Über das Zustandsdiagramm der Silber-Natriumlegierungen.

Von

E. QUERCIGH.

(Mitgeteilt von G. BRUNL.)

Mit 2 Figuren im Text.

Über das Verhalten des Natriums gegen die Elemente der ersten Gruppe des periodischen Systems sind unsere Kenntnisse noch unvollständig.

Es liegen jetzt Untersuchungen von KURNAKOW und PUSCHIN¹ über das System Natrium-Kalium und von MASING und TAMMANN² über das System Natrium-Lithium vor. Über die Beziehungen des Natriums mit den Metallen der zweiten Hälfte der ersten Gruppe ist dagegen bis jetzt so gut wie nichts bekannt.

Es schien somit interessant, das Verhalten der Legierungen des Natriums mit Silber einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen, deren Ergebnisse hier erörtert werden sollen. Über dieses System haben wir in der Literatur nur zwei vereinzelte Angaben aus älteren Zeiten finden können. Die erste stammt von TAMMANN;³ dieser Forscher gibt an, daß der Erstarrungspunkt des Natriums durch Silber nur um 0.09° erniedrigt wird; diese Beobachtung ist von uns bestätigt gefunden worden. HEYCOCK und NEVILLE⁴ behaupten, daß Natrium gegen Silber kein merkliches Lösungsvermögen besitze. Wir erwarteten somit, die beiden Metalle sollten zwei flüssige Schichten bilden. Wie wir aber sofort zeigen werden, ist dies nicht der Fall.

Die angewandten Metalle waren reinste KAHLBAUMSche Präparate.

Das Natrium war, nach Entfernung der oxydierten Haut und des Schutzmittels, in einem Wägegläschen mit eingeschliffenem Stöpsel rasch gewogen. Die früheren Forscher, welche mit Natrium

¹ *Z. anorg. Chem.* **30** (1902), 109.

² *Z. anorg. Chem.* **67** (1910), 187.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* **3** (1889), 447.

⁴ *Journ. chem. Soc.* **55** (1889), 66.

arbeiteten, wogen dieses Metall in umständlicherer Weise. Wir haben jedoch konstatieren können, daß in unserem Fall die direkte Wägung zu einem Verlust an metallischem Natrium durch Oxydation, welcher höchstens 0.01 g beträgt, führt. Ein solcher Verlust ist für die Konzentration der Legierung ganz unbedeutend.

Durch das Schmelzrohr wurde fortwährend ein Strom reines und trockenes Stickstoffgas geleitet. Unter diesen Umständen findet eine Reaktion des Natriums mit dem Stickstoff nicht statt, wie es schon aus der Literatur hervorgeht und wie wir uns selbst überzeugen konnten. In der Tat entwickelte die Legierung durch Behandlung mit Wasser keine Spur von Ammoniak.

Die Metallmengen waren derart gewählt, daß im allgemeinen mit 3 ccm Legierung experimentiert wurde. Für gewisse Konzen-

Nr.	Atomprozent				Temperatur		Haltezeit t bei dem unteren Punkte	Gewicht in g der angew. Legierung (3 ccm/g)	t/g
	Direkt gewogen		Durch Analyse gefund.		des Beginns	des unteren			
	Ag	Na	Ag	Na	d. Kristallisation	Haltepunktes			
1	100.0	0.0	—	—	961.5		—	—	—
2	90.0	10	91.8	8.2	894	—	—	25.71	—
3	87.5	12.5	88.6	11.4	873	—	—	24.20	—
4	85	15	86.2	13.8	845	97.5	3	22.93	0.15
5	80	20	82.3	17.7	825	97	5	20.72	0.24
6	70	30	71.0	29.0	772	97	7	17.06	0.4
7	60	40	61.0	39.0	764	97.5	15	13.92	1.1
8	50	50	50.5	49.5	748	97	20	11.34	1.8
9	40	60	40.4	59.6	745	97	20	9.11	2.1
10	35	65	—	—	742	97	21	8.21	2.5
11	30	70	—	—	730*	97	25	7.25	3.4
12	25	75	—	—	725*	97	27	6.40	4.2
13	20	80	—	—	722*	97	31	5.59	5.5
14	15	85	—	—	713*	97	34	4.89	7.0
15	10	90	—	—	665*	97	45	4.13	10.9
16	5	95	—	—	—	97.5	46	3.46	13.3
17	3	97	—	—	—	97.5	46	3.20	14.4
18	1.0	99	—	—	—	97	46	2.97	15.5
19	0.5	99.5	—	—	—	97	47	2.92	16.1
20	0.0	100.0	—	—	97.5		47	2.85	20

NB. Die mit * bezeichneten Temperaturen der beginnenden Kristallisation sind mit doppelten oder dreifachen Volumen Legierung bestimmt; die entsprechenden eutektischen Temperaturen und Kältezeiten mit dem gewöhnlichen Volumen (3 ccm).

trationen war jedoch nötig, um den Beginn der Kristallisation feststellen zu können, ein doppeltes oder dreifaches Volumen anzuwenden, wie unten erwähnt ist.

Fig. 1. Zustandsdiagramm der Silber-Natriumlegierungen.

Es wurde stets Sorge getragen, um die Schmelzung und Mischung der Metalle bei einer möglichst niedrigen Temperatur auszuführen.

Die Angreifbarkeit des Silbers durch Natrium ist jedoch unterhalb 700° fast unmerklich; oberhalb wächst sie rasch mit steigender Temperatur. Hier liegt wahrscheinlich die Ursache der oben erwähnten unzutreffenden Behauptung von HEYCOCK und NEVILLE, betreffend die angebliche Unmischbarkeit von Natrium und Silber.

Da trotz jeder Vorsicht es unmöglich ist, eine Verflüchtigung des Natriums bei höherer Temperatur zu vermeiden, so wurde für die silberreicheren Legierungen ihre Zusammensetzung nach der thermischen Analyse jedesmal quantitativ direkt bestimmt. Unter 40% Silber wird diese Korrektion ganz unbedeutend.

Die Temperaturen wurden wie üblich mit einem LE CHATELIERschen Thermoelement und einem Zeigegalvanometer bestimmt.

Die Zahlergebnisse sind in vorstehender Tabelle zusammengefaßt und in Fig. 1 graphisch dargestellt.

Die Fig. 2 gibt ferner die Abkühlungskurven der wichtigsten Legierungen wieder.

Der Erstarrungspunkt des Natriums wird durch Silberzusatz höchstens um $\frac{1}{10}$ Grad erniedrigt; dieser Befund stimmt, wie oben erwähnt, mit einer früheren Beobachtung TAMMANNs überein.

Die meisten Legierungen zeigen einen oberen, mit steigendem Natriumgehalt sinkenden Punkt der beginnenden Kristallisation, ferner einen eutektischen Haltepunkt, welcher, wie oben gesagt, um 0.1° niedriger als der Schmelzpunkt des Natriums liegt.

Die Kurve, welche die oberen Punkte verbindet, sinkt bei wachsendem Na-Gehalt zuerst rasch, dann von 30—85 Atomprozent Na sehr langsam, um dann wieder sehr steil zu fallen. Die Knicke, welche in den Abkühlungskurven der beginnenden Erstarrung entsprechen, sind bei niedrigem und mittlerem Na-Gehalt sehr deutlich; oberhalb 70 Atomprozent Na werden sie aber weniger ausgeprägt und sind schwierig zu erkennen. Für die Legierungen von 70—90 Atomprozent Na gelang ihre Bestimmung erst bei Anwendung größerer Mengen der Metalle (6—9 ccm).¹ Über 95 Atomprozent Na hinaus sind diese oberen Punkte nicht mehr zu erkennen. An ihrem Vorhandensein kann jedoch kein Zweifel bestehen.

Was den eutektischen Punkt betrifft, sieht man aus der Tabelle, daß derselbe sich bei allen Legierungen wiederfindet, mit Ausnahme der Silberreichsten. Bei den Legierungen mit 8.2 und 11.4 Atomprozent

¹ Für die Legierung 90% Na ist der betreffende Knick in der Fig. 2 nicht sichtbar.

Natrium konnte man tatsächlich keine Deutung für ein Halt bei 97° wahrnehmen.

Fig. 2. Abkühlungskurven der Silber-Natriumlegierungen.

Aus dem allgemeinen Verlauf der Erstarrungskurve, sowie aus dem Verlauf der Kurve der eutektischen Haltezeiten sind folgende Schlussfolgerungen abzuleiten:

1. Die beiden Metalle sind in flüssigem Zustande in jedem Verhältnis mischbar.

2. Es bildet sich keine Verbindung.

3. Es gibt ein Eutektikum, welches ganz dicht an der Nachse liegt.

Die eigentümliche Form der Kurve der primären Kristallisation, d. h. ihr fast horizontaler Verlauf bei den mittleren Konzentrationen, läßt zwar vermuten, daß eine Neigung zur Bildung einer Verbindung in der Schmelze vorhanden ist. Eine solche Verbindung, wenn überhaupt existierend, sollte aber schon in der Schmelze sehr weitgehend dissoziiert sein, da dieselbe nirgends als feste Phase zur Ausscheidung gelangt.

Das Fehlen des eutektischen Haltes bei den Ag-reichsten Gemischen ist mit höchster Wahrscheinlichkeit durch die Bildung von Mischkristallen zu erklären. Auch der Verlauf der Kurve der eutektischen Dauerzeiten führt zu diesem Schlufs. Wir können somit schließen, daß

4. Silber vermag bis ungefähr 13 Atomprozent Natrium in festem Zustande zu lösen.

Wir haben hier somit eine neue Bestätigung der bekannten TAMMANNschen Regel, daß das höher schmelzende Metall mehr das andere Metall aufzulösen vermag als umgekehrt.

Padua, Institut f. allgemeine Chemie der Universität, Juli 1910.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. August 1910.