

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 229—232

Aufsatzeil

26. November 1918

Über eine neue Methode, die allotrope Umwandlung des Nickels zu bestimmen.

Von Prof. Dr. JÄNECKE.
(Eingeg. 28.8. 1918.)

Nach neueren Untersuchungen gibt es unter den chemischen Stoffen eine viel größere Anzahl, die in allotropen Modifikationen vorkommen, als man früher meinte. Die Allotropie ist bekanntlich eine Eigenschaft chemischer Stoffe, in verschiedenen Formen vorzukommen, die sich charakteristisch voneinander unterscheiden. Die Unterschiede können sehr augenfällig sein, wie beim Phosphor, Kohlenstoff, Quecksilberjodid, sie können aber auch nur durch feine physikalisch-chemische Meßmethoden nachweisbar sein. Unter den Metallen gibt es nach den neueren Forschungen ebenfalls eine größere Anzahl, die in mehr als einer Form auftreten. Schon länger bekannt ist es, daß auch Eisen und Nickel hierzu gehören. Die verschiedenen Modifikationen des Eisens besitzen bekanntlich in verschiedenem Maße die Fähigkeit, mit Kohlenstoff zusammen aufzutreten, und man kann sagen, daß unsere gesamte technische Welt ein anderes Aussehen besäße, wenn nicht Eisen diese verschiedenen allotropen Modifikationen hätte. Auch von Nickel kennt man schon seit langer Zeit zwei verschiedene Formen.

Die von mir benutzte Untersuchungsmethode sollte dazu dienen, an einer Reihe von Metallen die möglicherweise bei ihnen auftretenden Modifikationsänderungen nachzuweisen und die Methode zunächst an dem bekannten Nickel zu prüfen. Es ist bekannt, daß der Übergang einer Modifikation in eine andere an eine bestimmte Temperatur geknüpft ist, derart, daß sich hier gewisse physikalische oder chemische Eigenschaften ändern. Die Änderung erfolgt häufig sprunghaft, in anderen Fällen mehr oder weniger kontinuierlich. Die Methoden, die man bisher benutzt, um solche Änderungen festzustellen, sind sehr vielseitig. Auch beim Nickel konnte in verschiedener Art die Umwandlung der einen in die andere Modifikation nachgewiesen werden. Am augenfälligsten ist die Änderung des Magnetismus des Nickels, indem bei einer Temperatur von etwa 350° das vorher stark magnetische Nickel fast völlig unmagnetisierbar wird, eine Eigenschaft, die ja auch bekanntlich das Eisen zeigt. Auch verschiedene elektrische Größen deuten auf die Modifikationsänderung bei 350° hin, so der elektrische Widerstand oder die Thermoelktrizität von Thermoelementen aus Nickel und einem anderen Metall. Auch die bekannte Methode, durch Abkühlungskurven die Umwandlung zu bestimmen, führt zum Ziel, wenn man mit einer großen Menge Nickel arbeitet. Die Änderung dieser physikalischen Größe mit der Temperatur ist am besten bildlich wiederzugeben. Man erkennt dann, wie die magnetischen Eigenschaften sich sprunghaft ändern, wie aber auch die anderen Größen bei etwa 350° eine gewisse Unstetigkeit aufweisen. Optisch läßt sich die Modifikationsänderung offenbar nicht bestimmen, das Nickel zeigt anscheinend in beiden Modifikationen die gleiche Krystallform. Durch Messung der Längenänderung von Nickel ist bisher mit Sicherheit eine Modifikationsänderung des Nickels nicht nachgewiesen worden. Die von mir benutzte Methode bezweckte, durch sehr genaue Längenänderung dieses festzustellen.

Besonders neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß die Überführung einer Modifikation in eine andere bei allotropen Körpern sehr stark von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig ist, nur bei außerordentlich langsamem Erwärmen ist es häufig möglich, eine diskontinuierliche Änderung der untersuchten Eigenschaft zu finden. Die von mir benutzte Methode machte es möglich, die Längenänderung für verschiedene Temperaturen in kurzen oder auch beliebig langen Zeitintervallen nachzuweisen. Zu diesem Zweck wurde eine Druckpresse benutzt, die es erlaubte, den Druck festzuhalten. Sie wird gewöhnlich im Bauingenieur-Laboratorium der technischen Hochschule benutzt, um Druck- oder Zugversuche auszuführen, wenn es sich um relative geringe Kräfte (bis 3000 kg) handelt. Der zu untersuchende Körper wird zwischen zwei Druckplatten gestellt, von denen die untere durch eine Kurbel mit entsprechender Riemen- und Zahnradübertragung gehoben werden

kann. Der Druck überträgt sich durch doppelte Hebelübertragung und bewirkt, daß ein schweres Pendelgewicht seitlich gehoben wird. Der Druck, der auf den Körper ausgeübt wird, läßt sich an einem Zifferblatt ablesen. Diese Ablesung ist gleichzeitig ein Maß dafür, wie stark die obere Druckplatte sich bewegt. Die Bewegung ist nur eine äußerst geringe, eine volle Umdrehung des Zeigers entspricht weniger als 2 mm. Da auf dem Zifferblatt bequem noch der $\frac{1}{1000}$ -Teil genau geschätzt werden kann, so ist die Genauigkeit, mit der die Bewegung der oberen Druckplatte gemessen werden kann, größer als $\frac{1}{1000}$ mm. Bei meinen Versuchen nun wurde der zu untersuchende Nickelzylinder zwischen die Druckplatten gestellt indem die untere Druckplatte unbeweglich festgestellt wurde. Der Nickelzylinder war umgeben von einem elektrischen Ofen. Bei einer Erwärmung mußte also eine Bewegung der oberen Druckplatte eintreten, die auf dem Zifferblatt abgelesen werden konnte. Der Nickelzylinder befand sich zwischen zwei dicken Kohlenstäben in dem kleinen elektrischen Ofen. Bei dem Versuch erwärmen sich diese naturgemäß auch mit, da aber ihre Erwärmung, wie durch Versuche festgestellt wurde, eine gleichmäßige ist, sind die beobachteten Unstetigkeiten allein auf das Nickel zurückzuführen. Die Temperaturmessung geschieht durch ein Thermoelement Gold-Konstantan, das mit Hilfe der Schmelzpunkte von Glaubersalz, Zinn, Wismut, Zink und Cadmium, sowie der Siedepunkte von Alkohol, Wasser und Anilin genau geeicht war. Mit diesem Apparat wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, die graphisch dargestellt wurden. Man erkennt aus den Kurven, daß in allen Fällen eine Richtungsänderung stattfindet. Oberhalb und unterhalb einer Temperatur, die in der Nähe von 350° liegt, hat man genaue gerade Linien, deren Neigung sich zwar nur wenig, aber doch deutlich unterscheidet. Bei dem Übergang der einen Modifikation in die andere ist also in diesem Falle keine sprunghafte Änderung zu beobachten. Es wurde jeweils nur eine Beobachtung täglich gemacht und alsdann die Temperatur geändert. Die Umwandlungstemperatur von 350° wurde mehrfach nach oben und unten überschritten. Die gefundenen Zahlen zeigen deutlich, daß sie sich in einem Bilde zu zwei Geraden zusammenfassen lassen. Bei etwa 350° zeigt die Figur eine sprunghafte Änderung an. Die Neigung der Geraden, die für die höhere Temperatur gilt, ist größer als die für die niedrigere Temperatur. Der Sprung, der zwischen 347° und 356° liegt, beträgt etwa 0,01 mm. Da der benutzte Nickelzylinder 45 cm hoch ist, so würde demnach ein Nickelstab von etwa 5 m Länge bei der Umwandlung von $\text{Ni}\alpha$ in $\text{Ni}\beta$ eine sprunghafte Änderung von 1 mm erfahren. Der Dauerversuch sollte noch weiter fortgesetzt werden, es wurde jedoch festgestellt, daß beim Erwärmen auf etwa 500° trotz des geringen Druckes eine bleibende Änderung der Länge des Nickelzylinders eintrat, so daß also der Versuch nicht weiter fortgesetzt werden konnte.

Die angegebenen Untersuchungen zeigen also, daß die benutzte Methode tatsächlich gut dazu dienen kann, allotrope Modifikationsänderungen von Metallen zu bestimmen, besonders dadurch, daß es möglich ist, sehr langsam zu arbeiten. Hoffentlich wird es sich bald ermöglichen lassen, die gemachten Versuche auch an anderen Metallen, deren Modifikationsänderungen noch nicht sicher nachgewiesen sind, zu prüfen.

[A. 147.]

Über Rosenthalporzellan für chemische und technische Zwecke.

Von Dr. Ing. FELIX SINGER, Selb.
(Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Cassel am 23./9. 1918 in der gemeinsamen Sitzung sämtlicher Fachgruppen.)
(Schluß v. S. 228.)

Schwieriger gestaltet sich die Prüfung der Glasuren auf Alkalibeständigkeit, weil es bisher noch keine Vergleichsmethode hierfür gab. Während die beschriebenen Säureverdampfversuche sehr gut übereinstimmende Resultate ergaben, zeigten die analogen Alkaliv