Über das Zustandsdiagramm der Gold-Magnesiumlegierungen.

Von

G. G. URASOW und RUDOLF VOGEL.

Mit 4 Figuren im Text.

Vor einiger Zeit veröffentlichten wir fast gleichzeitig unabhängig voneinander zwei Arbeiten über das Zustandsdiagramm der Gold-Magnesiumlegierungen.¹ Wir sind, wie man aus ihnen ersieht, in den Hauptsachen zu völlig übereinstimmenden Resultaten gelangt, in zwei Punkten von sekundärer Bedeutung weichen wir jedoch voneinander ab. Nachdem wir unsere Resultate nachgeprüft und uns auf privatem Wege über die fraglichen Differenzen verständigt haben, erlauben wir uns, das Ergebnis unserer längeren schriftlichen Beratung unseren früheren Lesern mitzuteilen, indem wir ihnen hiermit das Verfolgen einer Polemik ersparen.

Der eine Teil des Zustandsdiagrammes, über den unsere Angaben auseinandergehen, ist in Fig. 1 und 2 wiedergegeben. Man ersieht, daß sich hier unsere Differenz auf die Natur der festen Phase bezieht, welche sich in Legierungen, deren Konzentrationen zwischen den Verbindungen AuMg_2 und AuMg_3 liegen, bildet, sowie auf die Veränderungen, welche diese Phase im kristallisierten Zustande bei fortschreitender Abkühlung erleidet.

Nach URASOW handelt es sich um eine chemische Verbindung mit 71.4 Atomprozent Mg entsprechend der Formel Au_2Mg_5 , die sich bei der Temperatur des nonvarianten Gleichgewichtes Dd aus der Schmelze D und den Kristallen AuMg_3 nach der Gleichung

bildet. Nach VOGEL, welcher die Existenz dieses Gleichgewichtes nicht nachweisen konnte, liegt ein gesättigter Mischkristall vor, der das Endglied einer von der Verbindung AuMg_3 ausgehenden Mischungsreihe darstellt.

¹ VOGEL, „Über Gold-Magnesiumlegierungen“, *Z. anorg. Chem.* **63** (1909), 169. — URASOW, „Auride des Magnesiums“, *Z. anorg. Chem.* **61** (1909), 375.

Hierzu bemerken wir, daß der einwandfreie Nachweis der Existenz der Verbindung Au_2Mg_5 durch verschiedene experimentelle

Fig. 1 (Urasow)

Fig. 2 (Vogel)

Schwierigkeiten in diesem Gebiet recht behindert wird. Die Verbindung tritt nämlich nur in dem eng begrenzten Konzentrationsbereich von 69—75 Atomprozent Mg auf und es drängen sich in dem in Frage kommenden Temperaturintervall von etwa 820 bis 700° eine Reihe thermischer Effekte stellenweise eng zusammen. Unter diesen Umständen können schon geringfügige Verschiebungen der Konzentration und der Gleichgewichtstemperaturen, welche durch die in diesem Gebiete auftretenden Sauergerungen und Unterkühlungen, sowie durch Abbrand von Magnesium verursacht werden, zu Irrtümern Anlaß geben. Auf Grund der zahlreichen experimentellen Daten URASOWS muß man nun schließen, daß in der

Fig. 3

Tat seine Auffassung, nach welcher eine chemische Verbindung Au_2Mg_5 vorliegt, zutreffend ist. Er untersuchte in dem fraglichen Konzentrationsgebiet von 71.4—75 Atomprozent Mg 13 verschiedene Konzentrationen und fand auf sämtlichen Abkühlungskurven dieser Legierungen, nachdem es ihm gelungen war, die Unterkühlungen zu beseitigen, die Haltepunkte, welche der Horizontalen Dd entsprechen, durchweg deutlich ausgeprägt. Der Umstand, daß URASOW, wie er Seite 378 seiner Arbeit angibt, die erhitzten Legierungen zur Verhütung von Oxydation mit einer Schicht von geschmolzenem Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorbarium bedeckt hielt, während VOGEL zu diesem Zwecke eine H-Atmosphäre anwandte, könnte allerdings zu der Vermutung Anlaß geben, daß die Haltepunkte der Horizontalen Dd gar nicht durch einen Vorgang in den Legierungen, sondern durch die Kristallisation der Salzschrift hervorgerufen wurden, denn die Schmelzpunkte von Chlorkalium und Chlornatrium liegen praktisch bei derselben Temperatur wie die von URASOW beobachteten Haltepunkte, diese bei 796° , jene bei rund 800° . URASOW vervollständigt deshalb seine erwähnte Angabe dahin, daß er die Schmelzen mit 66—75 Atomprozent Mg, um impfen zu können, mit keinem der genannten Salze, sondern mit einem ungefähr bei 400° schmelzenden Gemisch gleicher Teile KCl und CaCl_2 bedeckt hatte. Die Möglichkeit einer solchen Verwechslung scheidet also damit aus.

Man darf daher die Existenz der chemischen Verbindung Au_2Mg_5 , welche sich bei 796° , der Temperatur der Horizontalen Dd bildet als erwiesen betrachten.

Die Veränderung, welche die Verbindung Au_2Mg_5 beim Abkühlen auf 716° im festen Zustande erleidet, erklärt URASOW in seiner Arbeit, lediglich auf Grund des thermischen Befundes, als eine polymorphe Umwandlung der Verbindung, während VOGEL auf Grund der Veränderungen in der Struktur, welche sich nach schneller und langsamer Abkühlung der Reguli mikroskopisch nachweisen lassen, feststellt, daß die Kristallart, welche er für einen gesättigten Mischkristall hielt, die aber nach URASOW als die Verbindung Au_2Mg_5 anzusprechen ist, sich in die Verbindungen AuMg_2 und AuMg_3 spaltet. Dieser Auffassung schließt sich URASOW an, da seine nachträglich in dieser Richtung angestellten Versuche die Angaben VOGELs bestätigen. Er fand bei der mikroskopischen Untersuchung der langsam abgekühlten Legierungen mit 66.6—75 Atomprozent Mg die bei VOGEL in Fig. 9 (Tafel VI) wiedergegebene eigentümliche Zerfallsstruktur, und es gelang ihm ebenfalls zu zeigen,

daß man durch Abschrecken der Reguli aus dem Zustandsfelde der Verbindung Au_2Mg_5 ihren Zerfall in die Verbindungen AuMg_2 und AuMg_3 verhindern und so die Kristalle Au_2Mg_5 bei tieferen Temperaturen in Form großer Polyeder (vgl. VOGEL Fig. 10 Tafel VI) realisieren kann.

Wie man sieht, läßt sich durch die thermische Untersuchung in solchen Fällen nur die Existenz einer Zustandsänderung nachweisen, aber keine Entscheidung darüber treffen, ob eine polymorphe Umwandlung der Verbindung oder ein Zerfall in zwei Kristallarten verschiedener Zusammensetzung stattfindet, da diese beiden Zustandsänderungen sich thermisch in gleicher Weise äußern. Es treten innerhalb des ganzen Konzentrationsgebietes, in dem die Verbindung vorkommt, Haltepunkte auf, deren maximale Zeitdauer bei der Konzentration der Verbindung liegt. Dagegen können wir mit Hilfe des mikroskopischen Studiums der Struktur, insbesondere der Veränderungen, welche durch schnelle und langsame Abkühlung der Reguli verursacht werden, leicht mit Sicherheit feststellen, welcher von beiden Fällen vorliegt.

In unserm Falle gibt sich die fragliche Reaktion dadurch als ein Zerfall der Verbindung Au_2Mg_5 in zwei Kristallarten verschiedener Zusammensetzung zu erkennen, daß auf den geätzten Schliffflächen langsam abgekühlter Legierungen mikroskopisch helle und dunkle Partikel sichtbar sind, von denen die ersteren, beim Ätzen weniger angegriffenen, also goldreicher, die letzteren, stärker angegriffenen, goldärmer sind. Da man bei denjenigen Schliffen, welche außer den Zerfallsprodukten der Verbindung Au_2Mg_5 noch die primär ausgeschiedene Verbindung AuMg_2 bzw. AuMg_3 enthalten, sich durch unmittelbaren Vergleich überzeugen kann, daß sich die hellen und dunkeln Partikel beim Ätzen genau wie jene Verbindungen verhalten, mit denen sie mitunter sogar verwachsen sind (vgl. VOGEL Fig. 7 und 8 Tafel VI), so ist damit erwiesen, daß die Komponenten, in welche die Verbindung Au_2Mg_5 zerfällt, wirklich die Verbindungen AuMg_2 und AuMg_3 sind.

Läge eine polymorphe Umwandlung vor, so müßte man erwarten, mikroskopisch entweder gar keine Veränderung oder eine Aufteilung der Kristalle der primär gebildeten β -Form in kleinere sich gleichartig ätzende α -Kristalle wahrzunehmen. Der mögliche Fall, daß, trotzdem die Konzentration der Kristalle bei der polymorphen Umwandlung dieselbe bleibt, sich die α -Kristalle anders gegen das Ätzmittel verhalten als die β -Kristalle und daß gleichzeitig die Umwandlung bei schnellerer Abkühlung keine vollständige

ist, wäre daran zu erkennen, daß durch andauerndes Erhitzen der Reguli unterhalb der Umwandlungstemperatur allmählich alle β -Kristalle in die α -Form übergehen müßten. Das Mengenverhältnis der hellen und dunklen Partikel müßte sich also ändern. Um hierüber Gewißheit zu haben, exponierte VOGEL schon früher die Reguli mit 72.99, 70.78 und 69.58 Atomprozent Mg etwa zwei Stunden lang bei etwa 700°; eine Veränderung des Mengenverhältnisses nach dem Erhitzen war aber nicht zu konstatieren.

Bezüglich der Reaktion, die sich bei der Temperatur *ik* abspielt, sind wir noch insofern zu verschiedenen Ergebnissen gelangt, als die Temperatur des Zerfalls nach URASOW bei der Konzentration der Verbindung Au_2Mg_5 ein Maximum hat, während sie nach VOGEL innerhalb der Versuchsfehlergrenze konstant ist. Eine Änderung der Zerfallstemperatur in Abhängigkeit von der Konzentration, entsprechend URASOWs Befunde, würde der ursprünglichen Auffassung VOGELs gemäß auf das Vorhandensein von Mischkristallen hindeuten. Bei näherer Betrachtung der von URASOW gefundenen Temperaturen zeigt sich aber, daß man nicht gezwungen ist, die Differenzen zwischen den einzelnen Beobachtungen im Sinne eines Maximums zu deuten. Welche Ursache die Differenzen in URASOWs Beobachtungen haben, können wir nicht entscheiden, jedenfalls entspricht das Auftreten des Zerfalls bei konstanter Temperatur, wie VOGEL es beobachtete, unserer in Fig. 3 wiedergegebenen Auffassung, nach welcher Mischkristalle in diesem Gebiete nicht auftreten.

Die Verbindung Au_2Mg_5 unterscheidet sich also in eigentümlicher Weise von den drei anderen Gold-Magnesiumverbindungen AuMg , AuMg_2 , AuMg_3 durch das kompliziertere Atomverhältnis der Komponenten sowie durch ihre geringe Beständigkeit, da sie nur zwischen 716 und 796° stabil ist. Während die drei genannten Verbindungen unzersetzt schmelzbar und mindestens bis Zimmertemperatur vollkommen stabil sind, zerfällt die Verbindung Au_2Mg_5 einerseits beim Erhitzen auf die Temperatur von *Dd* in Schmelze *D* und eine der drei stabilen Verbindungen, AuMg_3 , entsprechend der Gleichung

andererseits zerfällt sie auch beim Abkühlen, indem sie sich bei der Temperatur von *ik* gemäß der Gleichung

in die beiden stabilen Verbindungen AuMg_2 und AuMg_3 spaltet.

Unsere zweite Differenz betrifft die Gleichgewichtsverhältnisse

in der Mischungslücke der goldreicheren Legierungen (in VOGEL'S Diagramm Seite 173 $a b$, in URASOW'S Diagramm Seite 383 $l_1 l_2$). Hier fand VOGEL bei der mikroskopischen Untersuchung der Struktur der Legierungen zwischen B und b (vgl. Fig. 4) außer den zu erwartenden Strukturelementen, nämlich dem primär ausgeschiedenen gesättigten Mischkristall b und dem Eutektikum aus den beiden gesättigten Mischkristallen a und b noch ein drittes nadelförmiges Strukturelement, welches sich im festen Zustande, wahrscheinlich infolge einer Erweiterung der Mischungslücke bei tieferer Temperatur gebildet hat (siehe VOGEL, Tafel V, Fig. 2). Diese Nadeln, welche sich beim Ätzen mit Königswasser verhalten wie der gesättigte Mischkristall a , sind demnach ein goldreicheres Abspaltungsprodukt des gesättigten Mischkristalls b , nämlich der gesättigte Mischkristall a . Durch Abschrecken der be-

Fig. 4

treffenden Reguli von verschiedenen Temperaturen konnte festgestellt werden, daß die Abspaltung dicht unterhalb der eutektischen Horizontalen $a b$ stattfindet, was durch die Form der Sättigungskurve $b b'$ zum Ausdruck gebracht ist (VOGEL Tafel V, Fig. 3).

Diese Zustandsänderung ist URASOW entgangen, da er den Hauptwert auf die thermische Untersuchung legte, während der genannte Vorgang sich thermisch gar nicht, sondern nur durch eine Veränderung in der Struktur zu erkennen gibt.

Endlich finden sich in unseren beiden Arbeiten noch kleinere Abweichungen bezüglich der genauen Lage einzelner Gleichgewichtskurven. Da URASOW eine bei weitem größere Anzahl von Konzentrationen untersuchte, so können seine Angaben, wo sie von denen VOGEL'S abweichen, wohl als die genaueren betrachtet werden.

*St. Petersburg, Polytechn. Institut, Laboratorium f. allgemeine Chemie.
Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juni 1910.