Das Erstarrungsbild der Silber-Arsen-Legierungen.

Von W. HEIKE und A. LEROUX.

Mit 1 Figur im Text und 4 Tafeln.

Mit der metallographischen Untersuchung der oben genannten Legierungsreihe haben sich bisher nur K. FRIEDRICH und A. LEROUX¹ befaßt. Da sie jedoch nur Zusammensetzungen prüfen konnten, die weniger als 25 At.-% (etwa 18 Gew.-%) Arsen enthielten, war das Ergebnis recht unvollständig und für ein sicheres Urteil über den Zustand dieser Legierungen nicht gut brauchbar. Ihr Schaubild besteht aus einem Kurventeile, der der Kristallisation eines sehr silberreichen Mischkristalles entspricht, und einer eutektischen Horizontalen bei 528°; die Zusammensetzung des Eutektikums hat aber nicht mehr aufgefunden werden können. Die silberreichen Mischkristalle sollen etwa bis zu 1.5 At.-% (ungefähr 1 Gew.-%) Arsen enthalten.

Unsere Aufgabe war, die Versuche zu vervollständigen und die früheren Forschungsergebnisse nachzuprüfen. Wir bedienten uns zu unseren thermischen Untersuchungen eines flaschenförmigen Schmelzgefäßes aus Porzellan oder „Siloxyd“, das nach dem Beschicken mit den beiden Stoffen Silber und Arsen ausgepumpt und zugeschmolzen wurde. In den Boden dieses Gefäßes ist eine einseitig geschlossene Röhre eingeformt, in die die Lötstelle des Thermoelementes zu liegen kommt.² Die Schmelzung erfolgt in einem elektrisch geheizten Röhrenofen, der drehbar auf einem Gestelle angebracht ist, damit das Schmelzgut gründlich gemischt werden kann. Eine weitere Einrichtung bezweckt, während der Drehung das Schmelzgefäß an seiner Stelle unbeweglich festzuhalten. Im übrigen ist der Ofen während der Erhitzung vollständig geschlossen bis auf eine enge Öffnung im Boden, durch die das Thermoelement eingeführt wird.

Ist der Arsengehalt der zu prüfenden Legierungen so groß, daß das Schmelzgefäß nicht mehr ohne eine schützende Hülle dem Dampfdrucke standhalten würde, so kommt es in ein sich nach einer Seite verjüngendes starkes Porzellanrohr, das nun mit Sand gefüllt und

¹ *Metallurgie*, III. Jahrg. (1906), Heft 6.

² Näheres: *Int. Zeitschr. f. Metallographie* 4 (1913), Heft 2.

durch einen Deckel fest verschlossen wird. Das Thermoelement gelangt wieder von der unteren Ofenseite durch die Verjüngung des Porzellanrohres hindurch an seinen Platz und wird nun durch eine besondere Vorrichtung festgeklemmt. Der für diese Versuche gebaute Ofen ist natürlich größer als der oben erwähnte, kann aber auch zum Zwecke der Mischung bequem gedreht werden.

Das verwendete Silber war chemisch reines Elektrolytsilber der kgl. Halsbrücker Hütte bei Freiberg, das Arsen solches der Marke „Kahlbaum“, das in luftleeren Glasröhren verschickt wird und deshalb auch vollkommen unoxydiert ist. Das Thermoelement war bei der beschriebenen Versuchsanordnung mit Hilfe der Schmelzpunkte von Blei, Antimon und Silber geeicht worden. Die Menge des Schmelzgutes betrug 10 und 15 g.

Tabelle 1.

Nr.	Arsengehalt		Wärmetönungen Grad C.			
	Gewichts- %	Atom-	I	II	III	IV
1	0.00	0.00	961.5	—	—	—
2	2.00	2.85	929	(595)	—	—
3	3.00	4.26	908	(595)	—	—
4	4.90	6.90	875	595	(540)	undeutlich
5	10.00	13.78	763	595	539	374
6	13.90	18.85	651	595	540	374
7	18.90	25.10	—	—	539	374
8	28.35	36.27	622	—	540	374
9	36.00	44.73	648	—	540	374
10	46.76	55.80	658	—	540	374
11	57.50	66.06	683	—	540	374
12	64.66	72.47	715	—	539	374
13	80.90	85.80	763	—	539	374
14	86.40	90.13	778	—	540	undeutlich
15	99.30	99.51	812	—	539	—
16	100.00	100.00	814.5	—	—	—

Aus der Tabelle 1 ist zu entnehmen, welche Wärmetönungen vorhanden sind und wo sie liegen. Und das auf Grund dieser Tafel und des mikroskopischen Befundes gezeichnete Schaubild über die Vorgänge bei der Erstarrung und weiteren Abkühlung der Legierungen ist durch Fig. 1 in der c-t — Ebene dargestellt. Es ist im allgemeinen dadurch gekennzeichnet, daß mit Ausnahme eines kleinen Bereiches auf der linken Seite überall Eutektikum auftritt; jedoch sind noch zwei wesentliche Wärmetönungen festgestellt worden, die bei den früheren Untersuchungen übersehen worden sind. Die erste bei 595° gelegene bedeutet die Einwirkung einer flüssigen auf eine feste

Phase unter Bildung eines Mischkristalles β , die zweite den eutektoidischen Zerfall dieses Mischkristalles bei 374°C .

Die höher gelegene war wohl deutlich als solche erkenntlich, aber nicht sehr stark ausgeprägt. Sind die hier aufeinander wirkenden Mengen nur einigermaßen nennenswert, so ist die Umsetzung bei gewöhnlicher Abkühlung unvollständig, und das Gefüge zeigt drei Bestandteile: die beiden Mischkristalle α und β (letzteren bei langsamerer Abkühlung auch wohl eutektoidisch zerfallen) und das Erstarrungseutektikum (Fig. 11). War die an der Umwandlung teilnehmende Mutterlauge bis auf kleine Pünktchen aufgezehrt und läßt

Fig. 1.

man nun vollends abkühlen, so wirken diese Pünktchen bei dem eutektoidischen Zerfalle des Kristalles β als Keime, und man erhält ein Bild ähnlich wie Fig. 15: inmitten des Mischkristalles β , der häufig noch nichts von einem deutlichen Zerfalle zeigt, liegt eine mehr oder weniger große, scharf begrenzte Stelle mit gut sichtbarem Eutektikum; jedoch ist das eutektische Gefüge erheblich feiner als das des Erstarrungseutektikums und von der gewöhnlichen lamellaren Form des Eutektoids durch das punktförmige Auftreten des Arsens verschieden. Dieses Eutektoid, so muß man es seinem Wesen nach wohl bezeichnen, läßt sich ebenso wie das Erstarrungseutektikum leicht durch Ätzung mit Kalilauge zum Vorschein bringen und kann mit diesem bei oberflächlicher Betrachtung verwechselt werden, obwohl bei stärkerer Vergrößerung deutliche Unterschiede wahrzunehmen sind. Nicht in jedem β -Kristall ist es anzutreffen, sofern

die Abkühlung nicht allzu schnell vor sich ging, und wird gänzlich zum Verschwinden gebracht, wenn der Metallkönig hinreichend lange in einer Temperatur verweilt, die nicht weit unter der Umwandlungstemperatur liegt. Dann wird kein punktförmiges, sondern ein lamellares Eutektoid erhalten (Fig. 16).

Welches sind nun die dem wirklichen Gleichgewichtszustande entsprechenden Arsengehalte der Mischkristalle α und β bei 595° ? Nach dem Verlaufe der Abkühlung schien die Sättigung des Kristalles α unter 3 At.-% (etwa 2 Gew.-%) Arsen zu liegen, da eine solche Legierung noch eine Wärmetönung verriet; bei 6.9 At.-% (4.9 Gew.-%) erreichte diese sogar schon ziemlich den Höchstbetrag, der von hier bis zu 13.8 At.-% (10 Gew.-%) ungefähr derselbe blieb. Demgegenüber zeigten längere Zeit dauernde Glühversuche dicht unterhalb der Umwandlungstemperatur, die mit einem Abschrecken der Proben in Eiswasser beendet wurden, daß die Legierungen mit 2.85 (2) und 4.25 At.-% (3 Gew.-%) Arsen vollständig homogen waren und nur den Kristall α enthielten, während die mit 6.9 At.-% etwas mehr von dem Kristall β aufwies, als die ebenfalls geglühte, aber langsam abgekühlte Legierung derselben Zusammensetzung, deren Gefüge in der Fig. 12 wiedergegeben ist. Die Sättigungsgrenze des Kristalles α bei 595° liegt also ungefähr zwischen 6 und 6.5 At.-% Arsen.

Danach erreichen also bei der gewöhnlichen Abkühlung die ungesättigten α -Kristalle nicht völlig ihren Gleichgewichtszustand, so daß bei der Umwandlungstemperatur noch Mutterlauge vorhanden ist, die sich dann mit den Kristallen umsetzt. Läßt man diese Legierungen sehr langsam erstarren, so geben sie hier keine Wärmetönung; bei der oben erwähnten mit 6.9 At.-% ist sie aber wesentlich schwächer geworden.

Auf diesen Umstand, daß ohne besondere Vorkehrungen kein völliger Gleichgewichtszustand zu erhalten ist, und auf jenen anderen, daß in solchen schnell abgekühlten Legierungen ein verhältnismäßig grobes punktförmiges Eutektoid vorgefunden wird, ist es zurückzuführen, daß nach der früheren Arbeit über diesen Gegenstand selbst in Legierungen mit 2 At.-% Arsen noch Erstarrungseutektikum vorkommen soll.

In gleicher Weise wurde durch Glühen und die sich anschließende mikroskopische Untersuchung auch die dem Gleichgewichte entsprechende Zusammensetzung des Kristalles β für die Temperatur 595° bestimmt. Sie liegt ziemlich genau bei 10.5 At.-% (7.5 Gew.-%) Arsen. Die Fig. 14, die von dem Schliffe einer geglühten und lang-

sam abgekühlten Legierung mit 10.0 At.-% (7.2 Gew.-%) Arsen abgenommen ist, stimmt, was die Mengenverhältnisse der Gefügebestandteile betrifft, genau überein mit dem Bilde, das uns eine geglühte und abgeschreckte Legierung derselben Zusammensetzung bietet.

Die Dauer des Glühens betrug je nach dem Arsengehalte 3 bis 6 Stunden, eine Zeit, die in allen Fällen genügte, die Umsetzung zu vervollständigen.

Aus dem Vergleiche der Gefügebilder, die uns von einer etwas unter 595° abgeschreckten und einer sehr langsam während mehrerer Stunden abgekühlten Legierung geliefert werden, ist zu entnehmen, daß die Zusammensetzung des Kristalles β sich bei der weiteren Abkühlung gar nicht ändert, während der Mischkristall α mit abnehmender Temperatur ein wenig reicher an Arsen wird. Die bei 500° abgeschreckten Proben hatten ziemlich genau das Gefüge der bei 595° abgeschreckten.

Der eutektoidische Zerfall des Mischkristalles β wird durch eine Wärmewirkung angezeigt, die im Höchstfalle die Abkühlung auf die zweieinhalbfache Zeit verlängert. Bei der mikroskopischen Betrachtung kann jedoch der Mischkristall noch fast homogen erscheinen, wenn die Erkaltung nur einigermaßen schnell vonstatten gegangen ist. Daher gelingt es auch leicht, die feste Lösung durch Abschrecken vollkommen zu unterkühlen. Verzögert man aber die Abkühlung in dem fraglichen Temperaturgebiete, so tritt das Eutektoid in deutlichen Lamellen hervor (Fig. 15 und 16). Fig. 17 ist einer Legierung mit 13.8 At.-% (10 Gew.-%) entnommen, die 4 Stunden dicht unter der Umwandlungstemperatur und nach langsamer Abkühlung 13 Stunden bei 360° geglüht wurde. Neben dem Zerfallseutektikum ist auch eine kleine Stelle des Erstarrungseutektikums mit abgebildet. An einigen Stellen des Schliffes waren die Arsenlamellen des Eutektoids bereits deutlich zu kleinen Punkten umgeformt.

An der Legierung mit 85.8 At.-% (80.9 Gew.-%) Arsen, deren Gefüge durch Fig. 9 wiedergegeben wird, ist bemerkenswert, daß sie keine Spur von Erstarrungseutektikum, sondern außer den großen Arsenkristallen nur Zerfallseutektikum aufweist. Sie war in dem großen Ofen mit der das Schmelzgefäß schützenden Vorrichtung geschmolzen und sehr langsam darin erkaltet: das ganze Arsen des Eutektikums hat sich in die großen Arsenkristalle eingeformt. Die Wärmetönung bei 540° war noch sehr ausgeprägt.

Das bei der Erstarrung sich bildende Eutektikum zeigt in den meisten Fällen eine Neigung zur Unterkühlung, deren Betrag in der

Regel 10 bis 20° ausmacht. Als Folge davon ergeben sich zuweilen Bilder wie in Fig. 7. In diesem Falle erreichte übrigens die Unterkühlung den Höchstbetrag von 30° . Daß die Erstarrungstemperatur sich veränderte, haben wir nicht beobachtet.

Die genaue eutektische Mischung wurde durch mikroskopische Prüfung verschieden zusammengesetzter Legierungen ermittelt und besteht aus 25.1 At.-% (18.9 Gew.-%) Arsen und 74.9 At.-% (81.1 Gew.-%) Silber (Fig. 5).

Die eutektische Legierung hat die besondere Eigentümlichkeit, daß sie vollkommen unterkühlt werden kann. Unsere darauf zielenden Versuche wurden mit einem 13.8 At.-% Arsen enthaltenden Metallkönig angestellt, da arsenreichere weit weniger leicht in der geeigneten Weise zu behandeln sind. Die Fig. 18 ist aus dem Schliffe einer Probe genommen, die bei 550° in Eiswasser abgeschreckt wurde. Schon beim Ätzen zeigt sich ein wesentlicher Unterschied gegenüber den nicht abgeschreckten Legierungen: während hier das Gefüge in kurzer Zeit durch Kali- oder Natronlauge entwickelt wird, kann man abgeschreckte Stücke eine Stunde lang, ja auch mit warmer Kalilauge behandeln, ohne sein Ziel zu erreichen. Bei seitlicher Draufsicht auf die Schlifffläche ist allerdings selbst ohne Ätzung die Verschiedenartigkeit des Gefüges zu erkennen, bei senkrechter Beleuchtung im Mikroskope verschwindet sie aber fast völlig. Erst eine kalte oder angewärmte Cyankaliumlösung bringt sie gut zum Vorschein, da der dem Eutektikum entsprechende Bestandteil je nach der Wirkung des Ätzmittels mehr oder weniger dunkel wird. Fig. 18 gibt eine Stelle einer so geätzten Fläche wieder. Der dunklere Bestandteil blieb selbst bei der Benutzung des Apochromats 2 mit 1.30 Apertur vollkommen homogen (vgl. die tausendfache Vergrößerung in Fig. 20). Nur einige wenige Stellen ließen den eben beginnenden Zerfall erkennen; eine solche findet sich, 500fach vergrößert, in Fig. 21.

Daß es tatsächlich nur diese eine bestimmt zusammengesetzte Legierung ist, die sich unterkühlen läßt, geht aus der Fig. 19 hervor. In diesem Falle wurde die Probe bei 590° abgeschreckt, und man erkennt, daß alles Silber, welches sich über jenen Gehalt hinaus bei dieser Temperatur in der Mutterlauge befand, bei dem Abschrecken abgeschieden wurde.

Durch Anlassen wird der erzwungene Zustand wieder beseitigt, doch ist zu einem deutlichen Erfolge eine Temperatur von wenigstens 300° erforderlich.

Die Erscheinung ist zwar ungewöhnlich, aber bei mehreren Prüfungen einwandfrei festgestellt worden. Wir fügen aber hinzu, daß nur dann auf einen Erfolg gerechnet werden kann, wenn die Abkühlungsverhältnisse so günstig wie möglich sind.

Auf der rechten Seite des eutektischen Punktes gibt es ebenso wie auf der linken nur eine flüssige Phase.

Im festen Zustande vermag das Arsen kein Silber zu lösen, wie aus Fig. 10 hervorgeht. Auch ließ diese Legierung bei 540° noch eine schwache Wärmetönung erkennen.

Der Schmelzpunkt des Arsens ist bereits früher durch einen von uns nach dem gleichen, aber weniger vollkommenen Verfahren zu 830° bestimmt worden.¹ Wir haben jedoch mit unserer neuen Einrichtung, die ein ruhiges und sicheres Arbeiten gestattet, die Bestimmung unter Aufwendung der größten Sorgfalt wiederholt, indem jeder sie für sich, zum Teil mehrfach, ausgeführt hat. Als Schmelzgefäße wurden solche aus „Siloxyd“ verwendet. Bei diesen hatte das in den Boden eingelassene Thermoelementschutzrohr die vorgeschriebene Länge von 20 mm und war auch in der Weite gut passend, während die bei den früheren Versuchen gebrauchten Porzellangefäße ein zu kurzes und zu weites Rohr hatten, wodurch die Ergebnisse etwas getrübt werden können. Neuerdings werden allerdings auch diese in richtiger Weise angefertigt.

Die freien Enden der Elementdrähte lagen in Eiswasser und das Thermoelement war mit den schon früher genannten Metallen Blei, Antimon (der Marke „Kahlbaum“) und chemisch reinem Elektrolytsilber auf das Genaueste geeicht worden.

Bei der Erhitzung des Arsens stand der Zeiger zwischen $800\frac{1}{2}$ und 801° , bei der Abkühlung auf 801° nach einer Unterkühlung von 70° . Die Eichung des Elementes erfordert einen Zuschlag von 13.3° . Demnach ist die Erstarrungstemperatur des Arsens abgerundet $814\frac{1}{2}^{\circ}$, und wir glauben sagen zu können, daß diese Temperatur auf $\pm 1\frac{1}{2}^{\circ}$ genau festgelegt ist. Unser Ergebnis stimmt übrigens gut mit dem GOUBAUS überein, der im vorigen Jahre² nach einem besonderen Verfahren den Schmelzpunkt bei 817° gefunden hat. GOUBAU hat die Abdichtung zwischen dem Schmelzgefäße und dem in dieses hineingestellten Thermoelementschutzrohre durch Arsen selbst bewirkt, indem er im oberen Teile des Gefäßes die Arsendämpfe durch künstliche Abkühlung verdichtete.

Über die Entwicklung des Gefüges ist bereits einiges kurz er-

¹ *Int. Zeitschr. f. Metallographie* 6 (1914), Heft 3.

² *Compt. rend.* 158 (1914), S. 121.

wähnt worden. Wir wollen aber hier im Zusammenhange darüber berichten. Das Erstarrungseutektikum ist schon ohne weiteres nach dem Polieren von dem zuerst erstarrten Bestandteil zu unterscheiden, insbesondere bei Tageslicht, da das Arsen etwas dunkler ist als das Silber. Jedoch wird die Unterscheidung durch die Ätzung wesentlich besser. Als Ätzmittel wurde kalte verdünnte Kalilauge benutzt. Für die Ätzung der unterkühlten eutektischen Legierung war allerdings, wie früher schon erwähnt, die Kalilauge viel weniger geeignet als verdünnte Cyankaliumlösung, die sowohl kalt als auch warm angewendet werden kann. Ebenso wird das Eutektoid am besten mit dieser letzten Lösung hervorgebracht, und bisweilen muß ziemlich lange geätzt werden. Zur Behandlung der Legierungen, die die beiden Mischkristalle α und β enthalten, dient gleichfalls Cyankaliumlösung. Sind sie aber abgeschreckt, so ist häufig auch diese Ätzung erfolglos. Man gelangt dann zum Ziele, wenn die Lösung mit etwas Alkalisulfid versetzt und, wenn nötig, erwärmt wird. In diesem Falle wird der Mischkristall α dunkel, während β hell bleibt. Die Behandlung mit Cyankaliumlösung hat leicht eine ungleichmäßige und unschöne Ätzung zur Folge, die bei der photographischen Wiedergabe oder bei sehr zartem Gefüge störend ist. Deshalb empfiehlt es sich im allgemeinen, nach der Ätzung den Schliff behutsam über weichen, mit Alkohol befeuchteten Sammt zu streichen.

Die Zusammensetzung aller Legierungen wurde auf chemischem Wege nachgeprüft. Wir haben aber lediglich das Silber bestimmt und zwar nach dem VOLHARDSchen Rhodanverfahren, nachdem wir uns durch Versuche überzeugt hatten, daß es bei stark wechselndem Mengenverhältnisse von Arsen zu Silber gute Ergebnisse liefert.

Aus dem Mitgeteilten geht hervor, daß irgendeine chemische Verbindung von Silber und Arsen nicht besteht. Nach Angaben mineralogischer Lehrbücher und nach einer anderen Quelle¹ sollte es eine solche von der Form Ag_3As geben.

Ein erwähnenswertes Nebenerzeugnis unserer Arbeiten ist das Haarsilber, das in feinen, zahlreichen, etwa 1 mm langen Fäden auf der freiliegenden Oberfläche eines Metallkönigs mit 13.8 At.-% (10 Gew.-%) Arsen gewachsen war (Fig. 22). Wie schon früher gesagt, wurde diese Legierung 4 Stunden lang etwas unterhalb 595° und nach langsamer Abkühlung 13 Stunden bei 360° gehalten.

¹ DESCAMS, *Compt. rend.* 86, S. 1022.

Freiburg i. Sa., *Metallographisches Institut der Kgl. Bergakademie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1915.

Fig. 2. 6.9 Atpr. As. Gewöhnlich abgekühlt, daher noch Eutektikum. Mit Kalilauge geätzt. 70 $\times$ vergr.

Fig. 3. 13.8 Atpr. As. β + Eutektikum. 70 $\times$ vergr.

Fig. 4. Wie Fig. 3, aber 265 $\times$ vergr.

Fig. 5. 25.1 Atpr. As. Eutektikum. 70 $\times$ vergr.

Fig. 6. 44.7 Atpr. As. As + Eutektikum. 7 $\times$ vergr.

Fig. 7. Wie Fig. 6, aber 70 $\times$ vergr.

Fig. 8. 72.5 Atpr. As.
As + Eutektikum. 70 × vergr.

Fig. 9. 85.8 Atpr.
As + Eutektoid. 400 × vergr.

Fig. 10. 99.5 Atpr. As.
As + β. 70 × vergr.

Fig. 11. 10.0 Atpr. As. α + β + Eutekt.
Unvollst. Umwandlung. 400 × vergr.

Fig. 12. 6.9 Atpr. As.
α(hell) + Eutektoid(dunkel). 65 × vergr.

Fig. 13. 9.0 Atpr. As,
sonst wie Fig. 12. 65 $\times$ vergr.

Fig. 14. 10.0 Atpr.,
sonst wie Fig. 12. 65 $\times$ vergr.

Fig. 15. Eutektoid aus Fig. 12.
400 $\times$ vergr.

Fig. 16. Nur lamellares Eutektoid
aus Fig. 12. 400 $\times$ vergr.

Fig. 17. 13.8 Atpr. As.
Eutektoid + Eutektikum. 13 St. bei 360°.
770 $\times$ vergr.

Fig. 18. 13.8 Atp. As. Bei 550° abgeschreckt. Unterkühltes Eutektikum dunkel. $70\times$ vergr.

Fig. 19. Wie Fig. 18, aber bei 590° abgeschreckt. $190\times$ vergr.

Fig. 20. Wie Fig. 18. Vollständig unterkühltes Eutektikum. $1000\times$ vergr.

Fig. 21. Wie Fig. 18. Nicht vollkommen unterkühltes Eutektikum. $500\times$ vergr.

Fig. 22. Wie Fig. 17. Haarsilber. $5\times$ vergr.