

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

L.

Über die Legierungen des Eisens mit Platin.

Von

E. ISAAC und G. TAMMANN.

Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

Das natürlich vorkommende Platin enthält außer anderen Platinmetallen gewöhnlich nicht unerhebliche Mengen Eisen, nämlich 5—20⁰/₀. Auch künstlich sind Eisen-Platinlegierungen schon dargestellt worden. So schmolz CLARKE¹ gleiche Gewichtsteile Platin und Eisen zusammen und DAUBRÉE² stellte Platin-Eisenlegierungen mit 17, 50 und 75⁰/₀ Fe her, goß eine der Schmelzen — die mit 17⁰/₀ Fe — in eine Form, welche in der Richtung der magnetischen Inklination aufgestellt war, und erhielt so einen Stab, der, wie viele natürlich vorkommende Eisen-Platinlegierungen, polar magnetisch war. Um die Frage, wie Platin und Eisen sich zueinander verhalten, ob sie miteinander Verbindungen eingehen usw., zu entscheiden, arbeiteten wir das Zustandsdiagramm der Platin-Eisenlegierungen aus.

Zu diesem Zwecke wurden die Legierungen von 0—50⁰/₀ Pt zu je 20 g in Porzellanröhren, die von 50—90⁰/₀ Pt in Magnesia-röhren zu je 30 g in einer Stickstoffatmosphäre zusammen-geschmolzen. Das verwandte Platin, welches wir von W. C. Heraeus in Hanau als technisch reines bezogen, soll nach Angaben dieser Firma nur 0.2⁰/₀ Ir und Spuren anderer Platinmetalle enthalten. Das angewandte Eisen war ein besonders reines Flußeisen, dessen Zusammensetzung in Bd. 53, S. 82 dieser Zeitschrift angegeben ist. Die Abkühlungskurven der Legierungen wurden mittels des

¹ *Gelb. Ann.* **62** (1819), 360.

² *Experimentalgeologie* (1880), S. 91.

Pt-PtRh-Thermoelementes von 0—90% Pt bestimmt. Das Thermo-
element wurde mittels der Schmelzpunkte des Nickels (1451°), des
des Goldes (1064°) und des Antimons (630.6°) geeicht. Der Schmelz-
punkt unseres Eisens ergab sich dann zu 1527° und der des Platins
wurde zu 1760° angenommen. Beim Erhitzen schmolzen die Eisen-
stücke zuerst, dann lösten sich in dem flüssigen Eisen die Platin-
stücke auffallend schnell, wobei die Temperatur schneller als zuvor
um etwa 50° anstieg. Es scheint also, daß Platin sich in flüssigem
Eisen unter Wärmeentwicklung löst. Beim Zusammenschmelzen
der beiden Metalle wurde in seltenen Fällen das Herausschleudern
eines Funkens beobachtet. Diese Beobachtung erinnert an die An-
gabe von CLARKE,¹ welcher sagt, daß Platin und Eisen beim Zu-
sammenschmelzen im Knallgasgebläse sich unter Funkensprühen
vereinigen.

Die Kurve des Beginnes der Krystallisation *AB* der Platin-
Eisenlegierungen hat bei 20% Pt ein Minimum. Die Krystallisation
tritt, besonders häufig bei den eisenreichen Legierungen, mit starker
Unterkühlung ein. Der Betrag der Unterkühlung sowie ihre Häufig-
keit nimmt mit steigendem Platingehalt ab und von 50% Pt an
verschwindet die Unterkühlung vollständig. Um die Temperatur des
Beginnes der Krystallisation von eventuellen, durch das Auftreten
von Unterkühlungen bedingten Fehlern zu befreien, wurden die
eisenreichen Legierungen während ihrer Abkühlung mit kleinen
Eisenstückchen geimpft und außerdem auch einige Erhitzungskurven
bestimmt.

Von 0—30% unterscheiden sich weder die Abkühlungs- noch
die Erhitzungskurven bezüglich der Form und der Zeitdauer des
Haltepunktes von den Kurven des reinen Eisens. Das Krystalli-
sationsintervall ist hier also praktisch nicht zu bestimmen. Die
Differenz zwischen der Zusammensetzung der Schmelze und der
des mit ihr im Gleichgewicht befindlichen Mischkrystalls muß also
verschwindend gering sein. Von 30% Pt an nimmt der Haltepunkt
den Charakter eines Intervalls an und die Differenz der Tempe-
raturen des Beginns und des Endes der Krystallisation nimmt bis
90% Pt zu.

Das Minimum der Schmelzkurve *AB* liegt bei etwa 20% Pt.
Diese Schmelze müßte der Theorie nach wie ein einheitlicher Stoff
krystallisieren, was ja auch in der Tat der Fall ist. Doch ist die

¹ l. c.

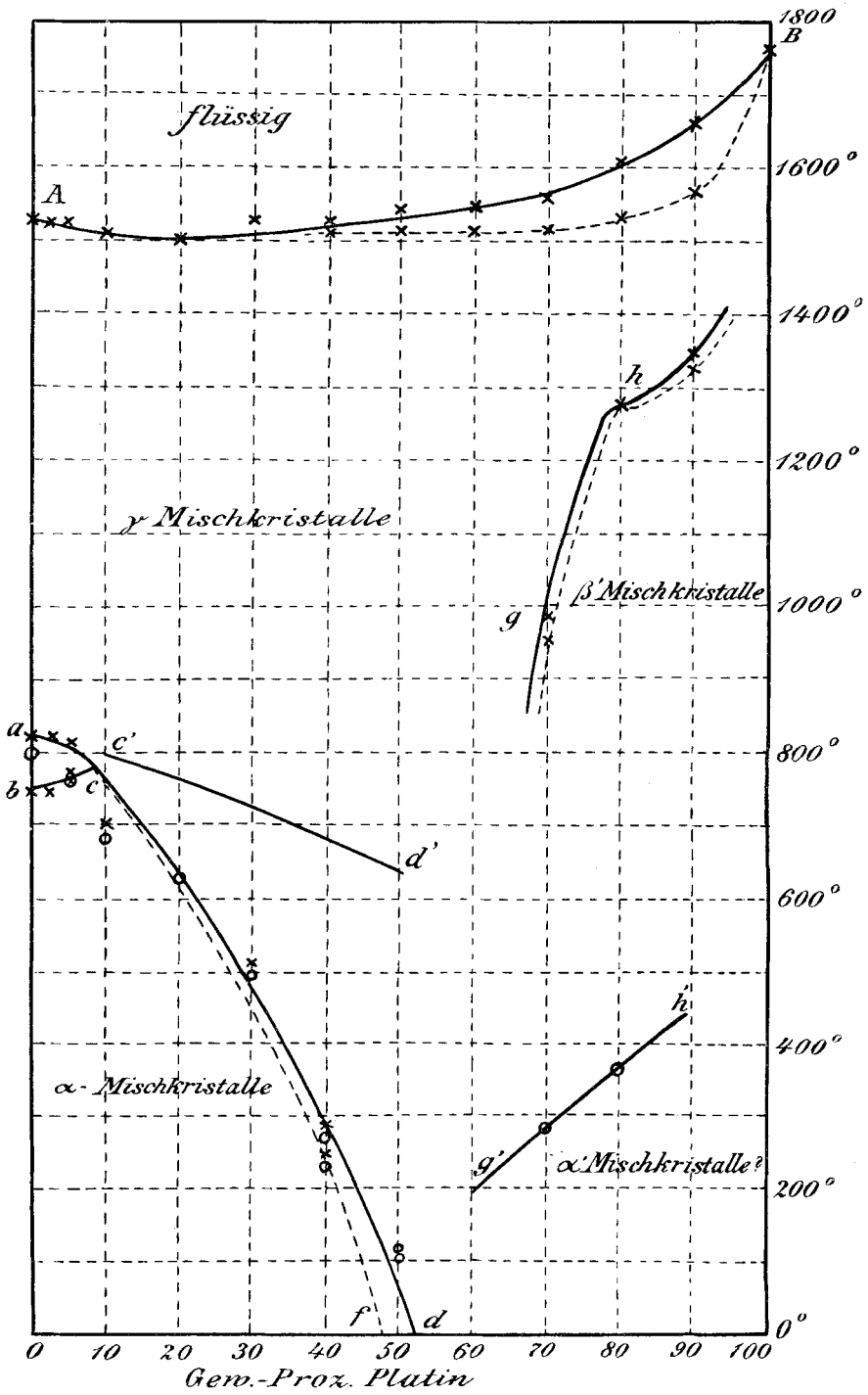
Krystallisation der Schmelzen von 0—20% Pt in dieser Hinsicht von der der Legierung mit dem minimalen Schmelzpunkt nicht zu unterscheiden. Dem Minimum könnte eine Verbindung entsprechen. Daß aber diese Legierung unter den ihr benachbarten keine besondere Stellung einnimmt, lehrt der Verlauf der Umwandlungskurve *ad*, die bei der Konzentration des Minimums keinen ausgezeichneten Punkt aufweist.

Außer den durch die Krystallisation der Schmelzen hervorgerufenen Haltepunkten findet man auf allen Abkühlungskurven mit Ausnahme der mit 50 und 60% Pt noch weitere Haltepunkte. Bis zu 40% Pt einschließlicr rühren diese Haltepunkte von den Umwandlungen des Eisens her, von 70% Pt an handelt es sich um eine neue Art von Umwandlungspunkten. Wir betrachten zunächst die erstere Art der Umwandlungen.

Das Feld der Mischkrystalle von β -Eisen mit Platin ist, wie nicht selten, eng begrenzt. Auf den Abkühlungskurven der

Tabelle 1.

Gewichts % Platin	Temp. d. Beginns der Krystallisation in ° C	Temp. des Endes der Krystallisation in ° C	Krystallisations- intervall in ° C	Temp. d. Umwand- lung v. γ - in β -Eisen in ° C	Temp. d. Umwand- lung v. β - in α -Eisen in ° C	Temp. bzw. Inter- vall d. Umwandlg. von γ - in α -Eisen in ° C	Umwandlungs- intervall in ° C	Wiederkehr des Magnetismus beim Abkühlen in ° C
0	1527			826	746			800
2.5	1525			824	749			
5	1522			819	778	764		765
10	1507					ca. 700		685
20	1500					ca. 640		630
30	1524		sehr klein			512		497
40	1527	1512	15			von 289 bis 243		von 270 bis 230
50	1541	1516	25					von 120 bis 105
60	1546	1511	35					von 200 bis 180
70	1559	1512	47				von 989 bis 959	von 370 bis 360
80	1604	1536	68				1271	
90	1656	1566	90				von 1347 bis 1327	
100	1760							



Legierungen mit 2.5 und 5% Pt finden sich je zwei Haltepunkte, entsprechend den Umwandlungen der γ - in β - und der β - in α -Krystalle. Bei der Legierung mit 5% Pt wurde außerdem hin und wieder nur ein Haltepunkt bei 764° gefunden. Die Zeitdauer dieses einen Haltepunktes war etwas größer als die Summe jener beiden. Es kann also bei der Legierung mit 5% Pt die Bildung der β -Krystalle übersprungen werden, so daß sich aus den γ -Krystallen direkt die α -Krystalle bilden. Dieselbe Erscheinung wurde auch schon bei den Gold-Eisenlegierungen¹ bemerkt.

Von einem Gehalt von 10% Pt an wandelt sich das γ -Eisen immer direkt in α -Eisen um, was daraus folgt, daß sich von 10% Pt an nur noch eine sehr deutlich ausgeprägte Verzögerung auf den Abkühlungskurven findet. Diese Verzögerung hat bei den Legierungen mit 10 und 20% Pt den Charakter eines Haltepunktes, der fast immer mit einer Unterkühlung auftritt und dessen Lage sich bei verschiedenen Versuchen nicht unbeträchtlich ändert. Bei den Legierungen mit 30 und 40% Pt liegen Umwandlungsintervalle von 30 resp. 50° vor. Auf den Abkühlungskurven der Legierung mit 50% Pt ist das Intervall nicht sicher zu konstatieren, weil hier sich die Wärmetönung über ein zu großes Temperaturintervall verteilt. Die Umwandlung der γ - in α -Krystalle vollzieht sich im Punkte *c* in einem praktisch nicht zu bestimmenden Intervall. Mit steigendem Platingehalt wächst dann allmählich das Umwandlungsintervall. Diese Tatsachen beschreiben die Kurven *ed* und *ef*.

Mit den thermisch nachweisbaren Umwandlungen steht die Wiederkehr der α -Form eigentümlichen Permeabilität im engsten Zusammenhang. Auf eine empfindliche Magnetnadel wirken bei Zimmertemperatur alle Legierungen inklusive der mit 90% Pt ein. Die Stärke der Magnetisierbarkeit scheint proportional dem Eisengehalte bis etwa 80% Pt abzunehmen und fällt dann bei 90% Pt auf einen sehr kleinen Wert. DAUBRÉE² fand, daß die Legierung mit 17% Fe einen sehr starken Magnetismus besitzt und gibt außerdem an, daß diese Legierung polarmagnetisch ist. Diese Angaben werden durch unsere Beobachtungen nicht bestätigt. Polarer Magnetismus konnte bei keiner der Legierungen gefunden werden und es sind auch die Legierungen von 20—0% Fe sehr schwach magnetisch.

Beim Erhitzen der Legierungen von 0—50% Pt verschwindet

¹ Z. anorg. Chem. 53 (1907), 291.

² l. c.

der Magnetismus ungefähr bei den Punkten der Kurve $c'd'$, doch tritt dieser Verlust der Magnetisierbarkeit bei Wiederholung des Versuches nicht bei derselben Temperatur, sondern ziemlich unregelmäßig ein. Dagegen tritt bei der Abkühlung die Magnetisierbarkeit bei tieferen Temperaturen, und zwar in recht regelmäßiger Weise, wieder auf. Die Temperaturen des Wiederkehrens der Magnetisierbarkeit sind im Diagramm durch Kreise bezeichnet. Man sieht, daß die Temperaturen dieser Kreise mit den durch Kreuze bezeichneten Temperaturen der thermischen Effekte innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen. Der Verlust der Magnetisierbarkeit tritt beim Erhitzen also bei höheren Temperaturen ein als die Wiederkehr der Magnetisierbarkeit bei der Abkühlung. Diese Erscheinung könnte darauf zurückgeführt werden, daß sich die α -Form vor ihrem Übergang in die γ -Form überhitzen läßt. Wenn das der Fall ist, so müßte beim Erhitzen die Temperatur der thermischen Effekte mit der Kurve $c'd'$ zusammenfallen.

Bei den Legierungen mit 70, 80 und 90% Pt wurden noch thermische Effekte gefunden, deren Temperaturen im Diagramm durch die Kurve gh verbunden sind. Die unterhalb dieser Kurve liegende gestrichelte Kurve soll das Ende der Umwandlung bei der Abkühlung andeuten. Dementsprechend wurde bei 70% Pt ein Intervall von etwa 30° gefunden, bei 80% Pt ein Haltepunkt und bei 90% Pt ein schwach angedeutetes Intervall. Bei etwa 80% Pt scheint sich also die Umwandlung bei konstanter Temperatur zu vollziehen. Hier müßte nach RUEP¹ die Kurve gh eine horizontale Wendepunktstangente besitzen. Es handelt sich also hier um die Umwandlung der Pt-reichen γ -Mischkrystalle in eine β' -Modifikation. Diese Umwandlung würde für einen bestimmten Mischkrystall bei konstanter Temperatur ohne Änderung seiner Zusammensetzung sich vollziehen. Dagegen würde bei den platinreicheren und -ärmeren Mischkrystallen während der Umwandlung eine Konzentrationsänderung beim Übergang von der γ - in die β' -Form eintreten. Bei 90% Pt ist der thermische Effekt dieser Umwandlung, wie erwähnt, sehr gering; derselbe nimmt mit abnehmendem Eisengehalt schnell ab. Ob dieser Umwandlung eine analoge Umwandlung des Platins mit einem sehr geringen Wärmeeffekt bei etwa 1400° entspricht, könnte nur durch eine genaue Bestimmung der Volumenisobare des Platins bei etwa 1400° entschieden werden.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 59 (1907), 1.

Der Verlust der Magnetisierbarkeit der Legierungen von 60 bis 90% Pt scheint mit der oben abgehandelten Umwandlung von γ - in β' -Krystalle in keinem Zusammenhang zu stehen. Denn in den Legierungen mit 60 und 70% Pt tritt der Verlust der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen bei etwa 500° ein, während die Wiederkehr derselben bei 300 resp. 380° zu beobachten ist. Bei der Legierung mit 70% Pt unterscheiden sich also die Temperaturen des Verlustes der Magnetisierbarkeit und des thermischen Effektes bei 1000° um etwa 500°. Bei den Legierungen mit 80 und 90% Pt konnte die Temperatur der magnetischen Umwandlung wegen der zu geringen Permeabilität nicht festgestellt werden. Immerhin scheinen die Resultate der Untersuchung der Legierung mit 70% Pt zu lehren, daß die Magnetisierbarkeit einer α' -Form eigentümlich ist. Gegen einen solchen Schluß könnte man aber einwenden, daß es nicht erwiesen ist, daß die Magnetisierbarkeit bei den Temperaturen der Kurve $g' h'$ diskontinuierlich wiederkehrt. Wenn, wie es schien, die Magnetisierbarkeit beim Überschreiten der Kurve $g' h'$ nicht plötzlich wiederkehrt, so könnte das auch darauf zurückzuführen sein, daß hier der Magnetismus nicht infolge einer Umwandlung, sondern nur infolge der Temperaturzunahme allmählich geringer wird.

Die Farbe der Reguli wird mit steigendem Platingehalt heller. Von 40% Pt an sind die Reguli sehr hart; es ist kaum möglich, sie durchzusägen, und auch die Feile greift sie nur schwer an. Der Regulus mit 50% Pt ist der sprödeste und von grobkristallinischem Bruch. Bei höherem Platingehalt nimmt die Sprödigkeit wieder ab.

Von 50—90% Pt findet man in den Legierungen oft Hohlräume, in denen kleine Kryställchen sitzen. Die Härte nimmt zuerst von 4.5 beim reinen Eisen ab und sinkt bis etwas unter 4 bei 5% Pt; bei 10% Pt beträgt sie wieder 4.5 und steigt dann, bis sie bei 40% den Wert von 6 erreicht, um dann bis 90% Pt konstant zu bleiben.

Da, wie wir sahen, Platin und Eisen eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen bilden, so war zu erwarten, daß die Reguli im allgemeinen aus unter sich homogenen Polyedern bestehen würden, da ja sowohl die Krystallisations- als auch die Umwandlungsintervalle klein sind. Zur Erkennung der Struktur wurde bis zu 50% Pt mit verdünnter Salpetersäure, bei höherem Platingehalt mit heißem Königswasser geätzt. Bis zu 40% Pt sieht man auf den Schliffflächen nur die Begrenzungslinien der Polygone, die bei 30 und

40% Pt, wo die Ätzflüssigkeit langsamer angreift, sehr fein sind (siehe Fig. 1, Tafel V). Bei 50% Pt sind die großen Polyeder nochmals in viele kleinere Polyeder zerfallen. Es wäre möglich, daß die große Sprödigkeit dieses Regulus durch diesen Zerfall bedingt ist. Auch bei den höherprozentigen Reguli sieht man auf den Schliffflächen eine polygonale Zeichnung. Die Flächen jedes dieser Polygone sind in einer jedem derselben eigentümlichen Richtung besonders deutlich schraffiert. Diese deutliche Schraffierung wird gewöhnlich durch ein zweites System von unter sich parallelen Linien geschnitten, wodurch die Fläche eines jeden Polygons in sehr viele kleine Rhomben zerfällt.

Die Schraffierung tritt am deutlichsten auf der Schlifffläche des Regulus mit 80% Pt auf, ist auf der des Regulus mit 70% Pt noch deutlich zu sehen und ist auf der des Regulus mit 60% Pt noch eben angedeutet. Der Regulus mit 90% Pt zeigt sie nicht mehr. Fig. 2 (Tafel V) zeigt den Schliff mit 60% Pt, bei dem die schwache Schraffierung aber auf der Photographie nicht zu sehen ist, Fig. 3 (Tafel V) den mit 70% Pt, auf dem aber infolge schwachen Ätzens die polygonale Zeichnung nur eben angedeutet ist, Fig. 4 und 5 (Tafel V) den mit 80% Pt, der die Schraffierung am deutlichsten zeigt, in zwei verschiedenen Vergrößerungen. Nach den thermischen Erfahrungen kann diese Riffelung nicht auf eine Konzentrationsänderung während der Umwandlung von γ - in β -Mischkristalle zurückgeführt werden, weil sie bei 80% Pt, bei derjenigen Legierung am deutlichsten auftritt, welche sich bei konstanter Temperatur umwandelt. Außerdem wurde durch Abschrecken der Legierungen mit 70 und 80% Pt von 1400° die Struktur derselben nicht verändert und die Riffelung war auf den abgeschreckten Schliffen ebenso deutlich zu sehen wie auf den gewöhnlich gekühlten. Durch das Abschrecken von 1400° wurde die Härte der Legierungen nicht geändert. Die langsam gekühlten Reguli ritzen die Schliffflächen der abgeschreckten und umgekehrt.

Wie erwähnt, enthält das natürlich vorkommende Platin 5 bis 20% Fe. Uns interessierte die Frage, ob die natürlich vorkommenden und künstlich dargestellten Platinlegierungen miteinander identisch sind, oder ob hier ähnliche Unterschiede der Struktur wie zwischen künstlich dargestellten und natürlich vorkommenden Nickelstählen (Meteoreisen) bestehen. Der Güte des Herrn Geheimrates LIEBISCH verdanken wir ein Stück Platinerz, wahrscheinlich sibirischen Ursprunges, welches, wie die Analyse ergab, 9.4% Fe,

88.4 % Pt und Ir und 2.5 % anderer Pt-Metalle nebst Gangart enthielt.

Die Struktur dieses Platineisens war der des künstlich dargestellten sehr ähnlich. Vor allem bestand das natürliche Platineisen aus großen Polyedern, auf deren Schlißfläche ebenfalls eine Schraffierung zu sehen war, welche im wesentlichen derjenigen auf der Schlißfläche des Regulus mit 80 % ähnlich war. Dieselbe bestand ebenfalls aus zwei Systemen von einander parallelen, häufig unterbrochenen Geraden, die sich unter einem spitzen Winkel schneiden. Doch waren die hierdurch entstehenden Rhomben sehr bedeutend größer als bei den künstlichen Platineisenlegierungen (s. Fig. 6, Tafel V). Jedenfalls wäre es erwünscht, das Kleingefüge verschiedener natürlich vorkommender Eisenplatinlegierungen, besonders auch vor ihrer Verarbeitung, photographisch zu fixieren.

Eisen und Platin bilden bei höheren Temperaturen eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen. Bei tieferen Temperaturen treten Umwandlungen ein, durch welche diese Reihe in zwei weitere Reihen von Mischkrystallen zerfällt, von denen die eine von 0 bis etwa 50 % Pt und die andere von 60—100 % Pt sich erstreckt.

Im Zustandsdiagramm der Eisenplatinlegierungen sind Analogien zu dem der Nickeleisenlegierungen¹ nicht zu verkennen. Der Hauptunterschied bei diesen beiden Reihen von Legierungen ist wohl darin zu suchen, daß die Nickelstähle bei hohen Temperaturen zwei Reihen von Mischkrystallen bilden, während die Platinstähle nur eine Reihe bilden. Die Umwandlungen in den eisenreichen Platin- und Nickelstählen sind einander ganz analog, in den Umwandlungen der nickel- und platinreichen Eisenlegierungen treten dagegen Unterschiede auf, welche wohl hauptsächlich darauf zurückzuführen sind, daß Nickel einen Umwandlungspunkt besitzt, bei dem sich auch seine starke magnetische Permeabilität diskontinuierlich ändert, während beim Platin ein solcher Umwandlungspunkt nicht vorhanden ist.

¹ *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 203.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie.



Fig. 1.
40% Pt + 60% Fe
Geätzt mit verdünnter HNO_3 .
70fache Vergrößerung.

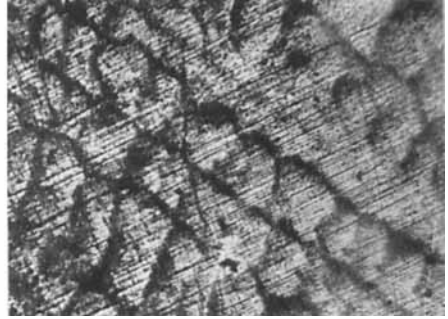


Fig. 2.
60% Pt + 40% Fe
Geätzt mit Königswasser.
70fache Vergrößerung.



Fig. 3.
70% Pt + 30% Fe
Geätzt mit Königswasser.
70fache Vergrößerung.

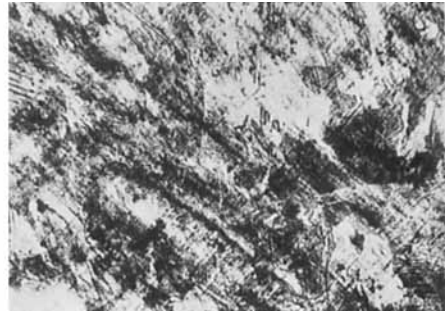


Fig. 4.
80% Pt + 20% Fe
Geätzt mit Königswasser.
70fache Vergrößerung.

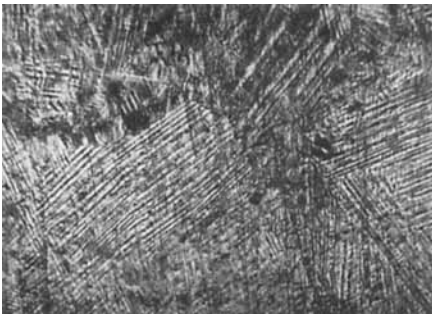


Fig. 5.
80% Pt + 20% Fe
Geätzt mit Königswasser.
180fache Vergrößerung.

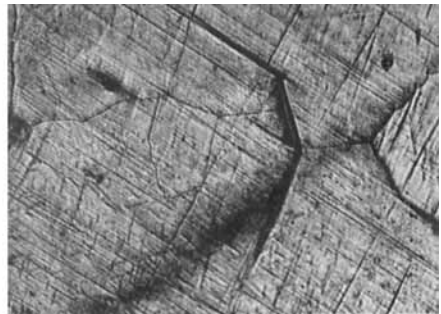


Fig. 6.
Platinierz mit 9,4% Fe
Geätzt mit Königswasser.
70fache Vergrößerung.