

Über die Löslichkeit von Blei und Wismut in Zink. Nachweis einer kritischen Temperatur.

Von

W. SPRING und L. ROMANOFF.¹

Mit 1 Figur im Text.

Die zahlreichen Arbeiten, welche bis jetzt über die Legierungen ausgeführt wurden, kommen alle darauf hinaus, diese Körper eher als gegenseitige Lösungen von Metallen während der durch Schmelzung bewirkten Verflüssigung zu betrachten, wie als chemische Verbindungen in unbestimmten Verhältnissen.

Das Herabsinken des Schmelzpunktes der legierten Metalle und gewisse in Bezug auf andere Eigenschaften beobachtete Änderungen, hätten dann die nämliche Ursache, wie die Erniedrigung des Gefrierpunktes beim Wasser infolge der Auflösung einer gewissen Menge Salz. F. GUTHRIE² hat diese Annahme schon vor mehreren Jahren besprochen. Er schlug vor, eine eigene Klasse aus denjenigen Körpern zu bilden, deren Bestandteile einen höheren Schmelzpunkt haben, und diese Körper eutektische zu nennen: die Legierungen bildeten alsdann eine Gruppe mit den Kryohydraten und einer Anzahl anderer Körper.

Nun hat aber das Studium der Löslichkeit der Flüssigkeiten zwischen unendlich mischbaren und nur teilweise mischbaren Flüssigkeiten unterscheiden gelehrt. Die ersteren, z. B. Wasser und Alkohol, lösen sich in jedem Verhältnis, ohne daß durch Stehenlassen je eine Trennung der Substanzen nach ihrer Dichte erreicht wird. Die letzteren lösen sich nur in begrenzten Verhältnissen, die sich mit der Temperatur ändern. Mischt man z. B. durch lebhaftes Umrühren gleiche Volumen Wasser und Äther und läßt die Mischung dann stehen, so bemerkt man bald die Übereinanderlagerung zweier

¹ Ins Deutsche übertragen von O. UNGER.

² *Jahresber.* 1884, 133—136.

Flüssigkeitsschichten, die untere ist Wasser, das ca. 1.2% Äther in Lösung hält, die obere Äther, in dem ungefähr 3% Wasser gelöst sind.

Derart ist das Wasser in Äther löslich, und Äther in Wasser, aber die beiden Lösungen sind nicht mischbar. ALEXEJEFF¹ hat die Löslichkeitserscheinungen beider Flüssigkeiten studiert und ist zu einem Ergebnis gekommen, das uns zeigt, daß in der gegenseitigen Löslichkeit der Flüssigkeiten allgemeine Kontinuität besteht, ob jene unendlich mischbar sind oder nicht. Für jedes Paar nicht mischbarer Flüssigkeiten wächst die gegenseitige Löslichkeit mit der Temperatur und es besteht für jedes derselben eine Temperatur, jenseits welcher die Flüssigkeiten sich nicht mehr trennen: sie sind dann unendlich mischbar. Man kann daraus schließen, daß die Flüssigkeiten, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur in jedem Verhältnis lösen, sich bei niederen Temperaturen ebenfalls nach ihrem spez. Gewicht trennen würden.

Mischt man andererseits geschmolzene Metalle, so beobachtet man, daß einige davon, wie Blei und Zinn, oder Kupfer und Zink, in jedem Verhältnis mischbar sind; die Trennung nach dem spez. Gewicht der geschmolzenen Metalle findet nicht statt. Scheidung beobachtet man erst während des Erkaltes, d. h. wenn die eutektischen Bestandteile fest zu werden beginnen. Andere Metalle, wie Blei und Zink, oder Wismut und Zink, trennen sich, sobald man aufhört, die geschmolzene Mischung zu rühren. Diese letzteren erinnern an die nicht mischbaren Flüssigkeiten.

Die Analogie zwischen den Flüssigkeiten und den geschmolzenen Metallen scheint also sehr weit zu gehen. Wir nahmen uns nun vor, zu prüfen, ob dieselbe vollständig ist, d. h. ob für die nicht mischbaren Metalle eine Temperatur besteht, jenseits welcher die Mischung in jedem Verhältnis erfolgen kann und unbeschränkt fort-dauert. Falls der Versuch diese Voraussage — von ALEXEJEFF schon im Jahre 1885² als wahrscheinlich betrachtet — bestätigte, würde die Verwandtschaft zwischen Legierungen und Lösungen noch enger erscheinen.

Wir fügen überdies noch hinzu, daß die Bestimmung der gegenseitigen Löslichkeit des Bleis und Zinks, möglicherweise wenigstens, von einer gewissen praktischen Bedeutung sein kann: PERCY

erwähnt in seinem Lehrbuch¹ nur Analysen von MATTHIESSEN und BOSE, welche sich in Wirklichkeit auf die gewöhnliche Temperatur beziehen.

Experimentelle Untersuchungen.

Die Bestimmung der gegenseitigen Löslichkeit der Metalle wurde folgendermaßen ausgeführt: zuerst wurden die geschmolzenen Metalle bei constanter Temperatur verrührt; nach genügend langem Stehen — stets bei konstanter Temperatur —, zur Erreichung der Trennung nach dem spez. Gewicht, wurden sodann die Schichten getrennt und nach dem Erkalten analysiert.

Wir haben also zu betrachten:

1. Die Mittel zur Erreichung konstanter höherer Temperaturen;
2. die Mittel zur Trennung der übereinandergelagerten Schichten;
3. den Analysengang.

1. Die bei diesen Untersuchungen angewandten Metalle Wismut, Blei und Zink schmelzen bezw. bei 268°, 334° und 419°; das Zink siedet gegen 1000°. Die Grenzen der zu erreichenden Temperaturen lagen also nahe bei 268 und 1000°.

Wir machten vom SEEGER'schen Gasofen Gebrauch²; es ist also unnötig, hier auf die Details einzugehen. Die Konstanz der Temperaturen wurde durch die Regulierung des Gaszutrittes zu den Brennern gesichert. Dafür ließen wir uns einen Regulator nach dem System MOITESSIER konstruieren, aber in großer Ausführung, um die Empfindlichkeit in den beabsichtigten Verhältnissen zu erhöhen. Der Gaszufuhrhahn war mit einer Nadel verbunden, die an einem graduierten Kreis entlang lief. Man bestimmte zuerst empirisch die Temperatur, die der Ofen bei einer gegebenen Stellung des Hahnes nach 24—48stündigem Erhitzen annahm und beobachtete, daß man die gefundenen Temperaturen mit vollständig genügender Annäherung wieder erhalten konnte. Wenn durch eine gegebene Öffnung des Hahnes die richtige Temperatur erreicht war, hielt sie sich unbestimmt lange, vorausgesetzt, daß die äußere Luft in dem Raume, wo sich der Ofen befand, keine zu großen Temperaturschwankungen durchmachte.

¹ Ann. Chem. Phys. 28, 305.

² Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1, 182.

¹ PERCY, *Metalurgie* (Deutsche Ausgabe von F. KNAPP) 1, 561.

² Zeitschr. angew. Chem. 1889, 73.

Bei der Einführung der die gemengten Metalle enthaltenden Schmelztiegel trat eine geringe Erniedrigung der Temperatur ein; aber es genügte eine halbe Stunde, um dieselbe auszugleichen.

Die Messung der Temperaturen unter 500° wurde im Innern des Ofens mittels eines Quecksilberthermometers mit komprimiertem Stickstoff ausgeführt, die der höheren Temperaturen fand nach der kalorimetrischen Methode statt, welche in ähnlichen Fällen häufig angewandt wird. Eine kleine Platinkugel von 10 g Gewicht, die auf die Temperatur des inneren Ofens erhitzt wurde, fiel in ein Kalorimeter, dessen Erwärmung durch ein in $\frac{1}{100}$ Grade eingeteiltes BECKMANN'Sches Thermometer gemessen wurde. Da die Tabellen von VIOLLE¹ die spezifische Wärme des Platins bis 1000° wiedergeben, war es leicht, die Temperatur des Ofens zu berechnen.

2. Entnahme der Proben. Die Entnahme der Proben ist der heikelste Teil dieser Untersuchungen; es ist zwar noch möglich, mit Hilfe eines Löffels das Metall, das die obere Schicht bildet, aus dem noch im Ofen stehenden Tiegel abzuschöpfen; anders steht es aber mit der unteren Schicht, umsomehr, als die Proben sehr schnell genommen werden müssen, damit die Temperatur der Metalle nicht merklich sinkt.

Wenn man aber auf folgende Weise verfährt, gelangt man zu einem vorzüglichen Resultat. Man stellt mittels geknetetem plastischen Thons und einer genügenden Menge Graphit Tiegel her, die eine Höhlung von 7 cm Tiefe und 2.5 cm Durchmesser haben, dann bohrt man seitlich, 3 cm vom Boden, ein Loch, das dazu bestimmt ist, im beabsichtigten Momente dem oberen Inhalte des Tiegels Abfluß zu verschaffen. Am Anfang einer Operation ist diese Öffnung also geschlossen. Ein Pfropf von graphithaltigem Thon, durch einen Stofs mit einer Eisenstange leicht zu entfernen, verschließt die Öffnung vollständig. Man gießt in den Tiegel sodann das dichteste Metall (Blei oder Wismut) bis über das Niveau der seitlichen Öffnung, bringt dann das Zink darüber und bedeckt das ganze mit einem schmelzbaren Salz (Jodkalium oder Chlornatrium), oder bei sehr hohen Temperaturen mit Kohlepulver, um die Metalle im Ofen vor Oxydation zu schützen.

Der Tiegel wird nun in den Ofen gestellt und zwei Stunden auf die beabsichtigte Temperatur erhitzt. Jede halbe Stunde rührt man die Masse ungefähr 10 Minuten mittels eines Stabes von ge-

¹ Journ. Phys. 1878.

branntem Thon um, welcher durch eine in der Mitte des Ofendeckels ausgesparte Öffnung herausragt.

Nach dem letzten Rühren läßt man sie eine Viertelstunde stehen, um den Metallen Zeit zu lassen, sich in zwei Schichten zu trennen, und schreitet dann zur Probenahme.

Ein auf die Temperatur des Ofens erhitzter Löffel dient dazu, das Metall der oberen Schicht abzuschöpfen. Dann entfernt man mit einem kurzen Stofs den Pfropf, der die seitliche Öffnung des Tiegels verschließt. Das Zink läuft aus und legt die untere Schicht bloß, aus welcher man nun unmittelbar mittels eines anderen Löffels Probe schöpft. Mit etwas Geschicklichkeit kann man alle diese Operationen in weniger als einer Minute ausführen, die Temperaturverminderung macht sich also wenig bemerklich.

Die Versuche wurden auf diese Weise bis zu 900° angestellt; über dieser Temperatur ist die Verflüchtigung des Zinks zu stark, um die Arbeit noch richtig ausführen zu können.

3. Analyse der Proben. Die gewogenen Proben wurden in Salpetersäure gelöst. Das Blei wurde als Sulfat getrennt und gewogen, Wismut als Oxychlorid niedergeschlagen und nach der Reduktion mit Cyankali als Metall gewogen. Das Zink wurde als Karbonat gefällt und als Oxyd bestimmt.

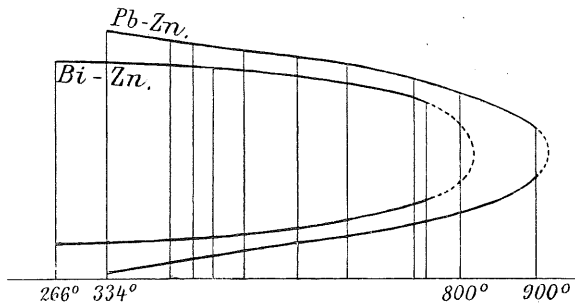
Resultate.

Wie bekannt, kann man die Löslichkeit eines Körpers auf zweierlei Weise ausdrücken, entweder nach GAY-LUSSAC, indem man das Gewicht der in 100 Teilen Lösungsmittel gelösten Substanz angiebt, oder nach ÉTARD, indem man das Verhältnis des Gewichtes der gelösten Substanz zum Gewicht der gesättigten Lösung zum Ausdruck bringt. Diese letztere Art ist rationeller, weil sie unmittelbar die Beziehung giebt, welche zwischen dem gelösten Körper und dem Lösungsmittel infolge der Auflösung von selbst entsteht; wir haben auch im System von ÉTARD unsere Resultate berechnet. Die folgende Tabelle giebt die prozentische Zusammensetzung, wie sie für die untere und die obere Schicht der beiden Paare: Wismut-Zink und Blei-Zink bei verschiedenen Temperaturen gefunden wurde. Die untere (dichteste) Schicht zeigt uns also die Löslichkeit von Wismut und Blei in Zink und die obere Schicht die Löslichkeit von Zink in Wismut und Blei.

No.	Temperatur	Paar Wismut-Zink				Paar Blei-Zink			
		Untere Schicht		Obere Schicht		Untere Schicht		Obere Schicht	
		% Bi	% Zn	% Bi	% Zn	% Pb	% Zn	% Pb	% Zn
1	266	86.0	14.0	—	—	—	—	—	—
2	334	—	—	—	—	98.8	1.2	—	—
3	419	—	—	3.0	97.0	—	—	1.5	98.5
4	450	—	—	—	—	92.0	8.0	—	—
5	475	84.0	16.0	5.0	95.0	91.0	9.0	2.0	98.0
6	514	—	—	—	—	89.0	11.0	3.0	97.0
7	584	80.0	20.0	10.0	90.0	86.0	14.0	5.0	95.0
8	650	77.0	23.0	15.0	85.0	83.0	17.0	7.0	93.0
9	740	—	—	—	—	79.0	21.0	10.0	90.0
10	750	70.0	30.0	27.0	73.0	—	—	—	—
11	800	—	—	—	—	75.0	25.0	14.0	86.0
12	900	—	—	—	—	59.0	41.0	25.5	74.5

NB. Bei der Temperatur 266° und bei 334° war das Zink noch nicht geschmolzen, es kann also von einer oberen Schicht keine Rede sein.

Trägt man diese Resultate graphisch auf, indem man die Temperaturen als Abscissen und die Bestandteile der nämlichen Schicht als Ordinaten nimmt, so hat man für jede Temperatur zwei Punkte, von denen der eine z. B. der Löslichkeit des Wismuts in Zink, der andere der Löslichkeit des Zinks in Wismut entspricht (siehe nachstehende Figur).



Die Kurve zeigt also die gegenseitige Löslichkeit eines Paares von Metallen bei verschiedenen Temperaturen. Man sieht in obiger Figur, welche die Zusammensetzung der unteren Schicht der beiden Paare wiedergibt, daß die Bogen zusammen treffen (punktirt gezeichnet). Bei Temperaturen, die jenseits des Vereinigungspunktes liegen, sind die Metalle in allen Verhältnissen mischbar, da ja am Vereinigungspunkt die Ordinate eine Gleichheit der Zusammen-

setzung der beiden Lösungen zum Ausdruck bringt und da jenseits dieses Punktes die Ordinaten imaginär sind.

Der Beweis konnte für das Paar Wismut-Zink geführt werden: bei 850° ist ebensoviel Wismut als Zink in Lösung. Die kritische Temperatur liegt also zwischen 800 und 850°; wie die Figur auch deutlich zeigt.

Die Kurven zeigen die vollkommenste Analogie mit denen, welche ALEXEJEFF für die nicht mischbaren Flüssigkeiten gezeichnet hat.

Die Bildung der Legierungen ist also den Gesetzen der Lösung von Flüssigkeiten unterworfen. Es ist klar, daß diese Gesetze chemische Reaktionen, welche sich zwischen gewissen Metallen bei den gegebenen Temperaturen abspielen könnten, nicht ausschließen.

Man darf auch nicht aus dem Gesicht verlieren, daß die kritische Temperatur, die sich für die Paare Wismut-Zink und Blei-Zink über 800 und 900° befindet, bei anderen Paaren näher am Schmelzpunkt der Legierung, oder gar unter diesem Schmelzpunkt liegt. Man wird sich dann leicht die Metallscheidung und die in der Ausdehnung, der spezifischen Wärme und anderen Eigenschaften beobachteten Unregelmäßigkeiten bei den Legierungen erklären können.

Lüttich, Institut de chimie générale, 20. Juni 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juli 1896.