

Über das Zustandsdiagramm der Kalium-Natriumlegierungen.

Von

G. L. C. M. VAN ROSSEN HOOGENDIJK VAN BLEISWIJK.

Mit 1 Figur im Text.

Über die Formel einer Kalium-Natriumverbindung sind schon mehrere Angaben gemacht worden.

JOANNIS¹ nimmt auf Grund seiner Beobachtungen über die Bildungswärme der Legierungen von Kalium und Natrium an, daß die einzig wirkliche Verbindung von Kalium und Natrium nach der Formel NaK_2 zusammengesetzt sein muß, weil, nach seinen Beobachtungen, nur die Verbindung von Na mit K_2 einen positiven Wärmeeffekt ergibt.

Andere Autoren² beschränken sich auf Angaben von Schmelztemperaturen einzelner Legierungen.

Das vollständige Schmelzpunktsdiagramm dieses Systems konstruierten aus den Abkühlungskurven der Kalium-Natriumlegierungen zuerst KURNAKOW und PUSCHIN.³ Da aber diese Autoren die Zeitdauer der sekundären Umwandlungen und der eutektischen Ausscheidungen, deren Bedeutung für die Ermittlung von auftretenden Verbindungen damals noch nicht bekannt war, nicht berücksichtigten, konnten sie der von ihnen thermisch nachgewiesenen Verbindung Na_nK , eine bestimmte Formel nicht mit Sicherheit beilegen.

Versuchsbedingungen und Ausgangsmaterial.

Die Reinigung des Kaliums von der ihm anhaftenden Kruste wurde durch Behandeln mit Benzol, dem Amylalkohol zugesetzt war, ausgeführt. Nach Abspülen in Benzin und schließlich in Äther wurde das Kalium unter Paraffinöl gewogen. Das Natrium wurde in gleicher Weise behandelt.

¹ JOANNIS, *Ann. Chim. Phys.* [6] **12** (1887), 358.

² HEYCOCK, C. und NEVILLE, *Journ. Chem. Soc.* **1889**, 666; *Chem. Centrbl.* **1889** II, 1042. — HAGEN, *Wied. Ann.* **19** (1883). — ROSENFELD, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24** (1891), 1658. — WAGNER, R., *Journ. prakt. Chem.* **55** (1852), 489. — FERNER SACK, M., *Bibliographie der Metallegierungen. Z. anorg. Chem.* **35**.

³ KURNAKOW und PUSCHIN, *Z. anorg. Chem.* **30** (1902), 109.

Das Zusammenschmelzen wurde in 2 cm weiten Jenenser Glasröhren im Sandbade vorgenommen. Es wurden jedesmal 13.8 g der Legierung genommen. Die Schmelze wurde hierbei durch eine dünne Schicht von doppelt gereinigtem Petroleum geschützt, das sich zu diesem Zweck deshalb besonders gut eignet, weil der Siedepunkt über dem des Natriums liegt und ferner das spezifische Gewicht dieses Öls so groß ist, daß einerseits das Kalium darin unter-sinkt und andererseits beim Rühren die Legierungen, besonders die kaliumreichen, nicht sobald in Kügelchen zerfallen und alsdann kein homogenes Gemisch mehr bilden, wie dies beim Arbeiten mit Vaselineöl so leicht der Fall ist. Immerhin muß das Rühren, um Zerteilung des flüssigen Metalls zu vermeiden, äußerst vorsichtig ausgeführt werden.

Das Abkühlen der Legierungen wurde von 100° bis zu 20° an der Luft vorgenommen; von $+20^{\circ}$ bis -20° in einer Mischung von Kohlensäure, Schnee und Äther, wobei das Schmelzrohr durch einen Luftmantel geschützt wurde. Die Erwärmungskurve wurde gleichfalls in einem Schutzrohre im Wasserbade von 90° aufgenommen.

Die Temperaturablesungen wurden mittels einem, nach einem Normalthermometer geeichten Quecksilberstahlthermometer vorgenommen.

Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle und im Diagramm zusammengefaßt.

(S. Tabelle, S. 154.)

Kühlt man die Kalium-Natriumschmelze von 0—42 Atomprozent Kalium ab, so tritt, nach Ausscheidung von Natriumkristallen bei $+6.9^{\circ}$ eine Reaktion der Natriumkristalle mit der Schmelze von 42 Atomprozent Kalium ein, wobei sich die Verbindung Na_2K bildet. Diese Reaktion wird aber nun bei der Abkühlung nie vollständig, denn man findet bei der eutektischen Temperatur von -12.60° noch merkliche Haltepunkte, deren Haltezeiten im Diagramm durch die Strichelung angedeutet sind. Man kann aber die Reaktion zwischen Natrium und der Schmelze mit 42 Atomprozent Kalium zu Ende führen, wenn man die Schmelze zuerst auf 0° abkühlt und dann längere Zeit bei 0° stehen läßt, wodurch das ausgeschiedene Natrium mit der hier vorhandenen kaliumreicheren Schmelze von etwa 55 Atomprozent Kalium unter Bildung der Verbindung reagiert.

Kühlt man dann die Schmelze bis zu etwa -20° ab und er-

hi zt man darauf, so sind auf der Erhitzungskurve der Schmelzen von der ursprünglichen Zusammensetzung 10, 20 und 30 Atomprozent Kalium die Haltepunkte der eutektischen Ausscheidung nach zweimal 24stündiger Exposition bei 0° vollständig verschwinden, während die betreffenden Haltepunkte der Schmelzen mit 36.5 und 40 Atomprozent Kalium sich nach zweimal 24stündiger Exposition bei 0° erheblich verkleinert haben. Extrapoliert man aus den beiden zuletzt gefundenen Haltezeiten die Konzentration, bei der die Zeitdauer der eutektischen Ausscheidung verschwindet, so findet man die Konzentration von 33.2 Atomprozent Kalium.

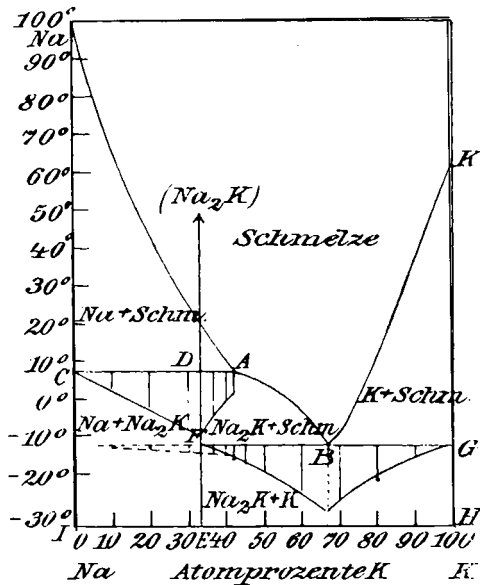
Außerdem findet man auf den Erwärmungskurven von 0 bis zu 42 Atomprozent Kalium bei $+6.9^{\circ}$ Haltepunkte, welche die Umwandlung der Natrium - Kaliumverbindung vorstellen. Die Verbindung schmilzt bei

dieser Temperatur unter Ausscheidung von Natriumkristallen zu einer Schmelze der Konzentration *A*, welche sich von der reinen Na_2K -Verbindung nur durch einen etwa 8 Atomprozent höheren Kaliumgehalt unterscheidet. Der Kurvenast *AB* setzt außerdem in *A* nahezu horizontal ein.

Aus diesen beiden letzten Gründen nehmen auf den Erhitzungskurven von 36.5, 40 und 42 Atomprozent Kalium, die Zeitdauer der Umwandlung nicht nach *A* linear ab, sondern sie fallen, besonders für die Konzentrationen 40 und 42 Atomprozent Kalium, zu groß aus.

Jedoch läßt sich aus der Zeitdauer der Umwandlung die Konzentration der Kalium-Natriumverbindung noch genau bestimmen. Sie ergab sich als 33.4 Atomprozent Kalium.

Für die Zusammensetzung der Verbindung erhält man also die



Werte 33.2 und 33.4 Atomprozent Kalium, während die Formel Na_2K die Zusammensetzung 33.3 Atomprozent Kalium verlangt.

Die bei der Abkühlung der Legierung bei + 6.9 gefundene Haltezeiten sind, da die Bildung der Verbindung Na_2K nicht zu Ende verläuft und sie infolgedessen zu klein ausfallen, zur Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindung nicht zu verwenden.

Durch Interpolation aus den gefundenen Haltezeiten der eutektischen Ausscheidung findet man merkwürdigerweise für die eutektische Konzentration den Wert von 66.6 Atomprozent Kalium.

Das Zustandsdiagramm läßt sich in folgenden Existenzgebiete verteilen:

Oberhalb Na ABK Gebiet des Flüssigen.

Im Gebiet Na ADC $\text{Na} + \text{Schmelze}$.

„ „ CDEJ $\text{Na} + \text{Na}_2\text{K}$.

„ „ DABF $\text{Na}_2\text{K} + \text{Schmelze}$.

„ „ KBG $\text{K} + \text{Schmelze}$.

FBGHE $\text{Na}_2\text{K} + \text{K}$.

Durch vorliegende Untersuchung ist die Existenz der Verbindung Na_2K als einzig vorhandene im Zweistoffsystem Kalium-Natrium sichergestellt.

Herrn Geheimrat TAMMANN bin ich für seine wohlwollende Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Boulder. Colo., U. S. A., Colorado State University.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Dezember 1911.
