

Das ternäre System Silber-Zink-Blei.

Ein Beitrag zur Theorie des Parkesierens

von

R. Kremann und **F. Hofmeier** [†].

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 12 Textfiguren und 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1911.)

Die Kenntnis dieses ternären Systems bietet nach zweifacher Richtung ein gewisses Interesse: in theoretischer Beziehung vor allem deshalb, weil es sich aus drei binären Systemen: Ag—Zn, Ag—Pb, Pb—Zn zusammensetzt, bei denen die allerverschiedensten Typen der Gleichgewichte fest-flüssig auftreten können.

1. Das System Ag—Zn bildet nach G. Petrenko¹ vier Verbindungen der Zusammensetzung Ag_3Zn_2 , AgZn , Ag_2Zn_3 , Ag_2Zn_5 , die untereinander feste Lösungen bilden, und zwar teilweise ohne, teilweise mit einer Mischungslücke im festen Zustande.

2. Das System Ag—Pb stellt zwei Stoffe dar, die im flüssigen Zustande vollkommen, im festen nicht mischbar sind und keine Verbindungen liefern.²

3. Das System Pb—Zn³ bildet im flüssigen Zustande zwei flüssige Schichten, die fast aus den reinen Metallen bestehen.

¹ Z. S. anorg. Ch., 48, 347 (1906).

² Petrenko, Z. S. anorg. Ch., 53, 200 (1907).

³ Die Metalle lösen sich gegenseitig zu nur geringem Teil. Nach Spring beträgt die Löslichkeit des Zn in Pb 1·2% bei der Temperatur von 334°, die des Pb in Zn 1·5% bei 419° (Z. S. anorg. Ch., 13, 29 [1897]).

Nach Percy (Metallurgie des Bleis) löst Zn 2% Pb, Pb 1·5% Zn.

Bei der Verschiedenheit der drei binären Systeme waren im ternären System theoretisch besonders interessante Verhältnisse zu erwarten.

In zweiter Linie ist die Kenntnis des ternären Systems Ag—Zn—Pb vom technischen Standpunkte von Interesse. Dem von Parkes begründeten Verfahren der Entsilberung silberarmen Werkbleis liegt ja das ternäre System Ag—Pb—Zn zugrunde.

Wir können das ternäre System Zn—Ag—Pb in fünf verschiedene ternäre Systeme zerlegen, da Ag und Zn nach Petrenko zu vier gut definierten Verbindungen zusammen-treten.

Ag_2Zn_5 ,	entsprechend dem Gehalt von 60·0 % Zn	
Ag_2Zn_3 ,	»	»
Ag Zn	»	»
Ag_3Zn_2	»	»
		47·61
		37·7
		28·1

Wir haben es also mit folgenden fünf ternären Systemen zu tun:

1. Pb — Zn — Ag_2Zn_5
2. Pb — Ag_2Zn_5 — Ag_2Zn_3
3. Pb — Ag_2Zn_3 — Ag Zn
4. Pb — Ag Zn — Ag_3Zn_2
5. Pb — Ag_3Zn_2 — Ag

Ziehen wir in einem gleichseitigen Dreieck, dessen Endpunkte in bekannter Weise die reinen Stoffe, also je 100% von Zn, Ag, beziehungsweise Pb darstellen, von der den vier Verbindungen entsprechenden Seite Zn Ag »Isokonzentrat« zu dem reinem Pb entsprechenden Punkt Pb, so zerlegen wir das gleichseitige Dreieck in fünf Dreiecke, deren jedes der Reihe nach den geometrischen Ort der oben erwähnten fünf ternären Teilsysteme darstellt (Fig. 1). Die Konstruktion ternärer Punkte in diesem ungleichseitigen Dreieck wird sehr einfach, wenn wir eben zwecks Konstruktion das Verhältnis Ag|Zn in der Weise berechnen, daß ihre Summe 100% entspricht, und auf der Seite ZnAg (Fig. 1) auftragen. Wir erhalten etwa Punkt M. Den zugehörigen Bleigehalt der ternären Mischung berechnen wir so, daß die Summe von Pb und der konstant zusammengesetzten Ag—Zn-Mischung 100 Teile beträgt und

tragen auf der Seite Zn—Pb von Zn aus den Bleigehalt auf. Er reicht etwa bis N . Der Schnittpunkt einer von N zu ZnAg gezogenen Parallelen mit der Verbindungslinie von M mit P , die den geometrischen Ort aller ternären Mischungen darstellt, bei dem das Verhältnis Zn—Ag demjenigen des Punktes M entspricht, gibt uns im Gesamtdreieck den gewünschten, zu konstruierenden Punkt P .

Die zugehörigen Gleichgewichtstemperaturen denken wir uns in bekannter Weise auf senkrechten Perpendikeln aufgetragen.

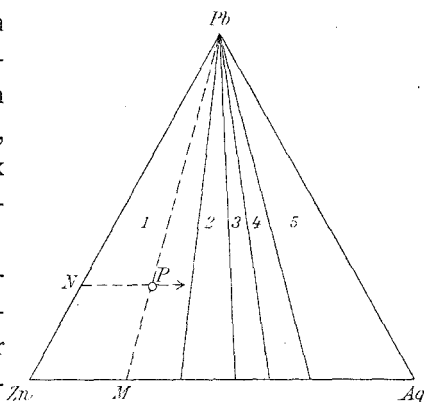


Fig. 1.

Bei Erstarrung von Mischkrystallen, im besonderen in ternären Systemen, haben wir¹ zwei Arten von Krystallisation zu unterscheiden:

Die Krystallisation erster Art, bei der die primär abgeschiedenen Mischkrystalle ihre Zusammensetzung nicht mehr ändern.

Diese Krystallisation führt zu instabilen Zuständen und kann nur bei Abschrecken der Schmelze oder in noch idealerem Falle beim sofortigen Entfernen der primär ausgeschiedenen Krystalle realisiert werden.

Bei langsamem Abkühlen, wie es etwa bei Aufnahme von Zeitabkühlungskurven der Fall ist, können wir annehmen, daß die Zeit zur Umwandlung der Mischkrystalle genügend groß ist. Die einmal abgesetzten Mischkrystalle behalten ihre Zusammensetzung nicht bei, sondern sie ändern bei jeder Temperaturänderung auch ihre Zusammensetzung. Es erfolgt dann die zu stabilem Gleichgewicht führende Krystallisation zweiter Art. Bei den im folgenden mitgeteilten Aufnahmen von Zeitabkühlungskurven werden wir es also meist mit dieser letzten Art von Krystallisation zu tun haben.

¹ Nach Schreinemakers, Z. S. phys. Ch., 50, 192 ff. (1905).

Bei allen unseren fünf oben erwähnten ternären Teilsystemen weisen, abgesehen von den Mischungslücken im flüssigen Zustande, stets je zwei binäre Systeme (und zwar diejenigen, bei denen eine Komponente Pb ist), eutektische Punkte auf, während das dritte (eines der fünf Teilsysteme Ag—Zn) isomorphe Mischungen teils nach Typus I oder IV nach Roozeboom liefert.

Falls das dritte binäre System Mischkristalle nach Typus I bildet, die beiden anderen binären Systeme eutektische Punkte, ohne daß in den beiden letzteren feste Lösungen auftreten, haben wir im ternären System zwei Zustandsfelder zu unterscheiden:

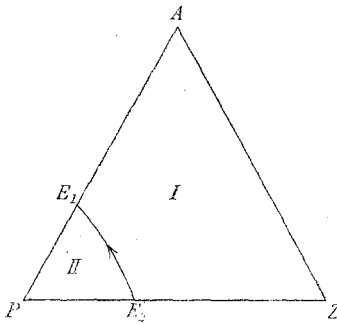


Fig. 2.

Das Feld I ($AZ E_1 E_2$), das primärer Krystallisation der Mischkristalle entspricht, und das Feld II ($P E_1 E_2$), das primärer Krystallisation des reinen dritten Stoffes P entspricht.

Unter Annahme der Krystallisation zweiter Art werden Mischungen, deren Zusammensetzung innerhalb des Feldes I liegt, primär bestimmte Mischkristalle zwischen A und Z abscheiden.

Während der unter sinkender Temperatur erfolgenden Krystallisation wird deren Zusammensetzung eine Reihe von Gleichgewichtszuständen durchlaufen, bis die restierende Schmelze einem Punkt der die beiden binären Eutektika E_1 und E_2 stetig verbindenden Kurve entspricht. Dann scheidet sich gleichzeitig der dritte Stoff aus. Die Krystallisation erfolgt nun längs $E_1 E_2$, ohne daß jedoch die Temperatur konstant bleibt, da ja drei Stoffe nur in zwei festen Phasen neben der flüssigen und dampfförmigen vorliegen. Je nachdem E_2 oder E_1 höherer Temperatur entspricht, verläuft die Krystallisationsbahn gegen E_1 oder E_2 . Zu bemerken ist, daß bei der Krystallisation auf $E_1 E_2$ unter Sinken der Temperatur die Schmelze erstarrt ist, bevor die Temperatur des niedriger schmelzenden binären Eutektikums erreicht ist.

Es kann aber auch der Fall eintreten, daß die binäre eutektische Kurve E_1E_2 nicht stetig von höherer zu niedriger Temperatur verläuft, sondern ein Temperaturmaximum oder -minimum aufweist. Alle diese Fälle wollen wir ad hoc als Typen *A* nach Schreinemakers bezeichnen.

Falls jedoch in dem binären System, das feste Lösung bildet, eine Mischungslücke im festen Zustande auftritt, also in demselben zwei Arten von Mischkrystallen, die *A*-reichen M_A und die *Z*-reichen M_Z auftreten, also ein Umwandlungspunkt *U* vorliegt, haben wir drei verschiedene Zustandsfelder zu unterscheiden:

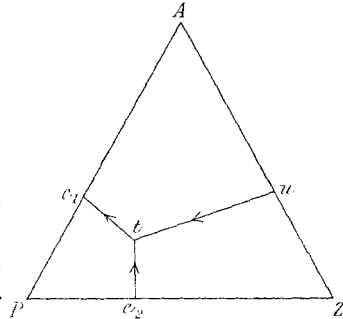
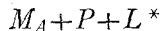


Fig. 3.

- Fläche $Zute_2$ entspricht primärer Ausscheidung von Mischkrystallen M_Z ,
 Fläche $Aute_1$ entspricht primärer Ausscheidung von Mischkrystallen M_A ,
 Fläche e_1te_2P entspricht primärer Ausscheidung von reinem Stoff *P*.

Die Kurve e_1t gibt das Gleichgewicht

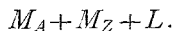


an, die Kurve e_2t das Gleichgewicht



Es ist hierbei angenommen, daß e_2 höher als e_1 und die Temperatur t zwischen e_1 und e_2 liegt.

Die Kurve tu entspricht dem System

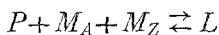


Bei der Temperatur t vollzieht sich zwischen den Phasen P, L, M_A und M_Z die Reaktion $P + M_Z \rightleftharpoons M_A + L$.

* *L* bedeutet Schmelze.

Da unterhalb dieser Temperatur noch ein Gleichgewicht mit Flüssigkeit, nämlich $P+M_A+L$ auftreten kann, ist diese Temperatur t die eines Umwandlungspunktes und keine eutektische.

Es kann aber auch der Fall eintreten, daß sich im Punkt t die Reaktion



abspielt. In diesem Falle zeigen alle gegen t gehenden Kurven Temperaturabfall. Diese Fälle, in denen also in dem einen System isomorphe Mischkrystalle mit Mischungslücken auftreten, wollen wir ad hoc Typen B nach Schreinemakers bezeichnen. Bei den im folgenden untersuchten ternären Systemen tritt eine weitere Komplikation dadurch ein, daß noch eine Mischungslücke im flüssigen Zustande auftritt. Dieser Umstand ändert jedoch die oben angestellten theoretischen Darlegungen prinzipiell nicht wesentlich.

Es soll deshalb ohne weiteres auf die Besprechung der experimentellen Untersuchungen der oben erwähnten fünf Teilsysteme übergegangen werden; am geeigneten Orte kommen wir dann auf die besonderen Verhältnisse zu sprechen, die durch das Auftreten der Mischungslücke in flüssigem Zustande bedingt wird.

Experimentelle Untersuchung des ternären Systems Zn—Pb—Ag.

Die Methode der Aufnahme der Gleichgewichtstemperaturen fest-flüssig bestand darin, daß stets je 30 g von verschieden zusammengesetzten Mischungen in einem elektrischen Schmelzofen von Heraeus in hessischen Schmelztiegeln geschmolzen wurden; im Tiegel S befand sich in einer Quarzglasschutzhülle ein Thermolement T aus Platin-Platinrhodium, dessen zweite Lötstellen (Verbindung mit den Kupferdrähten, die zum Galvanometer führten) durch schmelzendes Eis auf 0° erhalten wurden. Im Heizrohr H (Fig. 4) des Heraeus-Ofens befand sich ein Einlagerrohr E , das gasdicht nach unten abgeschlossen war. Während des Schmelzens und

Abkühlens der Mischung wurde stets ein Strom getrockneter Kohlensäure durch das Einlagerrohr gesandt. Die Schmelze war außerdem mit gereinigter Holzkohle bedeckt, um auch hierdurch eine Oxydation der geschmolzenen Metalle zu hindern. Die einzelnen Schmelzen wurden nun auf Temperaturen erhitzt, die zirka 50 bis 100° über den von Petrenko angegebenen Erstarrungspunkten der binären Ag—Zn-Mischungen gleichen Verhältnisses lagen. Nun wurde der Strom im Ofen abgestellt und der Galvanometerausschlag von 30 zu 30 Sekunden abgelesen und notiert; die Umrechnung der Galvanometerausschläge auf Temperaturen erfolgte auf graphischem Wege. Nach je 10 bis 12 Versuchen wurden zwecks Eichung Zeitabkühlungskurven von reinem Blei, Silber und Zink aufgenommen und für die den Haltpunkten konstanter Temperatur entsprechenden Galvanometerausschläge folgende Temperaturen angenommen:

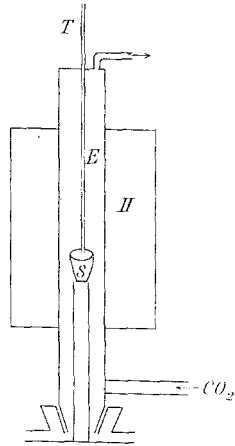


Fig. 4.

bei Ag = 961·5	(id. Haltzeit 5')
» Pb = 326·9	(» » 8·5')
» Zn = 419	(» » 9·5')

Zur Kontrolle der Versuchsanordnung wurden für eine Pb—Ag- und zwei Zn—Ag-Mischungen Zeitabkühlungskurven aufgenommen. Beifolgende Tabelle gibt die Versuchsdaten wieder:

Tabelle 1.

Binäres System Ag—Zn	Nach Petrenko		Nach Hofmeier	
	Beginn	Ende	Beginn	Ende
	der Krystallisation		der Krystallisation	
85 Gew. % Ag + 15 % Zn	832	750	835	750
65 » » » + 35 » »	700	—	710	—

Binäres System Pb—Ag	Nach Petrenko		Nach Hofmeier	
	Beginn der Krystall.	2. eutekt. Haltpunkt	Beginn der Krystall.	2. eutekt. Haltpunkt
20% Pb + 80% Ag	815	300	813	300

Unsere Versuchsdaten stehen mit den in der Literatur angegebenen innerhalb des bei thermischen Untersuchungen von Metallegierungen möglichen Fehlers von $\pm 5\%$ in guter Übereinstimmung.

1. Das ternäre System Zn, Pb, Ag₂Zn₅.

Von den dieses ternäre System begrenzenden binären Systemen ist das System Pb—Zn festgelegt, da bekannt ist, daß die Mischungslücke im flüssigen Zustande von 98·5% bis 1·2% Zink reicht. Innerhalb dieses Konzentrationsintervalles erfolgt primäre Krystallisation bei konstanter Temperatur. Der eutektische Punkt zwischen Blei und Zink liegt also zwischen 100 und 98·8% Blei. Nach den mit Systemen mit nur wenig Ag gemachten Erfahrungen dürfte die eutektische Temperatur von 310° nicht viel differieren.

Das zweite binäre System Zn—Ag₂Zn₅ bildet isomorphe Mischungen nach Typus IV von Roozeboom. Die Schmelzkurve dieses Systems verläuft vom Schmelzpunkt der Verbindung Ag₂Zn₅ (60% Zn und 40% Ag entsprechend) 638° sinkend zum Zinkschmelzpunkt. Bei zirka 96·5% Zn und 430° liegt der Umwandlungspunkt der zinkreichen und der Ag₂Zn₅-reichen Mischkrystalle. Das dritte System Ag₂Zn₅—Pb war festzulegen.

Von vornherein war zu erwarten, daß sich die für das binäre System Zn—Pb beobachtete Mischungslücke in flüssigem Zustande auch im System Ag₂Zn₅—Pb vorfindet. Zur Feststellung der Größe dieses Intervalles der Nichtmischbarkeit wurde ein binäres Erstarrungsdiagramm des Systems Ag₂Zn₅—Pb in bekannter Weise aufgenommen auf Grund von Zeitabkühlungskurven von je 30 g einer Mischung von wechselnden

Mengen Blei einerseits, einer Zn Ag-Mischung andererseits, in welcher letzterer das Verhältnis Zn : Ag stets 60% zu 40% betrug, also dem Verhältnis der Verbindung Ag_2Zn_5 entsprach. Aus den Zeitabkühlungskurven ergeben sich folgende Beginn-, beziehungsweise Haltpunkte konstanter Temperatur für die Krystallisation:

Tabelle 2.

Pb %	Beginn der Krystall.	1. Halt-punkt	Zeit des-selben	2. Halt-punkt	Zeit des-selben
2	640	620	2	320	0.5
5	620	620	8	320	0.5
20	620	620	6	320	2.0
50	618	618	3	320	4.5
97.5	595	—	—	320	8.5
99.0	325	—	—	320	6.0

Aus beistehendem Diagramm sieht man, daß die Mischungslücke im festen Zustande von einem Gehalt von 5 bis zirka 97.5% Blei reicht. In diesem Intervall liegen die Beginnpunkte

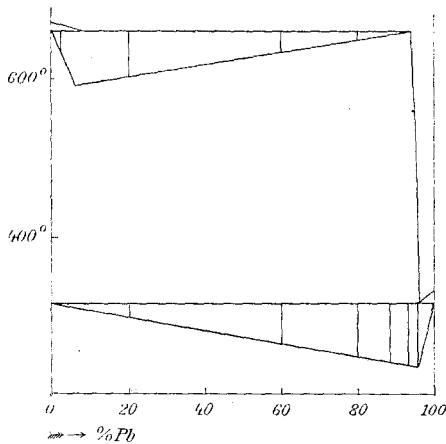


Fig. 5.

der Krystallisation bei konstanter Temperatur. Bei einem Prozentgehalt von 5 Blei ist die Haltzeit der Krystallisation der Verbindung Ag_2Zn_5 aus der Zinkschicht ein Maximum.

Die Haltzeit der eutektischen Krystallisation liegt bei 320° , also etwa 9° tiefer, als reinem Blei entspricht. Der eutektische Punkt liegt etwa bei 98.5% Blei, da für diese Bleikonzentration die eutektischen Haltzeiten gegen ein Maximum konvergieren. Das ternäre System $\text{Zn}-\text{Pb}-\text{Ag}_2\text{Zn}_5$ gehört dem Typus *B* nach Schreinemakers an: Isomorphie eines der drei binären Systeme mit Mischungslücke in festem Zustand mit Umwandlungsprodukt.

Da die beiden anderen binären Systeme Zn und Pb sowie $\text{Pb}-\text{Ag}_2\text{Zn}_5$ Mischungslücken in flüssigem Zustande aufweisen, werden wir auch im genannten ternären System diese Mischungslücke beobachten können.

Die Versuche, die mit den pseudobinären¹ Systemen:

(99 $\text{Zn} + 1 \text{ Ag}$) + Pb

(98 » + 2 ») + »

(96 » + 4 ») + »

(90 » + 10 ») + »

(82 » + 18 ») + »

(70 » + 30 ») + »

unternommen wurden, zeigen dieses Verhalten deutlich.

Tabelle 3.

System $\text{Pb} +$ konstant zusammengesetzte Mischung (99 $\text{Zn} + 1 \text{ Ag}$).

Beginn der Krystallisation, zugleich Haltzeit	Zeit	Haltpunkt	Zeit	% Pb
420	13	—	—	1
420	12.5	—	—	2
420	11	310	0.5	5
420	10	310	1.0	20
420	7	310	2.0	50
420	Knick	310	4.5	97.5
325	—	310	5.5	99.25

¹ Systeme aus drei Komponenten, von denen zwei in einem konstanten Verhältnis stehen, so daß wir das System aus wechselnden Mengen der dritten Komponente einerseits, der konstant zusammengesetzten Mischung andererseits bestehend denken können, wollen wir ad hoc als »pseudobinäre« Systeme bezeichnen.

Tabelle 4.

System Pb + konstant zusammengesetzte Mischung (98 Zn + 2 Ag).

Krystallisationsintervall	Zeit	Haltpunkt	Zeit	% Pb
425—420	13	—	—	1
425—420	12	310	—	2
425—420	12	310	—	5
425—420	10	310	—	20
425—420	30	310	5	80
425—420	Knick	305	6	98·5

Tabelle 5.

System Pb + konstant zusammengesetzte Mischung (96·5 Zn + 3·5 Ag).

Krystallisationsintervall	Zeit	Haltpunkt	Zeit	% Pb
430—415	13	310	—	1
430—415	12	305	—	2
430—415	10·5	310	—	20
430—415	7	310	2·5	50
430—415	Knick	310	6·0	95
430—415	>	310	6·5	97·5

Tabelle 6.

System Pb + konstant zusammengesetzte Mischung (90 Zn + 10 Ag).

Beginn der Krystallisation	Haltpunkt	Zeit	Haltpunkt	Zeit	% Pb
490	420	11	305	—	1
490	415	9	305	—	2
490	420	8	310	—	5
490	420	9	310	1	20
490	420	2	310	5	80
n. b.	n. b.	n. b.	310	7	98·25
325	—	—	310	6·5	99·0

Tabelle 7.

System Pb + konstant zusammengesetzte Mischung (83 Zn + 17 Ag).

Beginn der Krystallisation	Haltpunkt	Zeit	Haltpunkt	Zeit	% Pb
555	—	—	—	—	1
550	425	—	305	Knick	2
545	420	1·0	310	0·5	5
545	420	0·5	310	1·5	20
545	425	Knick	310	4·5	50
545	—	—	310	9	95·0
500	405	—	315	9·5	97·5

Tabelle 8.

System Pb + konstant zusammengesetzte Mischung (70 Zn + 30 Ag).

Beginn der Krystallisation	Haltpunkt	Zeit	% Pb
610	—	—	1
610	—	—	2
600	315	—	5
600	315	1	20
600	315	4	80
—	315	6	98·5
—	315	6	99·25

Nach Petrenko reicht die Mischungslücke im festen Zustande im System Zn—Ag₂Zn₃ von einem Gehalt von 18 bis 10% Ag. Dieselbe blieb auch im ternären System bestehen, was wir aus dem Vorhandensein von Haltpunkten sehen, die wir bei allen ternären Mischungen, in denen das Verhältnis:

$$\frac{\text{Ag}}{\text{Zn}} \text{ zwischen } \frac{17}{83} \text{ bis } \frac{10}{90}$$

liegt, d. i. im besonderen bei Tabelle 6 und Tabelle 7.

Die Temperatur des Haltpunktes ist bei ternären Mischungen infolge des Bleigehaltes deprimiert gegenüber dem Halt- punkt im binären System Zn—Ag₂Zn₅. Sie entspricht im Inter- vall der Unmischbarkeit im flüssigen Zustand der Temperatur von zirka 420°. Diese Temperatur entspricht der Umwand- lungstemperatur der beiden Mischkrystallarten innerhalb des Intervalles der Unmischbarkeit im flüssigen Zustand. Schmelzen des Verhältnisses $\frac{\text{Ag}}{\text{Zn}}$ von $\frac{1}{99}$ und $\frac{2}{98}$ scheiden primär die Zn-reichen, Schmelzen des Verhältnisses $\frac{\text{Ag}}{\text{Zn}}$ von $\frac{10}{90}$, $\frac{17}{83}$ und $\frac{30}{70}$ scheiden primär Ag₂Zn₅-reiche Mischkrystalle aus.

Schmelzen, in denen das Verhältnis $\frac{\text{Ag}}{\text{Zn}} = \frac{3.5}{96.5}$ ist, dürften ungefähr dem Gleichgewicht der beiden Mischkrystall- arten entsprechen, indem durch Bleizusatz die Konzentration des Umwandelungspunktes nicht wesentlich geändert wird. Dieser Umstand sowie die Tatsache, daß bei Schmelzen gleichen Ag—Zn-Verhältnisses und wechselnden Bleigehaltes sich die Temperatur des Krystallisationsbeginnes nur unwesent- lich verschiebt, lassen die auch mit den sonstigen Erfahrungen übereinstimmende Annahme gerechtfertigt erscheinen, daß schon im flüssigen Zustand praktisch die Hauptmenge des Silbers in die Zinkschicht geht.

Was nun die eutektische Krystallisation anlangt, so muß die ternäre eutektische Kurve die beiden Eutektika zwischen Pb und Zn bei 310° und zwischen Pb und Ag₂Zn₅ bei 320° nach dem bei Besprechung des Falles A, beziehungsweise B von Schreinemakers Gesagten verbinden. Bei dem geringen Temperaturunterschiede ist schwer zu entscheiden, ob die eutektische Kurve vom Eutektikum zwischen Pb und Zn stetig ansteigt oder, wie die Versuche andeuten, durch ein Minimum geht. Der geringe Temperaturunterschied zwischen beiden Eutektika erklärt aber auch, weshalb wir scheinbar eutektische Haltpunkte statt der theoretisch geforderten eutektischen Kry- stallisationsintervalle beobachten.

Das untersuchte ternäre System ist durch das Dreieck Pb *E* Zn darstellbar, indem wir nachstehende Existenzfelder (Fig. 6) festlegen können:

- I. Feld Zn *H F U*. Primäre Krystallisation der zinkreichen Mischkrystalle aus homogener zinkreicher Phase.
- II. Feld *F U E E*₁. Primäre Krystallisation der Ag₂ Zn₅-reichen Mischkrystalle aus homogener zinkreicher Phase.
- III. Feld *H U R U*₁. Primäre Krystallisation der zinkreichen Mischkrystalle aus der zinkreichen Schicht des zweiphasigen Systems.
- IV. Feld *U U*₁ *R*₁ *E*₁. Primäre Krystallisation der Ag₂ Zn₅-reichen Mischkrystalle aus der zinkreichen Schicht des zweiphasigen Systems.
- V. Feld *R U*₁ *N*₁ *N*. Primäre Krystallisation der zinkreichen Mischkrystalle aus homogener bleireicher Phase.
- VI. Feld *N*₁ *U*₁ *R*₁ *N*₂. Primäre Krystallisation der Ag₂ Zn₅-reichen Mischkrystalle aus homogener bleireicher Phase.
- VII. Feld Pb *N N*₁ *N*₂. Primäre Krystallisation von Blei.

Wir sehen, daß das Bleifeld ein minimales ist. Die Fläche der Unmischbarkeit im flüssigen Zustand *H E*₁ *R*₁ *R* ist sehr groß. Die gestrichelten Linien in Fig. 6 stellen schematisch die Krystallisationsbahnen dar. Die Fig. oben stellt das Konzentrationsgebiet der bleireichsten Mischungen im vergrößerten, 20fachen Maßstabe dar.

Betrachten wir die Durchschnitte von Reguli dieses ternären Systems: (Tafel.)

- a) Eine Schmelze von 5% Pb und 95% (2 Ag + 98 Zn)-Mischung. Wir sehen deutlich die obere, große Schicht der ZnAg-Krystalle und eine untere Pb-Schicht, die im Verhältnis zur ZnAg-Schicht im Hinblick auf den geringen Pb-Gehalt der Gesamtschmelze klein ist.
- b) In einer Mischung von 99% Pb und 1% (1 Ag + 99 Zn) sieht man deutlich, daß die AgZn-Krystalle infolge ihres geringen Gewichtes nach oben gestiegen sind und außerdem, zwischen den Bleikrystallen verteilt, noch helle AgZn-Krystalle, wie sie dem Eutektikum entsprechen.

2. Das ternäre System Ag₂ - Zn₅ - Pb Ag₂ Zn₃.

Auf der Zinksilberseite ist dieses System begrenzt durch Konzentrationen von 40% Ag und 60% Zn einerseits, 52·4% Ag und 47·6% Zn andererseits, denn diese beiden Konzentrationen entsprechen den Verbindungen Ag₂ Zn₅, beziehungsweise Ag₂ Zn₃.

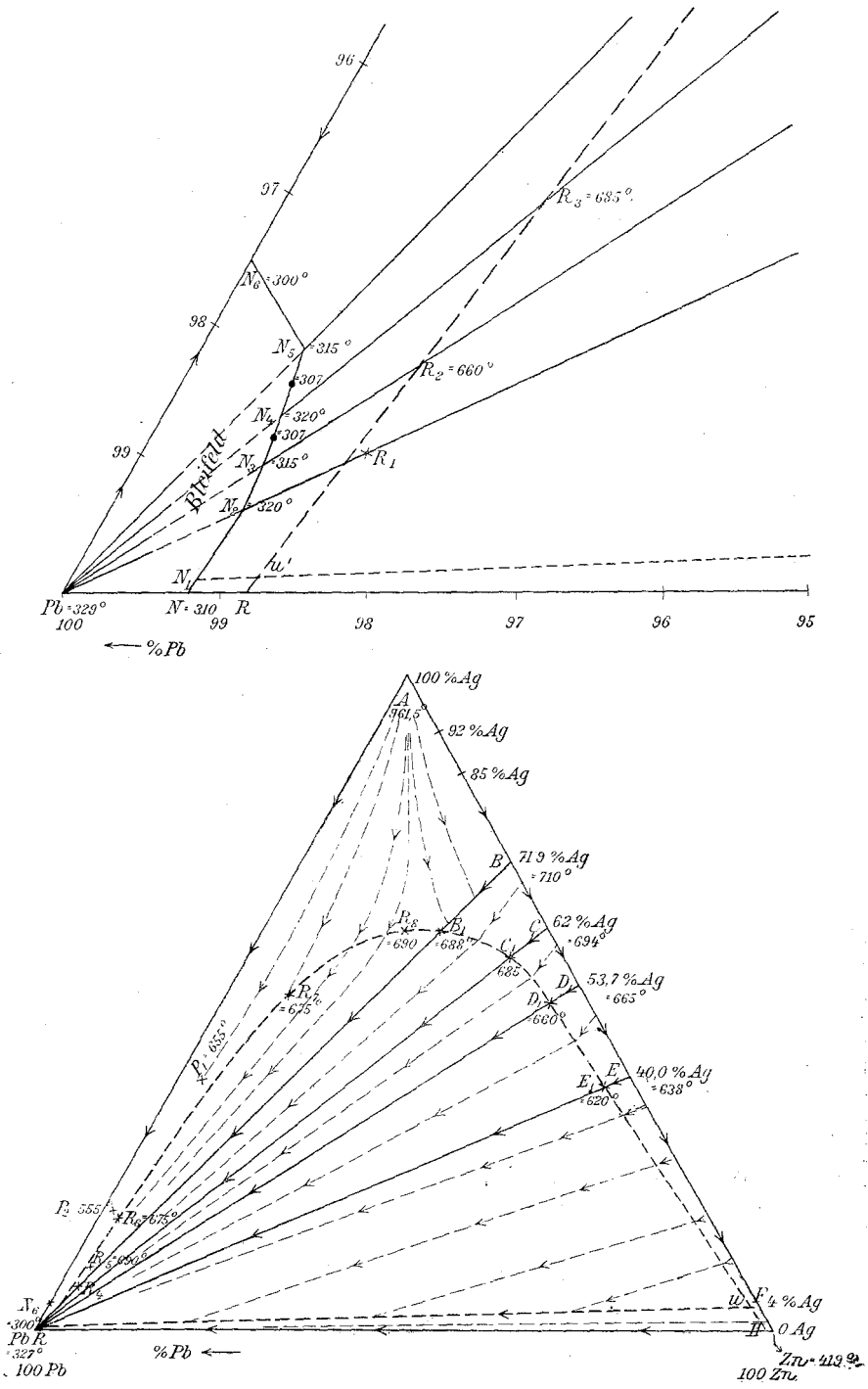


Fig. 6.

Das binäre System $\text{Ag}_2\text{Zn}_3 - \text{Ag}_2\text{Zn}_3$ gehört dem Typus IV nach Roozeboom an. Die Mischungslücke im festen Zustande reicht von 52·5% Zn und 47·5% Ag bis zur einen reinen Komponente: Ag_2Zn_3 . Es handelt sich zunächst darum, von den drei binären Systemen das binäre System $\text{Ag}_2\text{Zn}_3 - \text{Pb}$ festzulegen. Zu diesem Zweck wurde das binäre Diagramm $\text{Ag}_2\text{Zn}_3 + \text{Pb}$ untersucht. Folgende Tabelle gibt die Versuchsdaten wieder, die in beistehendem Diagramm veranschaulicht sind:

Tabelle 9.

Beginn der Krystallisation	Haltpunkt	Zeit	2. eutektischer Halt-punkt	Zeit	% Pb
670	660	2·5	n. b.	—	2
660	660	4·5	315	1	20
660	660	2·5	315	4	60
660	660	1	315	6	80
n. b.	—	—	315	7	90
n. b.	—	—	315	8	95
400	—	—	315	8·5	97·5

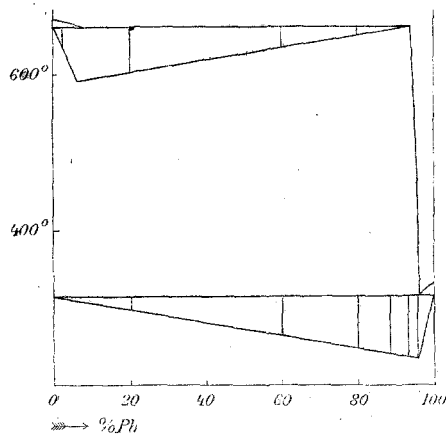
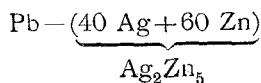


Fig. 7.

Wir sehen, daß auch hier die Mischungslücke im flüssigen Zustand in nahezu unverändertem Maße fortbesteht wie bei dem System:



Die Mischungslücke reicht etwa von 6 bis 97% Pb. Die Temperatur der Krystallisation aus der zinkreichen Schicht liegt bei diesem System bei 660°, beim System Ag_2Zn_5 —Pb bei 600°. Die eutektische Temperatur dieses Systems liegt bei 315° und dürfte einer Konzentration von 98·2% Pb entsprechen. Die zwischenliegenden ternären Punkte dürften daher im Temperaturintervall von 600 bis 660° zu erstarren beginnen. Folgende Übersicht zeigt dies deutlich:

Tabelle 10.

Pseudobinäre Mischungen von Pb und konstant zusammengesetzter Mischung von (48% Ag + 52% Zn).

Beginn der Krystallisation	% Pb
650	5
650	20

Tabelle 11.

Pseudobinäre Mischungen von Pb und konstant zusammengesetzter Mischung von (46% Ag + 54% Zn).

Beginn der Krystallisation	Haltpunkt	Zeit	Eutektische Krystallisation	Zeit	% Pb
645	630	2	315	Knick	2
n. b.	—	—	317—315	7	80
n. b.	—	—	317—315	7	99·25

Die im binären System Ag_2Zn_5 und Ag_2Zn_3 beobachtbare Umwandlungstemperatur 640°, bei der sich die gesättigten Mischkrystalle mit 52·5% Zn mit Schmelze zur Verbindung Ag_2Zn_5 umsetzen, wurde auch im ternären System beobachtet, und zwar bei 630°, wie dies die Haltzeit durch 2 Minuten zeigt (Versuch 1 der Tabelle 11).

Die eutektische Temperatur der binären Systeme Ag_2Zn_5 —Pb, beziehungsweise Ag_2Zn_3 —Pb liegen bei 320 bis 315°. Die

Kurve der ternären eutektischen Krystallisation wird also, vom eutektischen Punkt des binären Systems Ag_2Zn_5-Pb ausgehend, sinkende Temperatur gegen den eutektischen Punkt des binären Systems Ag_2Zn_3-Pb aufweisen. In der Tat beobachten wir auch Beginn der Bleikrystallisation im Intervall 320 bis 315°.

In unserem Gesamtdiagramm haben wir nachstehende Felder zu unterscheiden:

- I. Feld $D D_1 E E$. Primäre Krystallisation der Mischkrystalle von Ag_2Zn_3 und Ag_2Zn_5 aus homogener, Zn-reicher Phase.
- II. Feld $D_1 E_1 R_1 R_2$. Primäre Krystallisation der Mischkrystalle von Ag_2Zn_3 und Ag_2Zn_5 aus der Zn-Schicht des zweiphasigen Systems.
- III. Feld $R_1 R_2 N_3 N_2$. Primäre Krystallisation der Mischkrystalle von Ag_2Zn_3 und Ag_2Zn_5 aus homogener, Pb-reicher Phase.
- IV. Feld $Pb N_3 N_3$. Primäre Krystallisation von Pb aus homogener Phase.

Die Grenzen der Mischlücken im festen Zustande wurden in diesem Teilsystem nicht näher untersucht.

Betrachten wir Schliffe der Schmelzen dieses Konzentrationsintervalles. Dieselben illustrieren besonders interessant die hier obwaltenden Verhältnisse (cf. Tafeln).

Schliff *c*, eine Legierung von 95% (40 Ag + 60 Zn) + 5% Pb — also dem binären System $Ag_2Zn_5 + Pb$ angehörig — zeigt deutlich zwei Schichten: die in großer Menge vorhandene Zinkschicht und unten eine kleine Bleischicht. Zu beobachten ist die an Nickel erinnernde Farbe der Verbindung Ag_2Zn_5 . Die Verbindung Ag_2Zn_3 hingegen zeigt ein eigentümliches Verhalten. Kurz nach dem Schleifen nimmt sie eine Rosafärbung (Anlauffarbe) an, die sie in die Mischkrystalle sowohl mit Verbindung Ag_2Zn_5 als mit den später zu besprechenden Mischkrystallen der silberreichen Verbindung Ag Zn mitnimmt. *d, e, f* stellen Schliffe dar von Mischungen, die dem pseudobinären System Ag_2Zn_3 bei wechselndem Pb-Zusatz entsprechen:

Schliff <i>d</i> entsprechend	Ag	=	52.4	und	80%	Pb
	Zn					
> <i>e</i> >	>	>	= 47.6	>	95%	>
> <i>f</i> >	>	>	= 47.6	>	60%	>

Sehr interessant ist der Schliff *g* einer Mischung von 80% einer Mischung von (46% Ag + 54% Zn) mit 20% Pb. Bei einer solchen Mischung besteht die obere Zinksilberschicht

aus zwei verschiedenen Krystallarten, den Mischkrystallen der Verbindung Ag_2Zn_3 und reiner Verbindung Ag_2Zn_5 . Da erstere Krystalle sich durch Rosafärbung auszeichnen, letztere aber an Nickel erinnern, kann man den Farbenunterschied deutlich sehen; die obere Zinksilberschicht zeigt deutlich zwei übereinander gelegene Schichten, die rosa- und nickelfarbene Schicht, erstere den Mischkrystallen, letztere der Verbindung Ag_2Zn_5 entsprechend. Ganz unten befindet sich eine Bleischicht, die mit rosafarbigem Krystallen durchsetzt ist.

3. Das ternäre System $\text{Ag}_2\text{Zn}_3 - \text{AgZn} - \text{Pb}$.

Zur Festlegung des binären Systems $\text{AgZn} - \text{Pb}$ wurden die Gleichgewichte fest-flüssig von wechselnden Mischungen von Pb einerseits, einer AgZn -Mischung von konstantem Gehalt ($\text{Ag} = 62.3\%$ $\text{Zn} = 37.7\%$) andererseits aufgenommen. Beistehende Tabelle gibt die Versuchsdaten wieder:

Tabelle 12.

Binäre Mischung von Pb + Mischung (62.3% Ag + 37.7% Zn).

Beginn der Krystallisation	Haltzeit	2. eutektische Krystallisation	Haltzeit	% Pb
Beginn bei 695° , dann Haltpunkt bei				
683	2	—	—	5
685	5	320	1	20
685	2.5	315	3.5	60
690	2	n. b.	n. b.	70
n. b.	n. b.	320	6	80
n. b.	n. b.	320	7	90
680	Knick	320	8	95
325	—	320	4	99

Das Intervall der Mischbarkeit der Blei- und der Zinksilberschicht reicht in diesem Falle von einem Gehalt von etwa 8 bis 95% Pb.

Die konstante Temperatur, bei der sich aus der Zinksilberschicht Krystalle der Verbindung Ag_3Zn_5 ausscheiden, liegt bei 685° . Der eutektische Punkt des Systems liegt bei 320° und bei einem Gehalt von zirka 98% Pb. Da eines der binären Systeme AgZn und Ag_2Zn_3 dem Typus I Roozeboom entspricht, so gelten für dieses ternäre System die für Typus A nach Schreinemakers gegebenen Überlegungen, nur daß eben im Intervall der Nichtmischbarkeit im flüssigen Zustand trotz steigendem Bleizusatz die primären Erstarrungspunkte bei konstanter Temperatur liegen.

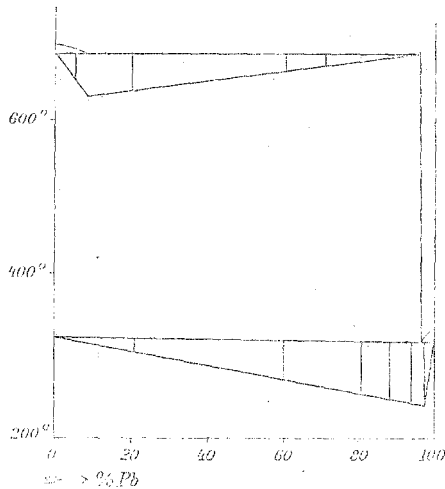


Fig. 8.

Im ternären System $\text{AgZn}-\text{Ag}_2\text{Zn}_3-\text{Pb}$ werden die ternären Mischungen, sofern sie im Intervall der Unmischbarkeit im flüssigen Zustand liegen, zwischen einer Temperatur von 685 bis 660° zu krystallisieren beginnen, den beiden Temperaturen, die in den beiden binären Grenzsyste men für die Ausscheidung von AgZn -, beziehungsweise Ag_2Zn_3 -Krystallen aus der Zinkschicht beobachtet wurden. Die mit Mischungen von Blei und einer konstant zusammengesetzten Zink-Silbermischung von (58% Ag+42% Zn) unternommenen Versuche bestätigten diese Annahme.

Die Krystallisation begann bei 670° , wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 13.

Beginn der Krystallisation	Eutektische Krystallisation	Haltzeit	% Pb
670	310	1	20 ¹
670	{ 310 Sinken gegen 300		40
n. b.		305	5
670	310	7	80
n. b.	310—300	9	95
n. b.	310	7	98·75

Die eutektischen Haltpunkte liegen hier bei 310 bis 305°. Die ternäre eutektische Kurve, welche die binären Haltpunkte des Systems Ag_2Zn_3 —Pb (315°) und des Systems AgZn —Pb (320°) verbindet, zeigt also einen Minimumspunkt von 305°. In unserem Gesamtdiagramm haben wir nachstehende Existenzfelder abzugrenzen:

- I. Feld $C_1D_1DD_1$. Primäre Krystallisation von Mischkrystallen $\text{AgZn} - \text{Ag}_2\text{Zn}_3$ aus homogener, zinkreicher Phase.
- II. Feld $C_1D_1R_3R_2$. Primäre Krystallisation von Mischkrystallen $\text{AgZn} - \text{Ag}_2\text{Zn}_3$ aus der zinkreichen Phase des zweibasischen Systems.
- III. Feld $R_3R_2N_3N_4$. Primäre Krystallisation von Mischkrystallen $\text{AgZn} - \text{Ag}_2\text{Zn}_3$ aus homogener, bleireicher Phase.
- IV. Feld $\text{Pb}N_3N_4$. Primäre Krystallisation von Blei.

Zu bemerken wäre noch, daß wir hier bei gegen tiefere Temperatur fortgesetzter Beobachtung der Zeitabkühlungskurve bei 225° einen Haltpunkt beobachteten, welcher der von Petrenko beobachteten polymorphen Umwandlung von ZnAg in $\alpha\text{-ZnAg}$, beziehungsweise den entsprechenden Mischkrystallen entspricht. Wir haben diese Umsetzung im ternären System im besonderen nicht weiter verfolgt, da ja die dritte Komponente (Blei) — weil selbe mit den anderen beiden Stoffen keine Mischkrystalle liefert — die diesbezüglichen Verhältnisse nicht beeinflussen kann. Auch in diesem Intervall

¹ Hier auch ein Haltpunkt bei 225° durch 4 Minuten.

zeigen die Schliche deutlich zwei Schichten, die Zink- und die Bleischicht.

Schliff *h*, eine Mischung aus 20% (62·3% Ag + 37·7% Zn) + 80% Pb zeigt oben die Schicht, in der die Zink-Silberverbindung Ag Zn auskristallisiert ist, unten die Bleischicht. Der Farbton der Verbindung ist gelbstichig. In den Mischkrystallen mit der Verbindung Ag₂Zn₃ tritt deren früher erwähnter Rosaton hervor.

Schliff *i* zeigt eine Schmelze ohne Blei der Zusammensetzung 58% Ag und 42% Zn, in der Mischkrystalle oben erwähnter Art vorliegen. Sie zeigen deutlich den Rosaton der Verbindung Ag₂Zn₃. Dieselben Krystalle erscheinen in ternären Mischungen beim selben Zn Ag-Verhältnis bei Bleizusatz als obere Schicht, wie der Schliff *k* es zeigt.

4. Das ternäre System Ag₃Zn₂—Ag Zn—Pb.

Zur Festlegung des dritten binären Systems Ag₃Zn₂—Pb wurde analog wie in den früheren Fällen das Gleichgewichtsdiagramm eines Systems von Blei einerseits, einer konstant zusammengesetzten Mischung von 71·9% Ag und 28·1% Zn andererseits (diese Zusammensetzung entspricht der Verbindung Ag₃Zn₂) aufgenommen. Nachstehende Tabelle gibt die Versuchsdaten wieder, die in folgendem Diagramm veranschaulicht sind:

Tabelle 14.

Beginn der Krystallisation	Haltzeit	Eutektische Krystallisation	Haltzeit	% Pb
700	2	315	1	5
dann Haltpunkt bei				
690	6—7	315	1·5	20
685	4	n. b.	n. b.	40
685	3	n. b.	n. b.	60
690	1	n. b.	n. b.	80
n. b.	n. b.	315	7	90
470	Knick	315	8	95
320	n. b.	315	9	97·5
n. b.	n. b.	315	6	98

Wie man sieht, reicht die Mischungslücke im flüssigen Zustande von zirka 16 bis 90% Pb. Die Krystallisation aus der Zinkschicht erfolgt bei konstanter Temperatur von 690°. Die eutektischen Haltzeiten sind bei 97·5 ein Maximum; es liegt bei dieser Zusammensetzung und einer Temperatur von 315° der eutektische Punkt dieses Systems.

Das binäre System Zn Ag—Ag₃Zn₂ gehört dem Typus I nach Roozeboom an, das ternäre System daher dem Typus A nach Schreinemakers. Da die Krystallisation aus der Zinkschicht des zweiten binären Systems AgZn—Pb bei 685°

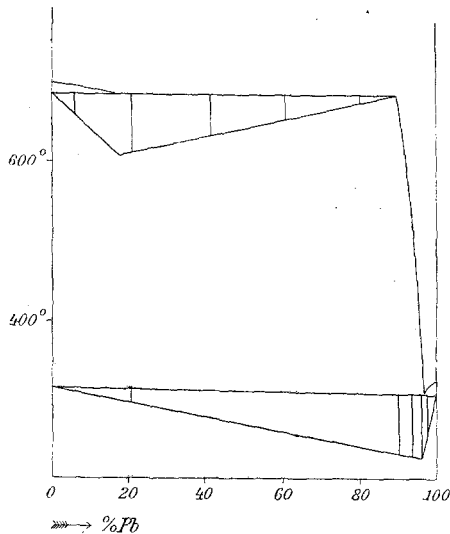


Fig. 9.

liegt, so dürften zwischenliegende ternäre Mischungen auch im zwischenliegenden Temperaturintervall von 685 bis 690° erstarren. Die ternäre eutektische Kurve beginnt bei zirka 98% Pb und 2% Zn—Ag und einer Temperatur von 320° und endet beim eutektischen Punkt der Zusammensetzung von 97·5% Pb und 2·5% Ag₃Zn₂ und einer Temperatur von 315°. Wir werden daher eutektische Krystallisation bei zwischenliegenden Konzentrationen, d. i. im Intervall von 98 bis 97·5% Pb beobachten müssen. Folgende Tabelle gibt die Versuchsdaten wieder, die mit einem pseudobinären System von Pb einerseits, einer konstant zusammengesetzten Mischung von 67% Ag und 33% Zn andererseits erhalten wurden.

Tabelle 15.

Beginn der Krystallisation	Haltzeit	2. eutektische Krystallisation	Haltzeit	% Pb
695	—	305	1	20
690	4	n. b.	n. b.	40
690	3	—	—	50
690	1	—	—	80
405	Knick	315—305	9	95
325	Knick	310	5	98·75

Aus den Beginnspunkten der Krystallisation sieht man, daß die primäre Krystallisation gleichfalls bei 690° beginnt. Infolge des geringen Temperaturunterschiedes der primären Krystallisation in beiden Grenzsysteinen kommt es hier im Intervall der Unmischbarkeit zur Ausbildung scheinbarer Haltspunkte. Der Grund, daß sich die konstante Temperatur mehr dem System Ag_2Zn_3 nähert, liegt darin, daß mit steigendem Silbergehalt die Mischungslücke kleiner wird. Demgemäß wird durch gelöstes Blei die Temperatur der primären Erstarrung mit steigendem Silbergehalt immer mehr herabgedrückt, so daß sich im ternären System mit steigendem Silbergehalt die silberreicheren Mischungen, die im binären System höhere Erstarrungspunkte haben als die silberärmeren, von gewissem Bleigehalt an umgekehrt verhalten, d. h. die Erstarrungspunkte der silberreichen Mischungen werden infolge größeren Bleigehaltes in der homogenen flüssigen Zinkschicht stärker deprimiert als die silberärmeren. So kommt es etwa in diesem Konzentrationsintervall von Ag—Zn zur Ausbildung eines Temperaturmaximums für die primäre Krystallisation aus der zinkreichen Schicht, welches bei zirka 690° liegt.

Wir werden im folgenden sehen, daß bei weiterem Silberzusatz die Temperatur der Krystallisation im zweiphasigen System aus der Zinkschicht aus erwähntem Grunde weiterhin sinkt, trotzdem im binären System Ag—Zn die silberreicheren Krystalle mit steigendem Silbergehalt immer höhere Erstarrungspunkte haben.

Was die eutektische Krystallisation im ternären System anlangt, so haben wir es hier wieder mit einem Temperaturminimum zu tun, das bei 310 bis 305° liegt.

In unserem Gesamtdiagramm haben wir wieder vier Felder zu unterscheiden:

- I. Feld $C C_1 B B_1$. Primäre Krystallisation der Mischkrystalle von $Ag_3 Zn_2$ und $Ag Zn$ aus der homogenen zinkreichen Schicht.
- II. Feld $B_1 C_1 R_4 R_3$. Primäre Krystallisation der Mischkrystalle von $Ag_3 Zn_2$ und $Ag Zn$ aus der zinkreichen Schicht des zweiphasigen Systems.
- III. Feld $R_4 R_3 N_4 N_5$. Primäre Krystallisation der Mischkrystalle von $Ag_3 Zn_2$ und $Ag Zn$ aus der homogenen bleireichen Schicht.
- IV. Feld $Pb N_4 N_5$. Primäre Krystallisation von Blei.

Das Auftreten der zwei Schichten in diesem ternären System zeigen die Schlicke:

l	entsprechend	(72 0/0 Ag + 28 0/0 Zn)	40 0/0 + 60 0/0	Pb
m	>	(67 > + 33 >	50 + 50 >	
n	>	(67 > + 33 >	30 + 70 >	

5. Das ternäre System $Ag-Ag_3 Zn_2-Pb$.

Alle drei binären Systeme sind hier bekannt: $Ag-Pb$ nach Untersuchungen von Petrenko, l. c., $Ag_3 Zn_2-Pb$ nach unseren Untersuchungen, Abschnitt 4, und $Ag_3 Zn_2-Ag$ als Teilsystem der Petrenko'schen Untersuchungen über binäre Silber-Zinklegierungen.

In diesem letztgenannten binären System, das dem Typus IV nach Roozeboom angehört, liegt eine Mischungslücke vor, die von 78·5 0/0 Ag bis zur reinen Verbindung $Ag_3 Zn_2$, d. i. bis 71·9 0/0 Ag reicht. Demgemäß beobachten wir bei binären Schmelzen dieses Konzentrationsintervalles einen Umwandlungspunkt bei der Erstarrungstemperatur der Verbindung $Ag_3 Zn_2$, d. i. bei 710°. In dem ternären System werden wir für eine Schmelze, in der das Verhältnis $\frac{Ag}{Zn}$ zwischen $\frac{78·5}{21·5}$ und $\frac{71·9}{28·1}$ liegt, also etwa bei einer solchen, bei der $\frac{Ag}{Zn} = \frac{77}{23}$ ist, bei solchen Konzentrationen (d. i. bei solchen Bleigehalten),

bei denen zwei flüssige Schichten im ternären System vorliegen, gleichfalls Haltpunkte beobachten, da drei Stoffe in zwei festen und zwei flüssigen Phasen neben der gasförmigen vorliegen. Beifolgende Tabelle gibt die Versuchsdaten wieder, die mit wechselnden Mengen einer konstant zusammengesetzten Mischung von 77% Ag und 23% Zn einerseits, Blei andererseits angestellt wurden.

Tabelle 16.

Beginn der Krystallisation	Haltpunkt	Zeit	Eutektische Krystallisation	Zeit	% Pb
—	690	2·5	—	—	10
700	—	5	300	2	20
—	690	4	305—300	2·5	40
—	690	3	295	5	60
375	—	Knick	305	7	95
315	—	»	300	4	98·75

Man sieht, daß der Umwandlungspunkt bei 690° zu beobachten ist. Mit steigendem Bleigehalt nimmt die ihm ent-

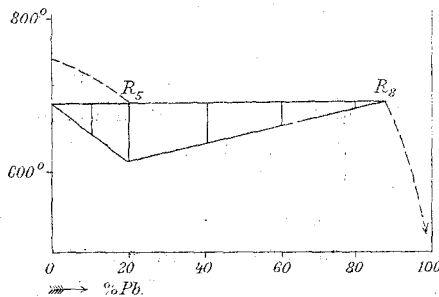


Fig. 10.

sprechende Haltzeit zuerst zu, erreicht ein Maximum bei einem Gehalt von zirka 20% Pb und konvergiert bei zirka 87% Pb gegen Null, wie aus beistehender Fig. 10 ersichtlich.

Aus diesem Maximum und Nullwert der Haltzeiten läßt sich für die ternäre Mischung, in der das Verhältnis $\frac{\text{Ag}}{\text{Zn}} = \frac{77}{23}$ ist, das Intervall der Nichtmischbarkeit im flüssigen Zustand schätzen (Punkt R_5 und R_8 in Fig. 6). Die Beginnpunkte der Krystallisation ließen sich schwer feststellen, da bei zu rascher Wärmeabgabe die Zeitabkühlungskurven zu stark abfallen. Nur bei einer Mischung von 20% Blei hat sich der Beginn der Krystallisation bei 700° beobachten lassen.

Behufs genauer Festlegung der Krystallisationsfläche dieses letzten ternären Teilsystems haben wir noch Mischungen von wechselndem Gehalt einer Ag—Zn-Verbindung des Verhältnisses $\frac{\text{Ag}}{\text{Zn}} = \frac{85}{15}$ untersucht. Folgende Tabelle gibt die Versuchsdaten wieder:

Tabelle 17.

Beginn der Krystallisation	Haltzeit	2. eutektische Krystallisation	Zeit	% Pb
775 (dann Haltpunkt bei)				
680	1	300	2·5	20
675	5	—	—	40
675	2	—	—	60
675	2	295	4	60
670	Knick	300	7	80
490	>	300	8	90
365	>	300	9	95
300	>	300	10	97·5
310	>	300	3·5	98·75

Die Abhängigkeit der primären Erstarrungstemperatur von dem Bleigehalt der ternären Legierung veranschaulicht folgendes Diagramm Fig. 11.

Man sieht, daß der Erstarrungspunkt einer Mischung von 85% Ag + 15% Zn, der nach Petrenko bei etwa 825° liegt,

durch Blei anfangs stark herabgedrückt wird. Auffallenderweise bleibt die Temperatur der primären Erstarrung in Konzentrationen von 40 bis 80% Pb konstant bei 675° und man beobachtet bei dieser Temperatur scheinbare Haltpunkte, die bei einem Bleigehalt von 40% ein Maximum aufweisen. Wir sind geneigt, diese Tatsache auf die Anwesenheit zweier flüssiger Schichten im Konzentrationsintervall von 40 bis 80% Blei zurückzuführen, wenngleich theoretisch ein solches Verhalten bei Anwesenheit von nur einer Krystallart nicht von

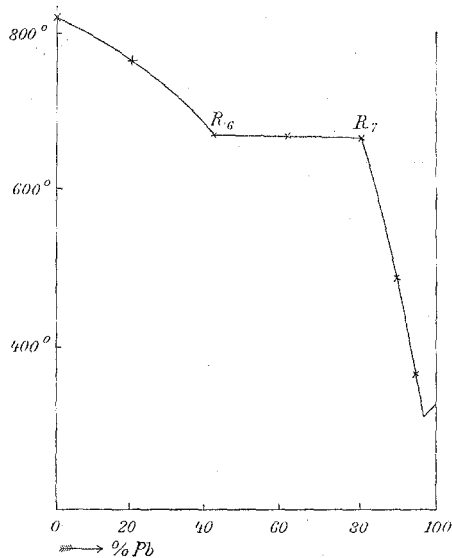


Fig. 11.

vornherein zu erwarten gewesen wäre. Es dürfte vermutlich die Konzentration in der zinkreichen Phase während der Krystallisation der Mischkrystalle sich nur wenig ändern, so daß hierdurch scheinbare Haltpunkte konstanter Temperatur beobachtbar sind. Von einem Gehalt von 80% Blei sinkt die Erstarrungstemperatur, so daß nun Krystallisation aus der homogenen bleireichen Phase erfolgt.

Die Grenzpunkte des Intervalles der Nichtmischbarkeit im flüssigen Zustande dieses Systems mit 85% Ag sind in Fig. 11 mit R_6 , beziehungsweise R_7 eingezeichnet.

Die ternäre eutektische Kurve dieses Systems verläuft von dem binären eutektischen Punkt des Systems $\text{Ag}_3\text{Zn}_2\text{--Pb}$ (bei einem Gehalt von 97·5% Pb und 315° liegend) zu dem des Systems AgPb (bei 97·5% Pb und 300°).

Bei dem geringen Temperaturunterschied der beiden binären eutektischen Punkte beobachten wir auch bei den meisten ternären Legierungen dieses Systems wie bei den früheren scheinbar eutektische Haltpunkte konstanter Temperatur.

Während wir vom System Zn--Pb bis zum System AgZn--Pb mit steigendem Silbergehalt steigende, vom binären System Ag--Zn bis zum binären System $\text{Ag}_3\text{Zn}_2\text{--Pb}$ nahezu konstante Temperaturen für die primäre Krystallisation aus der Zinkschicht beobachteten, fällt nun vom System $\text{Ag}_3\text{Zn}_2\text{--Pb}$ gegen das System Ag--Pb die Temperatur der primären Krystallisation aus der Zinkschicht mit steigendem Silbergehalt stetig ab.

Die Gleichgewichtsfläche fest-flüssig setzt sich vom System $\text{Ag}_3\text{Zn}_2\text{--Pb}$ stetig zum System Ag--Pb fort und weist mit steigendem Silbergehalt bei höheren Bleigehalten sinkende Temperatur, bei geringem Bleigehalt steigende Temperatur auf, wie ein Raummodell es deutlich zeigt und auch aus den in der Horizontalprojektion (Fig. 6) eingezeichneten Temperaturen leicht vorzustellen ist, d. h. der primäre Erstarrungspunkt von Silber in bleireichen Mischungen wird durch Zinkzusatz infolge Bildung von AgZn -Mischkrystallen erhöht, und zwar in um so geringerem Maße, je größer die Silberkonzentration ist. Bei höherer Silberkonzentration, d. i. bei geringerem Bleigehalt bis zu reinem Silber, tritt eine Erniedrigung des Erstarrungspunktes von Silber durch Bildung von ZnAg -Mischkrystallen ein.

Diese Verhältnisse dokumentieren zwei Versuche (Tabelle 18) mit Legierungen mit wechselndem Bleigehalt und konstantem Verhältnis $\frac{\text{Ag}}{\text{Zn}} = \frac{92}{8}$.

Hier konnten nur die Beginnpunkte der Krystallisation beobachtet werden und keine weiteren Haltpunkte außer in einem Fall ein scheinbarer Haltpunkt während der eutektischen Krystallisation bei 305°.

Tabelle 18.

Beginn der Krystallisation	Eutektische Krystallisation	Bleigehalt	Punktbezeichnung im Diagramm
655	n. b.	60 %	P_1
585	305°	80 %	P_2

Die beiden Punkte sind unter Temperaturangabe als P_1 und P_2 in Fig. 6 eingezeichnet. Im ternären System Ag_3Zn_2 —Pb—Ag haben wir nachstehende Existenzfelder abzugrenzen:

- I. Feld $ABB_1R_8R_7R_6R_5R_4N_5N_6$, entsprechend primärer Krystallisation von Mischkrystallen von Ag und Ag_3Zn_2 aus homogener Phase.
- II. Feld $B_1R_8R_7R_6R_5R_4$, entsprechend primärer Krystallisation von Mischkrystallen von Ag und Ag_3Zn_2 aus der zinkreichen Phase des zweiphasigen Systems.
- III. Feld PN_5N_6 . Primäre Krystallisation von Blei.

Die Grenzen der Mischbarkeit des binären Systems Ag— Ag_3Zn_2 im festen Zustand innerhalb des ternären Systems konnten nicht festgelegt werden.

Daß im ternären System Ag— Ag_3Zn_2 —Pb innerhalb der angegebenen Konzentrationsintervalle zwei flüssige Schichten vorliegen, zeigen deutlich Schliffe der Reguli der Legierungen o und p .

o , bestehend aus 60% Pb und 40% einer Mischung von 77% Ag und 23% Zn, zeigt deutlich zwei Schichten; desgleichen

p , bestehend aus 60% Pb und 40% einer Mischung von 85% Ag und 15% Zn.

Hingegen zeigt der Schliff eines Regulus mit 40% Pb und 60% einer Mischung von 92% Ag und 8% Pb keine Schichtenbildung mehr.

Nach der Darlegung der im ternären Gesamtsystem Ag—Zn—Pb obwaltenden Verhältnisse wollen wir nun auf die technische Diskussion des Parkesierprozesses übergehen.

Technische Diskussion.

Das Verfahren des Parkesierens beruht bekanntlich darauf, daß man in silberarmen Bleisorten das Silber dadurch anreichert, daß man zu deren über den Zinkschmelzpunkt

erhitzten Schmelze je nach dem Silbergehalt von 0·14 bis 0·44% Ag im ganzen 1·3 bis 2·3% Zink partienweise zusetzt. Wie eingangs erwähnt, lösen sich Zink und Blei in flüssigem Zustand nur ganz unvollkommen.

Das in geringer Menge vorhandene Silber verteilt sich nun zwischen den beiden Lösungsmitteln Blei und Zink, und zwar derart, daß in flüssigem Zustande praktisch alles Silber im Zink gelöst ist und nur minimale Mengen desselben in das Blei gehen. Beim Abkühlen kristallisieren nun aus der oberen Zink-Silberschicht die früher erwähnten zinkreichen Mischkristalle von Zn und der Verbindung Ag_2Zn_5 aus, die dann durch Ausschöpfen als »Reichschaum« gewonnen werden.¹

Wir wollen die Theorie des Prozesses im folgenden nur unter Annahme von sonst nicht verunreinigtem Werkblei entwickeln.

Für die Theorie des Parkesierprozesses ist nur das silberärmste ternäre Teilsystem, dies ist das System Ag_2Zn_5 —Zn—Pb, wie wir es im ersten Abschnitt des experimentellen Teiles besprochen haben, von Bedeutung. Infolge des geringen Silbergehaltes liegt eine im technischen Verfahren verwendete Schmelze in einem Konzentrationsintervall, das ganz nahe der Seite Pb—Zn (Fig. 12), die dem binären System Pb—Zn entspricht, liegt (etwa auf der Geraden PbZn' , Fig. 12); die binäre

¹ Es soll bemerkt werden, daß das Werkblei meist Kupfer und Gold und andere Verunreinigungen enthält. Besonders in amerikanischen Erzen ist dies in starkem Maße der Fall. Hier wird das Werkblei vorerst in besonderen Öfen einer Reinigung unterzogen. Sollen Gold und Kupfer, eventuell auch Nickel, getrennt ausgezogen werden, so gibt man vom gesamten Zinkzusatz im Anfang ganz kleine Mengen zu. Es scheidet sich dann der sogenannte Kupferschaum ab. Handelt es sich nur um Gewinnung von Silber, gibt man als erste Portion des Zinkzusatzes gleich zwei Drittel des gesamten Zinkzusatzes, also 0·86% bis 1·54% Zink zu. Eine dergestalt zusammengesetzte Schmelze wird nun bis nahe zum Beginn der Bleikristallbildung abgekühlt. Die Krystalle der Zink-Silberlegierung — die eventuell auch Kupfer und Gold enthalten — steigen infolge ihres geringen spezifischen Gewichtes in die Höhe und werden nun mit einem eisernen, siebförmigen Löffel abgeschöpft. Hierauf wird der Schmelzkessel wieder angeheizt und die Operation mit einem dritten und vierten, ganz kleinen Zinkzusatz wiederholt. Die Zink-Silberlegierung, der noch viel Blei mechanisch beigemischt ist, heißt schlechtweg »Zinkschaum«, das zurückbleibende Blei »Armblei«.

eutektische Kurve zwischen Blei und den isomorphen Mischkrystallen $Zn-Ag_2Zn_3$ verläuft bei einem Silbergehalt von zirka 1% etwa bei einer Konzentration von 99·2% Blei. Der Zinkzusatz beim technischen Verfahren ist stets so bemessen (0·8 bis 1·5%), daß wir uns außer dem Bleifeld befinden. Es krystallisieren also primär $Zn-Ag_2Zn_3$ -Mischkrystalle aus. Durch Ausscheidung dieser Krystalle gelangt man nach einiger

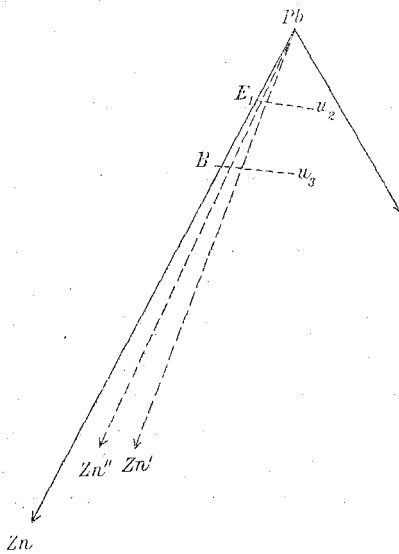


Fig. 12.

Zeit auf die binäre eutektische Kurve E_1U_2 zwischen den zinkreichen Mischkrystallen und Blei, d. h. es scheidet sich reines Blei aus. Da Zinkschaum nach technischen Angaben relativ viel Blei enthält, wird man vermutlich sich im technischen Betriebe auch noch zum Teil auf dieser binären eutektischen Kurve bewegen. Nun erfolgt die Aushebung der ausgeschiedenen Krystalle und neuerliche Schmelzung der Mutterlauge mit erneutem Zinkzusatz. Nach dem zweiten Zinkzusatz befinden wir uns auf einem dem binären

System $Pb-Zn$ noch näher liegenden Konzentrationspunkt, auf einem Punkt der Geraden $PbZn''$, da durch das erste Abheben der Silber-Zinkkrystalle die Schmelze silberärmer wurde. Jede weitere Operation bringt uns immer näher dem binären System $Zn-Pb$, so daß durch Wiederholung der Operation durch Zinkzusatz und Ausheben der $Zn-Ag$ -Krystalle das im Armblei zurückbleibende Silber immer kleinere Konzentrationsbeträge annehmen muß. Technische Angaben geben das Silber in Armblei bestenfalls zu 0·0005% Ag an. Eine theoretisch vollständige Ausscheidung des Silbers ist natürlich nicht denkbar. Bemerkte soll werden, daß wir uns beim technischen Prozeß infolge relativ geringeren Zinkzusatzes selten im Gebiete der

beiden flüssigen Schichten, das ist über $1\cdot2\%$ Zn, befinden können. Was die weitere Verarbeitung des Zinkschaumes anlangt, so wird derselbe gesaigert, d. h. auf höhere Temperatur gebracht; dabei schmilzt zunächst das ternäre Eutektikum, bestehend aus Pb- und Zn—Ag₂Zn₃-Mischkrystallen.

Wir bewegen uns bei diesem Prozeß auf der Kurve des Eutektikums zwischen Blei und Zn—Ag₂Zn₃-Mischkrystallen E_1U_2 unter steigender Temperatur, bis schließlich alles Blei flüssig ist und nur Zink-Silberkrystalle übrig bleiben. Diese werden als Reichschaum abgehoben. Die Mutterlauge stellt das Saigerblei dar, das, wie aus obigen theoretischen Überlegungen leicht verständlich ist, relativ stark silberhaltig ist. Im technischen Betrieb geht dieses Saigerblei zur primären Entsilberung in die Schmelzkessel zurück, um das Silber nicht zu verlieren. Von der Besprechung der weiteren Verarbeitung des Reichschaumes sei hier abgesehen.