

exceed 3% at 280... C. C. Davis... water and butyl ether... no. Gazz. chim. str. The reaction... by the same techn... - AlPO₄ as cataly... y by the new metho... complete decom... 9° and 262.5° unde... The equil. const... in pressure. Th... st. K₂ at 25° and a... quantity of anhyd... 2%. At the elevated... BuOH that decom... within reasonable... as approx. 15%... C. C. Davis... m. chlorate-sodium... Gen. Chem. (U. S... il. in the system... e production of Na... O₂ was studied by... s. The solid phases... and 20°, and Na₂SO... Chas. Blanc... reaction with a gas... miscible. Maurice... 1936). It is shown... e pressure of O₂ is... + O₂ = 2NaNO... 14, 906), that the... that calcd. accord... e miscibility of the... C. A. Silberrad... carbonate. Louis... (1936). The pres... and cooled in... d. On cooling pres... but remained about... complete evacuation... eated indefinitely... and 660° at which... e, e. g., 6.5 mm... ed CaCO₃ than for... extreme minuteness... s. In all respects... olibois and Bouvier... C. A. Silberrad... f hydrogen peroxide... hem. Soc. Japan 57... Hazato, C. A. 31... tion formula is dis... T. Katsurai... removal of oxygen... with other oxygen... Am. Chem. Soc... rate of absorption... ite rate of flow was... rified gas to color a... lative rates, based... pyrogallate 2.3%.... pyrosulfite-quinone... by CrSO₄ is inde... 0.01 to 0.4 N and... A. Fleischer... rming two oxides... 1252-6(1936); cf... problem is treated... changed metal re... enously in a const... proportional to the... remains action pro... is formed... C. A. Silberrad... high temperature... 1354-6(1936); cf.

preceding abstr.—The oxidation of Cu and the relative rates of formation of Cu₂O and CuO, and final disappearance of Cu₂O are treated by aid of numerous curves and shown to conform to V.'s theory. C. A. Silberrad
Kinetics of the solution of alkali borate glasses. R. L. Müller. *J. Phys. Chem.* (U. S. S. R.) 7, 380-401(1936); cf. *Acta Physicochimica U. R. S. S.* 4, 99-118(1936).—Calcs. of the const. C in $V_m = Ce^{-A/T}$ from expl. data indicate that the theory of Miyamoto (C. A. 27, 387¹) based on gas-kinetic theory is not applicable to the solns. of borate glasses, while the Frenkel adsorption and the Polanyi-Wigner sublimation theories (*Physik. Z. Sowjetunion* 1, 498(1932); C. A. 23, 1538) are applicable. F. H. Rathmann
The rate of exchange between chloride ion and chlorine in aqueous solution. F. A. Long and A. R. Olson. *J. Am. Chem. Soc.* 58, 2114-5(1936).—Radioactive NaCl, acetanilide and chlorine were allowed to react to det. the quant. rate of exchange. The radioactivity of the chloroacetanilide produced indicated that the exchange reaction in an acid soln. is extremely rapid, the rate approximating that of the chlorination. R. E. DeRight
The hydrolysis of arylsulfuric acids. III. G. Norman Burkhardt, Charles Horrex and Doreen I. Jenkins. *J. Chem. Soc.* 1936, 1649-53; cf. C. A. 30, 2833¹.—Further results are presented in the study of the effect of substituents on the rate of reaction. The rates of hydrolysis of 23 substituted arylsulfuric acids show a parallelism between variations in α and E of the Arrhenius equation $k = ae^{-E/RT}$. It is suggested that electron availability affects free energy directly rather than the activation energy of the reaction. John E. Vance
The hydration rate of 1-methyl-1-ethylethylene in aqueous solutions of acids. Yun-Pu Liu and Tien-Chi Wei. *J. Chinese Chem. Soc.* 4, 297-304(1936); cf. C. A. 29, 113¹.—Methylethylethylene was prepd. by fractionation of mixed pentenes. Its hydration rate was measured at 25° and 35° in the presence of HNO₃ and KNO₃. At const. ionic strength the reaction is of the first order with respect to the HNO₃ concn. Other acids also catalyze this hydration. The temp. coeff. between 25° and 35° is 3.21 and the heat of activation is 21.04 kg.-cal. per mole. The hydration rates so far measured are in the order: isobutene > methylethylethylene > trimethylethylene. Wm. H. Adolph
The hydrolytic decomposition of monochloroacetate in light and heavy water. O. Reitz. *Z. physik. Chem.* A177, 85-94(1936).—The hydrolytic decompn. of monochloroacetate in neutral and alk. soln. was compared in light and heavy water. There is little difference in velocity in H₂O and in D₂O. In alk. solns. the decompn. consists of an exchange between chloroacetate ions and OH ions and proceeds 20% faster in D₂O than in H₂O. In neutral solns. a unimol. and a bimol. decompn. seem to proceed simultaneously and somewhat faster in H₂O. R. H. B.
The kinetics of the sulfonium compounds. I. Nils Hellström. *Z. physik. Chem.* A177, 337-54(1936).—An orientation study was made of the kinetics of the formation of sulfonium salt compds. by reactions between one of many mercapto and sulfide acids and one of several acids. The reaction in aq. soln. at 25° was followed by the electrometric detn. of the I ion. The reaction of iodoacetic acid with methylmercapto- and ethylmercaptoacetic acid or thiobisacetic acid is bimol. in neutral soln., a salt effect taking place. The reaction velocity is hardly affected by OH ions but in acid solns. it decreases with the degree of neutralization. In some cases complications were caused by the decompn. of the sulfonium salt but even then the velocity coeff. was detd. Constitutive effects upon the reaction velocity are important. R. H. Baechler
Subdivision and chemical affinity. Rudolf Schenck. *Z. Elektrochem.* 42, 747-52(1936).—The question of the validity of the laws of chem. equil., particularly the phase rule, in the case of heterogeneous systems contg. highly dispersed phases is discussed. The reactions of spongy Fe, the formation of Ni(CO)₄, the decompn. of CaCO₃,

the oxidation of Pd, the reaction of Cu with SO₂, the activity of pyrophoric metals, and the formation of carbides of Fe and W in the presence of CH₄ are considered. E. R. Smith
A review of the behavior of material at very high pressures and temperatures. F. Hund. *Z. tech. Physik* 17, 427(1936); *Physik. Z.* 37, 853(1936).—A consideration of the d.-pressure-temp. relations of matter up to 10²² atm. and 10¹³ deg. J. B. Austin
Inertia and chemical activity of the rare gases. IX. Thermal decomposition of platino-helium compounds. Horacio Damianovich and Jose Piazza. *Anales soc. cient. argentina, Seccion Santa Fe* 7, 57-9(1936); cf. C. A. 30, 2064¹.—Pt-He compds. were prepd. by subjecting He at 1.18-1.8 mm. and at 0.28-0.5 mm. to the action of a current of 10-15 ma. at 1000-600 v. in the presence of Pt at 24-27°; the vol. of He fixed was 21.65-20.87 ml. per g. of product. On heating, the Pt-He product shows 2 points of decompn., one at 90-100°, the other at 300-320°, indicating 2 Pt-He compds. X. Modifications of the density of platinum by the chemical and physical-chemical action of helium, and effect of temperature on the density of the product formed. *Ibid.* 59-61.—When the Pt-He product obtained by the technic described was decompd. by heat, 80% of the total gas was evolved at about 330°. During expulsion of the gas (60% He, 40% air) at this temp. and up to 450° the d. of the product began to increase from 16 ± 5% to a max. of 21.5. These results indicate a Pt-He compd. which, when heated, leaves Pt in an allotropic form having a lower d. than ordinary Pt, into which it is reconverted at about 450°. O. W. Willcox
Electrical conductivity and phase diagram of binary alloys. XXI. The system palladium-chromium. G. Grube and R. Knabe. *Z. Elektrochem.* 42, 793-804(1936); cf. C. A. 30, 7944¹.—Pd-Cr alloys were investigated by methods of thermal analysis, hardness measurements, x-ray, microscopic examn. of etched pieces and temp.-resistance curves of the solid alloys. Only one compd., Pd₂Cr₃, m. 1398°, is formed. It possesses a cubic face-centered lattice and forms with excess Pd a series of solid solns. with a min. m. p. at 45 atoms % Pd. Hardness max. appears at the Pd₂Cr₃ point. Pd₂Cr₃ forms no solid solns. with Cr but a eutectic point appears at 25 atoms % Pd, m. 1320°. The sp. resistance of pure Cr in an atm. of H, detd. from 20° to 1800°, indicates no allotropic forms. Cr₂O₃ is sol. in molten Cr. Pure Cr m. 1890 ± 10° but Cr contg. Cr₂O₃ starts to melt at 1770° to 1790°. XXII. The system palladium-manganese. G. Grube, K. Bayer and H. Bumm. *Ibid.* 805-15.—Pd-Mn alloys were investigated by methods of thermal analysis, hardness measurements, x-ray, microscopic examn. of etched pieces, and temp.-resistance curves of the solid alloys. Much more detail of the phase diagram was obtained than by Grigor'ev (C. A. 29, 3281¹) and some decided errors in his work were discovered. α -Mn changes to β at 736°, β to γ at 1072°, γ to δ at 1162°. ϵ , ζ and η -Mn also appear. Two compds., PdMn, decomposing at 608°, and Pd₂Mn₂, decomposing about 1186°, are formed but both decompose before melting. With addn. of Mn to Pd a min. of the solidus-liquidus curves appears at 34.5 atoms % Mn at 1350° and then a sharp max. at 50 atoms % at 1515°. A eutectic min. appears at 1147° with 72.5 atoms % Mn. Oden E. Sheppard
Phase equilibrium relationships in the binary system, sodium oxide-boric oxide with some measurements of the optical properties of the glasses. G. W. Morey and H. E. Merwin. *J. Am. Chem. Soc.* 58, 2248-54(1936).—Data were obtained by the quenching method. The compn. was obtained by weighing the Na₂O as NaBF₄, which is formed when a mixt. contg. an excess of B₂O₃ is evapd. on a steam bath with HF. The NaBF₄ can be dried to const. wt. at 110°. A new compd. 2Na₂O.B₂O₃ was found, m. 625°. It is very hygroscopic and is biaxial pos. $\alpha = 1.55$, $\beta = 1.52$, $\gamma = 1.50$. The optical properties of Na₂O.B₂O₃, m. 966°, Na₂O.2B₂O₃, m. 742°, Na₂O.3B₂O₃, incongruent m. p. 766° yielding a liquid contg. 76% B₂O₃, and Na₂O.4B₂O₃, m. 816°, are listed. Refractive dispersions for

ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEIT UND ZUSTANDSDIAGRAMM BEI BINÄREN LEGIERUNGEN.

21. Mitteilung¹⁾.

Das System Palladium-Chrom.

Von G. Grube und R. Knaube.

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung in Stuttgart.)

Über das Zustandsdiagramm der Palladium-Chrom-Legierungen liegen bis jetzt noch keine Angaben in der Literatur vor. Zur Festlegung des genauen Schaubildes wurden die thermische Analyse, Röntgenuntersuchungen, Härtemessungen, mikroskopische Untersuchungen des Gefüges und die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit herangezogen. Letztere vor allen Dingen zur Untersuchung im festen Zustand. Ausgangsmaterial war reines Palladium von der Firma Heraeus in Hanau und reines Elektrolytchrom von der I.-G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft in Bitterfeld.

I. Thermische Analyse.

Zur Aufnahme der Abkühlungskurven diente die zu den früheren Untersuchungen benutzte Apparatur²⁾. Als Material für das äußere Schutzrohr, die Schmelztiegel und die Thermoelementschutzrohre wurde Sinterkorund verwandt. Dieser hat sich sehr gut bewährt, er wurde von geschmolzenem Chrom nicht angegriffen. Die Schmelzen wurden im Tammann-Ofen hergestellt und die Einwagen so bemessen, daß jeweils eine Schmelze von 2 cm³ erhalten wurde. Als Schutzgas diente sorgfältig gereinigtes Argon, die Temperaturen wurden mit dem Platin-Platinrhodium-Thermoelement bestimmt. Von jeder Legierung wurden zwei Abkühlungs- und zwei Erhitzungskurven aufgenommen. Im Mischkristallgebiet ergaben die ersteren die Liquidus-, die letzteren die Soliduskurve. Auf der Palladiumseite traten beim Abkühlen Unterkühlungen bis zu 30° auf, die aber durch Rühren aufgehoben werden konnten.

Da bei den chromreichen Legierungen trotz der Schutzgasatmosphäre eine oberflächliche Oxydation beim Schmelzen eintrat, wurden sämtliche Legierungen analysiert, wobei sich als beste Methode die Fällung des Palladiums mit α -Nitroso- β -Naphthol erwiesen hat. Die Bestimmung des Chroms erfolgte aus der Differenz.

Durch die thermische Analyse wurde das Konzentrationsgebiet von 40 bis 100%³⁾ Palladium erfaßt, in dem eine Mischkristallreihe vorliegt. Auf der Chromseite wurde eine eutektische Horizontale bei 1320° gefunden, jedoch konnten keine primären

Knickpunkte festgestellt werden, da die Wärmetönungen, die dabei auftraten, gering waren. Aus diesem Grunde wurde bei der Untersuchung der primären Kristallisation nach einer Differenzmethode gearbeitet.

Die übliche Differentialmethode, die einen Vergleichskörper vorsieht, wurde nicht angewendet, weil es schwierig ist, Vergleichskörper herzustellen, die bei den sehr hohen in Betracht kommenden Temperaturen noch verwendbar sind. Die Überlegungen, die zu einer anderen Anordnung führten, waren folgende:

Es werden die Bedingungen so eingerichtet, daß die beiden Lötstellen der Thermoelemente verschiedene Temperaturen haben, und zwar so, daß die Lötstelle in der zu untersuchenden Schmelze wärmer ist als die andere. Ferner wird dafür Sorge getragen, daß die Temperaturdifferenz der beiden Lötstellen kleiner wird. Dann muß sich an einem zwischen die Thermoelemente gelegten Spiegelgalvanometer, wenn eine mit Wärmeentwicklung verlaufende Reaktion in der Schmelze auftritt, ein Ausschlag bemerkbar machen, da eine Änderung der augenblicklichen Temperaturdifferenz eintritt.

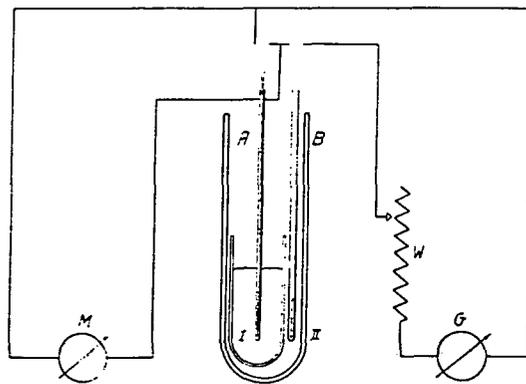


Fig. 1.

Schaltungsschema für die Differentialmethode.

Daraus ergab sich folgende, in Fig. 1 schematisch gezeichnete Anordnung. Die Apparatur ist dieselbe wie die zur thermischen Analyse angewandte, nur ist der Metallstopfen mit einer weiteren Bohrung für ein zweites Thermoelement B versehen, das sich zwischen Schutzrohr und Schmelztiegel befindet. Das in der Schmelze sitzende Thermoelement A zeigt die Temperatur an dem Millivoltmeter M an. Die freien Schenkel der

¹⁾ 20. Mitteilung: H. Klaiber, Ztschr. Elektrochem. 42, 258 (1936).

²⁾ G. Grube, H. Voßkühler und H. Vogt, Ztschr. Elektrochem. 38, 869 (1932).

³⁾ Sämtliche Konzentrationsangaben in Atomprozenten.

Thermoelemente *A* und *B* sind gegeneinander geschaltet. In diesem Stromkreis liegt das Spiegelgalvanometer *G*, dessen Empfindlichkeit mit einem dazwischen geschalteten Stöpselrheostaten *W* geändert werden kann. Die Ausschläge des Spiegelgalvanometers konnten auf einer Skala abgelesen werden.

Wird eine Schmelze der Abkühlung unterworfen, so wird die angegebene Bedingung, äußere Lötstelle *II* kälter als Lötstelle *I* in der Schmelze, durch die Wärmekapazität der Schmelze erfüllt. Dabei wird die Temperaturdifferenz und somit der Galvanometerausschlag mit sinkender Temperatur

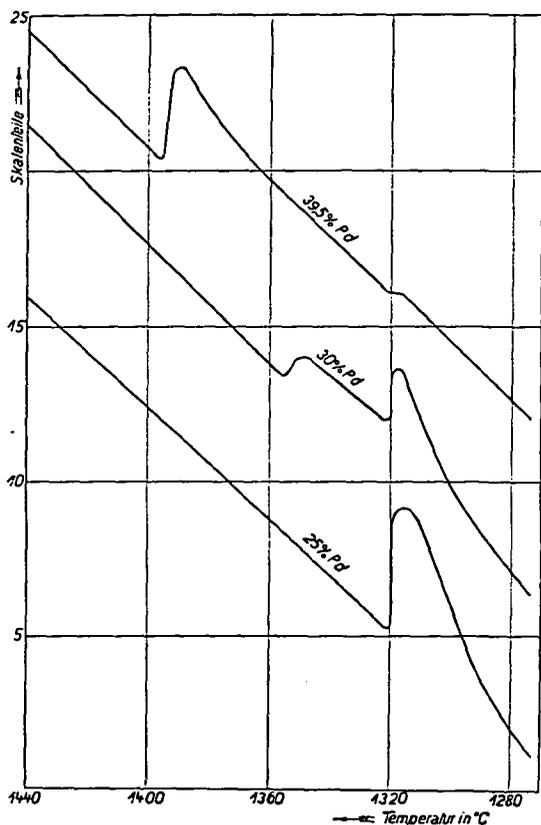


Fig. 2.
Differential-Heizungskurven.

kleiner. Tritt in der Schmelze eine Wärmetönung auf, so wird, da die Abkühlung von *II* in normaler Weise fortschreitet, in diesem Augenblick die Temperaturdifferenz größer. Ist der Faden des Spiegelgalvanometers auf der Skala am Anfang von rechts nach links gewandert, so tritt nunmehr eine Richtungsänderung ein, der Faden kehrt um.

Auf diese Weise wurde durch Abkühlungs- und Heizungskurven das restliche Konzentrationsgebiet zwischen 0 bis 40% Palladium untersucht. Fig. 2 zeigt einige Differentialkurven. Auf der Ordinate sind die Skalenteile aufgetragen, auf der Abszisse die Temperaturen. Man sieht, mit welcher Deutlichkeit die primären Knickpunkte und

die Erstarrung des Eutektikums auf den Kurven hervortreten.

Bei der Legierung mit 39,5% Palladium wird das Eutektikum gerade noch angezeigt, während die primäre Kristallisation, also die Erstarrung der Phase Pd_2Cr_3 deutlicher ausgeprägt ist, als bei der Legierung mit 30% Palladium. Auf der Kurve mit 25% Palladium tritt keine primäre Kristallisation mehr auf, sondern nur die Erstarrung des Eutektikums. Im homogenen Gebiet wurden auf diese Weise durch Abkühlen noch einige Punkte der Liquidus- und durch Erhitzen einige der Soliduskurve nachgeprüft, die mit den anderen gefundenen Werten übereinstimmten. Ferner wurden die festen Legierungen auf diesem Wege eingehend untersucht.

Tabelle 1.

Schmelzpunkt des Chroms Temp. °C	Literaturangabe
1513	Treitschke und Tammann. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 55, 402 (1907).
1515 ± 5	Lewis. Chem. News 86, 13 (1902).
1550	Hindrichs. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 59, 414 (1908).
1553	Voss. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 57, 88 (1908).
1560—70	Kraiczek und Sauerwald. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 185, 209 (1929).
1700	v. Vegesack. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 154, 40 (1926).
1765—1800	Hoffmann und Tingwaldt, Ztschr. Metallkunde 23, 31 (1931).
1805	Müller, Ann. Physik (5) 7, 48 (1930).
1915	Sauerwald und Wintrich. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 203, 73 (1931).
1920	Smithells und Williams, Nature 124, 618 (1929).

In Tabelle 1 sind einige Literaturangaben über den Schmelzpunkt des Chroms zusammengestellt, die, wie man sieht, sich sehr stark voneinander unterscheiden. In dem kürzlich erschienenen Werk von Hansen¹⁾ wird der Chrom-Schmelzpunkt zu $1860 \pm 60^\circ$ angegeben. Die Ermittlung des Schmelzpunktes des zur Verfügung stehenden Chroms geschah auf optischem Wege mit einem Pyropto der Firma Hartmann und Braun. Die Ausführung erfolgte in der seitherigen Abkühlungsapparatur, bei der in dem Metallstopfen noch eine weitere Bohrung angebracht und durch ein Schauglas verschlossen war. Zur Bestimmung wurde ein Thermoelementschutzrohr, das auf den Chromstücken aufsaß, mit einem Gewicht beschwert. Durch das Schauglas wurde das Chrom anvisiert, und die Temperatur am Pyropto abgelesen, bei der das Thermoelementschutzrohr in die Schmelze einsank. So ergab sich die Schmelztemperatur zu $1890 \pm 10^\circ \text{C}$. Das Pyropto war zuvor mit den Schmelz-

¹⁾ M. Hansen, Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Verlag Jul. Springer, Berlin 1936, S. XIII.

punkten von K. Schutzatmosphäre fältig gereinigt. Wie bei der läutert wird, tra oxyd bzw. Sauer Chroms beeinfl

Reine

Chrom mit einer oxyd unter Argon bei denen das Schmelze einsank 1790° C. Eine we Zusatz von mehr

Reines

zustellen. Die ang. Korngrenzen und Chromoxyd. Die 5% Chromoxydzu Trotz Vergrößerung sich aber keine Schliffbild bei Bi eines Regulus mit

punkten von Kupfer und Palladium geeicht. Als Schutzatmosphäre diente bei diesem Versuch sorgfältig gereinigter Wasserstoff.

Wie bei der Leitfähigkeitsmessung näher erläutert wird, trat die Frage auf, inwieweit Chromoxyd bzw. Sauerstoff den Schmelzpunkt des reinen Chroms beeinflussen. Zu diesem Zweck wurde

Wasserstoff geschmolzen war. Der Vergleich mit Bild 1 lehrt, daß nach dem Schmelzen unter Wasserstoff weniger Chromoxydausscheidungen auf dem Schliffbild zu sehen sind. Gleichzeitig tritt hier eine Erhöhung des Schmelzpunktes auf $1830 \pm 10^\circ \text{C}$ ein. Offenbar ist ein Teil des Chromoxyds durch den Wasserstoff reduziert worden. Es hat also den

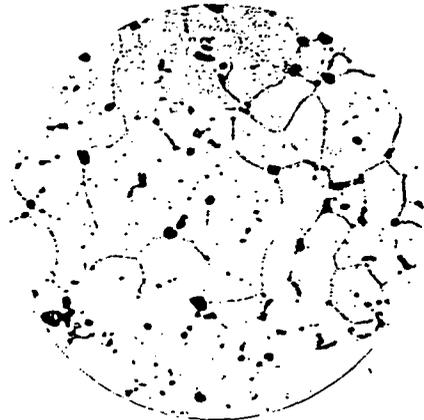


Bild 1.
Reines Cr + 1% Cr₂O₃. × 70.



Bild 3.
Reines Cr + 1% Cr₂O₃. × 70.

Chrom mit einem Zusatz von 1 bis 5% Chromoxyd unter Argon geschmolzen. Die Temperaturen, bei denen das Thermoelementschutzrohr in die Schmelze einsank, ergaben sich stets zu 1770 bis 1790° C. Eine weitere Temperaturniedrigung bei Zusatz von mehr als 1% Chromoxyd war nicht fest-

Tabelle 2.
Temperaturen der Unstetigkeiten auf den Abkühlungs- und Erhitzungskurven.

Palladiumgehalt der Legierungen		Liquiduslinie	Soliduslinie	Primäre Kristalle	Eutektikum
Atom-%	Gewichts-%	°C	°C	°C	°C
100,00	100,00	Erstarrungstemperatur 1554°			
96,53	98,27	1530	1525	—	—
93,52	96,73	1512	1505	—	—
90,00	94,86	1490	1480	—	—
85,00	92,08	1460	1450	—	—
81,54	90,06	1440	1430	—	—
77,03	87,31	1420	1410	—	—
72,57	84,44	1398	1388	—	—
67,54	80,98	1380	1365	—	—
66,03	79,95	1372	1362	—	—
63,04	77,77	1366	1354	—	—
60,00	75,48	1346	1336	—	—
57,58	73,58	1336	1326	—	—
55,00	71,49	1332	1320	—	—
52,53	69,42	1323	1312	—	—
50,00	67,23	1320	1304	—	—
47,55	65,03	1312	1302	—	—
45,00	62,66	1306	1298	—	—
42,55	60,31	1308	1299	—	—
42,40	60,16	1320	1302	—	—
42,00	59,77	1340	—	—	—
40,00	57,76	Erstarrungstemperatur 1398°			
39,50	57,24	—	—	1397	1320
37,50	55,17	—	—	1395	1320
35,00	52,49	—	—	1388	1320
30,00	46,78	—	—	1355	1322
25,00	40,61	—	—	—	1320
22,50	37,33	—	—	1380	1318
20,00	33,90	—	—	1488	1315
15,00	26,58	—	—	1590	1320
10,00	18,66	—	—	—	1320
5,00	9,75	—	—	—	1318
Reines Chrom		Erstarrungstemperatur $1890 \pm 10^\circ$			



Bild 2.
Reines Cr + 5% Cr₂O₃. × 70.

zustellen. Die angeschliffenen Reguli zeigten an den Korngrenzen und in den Körnern Einschlüsse von Chromoxyd. Die Aufnahmen der Schliche mit 1 und 5% Chromoxyd Zugabe sieht man in Bild 1 und 2. Trotz Vergrößerung des Chromoxydgehalts zeigt sich aber keine Zunahme des Oxydgehalts im Schliffbild bei Bild 2. Bild 3 zeigt das Schliffbild eines Regulus mit 1% Chromoxyd, der aber unter

auf den Kurven
6 Palladium wird
gezeigt, während
die Erstarrung der
igt ist, als bei der
auf der Kurve mit
äre Kristallisation
rrung des Eutek.
wurden auf diese
inige Punkte der
inige der Solidus.
anderen gefundenen
wurden die festen
eingehend unter

angabe

mann. Ztschr. an
55. 402 (1907).
S. 6. 13 (1902).
anorgan. allg. Chem.

an. allg. Chem. 57,

erwald. Ztschr. an
185. 209 (1929).
anorgan. allg. Chem.

ingwaldt, Ztschr.
1 (1931).
k (5) 7, 48 (1930).
ntrich. Ztschr. an
203. 73 (1931).
liams, Nature 124,

raturangaben über
zusammengestellt,
k voneinander un-
rschiedenen Werk-
-Schmelzpunkt zu
elung des Schmelz-
enden Chroms ge-
inem Pyropto der
ie Ausführung er-
ngsapparatur, bei
eine weitere Boh-
n Schauglas ver-
rurde ein Thermo-
chromstücken auf-
wert. Durch das
nvisiert, und die
esen, bei der das
Schmelze einsank.
peratur zu 1890
mit den Schmelz-
weistofflegierungen.
XIII.

Anschein, als ob Chrom im flüssigen Zustand Chromoxyd lösen kann¹⁾, allerdings nur in beschränktem Umfange. Diese flüssige Lösung beginnt bei 1770 bis 1790° C zu erstarren. Somit sind wahrscheinlich die verschiedenen Angaben über den Schmelzpunkt des Chroms in der Literatur zum Teil darauf zurückzuführen, daß das untersuchte Material oxydhaltig war.

Die durch thermische Analyse und mit Hilfe der Differenzkurven gefundenen Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die graphische Darstellung zeigt Fig. 3. Danach erstreckt sich ein Misch-

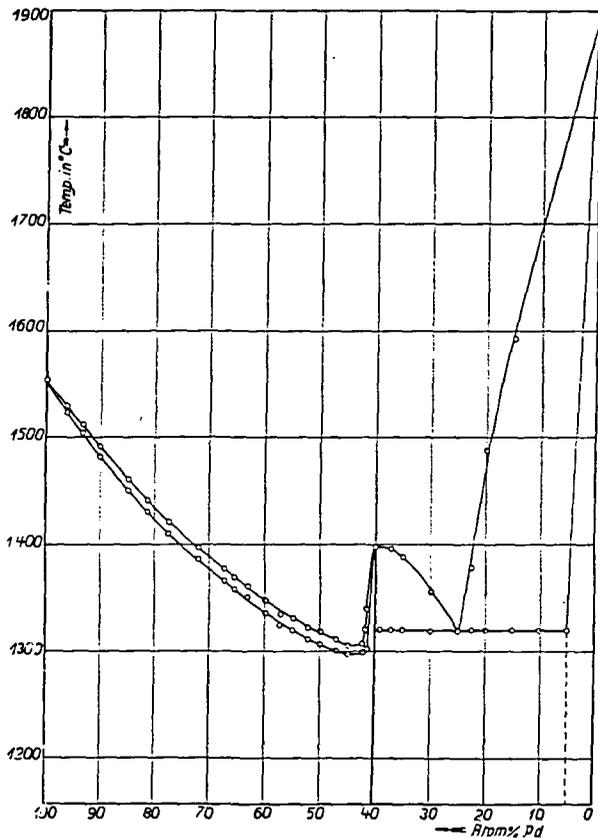


Fig. 3.

Zustandsdiagramm des Systems Palladium-Chrom.

kristallgebiet von 40 bis 100% Palladium. Bei 40% Palladium kristallisiert die Verbindung Pd₂Cr₃ mit dem Schmelzpunkt von 1398° C, angezeigt durch ein Maximum der Schmelzkurve. Eine Mischkristallbildung der Verbindung auf der Chromseite konnte nicht beobachtet werden, da bei 39,5% Palladium noch eine schwache Wärmetönung bei 1320° C auftrat. Die eutektische Horizontale liegt bei einer Temperatur von 1320° C, die Konzentration des Eutektikums bei 25% Palladium. Mit Hilfe der Differenzmethode wurden die festen Legierungen eingehend untersucht. Jedoch war bei keiner Konzentration eine Wärmetönung festzustellen.

¹⁾ Vgl. auch F. Abdock, Journ. Iron and Steel Institute 115, 390 (1927).

Es sei noch darauf hingewiesen, daß bei den thermischen Messungen große Sorgfalt auf die Reinigung des als Schutzgas dienenden Argons verwendet werden muß, weil die Chromlegierungen sich sehr leicht oxydieren. Tritt Oxydation ein, so werden zwischen 15 und 40% Palladium die primären Knicke zu hoch gefunden, auch beobachtet man in diesem Konzentrationsgebiet dann bei allen Konzentrationen Wärmetönungen bei 1420° C. Aus diesem Grunde wurde die Gasreinigung häufig erneuert, um soweit wie möglich jeden Sauerstoff- und Stickstoffgehalt des Argons auszuschalten. Bei gut gereinigter Argonatmosphäre waren die in Tabelle 2 zusammengestellten Werte des heterogenen Gebiets reproduzierbar.

II. Härtemessungen.

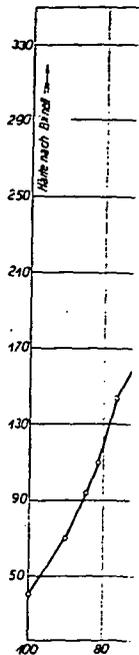
Die Härteprüfung der Legierungen wurde nach der Methode von Brinell ausgeführt. Bei den Untersuchungen der Legierungen von 80% Palladium bis zum reinen Chrom war die Belastung P = 187,5 kg, der Kugeldurchmesser D = 2,5 mm. Auf der Palladiumseite betrug die Belastung 62,5 kg bei gleichem Kugeldurchmesser. Wegen der Anwendung verschiedener Belastungen sind natürlich die Absolutwerte nicht ohne weiteres zu vergleichen. Aus diesem Grunde wurden bei der Legierung mit 81,54 Atom-% Palladium beide Messungen ausgeführt. Die Härteergebnisse ergaben bei der größeren Belastung 108 kg/mm² und bei der kleineren 110 kg/mm². Somit waren ohne Bedenken die Ergebnisse beider Arten von Messungen in ein Diagramm aufzunehmen. Die Vorbelastung erfolgte innerhalb 15 Sek., die Kraft selber wirkte 30 Sek. auf der Oberfläche ein.

Tabelle 3.
Härtemessungen.

Palladiumgehalt der Legierungen Atom-%	Härte nach Brinell in kg/mm ²	Palladiumgehalt der Legierungen Atom-%	Härte nach Brinell in kg/mm ²
100,00	42	52,53	335
90,00	70	40,00	341
85,00	92	35,00	287
81,54	110	32,50	282
77,03	145	10,00	200
67,54	181	Reines Chrom	150
57,58	262		

Zur Untersuchung gelangten die zur thermischen Analyse eingeschmolzenen Legierungen. Diese wurden auf beiden Seiten planparallel abgedreht und hierauf durch Schleifen eine glatte Oberfläche hergestellt. Dann wurden sie 2 Tage bei 1200° geglüht und im Verlauf von 10 Tagen auf Zimmertemperatur gleichmäßig abgekühlt. Man konnte somit mit Sicherheit einen Gleichgewichtszustand bei Zimmertemperatur annehmen, was für vergleichbare Werte Voraussetzung ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Sie ergaben

sich als Mittelwert die alle gut übereinstimmende graphische Aufzeichnung der Härtezunahme bis



Härte der Pa

Palladium, dann ein Maximum. Bei der Konzentration 80% liegt das Maximum

III. Röntgen

Die Röntgenaufnahme wurde ausgeführt. Ersten bereits aufgestellten Zweck wurden gezielte Untersuchungen mit 66²/₃, 50, 40 bei 200 und 400° j abgekühlt und De... Bei all diesen Aufnahmen keine Linienstruktur zukommen bei allen Aufnahmen flächenzentriertes Gitter des Chroms bewiesen, da

¹⁾ Wir sind dem Institut, Herrn Prof. Dr. G. Tamm, danken wir bestens für die Durchführung der Messungen.

sich als Mittelwerte aus je 3 Vergleichsmessungen, die alle gut übereinstimmten. Fig. 4 zeigt die graphische Aufzeichnung. Es ergibt sich eine stetige Härtezunahme bis zu der Konzentration von 40%

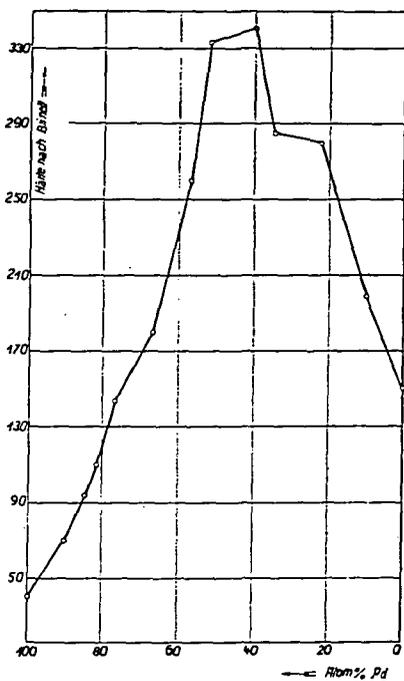


Fig. 4. Härte der Palladium-Chrom-Legierungen.

Palladium, dann eine Abnahme zum reinen Chrom hin. Bei der Konzentration der Verbindung Pd₂Cr₃ liegt das Maximum im Härte diagramm.

III. Röntgenuntersuchungen¹⁾.

Die Röntgenmessungen wurden aus 2 Gründen ausgeführt. Erstens sollte mit dieser Methode das bereits aufgestellte Diagramm nachgeprüft, zweitens die Legierungen auf das Auftreten einer eventuellen Überstruktur untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden gepulverte Proben der Legierungen mit 66²/₃, 50, 40, 33 und 30 Atom-% Palladium bei 200 und 400° je 4 Stunden getempert, langsam abgekühlt und Debye-Aufnahmen gemacht.

Bei all diesen Aufnahmen waren jedoch auf den Filmen keine Linien zu finden, die einer Überstruktur zukommen würden. Vielmehr zeigte sich bei allen Aufnahmen links der Verbindung nur ein flächenzentriertes kubisches Gitter, rechts der Verbindung außerdem das raumzentrierte kubische Gitter des Chroms. Somit war durch diese Aufnahmen bewiesen, daß der Übergang des homogenen

¹⁾ Wir sind dem Vorstand des hiesigen Röntgeninstitutes, Herrn Prof. Dr. Glocker, zu Dank verpflichtet, daß wir die Einrichtungen des Instituts benutzen durften. Den Herren Prof. Dr. Dehlinger und Dr. Bumm danken wir bestens für die Unterstützung bei der Ausführung der Messungen.

in das heterogene Gebiet bei 40 Atom-% Palladium liegt. Ferner war festgestellt, daß eine Reaktion im festen Zustand nicht auftritt.

Um die Gitterkonstanten der Phasen des Systems festzustellen, wurden Röntgenaufnahmen nach der Methode der letzten Linien ausgeführt. Die Legierungen wurden in Argon-Atmosphäre 3 Stunden bei 1000° getempert und hierauf in Wasser abgeschreckt. Auf der Chromseite reichte diese Temperzeit jedoch nicht aus, da erst nach 24stündigem Glühen vollkommen scharfe Linien erreicht werden konnten. Die Aufnahmen geschahen mit Hilfe einer letzten Linienkammer, deren Durchmesser 154,01 mm betrug. Als Eichsubstanz wurde Diamantpulver angewandt, dessen Gitterkonstante genau bekannt ist. Zur Aufnahme lagen Stäbe von 3 bis 5 mm Durchmesser vor, die auf einer drehbaren Achse der Kamera mit Klebwachs befestigt waren. Auf diese Stäbe wurde das Diamantpulver mit Hilfe von Zaponlack aufgebracht und der Strahlengang an diese Stelle gerichtet. Die Belichtungszeiten der einzelnen Filme schwankten zwischen 20 und 24 Stunden. Die β -Strahlen wurden durch ein dünnes Nickelplättchen ausgefiltert.

Der Ablenkungswinkel der (331) Diamantlinie ist bekannt und beträgt $\vartheta' = 70^{\circ}15'28''$. Zu diesem Winkel ist der aus dem Abstand Diamant-Legierungslinie zu berechnende Winkel α zu addieren, um den Ablenkungswinkel ϑ der Legierungslinie zu erhalten. Aus diesem Winkel errechnet sich die Gitterkonstante mit Hilfe der Formel

$$a = \sqrt{\frac{\lambda^2 (h^2 + k^2 + l^2)}{4 \sin^2 \vartheta}}$$

Für die angewandte Kupferstrahlung ist $\lambda = 1,5373 \text{ \AA}$. Die Interferenzen der gefundenen Linien gehörten der (422) Ebene an. Die Abstände der Legierungslinien von den Diamantlinien wurden mit Hilfe eines Koordinatenmeßmikroskops der Firma Zeiss-Jena ausgemessen. Bei den Konzentrationen von 100 bis 20 Atom-% Palladium waren die erhaltenen Linien vollkommen scharf und gut ausmeßbar. Bei 10 Atom-% Palladium und beim reinen Chrom wurde jedoch durch die Kupferstrahlung die Eigenstrahlung des Chroms angeregt, was zu einer Schwärzung des ganzen Filmes führte. Aus diesem Grunde wurde bei diesen beiden Konzentrationen eine dünne Aluminiumfolie von $\frac{9}{100} \text{ mm}$ Dicke auf den Film gebracht. Diese läßt nur den dritten Teil der Eigenstrahlung des Chroms durch. Mit diesem Verfahren gelang es, bei der Legierung mit 10 Atom-% Palladium die Linien des flächenzentrierten Gitters gut sichtbar zu machen, während die Linien des raumzentrierten Gitters verwaschen waren. Dagegen konnten einwandfreie Linien beim reinen Chrom erhalten werden.

Diese Methode der letzten Linien wurde nur auf das flächenzentrierte Gitter, sowie auf das reine Chrom angewandt. Beim Chrom wurden 2 Linien gefunden, die den Ebenen (222) und (310) ange-

Tabelle 4.
Gitterkonstanten der Legierungen.

Atom-% Pd	Abstand der Linien in mm	α	θ	$\sin \theta$	$\sin^2 \theta$	Gitterkonstante a in Å für	
						kubisch flächenzentriert	kubisch raumzentriert
100	15,15	5°38'	75°53'	0,9698	0,9405	3,883	—
95	15,50	5°46'	76°01'	0,9703	0,9415	3,882	—
90	15,55	5°47'	76°02'	0,9705	0,9418	3,881	—
85	16,05	5°58'	76°13'	0,9712	0,9432	3,878	—
75	18,45	6°52'	77°07'	0,9745	0,9496	3,866	—
69	19,17	7°08'	77°23'	0,9759	0,9534	3,859	—
60	20,90	7°46'	78°01'	0,9781	0,9567	3,850	—
50	22,20	8°16'	78°31'	0,9800	0,9604	3,843	—
45	22,70	8°27'	78°42'	0,9806	0,9616	3,841	—
35	23,30	8°40'	78°55'	0,9814	0,9632	3,838	2,88
25	23,40	8°40'	78°55'	0,9814	0,9632	3,838	—
10	23,30	8°40'	78°55'	0,9814	0,9632	3,838	2,88
Reines Pd	7,00	2°36'	67°39'	0,9249	0,8554	—	2,879
Chrom	33,80	12°35'	57°40'	0,8450	0,7140	—	2,877

hören. Die Gitterkonstante ergab sich zu 2,879 und 2,877, im Mittel also 2,878. Dieser Wert stimmt mit dem in der Literatur, der zu 2,878₆ angegeben ist¹⁾, gut überein. Die Gitterkonstante des raumzentrierten Gitters, das im heterogenen Gebiet auftrat, wurde nach den vorderen Linien bestimmt. Die Aufnahme erfolgte in einer großen Debye-Kammer. Die Stäbe, auf die als Eichsubstanz Aluminiumpulver aufgetragen war, drehten sich auf einer

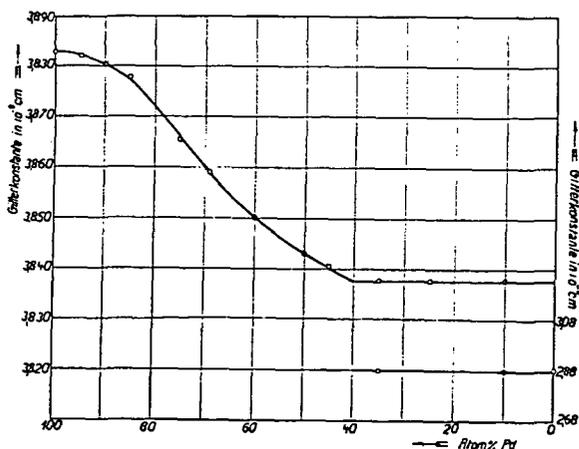


Fig. 5.

Gitterkonstanten der Palladium-Chrom-Legierungen.

Achse, und wurden von dem Röntgenbündel tangential angestrahlt. Für das reine Chrom errechnete sich die Gitterkonstante zu 2,88. Die Linien der Legierungen mit 35 und 10 Atom-% Palladium waren mit denen des reinen Chroms vollkommen zur Deckung zu bringen. Somit betrug hier die Gitterkonstante ebenfalls 2,88.

Sämtliche auf röntgenographischem Wege gefundenen Ergebnisse sind in Tabelle 4 und Fig. 5

¹⁾ M. C. Neuburger, Ztschr. Kristallogr. Mineral. 93, 1 (1936).

aufgezeichnet. Der Übergang ins heterogene Gebiet ist mit großer Deutlichkeit festzustellen. Er liegt bei 40 Atom-% Palladium. Die Abnahme der Gitterkonstanten bis zu dieser Konzentration zeigt eine Mischkristallreihe an. Der weitere geradlinige Verlauf, und das Auftreten des kubisch raumzentrierten Gitters des Chroms weist auf ein heterogenes Gebiet hin. Da die Bestimmung der Gitterkonstanten der Chromphase nur bis auf die zweite Stelle bis hinter dem Komma genau ist, kann aus den Röntgenmessungen nicht entnommen werden, ob auf der Chromseite eine geringe Mischkristallbildung eintritt.

IV. Elektrische Widerstandsmessungen.

Bei den seither angewandten Methoden zur Untersuchung des Systems Palladium-Chrom waren Phasenänderungen im festen

Zustande in keinem Falle nachweisbar. Aus diesem Grunde wurden zur genauen Untersuchung der festen Legierungen die Leitfähigkeitsmessungen herangezogen, die gerade über diese Änderungen gute Aufschlüsse ergeben, da der Widerstand in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration leicht und genau gemessen werden kann, und jede Phasenänderung mit einer Richtungsänderung auf der Widerstandskurve verbunden ist.

Mit der bisher benutzten Apparatur¹⁾ konnten Widerstandsmessungen bis 800° ausgeführt werden, und es war wünschenswert, diese obere Grenze soweit wie möglich hinaufzusetzen, um ein großes Temperaturgebiet zu erfassen. Diese Aufgabe ließ sich mit einer anderen Art der Stromzuführungen lösen.

Zur Messung vorliegenden Stäbe versah man an den Enden mit je 2 Durchbohrungen von 0,9 mm Stärke. Durch diese wurden zugespitzte Palladiumdrähte von 1 mm Durchmesser gezogen, bis durch Festpressen ein inniger Kontakt gewährleistet war. Die beiden äußeren Bohrungen dienten als Stromzuführungen, die beiden inneren als Abnahme zur Widerstandsmessung. Kurz oberhalb der Kontaktstelle wurden die Drähte, parallel der Stabachse, rechtwinklig abgebogen, ungefähr 8 cm weit mit Sinterkorundröhren isoliert und in ein vierfach durchbohrtes Pythagorasrohr eingeführt. Durch diese Anordnung war ein Verschieben oder Bewegen der einmal eingepreßten Drähte bei nachherigem Montieren unmöglich. Zur genauen Bestimmung der jeweiligen Temperatur lagen 2 Thermoelementschutzrohre mit ihren offenen Enden am Stabe an. Das eine war zur Aufnahme eines Nickel-Nickel-Chrom-Thermoelementes, das für die Temperaturmessung im Bereich von 20 bis 200° benutzt wurde, das andere für ein Platin-Platin-Rhodium-Element bestimmt. Zur Erhitzung diente

¹⁾ G. Grube und A. Burkhardt, Ztschr. Elektrochem. 35, 315 (1929).

ein Silitstabofen ließ. Der Stab 3 cm lange Heißabhängigkeit der mit der Thoms die genaue Mess Als Schutzatmo wieder gereinigt

Daß bei die eintretende Diff Meßstab Fehler die Diffusion s trationszunahme tisch keine Rol

Die zur Mes Röhrentiegeln v mann-Ofen gese Durchmesser ab mit den Durel betrug durchsc rungen ließen si lichen Schnelldr

Um bei Zi Gleichgewicht l wurden die Prol glas eingeschmo pert, und im V Zimmertempa

Aus dem a Ohmschen Wide mit Hilfe der I Als Länge dien beiden inneren

Die Erhitzun 15°. Teilweise v nehmender Tem gung der Messur titative Palladi

In Fig. 6 sin gezeichnet. Alle Verlauf. Bei de zeigt der Knick und bei 23% P

Atom-% Pd	100°
100	7,143
92,50	2,342
82,70	1,112
71,50	0,818
62,50	0,750
52,50	1,230
49,00	1,452
40,50	2,000
32,75	2,174
23,00	2,415
12,00	2,615
5,00	2,857
2,00	4,657
Reines Cr	5,714

anginheterogene
Deutlichkeit fest-
10 Atom-% Palla-
Gitterkonstanten
ration zeigt eine
er weitere gerad-
Auftreten des ku-
itters des Chroms
es Gebiet hin. Da
terkonstanten der
f die zweite Stelle
genau ist, kann
ngen nicht entf-
ng der Chromseite
llbildung eintritt.

tandsmessungen.
andten Methoden
stems Palladium-
erungen im festen
isbar. Aus diesem
ntersuchung der
igkeitsmessungen
diese Änderungen
er Widerstand in
nd Konzentration
n kann, und jede
angsänderung auf
1 ist.

paratur¹⁾ konnten
usgeführt werden,
ese obere Grenze
n, um ein großes
iese Aufgabe ließ
stromzuführungen

Stäbe versah man
ngen von 0,9 mm
spitzte Palladium-
ezogen, bis durch
kt gewährleistet
ngen dienten als
inneren als Ab-
Kurz oberhalb
ähnte, parallel der
n, ungefähr 8 cm
liert und in ein
rohr eingeführt.
Verschieben oder
Drähte bei nach-
Zur genauen Be-
tur lagen 2 Ther-
offenen Enden
Aufnahme eines
entes, das für die
von 20 bis 200°
n Platin-Platin-
Erhitzung diente

Ztschr. Elektrochem.

ein Silitstabofen, der Messungen bis zu 1400° zu-
ließ. Der Stab kam parallel zur Ofenachse in die
3 cm lange Heizzone zu liegen. Die Temperatur-
abhängigkeit des Widerstandes wurde, wie üblich,
mit der Thomsonbrückenschaltung ermittelt, die
die genaue Messung kleinster Widerstände zuläßt.
Als Schutzatmosphäre diente bei den Messungen
wieder gereinigtes Argon.

Daß bei dieser Anordnung der Drähte durch
eintretende Diffusion zwischen diesen und dem
Meßstab Fehler auftraten, ist unwahrscheinlich, da
die Diffusion sicher klein ist und die Konzen-
trationszunahme des Stabes an Palladium prak-
tisch keine Rolle spielen wird.

Die zur Messung benötigten Stäbe wurden in
Röhrentiegeln von 6 mm Durchmesser im Tam-
mann-Ofen geschmolzen, hierauf auf 4 bis 5 mm
Durchmesser abgedreht und an den beiden Enden
mit den Durchbohrungen versehen. Die Länge
betrug durchschnittlich 3 cm. Sämtliche Legie-
rungen ließen sich gut bearbeiten und mit gewöhn-
lichen Schnelldrehstahlbohrern bohren.

Um bei Zimmertemperatur vollständig im
Gleichgewicht befindliche Stäbe zu bekommen,
wurden die Proben im Hochvakuum in Supremax-
glas eingeschmolzen, bei 800° 3 Tage lang getem-
pert, und im Verlauf von weiteren 10 Tagen auf
Zimmertemperatur abgekühlt.

Aus dem am Kurbelrheostaten abgelesenen
Ohmschen Widerstand wurde der spez. Widerstand
mit Hilfe der Dimensionen des Stabes berechnet.
Als Länge diente dabei der innere Abstand der
beiden inneren Bohrungen.

Die Erhitzungsgeschwindigkeit betrug in 10 Min.
15°. Teilweise wurden die Messungen auch bei ab-
nehmender Temperatur ausgeführt. Nach Beendi-
gung der Messung wurden von jedem Stab 2 quan-
titative Palladiumbestimmungen ausgeführt.

In Fig. 6 sind einige Widerstandskurven auf-
gezeichnet. Alle 3 Kurven zeigen einen normalen
Verlauf. Bei der Legierung mit 49% Palladium
zeigt der Knick bei 1304° C die Soliduskurve an,
und bei 23% Palladium bei 1320° C das Eutektri-

kum. Es wurden die Temperatur-Widerstandskur-
ven von 11 Legierungen gemessen, sie verliefen
alle bis zum Beginn des Schmelzens vollkommen
stetig ohne Richtungsänderung und zeigten einen
leicht durchgebogenen Verlauf, wie aus den in
Fig. 6 wiedergegebenen Beispielen zu sehen ist.

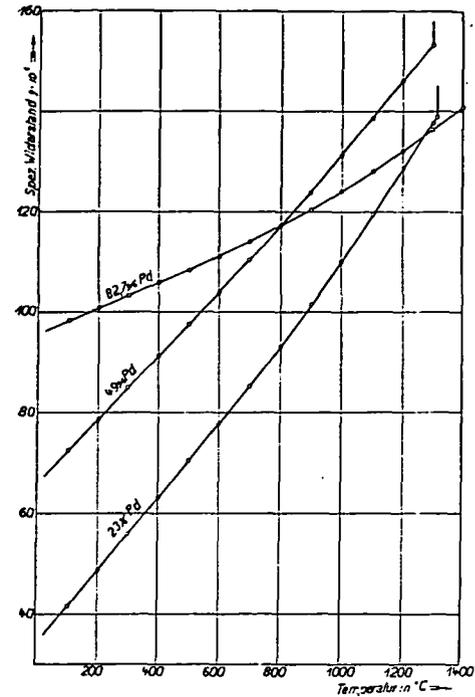


Fig. 6.

Temperatur-Widerstandskurven der Palladium-Chrom-
Legierungen.

Aus den Messungsergebnissen wurden die Werte
für die spez. Leitfähigkeit der Legierungen in Ab-
ständen von 100 zu 100° berechnet und in Ta-
belle 5 zusammengestellt. Sie umfaßt gleichzeitig
die Zahlenwerte des reinen Chroms. Die Leitfähig-
keitsisothermen zeigt Fig. 7. Sie verlaufen von
100 bis 40% Palladium als durchhängende Kurven,
wie sie für ein Mischkristallgebiet charakteristisch

Tabelle 5.

Spezifische Leitfähigkeit $\times 10^{-4}$ in $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Atom-% Pd	100°	200°	300°	400°	500°	600°	700°	800°	900°	1000°	1100°	1200°	1300°	1400°
100	7,143	5,747	4,762	4,115	3,650	3,289	3,012	2,809	2,639	2,488	2,348	2,227	2,119	2,016
92.50	2,342	2,222	2,114	2,016	1,927	1,845	1,779	1,712	1,653	1,600	1,548	1,495	1,447	1,401
82.70	1,112	1,089	1,065	1,044	1,024	1,003	0,977	0,951	0,928	0,904	0,879	0,757	0,732	0,711
71.50	0,818	0,800	0,781	0,763	0,745	0,729	0,710	0,695	0,677	0,662	0,645	0,632	0,618	—
62.50	0,750	0,740	0,730	0,717	0,704	0,689	0,674	0,664	0,656	0,649	0,641	0,630	0,620	—
52.50	1,230	1,114	1,048	0,982	0,939	0,901	0,861	0,818	0,768	0,725	0,688	0,661	0,629	—
49.00	1,452	1,284	1,178	1,102	1,052	1,012	0,932	0,869	0,805	0,762	0,722	0,685	0,649	—
40.50	2,000	1,765	1,584	1,450	1,345	1,252	1,178	1,085	0,979	0,905	0,818	0,850	—	—
32.75	2,174	1,880	1,669	1,504	1,379	1,235	1,149	1,062	0,980	0,903	0,833	0,768	0,700	—
23.00	2,415	2,041	1,776	1,587	1,433	1,289	1,183	1,079	0,988	0,910	0,840	0,778	0,725	—
12.00	2,615	2,242	1,921	1,700	1,472	1,305	1,170	1,055	0,972	0,899	0,832	0,773	0,719	—
5.00	2,857	2,358	1,984	1,721	1,520	1,339	1,196	1,081	0,988	0,909	0,840	0,777	0,725	—
2.00	4,657	3,654	3,000	2,532	2,185	1,895	1,656	1,482	1,321	1,198	1,088	0,995	0,912	0,840
Reines Cr	5,714	4,545	3,745	3,125	2,667	2,310	2,041	1,818	1,618	1,439	1,290	1,153	1,042	0,949

sind. Auch ist aus den Isothermen zu entnehmen, daß die Verbindung Pd₂Cr₃ nach der Chromseite keine Mischkristalle bildet. Wäre dies der Fall, so müßte auf den Isothermen bei 40% Palladium eine Spitze auftreten. Der geradlinige Verlauf zwischen 40 und 5% Palladium kennzeichnet das heterogene Zustandsgebiet. Der starke Anstieg der spez. Leit-

Modifikationen auftritt. Das α -Chrom ist kubisch raumzentriert, β -Chrom hat ein kubisch raumzentriertes Gitter mit 38 Atomen im Elementarwürfel wie das α -Mangan, und γ -Chrom kristallisiert in hexagonal dichtester Kugelpackung. β - und γ -Chrom sind bisher nur in dem elektrolytisch abgeschiedenen Metall nachgewiesen. Die Temperaturen, bei denen sich die verschiedenen Gitter ineinander umwandeln, sind, wie es scheint, noch nicht bekannt. Um zu dieser Frage weiteres Material beizubringen, wurde der spezifische Widerstand des Chroms von Zimmertemperatur bis 1800° C gemessen.

Die ersten Messungen wurden mit gesinterten Proben ausgeführt. Zur Herstellung der Sinterkörper wurde Elektrolytchrom im Achatmörser fein gepulvert und durch ein Sieb mit 4900 Maschen pro cm² geschlagen. Aus dem abgeseibten Pulver wurde ein Stäbchen gepreßt und dieses bei 1400° C im Wasserstoffstroms gesintert. Daß dieses Material weitgehend verdichtet war, ging daraus hervor, daß seine Dichte zu 6,95 bestimmt wurde, während die Dichte des eingeschmolzenen Elektrolytchroms bei 7,10 liegt.

Die Ausführung der Messungen erfolgte in einem Sinterkorundrohr mit aufgekittetem Kühkopf und eingeschliffenem Metallstopfen im Tammann-Ofen. Die Meßanordnung war dieselbe wie bei den anderen Leitfähigkeitsmessungen. Nur wurde hier der Stab in eine zur Achse des Ofens senkrechte Lage gebracht, da eine konstante Heizzone für die ganze Stablänge nicht vorhanden war. Als Zuführungsdrähte wurden hier wegen der hohen Temperatur Wolframdrähte verwendet.

Der Metallstopfen diente als Führung des 4fach durchbohrten Pythagorasrohres (siehe S. 798) und eines Schutzrohres für ein Platin-Platin-Rhodium-Thermoelement. Außerdem war durch den Stopfen noch ein Gaszu- und ableitungsrohr geführt, sowie ein weites Loch gebohrt, das oben durch ein Schauglas abgeschlossen war. Bis 1000° C wurde die Temperatur durch das eingebaute Thermoelement festgestellt, dessen Lötstelle genau in der Heizzone des Stabes lag. Gleichzeitig konnte der Stab durch das Fenster anvisiert und die Temperatur mit dem Pyropto kontrolliert werden.

Es wurde nun folgendermaßen verfahren. Nachdem eine Temperatur von 1000° C erreicht war, wurde das Thermoelement soweit aus der Heizzone herausgezogen, daß es 150 bis 200° weniger anzeigte, als der Temperatur des Meßstabes entsprach. Die Temperatur des Meßstabes wurde durch Anvisieren mit dem Pyropto bestimmt und die Ungleichmäßigkeiten der Ablesung, die oberhalb 1500° C etwa $\pm 5^\circ$ C betragen, durch Vergleich der abgelesenen Werte mit den durch das Thermoelement bestimmten ausgeglichen. Auf diese Weise ließ sich der Widerstand des reinen Chroms bis zu einer Temperatur von 1800° C messen.

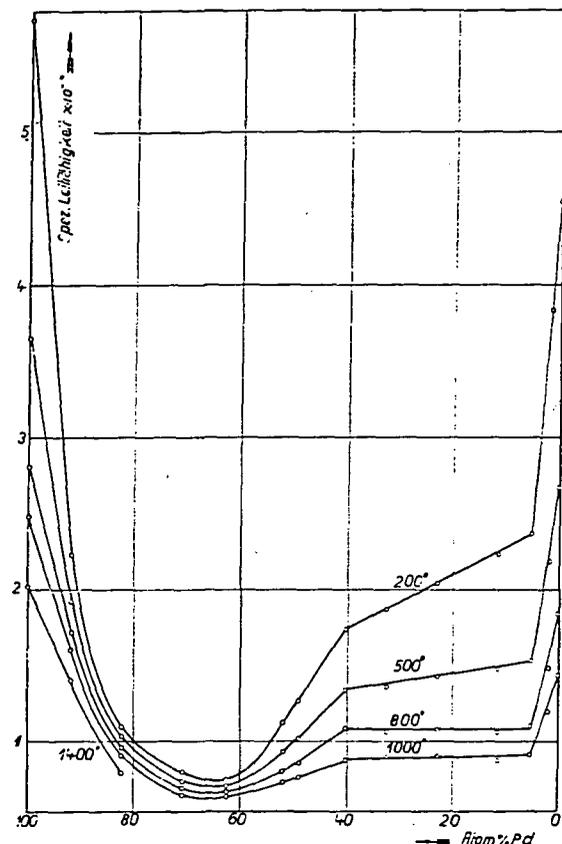


Fig. 7. Leitfähigkeitsisothermen der Palladium-Chrom-Legierungen.

fähigkeit zwischen 95 und 100% Chrom deutet auf eine Mischkristallbildung hin. Die Sättigungsgrenze dieser Mischkristalle wird nach dem Verlauf der Leitfähigkeitsisothermen zu 5% Palladium angenommen.

Es wird also das auf Grund der thermischen Untersuchung aufgestellte Diagramm durch die Leitfähigkeitsmessungen bestätigt. Phasenänderungen im festen Zustand konnten auch durch die letzteren nicht nachgewiesen werden.

V. Der spezifische Widerstand des reinen Chroms.

In der Literatur finden sich zahlreiche Angaben¹⁾, daß das Chrom in mehreren allotropen

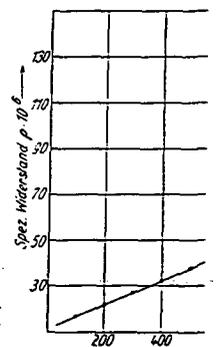
¹⁾ Zusammengestellt bei M. C. Neuburger, Die Allotropie der chemischen Elemente und die Ergebnisse der Röntgenographie. Verlag Ferd. Enke, Stuttgart 1936, S. 34.

In Tabelle 6 s Wasserstoffatmos. Widerstandes de zusammengestellt.

Temperatur-Widerterten Chrom:

°C	$\rho \cdot 10^6$
20	14.1
50	15.3
100	17.5
150	19.7
200	22.1
250	24.5
300	26.7
350	29.4
400	32.0
450	34.8
500	37.6
550	40.4
600	43.3
650	46.1
700	49.0
750	51.8
800	54.9
850	58.5
900	61.8
950	65.6
1000	69.5
1050	73.6
1100	77.4
1150	81.8
1200	86.7
1250	91.4

Fig. 8 zeigt, daß mit der Temperatur eine Richtungsänderung auftritt, die übr



Temperatur-Widert gesint

auch beim Abkühlung hinweisen vorhanden. Jedem nicht mit einer C hang, denn eine :

In Tabelle 6 sind die Zahlenwerte des in einer Wasserstoffatmosphäre gemessenen spezifischen Widerstandes des gesinterten Elektrolytchroms zusammengestellt. Die graphische Darstellung in

Tabelle 6.

Temperatur-Widerstandsmessungen des gesinterten Chroms in Wasserstoffatmosphäre.

°C	$\rho \cdot 10^4$	°C	$\rho \cdot 10^4$	°C	$\rho \cdot 10^4$
20	14.1	1300	96.0	1560	120.5
50	15.3	1310	96.9	1570	121.1
100	17.5	1320	97.8	1580	121.8
150	19.7	1330	98.7	1590	122.8
200	22.1	1340	99.6	1600	123.8
250	24.5	1350	100.7	1610	124.7
300	26.7	1360	101.6	1620	125.6
350	29.4	1370	102.6	1630	126.6
400	32.0	1380	103.6	1640	127.5
450	34.8	1390	104.5	1650	128.5
500	37.6	1400	105.4	1660	129.5
550	40.4	1410	106.3	1670	130.5
600	43.3	1420	107.2	1680	131.5
650	46.1	1430	108.2	1690	132.5
700	49.0	1440	109.1	1700	133.5
750	51.8	1450	110.0	1710	134.5
800	54.9	1460	111.0	1720	135.7
850	58.5	1470	111.9	1730	136.9
900	61.8	1480	112.8	1740	138.2
950	65.6	1490	113.8	1750	139.5
1000	69.5	1500	114.7	1760	140.9
1050	73.6	1510	115.8	1770	141.3
1100	77.4	1520	117.0	1780	142.7
1150	81.8	1530	118.2	1790	144.1
1200	86.7	1540	119.3	1800	145.5
1250	91.4	1550	119.9		

Fig. 8 zeigt, daß der Widerstand im allgemeinen mit der Temperatur stetig ansteigt und daß nur eine Richtungsänderung zwischen 1540 und 1580° C auftritt, die übrigens reproduzierbar ist, da sie

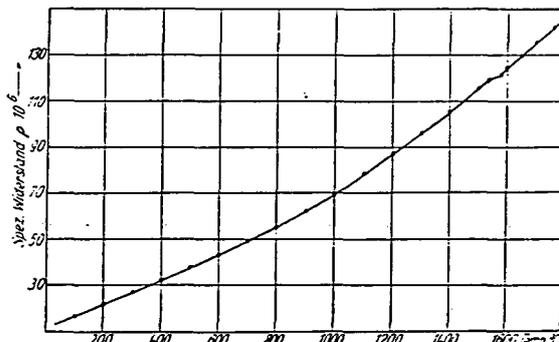


Fig. 8.

Temperatur-Widerstandskurve des im Wasserstoff gesinterten Elektrolytchroms.

auch beim Abkühlen beobachtet wird. Sonstige Unstetigkeiten, die auf eine polymorphe Umwandlung hinweisen würden, sind auf der Kurve nicht vorhanden. Jedenfalls steht die Richtungsänderung nicht mit einer Gitterumwandlung im Zusammenhang, denn eine solche würde von einer sprunghaft

haften Änderung des Widerstandes begleitet sein. Nun ist andererseits bekannt, daß Elektrolytchrom immer einen geringen Sauerstoffgehalt aufweist, den man dadurch bestimmen kann, daß man das Metall im Hochvakuum glüht und dann die Probe in verdünnter Säure auflöst¹⁾. Dabei bleibt das Chromoxyd als unlöslicher Rückstand zurück. Ab-

Tabelle 7.

Temperatur-Widerstandsmessungen des umgeschmolzenen und des oxydhaltigen Chroms in Argonatmosphäre.

Temp. °C	Spez. Widerstand $\rho \cdot 10^4$			Temp. °C	Spez. Widerstand $\rho \cdot 10^4$		
	B	C	D		B	C	D
1280	—	100.4	115.2	1680	—	126.9	—
1290	—	101.4	116.5	1670	—	126.5	—
1300	—	102.4	117.8	1660	126.8	126.0	—
1310	—	103.3	119.2	1650	126.5	125.6	—
1320	—	104.3	120.5	1640	126.1	125.2	—
1330	—	105.2	121.7	1630	125.6	124.7	—
1340	—	106.2	123.1	1620	125.1	124.2	—
1350	—	107.3	124.5	1610	124.7	123.8	—
1360	—	107.9	125.5	1600	124.2	123.3	—
1370	108.3	108.5	126.8	1590	123.8	122.9	—
1380	109.5	109.1	128.0	1580	123.3	122.5	—
1390	110.7	109.7	129.1	1570	122.8	122.0	—
1400	111.8	110.3	130.2	1560	122.5	121.6	—
1410	112.9	110.9	131.6	1550	122.0	121.2	—
1420	113.9	111.4	132.9	1540	121.6	120.8	—
1430	114.9	112.0	134.1	1530	121.1	120.3	—
1440	115.9	112.6	135.3	1520	120.7	119.9	—
1450	116.9	113.1	136.5	1510	120.2	119.4	—
1460	117.3	113.6	137.6	1500	119.8	119.0	—
1470	117.8	114.1	138.9	1490	119.3	118.6	—
1480	118.8	114.6	140.0	1480	118.9	118.2	—
1490	118.8	115.1	141.2	1470	118.4	117.7	—
1500	119.3	115.6	142.6	1460	118.0	117.3	—
1510	119.8	116.0	144.2	1450	117.5	116.8	—
1520	120.3	116.5	145.6	1440	117.0	116.4	—
1530	120.7	116.9	147.0	1430	116.5	115.9	—
1540	121.2	117.5	148.5	1420	115.6	115.4	—
1550	121.7	117.9	149.9	1410	114.2	114.9	—
1560	122.1	118.5	151.3	1400	112.9	114.1	—
1570	122.6	119.0	152.7	1390	111.7	113.6	—
1580	123.0	119.5	153.2	1380	110.3	113.1	—
1590	123.4	120.1	154.0	1370	109.0	112.6	—
1600	123.8	120.7	154.8	1360	—	112.2	—
1610	124.3	121.3	154.8	1350	—	111.2	—
1620	124.7	122.0	154.8	1340	—	110.4	—
1630	125.2	122.7	154.0	1330	—	109.4	—
1640	125.6	123.5	155.5	1320	—	108.5	—
1650	126.2	124.3	152.1	1310	—	107.5	—
1660	126.8	125.2	157.5	1300	—	106.5	—
1670	127.5	126.0	163.5	1290	—	105.1	—
1680	128.2	126.8	—				
1690	129.0	127.6	—				
1700	129.9	128.5	—				

doch hat auch gezeigt, daß der Sauerstoffgehalt des Chroms durch Behandeln mit Wasserstoff bei 1500 bis 1600° C beseitigt werden kann²⁾.

Es lag nahe, die Richtungsänderung auf der Kurve des spezifischen Widerstands auf einen ge-

¹⁾ F. Abdock, Journ. Iron and Steel Institute 115, 387 (1927).

²⁾ Vgl. auch W. Rohn, Ztschr. Metallkunde 16, 275 (1924).

ringen Sauerstoffgehalt der Probe zurückzuführen. Dieser war sicher sehr klein, denn die Probe war bei 1400° C im Wasserstoff gesintert und darin bei der Widerstandsmessung auf noch höheren Temperaturen erhitzt. Es wurden weiterhin zwei Probe­stäbe durch Umschmelzen von Elektrolytchrom unter Argon hergestellt und die Temperatur-Widerstandskurven dieser Proben in einer Argonatmosphäre aufgenommen. Die über 1280° liegenden Werte finden sich in Tabelle 7 unter B und C. In Fig. 9 sind für die Temperaturgebiete von 1300 bis 1700° C die Meßergebnisse wiedergegeben, die aus-

spezifische Widerstand der Probe D ist um mehr als 20% höher als der der Probe A und bei 1600° C tritt auf der Kurve eine starke Unstetigkeit auf, die auf einem Erweichen der Meßprobe beruht. Vergleicht man damit die thermischen Untersuchungen dieses Materials, bei der das Einsinken des Thermoelementschutzrohrs bei 1770 bis 1790° C beobachtet wurde, so könnte man den Tatbestand vielleicht in der Weise erklären, daß bei 1770 bis 1790° C aus einer Schmelze, die 1% Chromoxyd enthält, die primäre Kristallisation des Chroms beginnt, und in der Gegend von 1600° ein Eutektikum auftritt. Jedenfalls glauben wir aus den Untersuchungen entnehmen zu dürfen, daß die Unstetigkeiten auf

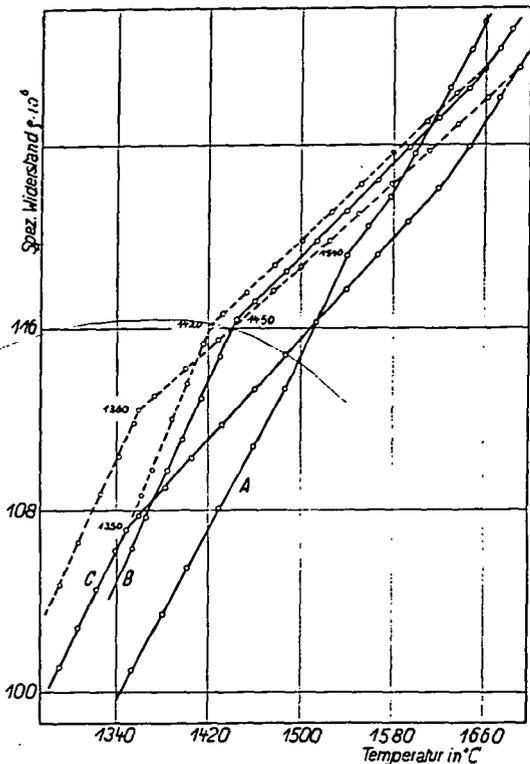


Fig. 9.

Temperatur-Widerstandskurven des im Wasserstoff gesinterten und des unter Argon umgeschmolzenen Elektrolytchroms.

gezogenen Kurven sind Erhitzungskurven, die gestrichelten Abkühlungskurven. Als Kurve A ist die Widerstandskurve des gesinterten Chroms eingezeichnet. Man sieht, daß bei den Proben B und C eine stärkere Richtungsänderung auftritt als bei der Probe A, daß sie reproduzierbar ist und bei niedriger Temperatur beobachtet wird als bei der Probe A. Unterhalb 1500° C hat A einen kleineren spezifischen Widerstand als B und C, obwohl seine Dichte etwas kleiner ist. Erhöht man den Oxyd­gehalt des Chroms, so steigt auch sein Widerstand. In Tabelle 7 ist unter D eine Messungsreihe auf­geführt mit einer Probe, die unter Zusatz von 1% Chromoxyd unter Argon eingeschmolzen war. Die Widerstandskurve ist in Fig. 10 dargestellt. Der

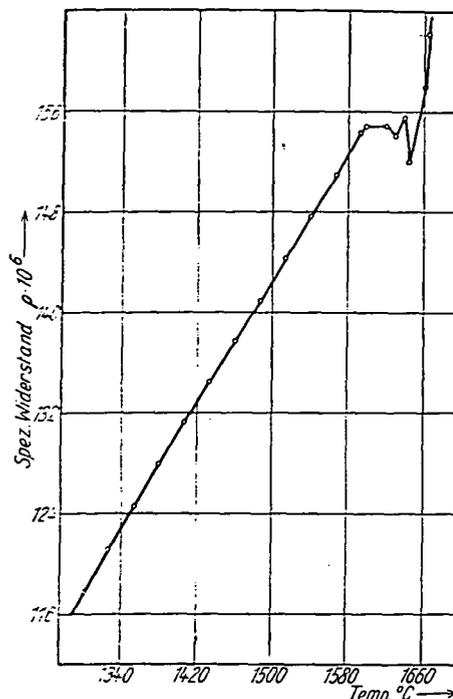


Fig. 10.

Temperatur-Widerstandskurve des oxydhaltigen Chroms.

den Temperatur-Widerstandskurven der verschie­denen Chromproben auf einen Sauerstoffgehalt derselben zurückzuführen sind.

VI. Mikroskopische Gefügeuntersuchung.

Die Herstellung der Gefügebilder im hetero­genen Gebiet zwischen 5 bis 40% Palladium war verhältnismäßig einfach. Als Ätzmittel diente alko­holische Jodlösung. Dagegen ließen sich die Proben im Mischkristallgebiet nicht gut ätzen. Bei An­wendung von Königswasser und Salpetersäure als Ätzmittel traten regelmäßig braune Schmier­schichten auf der polierten Oberfläche auf, ähnlich, wie sie Jedele¹⁾ bei Platinlegierungen beobachtet

¹⁾ A. Jedele, Metallwirtschaft 19, 335 (1934).



ist um mehr
d bei 1600° C
tetigkeit auf,
e beruht. Ver-
tersuchungen
n des Thermo-
C beobachtet
and vielleicht
0 bis 1790° C
d enthält, die
beginnt, und
ikum auftritt.
ntersuchungen
etigkeiten auf

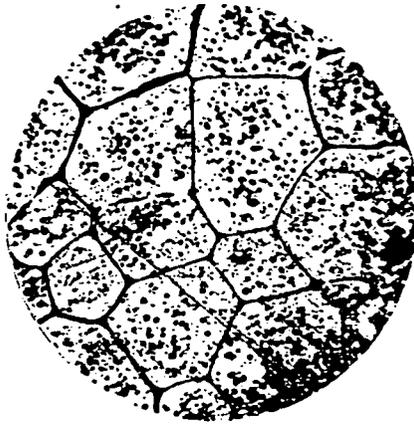
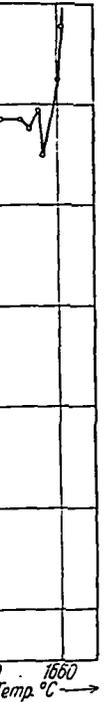


Bild 4.
77 Atom-% Pd. × 70



Bild 7.
30 Atom-% Pd. × 70.



Bild 5.
66 Atom-% Pd. × 70.

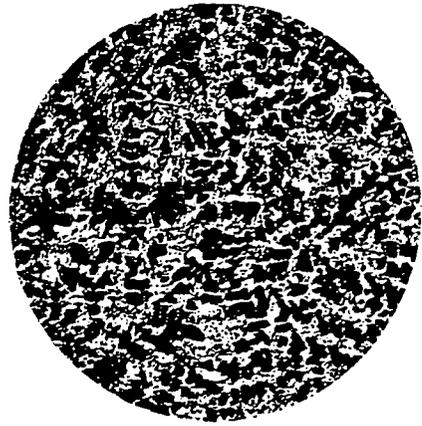


Bild 8.
15 Atom-% Pd. × 70.



Bild 6.
37,5 Atom-% Pd. × 70.

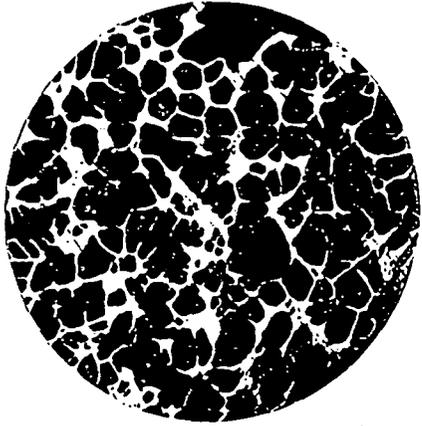


Bild 9.
5 Atom-% Pd. × 70.

haltigen Chroms.
en der verschie-
Sauerstoffgehalt
ntersuchung.
lder im hetero-
Palladium war
ittel diente alko-
sich die Proben
ätzen. Bei An-
salpetersäure als
raune Schmier-
che auf, ähnlich,
ngen beobachtet
335 (1934).

hat. Einigermäßen befriedigende Ergebnisse wurden schließlich beim elektrolytischen Ätzen in einer Kaliumbisulfatschmelze erreicht. Hierbei wurde die Probe als Anode geschaltet und mit einer Stromdichte von $0,01 \text{ A/cm}^2$ gearbeitet. Allerdings läßt sich bei dieser Methode eine Überätzung der Oberfläche nicht vermeiden. Bild 4 und 5 zeigen die Schlitze mit 77 und 66% Palladium. Man sieht das homogene Mischkristallgefüge, die Kristallgrenzen und in Bild 4 auch die Flächen sind überätzt, da sie zahlreiche Ätzlöcher zeigen.

Die primär ausgeschiedenen Kristalle der Verbindung Pd_2Cr_3 bei den Legierungen mit 37,5 und 30% Palladium sind auf den Bildern 6 und 7 als weiße Dendriten zu sehen, die von dem dunklen Eutektikum umgeben sind. Rechts vom Eutektikum kristallisiert primär ein Chrommischkristall. Dieser erscheint auf den geätzten Schlitzen schwarz, und ist von dem hellen Eutektikum umgeben. Als Beispiele dieses Gefüges sind in den Bildern 8 und 9 die Gefügebilder der Proben mit 15 und 5% Palladium wiedergegeben.

VII. Die Duktilität des Chroms.

W. Kroll¹⁾ hat kürzlich über die Herstellung des duktilen Chroms berichtet. Er hat das Chrompulver, das er durch Reduktion des Chromoxyds in einer Salzsäure erhalten hat, bei 1600 bis 1700° C gesintert und festgestellt, daß der Sinterkörper bei 1250° C walzbar ist. Das gewonnene Chrom ist bei Zimmertemperatur spröde und wird bei mäßigem Erhitzen verformbar. Auch das von uns durch Sintern von gepulvertem Elektrolytchrom im Wasserstoff hergestellte kompakte Metall ist duktil. Der Probekörper wurde in einer Wasserstoffatmosphäre auf 1200° C erhitzt und schnell in eine danebenstehende Walze geschoben. Das Material war walzbar und ließ sich unter Zwischenglühen beliebig verformen. Auch das in Argon umgeschmolzene Elektrolytchrom ist unter Zwischenglühen weitgehend verformbar. Die Härte der verschiedenen Chromproben lag im angelassenen Zustand immer bei etwa 150.

Zusammenfassung.

1. Es wurde mit Hilfe von thermischen, mikroskopischen und röntgenographischen Untersuchun-

¹⁾ W. Kroll, Ztschr. anorg. allg. Chem. 226, 23 (1935).

gen sowie nach der Leitfähigkeitsmethode das Zustandsdiagramm der Palladium-Chrom-Legierungen ausgearbeitet. In dem System tritt die intermediäre Phase Pd_2Cr_3 auf, die bei 1398° C bei einem ausgeprägten Maximum der Schmelzkurve erstarrt. Sie besitzt ein kubisch flächenzentriertes Gitter und bildet mit Palladium eine lückenlose Reihe von Mischkristallen mit einem Minimum der Erstarrungstemperatur bei 45 Atom-% Pd. Mit überschüssigem Chrom bildet Pd_2Cr_3 keine Mischkristalle, dagegen vermag das kubisch raumzentrierte Gitter des Chroms die Verbindung bis zu 5 Atom-% Pd bei 1320° C in fester Lösung aufzunehmen. Zwischen 5 und 40 Atom-% Pd erstreckt sich bei 1320° C eine eutektische Horizontale mit dem eutektischen Punkt bei 25 Atom-% Pd. Zwischen 0 bis 25 Atom-% Pd kristallisieren primär chromreiche Mischkristalle, zwischen 25 bis 40 Atom-% Pd die Verbindung Pd_2Cr_3 .

2. Härtemessungen nach Brinell ergeben ausgehend vom Palladium mit wachsendem Chromgehalt eine stetige Härtezunahme bis zu der Konzentration von 40 Atom-% Pd und dann eine Abnahme bis zum reinen Chrom hin. Bei der Verbindung Pd_2Cr_3 liegt das Maximum im Härte-
diagramm.

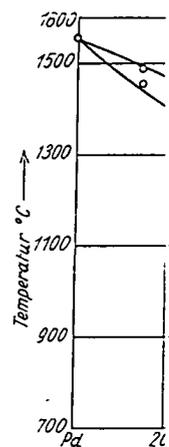
3. Der spezifische Widerstand des im Wasserstoff gesinterten reinen Chroms wurde von Zimmertemperatur bis 1800° C gemessen. Die Temperatur-Widerstandskurve verläuft stetig und läßt keine Anzeichen für das Auftreten von polymorphen Umwandlungen des Chroms erkennen.

4. Chromoxyd ist in geschmolzenem Chrom löslich. Während der Schmelzpunkt des reinen Chroms bei $1890 \pm 10^\circ \text{C}$ gefunden wurde, beginnt oxydhaltiges Chrom bereits bei 1770 bis 1790° C zu erstarren.

Die vorliegende Untersuchung wurde von der Gesellschaft der Freunde der Technischen Hochschule Stuttgart durch Bewilligung von Mitteln und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch die Überlassung von Apparaten unterstützt. Das für die Messungen verwendete Argon wurde von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A. G. zur Verfügung gestellt. Allen genannten Stellen sei für die Förderung auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

(Eingegangen am 17. September 1936.)

Über das Z:
ladium-Mangan
den Untersucht
Zwischenzeit e
gorjew²⁾, der
thermisch, miki
messungen unt
zum Einschmel
ganittiegel und



Zustandsdiagramm

Porzellan. Die le
reicherer Schme
den Temperatur
Erstarrungstemp
werden konnte. E
das Ende der Er
Umwandlungen i
den. Das nach d
Atomprozente u
ist in Fig. 1 darg
Auf Grund de
turen des Beginn
wie man sieht, s
an, daß die Legie
von Mischkristall

¹⁾ 21. Mitteilung
Elektrochem. 42, 79
²⁾ A. T. Grigor
tscheskojo Analisa 7,
für physik. chem. A
ten der Sowjetrepub