

### 388. O. Sackur: Zur Kenntniss der Kupfer-Zink-Legirungen.

(Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Kaiserlichen Gesundheitsamtes<sup>1)</sup>, auf Grund von gemeinsam mit P. Mauz und A. Siemens ausgeführten Versuchen.

(Eingegangen am 25. Mai 1905; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bei der Untersuchung der hygienisch und wirtschaftlich wichtigen Blei-Zinn-Legirungen<sup>2)</sup> hatte ich zu deren Constitutionsbestimmung von 2 Methoden Gebrauch gemacht, nämlich der Bestimmung ihrer Angreifbarkeit durch verdünnte Säuren und der Ausfällung dieser Metalle aus ihren Salzlösungen durch die Legirungen. Wie ich gezeigt habe, stehen Blei und Zinn einander in der Spannungsreihe so nahe, dass sie sich gegenseitig aus ihren Salzlösungen nur bis zu einem Gleichgewicht ausfällen. Aus der Veränderung dieses Gleichgewichtes bei Anwendung der Legirungen an Stelle der reinen Metalle konnte unmittelbar die Lösungstension des Bleis und Zinns in der Legirung bestimmt werden. Es ergab sich, dass diese Metalle in der Legirung keine chemischen Verbindungen, wohl aber feste Lösungen mit beschränkter Löslichkeit bilden. In Uebereinstimmung hiermit war die Angreifbarkeit der Legirungen eine stetige Function ihrer Zusammensetzung; im Falle einer chemischen Verbindung hätte sie bei der betr. Zusammensetzung eine starke Aenderung erleiden müssen.

Diese beiden Methoden können ganz allgemein zur Constitutionsbestimmung von Legirungen angewandt werden. Von der Bestimmung der Angriffsgeschwindigkeit ist dies ohne weiteres klar, die Benutzung von Ausfällungsversuchen bedarf jedoch noch einer Erläuterung; denn meist stehen die Componenten einer Legirung, wie z. B. Kupfer und Zink, in der Spannungsreihe so weit entfernt, dass das edlere durch das unedlere vollständig ausgefällt wird, selbst wenn die Lösungstension des Letzteren durch Legirung mit dem Ersteren beträchtlich vermindert wird. Doch gelangt man auch in diesem Falle zu einer wenigstens angenäherten Bestimmung des Lösungsdruckes durch die Anwendung eines Kunstgriffes, nämlich die Wahl solcher Salzlösungen, in denen die die Legirung bildenden Metalle einander in der Spannungsreihe näher gerückt zu sein scheinen. Nach der Nernst'schen

<sup>1)</sup> Die ausführliche Abhandlung wird demnächst in den »Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte« veröffentlicht werden.

<sup>2)</sup> Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 20, 512; 22, 187, 205 [1904]; Zeitschr. für Elektrochem. 10, 522.

Theorie besteht zwischen zwei zweiwerthigen Metallen, die in die Lösung ihrer Salze tauchen, die elektromotorische Kraft

$$\pi = \frac{RT}{2} \ln \frac{C_1}{c_1} - \frac{RT}{2} \ln \frac{C_2}{c_2} .$$

Hier bedeuten  $C_1$  und  $C_2$  die Lösungsdrucke der beiden Metalle,  $c_1$  und  $c_2$  ihre Ionenconcentrationen in der Lösung,  $T$  die absolute Temperatur und  $R$  die Gasconstante in elektrostatischen Einheiten. Ist  $\pi$  positiv, so wird das Metall 2 durch 1 ausgefällt. Die treibende Kraft  $\pi$  wird um so geringer, je kleiner das Ionenverhältniss  $\frac{c_2}{c_1}$  wird. Da dieses aber im Logarithmus vorkommt, so kann nur eine sehr weitgehende Verkleinerung von  $c_2$  eine merkliche Verminderung von  $\pi$  herbeiführen oder es zum Verschwinden bringen. Diese Verminderung von  $c_2$  erreicht man nicht durch Verdünnung der Lösung, sondern durch Benutzung sehr schwer löslicher Salze des edleren Metalles oder durch den Zusatz solcher Elektrolyte, die mit ihm sehr beständige Complexsalze bilden und auf diesem Wege seine freien Ionen wegfangen, während sie mit den unedlen Metallen nur weniger oder garnicht reagiren. Im allgemeinen sind ja nach der Abegg-Bodländer'schen Theorie die edleren Metalle sowohl zur Bildung complexer wie schwer löslicher Salze befähigter als die unedlen.

Hat man auf diese Weise durch Wahl einer geeigneten Lösung die ausfällende Kraft  $\pi$  verringert, so versucht man, aus dieser Lösung das edlere Metall durch die zu untersuchende Legirung auszufällen. Tritt Ausfällung ein, so ist die Lösungstension des unedleren Metalles in der Legirung,  $C_1'$ , noch gross genug, dass  $\pi$  positiv und daher

$$\ln \frac{C_1'}{c_1} > \ln \frac{C_2}{c_2}$$

ist. Tritt keine Ausfällung ein, so ist

$$\ln \frac{C_1'}{c_1} \leq \ln \frac{C_2}{c_2} .$$

Man kann also, wenn die Werthe  $C_2$ ,  $c_1$  und  $c_2$  bekannt sind, den Lösungsdruck  $C_1'$  der Legirung zwischen zwei Grenzen einschliessen und daher angenähert berechnen.

Ich habe dieses Verfahren zur Untersuchung der technisch wichtigen Kupfer-Zink-Legirungen angewendet. Die Legirungen wurden aus den abgewogenen reinen Metallen im Kohlenrohr zusammengeschmolzen, mit der Feile geraspelt und dann im Thermostaten bei 25° mit den betreffenden Salzlösungen geschüttelt. Die fortschreitende Ausfällung wurde durch Analyse der Lösungen verfolgt. Zur Anwendung kamen von schwerlöslichen Kupfer-Salzen das Rhodanür, Jodür, Bromür und Chlorür, deren Löslichkeit in dieser Reihenfolge zu-

nimmt, und von Complexsalzen die Cyanid- und Ammoniak-Complexe, die mit Kupfer weit beständiger sind als mit Zink.

Aus den Fällungsversuchen ergab sich, dass die Lösungstension des Zinks in den Kupfer-Zink-Legierungen an zwei Zusammensetzungen eine starke Abnahme erleidet, nämlich erstens bei einem Gehalt von 41–45 pCt. Kupfer und zweitens zwischen 60 und 62 pCt. Kupfer. Die Legierungen I (0–41 pCt. Kupfer) fällen Kupfer aus allen seinen Lösungen aus, auch aus dem Rhodanür- und dem Cyanür-Complex, in welchem seine Ionenconcentration  $c_2$  am kleinsten ist, die Legierungen II (45–60 pCt. Kupfer) fällen Kupfer nicht aus dem Rhodanür und dem Cyanidcomplex, dagegen noch aus dem Jodür- und dem Ammoniak-Complex. Die Legierungen III (62–100 pCt. Kupfer) fällen es auch nicht aus diesen beiden Salzlösungen, dagegen noch aus dem Bromür und Chlorür.

Eine zweite sehr auffallende Verschiedenheit im Verhalten dieser drei Legierungen zeigte sich in der Geschwindigkeit, mit der sie das Kupfer auszufällen vermögen. Die Ausfällungsgeschwindigkeit nimmt nämlich je nach der Natur der Lösung in dem charakteristischen Gebiet von 41–45 pCt. Kupfer und 60–62 pCt. Kupfer sehr stark ab; wie dies durch die nebenstehende Figur erläutert wird. Curve 1 stellt die Geschwindigkeit der Ausfällung von Kupfer aus

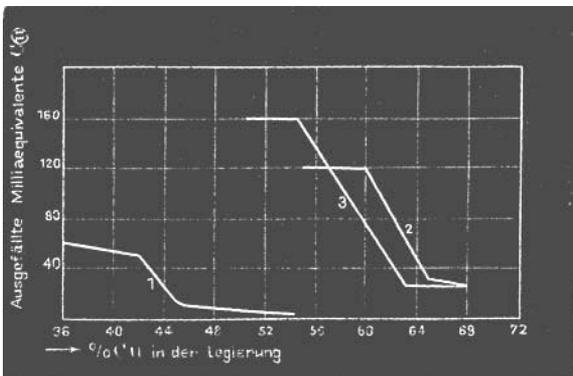


Fig. 1.

dem Cuproammoniakcomplex, Curve 2 die aus neutralen Kupfer-Sulfat- und 3 aus -Nitrat-Lösung dar. Wie man sieht, vermag Legierung II (45–60 pCt. Kupfer) das Kupfer aus dem Ammoniak-Complex, Legierung III dagegen aus dem Sulfat und Nitrat nur noch sehr langsam auszufällen, obwohl die treibende Kraft dieser Reaction keineswegs so sehr gering ist. Aus Chloridlösungen, wie aus sauren Lösungen

geht die Ausfällung auch durch hochprocentige Legirungen rasch vor sich; man kann durch allmählichen Zusatz von Chlornatrium oder Schwefelsäure jeden beliebigen Grad der Ausfällungsgeschwindigkeit herstellen. Diese Trägheit der Legirungen, das edlere Kupfer auszufällen, ist als eine Passivität zu bezeichnen. Auch aus diesen Versuchen geht also deutlich hervor, dass die Lösungstension, d. h. die ausfällende Kraft der Kupfer-Zink-Legirungen in den Gebieten von 41—45 pCt. und 60—62 pCt. Kupfer eine bedeutende Abnahme erleidet. Es ist daher als bewiesen zu betrachten, dass oberhalb etwa 43 pCt. Kupfer kein reines Zink mehr in der Legirung enthalten ist, sondern eine chemische Verbindung von Kupfer und Zink, und dass oberhalb 62 pCt. eine zweite Verbindung zwischen diesen Metallen existirt.

Die freie Bildungsmenge dieser beiden Verbindungen entspricht der Differenz der Lösungsdrucke, welche das Zink in ihm und im reinen Zustande besitzt. Diese kann nach dem oben angegebenen Verfahren berechnet werden, da sowohl die Löslichkeit der benutzten schwer löslichen Salze, wie die Complexconstanten der Kupfer- und Zink-Cyanide und -Ammoniakcomplexe aus den Messungen von Cl. Immerwahr, Bodländer und seiner Mitarbeiter und Euler bekannt sind<sup>1)</sup>. Es ergibt sich, dass die Lösungstension des Zinks in der ersten Verbindung etwa 0.6 Volt, in der zweiten kupferreicheren etwa 0.8 Volt unter der des reinen Zinks liegt.

Es entsteht nun die Frage nach der Zusammensetzung und Formel dieser Verbindungen. In der Literatur finden sich Angaben über die Existenz der Verbindungen  $\text{CuZn}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Zn}_3$ ,  $\text{CuZn}$  und  $\text{Cu}_2\text{Zn}$ . Ihre procentische Zusammensetzung ist

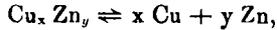
$\text{CuZn}_2$	=	32.7 pCt. Cu	+	67.3 pCt. Zn.
$\text{Cu}_2\text{Zn}_3$	=	39.4	>	>
			+	60.6
$\text{CuZn}$	=	49.3	>	>
			+	50.7
$\text{Cu}_2\text{Zn}$	=	66.1	>	>
			+	33.9

Die von mir festgestellten Unstetigkeiten des Lösungsdruckes liegen aber nicht bei Zusammensetzungen, die diesen einfachen stöchiometrischen Verhältnissen entsprechen, sondern bei etwa 43 und 61 pCt. Kupfer; sie sind daher nicht durch das plötzliche Auftreten dieser Verbindungen zu erklären.

Dieses Ergebniss darf nicht befremden. Denn nicht das Auftreten, sondern das Verschwinden einer Lösungstension wird durch das Ausbleiben der Ausfällung festgestellt. Vermuthlich besteht in

<sup>1)</sup> Vergl. die ausführliche Mittheilung.

der geschmolzenen Legirung ein Dissociationsgleichgewicht zwischen der Verbindung und ihren Componenten<sup>1)</sup> gemäss der Gleichung:



so dass sich beim Erstarren neben der Verbindung auch die freien Componenten ausscheiden. Das freie Zink verschwindet nach dem Massenwirkungsgesetz praktisch erst dann, wenn Kupfer in einem gewissen Ueberschuss vorhanden ist. Dieser Punkt liegt nach meinen Versuchen offenbar bei einem Gehalt von etwa 43 pCt. Cu, der mithin höher ist als der Verbindung entspricht. Für die kupferreichere Legirung gilt dieselbe Ueberlegung. Auch ihre Lösungstension wird erst für die Legirung potential bestimmend, wenn in Folge von Ueberschuss an Kupfer ihre Dissociation fast völlig zurückgedrängt ist. Durch die weiter unten zu beschreibenden Schmelzpunktsbestimmungen wird wahrscheinlich gemacht, dass den beiden Verbindungen die Formeln  $\text{CuZn}_2$  und  $\text{CuZn}$  zukommen.

### Die Angreifbarkeit von Kupfer-Zink-Legirungen.

(Nach Versuchen von P. Mauz.)

Zink löst sich auch in verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwicklung auf, Kupfer dagegen nur bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, z. B. von Luftsauerstoff. Die Geschwindigkeit der Auflösung steigt mit der Stärke und Concentration der Säure, sie ist also nicht, wie ich es für Blei nachgewiesen habe<sup>2)</sup>, lediglich durch die Diffusionsgeschwindigkeit des gelösten Sauerstoffs bestimmt, sondern die Geschwindigkeit des Oxydationsvorganges ist von derselben Grössenordnung wie diese. Salzsäure wie ein Gemisch von Schwefelsäure und Natriumchlorid lösen Kupfer etwa 4 Mal so schnell wie Schwefelsäure. Die Auflösungsgeschwindigkeit ist also auch eine spezifische Wirkung des Anions. Aehnliche Erscheinungen sind bei der Oxydation des Eisens bekannt. Die auflösende Wirkung des Chlor-Ions hängt offenbar mit seiner Activirungsfähigkeit für passive Metalle zusammen.

Zur Bestimmung der Angreifbarkeit der Legirungen wurde dieselbe Versuchsanordnung gewählt, die sich bei den Blei-Zinn-Legirungen bewährt hatte. Besonders charakteristisch sind die Ergebnisse in  $\frac{1}{20}$ -n. Schwefelsäure, die in der Figur 2 auf S. 2191 wiedergegeben sind. Die Legirungen mit weniger als 45 pCt. Kupfer geben garkein Kupfer ab, die Legirungen mit mehr als 62 pCt. Kupfer viel mehr

<sup>1)</sup> Aehnliche Verhältnisse sind z. B. für die Gemische von Anilin und Phenol von Kremann (Wien. Akad. Ber., 7. Juli 1904) nachgewiesen worden.

<sup>2)</sup> l. c.

Kupfer als Zink. In den charakteristischen Intervallen von 41–45 pCt. und 60–62 pCt. zeigen sich wieder sehr starke Richtungsänderungen der betr. Curven. Aehnliche Ergebnisse zeigen die Versuche mit Essigsäure, Milchsäure, Salzsäure und Ammoniak. Die ausführlichen Tabellen können im Auszug nicht wiedergegeben werden. Sie

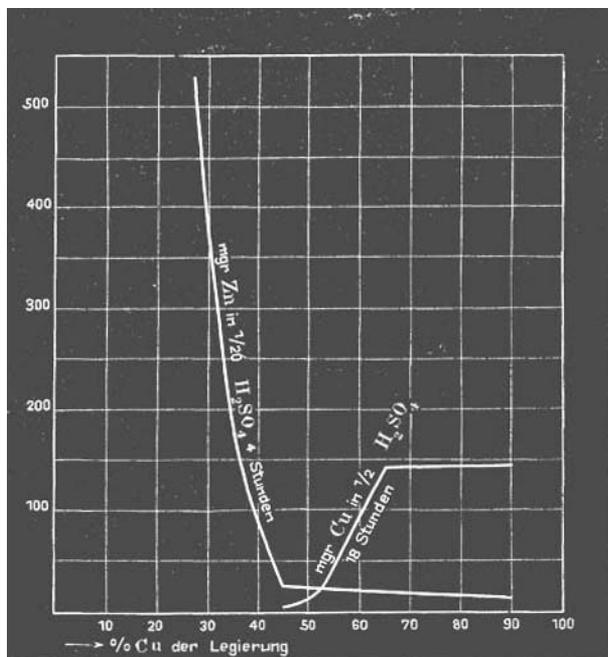


Fig. 2.

beweisen ebenfalls, dass Kupfer und Zink zwei chemische Verbindungen mit einander bilden, deren Lösungstension oberhalb 45 bzw. 62 pCt. Kupfer, und nicht bei stöchiometrischen Verhältnissen potentialbestimmend werden.

#### Die Schmelzpunkte der Kupfer-Zink-Legierungen. (Nach Versuchen von A. Siemens.)

Zur weiteren Prüfung der im Vorstehenden entwickelten Anschauungen über die Constitution der Kupfer-Zink-Legierungen wurde eine vollständige Curve der Schmelz- und Erstarrungs-Punkte aufgenommen, da die von anderen Forschern herrührenden Angaben nicht lückenlos sind. Abgewogene Mengen von Kupfer und Zink wurden in einem unten geschlossenen Koblenrohr mittels eines Heraeus'schen Widerstandsofens geschmolzen und nach Abstellung des Stromes die

Temperatur von Minute zu Minute, eventl. nach halben Minuten abgelesen. Zur Temperaturmessung diente ein von der Reichsanstalt geachtetes Pyrometer aus Platin-Platin-Rhodium, als Heizmaterial zuerst Platinfolie, bei späteren Versuchen jedoch Kryptol, da es nicht möglich war, das Platin vollständig gegen Zinkdämpfe zu schützen und vor Zerstörung zu bewahren. Die Abkühlungscurve zeigte stets zwei deutliche Knickpunkte, den Beginn und das Ende der Erstarrung; der Erste ist im Folgenden als Schmelzpunkt, der Zweite als Erstarrungspunkt bezeichnet. Die Versuchsfehler betragen höchstens  $\pm 2^{\circ}$ . Die Zusammensetzung der Legirung wurde jedesmal nach Beendigung des Versuches durch Analyse ermittelt. Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse, die in Tafel 3 auf S. 2193 graphisch aufgezeichnet sind.

pCt. Gehalt Kupfer der Legirung	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Erstarrungsbereich	pCt. Gehalt Kupfer der Legirung	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Erstarrungsbereich
0	419.5 <sup>0</sup>			36.8	831 <sup>0</sup>	820 <sup>0</sup>	11 <sup>0</sup>
0.21	424 <sup>0</sup>	420 <sup>0</sup>	4 <sup>0</sup>	39.6	839 <sup>0</sup>	827 <sup>0</sup>	12 <sup>0</sup>
5.66*	525 <sup>0</sup>	422 <sup>0</sup>	103 <sup>0</sup>	45.0	854 <sup>0</sup>	840 <sup>0</sup>	14 <sup>0</sup>
7.25	543 <sup>0</sup>	420 <sup>0</sup>	123 <sup>0</sup>	48.5	860 <sup>0</sup>	853 <sup>0</sup>	7 <sup>0</sup>
9.9	580 <sup>0</sup>	421 <sup>0</sup>	159 <sup>0</sup>	49.7	864 <sup>0</sup>		
10.7*	596 <sup>0</sup>	422 <sup>0</sup>	174 <sup>0</sup>	50.4	875 <sup>0</sup>	856 <sup>0</sup>	11 <sup>0</sup>
15.5	660 <sup>0</sup>	561 <sup>0</sup>	99 <sup>0</sup>	52.0	880 <sup>0</sup>		
17.7	686 <sup>0</sup>	598 <sup>0</sup>	88 <sup>0</sup>	53.9	880 <sup>0</sup>	866 <sup>0</sup>	14 <sup>0</sup>
21.5	726 <sup>0</sup>	655 <sup>0</sup>	71 <sup>0</sup>	55.6	884 <sup>0</sup>	882 <sup>0</sup>	2 <sup>0</sup>
25.4	762 <sup>0</sup>	678 <sup>0</sup>	84 <sup>0</sup>	59.7	900 <sup>0</sup>	892 <sup>0</sup>	8 <sup>0</sup>
26.6	775 <sup>0</sup>	698 <sup>0</sup>	77 <sup>0</sup>	62.3	910 <sup>0</sup>	895 <sup>0</sup>	15 <sup>0</sup>
27.8	782 <sup>0</sup>	715 <sup>0</sup>	67 <sup>0</sup>	70.3	945 <sup>0</sup>	914 <sup>0</sup>	31 <sup>0</sup>
29.6	798 <sup>0</sup>	740 <sup>0</sup>	58 <sup>0</sup>	80.4	1000 <sup>0</sup>	979 <sup>0</sup>	21 <sup>0</sup>
31.6	806 <sup>0</sup>	774 <sup>0</sup>	32 <sup>0</sup>	92.1	1044 <sup>0</sup>	1031 <sup>0</sup>	13 <sup>0</sup>
32.6	807 <sup>0</sup>	778 <sup>0</sup>	29 <sup>0</sup>	100	1080 <sup>0</sup>		
33.9	815 <sup>0</sup>	795 <sup>0</sup>	20 <sup>0</sup>				

Die Schmelzpunkte des reinen Zinks und Kupfers stimmen vorzüglich mit den entsprechenden Werthen von Heycock und Neville<sup>1)</sup>, sowie Holborn und Wien<sup>2)</sup> überein.

Die mit einem \* versehenen Zahlen sind den Versuchen von Heycock und Neville entnommen.

Wie man sieht, haben alle Legirungen einen höheren Schmelzpunkt als reines Zink, die Curve geht nirgends durch ein Maximum. Es krystallisirt daher niemals Zink, sondern stets Kupfer oder eine Ver-

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 71, 383 [1877].

<sup>2)</sup> Wied. Ann. 56, 360 [1895].

bindung von diesem mit Zink aus, die kupferreicher ist als die zurückbleibende Schmelze. Die Discussion der Versuchsergebnisse gestaltet sich am einfachsten, wenn man die Curve als eine Löslichkeitscurve des Kupfers im Lösungsmittel Zink auffasst. Beim

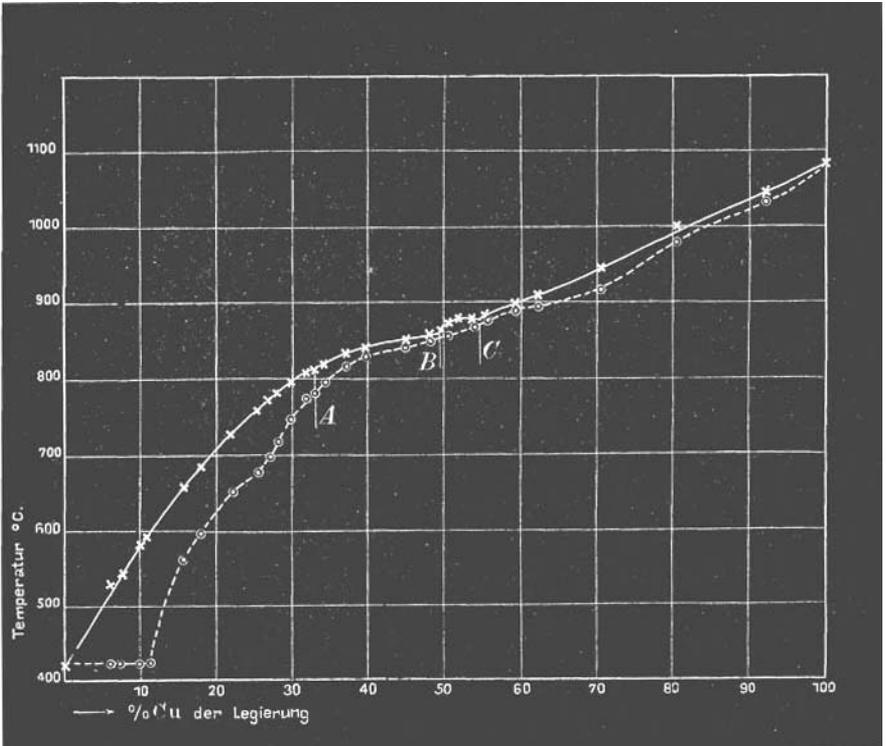


Fig. 3.

Schmelzpunkt des Zinks ist die Löslichkeit des Kupfers Null. Jedem Knickpunkt der Curve entspricht dann das Auftreten eines neuen Bodenkörpers, d. h. einer neuen Verbindung von Kupfer und Zink. Die Curve der Schmelzpunkte (die ausgezogene Curve) besitzt drei solcher Knickpunkte, nämlich A bei einem Gehalt von 32.6 pCt. Cu (807°), B bei 49.5 pCt. Cu (868°) und C bei 54.6 pCt. Cu (884°). Das gelöste Kupfer scheidet sich daher in vier verschiedenen Formen aus dem Zink aus, in reinem Zustand und in drei Verbindungen oder deren Modificationen.

Die Formel dieser Verbindungen kann aus der Lage der Knickpunkte nicht ohne weiteres berechnet werden — ebenso wenig wie

etwa der Krystallwassergehalt eines Salzhydrates aus der Temperatur und der Sättigungsconcentration seines Umwandelungspunktes — dies wird erst möglich bei Berücksichtigung der Curve der vollständigen Erstarrung (der gestrichelten Curve).

Bis zu einem Gehalte von 10 pCt. Cu wird die Erstarrung der Legirung erst dann vollständig, wenn die Temperatur bis nahe an den Schmelzpunkt des reinen Zinks gesunken ist. Kupferreichere Legirungen werden schon vorher vollständig fest, und zwar nimmt zunächst das Temperaturintervall, über welches sich die Erstarrung erstreckt, mit steigendem Kupfergehalt ab. Aus diesen beiden Thatsachen folgt, dass die auskrystallisierende Masse keine einheitliche Verbindung von unveränderlicher Zusammensetzung ist; in diesem Falle müsste nämlich nach Auskrystallisiren des gesammten Kupfers in der Schmelze reines Zink übrig bleiben und bei 419° fest werden; die erstarrende Masse besteht vielmehr aus Mischkrystallen oder einer festen Lösung der Kupfer-Zink-Verbindung mit dem Lösungsmittel Zink<sup>1)</sup>, deren Zusammensetzung der der flüssigen Schmelze immer näher kommt. Die Form der Erstarrungcurve zeigt, dass diese Mischkrystalle nicht im Vertheilungsgleichgewicht mit der zurückbleibenden Schmelze stehen; daher ist es nicht statthaft, Punkte der Schmelz- und Erstarrungcurve, die auf einer Horizontalen liegen, als Gleichgewichtspunkte coëxistirender Phasen aufzufassen. Kurz vor dem ersten Knickpunkt beträgt das Erstarrungsintervall nur noch 30°; der Bodenkörper muss daher einen der Schmelze ähnlichen, aber doch etwas höheren Kupfergehalt besitzen. Es liegt daher die Vermuthung nahe, dass er im wesentlichen aus der chemischen Verbindung  $\text{CuZn}_2$  (32.7 pCt. Cu) besteht.

Die Schmelze von der Zusammensetzung  $\text{CuZn}_2$  (32.7 pCt. Cu) erstarrt aber nicht bei constanter Temperatur, wie man es von einer einheitlichen Verbindung erwarten müsste, sondern ebenfalls unter Abscheidung einer kupferreicheren Verbindung, die als Bodenkörper bereits zu dem zweiten Aste *AB* der Schmelzpunktcurve gehört. Daraus folgt, dass diese Schmelze kein einheitlicher Stoff ist, sondern dass sich die Verbindung  $\text{CuZn}_2$  im Dissociationsgleichgewicht mit ihren Zerfallsproducten, mit Zink und einer kupferreicheren Verbindung, befindet und bei der Schmelztemperatur an dieser gesättigt ist<sup>2)</sup>. Wir werden also durch Betrachtung der Schmelz- und Erstarrungscurven auf völlig unabhängigem Wege zu derselben Annahme

<sup>1)</sup> Dasselbe gilt nach Hüttner und Tammann für die Legirungen von Antimon und Wismuth (Zeitschr. für anorgan. Chem. 44, 131).

<sup>2)</sup> cf. Tammann, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 45, 2 [1905].

eines Dissociationsgleichgewichtes geführt, die wir zur Erklärung der Fällungsversuche machen mussten.

Durch Uebertragung dieser Schlussweise auf die an Kupfer reicheren Legirungen erkennt man, dass der zweiten Verbindung die Formel  $\text{CuZn}$  (49.3 pCt. Cu) zukommt. Die dritte Verbindung, deren Existenz durch den Knickpunkt *C* gefordert wird, müsste einen Gehalt von etwa 54.6 pCt. Cu besitzen. Eine einfache stöchiometrische Formel, die dieser Zusammensetzung entspricht, giebt es nicht, auch die chemischen Methoden geben keinen Anhaltspunkt für das Vorhandensein dieser Verbindung. Daraus ist zu schliessen, dass der Knickpunkt *C* nicht durch das Auftreten einer neuen chemischen Verbindung, sondern einer Lücke in der Reihe der Mischkrystalle von  $\text{CuZn}$  und  $\text{Cu}$  zu erklären ist. Von einem Gehalt von 60 pCt. Cu an aufwärts verläuft die Curve fast geradlinig bis zum Schmelzpunkt des Kupfers.

Diese Deutung der Schmelz- und Erstarrungs-Curve erscheint nicht als eine sicher bewiesene, sondern ist nur als eine mögliche aufzufassen; sie steht im Einklang mit den Ueberlegungen, die besonders von Roozeboom und Tamman zur Erklärung der Erstarrungsvorgänge angewendet wurden, und wird vor allem durch die Bestimmung der Lösungstension gestützt. In dem so überaus verwickelten System der Kupfer-Zink-Legirungen, die sowohl aus Verbindungen wie aus deren Mischkrystallen zu bestehen scheinen, erweist sich die Methode der Schmelzpunktsbestimmung dem chemischen Verfahren zur Constitutionsbestimmung von Legirungen, was die Sicherheit seiner Folgerungen betrifft, als unterlegen.

Die im Vorstehenden begründeten Anschauungen über die Constitution der Kupfer-Zink-Legirungen weichen z. Th. nicht unerheblich von den Ansichten anderer Forscher ab, zu deren Discussion ich auf meine ausführliche Mittheilung verweise. Nur soviel mag hier erwähnt werden, dass sich fast alle älteren Versuche auf die Bestimmung physikalischer Eigenschaften der Legirungen beziehen, deren Abhängigkeit von der Constitution keineswegs klargestellt ist. Eine Ausnahme hiervon machen nur die Berechnungen von Liebenow<sup>1)</sup> (Verbindung  $\text{CuZn}$ ) und die Messungen der elektromotorischen Kräfte, die von Laurie<sup>2)</sup> und Herschkowitsch<sup>3)</sup> ausgeführt wurden, und die in Uebereinstimmung mit meinen Versuchen die Existenz zweier Verbindungen mit den Potentialdifferenzen 0.6 und 0.8 Volt gegen Zink wahrscheinlich machen. Allerdings konnten diese Autoren in Folge der unvermeidlichen

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 201 [1897].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 53, 104 [1885].

<sup>3)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 27, 126 [1898].

Fehlerquellen ihrer Methode die Dissociationsverhältnisse in den Legierungen nicht erkennen.

Besondere Beachtung verdient es, dass auch die Farbe der Legierungen nicht bei den Formeln  $\text{CuZn}_2$  und  $\text{CuZn}$ , sondern bei den Aenderungen der Lösungstensionen entsprechenden Zusammensetzungen starke Aenderungen erleidet. Bis zu einem Gehalt von 40 pCt. Cu sind nämlich die Legierungen grau wie Zink, bis zu einem Gehalt von 60 pCt. Cu röthlich-gelb, und erst oberhalb dieser Zusammensetzung zeigen sie die dem Messing eigenthümliche, rein gelbe Farbe.

Hrn. Geh. Reg.-Rath Prof. Dr. Th. Paul, auf dessen Veranlassung ich diese Untersuchungen ausgeführt habe, bin ich für sein stetes Interesse zu grösstem Danke verpflichtet.

#### 384. Carl Schwalbe: Zur Zersetzungsgeschwindigkeit des *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorids.

(Eingegangen am 2. Juni 1905.)

Vor einigen Jahren haben John Cannell Cain und Frank Nicoll<sup>1)</sup> die Zersetzungsgeschwindigkeit einer Reihe aromatischer Diazoverbindungen bestimmt und auf Grund eines grossen, experimentellen Materials eine Formel für die Ermittlung des Zersetzungsgrades aufgestellt. Diese Autoren sind nun der Meinung, dass man vermittelst ihrer Formel und mit Hilfe der von ihnen aufgestellten Tabellen im Stande sei, die Zersetzung einer Diazoverbindung während irgend eines Zeitraums und irgend einer Temperatur rechnerisch im voraus zu bestimmen. Es mag dies für völlig reine Diazoverbindungen zutreffen, für technische Diazolösungen bedürfen jedoch diese Behauptungen von Cannell Cain und Nicoll einiger Einschränkung. Die Autoren betonen freilich, dass sie es gerade im Interesse der Industrie der »Eisfarben« für nothwendig erachtet haben, die genauen Bedingungen kennen zu lernen, unter denen Diazoverbindungen unzersetzt bleiben. Indem sie jedoch allem Anschein nach von absolut reinen Basen ausgingen, haben sie einige Fehlerquellen übersehen, die

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 81, 1412 [1902]. Weitere Literatur über Haltbarkeit von Diazolösungen vergl. Hirsch, diese Berichte 24, 324 [1891]. — Buntrock, Leipziger Monatschrift für Textil-Industrie 1898, 608—609. — Chem. Centralblatt 1899, I, 313.