D</i>	NaCd_2	385	9.5	33.8	9.3	33.3	9.30	33.33
<i>F</i>	NaCd_5	360	3.8	16.2	3.8	16.2	3.94	16.66
<i>H</i>	Cd	322						

Tabelle 6.
Eutektische Konglomerate.

	Bestandteile	Schmelzpunkte in °	Natriumgehalt (nach Abwägung)		Natriumgehalt (korr. n. d. Analyse)	
			Gew.-%	Atom-%	Gew.-%	Atom-%
<i>A</i>	$\text{Na} + \text{NaCd}_2$	95	Nach TAMMANN ¹		96.1	99.2
<i>E</i>	$\text{NaCd}_2 + \text{NaCd}_5$	346	5.2	2.0	5.2	21.0
<i>G</i> ²	$\text{NaCd}_5 + \text{Cd}$	285			1.2	5.6

¹ l. c.

² Interpoliert.

Die von KURNAKOW angegebenen Temperaturen oberhalb 320° habe ich auf den von HOLBORN und DAY ermittelten Schmelzpunkt von Zn, 419°, reduziert, da KURNAKOW diesen Fixpunkt bei 433°

angenommen hatte. Nach dieser Reduktion ergibt sich, daß der von KURNAKOW gefundene Schmelzpunkt der Verbindung NaCd_2 bei 386° liegt, während ich denselben bei 385° fand. Den Schmelzpunkt der Verbindung NaCd_5 fand ich bei 360° , also um 7° höher als KURNAKOW.

Der Schmelzpunkt des Kadmiums wird durch Zusatz von Natrium in maximo um 37° , bis zum Punkt *G*, erniedrigt; der Schmelzpunkt des Natriums durch Zusatz von Kadmium um $2\text{--}3^\circ$. Die mit dem Platin-Platinrhodium-Thermoelement gemessene Erniedrigung unterscheidet sich nicht bedeutend von der von TAMMANN und HEYCOCK und NEVILLE¹ gemessenen.

Die Schmelzkurve zwischen dem Na-reichen Eutektikum (*A*) und der Verbindung NaCd_2 (*D*) besteht aus drei Teilen: dem Kurvenstück *AB*, der Horizontalen *BC* und dem wenig gekrümmten Kurvenstück *CD*. Bei der Gruppe der Legierungen im Konzentrationsgebiete *B—D* wurde auf den Abkühlungskurven ein Haltepunkt bei 33.0° , der Temperatur der Horizontalen *Bcb*, beobachtet. Diese Legierungen kristallisieren erst vollständig, wenn die Temperatur bis auf 95° unter die Horizontale *Aa* gesunken war.

Wir haben es hier mit der begrenzten Mischbarkeit der Schmelzen einer der Verbindungen (NaCd_2) und der einen Komponente (*Na*) zu tun. Ein Beispiel für diesen Fall scheint bisher nicht bekannt zu sein. Bei der Behandlung dieses Falles hat man so zu verfahren wie beim analogen Fall, in dem die Schmelzen der beiden Komponenten miteinander nur teilweise mischbar sind.²

Die Zusammensetzung der beiden flüssigen Schmelzen, welche bei 330° miteinander im Gleichgewicht sind, ist also auf folgende Weise zu ermitteln:

Im Punkte *B*, entsprechend der Zusammensetzung der einen Schicht, wird die Zeitdauer des Haltepunktes bei 330° Null und beim Punkt *C* erreicht dieselbe ihr Maximum. Ferner sind die Punkte *B* und *C* noch als Schnittpunkte der Horizontalen *BC* mit den Kurven *AB* und *CD* bestimmt.

Die Zusammensetzung der gesättigten Lösung *C* bei 330° ergibt sich also:

1. Als Schnittpunkt der Kurve *DC* mit der Horizontalen *Bcb*¹ bei 59.8 Atomproz. Na.

¹ l. c.

² G. TAMMANN, Über die Anwendung der thermischen Analyse III. Fig. 3, S. 294, Z. anorg. Chem. 47 (1905).

2. Als Punkt, dem die maximale Zeitdauer der Kristallisation bei 330° entspricht, zu 60.2 Atomproz. Na; im Mittel also zu 60.0 Atomproz. Na.

Die Konzentration der leichteren Schicht *B* ergibt sich aus dem Schnittpunkte der Horizontalen *BCb*¹ und der Kurve *AB* zu 69.5 Atomproz. Na und als Punkt, bei dem die Zeitdauer des Haltepunktes bei 330° Null wird zu 70.5 Atomproz. Na, im Mittel also zu 70.0 Atomproz. Na.

Um die Resultate der thermischen Analyse zu prüfen, wurde eine Schmelze von der gesamten Zusammensetzung 29 Gewichtsproz. Na hergestellt und nach gründlichem Umrühren derselben bei $330\text{--}340^{\circ}$ sich selbst überlassen, damit die Trennung der Schichten eintreten konnte. Nach einer Viertelstunde wurde mit Glaspipetten ein Teil vom Boden und von der Oberfläche der flüssigen Schmelze genommen und analysiert.

Die Resultate dieser Analyse sind mit denen der thermischen Analyse zusammengestellt:

	Analyse	
	nach direkter	nach thermischer
Obere Schicht	70.6 Atomproz. Na	70.0 Atomproz. Na
Untere Schicht	61.6 „ „	60.0 „ „

Die punktierten Linien *Bb* und *Cc* Fig. 2, deuten den Verlauf der Kurven gegenseitiger Löslichkeit der Schmelzen von Na und NaCd_2 an.

Da die Farben der beiden Verbindungen NaCd_2 und NaCd_5 und die ihrer Komponenten Natrium und Blei sich nicht merklich voneinander unterscheiden, so war bei schwacher Vergrößerung der Bruchflächen (unter Vaselineöl zum Schutze gegen Oxydation betrachtet) eine deutliche Unterscheidung der verschiedenen Strukturelemente nicht möglich. Die Verbindung NaCd_2 mit 33.3 Atomproz. Na stellt einen glänzenden, spröden Regulus von etwas muscheligem Bruch dar. Die Reguli, deren Zusammensetzung der der Verbindung NaCd_5 und der des Eutektikums *E* entspricht, waren etwas zäher und von etwas feinerer Struktur als der Regulus NaCd_2 und voneinander nicht zu unterscheiden. Der Regulus mit 5.0 Atomproz. Na war noch spröde und besaß einen feinkörnigen Bruch.

Sämtliche Reguli, die nach dem Schmelzdiagramm aus den zwei Strukturelementen NaCd_2 und dem Eutektikum *A* mit 96.1 Ge-

wichtsproz. Na bestehen, konnten mit dem Messer geschnitten werden und bestanden offenbar aus zwei Stoffen, die von sehr verschiedener Härte waren. Ätzte man einige Sekunden lang eine dieser Schnittflächen mit absolutem Alkohol, so konnte man deutlich kleine Kristalle von NaCd_2 im Relief sehen. Der Regulus mit 50.0 Atomproz. Na enthielt wenig Eutektikum, der mit 62.0 Atomproz. Na etwa gleiche Mengen Eutektikum und Verbindung NaCd_2 und in dem mit 85.0 Atomproz. Na war nur wenig von der Verbindung NaCd_2 sichtbar.

Die Verbindungen NaCd_2 und NaCd_5 sind härter als die härteste Komponente Cd. Von diesen besitzt die kadmiumreichste, NaCd_5 , ungefähr die Härte von Kalkspat, während die natriumreichste, NaCd_2 , etwas härter ist.

Weder NaCd_2 noch NaCd_5 werden vom absoluten Alkohol angegriffen, wohl aber von feuchter Luft, in der sich die Verbindung NaCd_2 viel schneller mit einer grauen Oxydschicht bedeckt als die Verbindung NaCd_5 .

3. Natrium-Wismut.

Die Natrium-Wismutlegierungen sind bisher nicht eingehend untersucht worden. KUERNAKOW¹ bestimmte nur die Temperatur des Beginnes der Kristallisation für acht Schmelzen verschiedener Konzentration.

JOANNIS² und LEBEAU³ haben auf chemischem Wege eine blauschwarze Verbindung von der Zusammensetzung Na_3Bi isoliert.

Nach HEYCOCK und NEVILLE⁴ stimmt die Gefrierpunktserniedrigung für 1 g-Atom Natrium in 100 g Wismut mit der berechneten molekularen Erniedrigung überein, wenn man annimmt, daß das Natrium in Wismut als Atom gelöst ist.

Zur Ausarbeitung eines vollständigen Zustandsdiagrammes der Natrium-Wismutlegierungen wurden Präparate verwandt, welche keine nachweisbaren Beimengungen enthielten.

Ein direktes Zusammenschmelzen der Metalle in Schmelzröhren aus Jenenserglas war unpraktisch wegen der starken Temperatursteigerung bei der Mischung der Metalle. Es wurden deshalb

¹ l. c.

² Analog dem Verhalten bei der Darstellung der Verbindung Na_4Pb , l. c. S. 2.

³ Sur un procédé de préparation des arseniures, des antimoniures alcalines et de quelques alliages des métaux alcalins. *Compt. rend.* **130** (1900), 502.

⁴ l. c.

Wismutstückchen (etwa $\frac{1}{2}$ ccm) nach und nach in das geschmolzene Natrium gebracht. Schon bei der Schmelztemperatur des Natriums trat die Reaktion ein. Schliesslich wurde die Legierung mit 74.5 Atomproz. Natrium in einer Schmelzröhre aus weichem Eisen hergestellt.

Das Gesamtgewicht beider Metalle betrug stets 20 g.

Die Abkühlungskurven der Legierungen mit 0—75 Atomproz. Natrium und die mit 75—100 Atomproz. Natrium wurden bis 200° bzw. 90° verfolgt.

In der Tabelle 7 sind die den Abkühlungskurven entnommenen Temperaturen der Knicke und Haltepunkte, bezogen auf die Skala des Luftthermometers, und die entsprechenden Konzentrationen, welche auf Grund der Analyse von zwei Legierungen mit 31.2 abgew. Gewichtsproz. Na bzw. 10.3 abgew. Gewichtsproz. Na korrigiert wurden, zusammengestellt.

Tabelle 7.

Nr.	Gew.- $\%$ Natrium (Ab- gewogen)	Gewichts- $\%$ Natrium (wegen Oxy- dation korr.)	Atom- $\%$ Natrium (wegen Oxy- dation korr.)	Temp. der Knicke in $^{\circ}$	Eutektische Kristallisation			
					Temp. in $^{\circ}$	Zeit	Temp. in $^{\circ}$	Zeit
1	Reines	Natrium, Smp.	97.5 $^{\circ}$, Kristallisationszeit	450	Sek.			
2	50.3	48.0	89.3	700	Eutekt. 97	Eutekt. 260	—	—
3	31.2	29.7	79.3	755	97	75	—	—
4	25.4	24.4	74.5	—	Ausscheid. v. Na ₃ Bi bei 775 $^{\circ}$ Kristallisationszeit 50 Sek.			
5	27.0	20.1	69.5	750	—	—	NaBi 447	NaBi 35
6	14.5	13.8	59.2	675	—	—	442	95
7	11.9	11.3	53.6	—	—	—	443	130
8	11.1	10.6	51.7	555	—	—	446	150
9	10.3	9.8	49.5	507	Ausscheid. v. NaBi bei 445 $^{\circ}$ Kristallisationszeit 165 Sek.			
10	9.9	9.5	48.7	495	Eutekt. 210	Eutekt. 25	445	130
11	9.3	8.9	46.9	446	215	50	446	50
12	8.3	7.9	43.7	430	218	85	—	—
13	5.6	5.3	33.6	370	218	175	—	—
14	3.1	3.0	21.8	—	218	290	—	—
15	1.2	1.2	9.9	248	218	130	—	—
16	Reines	Wismut, Smp.	273 $^{\circ}$, Kristallisationszeit	225	Sek.			

chemischen Verbindung hin, die Na-reicher als die Schmelze bei C ist und die sich bei 445° in die Kristalle Na_3Bi und eine Schmelze von der Konzentration des Punktes C spaltet.

Die Temperatur des eutektischen Punktes D , 218° , gibt die maximale Erniedrigung des Schmelzpunktes von Wismut durch Zusatz von Natrium zu 55° an, während seine Konzentration 21.8 Atomproz. Na beträgt.

Nach den, bis auf $2-3^{\circ}$ genauen Temperaturmessungen mit dem Platin-Platinrhodium-Thermoelement war die Temperatur der eutektischen Horizontalen Aa die des Natriumschmelzpunktes; die eutektische Lösung besteht also praktisch aus reinem Natrium.

Von KURNAKOW ist die Existenz der Verbindung NaBi übersehen worden.

Durch Anwendung der bekannten Methode der thermischen Analyse läßt sich mit Sicherheit die Zusammensetzung der beiden Natrium-Wismutverbindungen in folgender Weise ermitteln:

1. Na_3Bi .

1. Der Endpunkt der eutektischen Horizontalen Aa liegt, wie sich aus der Zeitdauer der entsprechenden eutektischen Kristallisation ergibt, bei 75.3 Atomproz. Na.

2. Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation auf der Horizontalen cc^1 verschwindet bei 75.0 Atomproz. Na.

Das Mittel aus diesen Zahlen, 75.15 Atomproz. Na, stimmt mit der aus der Formel Na_3Bi berechneten Zusammensetzung von 75.0 Atomproz. Na überein.

2. NaBi .

1. Das Maximum der Zeitdauer auf der Horizontalen Ccc^1 liegt bei der Konzentration von 49.7 Atomproz. Na.

2. Die Zeiten auf der eutektischen Horizontalen Dd werden bei 50.6 Atomproz. Na Null.

Das Mittel aus diesen beiden Konzentrationen beträgt 50.15 Atomproz. Na, entspricht also der Formel NaBi .

Das Gleichgewicht bei 445° zwischen den Kristallen der Verbindung NaBi , der Schmelze von Zusammensetzung des Punktes C und den Kristallen der Verbindung Na_3Bi wird durch folgende Gleichung quantitativ beschrieben:

Wie aus dieser Gleichung ersichtlich, ist die, nach Schmelzung der Verbindung NaBi , hinterbleibende Menge der Verbindung Na_3Bi sehr klein.

Die Untersuchung der Bruchflächen der Natrium-Wismutlegierungen führte zu einer befriedigenden Bestätigung des Zustandsdiagrammes.

Der Regulus mit 74.5 Atomproz. Na, also die Verbindung Na_3Bi , ist auf der frischen Bruchfläche von feinkristallinischer Struktur und schön blavioletter Farbe. Derselbe ist spröde und bedeckt sich an feuchter Luft schnell ohne Anlauffarbe mit einem braunschwarzen Pulver. Nach JOANNIS¹ fängt diese Verbindung an der Luft von selbst Feuer und brennt unter Funkensprühen. Dieses Verhalten habe ich nur bei großen Stücken der Verbindung (etwa 10 g) und schwachem Erwärmen derselben beobachtet. Stückchen von etwa 0.5 cm Durchmesser habe ich an der Luft auf einem Sandbad bei der Temperatur von 250—300° stehen lassen, ohne daß sie sich entzündeten. Sie zerfielen innerhalb 10—15 Minuten vollständig zu einem grauen Pulver ($\text{Bi} - \text{NaOH}$). Derartige Stückchen kann man an der Luft durch den Druck des Fingers ohne Entzündung zu Pulver zerdrücken. Beim Durchsägen der eisernen Schmelzröhre, in der diese Verbindung sich befand, erfolgte Entzündung der von der Säge erwärmten Teile.

Reguli mit 79.3 und 89.3 Atomproz. Natrium zeigten abnehmende Mengen der blauen Verbindung und zunehmende Mengen des weichen, weißen Eutektikums *A*; letzteres war durch Saigerung sehr inhomogen geworden und bestand im unteren Teile hauptsächlich aus der Verbindung Na_3Bi und im oberen Teile aus Natrium.

Nach der rechten Seite des Maximums bei *B* nahm, wie sich durch Untersuchung der Reguli mit 69.5 Atomproz. Na und mit 59.2 Atomproz. Na ergab, die Menge der blauen Verbindung ab und die Menge eines neuen hellgrauen Eutektikums zu. Die Struktur der Legierung mit 49.5 Atomproz. war feinkörnig, porös, das Konglomerat bestand aus kleinen, abgerundeten Körnern. Die Verbindung NaBi ist weniger spröde als die Verbindung Na_3Bi und das reine Wismut.

Von 33.6 Atomproz. Na an wurde der rötliche Farbenton des Wismuts bemerkbar, der beim Eutektikum *D* deutlicher wurde und mit steigendem Wismutgehalt zunahm.

¹ l. c.

Die Härte der beiden Natriumverbindungen des Wismuts unterscheidet sich von der des Wismuts und Kalkspats nicht merklich.

4. Natrium-Antimon.

Über das Verhalten dieser beiden Metalle zueinander scheint nur bekannt zu sein, daß sie wenigstens eine Verbindung bilden, deren Formel nach JOANNIS¹ und LEBEAU² zu Na_3Sb festgestellt worden ist.

Nach GAY-LUSSAC und THENARD³ und WIEDERHOLD⁴ ist das Zusammenschmelzen der Metalle mit Licht und Wärmeentwicklung verbunden.

Vorversuche ergaben, daß man Natrium und Antimon ohne Gefahr zusammenschmelzen kann, wenn man zunächst durch allmähliches Hinzufügen von Antimon in Stücken zu dem geschmolzenen Natrium die Verbindung der beiden Metalle vor sich gehen läßt und dann weiter, bis alles geschmolzen ist, erhitzt. Schon beim Schmelzpunkte des Natriums verbinden sich beide Metalle unter Bildung eines blauschwarzen Pulvers, welches zu Boden sinkt. Bei höheren Temperaturen wird diese Reaktion stürmisch und es tritt Lichtentwicklung bei einer Temperatursteigerung um 400° ein.

Es wurden Abkühlungskurven von 16 Konzentrationen mit je 20 g Gesamtgewicht beider Metalle aufgenommen. Durch Ausführung einiger Analysen der Reguli mit 74.6 und 55.5 Atomproz. Na wurde der Abbrand an Natrium ermittelt und dementsprechend die übrigen Konzentrationen korrigiert. Die Legierungen mit 94.6 und 58.4—5.0 Atomproz. Na wurden in Schmelzröhren aus schwer schmelzbarem Jenenserglas hergestellt.

Zur Untersuchung der Legierungen mit 74.6 Atomproz. Na erwiesen sich Röhren aus weichem Eisen als geeignet, auch das Schutzrohr des Thermoelementes wurde durch einen Mantel von dünnem Eisenblech geschützt.

¹ l. c.

² l. c.

³ l. c.

⁴ „Die Metalle vereinigen sich beim Erwärmen unter Licht- und Wärmeentwicklung und diese Erscheinung pflegt in der Regel, trotz aller Vorsicht, mit einer gefährlichen Explosion verbunden zu sein, bei welcher die glühenden Metallkügelchen weithin umhergeschleudert werden.“ *Pogg. Ann.* 122, 488.

Tabelle 8.

Nr.	Gewichts-% Natrium (Abgewogen)	Gewichts-% Natrium (wegen Oxy- dation korr.)	Atom-% Natrium (wegen Oxy- dation korr.)	Temp. der Knicke in °	Eutektische Kristallisation	
					Temp. in °	Zeit
1	Reines Natrium, Smp. 97.5°, Kristallisationszeit 450 Sek.					
2	79.5	77.0	94.6	443	97	330
3	52.8	50.3	84.1	762	97	140
4	37.6	36.0	74.6	—	Aussch. v. Na ₃ Sb bei 856° Kristallisationsz. 30 Sek.	
5	28.5	27.2	66.1	772	440	70
6	22.3	21.2	58.4	578	436	150
7	20.3	19.3	55.5	—	435	190
8	19.0	18.1	53.5	447	435	100
9	17.6	16.8	51.3	462	436	35
10	16.1	15.4	48.7	—	Aussch. v. NaSb bei 465° Kristallisationsz. 160 Sk.	
11	14.9	14.2	46.3	458	405	40
12	13.6	13.0	43.8	440	405	70
13	11.7	11.1	39.4	—	400	160
14	9.7	9.2	34.6	450	400	110
15	4.6	4.4	19.4	555	400	65
16	2.1	2.0	9.6	593	400	?
17	1.0	1.0	5.0	620	400	20
18	Reines Antimon, Smp. 630.6°, Kristallisationszeit 145 Sek.					

Die Schmelzkurve besteht aus den drei Ästen *ABC*, *CDE* und *EF*. Die Äste *ABC* und *CDE* haben im Punkte *B* (bei einer Temperatur von 856°) bzw. *D* (bei einer Temperatur von 465°) Maxima. *ABC* und *CDE* schneiden sich im eutektischen Punkte *C* bei einer Konzentration von 55.5 Atomproz. Na und bei einer Temperatur von 435°. *CDE* und *EF* schneiden sich im eutektischen Punkte *E* bei einer Konzentration von 39.4 Atomproz. Na und bei einer Temperatur von 400°.

Die Temperatur des eutektischen Punktes *A* war bei Verwendung eines Platin-Platinrhodium-Thermoelementes von der des Natriumschmelzpunktes nicht zu unterscheiden. Das Eutektikum besteht also aus fast reinem Natrium.

Die beiden Maxima der Schmelzkurve bei *B* und *D* weisen auf die Existenz zweier Natrium-Antimonverbindungen hin. Um die Formeln der Verbindung festzustellen, benutzen wir die erprobten Methoden.

1. Na_3Sb .

1. Die Kristallisationszeiten bei 97° werden bei der Konzentration von 75.5 Atomproz. Na Null.

2. Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 435° verschwindet bei der Konzentration von 74.5 Atomproz. Na.

Fig. 4.

Das Mittel dieser beiden Konzentrationen 75.0 Atomproz. Na, stimmt mit der Zusammensetzung, welche der Formel Na_3Sb entspricht (75.0 Atomproz. Na), überein.

2. NaSb .

1. Die Zeitdauer der Kristallisation bei 435° wird bei 50.0 Atomproz. Na Null.

2. Die Zeitdauer der Kristallisation bei 400° wird bei 49.8 Atomproz. Na Null.

Das Mittel, 49.9 Atomproz. Na, entspricht der Formel NaSb .

Die Farbe der Verbindung NaSb ist der des Antimons ähnlich, die der Verbindung Na_3Sb ist tiefblau. Die Verbindung Na_3Sb ist härter als die Verbindung NaSb , deren Härte der des Gipses etwa gleichkommt.

Die Oxydationsfähigkeit der Verbindung Na_3Sb ist gröfser als die der Verbindung NaSb , auch bei der Verbindung Na_3Sb tritt wie bei der analogen Wismutverbindung, besonders beim Erwärmen, Selbstentzündung ein.

Die Untersuchung der Bruchflächen der Reguli von 100 bis 50 Atomproz. Na führte zu einer Bestätigung der thermischen Resultate. Die Legierungen zwischen 75 und 100 Atomproz. Na sollen nach dem Diagramm die Verbindung Na_3Sb und das Eutektikum *A* nebeneinander enthalten. Auf den Bruchflächen eines Regulus mit 84.1 Atomproz. Na sah man tiefblaue harte Kristalle, umgeben von einer hellgrauen weichen Masse. Die Menge beider Strukturelemente war ungefähr dieselbe. Die Bruchflächen eines Regulus mit 94.6 Atomproz. Na zeigten viel weniger blaue, in das Eutektikum eingebettete Kristalle. Der Regulus mit 66.1 Atomproz. Na enthielt die blaue Verbindung und ein hellgraues Eutektikum; der Regulus mit 58.4 Atomproz. Na zeigte dagegen wenig der blauen Verbindung, umgeben vom Eutektikum, während der Regulus mit 55.5 Atomproz. Na homogen, von feinkörniger und hellgrauer Farbe war. Der Bruch der übrigen Reguli bis auf die antimonreichen war feinkörnig und von grauer Farbe. Eine Unterscheidung der einzelnen Strukturelemente dieser Reguli gelang mir nicht.

Schlussbetrachtung.

Zum Schluss möchte ich die Regeln, welche sich über die Verbindungsfähigkeit des Natriums mit anderen Elementen ergeben haben, kurz zusammenstellen. Untersuchen wir zuerst das Ver-

halten des Natriums zu den Gliedern der zweiten natürlichen Gruppe $\text{Mg} - \text{Zn} - \text{Cd} - \text{Hg}$, so ergibt sich, daß Natrium und Magnesium wenig mischbar sind; die Mischungslücke bei 638° erstreckt sich von 2—98.5 Atomproz. Na. Eine Verbindung gehen die beiden Elemente miteinander nicht ein. Zink und Natrium mischen sich bei 557° schon etwas mehr; die Mischungslücke reicht hier von 6.0—100 Atomproz. Na und die beiden Metalle bilden miteinander eine Verbindung von der Formel NaZn_{12} . Noch größer ist die Mischbarkeit von Natrium und Cd; die Mischungslücke reicht bei 330° von 60.0 bis zu 70.0 Atomproz. Na, dem entsprechend wächst die Anzahl der Natrium-Kadmiumverbindungen auf 2: NaCd_2 und NaCd_5 . Schließlich sind flüssiges Natrium und Quecksilber in allen Verhältnissen miteinander mischbar und die Zahl der Verbindungen steigt hier auf sieben¹. Wir sehen also, daß mit steigendem Atomgewicht sowohl die Mischbarkeit als auch die Zahl der kristallisierten Verbindungen des Natriums bei den Elementen der zweiten natürlichen Gruppe wächst.

Dieselbe Regel gilt wahrscheinlich auch für die Verbindungsfähigkeit des Natriums mit den Elementen der dritten natürlichen Gruppe $\text{Al} - (\text{Ga}) - (\text{In}) - \text{Tl}$. Während Aluminium und Natrium bei 657° sich ineinander nicht merklich lösen und auch miteinander keine Verbindung eingehen, sind Natrium und Thallium in allen Verhältnissen mischbar und geben drei Verbindungen. Man sieht also, daß auch hier mit steigendem Atomgewicht sowohl die Mischbarkeit als auch die Zahl der gebildeten Verbindungen zunimmt.

Die Regeln, welche betreffs der Verbindungsfähigkeit des Natriums mit den Elementen der zweiten und dritten natürlichen Gruppe gelten, scheinen aber bei den Elementen der folgenden natürlichen Gruppen ihre Gültigkeit zu verlieren; erstens scheinen die Elemente dieser Gruppe alle mit Natrium Verbindungen einzugehen und zweitens scheinen die Zahlen der betreffenden Verbindungen nicht mit dem Atomgewicht der Elemente einer natürlichen Gruppe zu wachsen. Dafür tritt aber eine andere Regelmäßigkeit betreffs der Verbindungsfähigkeit dieser Elemente mit Natrium ein. Es treten hier gewisse Typen, denen sich die Formeln der Verbindung fügen, auf, während solche Typen für die Verbindungen des Natriums mit Elementen der zweiten und dritten Gruppe nicht existieren.

¹ SCHÜLLER, l. c.

In der folgenden Tabelle sind die Formeln der Na-Verbindungen mit den Elementen einiger natürlicher Gruppen zusammengestellt.

Tabelle 9.

(Be)	—	Mg	—	Zn	—	Cd	—	Hg ¹
		keine Verbindung		NaZn ₁₂		NaCd ₂ NaCd ₅		Na ₃ Hg Na ₅ Hg ₂ Na ₃ Hg ₂ NaHg ₅ Na ₁₂ Hg ₁₃ NaHg ₂ NaHg ₄
(B)	—	Al	—	(Ga)	—	(In)	—	Tl ²
		keine Verbindung						Na ₄ Tl? Na ₆ Tl? NaTl
C ³ Na ₂ C ₂	—	(Si)	—	(Ge)	—	Sn	—	Pb
						Na ₄ Sn Na ₂ Sn Na ₄ Sn ₃ NaSn — NaSn ₂		Na ₄ Pb Na ₃ Pb — NaPb Na ₃ Pb ₅ —
N ⁴ Na ₃ N	—	P ⁵ Na ₃ P Na ₂ P ₃ ?	—	As ⁶ Na ₃ As	—	Sb Na ₃ Sb NaSb	—	Bi Na ₃ Bi NaBi
		F NaF	—	Cl NaCl	—	Br NaBr	—	I NaI

Man ersieht, daß die Formeln der Natriumverbindungen bei den Elementen der zweiten natürlichen Gruppe keinem allgemeinen Typus folgen. Die einzige Übereinstimmung finden wir bei den sonst einander so nahe stehenden Elementen Kadmium und Quecksilber, deren Verbindungen NaCd₂ und NaHg₂ sich dadurch vor allen anderen auszeichnen, daß sie höhere Schmelzpunkte als die übrigen besitzen. Beim Zinn und Blei entspricht schon die Mehrzahl der Verbindungen gewissen Typen: Na₄R, Na₂R, NaR und in der Reihe der Natriumverbindungen von As, Sb und Bi scheinen

¹ SCHÜLLER, l. c.

² KURNAKOW und PUSCHIN, l. c.

³ BERTHELOT, *Ann. Chim. Phys.* **9** (1866), 403.

⁴ CURTIUS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23** (1890), 3023; **24** (1891), 3341.

⁵ HUGOT, *Compt. rend.* **121** (1895), 296.

⁶ JOANNIS-LEBEAU, l. c.

nur zwei typische Formeln Na_3R und NaR , aufzutreten. In der Sauerstoffgruppe liegen die Verhältnisse wohl komplizierter, dafür bei der Gruppe der Halogene aber um so einfacher.

Zum Schlusse möchte ich mir erlauben, Herrn Prof. TAMMANN für seinen Rat und Beistand meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juni 1906.