Auride des Magnesiums.

Von

G. G. URASOW.¹

4 Figuren im Text und 2 Tafeln.

Die gegenseitigen Verbindungen der Metalle der ersten und zweiten Gruppe des periodischen Systems lenkten mehrmals die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich. Das Interesse, das durch derartige Verbindungen erweckt wird, findet eine Erklärung in den Besonderheiten der Metalle selbst. Die deutlich ausgesprochene Neigung dieser Metalle, zu Verbindungen zusammenzutreten — bewiesen auf Grund zahlreicher Untersuchungen über die Alkali-amalgame,² wie auch über ihre Verbindungen mit Schwermetallen sauren Charakters (Blei, Zinn, Wismut, Antimon u. a.) —, zeigt unzweifelhaft das Auftreten charakteristischer Verbindungen, die auf die Existenz von einfachen und unveränderlichen Typen auch bei den Metalliden hinweisen.

Das Studium der Schmelzdiagramme der Mercuride und Cadmide der Alkalimetalle bestätigt anschaulich die Beständigkeit und die Allgemeinheit der Typen, die dieser Metallidklasse eigen sind.

Speziell von den Systemen des Messingtypus, d. i. solchen Metallverbindungen, die einerseits aus den Metallen der sogenannten Kupfer-Silbergruppe — Cu, Ag und Au —, andererseits aus den Elementen der ungeraden Reihe der zweiten Gruppe — Mg, Zn, Cd und Hg — bestehen, darf man voraussetzen, daß auch für diese Kombinationen, nach Analogie mit den Cadmiden und Mercuriden der Alkalimetalle, Andeutungen für die Existenz solcher Typen zu erwarten wären. Indessen haben die zahlreichen Untersuchungen der Schmelztemperaturen von Legierungen dieser Klasse, und

¹ Aus den Ber. d. Polytechn. Inst. in Petersburg, Bd. 11 (1909) ins Deutsche übertragen von J. PINSEER-Berlin.

² N. S. KURNAKOW, *Journ. russ. chem. Ges.* 1899. — N. S. KURNAKOW u. A. N. KUSNEZOW, *Journ. russ. chem. Ges.* 1906; *Z. anorg. Chem.* 1907, 52. — MATHEWSON, *Z. anorg. Chem.* 1907, 52. — A. SCHÜLLER, *Z. anorg. Chem.* 1904, 40. — N. S. KURNAKOW und H. ŻUBOWSKI, *Journ. russ. chem. Ges.* 1905, 947. — HERTZ, *Z. anorg. Chem.* 1907, 52 u. a.

namentlich des Messings, nicht immer untereinander übereinstimmende Resultate geliefert. Dieses wurde durch die experimentellen Schwierigkeiten und durch die Kompliziertheit der Erscheinungen, denen man hier begegnet, erklärt. Die Instabilität der sich bildenden Verbindungen und die Neigung der Elemente dieser Gruppe, in vielen Fällen feste Lösungen zu bilden, hinderten irgendwelche bestimmte Schlüsse zu ziehen.

Wie bekannt, tritt diese Fähigkeit der Elemente, feste Lösungen zu liefern, am deutlichsten bei denjenigen Metallen auf, die ähnliche Atomgewichte besitzen und sich in einer und derselben Horizontalreihe des periodischen Systems nebeneinander befinden. Entsprechend dieser zuerst von N. S. KURNAKOW und S. F. ŽEMČUŽNY¹ und nachher von TAMMANN² ausgesprochenen Anschauungen werden die Schmelzdiagramme von Legierungen, gebildet aus Metallen, die nebeneinander im periodischen Systeme in vertikaler Richtung stehen und sich in zwei angrenzenden Gruppen befinden, — ihre Natur nicht mit besonderer Schärfe erkennen lassen. Als Bestätigung dieser Anschauung erweist sich die Kompliziertheit des Messings. Die über seine Beschaffenheit vorliegenden Resultate weichen stark voneinander ab. Einerseits folgerte SHEPHERD³ auf Grund des von ihm untersuchten Schmelzdiagrammes, daß die Komponenten dieses Systemes (Zink und Kupfer) sechs Reihen von festen Lösungen bilden; andererseits führt die Untersuchung der anderen physikalisch-chemischen Eigenschaften (Mikrostruktur, elektromotorische Kräfte u. a.) des Messings zum Schluß auf die Existenz einer ganzen Reihe bestimmter Verbindungen. Diese mangelnde Übereinstimmung der Resultate, die sich durch die verschiedenen Wechselbeziehungen zwischen Kupfer und Zink bei verschiedenen Temperaturen erklärt, macht das Studium analoger Metallkombinationen besonders interessant.

Die Untersuchung der Legierungen mittels Schmelz- und Mikrostukturmethode scheint am interessantesten zu sein, da sie völligen Aufschluß über die Natur der Metallkombinationen gibt.

Wie schon früher erwähnt, ist der Charakter des Schmelzdiagrammes mehr oder minder von der relativen Lage der Metalle im periodischen Systeme abhängig.

¹ N. S. KURNAKOW und S. F. ŽEMČUŽNY, *Ber. d. St. Petersburg. Polytechn. Inst.* 5 (1906), 1.

² G. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 53 (1907), 446.

³ SHEPHERD, *Journ. Chem. Phys.* 8 (1904), 421.

Bezüglich des vorliegenden Falles ist zu sagen, daß je weiter die Metalle der ersten und zweiten Gruppe im periodischen Systeme, in vertikaler Richtung voneinander entfernt sind, desto schärfer die Andeutungen über deren Natur werden. Dementsprechend war es natürlich, für die Bestimmung der möglichen Verbindungen der Metalle der Messinggruppe gerade solche Elemente zu untersuchen. Hierfür eignen sich einerseits Magnesium als Repräsentant der Erdalkalimetalle mit dem Atomgewicht 24.36, andererseits Gold als Träger saurer Eigenschaften der ersten Gruppe; sein Atomgewicht = 197.2.

Über die Natur dieser Legierungen besitzen wir bis jetzt keine Kenntnisse, außer den allgemeinen Bemerkungen von PARKINSON,¹ welche dieses System nur rein äußerlich charakterisieren. Seine Beobachtungen deuten auf die Härte und Sprödigkeit dieser Legierungen, welche die entsprechenden Eigenschaften beider Komponenten übertreffen.

Indessen zeigte das von S. F. ŽEMČUŽNY² untersuchte Schmelzdiagramm beim analogen System Ag + Mg die hier gut entwickelte Fähigkeit zu Verbindungen. Die Existenz der Argentide Mg_3Ag und $MgAg$ legte die Vermutung nahe, daß derartige noch charakteristischer ausgesprochene Verbindungen auch bei dem System Gold-Magnesium vorliegen.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Legierungen dienten käufliches Gold und Magnesium von der Aluminium-Magnesiumfabrik (Hemelingen). Das Magnesium enthielt etwa 0.15% Beimengungen.

Da dem käuflichen Gold stets etwas Silber beigemischt ist, so mußte es vor dem Schmelzprozesse gereinigt werden. Zu diesem Zwecke wurde das Gold in Königswasser gelöst, die Lösung mehrmals, um die Salpetersäure zu verjagen, mit Salzsäure eingedampft. Der mit Wasser aufgenommene Rückstand wurde vom Chlorsilber abfiltriert und im Filtrate das Gold entweder mit schwefliger Säure oder mit Natriumbisulfit in saurer Lösung ausgefällt. Das auf diese Weise erhaltene Gold wurde im Graphittiegel unter einer Chlorbariumschiicht, der etwas Borax und Salpeter zugesetzt war, zu einem Regulus zusammengeschmolzen. Die letztere Operation bezweckte die eventuell vorhandenen geringen Mengen von Kupfer oder Eisen zu oxydieren und in die Schlacke übergehen zu lassen.

¹ J. B. 1867, 196; *Journ. chem. Soc.* 67, 117.

² S. F. ŽEMČUŽNY, *Journ. russ. chem. Ges.* 38, 1.

Die ursprüngliche Vermutung, daß dieses System eine starke Neigung zur Bildung bestimmter Verbindungen besitzt, hat sich bereits gleich zum Beginn unserer Arbeit bestätigt; es trat nämlich beim Lösen des Goldes im geschmolzenen Magnesium eine außerordentlich heftige von Herausspritzen begleitete Reaktion ein.

Da aber dieser Umstand die Gewinnung von Legierungen durch direktes Zusammenschmelzen der Komponenten unmöglich machte, so ging ich zur Anwendung des von S. F. ŽEMČUŽNY vorgeschlagenen Verfahrens über.

Diesem Verfahren liegt die Annahme zugrunde, daß, wenn man auf irgendwelche Weise eine Legierung herstellt, die ihrer Zusammensetzung nach der Verbindung entspricht, die sich in diesem Systeme mit einer so großen Wärmeentwicklung bildet, die Zugabe dieser Legierung zum Gold und Magnesium ein ruhiges Schmelzen zur Folge haben wird.

Die Zusammensetzung der betreffenden Legierung liefs sich durch das untersuchte System $\text{Ag} + \text{Mg}$ voraussehen. Bekanntlich entspricht in diesem Systeme der Verbindung AgMg ein deutlich ausgesprochenes Maximum; nach Analogie dürfte man auch bei dem vorliegenden Paare Gold-Magnesium das Auftreten einer Verbindung von diesem Typus erwarten.

Zur Darstellung dieser Legierung wurde ein dickwandiger, mit einem verschraubbaren Deckel versehener Zylinder benutzt, in dessen Innern ein Graphittiegel eingekittet war. In diesen Tiegel wurde eine gewogene Menge gepulvertes Gold und Magnesium eingetragen. Nachdem die Substanz durchgemischt war, wurde der Tiegel zuerst mit einer runden Asbestscheibe bedeckt und dann der Deckel eingeschraubt. Der auf diese Weise zubereitete Zylinder wurde in den Fletscher-Gasofen gesetzt und auf 700° erhitzt. Nach einiger Zeit fing der Zylinder unter dem Einfluß der eingetretenen Reaktion zu glühen an.

Da das auf diese Weise erhaltene Material sich ruhig mit Magnesium und Gold verschmelzen liefs, so benutzte ich dieses Verfahren zur Herstellung der Legierungen.

Das Schmelzen erfolgte bei nicht zu hohen Temperaturen im Fletscherofen; in anderen Fällen wurde ein Kryptofen angewandt.

Wegen der leichten Oxydierbarkeit der Legierungen, namentlich der magnesiumreichen, wurde das Schmelzen unter einer Schicht von KCl , NaCl oder BaCl_2 vorgenommen. Die Wahl des einen oder

Tabelle 1.

Nr.	Atomprocente Gold	Krystallisations- temperatur		Umwandlungs- temperatur in °	Modifikation in °	Bemerkungen
		Beginn d. Krystalli- sation in °	Eutekt. Halte- punkt in °			
1	0	650	—	—	—	
2	1.53	634	573	—	—	
3	3.69	611	575.5	—	—	
4	4.49	600	575.5	—	—	
5	5.38	587	575.5	—	—	
6	6.96	—	575.5	—	—	Eutekt. Punkt <i>B</i>
7	8.54	600	574	—	—	
8	9.88	631	578	—	—	
9	12.49	676.6	577	—	—	
10	14.45	725	575	—	—	
11	17.78	775	575.5	—	—	
12	19.53	798	575	—	—	
13	21.75	809	577	—	—	
14	23.36	813	573	—	—	
15	24.62	817	572	—	—	
16	25.0	818	—	—	—	Dystekt. Punkt <i>C</i>
17	25.10	818	—	797	—	
18*	25.17	817	—	796	709	
19	25.42	816	—	795	678	
20*	25.86	815.5	—	795	712	
21*	26.20	814.5	—	797	714	
22	26.67	813	—	799	687	
23	27.21	812	—	797	693	
24*	27.30	808.5	—	796	717	
25*	27.55	808.5	—	795	717	
26	27.59	806.5	—	796	698	
27*	28.38	801.5	—	796	720	
28	28.46	800	—	794	712	
29	28.54	798.5	—	796	702	
30	28.6	798	—	796	721	{ Umwandlungs- punkt <i>D</i>
31*	28.75	—	778.0	796	721	
32	28.87	793	—	—	699	
33	28.92	789	—	—	696	
34*	29.0	793	776	—	720	
35*	29.72	788	777.5	—	717	
36	30.08	785	774	—	685	
37	30.19	783	776	—	699	
38*	30.21	784.5	773.5	—	705	
39*	30.46	781	776.5	—	716	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Atomprozent Gold	Krystallisations- temperatur		Umwandlungs- temperatur in °	Modifikation in °	Bemerkungen
		Beginn d. Krystalli- sation in °	Eutekt. Halte- punkt in °			
40*	30.68	779	776.5	—	715	
41	30.81	—	777.5	—	680	
42*	30.90	777.5	775.5	—	715.5	
43	31.0	—	776	—	714	Eutekt. Punkt <i>E</i>
44	31.63	782	773	—	669	
45*	31.91	786	774.5	—	710	
46*	32.28	786	776	—	706	
47	32.30	786	771	—	—	
48*	32.41	788	774	—	—	
49*	33.00	787	774	—	—	
50	33.08	785	—	—	—	
51	33.11	789	—	—	—	
52	33.20	788	—	—	—	
53	33.3	788	—	—	—	Dystekt. Punkt <i>F</i>
54*	33.71	788	780	—	—	
55	33.80	786	—	—	—	
56*	33.92	787	780	—	—	
57	34.55	785	—	—	—	
58*	35.45	782	—	—	—	
59*	35.89	784	780	—	—	
60*	36.4	—	780	—	—	Eutekt. Punkt <i>G</i>
61	37.31	810	776	—	—	
62	37.40	820	773	—	—	
63*	37.45	849	777	—	—	
64	38.08	942	767	—	—	
65	37.89	927	766	—	—	
66	41.5	1014	757	—	—	
67	43.12	1083	—	1017	—	
68	44.95	1110	—	1080	—	
69	45.51	1126	—	1090	—	
70	46.38	1134	—	1106	—	
71	47.65	1142	—	1127	—	
72	48.46	1146	—	1137	—	
73	48.61	1141	—	1135	—	
74	49.51	1147	—	1143	—	
75	50.07	1150	—	—	—	Dystekt. Punkt <i>H</i>
76	51.13	1148	—	1142	—	
77	52.63	1135	—	1105	—	
78	53.11	1110	—	1080	—	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Atomprozent Gold	Krystallisations- temperatur		Umwandlungs- temperatur in °	Modifikation in °	Bemerkungen
		Beginn d. Krystalli- sation in °	Eutekt. Halte- punkt in °			
79	53.52	1117	—	1089	—	
80	54.60	1090	—	1048	—	
81	55.73	1048	—	998	—	
82	56.58	1052	—	999	—	
83	57.47	1037	—	986	—	
84	58.25	1009	—	967	—	
85	59.14	982	—	946	—	
86	62.50	916	—	886	—	
87	65.30	862	—	841	—	
88	65.52	846	—	840	—	
89	66.50	845	810	—	—	Eutekt. Punkt <i>K</i>
90	67.50	—	827	—	—	
91	70.0	851	816	—	—	
92	71.0	863	810	—	—	
93	71.63	867	—	836	—	
94	72.54	879	—	849	—	
95	74.92	894	—	867	—	
96	75.12	885	—	859	—	
97	77.89	911	—	887	—	
98	78.93	923	—	893	—	
99	80.38	932	—	905	—	
100	85.45	965	—	944	—	
101	88.49	992	—	968	—	
102	89.97	993	—	967	—	
103	90.45	990	—	965	—	
104	94.85	1041	—	1026	—	
105	95	1031	—	1018	—	
106	96.55	1049	—	1040	—	
107	97.39	1052	—	1046	—	
108	98.11	1055	—	1052	—	
109	100	1064	—	—	—	

des anderen Salzes richtete sich nach dem spezifischen Gewichte und der Schmelztemperatur der Legierungen.

Trotz dieser Vorsichtsmafsregeln konnten doch Verluste nicht vermieden werden, und daher wurden sämtliche Legierungen einer Analyse unterworfen.

Die Analysenprobe wurde der flüssigen Masse mittels eines

eisernen Löffels oder bei hohen Temperaturen mittels Porzellantiegel entnommen.

Diese Probe wurde von dem anhaftenden Salze befreit und in Königswasser gelöst. In den meisten Fällen wurde nur das Gold bestimmt. Die Bestimmung beider Komponenten wurde nur für die besonderen Punkte im Intervalle von 25—37 Atomprozent Au, wie auch für die Legierungen, die sehr reich an Gold waren, ausgeführt.

Die Untersuchung der Prozesse, die mit dem Übergang der Legierungen von den flüssigen in den festkrystallinischen Zustand verbunden waren, geschah mit Hilfe des Registrierpyrometers von Prof. N. S. KURNAKOW.¹ Vor jeder Versuchsreihe wurde das Pyrometer nach konstanten Punkten graduirt; als solche dienten die Schmelztemperaturen folgender Metalle: Kupfer 1084°; Gold 1064°; Silber 962°; das Eutektikum Cu + Ag 778°; Antimon 631° und Zink 419°.

Die Messungen der Abkühlungstemperaturen der Legierungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

(Siehe Tabelle 1, S. 379—381.)

Die Änderungen der Schmelztemperaturen als Funktion der Zusammensetzung sind in Fig. 1 und 2 wiedergegeben.

Das erhaltene Diagramm ist durch 6 Zweige: *AB*, *BCD*, *DE*, *EF**G*, *G**HK* und *KL* charakterisiert.

Jedem Zweige entspricht eine feste Phase, die sich aus der flüssigen Schmelze ausgeschieden hat.

Dementsprechend ist das Schmelzdiagramm durch folgende besondere Punkte charakterisiert.

Besondere Punkte.

Nr.	Atomprozent Gold	Temperatur in °	
1	6.96	575	Eutektischer Punkt <i>B</i>
2	25.0	818	Dystektischer Punkt <i>C</i>
3	28.6	796	Umwandlungspunkt <i>D</i>
4	31.0	776	Eutektischer Punkt <i>E</i>
5	33.3	788	Dystektischer Punkt <i>F</i>
6	34.4	780	Eutektischer Punkt <i>G</i>
7	50.0	1150	Dystektischer Punkt <i>H</i>
8	67.5	827	Eutektischer Punkt <i>K</i>

¹ N. S. KURNAKOW, *Ber. d. St. Petersb. Polytechn. Inst.* 1904, 183; *Z. anorg. Chem.* 42, 184; *Journ. russ. chem. Ges.* 36 (1904), 841.

Legierungen von 0–25 Atomprozent Au.

Wie aus dem Diagramm Fig. 1 ersichtlich, ist die Existenz der flüssigen Legierungen durch die zwei Zweige AB und BC begrenzt,

Fig. 1.

die einerseits von Magnesium, andererseits von der Verbindung Mg_3Au heruntersteigen und im eutektischen Punkte bei 7 Atomprozent Au zusammenfallen.

Die auf dem Diagramme angegebene punktierte Linie aBc zusammen mit den Kurven AB und BC geben ein volles Bild von der Erstarrung der Legierungen in diesem Gebiete.

Sämtliche Abkühlungskurven der in diesem Gebiete liegenden Legierungen, mit Ausnahme der eutektischen, haben je zwei Haltepunkte.

Die oberen Haltepunkte auf den Abkühlungskurven im Gebiete AB entsprechen der Ausscheidung von Magnesiumkrystallen, die unteren bei 575° entsprechen der Erstarrung eutektischer Gemische.

Die Abscheidung von Krystallen des Trimagnesiumaurids bei den auf der Kurve BC liegenden Legierungen erfolgt bei den Temperaturen, die den oberen Haltepunkten der Abkühlungskurven dieser Legierungen entsprechen. Die unteren Haltepunkte entsprechen der Erstarrung von eutektischen Massen, die aus Magnesium- und Trimagnesiumauridkrystallen zusammengesetzt sind.

Mit dieser Vorstellung über den Übergangsprozeß der Legierung aus dem flüssigen in den krystallinischen Zustand steht die Mikrostruktur im Einklang. Bei den auf Zweig AB liegenden Legierungen treten zwei Strukturelemente hervor, deren eines Magnesiumkrystalle, das zweite das erstarrte Eutektikum darstellt.

Die dem Zweige BC angehörenden Legierungen zeigen ebenfalls zwei Strukturelemente; hier lassen sich als primäre Abscheidungen Krystalle des Trimagnesiumaurids, umgeben von der eutektischen Masse, beobachten.

Die Mengenverhältnisse der Abscheidungen des Trimagnesiumaurids und der eutektischen Masse sind derart, daß mit der Annäherung der Zusammensetzung der Legierungen an 25 Atomprozent Au, die Trimagnesiumauridkrystalle auf Kosten der eutektischen Masse wachsen und umgekehrt.

Auf dem beigelegten Photogramme 1, das einer Legierung mit 13.48 Atomprozent Au entspricht, sind helle Ausscheidungen des Trimagnesiumaurids, umgeben vom eutektischen Gemische, sichtbar.

Legierungen von 25—36.4 Atomprozent Au.

Die Strecke des Diagrammes von 25—36.4 Atomprozent Au ist in Fig. 2 in etwas vergrößertem Maßstabe dargestellt; dieselbe

besteht aus drei Zweigen CD , DE und EFG , die der Ausscheidung dreier verschiedener fester Phasen aus der geschmolzenen Masse entsprechen. Wie ersichtlich, entspricht der Zweig CD der Ausscheidung von Krystallen des Trimagnesiumaurids; dieser Zweig, zu-

Fig. 2.

sammen mit dem vorigen, der bei 7 Atomprozent Au beginnt und bis 25% aufsteigt, ist das Gebiet des Diagrammes, in dessen Grenzen sich als primäre Ausscheidungen die Krystalle der Verbindung Mg_3Au beobachten lassen.

Das Trimagnesiumaurid bildet mit einem Überschuß von Magnesium ein mechanisches Gemenge; dafür spricht der Umstand, daß

auf der Erstarrungskurve von einer Legierung mit 24.62 Atomprozent Au schon ein eutektischer Haltepunkt deutlich zu sehen ist.

Das Verhalten des Trimagnesiumaurids zu dem Überschufs seiner zweiten Komponente Gold erhellt aus dem Vorliegen eines Umwandlungspunktes dD bei 796° . Demgemäß vollzieht sich die Erstarrung der Legierungen folgendermaßen: Die Trimagnesiumauridkrystalle, die sich aus der flüssigen Masse bei verschiedenen dem Zweige CD entsprechenden Temperaturen ausgeschieden haben, gehen bei 796° mit dem noch flüssig gebliebenen Teil der Schmelze eine Reaktion ein, wobei eine gewisse Menge eines neuen, goldreicheren Aurids Mg_5Au_2 entsteht.

Somit läßt sich die bei dieser Temperatur stattfindende Reaktion allgemein durch folgende Gleichung ausdrücken:

Der Zweig $EF G$ des Diagrammes stellt die Kurve der Temperaturen dar, bei denen aus verschiedenen zusammengesetzten Schmelzen das Bimagnesiumaurid auszukrystallisieren beginnt, dessen Schmelzpunkt $= 788^{\circ}$ ist. Nach den vorhandenen eutektischen Haltepunkten auf den Abkühlungskurven von Legierungen mit 33.0 und 33.71 Atomprozenten Au ist zu schließen, daß das Aurid Mg_2Au keine feste Lösungen mit dem Überschufs seiner Komponenten (Gold und Magnesium) bildet.

Die Existenzgrenzen des Bimagnesiumaurids sind durch zwei Eutektika gegeben; die Zusammensetzung des einen entspricht einer Legierung mit 31.0 Atomprozent Au, die des zweiten einer solchen mit 36.4 Atomprozent Au.

Zweig ED ist die Kurve der Temperaturen, bei denen die primären Krystalle des Aurids Mg_5Au_2 aufzutreten beginnen. Der Bildung dieses Aurids entspricht auf dem Schmelzdiagramm kein Maximum, was auf die Instabilität dieses Körpers oberhalb 796° zurückzuführen ist; bei dieser Temperatur findet ein Zerfall des Aurids Mg_5Au_2 nach der Richtung des oberen Pfeiles in der Gleichung A statt.

Die Ermittlung der Zusammensetzung stiefs auf Schwierigkeiten folgender Natur: Die grofse Neigung des Bimagnesiumaurids zur Überkühlung beeinflusst indirekt auch die Bildung des Eutektikums, in dessen Zusammensetzung es eingeht. Dieser Umstand hat zur Folge eine Verminderung oder sogar ein völliges Ausbleiben des eutektischen Haltens bei Legierungen, die bestimmten chemischen

Verbindungen nahe kommen. Dieses Fehlen von eutektischen Haltepunkten erschwerte vorwiegend die Bestimmung der Zusammensetzung der festen Phase, die sich im Umwandlungspunkte bildet.

Um die Überkühlung der eutektischen Massen zu vermeiden und das Verschwinden der eutektischen Haltepunkte auf den Abkühlungskurven verfolgen zu können, mußten die erstarrenden Schmelzen mit Bimagnesiumauridkristallen geimpft werden; das letztere erfolgte unter häufigem Umrühren der Schmelze.

Auf diese Weise gelang es, ein deutlicheres Bild der Erstarrung der Legierungen in diesem Intervalle zu erhalten. Die dabei erhaltenen Punkte sind auf dem Diagramme durch Kreuze angedeutet. Auf Grund dieser Ergebnisse sind die Grenzen, zwischen denen die Zusammensetzung des gesuchten Aurids liegt, folgende: Eine Legierung mit 28.75 Atomprozent Au weist noch ein eutektisches Halten auf, während eine solche mit 28.38% keins mehr hat. Dementsprechend muß die Zusammensetzung X des betreffenden Aurids im Intervalle:

$$28.38 < X < 28.75$$

liegen.

Somit entspricht die Zusammensetzung des beim Umwandlungspunkt sich bildenden Aurids 28.6 Atomprozent Au und seine Formel ist Mg_5Au_2 . Für die Bildung eines Aurids von obiger Zusammensetzung (28.6 Atomprozent Au) sprechen auch die Haltepunkte, die in diesem Gebiete unterhalb 721° auftreten. Diese Haltepunkte sind auf die Fähigkeit des Aurids Mg_5Au_2 , aus einer Modifikation in eine andere überzugehen, zurückzuführen; dabei wandelt sich das nur bei niedrigen Temperaturen stabile α -Aurid bei 721° in die β -Form um. Demgemäß muß die Dauer der dem Übergang von einer Modifikation in die andere entsprechenden Haltepunkte mit steigendem Mg_5Au_2 -Gehalt in der Schmelze zunehmen. Diese Erscheinung läßt sich auch in der Tat bei der Betrachtung der Erstarrungskurven wahrnehmen.

Als weiterer anschaulicher Beweis für die Existenz des Aurids Mg_5Au_2 kann die Anordnung der erwähnten Umwandlungspunkte dienen, und zwar weisen dieselben ein Maximum bei der Zusammensetzung von etwa 28.6 Atomprozent Au auf.

In den nachstehenden beiden Tabellen (Fig. 3 u. 4) sind einige der Abkühlungskurven der Schmelzen dieses Gebietes angeführt. In Fig. 3 sind die Abkühlungskurven der Schmelzen abgebildet, die bei der Erstarrung mit Bimagnesiumkristallen geimpft wurden.

Dabei läßt sich, wie aus Fig. 3 ersichtlich, keine Überkühlung beobachten und die Erstarrungen haben ein normales Aussehen. Die Erstarrungskurven mit 25.17, 26.20 und 27.30 Atomprozenten Gold weisen *a*-Haltepunkte auf, die dem Auftreten der primären Trimagnesiumauridkristalle entsprechen. Die Haltepunkte *b* entsprechen dem Umwandlungspunkte, d. h. der Temperatur, bei der eine Ein-

Fig. 3.

wirkung der ausgeschiedenen Trimagnesiumauridkristalle auf die noch flüssige Schmelze beginnt; dabei findet die Bildung einer neuen Verbindung — des Pentamagnesiumdiazurids — statt. Bei Betrachtung der Erstarrungskurven der Schmelzen von 28.75 und bis 33.0 Atomprozenten Au sehen wir, daß diese Kurven je zwei Haltepunkte haben, von denen die zweiten *l* der Erstarrung der eutektischen Massen, bestehend aus dem Gemische von Kristallen $m \text{Mg}_5\text{Au}_2 + n \text{Mg}_2\text{Au}$, entsprechen. Ferner entsprechen die oberen Haltepunkte *d* der Ausscheidung der Mg_3Au_2 -Verbindung, die anderen *f* der Ausscheidung der Mg_2Au -Kristalle.

Die der Schmelze mit 33.91 Atomprozent Au entsprechende

Kurve hat zwei Haltepunkte: der obere entspricht der Ausscheidung der Krystalle der Verbindung Mg_2Au , der untere *h* dem Eutektikum, das hier aus der Verbindung Mg_2Au und den Krystallen der Grenzkonzentration der festen Lösung von Magnesium im Monomagnesiumaurid besteht.

Fig. 4.

In Fig. 4 sind einige Abkühlungskurven der ohne Impfen erhaltenen Legierungen desselben Gebietes angeführt. Hier zeigt sich deutlich die Neigung des Bimagnesiumaurids zur Überkühlung und der Einfluß dieses Umstandes auf die Erstarrung der eutektischen Massen. So ist z. B. auf den Abkühlungskurven der Schmelzen von 28.92 und 33.08 Atomprozenten Au nur je ein Haltepunkt zu sehen, die zweiten, der Erstarrung der eutektischen Massen entsprechenden Haltepunkte fehlen hier ganz. Dieser Umstand erschwerte ungemein, wie bereits schon oben erwähnt, die genaue Bestimmung der Zusammensetzung der im Umwandlungspunkte sich bildenden festen Phase und verdunkelte das richtige Verständnis des Verhaltens des Bimagnesiumaurids zu überschüssigem Magnesium, d. h. die Ent-

scheidung darüber, ob hier feste Lösungen oder ein rein mechanisches Gemisch vorliegt. Diese Schwierigkeit wurde beseitigt durch Impfen der Schmelzen bei deren Erstarrung mit Bimagnesiumkrystallen.

Von den Kurven der Fig. 4 ist besonders beachtenswert die von 30.81 Atomprozenten Au; sie gibt das Bild der Erstarrung einer Schmelze, die ihrer Zusammensetzung nach fast dem reinen Eutektikum (31 Atomprozent Au) entspricht. Auf Grund der Form dieser Kurve kann gefolgert werden, daß die Erstarrung der eutektischen Masse im Falle der Neigung einer der Komponenten zur Überkühlung mit einer gewissen Unterbrechung vor sich geht, und zwar scheidet sich zunächst die gut krystallisierbare Komponente aus und erst nachher die anderen.

Wie in Fig. 3 so auch in Fig. 4 entsprechen die mit *J* bezeichneten Haltepunkte auf den Abkühlungskurven der Umwandlung der einen Modifikation des Pentamagnesiumdiaurids in die andere.

Die beigegefügtten Photogramme veranschaulichen diejenigen Schlüsse über die Struktur der Legierungen in diesem Gebiete, welche auf Grund ihrer Erstarrungskurven gezogen worden sind.

Schliff 2; 26.14 Atomprocente Au. Hier sind zwei Strukturelemente zu sehen. Das Trimagnesiumaurid von dunkler Farbe und die Verbindung Mg_5Au_2 als helle Ausscheidungen.

Schliff 3; 28.75 Atomprocente Gold. Die dunkle Grundmasse entspricht dem Pentamagnesiumdiaurid, die weißen Teile dem Bimagnesiumaurid.

Schliff 4; 32.45 Atomprocente Au. Die weißen Ausscheidungen sind die Bimagnesiumauridkrystalle; die übrige Masse ist das Eutektikum, das aus den Pentamagnesiumdiaurid- und Bimagnesiumauridkrystallen besteht.

Legierungen von 36.4—100 Atomprozent Au.

Dieser Teil des Schmelzdiagrammes ist durch die Fähigkeit zur Bildung fester Lösungen charakterisiert. Derselbe besteht aus zwei Zweigen — *GHK* und *KL*.

Der Zweig *KL* entspricht den festen Lösungen des Magnesiums in Gold. Auf die Existenz derselben deutet einerseits der Charakter der Erstarrungskurven, andererseits die außerordentlich geringe Schmelzpunktserniedrigung des Goldes. Die atomare De-

pression, hervorgerufen durch Lösen eines Atoms Magnesium in 100 Atomen Gold schwankt zwischen 4.2 und 4.7°. Bei Bildung mechanischer Gemische wäre der entsprechende Wert viel größer.

Nach ROBERTS-AUSTEN¹ beträgt derselbe beim Zusatz von Blei zu Gold 19°.

Einen ähnlichen Wert erhält man für die atomare Depression des Goldes durch Antimon; nach VOGEL² ist er = 18.8°.

Nach den Angaben von N. S. KURNAKOW und S. F. ŽEMČUŽNY³ ist die atomare Depression bei der Bildung fester Lösungen von Kupfer in Gold nahezu gleich dem oben angeführten Werte und zwar = 4.9–5.7°.

Als weiterer Hinweis auf die Bildung fester Lösungen von Magnesium in Gold dient der Charakter der Erstarrungskurven. In diesem Falle haben sie bekanntlich nur einen Haltepunkt. Aus dem Richtungskoeffizienten dieser Kurven (d. h. aus dem Werte $\frac{dt}{dx}$, wo t die Temperatur und x die Zeit ist) kann gefolgert werden, daß der Übergang der flüssigen Phase in die feste sich in einem gewissen Temperaturintervalle vollzieht. Der Beginn der Erstarrung der Schmelze ist auf den Kurven ziemlich scharf angedeutet; trägt man auf dem Diagramm die Temperaturen als Funktion der Konzentration der flüssigen Schmelze auf, so ergibt sich die stetige Kurve KL .

Die punktierte Linie Ll_2K stellt diejenigen Temperaturen dar, bei denen die letzten Teilchen der Schmelze erstarrten und unterhalb deren die Schmelze sich als völlig fest erweist. Als Ende der Erstarrung muß nach KURNAKOW⁴ der Knickpunkt auf den Abkühlungskurven angenommen werden, das ist der Punkt, bei dem die letzten Teilchen der Schmelze erstarrt sind und eine Abkühlung der festen Legierung vor sich geht. Die auf diese Weise ermittelte Temperatur muß nach TAMMANN⁵ nach folgender Formel

$$\Delta = t(100 - x)\Delta t_A - x\Delta t_B$$

korrigiert werden, wo Δt_A und Δt_B den Beginn und das Ende der

¹ ROBERTS-AUSTEN, Erster Bericht: „Material vom Studium der Metallurgie“, 3. Lieferung, S. 15.

² VOGEL, *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 145.

³ N. S. KURNAKOW und S. F. ŽEMČUŽNY, *Ber. d. St. Petersb. Polytechn. Inst.* **1906**, 559.

⁴ N. S. KURNAKOW, *Journ. russ. chem. Ges.* **37** (1905), 578.

⁵ TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **47** (1905), 303.

Erstarrung der Komponenten A und B , und x die prozentuale Zusammensetzung bedeuten.

Die auf diese Weise korrigierten Endtemperaturen der Erstarrung der Schmelzen sind auf dem Diagramm in Form der Kurve $l_2 L$ aufgetragen.

Bei Bildung fester Lösungen ist der Verlauf der Kurve, welche dem Beginn der Erstarrung der Schmelzen entspricht, durch den Teilungskoeffizienten $\frac{C_s}{C_e}$ der gelösten Substanz in der festen und flüssigen Lösung bestimmt, d. i. das Verhältnis der Konzentration der primär ausgeschiedenen Krystalle C_s zu der Zusammensetzung der flüssigen Schmelze C_e , aus der dieselben sich ausgeschieden haben. Je nachdem $\frac{C_s}{C_e}$ gröfser, gleich oder kleiner als 1 ist, ist die Temperatur des Beginnes der Erstarrung der Schmelze entsprechend höher, gleich oder niedriger als die Schmelztemperatur des Lösungsmittels.

Im vorliegenden Falle folgt aus dem Verlaufe der Kurve, dafs die primären Krystalle der sich ausscheidenden festen Lösung magnesiumärmer sind als die entsprechende flüssige Schmelze, wovon man sich leicht überzeugen kann durch Bestimmung der Konzentration der primär abgeschiedenen Mischkrystalle nach der Formel:

$$C_s = \left(1 \frac{\delta_1}{\delta_2} \right) C_e$$

wo C_s — die Konzentration der Mischkrystalle,

C_e — die Konzentration der flüssigen Lösung,

δ_1 — die atomare Schmelzpunktserniedrigung des Lösungsmittels im Falle der Bildung fester Lösungen.

δ_2 — die atomare Schmelzpunktserniedrigung des Lösungsmittels bei Bildung mechanischer Gemische.

Beginnend mit 71 Atomprozenten Au treten auf den Abkühlungskurven sekundäre Haltepunkte auf, die der Erstarrung der eutektischen Schmelzen entsprechen; nur die Schmelze mit 67.5 Atomprozenten Au, die dem reinen Eutektikum entspricht, erstarrt bei einer Temperatur. Somit tritt die Unterbrechung in der Bildung fester Lösungen bei 71 Atomprozent Au ein.

Die Fähigkeit des Goldes, feste Lösungen mit Magnesium zu bilden, ist als allgemeine Eigenschaft solcher Metallkombinationen anzusehen, welche einerseits aus den Schwermetallen der ersten

C_e	δ_1	C_e	$\frac{C_s}{C_e}$
1.89	4.7°	1.42	0.751
2.61	4.5	1.99	0.762
3.45	4.3	2.67	0.774
5.15	4.25	4.00	0.781

Gruppe, Au und Ag, andererseits aus den Elementen der zweiten Gruppe, der ungeraden Reihe, Mg, Zn und Cd, gebildet sind. Die Grenzkonzentration der festen Lösungen ist bei diesen Kombinationen fast die gleiche. Die nachstehende Tabelle bestätigt anschaulich das Angeführte.

AuMg ^{0-0.408}	AgMg ^{0-0.392} 3
AuZn ^{0-0.431} 1	AgZn ^{0-0.481} 4
AuCd ^{0-0.395} 2	

Die Zusammensetzung der festen Lösungen ist hier nach der Formel von N. S. KURNAKOW und S. F. ŽEMCZUŽNY⁵ ausgedrückt. Aufsteigend vom Eutektikum mit 67.5 Atomprozent Au (Schmelzpunkt 827°) zu den magnesiumreicheren Schmelzen bemerken wir, daß deren Schmelzpunkt zu steigen beginnt. Diese Zunahme der Schmelztemperatur geschieht bis zu der Legierung mit 50 Atomprozent Mg; nach Überschreitung dieses Wertes beginnt die Schmelztemperatur regelmäßig abzunehmen und erreicht ihr Minimum bei 36.4 Atomprozenten Au. Das Auftreten dieses Maximums auf dem Schmelzdiagramm muß der Bildung einer bestimmten chemischen Verbindung zugeschrieben werden, deren Zusammensetzung der Legierung mit dem höchsten Schmelzpunkt entspricht. Das Maximum der Schmelzbarkeit entspricht, wie eben bemerkt, einer Legierung mit 50 Atomprozenten MgAu, folglich muß die Zusammensetzung dieser Verbindung durch die Formel MgAu ausgedrückt werden.

Das Verhalten dieses Aurids zu dem Überschufs seiner Komponenten — Magnesium und Gold — ist schon durch den Charakter des Diagrammes bestimmt; namentlich spricht das Fehlen sekun-

¹ R. VOGEL, *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 319.

² R. VOGEL, *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 333.

³ S. F. ŽEMCZUŽNY, *Journ. russ. chem. Ges.* **33**, 1.

⁴ HEYCOCK und NEVILLE, *Journ. Soc.* **71** (1897), 383.

⁵ N. S. KURNAKOW und S. F. ŽEMCZUŽNY, *Ber. d. St. Petersburg. Polytechn. Inst.* **6** (1906), 591.

därer Haltepunkte auf den Abkühlungskurven im Intervalle von 41.5—66.5 Atomprozenten Au für die Bildung fester Lösungen innerhalb dieser Grenzen.

Durch solche Fähigkeit zur Bildung fester Lösungen mit dem Überschufs der Komponenten zeichnen sich auch die Analoga des Magnesiummonoaaurids aus.

Ersetzt man z. B. Magnesium durch sein nächstes Analogon Zink, so zeigt das erhaltene Aurid gegenüber dem Überschufs seiner Komponenten dieselben Eigenschaften wie die Verbindung MgAu. Diese Fähigkeit des Zinkmonoaaurids zur Bildung isomorpher Gemische mit seinen Komponenten ist nach VOGEL¹ durch das Intervall von 36.5—57.6 Atomprozenten Zn begrenzt.

Das von S. F. ŽEMČUŽNY² untersuchte Monoargentid des Magnesiums besitzt diese Fähigkeit im Intervalle von 84.57—62.6 Atomprozenten Ag.

Im Zusammenhange mit der Analogie im Verhalten der angeführten Metallide gegenüber ihren Komponenten sind noch einige ihrer allgemeinen Eigenschaften hervorzuheben. Als charakteristisches Merkmal des Auftretens dieser Verbindungen auf dem Schmelzdiagramm erweist sich das Maximum der Schmelztemperatur für Legierungen vom Typus RX, wo R das Metall der ersten Gruppe — Ag, Au — und X das der zweiten — Mg, Zn — ist.

In folgender Tabelle sind die Resultate zusammengestellt, die sowohl die Fähigkeit dieser Verbindungen zur Bildung fester Lösungen mit dem Überschusse ihrer Komponenten wie auch ihr Schmelzverhalten charakterisieren.

Metallide	Schmelztemp. in °	Konzentration der festen Lösungen	
AuMg	1150	AuMg _m 1.408-0.654	} m = 1
AgMg	820	AgMg _m 1.803-0.504	
AuZn	744	AuZn _m 1.358-0.575	

Vergleich der Beobachtungen über die Schmelzbarkeit der Metallide führt zur Bestätigung der Annahme von KURNAKOW, daß die Fähigkeit, in Verbindungen einzugehen, mit dem Metalloidcharakter des Schwermetalles zunimmt.³

¹ VOGEL, *Z. anorg. Chem.* **49**, 319.

² ŽEMČUŽNY, *Journ. russ. chem. Ges.* **38**, 7.

³ N. S. KURNAKOW, „Ermittlung der Zusammensetzung bestimmter Verbindungen in Legierungen nach der Schmelzmethode“. *Ber. d. russ. techn. Ges.* **1901**.

Das Studium der Mikrostruktur der Legierungen bestätigt in anschaulichster Weise die auf Grund der erhaltenen Abkühlungskurven gemachten Schlussfolgerungen.

Photogramm 5; 38.0 Atomprocente Au. Die eutektische Masse umgibt die Ausscheidungen AuMg.

Nr. 6; 44.32 Atomprocente Au: Feste Lösung des Magnesiums im Monomagnesiumaurid.

Nr. 7; 58.65 Atomprocente Au: Feste Lösung AuMg + Au.

Nr. 8; 68.75 Atomprocente Au: Ein Eutektikum, zusammengesetzt aus zwei festen Lösungen von Grenzkonzentration; der Überschuss der festen Lösung von Magnesium im Gold ist sichtbar.

Nr. 9; 73.55 Atomprozent Au: Feste Lösung von Magnesium in Gold. Die den Schliff durchziehenden Strichteile sind dem stark entwickelten Krystallisationsvermögen dieser festen Lösung zuzuschreiben.

Nr. 10; 81.24 Atomprocente Au: Feste Lösung von Magnesium in Gold. Dieser Schliff war vorher bei 675° während 48 Stunden geglüht. Die auftretenden, vor dem Glühen nicht wahrnehmbaren Striche füllen nicht die Gesamtfläche des Schliffes, sondern einzelne geringe Teile desselben aus. Es ist eine vollkommen homogene Masse sichtbar, die beim Glühen zum Teil in Krystalle zu zerfallen begann. Dieser Zerfall ist wahrscheinlich der bei niedrigen Temperaturen auftretenden Spaltbarkeit zuzuschreiben, welche sich auch in der Erscheinung der feinen Striche äußert.

Nr. 11; 87.32 Atomprocente Au: Feste Lösung von Magnesium in Gold. Hier ist eine vollkommen homogene, aus einzelnen Polygonen bestehende Masse sichtbar. Diese Struktur zeigt sich bei Abkühlung der Legierungen im Kryptolofen. Die Struktur bleibt erhalten auch beim Abschrecken.

Nr. 12; 94.88 Atomprocente Au: Feste Lösung von Magnesium in Gold. Der Schliff wurde 24 Stunden bei 715° geglüht; seinem Aussehen nach erinnert er stark an die Struktur der geglühten kupferreichen Messinglegierungen. Er weist gut ausgebildete Mischkrystalle auf.

Die Ätzung der Schliffe von Nr. 6 an und höher erfolgte mittels Salzsäure und Brom; bei magnesiumreichen Schliffen wurde kein Ätzmittel angewandt, da sie sich schon beim Polieren mittels wasserbenetztem Gernsleders leicht ätzen ließen.

Auf Grund der Ergebnisse dieser Arbeit kann die Existenz folgender Magnesiumauride angenommen werden:

Von diesen Verbindungen sind von besonderem Interesse Mg_2Au und MgAu , die nach den unter den Metalloiden, gebildet aus den Elementen der Messinggruppe, häufig vorkommenden Typen, zusammengesetzt sind.

Die vorliegende Arbeit ist im Laboratorium für allgemeine Chemie ausgeführt worden. Bei der Arbeit wurde ich von den Herren Professoren N. S. KURNAKOW und S. F. ŽEMČUŽNY durch Rat und Anregung unterstützt; ich statue denselben meinen tief empfundenen Dank ab.

St. Petersburg, Polytechn. Institut. Laboratorium f. allgemeine Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juli 1909.

Druckfehlerberichtigung.

In der ersten Seite der Abhandlung, Bd. 64, Heft 2, S. 193, Zeile 5 des Textes; anstatt: p-Nitroso-dimethylamin soll heißen: p-Nitroso-diäthylanilin.

1) 13,48 At.-%. Au.

2) 26,14 At.-%. Au.

3) 28,75 At.-%. Au.

4) 32,45 At.-%. Au.

5) 38,0 At.-%. Au.

6) 44,32 At.-%. Au.

100fache Vergrößerung.

7) 58,65 At.%. Au.

8) 68,75 At.%. Au.

9) 73,55 At.%. Au.

10) 81,24 At.%. Au.

11) 87,32 At.%. Au.

12) 94,88 At.%. Au.

100fache Vergrößerung.