

Über die ternären Legierungen von Magnesium, Zink und Cadmium.

I. Mitteilung.

Von

G. BRUNI, C. SANDONNINI und E. QUERCIGH.

Mit 8 Figuren im Text.

I. Einleitung und Plan der Arbeit.

Die binären Legierungen der drei im Titel erwähnten Metalle sind schon von mehreren Forschern untersucht worden, so daß ihre Konstitution, mindestens in ihren Grundzügen, als festgestellt gelten kann. Die gegenseitigen Beziehungen der drei Elemente, welche hierbei zutage treten, sind ganz auffallende und widersprechen einigermaßen den Regelmäßigkeiten, die nach TAMMANN¹ zwischen den Elementen derselben Gruppe des periodischen Systems sonst beobachtet werden.

So bilden die ersten und zweiten der drei Elemente, Mg und Zn, keine Mischkristalle, wohl aber eine beständige Verbindung $MgZn_2$.

Andererseits bilden die zweiten und dritten, Zn und Cd, ein einfaches Eutektikum, d. h. keine Verbindung, und wenn auch die Bildung von Mischkristallen nicht ausgeschlossen werden darf, so ist doch sicher ihr Existenzgebiet äußerst beschränkt.

Dagegen liefert das entfernter liegende Paar, Mg und Cd, eine Verbindung $MgCd$, welche mit beiden Bestandteilen eine lückenlose Reihe von Mischkristallen gibt.

Angesichts dieser eigentümlichen Verhältnisse, schien uns eine eingehende Untersuchung der ternären Legierungen wünschenswert, und zwar aus zwei Gründen. Erstens vom systematischen Gesichtspunkte, um festzustellen ob die drei Elemente zur Bildung ternärer Mischkristalle befähigt sind; d. h. ob die geringe Neigung des Zinks mit seinen Homologen feste Lösungen zu bilden, im ternären System zunimmt.

¹ *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 446; *Z. f. Elektrochem.* **14** (1908), 799 u. l. c.
Z. anorg. Chem. Bd. 68.

Zweitens vom phasen-theoretischen Standpunkte, da aus dem oben Gesagten eine sehr interessante Gestalt des Raumdigramms im ternären Gebiete zu erwarten war.

Zur Erleichterung der ganzen Arbeit haben wir es versucht das ternäre Gebiet einzuteilen, wie aus der schematischen Fig. 1 zu ersehen ist.

Zu diesem Zweck haben wir die Gemische der Verbindung $MgZn_2$ mit Cd, d. h. das System das in Fig. 1 durch die punktierte

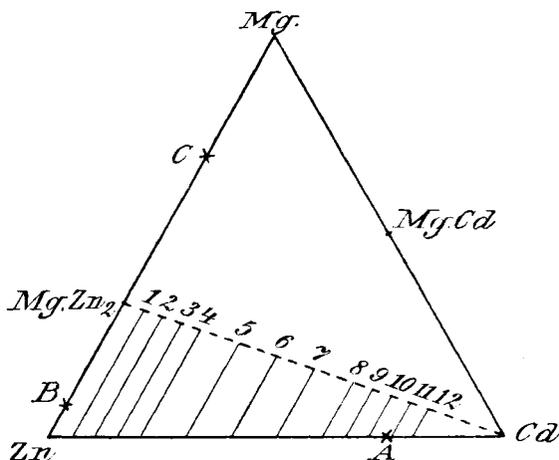


Fig. 1.

Linie dargestellt ist, untersucht. Dabei fanden wir, daß dasselbe sich wie ein binäres System verhält. Wir beschlossen nun, das Teil-Dreieck $Zn-Cd-MgZn_2$ zuerst zu untersuchen, wo sich vermutlich die Erstarrungsverhältnisse einfacher gestalten sollten.

In der vorliegenden Abhandlung wird über die Ergebnisse dieser Untersuchung berichtet; eine zweite soll dann den Verhältnissen im zweiten Teil-Dreieck $Mg-Cd-MgZn_2$ gewidmet werden, wo die Arbeit größere Schwierigkeiten bietet.

Der Gang der Arbeit war folgender: Zuerst wurden die zwei binären Systeme $Zn + Cd$ und $Zn + MgZn_2$ neu untersucht. Obgleich beide schon früher sorgfältig studiert worden waren, war eine Wiederholung der Beobachtungen nötig, um Zahlen zu erhalten, welche mit den unserigen direkt vergleichbar waren.

Dann wurde das Erstarrungsdiagramm des Systems $Cd + MgZn_2$ bestimmt. Die Verbindung verhält sich, wie oben gesagt, wie ein einheitliches Metall. Somit waren die drei Grenzflächen des unregelmäßigen Dreieckprismas festgestellt.

Die Untersuchung des ternären Raumdigramms geschah alsdann hauptsächlich durch fünfzehn senkrechte Schnitte, die parallel der Achse Mg + Zn geführt wurden. Aus den hierbei erhaltenen Kurven konnte das Gesamtbild des Erstarrungsdiagramms gewonnen werden.

Im ganzen wurden 109 Einzelbeobachtungen über ebenso viele Legierungen benutzt; wohl das dichteste Punktenetz, das in einem ähnlichen Fall bestimmt worden ist.

Die thermischen Beobachtungen wurden in der gewöhnlichen Weise ausgeführt, die wir hier nicht näher zu beschreiben brauchen. Dabei kam ein Platin/Platinrhodium Thermoelement und ein Galvanometer von Siemens & Halske zur Anwendung, welche in der üblichen Weise geeicht waren.

Die angewandten Metalle waren reinste Kahlbaumsche Präparate. Zur Messung waren gewöhnlich solche Mengen davon benutzt, die einem Totalvolumen von 3 ccm entsprachen. In einigen zweifelhaften Fällen wurden grössere Mengen (bis 130 g) angewandt und die Bestimmung mehrmals wiederholt. Als Schmelzgefäße wurden schwerschmelzbare Glasröhren angewandt; bei den magnesiumreicheren Legierungen waren dieselben mit einer inneren Hülle aus geglühtem Asbestpapier bekleidet, wie es GRUBE¹ empfiehlt. Durch das Schmelzgefäß war ein Wasserstoffstrom fortwährend geleitet.

II. Die binären Legierungen Zn + Cd.

Die Legierungen von Zink und Cadmium waren schon thermisch von GAUTIER,² HEYCOCK u. NEVILLE³ und besonders eingehend von HINDRICHs⁴ studiert worden. In neuester Zeit sind wieder einige Beobachtungen von ARNEMANN⁵ ausgeführt worden. Die Angabe GAUTIERs weichen von denen der anderen Forscher merklich ab; letztere stimmen im wesentlichen unter sich überein.

Es ist somit festgestellt, daß das Erstarrungsdiagramm ein einfaches Eutektikum aufweist; die eutektische Temperatur liegt nach HEYCOCK u. NEVILLE bei 264°, nach HINDRICHs bei 270°, nach ARNEMANN bei 259.5°.

¹ *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 117.

² *Bull. Soc. d'Encour. Paris* [5] **1** (1896), 1293.

³ *Journ. Chem. Soc. London* **71** (1897), 387.

⁴ *Z. anorg. Chem.* **55** (1907), 415.

⁵ *Metallurgie* **7** (1910), 201.

Ob sich aus den beiderseitigen verdünnteren Legierungen Mischkristalle abscheiden oder nicht, bleibt noch unentschieden. HINDRICHs fand sowohl bei 1% Cd als bei 1% Zn mikrographisch noch Eutektikum vor und schließt daraus, daß Mischkristalle, wenn überhaupt existierend, einen Gehalt von 1% nicht übersteigen dürften. Nach ARNEMANN sind unterhalb 1 Gewichtsprozent Cd Mischkristalle wahrscheinlich. Erwähnt sei ferner, daß PUSCHIN¹ aus seinen Potentialmessungen schließt, daß von der Seite des Cadmiums die Bildung fester Lösungen von verhältnismäßig kleiner Konzentration — ca. 7 Atomprocente Zn — stattfindet.

Aus den schon entwickelten Gründen haben wir thermische Beobachtungen über diese binären Legierungen wiederholt. Unsere Ergebnisse sind in der Tabelle 1 wiedergegeben und in Fig. 2

Tabelle 1.

Nr.	Atom- prozent Zn	Atom- prozent Cd	Temperatur in °		Eutektische Haltezeit in Sek.
			der primären Kristallisation	der eutekt. Kristallisation	
1	100.0	0.0	420	—	—
2	95	5	394	263	46
3	90	10	380	262	50
4	85	15	364	260	72
5	80	20	349	261	106
6	70	30	332	262	146
7	60	40	318	261	178
8	50	50	308	262	200
9	40	60	298	262	204
10	35	65	289	262	218
11	30	70	276	261	234
12	26.5	73.5		262	320
13	25	75	264	262	250
14	20	80	280	262	182
15	15	85	289	262	110
16	10	90	295	262	64
17	7.5	92.5	302	262	24
18	5	95	310	262	15
19	2.5	97.5	315	—	—
20	1.0	99	318	—	—
21	0.0	100.0	321	—	—

graphisch dargestellt. Die eutektischen Haltezeiten sind immer auf 20 g umgerechnet.

¹ Z. anorg. Chem. 56 (1907), 26.

Wie man sieht, decken sich unsere Resultate mit denen von HINDRICHS fast vollkommen; nur in zwei Punkten weichen sie etwas ab.

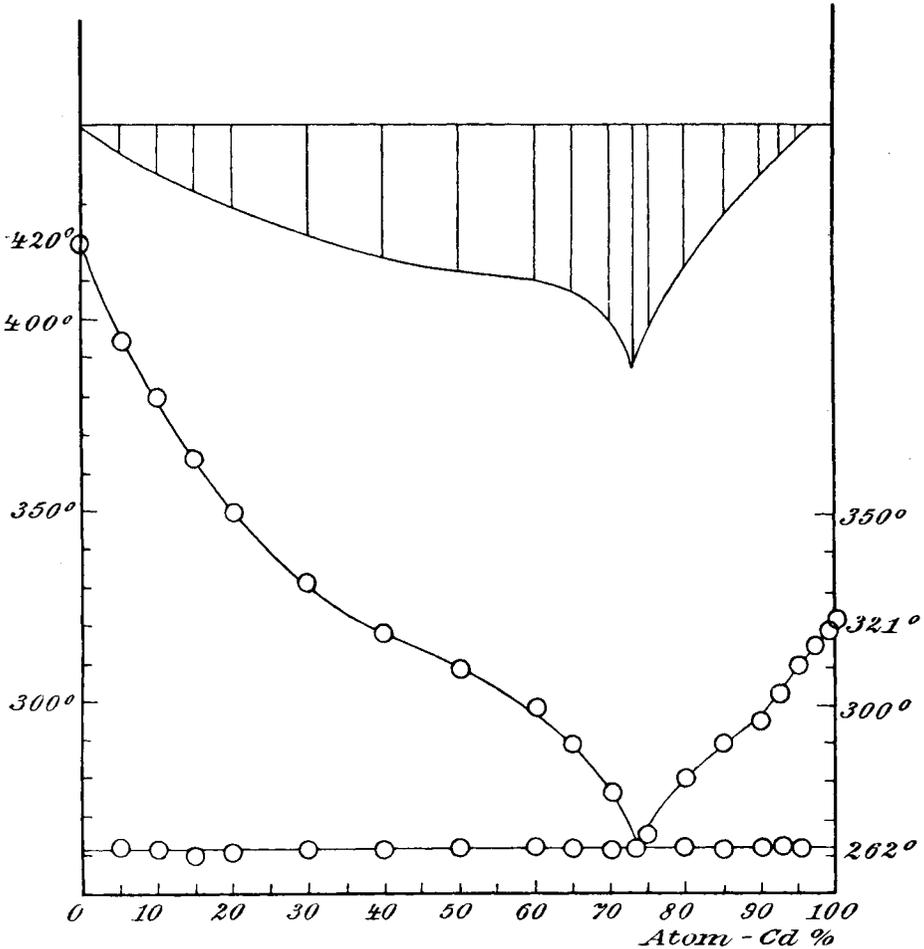


Fig. 2. Erstarrungsdiagramm des Systems Zn + Cd.

Einerseits finden wir als eutektische Temperatur 262° anstatt 270° . Unsere Zahl stimmt besser mit derjenigen von HEYCOCK und NEVILLE (264°) und ARNEMANN (259.5°) überein. Da die beiden reinen Metalle fast genau dieselben Schmelzpunkte wie bei HINDRICHS zeigten (Zn 420° anstatt 419 , Cd 321° anstatt 322), so kann der Unterschied nicht von verschiedener Reinheit der angewandten Materialien verursacht sein.

Als Zusammensetzung der eutektischen Legierung leitet HIND-

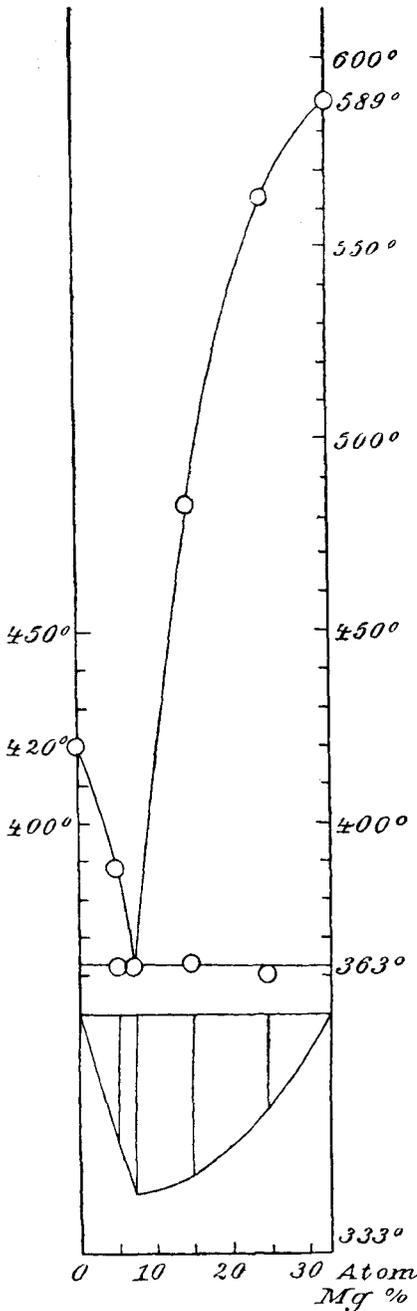


Fig. 3. Erstarrungsdiagramm des Systems Zn + MgZn₂.

RICHS 83.4 Gewichtsprocente oder 72.6 Atomprocente Cd graphisch ab; wir fanden 73.5 Atomprocente Cd. Wir haben auch mit einer Legierung dieser Zusammensetzung direkt experimentiert. Diese Unterschiede bleiben jedoch für das Gesamtbild des ternären Raumdiagramms belanglos.

Der zweite Punkt, wo unsere Ergebnisse von denjenigen von HINDRICHS etwas abweichen, ist die Existenz von Mischkristallen bei Cd-reicheren Legierungen. Wie oben gesagt, berichtet HINDRICHS, bei 99% Cd noch Eutektikum gefunden zu haben. Wir haben die thermischen Bestimmungen bei 97.5 u. 99 Atomprozent Cd mit größeren Mengen (bis 130 g) mehrmals wiederholt, und konnten dabei nicht die geringste Andeutung eines eutektischen Haltes beobachten. Auch der Verlauf der Linie der eutektischen Haltezeiten läßt schliessen, daß dieselbe nicht bis 100% Cd reicht.

Diese Befunde stehen im Einklang mit den Beobachtungen bei ternären Legierungen, über welche später berichtet wird.

III. Die binären Legierungen Zn + Mg.

Dieses System wurde schon von BOUDOARD¹ und später von

¹ Bull. Soc. d'Encour. 106, 545.

GRUBE¹ untersucht. Aus diesen Untersuchungen geht die Existenz einer stabilen Verbindung $MgZn_2$ hervor, welche mit jedem der Bestandteile einfache Eutektika gibt. Wir haben einige Punkte des Diagramms auf die Strecke $Zn-MgZn_2$ wiederholt, und dabei die Resultate von GRUBE im wesentlichen bestätigt gefunden.

Wir finden als Schmelzpunkt der reinen Verbindung 589° anstatt 595° ; für das Eutektikum 363° anstatt 368° . Als Zusammensetzung des Eutektikums leitet GRUBE aus seinen Kurven 3.6 Gewichtsprocente oder 8.1 Atomprocente Mg graphisch ab. Da er aber zwischen Zn und $MgZn_2$ nur 3 Punkte bestimmt hat, so bleibt die Lage seines eutektischen Punktes ziemlich unsicher. Aus unseren vier Bestimmungen leiten wir ca. 7.5 Atomprocente Mg. Wir haben auch hier mit einer Legierung dieser Zusammensetzung direkt experimentiert, und dabei nur das eutektische Halten beobachtet. Unsere Zahlenwerte sind in folgender Tabelle 2 und in Fig. 3 (s. S. 78) wiedergegeben.

Tabelle 2.

Nr.	Atom- prozent Mg	Atom- prozent Zn	Temperatur in $^{\circ}$		Eutektische Haltezeit in Sek.
			der primären Kristallisation	der eutekt. Kristallisation	
1	0	100.0	420	—	0
22	5	95	389	368	160
23	7.5	92.5	363		240
24	15	85	483	364	220
25	25	75	563	361	140
26	33.3 ($MgZn_2$)	66.7	589	—	0

IV. Die Legierungen $Cd + MgZn_2$.

Wir haben mit einer Reihe ternärer Legierungen experimentiert, welche die beiden Metalle Mg und Zn in demselben Verhältnisse wie in der Verbindung $MgZn_2$ enthalten. Dies kommt gleich einem Durchschnitt des Raumdigramms durch die gerade Linie $Cd-MgZn_2$.

Wir haben auf dieser Linie 16 Punkte direkt bestimmt und dabei gefunden, daß sich keine anderen festen Phasen als die Verbindung einerseits und das Cadmium (eventuell Cd-reiche Mischkristalle) andererseits abscheiden.

¹ Z. anorg. Chem. 49 (1906), 77.

MgZn₂ verhält sich hierbei wie ein einziges Metall. Unsere Zahlenergebnisse finden sich in der Tabelle 3 zusammengefaßt und in Fig. 4 graphisch wiedergegeben.

Tabelle 3.

Nr.	Atomprocente			Temperatur in °		Eutektische Haltezeit in Sek.
	Mg	Zn	Cd	der primären Kristallisation	der eutekt. Kristallisation	
26	33.3	66.7	(MgZn ₂)	589	—	—
27	32.1	64.2	3.7	570		
28	30.8	61.6	7.6	549	286	34
29	29.1	58.2	12.7	529	286	62
30	27.3	54.5	18.1	508	285	82
31	25	50	25	480	286	102
32	22.3	44.6	33.1	450	286	140
33	18.7	37.4	43.9	411	282	180
34	14.3	28.6	57.1	346	281	218
35	8.33	16.67	75.0	290	280	260
36	6.65	13.3	80.05		280	280
37	4.55	9.1	86.35	290	280	120
38	2.5	5.0	92.5	306	281	15
39	1.67	3.33	95	310	—	—
40	0.83	1.67	97.5	315	—	—
21	0	0	100.0	321	—	—

Das Diagramm zeigt ein einfaches Eutektikum bei 80.05 Atomprozenten Cd und 280°.

Es erhebt sich auch hier die Frage, ob sich aus den Cd-reicheren Legierungen Mischkristalle abscheiden. Bei den Legierungen mit 95 und 97.5 Atomprozenten Cd haben wir keine Deutung für ein Halten bei der eutektischen Temperatur finden können. Es scheint ferner, daß die Kurve der eutektischen Haltezeiten nicht bis zum Cd-Punkt reicht, daß somit Mischkristalle vorhanden sind.

Doch wollen wir die Frage über die Existenz von festen Lösungen in der Umgebung der Cd-Ecke hier nicht entscheiden, vielmehr dieselbe in der zweiten Abhandlung eingehender behandeln, weil für dieselbe der Verlauf der Erstarrungskurven im zweiten Teildreieck Mg—Cd—MgZn₂, entscheidend sein wird.

V. Die ternären Legierungen Zn + Cd + MgZn₂.

Schon aus dem Verlauf der drei binären Diagramme war es mit größter Wahrscheinlichkeit vorauszusehen, daß das ternäre

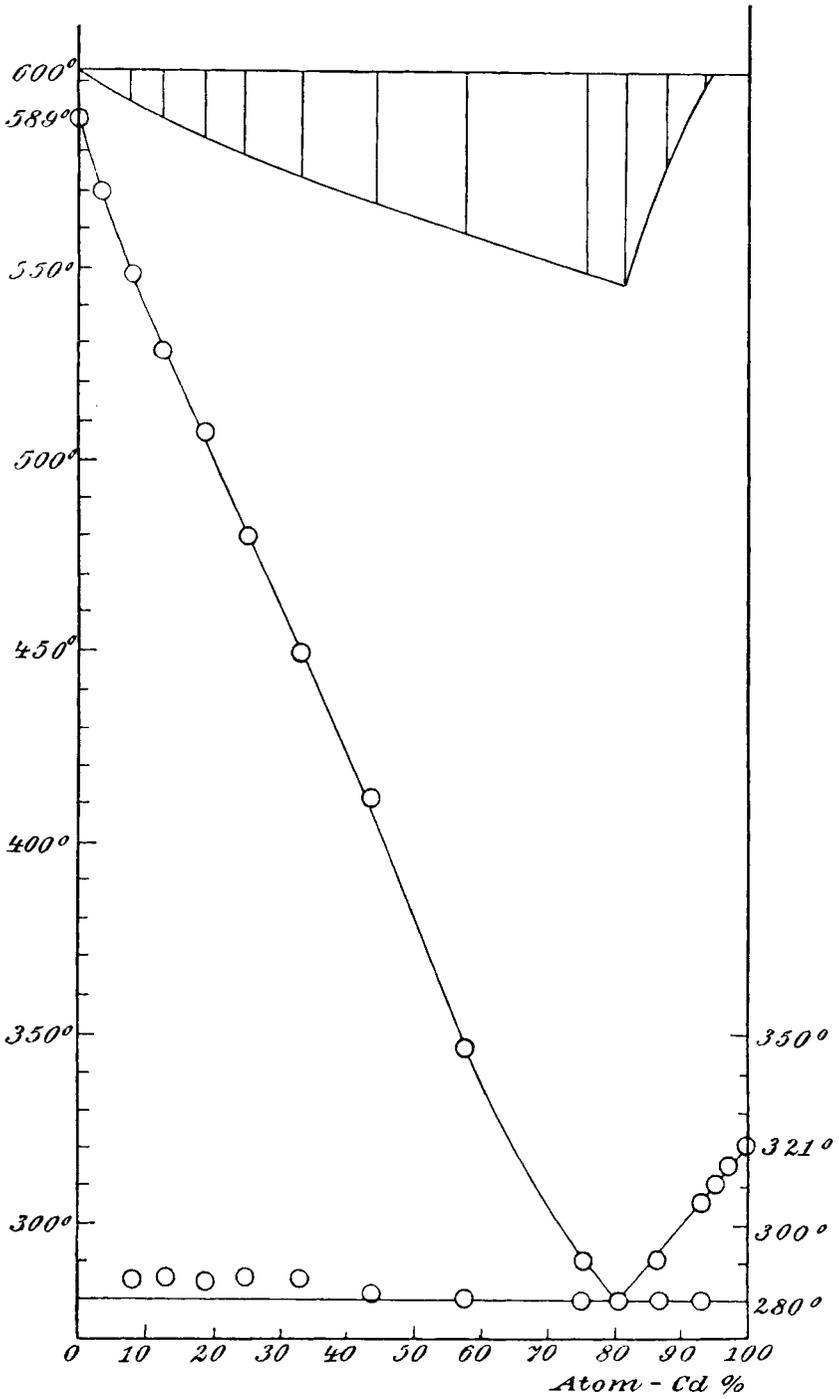


Fig. 4. Erstarrungsdiagramm des Systems Cd + MgZn₂.

System ein einfaches ternäres Eutektikum liefern würde; daß somit im Dreieck $Zn-Cd-MgZn_2$ ein einfaches Raumdiagramm vorhanden sein wird, wie solche schon von mehreren Forschern bei ternären Legierungen beobachtet worden sind und zuerst von CHARPY.¹

Aus der gegenseitigen Lage der drei binären eutektischen Punkte und deren Temperatur war ferner zu erwarten, daß das ternäre Eutektikum nahe an der Cd -Ecke gelegen sein sollte, und zwar besonders dicht an der $Zn-Cd$ -Achse.

Wir beschlossen somit die Untersuchung in der Weise zu führen, daß mehrere senkrechte Durchschnitte, alle parallel der Achse $Zn-MgZn_2$, untersucht werden sollten.

Von den drei eutektischen Linien sollte nämlich diejenige, welche vom binären eutektischen Punkt $Zn-MgZn_2$ ausgeht, die längste sein; sein Verlauf sollte durch die gewählte Arbeitsweise besonders genau festgestellt werden.

Von solchen Schnitten wurden fünfzehn ausgeführt; zehn davon liegen zwischen der Seite $Zn-MgZn_2$ und dem ternären Eutektikum. Dieselben sollen zunächst erläutert werden.

A. Die ersten zehn Durchschnitte von 5—70 Atomprozent Cd .

Die zehn Durchschnitte wurden bei 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 65 und 70 Atomprozent Cd geführt. Auf jedem wurden 5—10 Punkte direkt beobachtet. Die Endpunkte jedes Schnittes, welche auf der $Zn-Cd$ -Achse liegen, entsprechen ebensovielen Punkten des binären Diagramms. Diejenigen, welche auf der $MgZn_2-Cd$ -Seite liegen, sind meistens aus dem entsprechenden Diagramm graphisch interpoliert.

Die Theorie der Erstarrung ternärer Legierungen, wo sich weder Verbindungen noch Mischkristalle abscheiden, ist schon von mehreren Autoren entwickelt worden und brauchen wir dieselbe hier nicht näher zu erörtern. Wir verweisen dafür auf die Abhandlungen von CHARPY (l. c.), SAHMEN und WEGESACK,² JÄNECKE³ und GOERENS⁴.

Jede einzelne Legierung zeigt bei der Abkühlung im allgemeinen drei kritische Punkte, nämlich zwei Knicke und einen eutektischen

¹ Contribution à l'étude des alliages, Paris 1901.

² Zeitschr. phys. Chem. 59 (1907), 257; 60 (1907), 507.

³ Zeitschr. phys. Chem. 59 (1907), 697.

⁴ Z. f. Elektrochem. 15 (1909), 620.

Tabelle 4.

Nr.	Atomprozent			Temperatur in °		
	Mg	Zn	Cd	der primären Kristallisat.	der sekund. Kristallisat.	der eutekt. Kristallisat.
Schnitt 1. 5 Cd.						
2	0	95	5	394	—	263 ¹
41	5	90	5	361	344	259
42	7.5	87.5	5	349	349	257
43	10	85	5	390	347	257
44	12.5	82.5	5	420	345	254
45	15	80	5	472	342	256
46	20	75	5	523	340	259
47	25	70	5	547	330	256
48	30	65	5	562	298	259
—	31.67	63.33	5	(563) ²	—	(280) ³
Schnitt 2. 10 Cd.						
3	0	90	10	380	—	262 ¹
49	2.5	87.5	10	362	311	257
50	5	85	10	345	322	256
51	7.5	82.5	10	339	339	256
52	10	80	10	377	335	255
53	15	75	10	456	328	256
54	20	70	10	491	315	256
55	22.5	67.5	10	514	301	257
56	25	65	10	525	283	256
—	30	60	10	(541) ²	—	(280) ³
Schnitt 3. 15 Cd.						
4	0	85	15	364	—	260 ¹
57	2.5	82.5	15	347	298	256
58	5	80	15	331	320	256
59	10	75	15	381	318	256
60	15	70	15	443	310	256
61	20	65	15	477	290	256
62	25	60	15	511	271	256
—	28.33	56.67	15	(521) ²	—	(280) ³
Schnitt 4. 20 Cd.						
5	0	80	20	349	—	261 ¹
63	2.5	77.5	20	336	293	256
64	5	75	20	325	308	256
65	7.5	72.5	20	341	309	256
66	10	70	20	366	307	256
67	15	65	20	439	299	256
68	20	60	20	473	283	256
—	26.67	53.33	20	(499) ²	—	(280) ³

¹ Binäres Eutektikum Zn + Cd.

² Graphisch interpoliert.

³ Eutektikum MgZn₂ + Cd.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Nr.	Atomprozent			Temperatur in °		
	Mg	Zn	Cd	der primären Kristallisat.	der sekund. Kristallisat.	der eutekt. Kristallisat.
Schnitt 5. 30 Cd.						
6	0	70	30	332	—	262 ¹
69	2.5	67.5	30	314	278	256
70	5	65	30	301	301	257
71	7.5	62.5	30	340	292	256
72	10	60	30	368	290	256
73	12.5	57.5	30	392	288	256
74	15	55	30	412	285	256
75	20	50	30	450	270	256
—	23.33	46.67	30	(463) ²	—	(280) ³
Schnitt 6. 40 Cd.						
7	0	60	40	318	—	261 ¹
76	5	55	40	299	288	256
77	10	50	40	361	286	256
78	15	45	40	400	277	256
—	20	40	40	(423) ²	—	(280) ³
Schnitt 7. 50 Cd.						
8	0	50	50	308	—	262 ¹
79	2.5	47.5	50	—	277	256
80	5	45	50	282	282	257
81	10	40	50	357	272	257
82	15	35	50	377	280	—
—	16.66	33.34	50	(379) ²	—	(280) ³
Schnitt 8. 60 Cd.						
9	0	40	60	298	—	262 ¹
83	2.5	37.5	60	268	264	256
84	5	35	60	299	261	257
85	10	30	60	322	274	257
—	13.33	26.67	60	(334) ²	—	(280) ³
Schnitt 9. 65 Cd.						
10	0	35	65	289	—	262 ¹
86	2.5	32.5	65	264	264	258
87	5	30	65	288	262	256
88	10	25	65	315	278	—
—	11.67	23.33	65	(317) ²	—	(280) ³

¹ Binäres Eutektikum Zn + Cd.

² Graphisch interpoliert.

³ Eutektikum MgZn₂ + Cd.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Nr.	Atomprozent			Temperatur in °		
	Mg	Zn	Cd	der primären Kristallisat.	der sekund. Kristallisat.	der eutekt. Kristallisat.
Schnitt 10. 70 Cd.						
11	0	30	70	276	—	261 ¹
89	2.5	27.5	70	267	260	256
90	4	26	70	270	—	256
91	5	25	70	280	265	256
—	10	20	70	(302) ²	—	(280) ³

Halt. Der erste Punkt entspricht der primären Kristallisation eines der Bestandteile, der zweite der sekundären Abscheidung, d. h. der Begegnung einer eutektischen Linie, der dritte dem ternären Eutektikum. Bei einigen einzelnen Legierungen können der erste oder zweite Punkt wegfallen; so z. B. bei der Bestimmung Nr. 90.

Die numerischen Resultate sind in vorstehender Tabelle 4 wiedergegeben:

Der allgemeine Verlauf der Kurven auf jedem Schnitt zeigt das der Theorie entsprechende Bild. (S. Fig. 3, Tafel I bei SAHMEN u. WEGESACK, l. c. S. 262). Wir haben nicht für nötig gehalten unsere sämtlichen Diagramme hier wiederzugeben. Als Beispiel geben wir in Fig. 5 das Bild des bei 15% Cd er-

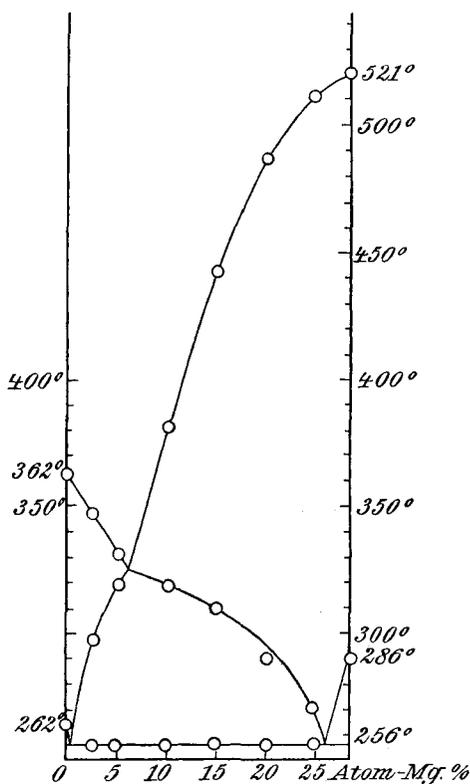


Fig. 5. Erstarrungsdiagramm der ternären Legierungen mit 15 Atomprozent Cd. (Durchschnitt 3.)

¹ Binäres Eutektikum Zn + Cd.

² Graphisch interpoliert.

³ Eutektikum MgZn₂ + Cd.

haltenen Diagramms wieder. Fig. 5 a gibt die Abkühlungskurven der entsprechenden Legierungen.

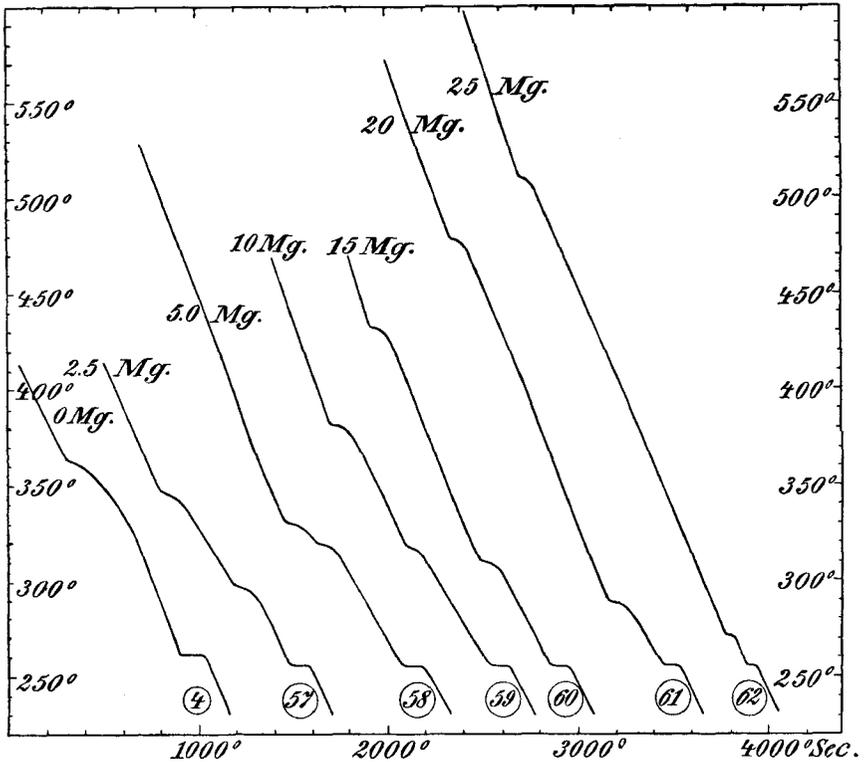


Fig. 5 a. Abkühlungskurven der Legierungen mit 15 Atomprozent Cd.
(Durchschnitt 3.)

Um das Gesamtbild besser ersichtlich zu machen, haben wir in Fig. 6 sämtliche zehn Kurven der primären Kristallisation zusammengefasst. Um sie besser sichtbar zu machen, haben wir eine Art Perspektive benutzt, wie es aus der Figur ohne weiteres ersichtlich ist. Punkt *E* stellt den ternären eutektischen Punkt dar.

B. Die fünf Schnitte von 75—95 Atomprozent Cd.

Dieselben sind genau wie die früheren untersucht worden. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle 5 zusammengefasst.

Schnitt 11 (75% Cd) schneidet die eutektische Linie, welche vom binären Eutektikum $MgZn_2$ —Cd ausgeht, und wird somit benutzt um den Verlauf der letzteren zu bestimmen.

Die übrigen Schnitte 12—15 liegen ganz im Cadmium-Gebiete

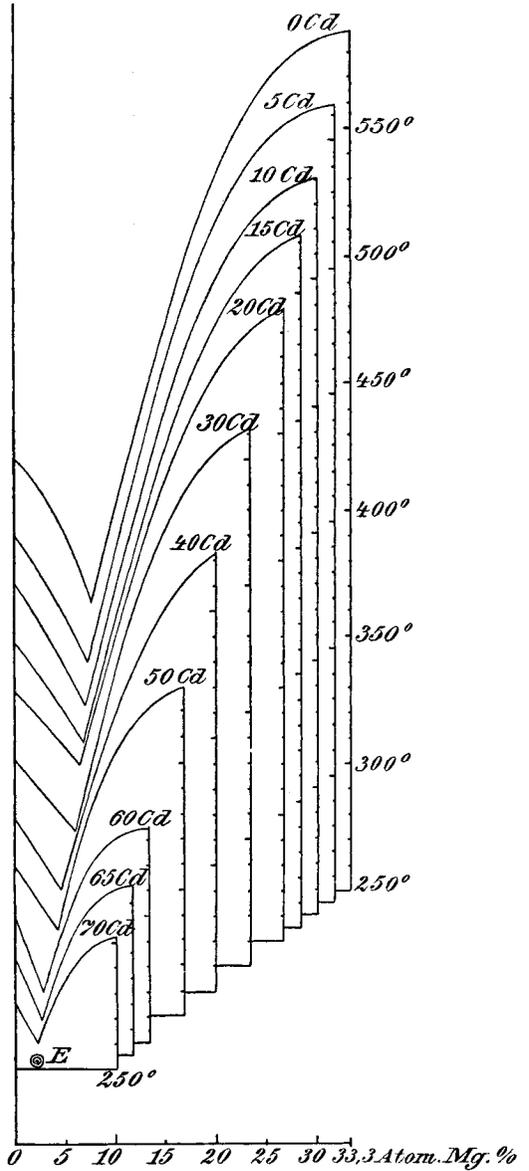


Fig. 6. Kurven der primären Kristallisation. (Schnitte 1—10.)

Tabelle 5.

Nr.	Atomprozent			Temperatur in °		
	Mg	Zn	Cd	der primären Kristallinat.	der sekund. Kristallinat.	des eutekt. Kristallinat.
Schnitt 11. 75 Cd.						
13	0	25	75	264	—	262 ¹
92	1	24	75	263.5	259	256
93	2	23	75	263		258
94	3	22	75	267		258
95	4	21	75	277	268	256
96	5	20	75	280	272	256
35	8.33	16.67	75	290	—	280
Schnitt 12. 80 Cd.						
14	0	20	80	280	—	262 ¹
97	1	19	80	279		256
98	2	18	80	279	258	256
99	3	17	80	279	261	256
100	4	16	80	278	266	256
101	5	15	80	278	272	256
—	6.67	13.33	80	(280) ²	—	280 ¹
Schnitt 13. 91 Cd.						
—	0	9	91	(298) ²	—	262 ³
102	1.5	7.5	91	298		255
103	2	7	91	299		256
104	2.5	6.5	91	300		257
—	3	6	91	(302) ²	—	280 ³
Schnitt 14. 92.5 Cd.						
17	0	7.5	92.5	302	—	262 ¹
105	1.5	6	92.5	302		255
38	2.5	5	92.5	306	—	281 ³
Schnitt 15. 95 Cd.						
18	0	5	95	310	—	—
106	1	4	95	309	—	—
39	1.67	3.33	95	310	—	—

und dienen dazu, die Form der entsprechenden Fläche zu ermitteln. Der mit besonderer Sorgfalt untersuchte Schnitt 12 (bei 80% Cd)

¹ Binäres Eutektikum Zn + Cd.

² Graphisch interpoliert.

³ Eutektikum MgZn₂ + Cd.

deckt sich fast mit der Isotherme 280°; Schnitt 13 (91% Cd) mit derjenigen von 300°. Die Legierung 106 (bei 95% Cd) gibt kein Halt beim ternären Eutektikum. Dieses Verhalten entspricht wahrscheinlich der Mischkristallbildung und steht mit dem Befund bei den entsprechenden binären Legierungen in Einklang.

Wir haben ferner noch einen Schnitt (16) in anderer Richtung, nämlich parallel der Achse Mg—Cd, geführt. Derselbe liegt ebenfalls ganz im Cd-Gebiete und hilft denselben besser zu erkennen.

Tabelle 6.

Nr.	Atomprozent			Temperatur in °		
	Mg	Zn	Cd	der primären Kristallisat.	der sekund. Kristallisat.	des eutekt. Kristallisat.
	Schnitt 16. 15 Zn.					
15	0	15	85	289	—	262 ¹
107	1	15	84	281	—	256
108	3	15	82	280	—	256
101	5	15	80	280	272	256
—	7.5	15	77.5	(285) ²	—	280 ³

C. Das ternäre Eutektikum.

Wir haben es versucht die Lage des ternären eutektischen Punktes so genau als möglich festzustellen. Die entsprechende Temperatur wird aus der Gesamtheit der Versuche zu ca. 250° fixiert.

Wenn man die am genauesten bekannte binäre eutektische Linie, nämlich diejenige, welcher der Ausscheidung von Zn + MgZn entspricht, auf eine Ebene entwickelt zeichnet, so erhält man graphisch für das ternäre Eutektikum eine wahrscheinliche Zusammensetzung von 73% Cd, 25% Zn und 2% Mg. Mit einer Probe dieser Zusammensetzung haben wir auch tatsächlich experimentiert und dabei nur das Halten bei 256° beobachtet.

Dafs das ternäre Eutektikum von diesem Punkt sehr wenig entfernt sein kann, ergibt sich aus folgender Tabelle 7. Aus derselben ersieht man, dafs die Haltedauer bei 256° bei dieser Legierung (Nr. 109) die längste unter den um diesen Punkt liegenden Legierungen ist. Die Haltezeiten sind immer auf 20 g umgerechnet.

¹ Binäres Eutektikum Zn + Cd.

² Graphisch interpoliert.

³ Eutektikum MgZn₂ + Cd.

Tabelle 7.

Nr.	Atomprozente			Haltezeit bei 256° in Sek.
	Mg	Zn	Cd	
89	2.5	27.5	70	230
	4	26	70	
109	2	25	73	272
92	1	24	75	202
	2	23	75	
94	3	22	75	188

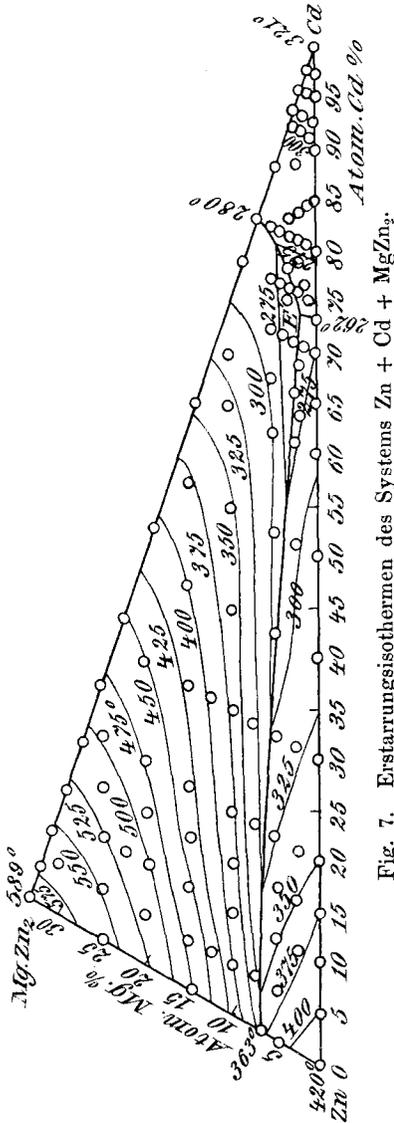


Fig. 7. Erstarrungsisothermen des Systems Zn + Cd + MgZn₂.

Das Gesamtbild der Erstarrungserscheinungen wird in der Fig. 7 dargestellt, auf welche die Isothermen der primären Kristallisation von 25° zu 25° gezeichnet sind.

Die mit Kreisen umgebenen Punkte bezeichnen die Legierungen, die direkt studiert wurden.

Das ganze Gebiet wird von den drei binären eutektischen Linien in drei Felder geteilt, welche der primären Ausscheidung des Zinks, des Cadmiums und der Verbindung MgZn₂ entsprechen. Von den dreien ist das letztere bei weitem das ausgedehnteste.

Die Frage, ob sich aus den Cd-reicheren Legierungen binäre oder ternäre Mischkristalle ausscheiden, soll in der zweiten Abhandlung näher erörtert werden.

Padua, Insitut für allgem. Chemie der Universität, Juni 1910.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juni 1910.