

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

XXVIII.

Über Aluminium-Wismut- und Aluminium-Zinnlegierungen.

Von

A. G. C. GWYER.

Mit 2 Figuren im Text.

Die Legierungen von Aluminium und Zinn sind Gegenstand mehrerer Untersuchungen gewesen, doch sind betreffs derselben noch verschiedene Punkte aufzuklären.

HEYCOCK und NEVILLE¹ haben 1890 gezeigt, daß bis zu einem Gehalt von 2 Atomproz. Aluminium ein Zusatz von kleinen Mengen Aluminium zu geschmolzenem Zinn eine regelmässige Erniedrigung des Schmelzpunktes dieses Metalles verursacht. Sie geben den Schmelzpunkt des Zinns zu 232° C und 3.0° als die maximale erreichbare Erniedrigung, welche bei 0.48 Gewichtsproz. Aluminiumgewicht erreicht wird. Bei weiterem Zusatz von Aluminium wird der Schmelzpunkt nicht mehr erniedrigt. Die erste vollständige Schmelzkurve wurde 1896 von GAUTIER² veröffentlicht. Diese Kurve zeigt ein Maximum bei 81 % Zinn und einer Temperatur von etwa 580° C, entsprechend der Zusammensetzung der Verbindung AlSn und ein Minimum bei 78 % Zinn und einer Temperatur von etwa 550° C. Sekundäre Haltepunkte auf den Abkühlungskurven gibt GAUTIER nicht an. CAMPBELL und MATHEWS³ geben ein Diagramm, welches im allgemeinen dem GAUTIERs sehr ähn-

¹ C. T. HEYCOCK und F. H. NEVILLE; *Journ. Chem. Soc.* 57 (1890), 376.

² H. GAUTIER, *Bull. Soc. d'Encour* [5] 1 (1896), 1293; Contribution à l'étude des alliages, Paris (1901), S. 93.

³ W. CAMPBELL und J. A. MATHEWS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 24 (1902), 253.

lich ist, aber dieselben geben außerdem auch noch die Haltepunkte der eutektischen Kristallisation an. Wie GAUTIER finden die Autoren ein Minimum bei 80 % Zinn (490°) und ein Maximum bei 85°, welchem ein steiler und regelmäßiger Abfall der Temperatur des Beginnes der Erstarrung bis zum eutektischen Punkte folgt. Die eutektische Gerade bei 229° konnten sie bis zu 20 % Zinn verfolgen. Eine dem Minimum bei 80 % Zinn entsprechende eutektische Gerade konnten sie nicht beobachten. Die Existenz eines Maximums und eines Minimums bei gleichzeitigem Vorhandensein von eutektischen Haltepunkten steht im Gegensatz zur Theorie der heterogenen Gleichgewichte. Entspräche dem Maximum bei 80 % Zinn in der Tat eine Verbindung, so dürfte die eutektische Gerade bei 229° nur bis an diese Konzentration heranreichen und Legierungen mit weniger als 80 % Zinn müßten während der Abkühlung ihre Zusammensetzung beständig ändern, bis der Rest der Schmelze bei 490°C vollständig zu einer Mischung von Aluminium und der Verbindung kristallisiert. Deshalb scheinen, trotz der Übereinstimmung der Resultate der Autoren, Versuchsfehler vorzuliegen, welche wahrscheinlich ungenügender Rührung und Unterkühlungen zuzuschreiben sind. Die mikroskopische Prüfung zeigte nach den Verfassern Körner oder Dendriten von Aluminium (oder zinnhaltigen Mischkristallen) in einer Grundmasse von Zinn mit einem Gehalt von 0.48 % Aluminium. Die Menge dieser Grundmasse nahm sichtlich ab mit zunehmendem Al-Gehalt und verschwand bei etwa 90 % Aluminium. Hieraus schlossen die Verfasser, daß Aluminium mit Zinn Mischkristalle bildet bis zu einem Gehalt von 10 % Zinn. Sie geben ferner an, daß es ihnen unmöglich war, das Eutektikum aufzulösen in zwei deutlich sichtbare Komponenten, und daß ihnen dasselbe einfach aus Zinn in isomorpher Mischung mit etwas Aluminium zu bestehen schien. ANDERSON und LEAN¹ haben ebenfalls ein Diagramm veröffentlicht, welches aber das Minimum, das sich bei den vorerwähnten Autoren findet, nicht enthält. Sie geben eine konstante Temperatur des Beginnes der Kristallisation an für alle Legierungen von 75—83 % Zinn. Auch hier scheinen wieder die Resultate der Versuche vielfach dadurch schädlich beeinflusst zu sein, daß in keiner Weise für Umrührung der Schmelzen gesorgt wurde. GUILLET² hat die Wirkung von metallischem Aluminium

¹ W. C. ANDERSON und G. LEAN, *Proc. Royal Soc. London* 72.

² L. GUILLET, *Compt. rend.* [2] 133 (1901), 935; *Des alliages métalliques* [1904] S. 191.

auf verschiedene Oxyde studiert. Er brachte Zinndioxyd mit Aluminium in Verbindung und analysierte die erhaltenen Legierungen nach Entfernung der überschüssigen Tonerde; in dieser Weise, gibt er an, zwei Verbindungen erhalten zu haben: AlSn in lamellenförmigen Kristallen und Al_4Sn in fadenförmigen Lamellen. Ferner gibt GUILLLET die Dichten dieser beiden Verbindungen. Dieselben stimmen mit denjenigen Dichten überein, die sich aus der Mischungsregel berechnen lassen unter der Voraussetzung, daß die Komponenten, Aluminium und Zinn, eine chemische Verbindung nicht bilden, womit er es selbst unwahrscheinlich macht, daß seine angeblichen Verbindungen wirklich als solche anzusprechen sind.

Zur Aufklärung dieser Widersprüche wurden nun eine Reihe von Schmelzversuchen angestellt, bei welchem besonders für genügendes und regelmäßiges Rühren gesorgt wurde. Nach der Beendigung der Versuche erhielt ich Kenntnis von einer Arbeit von SHEPHERD¹, welche ebenfalls Daten über die Erstarrung von Aluminium-Zinnlegierungen gibt, die mit den meinigen in bester Weise im Einklang stehen. Er benutzte ein Registrierpyrometer und einen automatischen Rührapparat und impfte während der Abkühlung, um Unterkühlung zu vermeiden. Seine Resultate zeigen, daß Fehler von $10\text{--}30^\circ$ ohne Anwendung solcher Vorsichtsmaßregel sehr leicht eintreten können. Innerhalb des von ihm untersuchten Gebietes von $50\text{--}90\%$ Zinn ergab sich, daß ein Zusatz von Zinn den Schmelzpunkt des Aluminiums gleichmäßig erniedrigte, was mit meinen Beobachtungen durchaus im Einklang steht. Er machte ferner eine Reihe von Dichtebestimmungen, aus denen sich aber bestimmte Schlüsse nicht ziehen lassen, da sich in Übereinstimmung mit den Beobachtungen GUILLLETs ergab, daß das spezifische Gewicht mit der Konzentration geradlinig vom Aluminium zum Zinn ansteigt. Aus mikrographischen Beobachtungen schloß ferner SHEPHERD, daß Aluminium bis zu 20% Zinn in fester Lösung enthalten sein kann.

Das Aluminium wurde von der British Aluminiumkompagnie erhalten. Es enthielt 99.4% Al, 0.16% Si und eine Spur Eisen. Das von C. A. L. KAHLBAUM bezogene Zinn enthielt keine nachweisbaren Beimengungen.

Die beiden Metalle wurden in wechselnden Verhältnissen in einem Jenenser Glasrohre zusammengeschmolzen und die Gesamt-

¹ E. S. SHEPHERD, *Journ. Phys. Chem.* 8 (1904), 233.

menge stets so gemessen, daß die Legierung nach vollzogener Schmelzung ein konstantes Volumen besaß, um die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation untereinander vergleichen zu können. Wir fanden, daß bei Temperaturen bis zu 720° das Glas zwar zweifellos langsam durch das Aluminium angegriffen wird, der Schmelzpunkt desselben aber selbst nach stundenlanger Schmelzung in dem Glase nicht in meßbarer Weise beeinflusst wird. Die Rührung wurde mit einem eisernen Drahte ausgeführt. Unser Galvanometer gab die Schmelzpunkte von Aluminium zu 632° von Zink zu 406° , von Zinn zu 223° , während HOLBORN, WIEN und DAX 657, 419 232° geben. Der Vergleich dieser Werte lieferte die Korrekturen, welche allen beobachteten Temperaturdaten hinzuzufügen waren, um dieselbe an die Wasserstoffthermometerskala anzuschließen. Folgende Tabelle 1 gibt die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation und der eutektischen Kristallisation sowie die Zeitdauer der letzteren.

Tabelle 1.

Nr.	Atomproz. Al (abgewogen)	Atomproz. Sn (abgewogen)	Temperatur d. Beginns d. Kristallisat.	Temperatur der eutekt. Erstarrung	Zeitdauer d. Temp. in Sek. pro 20 g
1	Al	—	657°		
2	98.8	1.2	653	232°	5
3	97.5	2.5	642	233	30
4	96.1	3.9	634	231	40
5	92.9	7.1	623	232	70
6	86.8	13.2	608	232	115
7	81.4	18.6	600	230	150
8	74.5	25.5	591	232	190
9	65.3	34.7	582	232	230
10	52.3	47.7	566	233	280
11	50.0	50.0	564	232	290
12	43.6	56.4	553	231	295
13	32.8	67.2	522	231	330
14	20.0	80.0	468	—	—
15	13.7	86.3	409	232	—
16	9.0	91.0	359	233	340
17		Sn	—	232	350

Die graphische Darstellung der gewonnenen Resultate in Fig. 1 zeigt, daß die Schmelzkurve der Aluminium-Zinnlegierungen in kontinuierlichem Verlaufe vom Schmelzpunkte des Aluminiums bis zum

eutektischen Punkte *A* fällt, ferner dafs die eutektische Horizontale bei 229° die einzige Linie eines nonvarianten Gleichgewichtes ist,

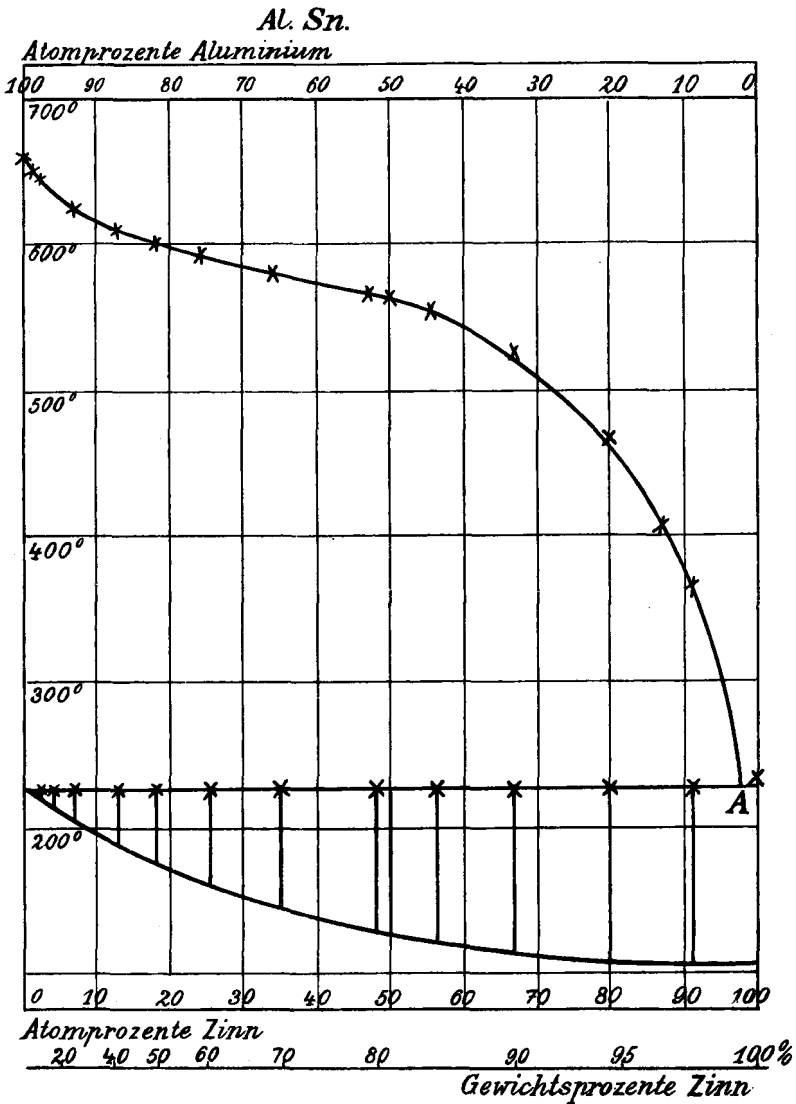


Fig. 1.

und dafs ein Maximum auf der Schmelzkurve entsprechend der Verbindung $AlSn$ nicht existiert. Der Abfall der Schmelzkurve ist zunächst von 0—15 % Zinn ziemlich steil, von 15—55 % Zinn wieder

flacher, von 55—98 % Zinn dann steil abfallend und endlich von 98—100 % Zinn wieder ansteigend zum Schmelzpunkte des Zinns.

Die Angaben meines Thermoelementes waren beim Schmelzpunkte des Zinns aber nicht scharf genug, um die Erniedrigung des Schmelzpunktes um 3° bei Zusatz von 2 Atomproz. Aluminium zu Zinn, wie sie HEYCOCK und NEVILLE fanden, nachzuprüfen. Wir haben uns deshalb in diesem Punkte auf die Angaben desselben verlassen.

Da es immerhin noch möglich war, daß eine Verbindung AlSn gleichwohl existierte, und nur wegen einer zu geringen Bildungsgeschwindigkeit übersehen wurde, stellte ich einen besonderen Versuch hierüber an. Eine Mischung von 50 Atomproz. Zinn und Aluminium wurde 5 Stunden lang bei einer Temperatur von 710 bis 720° unter beständigem Rühren geschmolzen. Die erhaltene Abkühlungskurve zeigte keinerlei Abweichung von der zuvor mit dieser Legierung erhaltenen, wodurch eine langsame Bildung der Verbindung AlSn ausgeschlossen ist.

Im unteren Teil des Diagrammes sind die Zeiten, während derer sich bei der eutektischen Kristallisation die Temperatur konstant erhielt, eingetragen worden. Es zeigt sich, daß der Wärmeeffekt der eutektischen Kristallisation noch bei 5 Gewichtsproz. bis 1 Atomproz. Zinn beobachtet werden konnte, und daß ferner bei einer Extrapolation der Zeiten der eutektischen Kristallisation der Nullwert erst auf 0 % Zinn zu liegen kommt. Daraus ergibt sich der Schluß, daß Aluminium Zinn in isomorpher Mischung aufzunehmen nicht imstande ist.

Schließlich wurden Schliffe der Legierungen hergestellt, mit verdünnter Salzsäure geätzt und mikroskopisch untersucht. Zwischen 0.4 und 98 Atomproz. Zinn konnte ich stets Aluminium als primär ausgeschiedenes Strukturelement in einem zinnreichen Eutektikum erkennen; die Menge des letzteren in den Schliffen nahm regelmäßig mit dem Zinngehalte zu.

Die Aluminium-Wismut-Legierungen.

Die Legierungen von Aluminium und Wismut sind bis jetzt wenig untersucht und ein Schmelzdiagramm ist bis jetzt nicht ausgearbeitet worden.

HEYCOCK und NEVILLE¹ stellen in ihrer Arbeit über die atomare

¹ C. T. HEYCOCK und F. H. NEVILLE, *Journ. Chem. Soc.* 61 (1892), 888.

Schmelzpunktserniedrigung von Wismut, Kadmium und Blei fest, daß der Schmelzpunkt des Wismuts um 0.25° pro g-Atom zugesetzten Aluminium erniedrigt wird; geben aber an, daß dieses Resultat noch einer Bestätigung bedürfe. Neuerdings schmolz H. PÉCHEUX¹ Wismut und Aluminium in verschiedenen Verhältnissen zusammen und gibt an, daß in den Legierungen mit weniger als 70 % Aluminium drei Zonen zu unterscheiden sind, am Boden findet sich eine an Wismutkristallen reiche Zone; in der Mitte eine solche mit 70 % Aluminium und zu oberst soll sich eine homogene Zone mit etwa 90 % Aluminium finden. Sodann behauptet er, „durchaus homogene Legierungen“ erhalten zu haben mit 75, 85, 88 und 94 % Aluminium. Der Schmelzpunkt derselben liegt ein wenig niedriger als der des Aluminiums. Die Dichten gibt er zu 2.857 bzw. 2.89, 2.776 und 2.74 an.

Bei der Ausarbeitung des Zustandsdiagramms der Aluminium-Wismut-Legierungen wurde im allgemeinen ebenso verfahren, wie

Tabelle 2.

Nr.	Atom- prozent Al	Atom- prozent Bi	Temp. des Beginns der Kristallisat.	Zeitdauer in Sek. pro 20 g	Temp. des 2. Halte- punktes	Zeitdauer in Sekunden pro 20 g
1	Al	—	657	175	—	—
2	99.5	0.5	652	168	(?)	(?)
3	99	1	652	165	270	(?)
4	98	2	652	160	272	22
5	95	5	650	150	272	37
6	92	8	652	140	274	70
7	80	20*	647	100	274	145
8	60	40	649	50	274	222
9	40	60*	645	30	273	—
10	20	80*	647	10	274	280
11*	10	90	650	—(?)	274	284
12*	5	95	(?)	—(?)	274	305
13	—	Bi	—	—	274	300

* Bei den Versuchen 11 und 12 mit 90 und 95 % Wismut befand sich die geringe Menge Aluminium zu weit unterhalb der Lötstelle des Thermoelementes, um die Angaben desselben während der Kristallisation zu beeinflussen. Der Schmelzpunkt des Wismuts ergibt sich nach unseren Messungen unter Einführung der Korrekturen auf die Skala des Wasserstoffthermometers zu 274° , während HEYCOCK und NEVILLE 266° fanden.

¹ H. PÉCHEUX, *Compt. rend.* [2] 138 (1904), 1501.

bei den Wismut-Zinn-Legierungen, nur wurden die Legierungen mit geringem Wismutgehalt in der Weise hergestellt, daß zuerst das Aluminium geschmolzen und sein Schmelzpunkt bestimmt, dann Wismut zugesetzt, sorgfältig gerührt und der Beginn der Erstarrung von neuem bestimmt wurde. Die Angaben unseres Thermoelementes waren nicht genau genug, um die durch HEYCOCK und NEVILLE gefundenen sehr geringen Schmelzpunktserniedrigungen nachzuprüfen. Die Resultate sind in Tab. 2 und im Zustandsdiagramm Fig. 2 zusammengestellt.

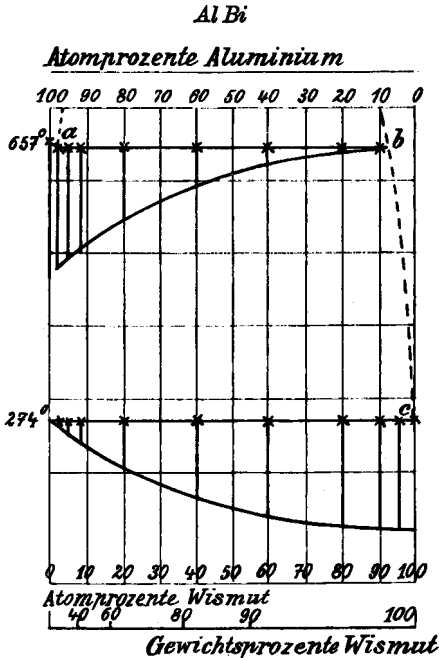


Fig. 2.

Flüssiges Wismut und Aluminium sind also nur sehr beschränkt ineinander löslich. Die Löslichkeitskurve der beiden flüssigen Metalle wurde nicht weiter verfolgt. Die Linie bc gibt die Löslichkeit von Wismutkristallen in Aluminium an. Diese Löslichkeit nimmt mit der Temperatur ab und ist beim Schmelzpunkt des Wismuts nicht merklich.

Die mikroskopische Untersuchung der Legierungen mit 0.5% und 1.0% Wismut zeigte in beiden Fällen kleine Kriställchen von Wismut in einer Grundmasse von Aluminium verstreut, welche sich besonders in den unteren Partien des Wismuts anreicherten. Legierungen mit 2—80 Atomproz. Wismut zeigten stets das Vorhanden-

sein der Legierungen mit geringem Wismutgehalt in der Weise hergestellt, daß zuerst das Aluminium geschmolzen und sein Schmelzpunkt bestimmt, dann Wismut zugesetzt, sorgfältig gerührt und der Beginn der Erstarrung von neuem bestimmt wurde. Die Angaben unseres Thermoelementes waren nicht genau genug, um die durch HEYCOCK und NEVILLE gefundenen sehr geringen Schmelzpunktserniedrigungen nachzuprüfen. Die Resultate sind in Tab. 2 und im Zustandsdiagramm Fig. 2 zusammengestellt.

Durch Wismutzusatz wird der Schmelzpunkt nur um 5° bis zum Punkte a erniedrigt. Diese an Wismut gesättigte Lösung in Aluminium enthält ungefähr 0.5 Atomproz. Wismut und ist bei 652° im Gleichgewicht mit Wismutkristallen und einer wismutarmen Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes b mit ungefähr 8 Atomproz. Aluminium. Die Konzentration dieser Lösung wurde durch Extrapolation der Zeitdauer der Kristallisation bei 652° gefunden.

sein zweier Schichten, von denen die untere, schwerere, aus Wismut mit wenigen Kristallen Aluminium, die obere aus Aluminium mit großen, darin verstreuten Wismutkristallen besonders in den unteren Partien bestand. Bei der Legierung von 90 Atomproz. Wismut fand sich oben auf dem kristallisierten Regulus die obere Schicht nur noch in Form eines großen Tropfens. In den oberen Partien der wismutreichen Schicht zeigte sich auch hier eine höhere Anreicherung an Aluminiumkristallen. Die Legierung mit 95 Atomproz. Wismut zeigte keine abgesonderte aluminiumreiche Schicht mehr; es hatte sich nur in stärkerem Maße als bei den vorhergehenden Legierungen das Aluminium während der Kristallisation in den oberen Teilen des Regulus angesammelt.

Da bekanntlich Wismut in periodischem System dem Antimon sehr nahe steht, da dieses ferner bei längerem Erhitzen mit Aluminium die Verbindung AlSb bildet, und da im allgemeinen chemisch nahestehende Metalle sich bei der Legierung mit einem dritten Metall sehr ähnlich zu verhalten pflegen, wurde auch hier untersucht, ob die beiden Komponenten Wismut und Aluminium vielleicht bei höherer Temperatur langsam eine Verbindung eingehen. G. TAMMANN² zeigte, daß die Verbindung AlSb sich bei etwa 700° aus der Schmelze nur sehr langsam bildet, sehr schnell jedoch bei 1100° . Ein Gemenge gleicher g-Atome Aluminium und Wismut wurde deshalb eine Stunde lang im elektrischen Ofen unter beständigem Rühren auf 1200° erhitzt. Die hierauf aufgenommene Abkühlungskurve zeigte sich jedoch vollkommen kongruent mit der ohne das lange Erhitzen mit dieser Mischung erhaltenen Kurve. Auch verschiedene andere Legierungen (in der Tabelle mit einem \times bezeichnet), zeigten nach fünfständigem Erhitzen auf 710 — 720° keine Veränderung in der Abkühlungskurve. Somit darf es wohl als sicher angenommen werden, daß Aluminium und Wismut in dem angegebenen Temperaturintervall keine Verbindung miteinander eingehen.

Zum Schluß möchte ich mir erlauben, Herrn Professor G. TAMMANN für seinen Rat und Beistand meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

¹ *Z. anorg. Chem.* 48 (1905), 53.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.