

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische  
Chemie der Universität Göttingen.**

XXIII.

**Über Silber-Zinklegierungen.**

Von

G. I. PETRENKO.

Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel.

Die Silber-Zinklegierungen sind schon oft der Gegenstand von Untersuchungen gewesen, und es liegen über dieselben eine große Anzahl von Angaben vor. Jedoch bei näherer Bekanntschaft mit der Literatur dieser Legierungen ergab sich, daß die Frage nach dem Vorhandensein von bestimmten Verbindungen zwischen diesen beiden Metallen nicht als endgültig gelöst betrachtet werden kann. Zuerst hat die Schmelzkurve der Ag-Zn-Legierungen GAUTIER<sup>1</sup> bestimmt, nach dessen Beobachtungen die Kurve ein deutliches Maximum hat, das der bestimmten chemischen Verbindung  $\text{ZnAg}_2$  entspricht. HEYCOCK und NEVILLE,<sup>2</sup> die ihre Beobachtungen ein Jahr später veröffentlicht haben, kommen zum Schlusse, daß wegen des Nichtvorhandenseins von Maximas auf der Schmelzkurve es schwer ist, bestimmte Verbindungen zwischen beiden Metallen nachzuweisen. Doch halten sie die Existenz folgender Verbindungen für wahrscheinlich:  $\text{Ag}_3\text{Zn}_2$ ,  $\text{AgZn}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$ ,  $\text{AgZn}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$  und  $\text{AgZn}_3$ . Bei den Zusammensetzungen, welche den Formeln  $\text{Ag}_3\text{Zn}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  und  $\text{Ag}_9\text{Zn}_5$  entsprechen, finden sich Knicke auf der Kurve, welche den Beginn der Kristallisation beschreibt, dagegen ist es nicht ersichtlich, aus welchen Indizien HEYCOCK und NEVILLE die Existenz der Verbindungen  $\text{AgZn}$ ,  $\text{AgZn}_2$  und  $\text{AgZn}_3$  ableiten.

---

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 1896 und Contribution à l'étude des alliages, 1901.

<sup>2</sup> *Journ. Chem. Soc.* [1] 71 (1897), 417.

Dazu kommt, daß ihre Angaben über die Mikrostruktur der Legierungen so spärlich sind, daß man aus denselben keinerlei Stütze für die von ihnen geäußerte Ansicht ableiten kann. Außerdem haben HEYCOCK und NEVILLE vermutet, daß im Intervall der Konzentration von 26—40 % sich zwei Schichten bilden. Nach meinen Beobachtungen erwies sich diese Vermutung als nicht richtig.

HERSCHKOWITSCH<sup>1</sup> versuchte die Anzahl der Verbindungen zwischen Ag und Zn durch Messung der elektromotorischen Kraft dieser Legierungen zu bestimmen. Die Potentialkurve hat einen Knick bei der Konzentration von 80 Atomproz. Zn, die der Verbindung  $\text{AgZn}_4$  entspricht. Endlich ist noch die Arbeit MAEYS<sup>2</sup>, der die Volumenmethode benutzte, zu erwähnen. Die von ihm konstruierte Volumenkurve hat einen Knick bei 80 Atomproz. Zn, und deshalb nimmt MAEY für die Legierungen Ag-Zn die Verbindung  $\text{AgZn}_4$  an. Um seine Schlusfolgerung zu bekräftigen, stützt sich MAEY einerseits auf die Angaben von HERSCHKOWITSCH, und anderseits auf die Schmelzkurven HEYCOCK-NEVILLE:

„Auch die Erstarrungskurve nach HEYCOCK und NEVILLE läßt zwischen den eutektischen Legierungen bei 96.5 % Zn (430°) und 26 % Zn (705°) eine Verbindung vermuten, deren Zusammensetzung sich aus dieser Kurve aber nicht ablesen läßt, da kein Maximum vorhanden ist.“<sup>3</sup>

Wie MAEY aus dem Verlauf der Schmelzkurve von HEYCOCK und NEVILLE die Existenz einer Verbindung  $\text{AgZn}_4$  ableiten will, ist mir unverständlich, da der Punkt, welcher der Zusammensetzung  $\text{AgZn}_4$  entspricht, auf einem vollständig regelmäßig verlaufenden Ast der Schmelzkurve liegt.

MAEY konstruierte die Volumenkurve auf Grund von 9 Bestimmungen des spezifischen Gewichtes der Legierungen. Offenbar ist diese Anzahl der Bestimmungen ungenügend, um darnach die Kurve zu konstruieren und einen Schluß über die Zahl der Verbindungen abzuleiten. Außerdem gibt die Volumenmethode nur in dem Falle positive Resultate, wenn die Komponenten keine Mischkristalle bilden. Aus dem oben Gesagten ersehen wir, daß die Frage der Zahl der Verbindungen zwischen Ag und Zn offen bleibt, und deshalb er-

---

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898), 146

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 50 (1905).

<sup>3</sup> l. c. 50 (1905), 206.

scheint es wünschenswert, diese Legierungen von neuem einer thermischen und mikroskopischen Untersuchung zu unterziehen.

Die Ag-Zn-Legierungen habe ich in derselben Weise wie die Ag-Al-Legierungen dargestellt.<sup>1</sup> Um nach Möglichkeit eine Veränderung der Konzentrationen der Legierungen wegen der verhältnismäßig leichten Flüchtigkeit des Zinkes bei hohen Temperaturen zu vermeiden, ist es am besten, dem flüssigen Zink, das im Kohlensäurestrom auf  $450^{\circ}$ — $470^{\circ}$  erwärmt wurde, Silber in kleinen Stückchen unter beständigem Umrühren mit einem Porzellanstäbchen hinzuzufügen. Die Analysen ergaben, daß unter diesen Bedingungen die Verluste an Zink in den Legierungen von 100—50 % Zink nicht größer als 0.3 % waren, bei denen von 50—21 % Zn wuchsen die Verluste von 0.3—0.8 %. Auf Grundlage dieses Befundes wurden alle Konzentrationen korrigiert. Für den Versuch wurden stets 30 g des Gemisches abgewogen. Da Ag sich in flüssigem Zn schnell auflöst, so brauchten die beiden Metalle nur bis zu  $100^{\circ}$  über die Schmelzkurve erhitzt zu werden, um eine homogene Schmelze zu erhalten. Die Abkühlungskurven wurden von den oben erwähnten Temperaturen bis auf  $200^{\circ}$  verfolgt. Die Angaben des Thermoelementes wurden von Zeit zu Zeit durch Bestimmung der Schmelzpunkte von Sb, Ag und Zn kontrolliert.

Auf Grund der Abkühlungskurven ist die folgende Tabelle 1 zusammengestellt, in der alle Temperaturangaben auf das Luftthermometer reduziert sind.

(S. Tabelle 1, S. 350.)

In der Tabelle finden wir die korrigierten Gewichts- und Atomprozent des Zinks, die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation, die Temperaturen der Kristallisation der nonvarianten Systeme mit den Kristallisationszeiten und die Temperatur des Endes der Kristallisation. Stellen wir die Ergebnisse in der  $T_c$ -Ebene graphisch dar, so bekommen wir das Zustandsdiagramm der Ag-Zn-Legierungen in Fig. 1.

Die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation, welche von HEXCOCK und NEVILLE bestimmt wurden, stimmen mit den von mir bestimmten gut überein. Im Gebiete von 0—21.7 % Zn beträgt die größte Differenz  $10^{\circ}$ , während dieselbe im übrigen Teil der Schmelzkurve auf höchstens  $5^{\circ}$  sinkt.

---

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 49.

Tabelle 1.

Zinkgehalt der Legierungen		Beginn der Kristallisation (Temp.) in °	Wendepunkt Temp. in °	Diff. zwischen d. Temp. d. Beginns d. Kristall. u. d. Temp. d. Wende- punktes in °	Eutektische Kristallisat.		Umwand- lungen	
Gewichts- %	Atom- %				Temp. in °	Zeit in Sek.	Temp. in Sek.	Zeit i. Sek.
0	0	961.5	951.5	10		110	Beginn der Umwandlg. Wendepkt.	400
10.00	15.49	872	800	72				
15.00	22.56	832	742	90				
20.00	29.20	766	720	46				
21.70	31.38	750	710	40				
22.50	32.39	735	—	—	710	20	203—155	400
24.20	34.94	733	—	—	712	40		
26.00	36.70	720	—	—	710	80		
28.10	39.19	710	704	6		90		
Ag <sub>3</sub> Zn <sub>2</sub>								
30.00	41.42	708	700	10		95	254—226	200
32.5	44.28	705	695—690	10—15		95	235—220	175
35.00	47.05	700	690	10		95	266	85
37.70	50.00	694	688	6		90		
AgZn							280	70
40.00	52.38	695	685	12		95		
42.50	55.17	688	670	18		100		
45.00	57.44	678	668	10		100		
47.61	60.00	665	659	6		115		
Ag <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub>							35	50
50.00	62.26	668	656	12				
52.50	64.51	658	640	18				
55.00	67.36	656	—	—	636	35		
57.50	69.06	652	—	—	636	50		
60.00	71.22	638	630	8		150	430	100
Ag <sub>2</sub> Zn <sub>5</sub>								
65.00	75.75	632	604	28				
70.00	79.38	620	560	60				
75.00	83.19	595	500	95				
80.00	86.84	568	450	118			430	40
83.00	88.96	555			430	10		
85.00	90.34	542			430	50		
90.00	93.48	500			430	100		
95.00	96.90	447			430	40		
96.50	97.80	430	414	16			275	
97.50	98.47	428	414	14				
99.00	99.5	424	414	10				
100.00	100.00	419	413	6	275			

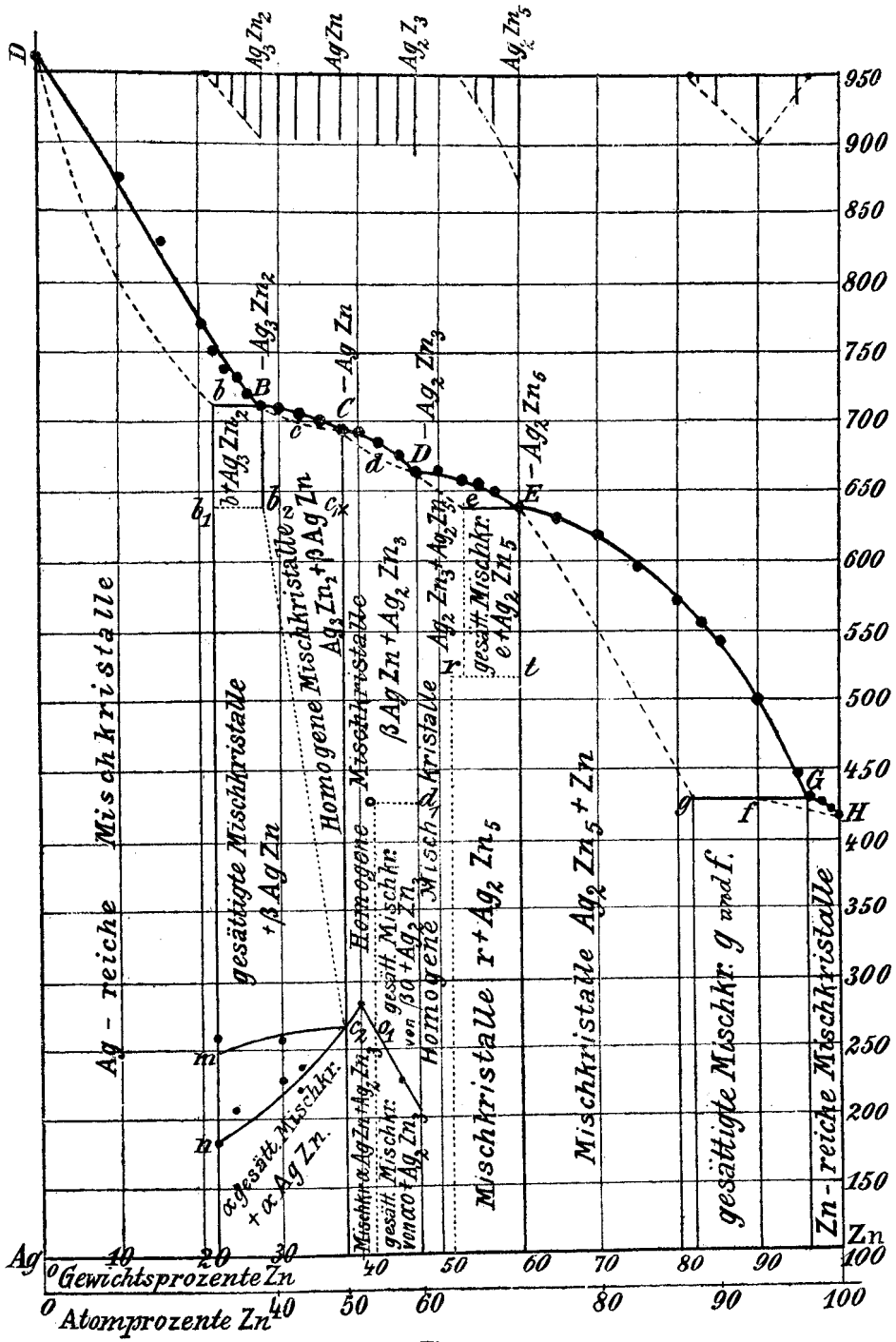


Fig. 1.

Die Kurve, welche den Beginn der Kristallisation beschreibt, besteht aus 6 Ästen, welche sich unter größeren oder kleineren Winkeln schneiden, wodurch mehr oder weniger deutliche Knicke entstehen. Die nonvarianten Gleichgewichte, welche bei den Temperaturen der drei Knicke *B*, *E* und *G* bestehen, erstrecken sich über gewisse Konzentrationsintervalle, deren Größe ich aus der Zeitdauer der Kristallisation bestimmt habe. Im Diagramm ist die Zeitdauer in Sekunden auf der oberen Horizontalen in Form von Vertikalen angegeben. Man ersieht, daß sich in dieser Weise durch die Menge, welche aus dem System im nonvarianten Gleichgewicht kristallisiert, und welche der Kristallisationsdauer proportional ist, die Zusammensetzung der gesättigten Mischkristalle *b*, *e* und *g* bestimmen läßt.<sup>1</sup>

Durch die eutektischen Horizontalen *bB*, *eE* und *gG*, bei denen die Kristallisation bei konstanter Temperatur im nonvarianten System vor sich geht, ist auch die Lage der Knicke *B*, *E* und *G* festgelegt, da dieselben hier nicht nur den Schnittpunkten der einzelnen Äste der Schmelzkurve entsprechen, sondern auch den Schnittpunkten der Horizontale *bB*, *eE* und *gG* mit je einem Ast der Schmelzkurve. Erheblich unsicherer ist dagegen die Existenz der Knicke *C* und *D*. Die Annahme derselben gründet sich erstens auf die Lage der Punkte des Beginnes der Kristallisation und zweitens darauf, daß in diesen Punkten das Temperaturintervall der Kristallisation Null wird.

Da die Kurve des Beginnes der Kristallisation zwischen den Punkten *B* und *E* sehr flach verläuft, so sind die Winkel, unter denen die Äste der Schmelzkurve in den Punkten *C* und *D* einander schneiden, sehr klein, und ein Fehler in der Bestimmung der Temperatur der Punkte *C* und *D* um 5° würde schon genügen, um im ungünstigsten Falle die in *C* und *D* gefundenen Knicke zu verwischen. Auch aus den Temperaturintervallen der Kristallisation läßt sich die Lage und Existenz der Knicke bei *C* und *D* nur unsicher bestimmen, weil auch in dieser Beziehung die Verhältnisse hier sehr ungünstig liegen.

Folgende Tabelle gibt die Größe der Temperaturintervalle der Kristallisation, die Differenzen der Temperatur des Beginnes der Kristallisation und der Temperatur des Wendepunktes auf der Abkühlungskurve, für die Legierungen von 28.1—47.61 % Zn.

<sup>1</sup> G. TAMMANN, Über die Anwendung der thermischen Analyse III. *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 289.

Zn-Gehalt in %:	28.1	30	32.5	35	37.7	40	42.5	45	47.61
	6°	10°	15°	10°	6°	12°	18°	10°	6°

Die Kristallisationsintervalle besitzen also für die Schmelzen von 28.1, 37.7 und 47.61 % minimale Werte.

Auf Grund der thermischen Erscheinungen bei der Kristallisation der Schmelzen kommt man also zu Resultaten, welche durch die beiden Linienzüge, 1. die des Beginnes der Kristallisation  $AB CDEGH$  und 2. die des Endes der Kristallisation  $Ab, BeC, CdD, DeE, Egf$  und  $fH$  wiedergegeben werden. Auf den Feldern zwischen diesen beiden Linienzügen ist im allgemeinen je eine Kristallart mit einer Schmelze im Gleichgewicht, dagegen sind bei den Temperaturen der horizontalen Geraden  $bB$ ,  $eE$  und  $gG$  je zwei Arten von Kristallen, deren Zusammensetzung durch die Endpunkte dieser Geraden bestimmt wird, untereinander und mit den Schmelzen von der Zusammensetzung der Punkte  $B$ ,  $E$  und  $G$  im Gleichgewicht.

Durch die geneigten Kurven und die horizontalen Geraden ist das Ende der Kristallisation beschrieben und gleichzeitig das Wesentliche der Struktur des Kristallkonglomerates angegeben. Man entnimmt dem Diagramm, daß die Konglomerate von  $A$  bis  $b$  aus unter sich homogenen Mischkristallen, deren Zinkgehalt von  $A$  nach  $b$  wächst, bestehen müssen, dasselbe gilt für die Konglomerate der Zusammensetzung von  $B$  bis  $C$ , von  $C$  bis  $D$ , von  $D$  bis  $e$ , von  $E$  bis  $g$  und  $G$  bis  $H$ . Dagegen werden die Konglomerate von  $b$  bis  $B$ , von  $e$  bis  $E$  und von  $g$  bis  $f$  aus zwei Strukturelementen zusammengesetzt sein.

Die mikroskopische Untersuchung der Reguli ergab aber, daß in den Konzentrationsgebieten von  $b$  bis  $E$  die beobachtete Struktur durchaus nicht mit der aus den thermischen Erscheinungen bei der Kristallisation abgeleiteten Struktur übereinstimmt.

Es mußten sich also in jenen Konglomeraten nach ihrer Bildung aus dem Schmelzfluß noch Umwandlungen vollzogen haben, denen weiter nachzugehen war, bis sich diese Widersprüche lösten. Vor allem war es unerläßlich, wo möglich die Struktur der aus der Schmelze gebildeten Konglomerate zu fixieren, so daß man dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur feststellen konnte. Es gelang das vollkommen durch sehr schnelle Abkühlung der Reguli von einer hohen Temperatur dicht unterhalb des Linienzuges  $bBeCdDeE$  bis auf Zimmertemperatur. Die erhitzten Reguli wurden in Wasser

von Zimmertemperatur abgeschreckt. Hierdurch blieben die in diesem Temperaturintervall vor sich gehenden Umwandlungen entweder vollständig oder doch zum Teil aus und die aus den thermischen Erscheinungen bei der Kristallisation erschlossene Struktur der Reguli trat an den schnell gekühlten Konglomeraten in zufriedenstellender Deutlichkeit hervor.

Wir wollen nun die einzelnen Gruppen der Legierungen durchnehmen und die Änderungen, welche dieselben bei langsamer Kühlung erleiden, verfolgen.

### 1. Die Gruppe der Legierungen von A bis B.

Entsprechend der Kristallisation der Legierungen von A bis zum Punkt *b*, bei 21.7% Zn, besteht jeder Regulus aus einer Art von Mischkristallen. Nach dem Ätzen mit verdünnter Salpetersäure, besser noch mit einer Lösung, welche 15% Ammoniak und 1% Wasserstoff-superoxyd enthält, sieht man auf den Schlißflächen dieser Reguli eine polygonale Zeichnung, die stärker geätzten Seiten der Polygone sind breit und verwaschen, was darauf deutet, daß das Innere der Polyeder silberreicher ist als die Begrenzungsflächen derselben. Die Diffusion von Zn aus der Schmelze in die silberreichen, zuerst abgeschiedenen Mischkristalle vollzieht sich also bei der nicht unerheblichen Abkühlungsgeschwindigkeit, 1° pro 1 Sekunde, nicht schnell genug.

Die Struktur des Endgliedes dieser Reguli, des Regulus, welcher aus dem gesättigten Mischkristall *b* mit 21.7% Zn besteht, gibt Fig. 1. Man erkennt auf der Schlißfläche eine Reihe von Polygonen, welche gruppenweise vom Ätzmittel verschieden stark angegriffen sind. Diese Unterschiede sind darauf zurückzuführen, daß verschieden geneigte Schnittflächen eines Polyeders mit verschiedener Geschwindigkeit geätzt werden.

Die schnell gekühlten Reguli von der Zusammensetzung *b* bis B bestehen, wie zu erwarten, aus zwei Strukturelementen, dem silberreichen gesättigten Mischkristall *b* und dem Kristall B, dessen Zusammensetzung der Formel  $\text{Ag}_3\text{Zn}_2$  entspricht. Die Menge des Strukturelementes  $\text{Ag}_3\text{Zn}_2$  nimmt in normaler Weise vom Nullwert bei *b* proportional dem wachsenden Zn-Gehalt zu, bis der Regulus von der Zusammensetzung des Punktes B nur aus dieser Kristallart besteht. In den langsam gekühlten Legierungen ist die



Menge des gesättigten Mischkristalles  $b$  erheblich größer als in den schnell gekühlten Lösungen, was, wie wir im folgenden sehen werden, durch eine Spaltung der Verbindung  $\text{Ag}_3\text{Zn}_2$  bedingt wird.

## 2. Die Gruppe der Legierungen von B bis C.

Die Schmelze  $B$  (28.1 %  $\text{Zn}$ ) kristallisiert vollständig bei einer bestimmten Temperatur und ihre Zusammensetzung entspricht einer einfachen Formel  $\text{Ag}_3\text{Zn}_2$ , man kann also diese Kristallart als eine chemische Verbindung betrachten. Sehr merkwürdig ist es nun, daß die langsam gekühlten Reguli von der Zusammensetzung des Punktes  $B$  zwei Strukturelemente und zwar in fast gleicher Menge enthalten (Tafel III, Fig. 3). Die schnell gekühlten Reguli bestehen dagegen aus einer einzigen Kristallart, auf den Schliffflächen der Reguli ist eine großmaschige polygonale Anordnung feiner Linien zu sehen (Tafel III, Fig. 2). Gleich nach der Kristallisation besteht also das Konglomerat mit 28.1 %  $\text{Zn}$  nur aus einer einzigen Kristallart, bei der Abkühlung zerfallen aber diese Kristalle in zwei andere Arten von Kristallen. Da der thermische Effekt, welcher diese Umwandlung begleitet, nicht merkbar ist (auf den Abkühlungskurven zeigt sich im betreffenden Temperaturintervall keinerlei Unregelmäßigkeit), so mußte die Lage des Umwandlungspunktes in der Weise ermittelt werden, daß der Regulus nach dem Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur in Wasser abgeschreckt und dann seine Struktur festgestellt wurde. Es ergab sich, daß nach schneller Abkühlung über  $670^\circ$  die Struktur homogen war und daß unterhalb  $610^\circ$  der Regulus aus zwei Strukturelementen bestand. Auf Grund dieser Bestimmungen wurde der Umwandlungspunkt  $b_2$  bei  $640^\circ$  angenommen.

Die beiden Kristallarten  $\text{Ag}_3\text{Zn}_2$  ( $B$ ) und  $\text{AgZn}$  ( $C$ ) bilden miteinander Mischkristalle. Die Temperatur der Umwandlung von  $B$  wird sich also mit steigendem  $\text{Zn}$ -Gehalt ändern, und zwar ergab der Versuch, daß dieselbe sehr stark erniedrigt wird, denn beim Abschrecken des Regulus mit 32.5 %  $\text{Zn}$  von  $620^\circ$ , des Regulus mit 33.0 %  $\text{Zn}$  von  $600^\circ$  und des Regulus mit 35 %  $\text{Zn}$  von  $520^\circ$  an wurde die Struktur derselben homogen. Die Verbindung  $\text{AgZn}$  ( $C$ ) hat einen thermisch deutlich wahrnehmbaren Umwandlungspunkt bei  $266^\circ$ .

Wir wollen uns die Punkte  $b_2$  und  $c_2$  durch eine Umwandlungskurve, deren Existenz feststeht, deren Lage aber schwierig genau

zu bestimmen ist, miteinander verbunden denken. Die Umwandlung, welche diese Kurve beschreibt, ist dann folgende: Die Kristallart  $\text{Ag}_3\text{Zn}_2$  zerfällt bei der Abkühlung unter  $640^\circ$ , wie erwähnt, in zwei Kristallarten. Da von diesen beiden Kristallarten die eine (Fig. 3), welche durch verdünnte Salpetersäure wenig angegriffen wird, sich wie der gesättigte Mischkristall  $b$  verhält und die andere geätzte der Verbindung  $\text{AgZn}$  ähnlich ist, und da schliesslich die Menge der hellen Kristalle (Fig. 3) zur Menge der geätzten Fonds sich wie 6 zu 4 verhält, während sich der Abstand des Punktes  $b_2$  vom Punkte  $b_1$  und der des Punktes  $b_2$  vom Punkte  $c_1$  umgekehrt wie 6 zu 4 verhält, so beschreibt die folgende Gleichung die hier vor sich gehende Reaktion.



Bei langsamer Abkühlung vollzieht sich die Reaktion von links nach rechts und bei der Erhitzung von rechts nach links.

Mit steigendem Zinkgehalt im Raumgitter der Verbindung  $\text{Ag}_3\text{Zn}_2$  sinkt durch Beimengung von  $\text{AgZn}$  die Temperatur jenes Gleichgewichtes und die Menge von  $\text{AgZn}$ , des dunkelgeätzten Fonds auf den Schliffen, nimmt zu, bis die Legierung mit 37.7 % Zn entsprechend der Verbindung  $\text{AgZn}$  ausschliesslich aus diesem Strukturelement besteht.

Diese Kristallart besitzt bei  $266^\circ$  einen Umwandlungspunkt, dem auf der Abkühlungskurve ein deutlicher Haltepunkt entspricht. Auch auf den Schliffflächen des Regulus kann man deutlich die Spuren der Umwandlung sehen. Man erkennt auf der Schlifffläche grosse Polygone, welche sich in kleine Polygone, deren Flächen durch verdünnte Salpetersäure je nach der Richtung des Schnittes verschieden geätzt sind, gespaltet haben. Das Bild ist ganz ähnlich dem in Fig. 4 gegebenen. Die Polyeder, welche den grossen Polygonen entsprechen, haben sich aus dem Schmelze gebildet, die kleinen Polyeder aber beim Umwandlungspunkt  $c_2$ . Die polymorphe Umwandlung beim Punkt  $c_2$  kann auch beim Abschrecken übersprungen werden, es sind dann nur die grossen Polygone zu sehen.

Auch der gesättigte Mischkristall  $b$  unterliegt einer polymorphen Umwandlung, welche sich aber über ein Temperaturintervall von  $78^\circ$  erstreckt und deren Umwandlungswärme erheblich grösser ist als die der polymorphen Umwandlung des Kristalls  $c$ . Die Kristallkonglomerate, deren Gesamtzusammensetzung zwischen den Punkten  $b$

und  $C$  liegt, bestehen nach der Spaltung der Verbindung  $\text{Ag}_3\text{Zn}_2$  in dem gesättigten Mischkristall  $b$  und die Verbindung  $\text{AgZn}$  ausschließlich aus diesen beiden Kristallarten, es muß sich also die Gesamtwärme der Umwandlung dieser Konglomerate aus den Umwandlungswärmen des gesättigten Mischkristalls  $b$  und des Kristalls

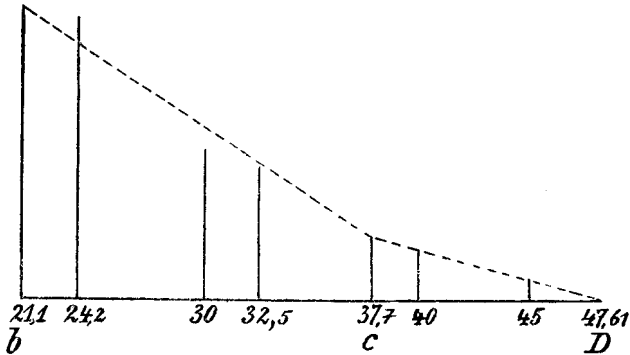


Fig. 2. Konzentration des Zinns in Gewichtsprozenten.

$\text{AgZn}$  berechnen lassen. Diese Forderung ist in der Tat erfüllt; man braucht nur die Zeitdauer der Umwandlung, ausgedrückt in Sekunden, in Abhängigkeit von der Konzentration darzustellen, wie es im Hilfsdiagramm Fig. 2 ausgeführt, und dann die Werte für den gesättigten Mischkristall  $b$  und den Kristall  $\text{AgZn}$  mit einer Geraden zu verbinden, um zu erkennen, daß die übrigen Werte der Umwandlungszeiten zwischen den Konzentrationen  $b$  und  $C$  von der Geraden nur innerhalb der Fehlergrenzen abweichen. Auch ist zu ersehen, daß die Zeitdauer der Umwandlung im Konzentrationsgebiet  $CD$  bei der Konzentration  $D$  Null wird.

Die Umwandlung tritt in den aus dem gesättigten Mischkristall  $b$  und der Kristallart  $\text{AgZn}$  bestehenden Konglomeraten, wie aus der Lage der bezüglichen Punkte gegen den Kurvenzug  $mc_2$  zu sehen ist, recht unregelmäßig ein. Der Kurvenzug  $nc_2$  soll das experimentell gefundene Ende der Umwandlung beschreiben. Eigentlich sollte sich das Umwandlungsintervall  $mn$  bei allen Legierungen von 21.7—37.7 % Zn finden; doch wird dasselbe wegen Verminderung der Menge des Mischkristalls  $b$  nach rechts hin bald undeutlicher und entzieht sich bald ganz der Beobachtung. Dasselbe gilt in umgekehrter Richtung von dem Umwandlungspunkt der Verbindung  $\text{AgZn}$ .

Mit steigendem Ag-Gehalt wächst in der Reihe der Misch-

kristalle das Umwandlungsintervall und wird dabei undeutlicher, dasselbe trat noch bei 21.7 % Zn deutlich hervor, war aber bei 15 % Zn nicht mehr zu beobachten.

Die Übersicht über die hier vorliegenden komplizierteren Verhältnisse wird durch die Bezeichnung der Zustandsfelder im Diagramm wesentlich erleichtert.

### 3. Die Legierungsgruppen von C bis D.

Die aus den Schmelzen zwischen den Konzentrationen *C* und *D* ausgeschiedenen Mischkristalle können als Mischungen der beiden Verbindungen  $\text{AgZn}$  und  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  betrachtet werden, von denselben ist nur ein Teil, die Kristalle der Mischungsreihe von  $\text{AgZn}$  bis zur Konzentration des Punktes *o*, auch bei niederen Temperaturen stabil. Die übrigen Mischkristalle von der Zusammensetzung des Punktes *o* bis  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  zerfallen bei der Abkühlung unter  $450^\circ$  in zwei Kristallarten, welche in ihrem Verhalten zu verdünnter Salpetersäure mit der Kristallart  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  und einer Zn-reicheren Mischung von  $\text{AgZn}$  übereinstimmen. Kühlt man einen Regulus mit 45 % Zn von  $450^\circ$  schnell ab, so besteht derselbe aus großen Polyedern, deren Schliffflächen gleichmäÙig geätzt werden, man hat also den aus der Schmelze abgeschiedenen Mischkristall vor sich. Kühlt man aber langsam ab, so sieht man auf der Schlifffläche nach der Ätzung zwei Kristallarten, die weniger geätzte Kristallart ist wohl der gesättigte Mischkristall *o* und der stärker geätzte die Verbindung  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$ . Ein Teil der Kristalle  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  ist an den Berührungsflächen der Polyeder, aus denen sie entstanden sind, so angeordnet, daß man dieselben noch deutlich erkennt (Fig. 5). Die Temperatur, bei der die Spaltung der Mischkristalle aus  $\text{AgZn}$  und  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  eintritt, muß zwischen  $450^\circ$  und  $400^\circ$  liegen und die Konzentration des gesättigten Mischkristalls, der als eines der Spaltungsprodukte auftritt, muß zwischen 40 und 42.5 % Zn liegen, denn der Regulus mit 40 % Zn bleibt auch nach langsamer Abkühlung homogen, während in demjenigen mit 42.5 % sich bei langsamer oder schneller Abkühlung von  $400^\circ$  an ein stärker ätzbares Strukturelement, dessen Menge etwa ein Fünftel beträgt, gebildet hat.

Es spalten sich also bei der Abkühlung die Mischkristalle von 41—47.61 % Zn bei  $425^\circ$  in den gesättigten Mischkristall *o* mit 41 % Zn und die Kristallart  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  und bei der Erwärmung geht

bei derselben Temperatur diese Reaktion in umgekehrter Richtung vor sich.

Schließlich erleiden noch die Mischkristalle von 37.7—45 % Zn bei der Abkühlung eine polymorphe Umwandlung, welche von einem kleinen thermischen Effekt begleitet ist, auch mikroskopisch ist die Umwandlung deutlich, aber nur in den langsamer gekühlten Reguli wahrzunehmen. Nach langsamerer Kühlung sieht man, daß sich die ursprünglichen Polyeder in etwa 10—20 kleinere Polyeder, deren Schlißflächen je nach der Schnittrichtung recht verschieden geätzt wurden, geteilt haben (Fig. 4).

Da nach dem Abschrecken von 300° in Wasser diese Teilung der ursprünglichen Polyeder ausbleibt, so muß man annehmen, daß hierbei die Umwandlung übersprungen ist.

#### 4. Die Gruppe der Legierungen von D bis E.

Die Schmelzen von D bis E bilden zwei Gruppen von Kristallkonglomeraten.

1. Die Gruppe von  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  bis zum gesättigten Mischkristall  $r$  mit 52,5 % Zn und

2. die Gruppe, welche aus den Kristallen  $r$  und  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$  besteht. Schreckt man den Regulus (Punkt  $e$ ) mit 52.5 Zn von 530° in kaltem Wasser ab, so besteht derselbe aus großen Polyedern, deren Schlißflächen gleichmäßig geätzt werden. Kühlt man denselben aber langsam ab oder rasch von der Temperatur 500°, so sieht man auf seiner Schlißfläche zwei Strukturelemente, von denen die in geringerer Menge (etwa  $\frac{1}{5}$ ) vorhandene Kristallart zum Teil auf den Berührungsflächen der ursprünglichen Polyeder in Form von derben Nadeln ausgeschieden sind (Fig. 6). Bei 515° tritt also eine Spaltung der Mischkristalle von 52.5—50 % Zn in den Mischkristall  $r$  und die Kristallart  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$  ein. Dieser Spaltung muß natürlich auch der gesättigte Mischkristall  $e$  in den Zn-reicheren Konglomeraten unterliegen. Diese bestehen immer aus zwei Strukturelementen, wie dies aus der Fig. 7 zu ersehen ist. Die weißen Massen bilden den ursprünglich primär ausgeschiedenen gesättigten Mischkristalle, umgeben von der Verbindung  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$ , die stärker mit verdünnter Salpetersäure geätzt wird. In dem helleren, weniger geätzten Strukturelement ist das stärker geätzte Strukturelement  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$  ebenfalls wenn auch stark verkleinert wie im Schliff Fig. 6 vorhanden. In letzterem haben sich die Kristalle  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$  spontan gebildet,

während im Regulus Fig. 7 dieselben bei der Umwandlungstemperatur  $515^{\circ}$  schon fertig gebildet vorhanden waren, und infolgedessen ihre Vermehrung hauptsächlich an der Grenze der beiden Kristallarten, der Verbindung  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$  und des gesättigten Mischkristalls  $e$  vor sich gegangen ist.

### 5. Die Gruppe F bis H.

Die Kristallisation dieser Schmelzen geht so vor sich, daß die Kristallart  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$  mit reinem Zink eine Reihe von Mischkristallen mit einer Mischungslücke zwischen den Punkten  $g$  und  $f$  bildet. Wesentlich war hier die Bestimmung der Konzentration der beiden gesättigten Mischkristalle  $g$  und  $f$ , hierzu bediente ich mich der von Herrn Prof. Dr. TAMMANN<sup>1</sup> angegebenen Methode. Das Maximum der Kristallisationsdauer bei  $430^{\circ}$  ergab sich bei 90 % Zn, wodurch die Konzentration des gesättigten Mischkristalles  $f$  festgelegt ist, der Punkt  $g$ , in dem die Zeitdauer der Kristallisation bei  $430^{\circ}$  Null wird, gibt die Konzentration des silberreicheren Mischkristalles an. Die Kurven  $Eg$  und  $fH$ , welche das Ende der Kristallisation angeben, wurde mit Hilfe der wahren Kristallisationsintervalle bestimmt. Mit den thermischen Erscheinungen bei der Kristallisation stimmt auch die Struktur dieser Reguli zum Teil überein. Die Reguli von 60—82 % Zn haben, wie zu erwarten war, eine homogene, feinkristallinische Struktur, dagegen bestehen die Reguli von 83 bis 96.5 % Zn aus zwei Strukturelementen, während zu erwarten wäre, daß diese Struktur sich nur zwischen 83 und 90 % Zn finden würde. Offenbar war die Abkühlungsgeschwindigkeit für die Umwandlung des gesättigten Mischkristalles  $g$  in den gesättigten Mischkristall  $f$  zu groß. Schließlich bestehen die Reguli von 96.5 bis 100 % Zn wieder aus einer einzigen Kristallart. Fig. 8 gibt die Struktur des Regulus mit 95 % Zn, man erkennt die hellen Dendriten des gesättigten Mischkristalles  $g$  und den dunkel geätzten Fond, der aus einem Mischkristall mit etwas mehr als 95 % Zn besteht.

Außer der Schmelzbarkeit wurde von mir auch die Härte der Ag-Zn-Legierungen untersucht. Das Zink ist ein wenig härter als das Silber. Bei Vermehrung des Zinkgehaltes der Ag-Zn-Legierungen wächst die Härte und erreicht ihr Maximum bei den Konzentrationen des Zinks zwischen 47.61 und 60 %. Diese Legierungen

<sup>1</sup> l. c. S. 305.

sind spröde; deshalb ist es schwer, sie zu zersägen. Von 60 % Zn annimmt die Härte ab und die zinkreicheren Legierungen haben die Härte des reinen Zinks. Die langsam abgekühlten und abgeschreckten Legierungen haben fast dieselbe Härte.

Über die Farbe der Legierungen kann man folgendes sagen: die silberreichen Legierungen haben ungefähr die Farbe des Silbers; dagegen die zinkreicheren die Farbe des reinen Zinks. Die Legierungen in dem Konzentrationsintervalle von 40—50 % Zn bekommen nach dem Zerschlagen eine schöne Rosenfarbe. Es handelt sich hier offenbar um die Farbe einer dünnen Oxydschicht; behandelt man die Oberfläche dieser Legierungen mit verdünnter Salpetersäure, so verschwindet die Farbe. Man kann dieselbe auch auf mechanischem Wege, durch Reiben, entfernen. Die Legierung der Zusammensetzung  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  mit 47.6 % Zn ist am intensivsten gefärbt, bei steigendem Zn schon bei 52 % Zn ist die Färbung vollständig verschwunden, bei wachsendem Ag-Gehalt verschwindet sie erst vollständig bei 37.7 % Zn. Das Auftreten der Färbung ist also an das Vorhandensein der Verbindung  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  gebunden.

Diese Untersuchung hat zur Feststellung von vier Ag-Zn-Verbindungen geführt.

Als Grund für die Existenz der Verbindungen  $\text{Ag}_3\text{Zn}_2$ ,  $\text{AgZn}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  und  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$  kann man vor allem anführen, daß die Schmelzen dieser Verbindungen bei einer bestimmten Temperatur unter Bildung von unter sich homogenen Kristallen, deren Zusammensetzung dem Gesetz der multiplen Proportionen entspricht, kristallisieren.

Bei der Kristallisation aus den Schmelzen bildet die Verbindung  $\text{AgZn}$  sowohl mit der Verbindung  $\text{Ag}_3\text{Zn}_2$  als auch mit der Verbindung  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, während sich in den Kristallen  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  nur wenig von der Verbindung  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$  löst, umgekehrt aber eine merkliche Löslichkeit nicht vorhanden ist. Schliesslich ist die Löslichkeit der Kristalle von  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$  und des Zinks auch nur eine beschränkte.

Die Existenz der Verbindungen  $\text{Ag}_3\text{Zn}_2$ ,  $\text{AgZn}$  und  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  wird noch durch folgende Tatsachen gestützt:

1. Die Kristalle  $\text{Ag}_3\text{Zn}_2$  zerfallen bei der Abkühlung in einen gesättigten Mischkristall und die Kristallart  $\text{AgZn}$ . Dieser Zerfall tritt nur in den Mischkristallen, welche die Verbindung  $\text{Ag}_3\text{Zn}_2$  enthalten, nicht aber in den silberreicheren Mischkristallen ein.

2. Die Verbindung  $\text{AgZn}$  wird als solche durch ihren Umwandlungspunkt bei  $266^\circ$  charakterisiert.

3. Für die Existenz der Verbindung  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  sprechen außer den oben angeführten noch folgende Gründe:

- a) verschwindet in der Reihe der Mischkristalle  $\text{AgZn}$  und  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  der thermische Effekt bei der Konzentration, bei welcher die Menge des sich umwandelnden Stoffes  $\text{AgZn}$  Null wird;
- b) ist die Legierung  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  die erste der Reihe der Legierungen, in denen die Spaltung in einen Mischkristall und die Kristallart  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  ausbleibt; und
- c) besitzt die Legierung der Formel  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  die intensivste oberflächliche Färbung.

Bei gewöhnlicher Temperatur hat man nach langsamer Kühlung der Legierungen die folgenden neun Gruppen von Legierungen zu unterscheiden:

1. Eine Reihe Ag-reicher Mischkristalle von 0—21.7 % Zn.
2. Die Gemenge zweier Kristallarten:  $\alpha$   $\text{AgZn}$  und des gesättigten Mischkristalles mit 21.7 % Zn, von 21.7—37.7 % Zn.
3. Eine Reihe von Mischkristallen, bestehend aus den Kristallarten  $\alpha$   $\text{AgZn}$  und  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$ , von 37.7—41 % Zn.
4. Die Gemenge zweier Kristallarten: eines gesättigten Mischkristalles mit 41 % Zn und der Kristallart  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$ , von 41 bis 47.61 % Zn.
5. Eine Reihe von Mischkristallen der Verbindungen  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  und  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$ , von 47.61—51 % Zn.
6. Die Gemenge zweier Kristallarten: eines gesättigten Mischkristalles mit 51 % Zn und der Kristallart  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$ , von 51 bis 60 % Zn.
7. Eine Reihe von Mischkristallen der Verbindung  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$  mit Zn, von 60—82 % Zn.
8. Die Gemenge zweier gesättigter Mischkristalle mit S2 und 90 % Zn, von 82—96.5 % Zn.
9. Eine Reihe homogener Mischkristalle von 96.5—100 % Zn.

Nach schneller Abkühlung ist die Struktur der Legierungen im allgemeinen eine wesentlich andere als nach langsamer Kühlung. Nur bei den Legierungen zwischen 0—21.7 % Zn und von 60 bis 100 % Zn übt die Geschwindigkeit der Kühlung nach der Kristallisation keinen Einfluß auf die Struktur derselben aus. Dagegen bestehen



nach schneller Kühlung die Legierungen von 21.7—28.1 % Zn aus den Kristallarten: gesättigtem Mischkristall mit 21.7 % Zn und der Verbindung  $\text{Ag}_3\text{Zn}_2$ , die Legierungen von 28.1—52.5 % Zn aus je einer Kristallart.

---

Zum Schlusse erachte ich es für meine angenehme Pflicht, Herrn Prof. TAMMANN meinen aufrichtigen Dank für seine wertvollen Ratschläge während der Arbeit abzustatten.

*Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Januar 1906.

---

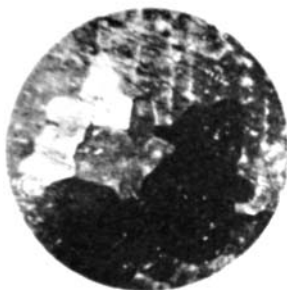


Fig. 1.  
21,7% Zn. geätzt mit 1%  $H_2O_2$  in 15% ige  $NH_3$ ,  
langsam abgekühlt.  
22 fache Vergrößerung.

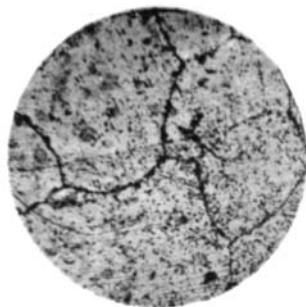


Fig. 2.  
28,1% Zn. geätzt mit verd.  $HNO_3$ ,  
abgeschreckt bei 650°.  
22 fache Vergrößerung.



Fig. 3.  
28,1% Zn. geätzt mit verd.  $HNO_3$ ,  
langsam abgekühlt.  
65 fache Vergrößerung.

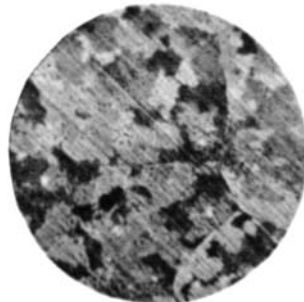


Fig. 4.  
40% Zn. geätzt mit  $HNO_3$ ,  
langsam abgekühlt.  
22 fache Vergrößerung.

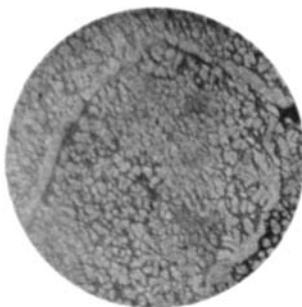


Fig. 5.  
45% Zn. geätzt mit verd.  $HNO_3$ ,  
langsam abgekühlt.  
22 fache Vergrößerung.



Fig. 6.  
52,5% Zn. geätzt mit verd.  $HNO_3$ ,  
langsam abgekühlt.  
22 fache Vergrößerung.

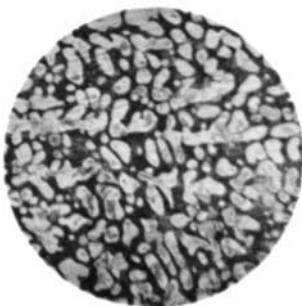


Fig. 7.  
55% Zn. geätzt mit verd.  $HNO_3$ ,  
langsam abgekühlt.  
22 fache Vergrößerung.



Fig. 8.  
95% Zn. geätzt mit verd.  $HNO_3$ ,  
langsam abgekühlt.  
22 fache Vergrößerung.