Über die Legierungen des Silbers mit Cadmium.¹

Von

G. J. PETRENKO und A. S. FEDOROW.²

Mit 3 Figuren im Text und 2 Tafeln.

Die Untersuchung der Legierungen von Silber mit Cd wurde von uns aus folgenden Gründen unternommen. Nachdem die Legierungen von Ag mit Mg³ und mit Zn⁴ bereits studiert worden, war es von Interesse, auch das Verhalten von Ag zu Cadmium, dem nächstfolgenden Analogon in dem periodischen Systeme der Elemente, kennen zu lernen. Ferner sind die Legierungen von Cd mit Cu⁵ und mit Au⁶ erforscht worden, und es war also erwünscht, die Legierungen von Cd mit Ag — dem Elemente, das im periodischen System zwischen Cu und Au steht — zu untersuchen.

Über die Silber-Cadmiumlegierungen ist zurzeit folgendes bekannt:

HEYCOCK und NEVILLE⁷ fanden, daß ein Zusatz von Silber zu Cadmium den Schmelzpunkt des letzteren erhöht.

GAUTIER⁸ bestimmte die Temperaturen des Beginns der Erstarrungen von Silber-Cadmiumschmelzen; die von ihm erhaltene Kurve weicht sehr wenig von der Geraden, die die Schmelzpunkte beider Metalle verbindet, ab und ist etwas konkav zur Konzentrationsachse.

Schließlich gab KIRKE-ROSE⁹ das Zustandsdiagramm der Ag-Cd-Legierungen. Auf Grund des folgenden Diagrammes und des

¹ Ins Deutsche übertragen von I. PINSKER-Berlin.

² Mitgeteilt dem Kongress der russischen Naturforscher und Ärzte in Moskau den 3. Januar 1910.

³ ŽEMČUŽNY, *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 400.

⁴ PETRENKO, *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 347.

⁵ SAHMEN, *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 301.

⁶ VOGEL, *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 319.

⁷ *Journ. Chem. Soc.* **61**, 913.

⁸ *Compt. rend.* **123** (1896), 172; *Bull. soc. chim.* [5] **1**, 1315.

⁹ *Proc. Roy. Soc.* **74** (1904), 218.

Studiums der Mikrostruktur nimmt KIRKE-ROSE eine ganze Reihe von Verbindungen an:

Allein das von KIRKE-ROSE erhaltene Schmelzdiagramm hat ein sonderbares Aussehen (horizontale Zweige und Spitzen) und ist gänzlich unverständlich; daher können seine Schlussfolgerungen nicht als hinreichend begründet angesehen werden. (Fig. 1).

Fig. 1.

Zustandsdiagramm der Ag-Cd-Legierungen nach KIRKE-ROSE.

Es blieb also die Frage über die Beziehungen zwischen Ag und Cd offen, was auch uns veranlafte, die Ag-Cd-Legierungen auf thermischem Wege¹ und gleichzeitig durch Studium ihrer Mikrostruktur zu untersuchen.

Eine abgewogene Menge beider Metalle von KAHLBAUM (das Gesamtgewicht betrug stets 30 g) wurde in hessischen Morgantiegeln auf einem Teclubrenner oder bei größerem Silbergehalt, von 40 % Ag

¹ TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 303; **45** (1905), 24; **47** (1905), 289.

bis 100 % auf einem Gebläse zusammengeschmolzen. Der Boden und die Wände des Tiegels wurden vorher tüchtig mit Holzkohlenpulver durchgerieben, alsdann Stückchen von Cadmium eingetragen, nachher Silber und das Ganze mit viel Kohlenpulver überschichtet.

Bereits bei 600—620° ließen sich braune Cadmiumdämpfe beobachten. Es scheint, daß auch Ag in Gegenwart von Cd bei Temperaturen beträchtlich unterhalb 800—900° sich verflüchtigt. Auf die Flüchtigkeit von Ag konnten wir daraus schließen, daß wir in dem dunklen Pulver, das sich auf der Porzellanröhre des Thermo-elementes abgesetzt hatte, im Abstände von 15—18 cm von dem in der Schmelze eingetauchten Teile durch Analyse Silber nachweisen konnten.

Das Gewicht der Reguli ergab, daß der Abbrand ziemlich erheblich war: anstatt der angewandten Menge von 30 g betrug das Gewicht der Reguli nach 2—3 maligem Schmelzen etwa 28—29 g.

Sämtliche Reguli wurden analysiert, wobei die Analysenprobe der Mitte der Reguli entnommen wurde; Ag wurde durch Titration mit KCNS nach VOLHARD bestimmt. Die Abkühlungskurven beziehen sich weder auf die angewandte noch auf die durch Analyse ermittelte, sondern auf die in folgender Weise interpolierte Konzentration. Es wurde beispielsweise 37 % Ag und 63 % Cd abgewogen; nach Aufnahme zweier Abkühlungskurven wurde der Regulus nochmals geschmolzen, um die Röhre mit dem Thermoelement herausnehmen. Die Analyse ergab nachher 40.7 % Ag; es hat sich somit der Silbergehalt nach dreimaligem Schmelzen um 3.7 % geändert. Wir wählten (d. h. wir trugen in die Tabelle und ins Diagramm ein) die zweite Abkühlungskurve, und in der Annahme, daß beim zweiten Schmelzen und Abkühlen der Silbergehalt sich um $3.7 \cdot 2/3$, d. i. um 2.4 % geändert haben mußte, bezogen wir diese Kurve auf die Konzentration von 39.4 % Ag.

In den meisten Fällen erhielten wir zwei aufeinanderfolgende Abkühlungskurven und wählten die zweite von diesen. Dies geschah daher, weil es sich bisweilen zeigte, daß der Regulus nach der Aufnahme der ersten Abkühlungskurve nicht vollständig geschmolzen war, indem auf der Oberfläche des unteren Teiles des Regulus ungeschmolzene Silberpartikelchen zu sehen waren, obgleich die Schmelze stets auf 100—150° oberhalb des Schmelzpunktes erhitzt und sorgfältig durchgerührt war. Infolgedessen unterschied sich die erste Abkühlungskurve ihrer Form nach von der zweiten und dritten; die dritte war immer ohne Ausnahme identisch mit der zweiten;

Tabelle.

Nr.	Gewichte- procente Ag	Beginn der Kristallisat.	Ende der Kristallisat.	Kristallisat.- Intervall	Temp. des 1. Halte- punktes	Zeit in Sek.	Temp. des 2. Halte- punktes	Zeit in Sek.	Temp. des 3. Halte- punktes	Zeit in Sek.
1	0	320	Kristallisationsdauer				Cd 350 Sek.			
2	1	328	316	12						
3	3	344	319	25						
4	5	395			337	30				
5	7	431			337	60				
6	10	448			337	40				
7	15	508			338	30				
8	*19	530	528	2	Kristallisationsdauer AgCd ₄ 35 Sek.					
9	21	545	539	6						
10	21.5	548	540	8						
11	22.5	553	545	8						
12	23.5	561	558	3						
13	° 24.5	568	568	0	Kristallisationsdauer AgCd ₃ 30 Sek.					
14	*27	592			578	20				
15	31	602			578	30				
16	*33	614			578	10				
17	34.7	630	598	32						
18	*37	649	621	28	632	20				
19	°38	652			628	20				
20	39.4	657			628	30				
21	40.8	665			633	20				
22	° *46	683	653	30					200	20
23	° *48	695	671	24						
24	° *49.2	701	679	22			426	60	200	100
25	° *51.7	710	696	14			426	60	200	100
26	° *54.9	727			722	30	426	30		
27	57	743			722	60	425	20	200	40
28	59.4	752			722	30	425	10		
29	61.7	767			724	20				
30	66.3	795	750	45						
31	70.2	816	782	34						
32	76.3	852	822	30						
33	° *79.6	868	846	22						
34	83	890	870	20						
35	86.5	907	894	13						
36	100	761.5	Kristallisationsdauer Ag 120 Sek.							

ein Unterschied bestand jedoch darin, daß die Temperatur des Beginns der Kristallisation um einige Grade höher war infolge der Zunahme des Silbergehaltes, wie bereits oben erwähnt.

Bei der Beschreibung der Schiffe ist die richtige, durch Analyse ermittelte Konzentration angegeben.

Die Angaben des Thermoelementes waren in üblicher Weise korrigiert.

Die Abkühlungskurven sind bis zu 100° verfolgt.

Die Resultate unserer thermischen Bestimmungen sind in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt, in welcher die Temperaturen des Beginnes und Endes der Kristallisation, ferner die Temperaturen der nonvarianten Gleichgewichte und die Dauer der Kristallisation bei der Temperatur der nonvarianten Gleichgewichte. Der Stern (*) bedeutet, daß die Bestimmung gänzlich wiederholt worden ist, d. h. es wurde wiederum dieselbe Menge angewandt und wiederum eine Abkühlungskurve aufgenommen usw., der Kreis (°) bedeutet, daß der Versuch im elektrischen Ofen ausgeführt war.

Nach diesen Daten ist das beistehende Diagramm (Fig. 2) konstruiert worden.

In Fig. 3 sind die Teile der Abkühlungslinien von $780-520^{\circ}$ für die Konzentrationen von 19% Ag bis 61,7% Ag angeführt.

Das Diagramm ist durch die Kurve $AB C D E F G H$, welche den Beginn der Kristallisation und durch die Kurven Hg , $g'f$, $f'e$, $e'D$, DhC , aA , die zusammen mit den Horizontalen Gg , Ff , Ee , Bb das Ende der Kristallisation angeben, charakterisiert; die Horizontalen kl und ro deuten auf eine Reaktion im festen Zustande.

Die Kurve $AB C D E F G H$ besteht aus 7 Teilen: AB , BC , CiD , DE , EF , FG , GH .

In den Punkten E und F ist kein Knick vorhanden, aber das Vorliegen der Horizontalen Ee und Ff zeigt, daß der Punkt E der Durchschnitt der Kurven DE und FE und der Punkt F der Durchschnitt der Kurven EF und GF sein muß.

Auf jedem der 7 Zweige der Kurve $AB C D E F G H$ scheidet sich eine besondere Kristallart aus. Auf HG beginnt die Ausscheidung von Kristallen, die längs HG ihre Zusammensetzung ändern; wir wollen diese Art von Kristallen mit α -Kristalle bezeichnen. Auf GF scheiden sich Kristalle aus, deren Zusammensetzung längs $g'f$ sich ändert; wir nennen sie β -Kristalle. Ferner folgen γ -Kristalle (längs $f'e$ und $f'e$), δ -Kristalle (längs ED und $e'D$), ϵ -Kristalle (auf DiC und DhC) und schließlich η -Kristalle (auf BA und aA).

Betrachten wir unser Diagramm, ausgehend vom reinen Silber. 1. Hg ist das Gebiet der α -Kristalle. In der Tat kristallisieren

die Legierungen mit einem Silbergehalt von 100—64% mit Intervallen; die Untersuchung ihrer Mikrostruktur ergibt, daß sie völlig homogen sind, sowohl beim Abschrecken unter Linie *Hg*, wie auch bei langsamer Abkühlung; auf den Schliffen sind Polygone zu sehen.

Fig. 3. Die Abkühlungskurven der Legierungen des Silbers mit Cadmium.

2. Bei 722° findet folgende Reaktion statt: gesättigte Mischkristalle g + flüssige Schmelze $G \rightleftharpoons$ gesättigte Kristalle g' .

Beim Abkühlen verläuft die Reaktion von links nach rechts, beim Erhitzen von rechts nach links. Die Zusammensetzung von g und g' ist aus der Dauer der Kristallisation bestimmt. Das maximale Halten wurde auf der Kurve beobachtet, die sich auf 57% Ag bezieht.

3. Bei 630° erfolgt die Reaktion: gesättigte Mischkristalle f + flüssige Schmelze $F \rightleftharpoons$ Kristalle f' . Die maximale Kristallisationsdauer bei dieser Temperatur kommt der Konzentration 39.4% Ag zu.

Die Zusammensetzung des Mischkristalles f ändert sich längs der Linie fm . Es scheiden sich also aus der festen Lösung β auf $g'm$ Kristalle g (gesättigte Mischkristalle aus der α -Gruppe), auf der Linie fm Grenzkristalle f' aus. Die Linien $g'm$ und fm sind auf Grund der Untersuchung der Struktur der bei verschiedenen Temperaturen abgeschreckten Reguli gezogen worden. So ist z. B. der Regulus (Schliff) mit 44% Ag, bei 620° abgeschreckt homogen; derselbe Regulus, bei 575° abgeschreckt, zeigte zwei Kristallarten, nämlich β - und γ -Kristalle. Bei 426° findet ein gänzlicher Zerfall der festen Lösung β in die Kristalle g und f' statt. Diese Annahme wird weiter unten begründet. Die Zeiten (Dauer) der nonvarianten Gleichgewichte sind im Diagramm durch Vertikalen von entsprechender Länge ausgedrückt worden.

Es ist hervorzuheben, daß die Haltepunkte auf den Abkühlungskurven bei 426° sich nur bei Legierungen mit 49.2% Ag und mehr (rechts vom Punkte m) beobachten ließen; wir haben jedoch die Horizontale nach links vom Punkte m verlängert, erstens auf Grund der Strukturangaben, von denen bald die Rede sein wird, zweitens auf Grund erneuter Versuche, die von einem von uns im elektrischen Ofen im Institut für physikalische Chemie der Göttinger Universität ausgeführt worden sind. Bei diesen Versuchen wurde bei Konzentrationen von $40-49\%$ Ag folgendes beobachtet: Sobald die Temperatur beim Abkühlen des Regulus im Porzellanrohr 426° erreichte, hörte man eine Detonation, und beim folgenden nochmaligen Schmelzen zersprang das Rohr und die Schmelze floß aus. Offenbar erfolgt die Umwandlung mit einer großen Volumendilatation, was auch das Zerspringen des Rohres verursachte. In den Tiegel und in den Kohlenröhren war keine Detonation wahrzunehmen, aber auf den Abkühlungskurven ließen sich Verzögerungen in der Abkühlungsgeschwindigkeit als Kristallisationsintervalle beobachten.

Die Struktur der Legierungen mit einem Silbergehalt von 40—64% stimmt mit unserer obigen Annahme überein, welche auch durch die Abschreckungsversuche bestätigt wird.

Die Legierung mit 40.7% Ag ist fast homogen, sowohl beim Abschrecken oberhalb 600° wie auch bei langsamer Abkühlung; beim Anätzen mit verdünnter Salpetersäure (1:5) sind Polygone zu sehen, die dicht aneinander liegen, nur in den Räumen zwischen den Polygonen ist hier und da ein etwas anderes Strukturelement sichtbar (s. Photogramm 1, Taf. I). Von den Legierungen mit 44% Ag und 46.9% ist die erste beim Abschrecken oberhalb 600° und die zweite bei 500° homogen; dagegen beim Abschrecken bei etwa 380—390°, d. i. unterhalb 426° treten auf den Schliffen von den betreffenden Konzentrationen zwei Strukturelemente auf, von denen das eine aus weissen Kristallen, das andere aus einer grauen Masse besteht, wobei mit steigendem Silbergehalt von 44—46.9% die Menge der weissen Kristalle ab-, die der grauen Masse zunimmt. Die weissen Kristalle erinnern an die f' -Kristalle; über das zweite Strukturelement wird weiter unten gesprochen.

Legierungen mit 51.4, 53.3, 56.5% Ag bei 500, 600° usw. abgeschreckt, sind je nach der Konzentration (s. Linie $g'm$), entweder vollständig oder fast homogen, dagegen beim Abschrecken unterhalb 426° (z. B. bei 380—390°), treten auf den Schliffen weisse Kristalle auf, aber von anderem Aussehen und offenbar von einer anderen Zusammensetzung als wie bei den Schliffen mit 44 und 46.9% Ag, umgeben von derselben grauen Masse, wobei mit steigendem Silbergehalt die Menge der weissen Kristalle zu- und die graue Masse abnimmt.

Es fragt sich nun, was stellt die graue Masse dar. An den Schliffen der beim langsamen Abkühlen erhaltenen Reguli scheint das graue Element an manchen Stellen vollkommen homogen zu sein, an anderen Stellen dagegen sind in demselben Reste des weissen Elementes in Form feiner kurzer Stäbchen zu erkennen. Da, wie wir auf Grund der Abschreckungsversuche angenommen haben, die Linien fm und $g'm$ sich im Punkte m schneiden, so läßt sich die bei 426° stattfindende Reaktion nur in folgender Weise deuten: Bei 426° zerfällt der Mischkristall β in die Kristalle f' und α , worauf bereits oben hingewiesen worden ist. Folglich müssen auf den Schliffen der Reguli, die 40—64% Ag enthalten und unterhalb 426° (z. B. bei 380—390°) abgeschreckt sind, die Zersetzungsprodukte des β -Kristalles auftreten. In der Tat ergaben die Abschreckungsversuche,

daß das graue Strukturelement aus zwei Kristallarten besteht, die eine offenbar aus dem Kristall f' , die zweite aus g -Kristallen; diese Struktur ist auf dem Schliff mit 58.5% Ag sichtbar (Fig. 2, Tafel I). Bei gewöhnlicher Abkühlung wie auch unterhalb 200° ist das graue Strukturelement homogen. Berücksichtigt man nun den Umstand, daß auf den Abkühlungskurven der Legierungen mit 46, 49.2, 51.7—57% Ag Haltepunkte bei 200° auftreten, deren Dauer am größten bei der Konzentration ist, die der Verbindung AgCd entspricht, so muß gefolgert werden, daß bei dieser Temperatur eine Reaktion stattfindet, und zwar die Bildung von AgCd. Es ist durch Anlassen bei 180—189° gelungen, den Regulus mit 49% Ag so weit homogen zu machen, daß auf den Schliffen die polygonale Struktur zu sehen war.

Die Bildung von AgCd erfolgt demnach nach folgender Reaktion:

Diese Verbindung stellt Kristalle von grauer Farbe dar. Die Untersuchung der Struktur der langsam abgekühlten oder unterhalb 200° angelassenen Reguli ergab, daß an den Schliffen mit 40.7 bis 44% Ag primär ausgeschiedene Kristalle γ (Ag_2Cd_3) sichtbar sind, umgeben von den grauen AgCd-Kristallen (Fig. 1—3, Tafel I). In Fig. 3, Tafel I sind die Umrisse der Polygone sichtbar, welche infolge der erwähnten Reaktion im festen Zustande zerfallen sind. Die Grenzen der Polygone sind auch in Fig. 4, Tafel I erkennbar, wo an den Rändern der Polygone die γ -Kristalle sich auszuscheiden begannen. Die Struktur der langsam abgekühlten Legierungen mit 51.8—58.5% Ag veranschaulichen die Fig. 5 u. 6, Tafel II, wo das helle Strukturelement die Kristalle g und das graue die AgCd-Kristalle darstellt.

4. Auf dem Zweige FE scheiden sich, wie schon erwähnt, γ -Kristalle aus, deren Zusammensetzung sich längs der Kurve $f'e$ ändert.

Die gesättigte feste Lösung dieser Gruppe, nämlich e , ändert in dem Maße wie die Temperatur fällt, ihre Zusammensetzung längs der punktierten Linie et , was daraus ersichtlich ist, daß z. B. die bei etwa 500° abgeschreckte Legierung mit 33.2% Ag homogen ist (Polygone sichtbar), bei gewöhnlicher Abkühlung dagegen zeigt ihr Schliff zwei Kristallarten, die an die Kristalle γ (e) und δ (e') erinnern; ebenso ist die Legierung mit 35.4% Ag, wenn sie bei 450° abgeschreckt ist, völlig homogen; bei gewöhnlicher Abkühlung treten

wiederum dieselben zwei Kristallarten, wie beim Schlicke mit 33.2% Ag, auf. Die hellen Kristalle stellen die γ -Kristalle dar und die dunkleren die δ -Kristalle (der Gruppe mit einem Silbergehalt von 24.5 bis 31 %); dies läßt sich daraus schließen, daß auf den dunkleren Kristallen Striche zu sehen sind, was für die Gruppe der Legierungen von 24.5—31 % Ag (δ -Gruppe) charakteristisch ist (Fig. 7, Tafel II).

Die Reguli der Legierungen mit 35—39 % Ag sind sehr spröde und lassen sich daher fast gar nicht zersägen. Der Bruch ist rosa gefärbt; dies wurde bei Legierungen von 31—50 % Ag beobachtet; die Farbe ist am intensivsten bei einem Silbergehalt von 39% (f'), d. h. bei der Konzentration, die der Verbindung Ag_2Cd_2 (39.03 % Ag) entspricht. Die Strukturuntersuchung ergab, daß an den Schlicken der Reguli mit 36, 37, 38 % Ag Polygone zu sehen sind.

5. Bei 578° vollzieht sich die Reaktion: gesättigter Mischkristall e + flüssige Schmelze $E \rightleftharpoons$ gesättigtes Mischkristall e' .

Die maximale Dauer der Kristallisation bei dieser Temperatur wurde bei 31 % Ag beobachtet. Die Änderung der Zusammensetzung dieses Kristalles mit der Abnahme der Temperatur wurde nicht genau untersucht; aus diesem Grunde ist die Linie $e's$ punktiert gezogen. Während die Legierungen mit einem Silbergehalt von 34—31 % aus zwei Kristallarten bestehen, sind die Legierungen von 31—24.5 % Ag vollkommen homogen, was auch nach den thermischen Ergebnissen zu erwarten war. Diese Gruppe von Legierungen ist auf dem Diagramme mit dem Buchstaben δ bezeichnet.

6. Die Kristallisation der Legierungen, die 19—24.5 % Ag enthalten, ist durch die Kurven CiD und ChD dargestellt; die erste gibt den Beginn, die zweite das Ende der Kristallisation. Die Abkühlungskurven der den Punkten C und D entsprechenden Legierungen haben dasselbe Aussehen, wie die Abkühlungskurven der reinen Elemente; die intermediären Konzentrationen kristallisieren mit Intervallen (Fig. 3). Was die Mikrostruktur betrifft, so sind an den Schlicken der Reguli mit 24.5—19 % Ag Polygone sichtbar. Der Punkt C entspricht der Verbindung AgCd_4 , für welche 19.36 % Ag erforderlich ist, der Punkt D der Verbindung AgCd_3 , für welche 24,24 % Ag erforderlich ist.

Die Kristallisation der Gruppe der Legierungen von 19 % Ag bis zum reinen Cd ist deutlich aus dem Diagramm zu ersehen. Auf der Kurve BC scheiden sich Mischkristalle aus, deren Zusammensetzung sich längs der Kurve Cb ändert; auf der Kurve AB scheiden sich Mischkristalle von der Zusammensetzung Aa aus.

Bei 337° findet folgende Reaktion statt: gesättigter Mischkristall b (AgCd_4 ?) + flüssige Schmelze $B \rightleftharpoons$ gesättigter Mischkristall a .

Die Untersuchung der Struktur der Reguli, die bei 330° während einiger Stunden angelassen waren, ergab, daß die Reguli mit 1 und 3% Ag hierbei vollkommen homogen die mit 5% Ag fast homogen geworden sind; dagegen hat bei der Legierung mit 10% Ag das Anlassen keine Änderung in den Mengenverhältnissen der Kristalle a und b hervorgerufen. Daraus ist zu schließen, daß dieser gesättigte Mischkristall eine Zusammensetzung zwischen 5 und 10% Ag hat; nach den thermischen Ergebnissen aber läßt sich die Zusammensetzung zu 7% Ag bestimmen, da die maximale Dauer der Kristallisation bei 337° eben dieser Konzentration zukommt.

Legierungen, die 7—19% Ag enthielten, sind inhomogen, wie es auf den Photogrammen der Reguli mit 15.5% Ag (Fig. 8, Tafel II ersichtlich ist; das weiße Strukturelement stellt die Kristalle b (AgCd_4 ?) und das dunkle Element die Kristalle a (7% Ag) dar.

Zusammenfassung.

Auf Grund der thermischen Daten wie auch der mikroskopischen Untersuchung lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Ag und Cd mischen sich in flüssigem Zustande in allen Verhältnissen.

2. Ag und Cd bilden in kristallinischem Zustande eine Reihe von festen Lösungen: α , β , γ , δ , ϵ , η , deren Lücken bei folgenden Grenzkonzentrationen beobachtet wurden: von 7—19% Ag (von a bis b auf dem Diagramme), von 31—34% (von e' bis e), von 39 bis 43% Ag (von f' bis f), von 57—64% Ag (von g' bis g).

3. Die Verbindung AgCd bildet sich im festen Zustande bei 200° nach folgender Reaktion:

4. Es sind möglich die Verbindungen AgCd_4 (C) und AgCd_3 (Punkt D), die aus demselben Grunde wie bei der Verbindung BrJ^1 angenommen werden können. Auf den Abkühlungskurven der entsprechenden Konzentration fehlen zwar Intervalle, jedoch sind Haltepunkte vorhanden. Die Verbindung AgCd_3 ist auch von MAEX^2 auf

¹ MEERUM TERWOGT, *Z. anorg. Chem.* **47** (1905), 203. — RUER, *Metallographie*, S. 181—182.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **50** (1904), 207.

Grund der Bestimmung der spezifischen Volumina angenommen worden.

5. Sehr wahrscheinlich ist die Existenz der Verbindung Ag_2Cd_3 . Die dieser Verbindung entsprechenden Reguli sind sehr spröde und rosa gefärbt. Die Verbindung Ag_2Cd_3 beteiligt sich bei der Bildung der γ -Kristalle. Diese Verbindung erinnert sowohl ihrem Typus wie auch ihrer Farbe nach sehr an die von uns,¹ wie auch von PUSCHIN und MAXIMENKO² ermittelte Verbindung Ag_2Zn_3 und an die von TAFEL³ nachgewiesene Verbindung Cu_2Zn_3 .

6. Die gesättigten Mischkristalle g' (57 % Ag) und g (64 % Ag) sind ihrer Zusammensetzung nach den Verbindungen Ag_3Cd_2 (59.02 % Ag) und Ag_2Cd (65.7 % Ag), von KIRKE-ROSE ermittelten, sehr nahe. Während die Zusammensetzung des gesättigten Mischkristalles g' sich mit der Abnahme der Temperatur ändert, bleibt die Zusammensetzung des gesättigten Mischkristalles g konstant.

7. Der Schmelzpunkt von Cd wird durch Zusatz von Ag, nicht wie KIRKE-ROSE angenommen hat, erniedrigt, sondern erhöht.

Nachdem unsere Arbeit beendet und zum Druck vorbereitet war, erschien eine vorläufige Mitteilung von BRUNI und QUERCIGH über dieselben Legierungen.⁴ Ihre Schlusfolgerungen weichen von den unseren hauptsächlich bezüglich der Legierungen, die 19 bis 100 % Ag enthalten, ab. Während nach Angaben von BRUNI und QUERCIGH Legierungen von 19—100 % Ag eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen bilden, geht aus unseren Beobachtungen hervor, daß in dem betreffenden Gebiete drei Lücken existieren müssen.

Diese Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Laboratorium der Charkower Universität ausgeführt. Herrn Professor TIMOFEJEFF, der uns die Mittel des Laboratoriums zur Verfügung gestellt hat, sprechen wir unseren besten Dank aus.

¹ *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 347.

² *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **41** (1909), 500.

³ *Metallurgie* **5** (1908), 383.

⁴ *Z. anorg. Chem.* **68** (1910), 198.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Dezember 1910.

Fig. 1.
40,7% Ag + 59,3% Cd
geätzt mit HNO_3 (1:5)
70 fache Vergrößerung

Fig. 2.
58,5% Ag + 41,5% Cd
geätzt mit HNO_3 (1:5)
180 fache Vergrößerung
abgeschreckt bei 390°

Fig. 3.
44% Ag + 56% Cd
geätzt mit HNO_3 (1:5)
70 fache Vergrößerung

Fig. 4.
46,9% Ag + 53,1% Cd
geätzt mit HNO_3 (1:5)
70 fache Vergrößerung

Fig. 5.

51,8% Ag + 48,2% Cd
geätzt mit HNO_3 (1:5)
70 fache Vergrößerung
langsam gekühlt

Fig. 6.

58,5% Ag + 41,5% Cd
geätzt mit HNO_3 (1:5)
70 fache Vergrößerung
langsam gekühlt

Fig. 7.

35,4% Ag + 64,6% Cd
geätzt mit HNO_3
70 fache Vergrößerung

Fig. 8.

15,5% Ag + 84,5% Cd
geätzt mit verdünnter HCl
180 fache Vergrößerung