

Stoffe meistens wohl ähnlich wie Zuckerlösungen und bilden zum Schluß Endprodukte, aus denen Krystalle nicht mehr zu gewinnen sind, obwohl sie noch erhebliche Mengen der fraglichen Stoffe erhalten.

Ein Beispiel wird die Notwendigkeit des Wasserzusatzes bei der Krystallisation unter Abkühlung zeigen. Die der Krystallisation zu unterwerfende Füllmasse habe eine Temperatur von  $90^{\circ}$  und einen Muttersirup von 65 Reinheit, dessen Sättigungszahl 1,2, und dessen Übersättigungszahl 1,1 ist. Dann ist das Verhältnis zwischen Wasser und Zucker, da in reiner Zuckerlösung bei  $90^{\circ}$  4,15 Teile Zucker gelöst sind  $= 1 : 4,15 \times 1,2 \times 1,1 = 1 : 5,5$ , und die Zusammensetzung des Sirups ist 10,6% Wasser, 58,1% Zucker.

Bei der Auskrystallisation auf  $45^{\circ}$  und auf einen Muttersirup von 58 Reinheit krystallisieren nach bekannter Berechnung 12,5% Zuckerkrystalle aus, und es würde ohne Wasserzusatz eine Melasse von folgender prozentischer Zusammensetzung übrig bleiben:

12,1% Wasser, 52% Pol. mit einem Verhältnis von Wasser : Zucker  $= 1 : 4,3$ . Ein normal mit einem Koeffizienten von 1,1 übersättigter melasse-ähnlicher Sirup von 58 Reinheit soll aber bei  $45^{\circ}$  und einer Sättigungszahl von 1,2 ein Verhältnis von Wasser : Zucker  $= 1 : 2,5 \times 1,1 \times 1,2 = 1 : 3,3$  haben, und es muß demnach im Laufe der Krystallisation so viel Wasser zugesetzt werden, daß dieses Verhältnis erreicht wird. Die Berechnung der Wassermengen ist natürlich leicht auszuführen, und für die praktische Krystallisation lassen sich auf diese Weise Tafeln herstellen, welche die Menge des Wasserzusatzes unter den verschiedenen Verhältnissen angeben (Z. d. Vereins d. deutsch. Zuckerind. 1902, 976).

In großen Zügen habe ich in vorstehendem die Ergebnisse der wissenschaftlichen und praktischen Arbeiten auf dem Gebiete der Krystallisation des Zuckers beschrieben, welche auch für die rein chemische Industrie nicht ohne Interesse und Bedeutung sein werden. Ehe jedoch solche Arbeiten Beachtung und allgemeine praktische Anwendung finden, vergeht immer eine geraume Zeit. Selbst in der Zuckerindustrie wird die Krystallisation in sehr vielen Fabriken noch recht nachlässig und ohne wissenschaftliche Überwachung ausgeführt. Die neueren Bauarten der Koch- und Krystallisationsapparate werden allerdings in den meisten Fällen angeschafft, aber diese werden dann nur dazu benutzt, um möglichst viel Sirup an die Krystalle anzukleben und so das Gewicht des Rohzuckers ohne Rücksicht auf seine Güte zu vermehren. Daß ein solches Verfahren wirtschaftlich verwerflich und kaufmännisch unklug ist, könnte jeder Fachmann leicht berechnen. Ein richtig und sorgfältig hergestellter Rohzucker gibt stets eine höhere Rente, da seine Herstellung nicht größere Kosten verursacht als die der Schmierzucker, sondern nur eine sachgemäße Überwachung verlangt. Aber die Sucht, mit hohen Gewichtsausbeuten an Rohzucker zu glänzen, ist so verbreitet, daß sie in vielen Fällen die bessere Einsicht unterdrückt. Sicher ist es, daß eine solche technische Rückständigkeit, über die

allerdings wohl fast in allen Ländern, die Rohzucker erzeugen, geklagt wird, sich früher oder später rächen wird. [A. 30.]

## Die Legierungen von Gold, Silber, Kupfer.

Von Prof. Dr. ERNST JÄNECKE.

(Vortrag, gehalten im Hannoverschen Bezirksverein am 7. Februar 1912.)

(Eingeg. 9.2. 1912.)

M. H.! Es ist auffallend, daß es möglich ist, jetzt noch neue Untersuchungen über die Legierungen von Gold-Silber-Kupfer zu machen, die man schon viele Jahrhunderte kennt und verwendet. Zwar werden für Münzen nur die Legierungen von je zwei der Metalle verwendet, Gold und Kupfer oder Silber und Kupfer. Bei den vom Goldschmied verarbeiteten Legierungen sind aber sicherlich häufig alle drei Metalle legiert, Auch enthält z. B. die Goldfeder 50 Teile Gold, 25 Teile Silber und 25 Teile Kupfer. Ich möchte Sie nun heute mit den Untersuchungen über diese Legierungen bekannt machen, die ich mit besonderer ministerieller Unterstützung ausgeführt habe.

M. H.! Die Legierungen zweier Metalle sind erst in den letzten Jahrzehnten genauer untersucht worden und in bezug auf die drei Metalle stehen noch sehr viele Untersuchungen aus. Man kennt neuerdings auch eine ganze Anzahl chemischer Verbindungen von Metallen unter sich. Als Beispiel kann ich hier die Verbindung  $\text{K}^+\text{Hg}_2^-$  zeigen. Schon mit bloßem Auge kann man an den körnigen silberglänzenden Krystallen würfelförmige Flächen erkennen. Diese Verbindung ist dem Kalium und Quecksilber, aus denen es besteht, durchaus unähnlich.

Eine Verbindung, die sogar drei Metalle enthält, kann ich Ihnen in der Verbindung  $\text{Na}^+\text{KHg}_2^-$  zeigen. Man sieht deutlich dunkelblaue strahlige Krystalle. Dieselben sind durchaus einheitlich und lassen keinen Zusammenhang mit ihren Elementen erkennen. Da sie sich leicht oxydieren, sind sie unter Benzin aufbewahrt. Während man von chemischen Verbindungen aus zwei Metallen eine recht große Anzahl hergestellt hat, kennt man von solchen aus drei Metallen bis jetzt nur drei. Die Verbindung  $\text{Na}^+\text{KHg}_2^-$ , die ich eben zeigte, und die ich 1904 mit der anderen Verbindung  $\text{Na}^+\text{d}^+\text{Hg}_2^-$  zusammen herstellte, und die Heuslerische Verbindung  $\text{AlMnCu}_2$ . Letztere hat die höchst interessante Eigenschaft, obwohl sie aus unmagnetischen Metallen besteht, stark magnetisch zu sein, wie man deutlich erkennen kann: die Legierung haftet fest an einem Magnet. Die Magnetisierbarkeit der Legierungen von Al, Mn und Cu beruht eben höchstwahrscheinlich auf der Bildung der Verbindung  $\text{AlMnCu}_2$ .

Ehe ich nun zur speziellen Beschreibung der Legierungen von Gold-Silber-Kupfer übergehe, möchte ich kurz die Methoden auseinandersetzen, die man zur Untersuchung benutzt.

Diejenige, die bei richtiger Ausführung die besten Resultate liefert, ist die thermische. Das

Verfahren ist in der Theorie höchst einfach: Man stellt sich die verschiedensten Mischungen her, schmilzt sie und beobachtet an einem, meist elektrischen Thermometer den Temperaturabfall mit der Zeit. Die Zeit-Temperatur-Kurven, die man so erhält, verwertet man dann, um für alle Mischungen ein Zustandsdiagramm aufzustellen.

Für die Zeitmessung konstruierte ich mir einen Chronographen. Dieser ist, wie man sieht, aus einem Morseapparat hergestellt, der mit doppelter Schreibvorrichtung versehen ist. Der eine Schreibstift ist mit einem Metronom verbunden, wodurch die Einschaltung eines elektrischen Stromes in bestimmten Intervallen bewirkt wird. Der andere Stift wird mit der Hand durch einen elektrischen Taster in Bewegung gesetzt. Man kann so auf dem Papierstreifen sehr genau die Zeit angeben, die zwischen den verschiedenen Vermerken der Temperaturen verläuft. In den Morseapparat ist noch ein Rädchen eingesetzt, um die Geschwindigkeit des Streifens zu verringern. Sie ist hierdurch so klein geworden, daß die Länge einer Sekunde etwa einem Zentimeter entspricht. Durch diese Einrichtung ist erreicht, daß man seine ganze Aufmerksamkeit auf das Voltmeter richten kann, das die Temperaturen angibt. Das Aufschreiben der Temperatur und der Zeit besorgt dann der Chronograph.

Außer einem Zeitmesser braucht man eine gleichmäßige Heizquelle zum Schmelzen der Legierungen. Zu diesem Zwecke habe ich mir einen Ofen konstruiert, wie er von Prof. Friedrich vielfach verwandt wird. Neu ist an diesem Ofen die Verwendung von einer besonderen Art von Steinen, sog. Dynamitorsteinen, die sich ganz ausgezeichnet bewährt haben. Ursprünglich benutzte ich Magnesitsteine, doch sind diese Steine, die im wesentlichen aus geschmolzener Tonerde bestehen, erheblich besser. Sie springen nicht so leicht, trotz der sehr großen Temperaturunterschiede, denen sie ausgesetzt sind. Der Ofen ist ein Widerstandsofen mit Retortenkohle von bestimmter Körnung als Widerstand. Die Stromzuführung erfolgt durch zwei Kohleplatten, und die gekörnte Kohle umschließt einen Tiegel, der in einem Kreisraum zwischen den beiden Steinen steht. Der eigentliche Ofen steht auf zwei Steinen und kann durch zwei andere zugedeckt werden. Der Energieverbrauch ist bei etwa 40–50 Volt und 80–100 Ampere ca. 4 Kilowatt, und die erhaltenen Temperaturen recht hoch. Es ist nicht schwer, Platin in dem Ofen zu schmelzen. Die zum Schmelzen der Gold-Silber-Kupferlegierungen nötigen Temperaturen konnten in wenigen Minuten erreicht werden. Um mit wenig Substanz genaue Abkühlungskurven zu erhalten, war in den inneren Tiegel ein Röhrchen aus schwer schmelzbarer Masse und in dieses noch ein zweites gleicher Art hineingesteckt, in dem sich erst die zu schmelzende Mischung befand. Mit Substanzmengen von manchmal weniger als 10 g erhielt ich so Abkühlungskurven von großer Schärfe.

Die im System Au—Ag—Cu auftretenden Abkühlungskurven sind von zwei verschiedener Art. Entweder man beobachtet nur eine Verzögerung in der Abkühlung, die auf ein gewisses Erstarrungsintervall hindeutet, oder man beobachtet außer diesem noch eine Verzögerung, die fast einem Halten der Temperatur gleichkommt. Zwei solche Kurven

zeigen z. B. die Figuren 1 und 2. Figur 1 bezieht sich auf eine Mischung von 43 g Au, 22 g Ag, 35 g Cu und Fig. 2 auf eine von 28 g Au, 37 g Ag, 35 g Cu. Bei Fig. 1 hat man von a bis b die Abkühlung der flüssigen Mischung, von b bis c das Erstarrungsintervall und von c bis d die Abkühlung der erstarrten Mischung. Dagegen zeigt Fig. 2 von a bis b und d bis e die Ab-

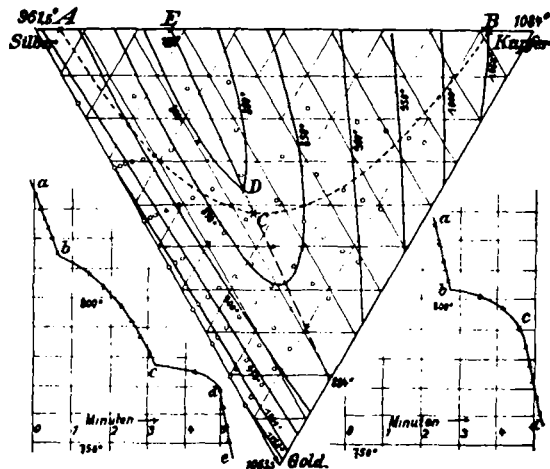


Fig. 1.

Fig. 4.

Fig. 2.

kühlung der flüssigen und erstarrten Mischung, aber von b bis c und c bis d zwei Erstarrungsintervalle. Ehe nun die Mischungen aller drei Metalle näher betrachtet werden, ist das Verhalten der Mischungen je zweier der drei Metalle auseinanderzusetzen.

Die beiden Paare Au—Ag und Au—Cu unterscheiden sich von Ag—Cu dadurch, daß sie eine lückenlose Reihe von Mischkristallen ergeben, während Ag—Cu eine Lücke der Mischbarkeit in festem Zustande besitzt. Gleichwohl sind alle drei Metalle untereinander isomorph, d. h., sie kristallisieren einheitlich durcheinander, und zwar im regulären System.

Nach den bisherigen Versuchen zeigten also die Legierungen von Gold und Silber und Gold und Kupfer eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen. Betrachtet man unter dem Mikroskop irgendeine erstarrte Mischung, so sieht man stets die gleiche Art Krystalle. Man kann die vollständige Isomorphie in der Art definieren, daß die mikroskopisch kleinsten Teile stets gleicher Art sind. Selbstverständlich darf man nicht in den Mischungen Homogenität erwarten, wenn man zu noch kleineren Gebilden, etwa der Moleküle, übergeht. Es ließe sich dann eine vollständig kontinuierliche Reihe nur denken, wenn die Moleküle aus unendlich viel Atomen zusammengesetzt wären. Nimmt man an, das Molekül des festen Goldes hätte die Zusammensetzung  $(Au)_m$ , so besteht die vollständige Isomorphie von Au und Ag darin, daß sich Moleküle  $(Au)_m(Ag)_n$  bilden können, wo  $n$  von 1 bis  $m$  variieren kann. In einem bestimmten Krystall ist von diesen verschiedenen zusammengesetzten Molekülen eine große Anzahl enthalten, so daß jede beliebige Mischung zwischen Au und Ag oder Au und Cu in seinen mikroskopisch kleinen Krystallen genau gleich zusammengesetzt ist.

Man darf also nicht, was in der Technik sehr häufig geschieht, die mikroskopisch kleinsten Teile

mit den Molekülen verwechseln. In einem kleinen mikroskopisch eben noch sichtbaren Krystalle befinden sich noch viele Millionen Moleküle.

Die Schmelzkurve von Au—Ag, die von Erhard und Schertel (Jahrb. f. Berg- u. Hüttenwesen in Sachsen 1879, 159) und von Roberts-Austen und Kirke-Rose (Chem. News 1903, 1) bestimmt wurde, zeigen bei den beiden ersten Autoren einen fast geradlinigen Verlauf, während sie bei letzteren stark nach oben gekrümmt sind. Die Kurve von Roberts-Austen und Kirke-Rose galt bisher als die richtigere. Einige orientierende Versuche zeigten mir jedoch bald, daß dieselbe nicht dem tatsächlichen Verhalten entsprach, da der Schmelzpunkt des Goldes auf Zusatz von Silber stark sinkt und nicht bei 50 Atom-% noch fast derselbe ist. Die Ursache der irrtümlichen Zahlenangaben von Roberts-Austen und Kirke-Rose suche ich in ungenügender Durchmischung der flüssigen Legierung. Bringt man zu flüssigem Silber festes Gold hinzu, so sinkt dieses naturgemäß wegen seines erheblich höheren spez. Gewichts in dem Gefäße zu Boden. Wenn dann die Mischung auch bis zur vollständigen Verflüssigung erwärmt wird, so findet doch nur ein teilweises Durchdringen der beiden flüssigen Metalle statt. Steckt nun das Thermolement, welches die Temperatur mißt, in dem unteren Teile der Mischung, so zeigt dies selbstverständlich als ersten Haltepunkt den des Goldes. Nur dieser Haltepunkt wurde aber von den englischen Forschern festgestellt. Es ist leicht, solche Versuche zu machen, und kommen dieselben naturgemäß auch unfreiwillig vor. Bei Betrachtung der genauen Abkühlungskurve kann man in solchen Fällen leicht die ungenügende Durchmischung feststellen und nach nochmaligem Schmelzen und ordentlichem Durchmischen eine andere Abkühlungskurve erhalten. Die folgende Tabelle 1 und die Fig. 3 geben die Versuche an, die zur Festlegung des Zustandsdiagramms gemacht wurden. Die gestrichelte Kurve würde den Versuchen von Roberts-Austen und Kirke-Rose (durch Kreuze bezeichnet) entsprechen.

Tabelle 1.

Versuchsnummer	Gewichtsmenge Substanz	Gewichtsprozent Silber	Erstarrungsintervall Grad	Temperaturdifferenz Grad
1	9,8	6	1060—1053	7
2	9,7	11½	1054—1042	12
3	9,7	18½	1047—1035	12
4	9,5	26½	1036—1026	10
5	9,5	35½	1031—1018	13
6	9,3	45½	1015—1003	12
7	9,2	56½	1007—997	10
8	9,0	68	993—982	11
9	8,9	82	977—970	7

Die Figur 3 ist ein Typus der binären Legierungen vollständiger Isomorphie. Die Schmelzpunkte der reinen Metalle (Au und Ag) werden durch zwei Kurven verbunden, der Kurve beginnenden Erstarrens: der Erstarrungskurve und der Kurve beginnenden Schmelzens: der Schmelzkurve. Das zu vollständig einheitlichen Mischungen Zusammenkristallisieren von Gold und Silber erklärt auch die Scheidung der Metalle mit Hilfe von Salpetersäure, die sog. Quartation. Ist das Gewichtsverhält-

nis von Au:Ag = 1:3 bis 1:1,75, so bleiben beim Auflösen des Silbers aus der Legierung zusammenhängende Goldbleche zurück. Bei höherem Goldgehalt kann die Salpetersäure nicht vollständig eindringen, und es bleibt Silber ungelöst zurück, und bei niedrigerem Goldgehalt wird das Gefüge derart gelockert, daß das Gold in Pulverform übrig bleibt.

Die Legierungen von Gold mit Kupfer sind im Schmelzdiagramm durch ein Minimum ausgezeichnet, das bei 884° und 70 Gew.-% Cu liegt. Untersucht wurde es von Kurnakow und Zemczuzny (Z. anorg. Chem. 54, 159 (1907)). Die Schmelz- und Erstarrungskurven berühren einander im Minimum.

Zum Unterschied von den beiden vorher genannten ternären Legierungen hat man bei Cu-Ag

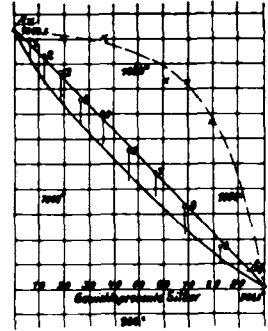


Fig. 3.

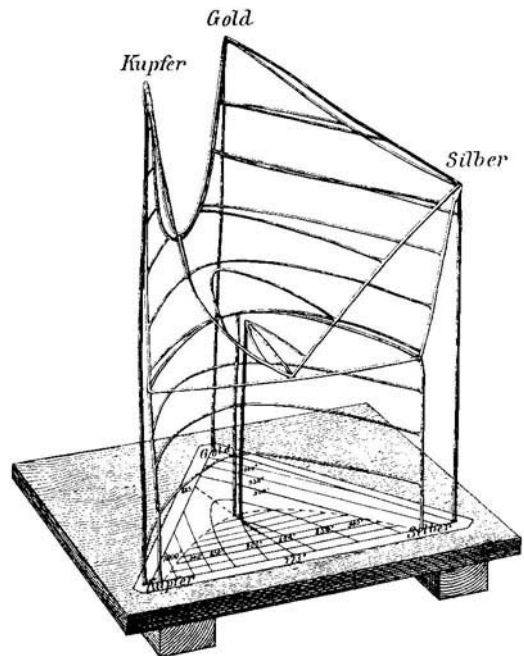


Fig. 5.

eine Mischungslücke in den Mischkrystallen. Von 8 bis 92% Ag bestehen die Legierungen aus zwei Gefügebestandteilen. Es bildet sich auch hierbei wie bei Cu—Au eine Legierung mit tiefstem Schmelzpunkt (778°), aber im Gegensatz hierzu ist diese Legierung nach dem Erstarren mikroskopisch nicht einheitlich. Während bei den Legierungen von Au—Ag und Au—Cu nur Abkühlungskurven vorkommen, wie sie Fig. 1 zeigt, hat man bei den Ag—Cu-Legierungen mit 8—92% Ag Abkühlungskurven, wie sie Fig. 2 darstellt, doch so, daß c d vollständig horizontal liegt. Die Legierung mit tiefstem Schmelzpunkt ist die sog. eutektische Legie-

rung. Das System Cu—Ag wurde besonders genau von Friedrich und Leroux (Metallurgie 4, 297 [1907]) und Kurnakow untersucht (Z. anorg. Chem. 68, 136 [1910]).

Die Resultate der Schmelzversuche bei Legierungen aller drei Metalle ist durch Fig. 4 und ein räumliches Metall dargestellt (vgl. Fig. 5). Fig. 4 zeigt, in welcher Art alle Mischungsverhältnisse der drei Metalle durch ein reguläres Dreieck dargestellt werden können. Senkrecht zur Dreiecksfläche sind die Temperaturen aufgetragen, so daß man so ein dreiseitiges Prisma erhält, dessen Seitenflächen das Verhalten der Mischungen je zweier Stoffe angeben. Figur 4 kann man dann als Projektion des Prismas auf die Grundfläche ansehen. Da die Legierungen von Gold mit Silber und Gold mit Kupfer vollständig einheitliche Mischkristalle ergeben, muß es auch ein bestimmtes Gebiet geben, in dem alle drei Metalle zu einheitlichen Mischkristallen zusammenkristallisieren. In der Figur ist dieses das Gebiet außerhalb der Kurve ACB. Im Gebiet ACB hat man zwei Gefügebestandteile. In den Abkühlungskurven äußert sich das derart, daß nur für Mischung innerhalb ACB zwei Verzögerungen beim Abkühlen der Schmelzen zu beobachten sind, wie es Fig. 2 zeigt. Durch diese Untersuchung wurde das Gebiet so scharf abgegrenzt, wie es die Fig. 4 zeigt. Aus den Resultaten ist dann das räumliche Modell konstruiert. In diesem ist das Kupfer von den Silber-Goldmischungen durch eine Mulde mit tieferen Schmelzpunkten getrennt. Die Mulde ist an der Gold-Kupferseite unten gewölbt, an der Silber-Kupferseite dagegen scharf.

Die eutektische Kurve ED, die sich von E in das Dreieckinnere (Fig. 4) erstreckt hat in E einen kritischen Punkt. Alle Legierungen auf ED mit Ausnahme von E sind bei den Erstarrungstemperaturen mit zwei Bodenkörpern im Gleichgewichte, die Mischung D dagegen nur mit einem, der die Zusammensetzung Chat. Die anderen Kurven in Fig. 4 zeigen die Erstarrungstemperaturen an. In dem Modell sind auch noch Drähte gezogen, die den Schmelztemperaturen entsprechen und durch verschiedene Färbung deutlich gemacht. Man kann aus dem Modell das Verhalten sämtlicher Mischungen bei allen möglichen Temperaturen direkt ablesen. Zur Festlegung der Kurven wurden im ganzen etwa 100 Untersuchungen gemacht. Das thermische Resultat wurde mikroskopisch bestätigt (Metallurgie 8, 603 [1911]).

Man könnte nun fragen, hat eine derartig genaue Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungsvorgänge mehr als theoretischen Wert. Dieses muß in doppelter Hinsicht bejaht werden. Einmal ist das untersuchte System ein Typus für manche andere, besonders auch für Eisenlegierungen (vgl. Z. anorg. Chem. 67, 641—667 [1909] und Metallurgie 7, 510 bis 523 [1910]); dann aber läßt sich eine ganze Anzahl physikalische Größen der Legierungen auf Grund des Diagramms qualitativ vorhersagen. Aus Mangel an genauen Apparaten mußte ich leider diese Untersuchungen noch hinausschieben. Als Beispiel soll nur die Härte besprochen werden. Durch die Untersuchungen von Kurnakow und seinen Mitarbeitern ist festgelegt, daß die Härte isomorpher binärer Mischungen durch eine Kurve gegeben ist, die durch einen Maximalwert geht. Jedes Metall wird härter durch Zusatz des anderen Me-

talles. Haben zwei Metalle Mischkristalle in beschränkter Masse, wie z. B. Kupfer—Silber, so steigt die Härte von beiden Seiten bis zu einem gewissen Werte, der den gesättigten Mischkristallen entspricht, und Legierungen zwischen diesen beiden sind von einer Härte, die sich aus der dieser beiden Mischkristalle linear berechnen läßt. Die ungefähren Werte für Gold—Silber—Kupfer sind in der Figur 6 eingetragen und unter Benutzung des ge-

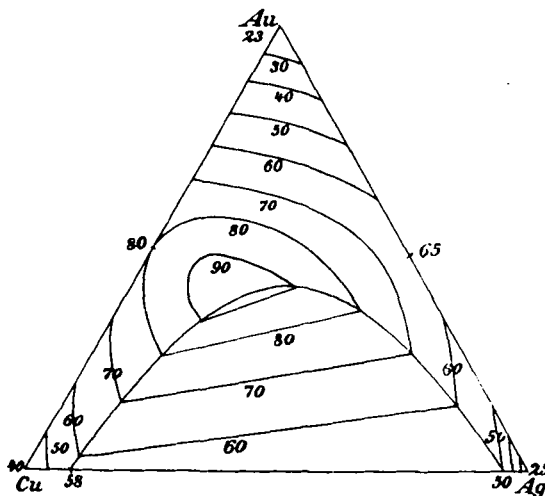


Fig. 6.

fundenen Zustandsdiagramms schematisch die Härte angegeben, die möglicherweise die Legierungen aus allen dreien haben können. Sicherlich gibt es Legierungen, die härter sind als die aus zwei Metallen bestehenden.

Ebenso ließe sich die Untersuchung ausdehnen auf den elektrischen Widerstand. Auch hierbei erhielte man ein Diagramm ähnlich dem der Fig. 6. Auch andere physikalische Größen müßten sich auf das Zustandsdiagramm zurückführen lassen.

M. H.! Ich hoffe, im vorstehenden gezeigt zu haben, daß die Untersuchung dieser Art Legierungen ein großes praktisches und theoretisches Interesse besitzt. [A. 26.]

### Vergleichende Versuche über einige Darstellungsmethoden von Perboraten.

Von E. BOSSHARD und K. ZWICKY.

(Aus dem Technisch-Chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich.)

(Eingeg. 22./2. 1912.)

Zur Darstellung von Alkaliperboraten ist eine ganze Reihe von Methoden angegeben worden. Bei allen handelt es sich darum, den in Wasserstoff-superoxyd oder Natrium-superoxyd enthaltenen aktiven Sauerstoff in eine haltbare, für praktische Zwecke handliche Form überzuführen.

Um das Verhältnis des als Wasserstoff-superoxyd oder Natrium-superoxyd angewandten aktiven Sauerstoffs zu dem als Perborat erhaltenen aktiven Sauerstoff, d. h. also die Sauerstoffausbeuten, mit-