

Zur Frage über die Verbindungen des Silbers mit Cadmium.

Von

G. J. PETRENKO und A. S. FEDOROW.

Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

Auf Grund der thermischen und mikroskopischen Untersuchungen haben wir die Existenz der Verbindungen AgCd_4 , AgCd_3 , Ag_2Cd_3 und AgCd angenommen.¹ Wie bekannt, nehmen auch BRUNI und QUERCIGH, die besonders ausführlich die Konzentrationen der Ag-Cd-Legierungen von 0—20% Ag untersuchten, die Existenz der Verbindung AgCd_4 an.²

Wenn wir auf unser Diagramm³ einen Blick werfen, sehen wir, daß die Verbindungen AgCd_4 und AgCd_3 Beispiele der Kristallisation der Mischkristalle nach RUERSchem Typus⁴ darstellen, der eine Ergänzung zu drei von ROOZEBOOM (1899) abgeleiteten Typen⁵ darbietet. Die Schmelzkurve nach RUERSchem Typus hat eine horizontale Tangente im Wendepunkt.

Doch um eine Konzentration, die einem Wendepunkt entspricht, für eine Verbindung anzunehmen, haben wir nur ein Kriterium, nämlich, daß diese Konzentration dem Gesetze der multiplen Proportionen entsprechen. Und nur im Falle, wenn diese Konzentration im kristallinen Zustande einen Umwandlungspunkt hat,⁶ kann sie für eine chemische Verbindung angenommen werden.

Weder AgCd_4 noch AgCd_3 haben Umwandlungspunkte im kristallinen Zustande. Für die Existenz der Verbindung AgCd_3

¹ *Z. anorg. Chem.* **70** (1911), 157—169.

² *Z. anorg. Chem.* **68** (1910), 198.

³ l. c. S. 161.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* **59** (1907), 4. Beispiele der Kristallisation nach diesem Typus wurden schon von MEERUM TERWOGT im ROOZEBOOMSchen Laboratorium (1905) und später von GRUBE im TAMMANNschen Institute (1906) gefunden.

⁵ *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899), 385.

⁶ GRUBE, *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 72. Vgl. auch demnächst erscheinende Untersuchung über die Umwandlungen der Ag—Zn-Legierungen im festen Zustande von G. J. PETRENKO.

spricht die Untersuchung von MAEY.¹ Aber wenn wir die Unsicherheit der volumetrischen Methode bei der Lösung der Frage über die Type der Verbindungen zwischen zwei Komponenten, die außer Verbindungen noch isomorphe Mischungen bilden, in Betracht ziehen, so haben wir für die Verbindungen AgCd_4 und AgCd_3 gleiche Gründe, um ihre Existenz anzunehmen; vielleicht hat AgCd_3 mehr Gründe für ihre Existenz, denn ihre Abkühlungskurve hat keinen Intervall, und die Abkühlungskurve, die AgCd_4 entspricht, hat einen Intervall von 2° (PETRENKO-FEDOROW), obgleich nach den Bestimmungen von BRUNI und QUERCIGH sich diese Konzentration sogar ohne Intervall kristallisiert.

Indem wir vorläufig die Frage über die Existenz der genannten Verbindungen (zu deren Bestätigung wir andere Methoden anwenden könnten, wie z. B. die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit oder die Untersuchung der ternären Systeme) offen ließen, hatten wir uns mit der Frage, ob AgCd_4 feste Lösungen mit Cd bildet, beschäftigt, und wenn es der Fall ist, welche Konzentration hat dann der gesättigte Mischkristall.

Um diese Frage zu entscheiden, waren folgende Versuche angestellt: Reguli mit Gehalt von 18.3—19% Silber wurden lange Zeit (bis 24 Stunden) bei $320\text{--}330^\circ$ angelassen; auf diesem Wege wollten wir bestimmen, ob irgendwelche Änderung der Strukturelemente stattfindet.

Auf den Schlfen der Reguli mit 18.3—18.5% Ag (gewöhnliche Abkühlung) sind zwei Strukturelemente zu sehen; das eine erinnert an den Mischkristall *a*, das andere an den Mischkristall *b*.

Das Anlassen der genannten Reguli bei der erwähnten Temperatur hat keine Änderung der relativen Mengen der Strukturelemente zur Folge gehabt; dasselbe gilt auch für den Regulus mit Silbergehalt von 19%. Daraus konnte man schließen, daß, wenn AgCd_4 auch feste Lösungen mit Cd bildet, so übertrifft die Konzentration des gesättigten Mischkristalls 0.35% Cd nicht, weil für die Verbindung AgCd_4 19.35% Ag berechnet wird.

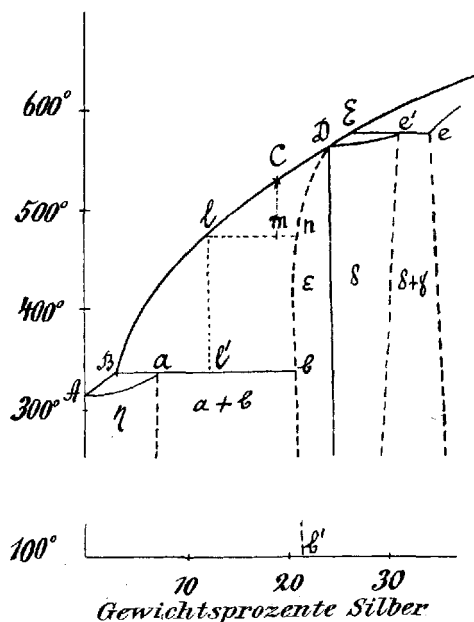
Nach den genannten Versuchen haben wir die Frage über die Existenz der Verbindung AgCd_4 einer sorgfältigeren Untersuchung unterworfen. Zu diesem Zwecke haben wir Abschreckungsversuche unternommen. Wenn AgCd_4 existiert und bei 530° (545° nach BRUNI und QUERCIGH) schmilzt, so wird man offenbar auf den

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 50 (1904), 207.

Schliffen der Reguli, die bei 510—520° abgeschreckt sind, nur polygonale Struktur sehen.

Die Abschreckungsversuche haben zu ganz anderen Resultaten geführt, die, wie wir es gleich sehen werden, die Existenz der Verbindung AgCd_4 nicht bestätigen. Wenn wir bei 510—520° abschrecken, so sehen wir auf den Schliffen deutlich zwei Strukturelemente; das eine bildet große Kristalle von weißer Farbe mit Einschlüssen darin, das andere ist inhomogen und bildet sehr kleine Kristalle.

Beim Abschrecken bei verschiedenen Temperaturen im Intervalle von 510 bis 337° beobachteten wir immer zwei erwähnte Strukturelemente, aber die relativen Mengen derselben ändern sich je nach der Temperatur des Abschreckens: bei höheren Temperaturen ist die Menge des feinkristallinen Strukturelementes größer, als die der großen Kristalle, und bei niedrigeren Temperaturen überwiegt die Menge der großen weißen Kristalle, aber die



für die Verbindungen und reine chemische Elemente charakteristische polygonale Struktur wird nie beobachtet.

Wenn wir uns zur Figur wenden, die einen Teil unseres Diagrammes, nämlich die Legierungen mit Silbergehalt von 0—36% darstellt, so ist es leicht, die beschriebene Struktur der abgeschreckten Reguli zu erklären, mit der Voraussetzung, daß die Verbindung AgCd_4 nicht existiert.

Fig. 1, Tafel I ist das Photogramm des Schliffes des Regulus mit 19.5% Ag, abgeschreckt bei 480°; man sieht weiße kristallinische Massen mit Einschlüssen von grauer Farbe; diese weißen Kristalle sind von einer heterogenen feinkristallinen Masse umgeben. Bei 480° ist folglich der Mischkristall η im Gleichgewichte

mit der Schmelze l . Beim schnellen Abkühlen bis zur Temperatur des Eiswassers kristallisiert sich die Schmelze l rasch offenbar in das feste Konglomerat l' , das aus Kristallen a und b besteht.

So müssen wir auf Grund der Abschreckungsversuche schließen, daß die Verbindung AgCd_3 nicht existiert. Was aber die Abkühlungskurve für die Konzentration C betrifft, auf der wir einen Haltepunkt von 35 Sekunden, doch mit dem Intervall von 2° angegeben hatten, so war es ein Irrtum, weil wir den Beginn der Kristallisation, dessen Ende wir nicht gefunden hatten, falsch für einen Haltepunkt angenommen haben; bei einem so großen Intervalle (etwa 200°) ist es fast unmöglich, das Ende der Kristallisation genau zu bestimmen.¹ In der vorläufigen Mitteilung, die wir Herrn Dr. GUERTLER für sein Handbuch gemacht haben, erwähnten wir sogar diese Verbindung nicht.²

Aus der Fig. 2, Tafel I kann man sehen, daß die Legierung mit Silbergehalt von 19.35% beim langsamen Abkühlen und Anlassen etwa 24 Stunden, bei 320° und tiefer keine polygonale Struktur hat. Diese Konzentration kann auch gar nicht einen gesättigten Mischkristall darstellen; der letzte soll die Zusammensetzung des Punktes b (ungefähr $21\text{--}21.5\%$ Ag) haben, weil diese Konzentration nach Anlassen bei 330° fast homogene Struktur hat. Das Abschrecken der Reguli nach Anlassen bei 320° hat sehr kleine Änderung der Struktur hervorgerufen, d. h. die Linie bb' weicht nur wenig nach der Silberseite ab.

Gleichzeitig haben wir Versuche zur Entscheidung der Frage über die Existenz der Verbindung AgCd_3 gestellt. Auf den Schlifften der bei $555\text{--}560^\circ$ abgeschreckten Reguli sind Polygone zu sehen (Fig. 3, Tafel I). Es ist möglich, daß die Verbindung AgCd_3 ja existiert, doch um größere Sicherheit darüber zu gewinnen, müssen wohl noch andere Methoden Anwendung finden.

¹ TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **47** (1905), 301.

² *Metallographie* **1910**, 492.

Charkow (Russland), Phys.-chem. Laboratorium der Universität.