

an die Stelle der Fortentwicklung der Wissenschaft von den Legierungen auf dem Wege des Tastens die eigentliche wissenschaftliche Forschung.

Manchem der Leser wird das in diesem Abschnitt zu behandelnde Gebiet gänzlich fremd erscheinen. Es ist natürlich, daß er infolgedessen einen gewissen Widerwillen zu überwinden haben wird, um sich hineinzuarbeiten. Die Arbeit wird sich aber lohnen. Sie ist eine einmalige und die durch sie erweiterte Kenntnis wird bei der praktischen Arbeit lohnende Erleichterung gewähren. Der Verfasser ist bemüht gewesen, seine Darlegungen so zu gestalten, daß sie von Maschinenleuten und Metallurgen ohne Mühe verstanden werden, und daß die Leser die sich aus den Darlegungen ergebenden wissenschaftlichen Hilfsmittel beherrschen lernen. Die praktische Anwendung dieser Hilfsmittel wird sich dann aus der zweiten Hälfte II B dieses Bandes ergeben, der über die Legierungen im besonderen handelt. Es würde dem Verfasser große Freude bereiten, wenn seine Bestrebungen nach dieser Richtung hin von Erfolg begleitet wären.

## BB. Einführung in die Lehre von den Gleichgewichten in Legierungen.

11. Um ermüdende Auseinandersetzungen über verwickelte Versuchsanordnungen, wie sie bei dem Studium der Metallösungen (Legierungen) wegen der höheren Schmelzpunkte notwendig sind, vorläufig zu vermeiden, wollen wir von einem einfachen Beispiel, nämlich von den Lösungen des Chlornatriums in Wasser, ausgehen. Dies Beispiel ist besonders deshalb lehrreich, weil die weiter unten gegebenen Ableitungen von jedem mit den einfachsten Hilfsmitteln mühelos auf ihre Richtigkeit geprüft werden können ( $L_1, 3$ ).

Wir wollen mit einer Lösung von 3,84% Chlornatrium in Wasser beginnen und sie einer gleichbleibenden Temperatur von z. B.  $-3\frac{1}{4}^\circ\text{C}$  überlassen. Wenn die Lösung diese Temperatur angenommen hat, scheiden sich Eiskristalle aus<sup>1)</sup>. Man muß durch Rühren dafür Sorge tragen, daß das Eis sich nicht an den Gefäßwänden festsetzt. Nach mehreren Stunden, je nach der Menge der ursprünglich angewendeten Lösung, ist die Eisausscheidung beendet. Man filtriert alsdann die Mutterlauge von den Eiskristallen ab, natürlich immer bei der unveränderlichen Temperatur von  $-3\frac{1}{4}^\circ\text{C}$ . In einer abgewogenen Menge der Mutterlauge wird sich dann der Chlornatriumgehalt zu 5,49% ergeben. Der Versuch lehrt also, daß bei einer Temperatur von  $-3\frac{1}{4}^\circ\text{C}$  Eis und eine Mutterlauge mit 5,49% Chlornatrium nebeneinander im Gleichgewicht sind. Dieses Gleichgewicht bleibt bestehen, solange die Temperatur  $-3\frac{1}{4}^\circ\text{C}$  sich nicht ändert. Man kann dies auch so ausdrücken, daß die Mutterlauge mit 5,49% Chlornatrium bei dieser Temperatur mit Bezug auf Eis gesättigt ist.

Um den Befund schaubildlich darzustellen, wählen wir ein rechtwinkliges Koordinatensystem. Als Abszissen tragen wir die Natriumchloridgehalte in Gewichtsprozenten, als Ordinaten die Temperaturen auf. Es bedeutet dann in Abb. 1 der Punkt  $A_1$ : Eis (mit 0% Chlornatrium) bei einer Temperatur  $-3\frac{1}{4}^\circ$ . Der Punkt  $L_1$  entspricht einer Mutterlauge mit 5,49% Chlornatrium bei derselben Temperatur. Die Senkrechte  $\mathfrak{K}_1$  im Abstand 3,84 von der Ordinatenachse entspricht einem System von 3,84% Chlornatrium und 96,16% Wasser bei verschiedenen Temperaturen, ohne Rücksicht darauf, ob dieses System eine homogene Lösung oder ein Gemenge von ausgeschiedenen Kristallen und darüberstehender Mutterlauge ist. Wir wollen die Linie  $\mathfrak{K}_1$  die Kennlinie des betreffenden Systems nennen. Der Punkt  $K_1$  auf der Kennlinie entspricht dem genannten System bei

<sup>1)</sup> Bereits von Rüdorff ( $L_1, 1$ ) festgestellt

der Temperatur  $-3\frac{1}{4} C^{\circ}$ . Er werde als Kennpunkt des Systems für die Temperatur  $-3\frac{1}{4} C^{\circ}$  bezeichnet. Der Versuch hat uns belehrt, daß bei dieser Temperatur das System nicht homogen bestehen kann, sondern in Eiskristalle  $A_1$  und darüberstehende Mutterlauge  $L_1$  mit 5,49% Chlornatrium zerfällt.

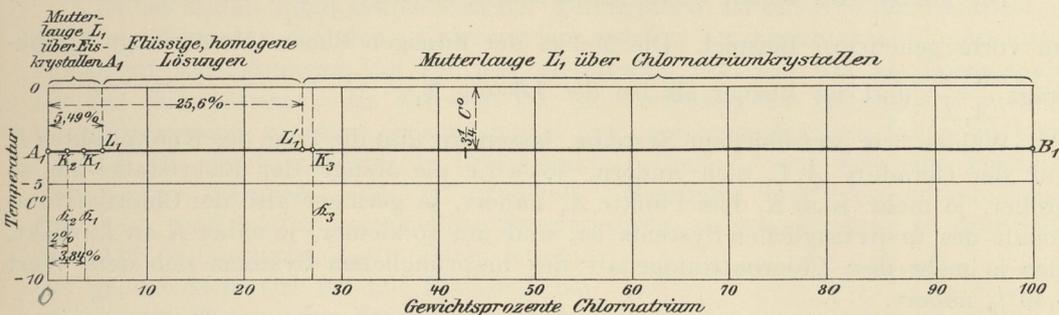


Abb. 1. Gleichgewichtszustände der Systeme Wasser-Chlornatrium bei der Temperatur  $-3\frac{1}{4} C^{\circ}$ .

Man drückt dies meist folgendermaßen aus: Das System ist bei  $-3\frac{1}{4} C^{\circ}$  in zwei Phasen zerfallen, und zwar in die feste Phase Eis (dargestellt durch den Punkt  $A_1$ ) und in die flüssige Phase (Mutterlauge, dargestellt durch den Punkt  $L_1$ ).

**12.** Eine einfache Rechnung gibt Aufschluß über die Mengenverhältnisse zwischen Eiskristallen  $A_1$  und Mutterlauge  $L_1$  mit 5,49% Natriumchlorid. Ein Gramm der ursprünglichen Lösung mit 3,84% Natriumchlorid zerfalle in  $x$  Gramm Mutterlauge  $L_1$  mit 5,49% Natriumchlorid und  $1-x$  Gramm Eiskristalle  $A_1$  mit 0% Natriumchlorid. Der Natriumchloridgehalt des Systemes muß auch nach dem Zerfall in die beiden Phasen  $A_1$  und  $L_1$  unverändert bleiben. Es ergibt sich sonach die Gleichung: Natriumchloridgehalt in 1 Gramm des Systemes = Natriumchloridgehalt in  $x$  Gramm Mutterlauge + Natriumchloridgehalt in  $1-x$  Gramm Eis, also

$$\frac{3,84}{100} = x \cdot \frac{5,49}{100} + (1-x) \cdot 0,$$

woraus folgt

$$x = \frac{3,84}{5,49} \quad \text{und} \quad 1-x = \frac{5,49-3,84}{5,49}$$

oder

$$x = \frac{A_1 K_1}{A_1 L_1} \quad \text{und} \quad 1-x = \frac{K_1 L_1}{A_1 L_1}.$$

Die Menge der Eiskristalle  $1-x$  ergibt sich also aus dem Verhältnis zwischen der Strecke  $K_1 L_1$  (Abstand des Kennpunktes  $K_1$  von dem Punkt für die flüssige Phase  $L_1$ ) und der Strecke  $A_1 L_1$  (Abstand des die Eiskristalle darstellenden Punktes  $A_1$  von dem die Mutterlauge darstellenden Punkt  $L_1$ ). Die Menge der Mutterlauge  $x$  findet man durch Division der Strecke  $A_1 K_1$  (Abstand des Kennpunktes  $K_1$  von dem die Kristalle darstellenden Punkt  $A_1$ ) durch die Strecke  $A_1 L_1$ .

Die Kennlinie teilt somit die Strecke  $A_1 L_1$  in zwei Abschnitte. Der eine Abschnitt  $K_1 L_1$ , der dem Punkt  $L_1$  für die flüssige Phase anliegt, gibt nach Division mit der ganzen Strecke  $A_1 L_1$  die Menge der festen Phase an. Der andere Abschnitt  $A_1 K_1$  gibt nach Division mit  $A_1 L_1$  den Maßstab für die Menge der flüssigen Phase.

**13.** Abb. 1 ist bis jetzt auf Grund der Beobachtung eines Systems von 3,84% Chlornatrium und 96,16% Wasser bei  $-3\frac{1}{4} C^{\circ}$  ermittelt. Würden wir ein anderes System, z. B. mit 2% Chlornatrium, entsprechend der Kennlinie  $K_2$  wählen und es einer Temperatur von  $-3\frac{1}{4} C^{\circ}$  überlassen, bis die Ausscheidung von Eiskristallen aufhört, also Gleichgewicht eingetreten ist, so würden wir wiederum eine Mutterlauge mit 5,49% Chlornatrium nach der Filtration erhalten, genau wie in dem

zuerst besprochenen Falle. Es stehen also hier wiederum Eiskristalle  $A_1$  mit derselben Mutterlauge  $L_1$  von 5,49% Chlornatrium im Gleichgewicht. Nur die Mengenverhältnisse zwischen den beiden Phasen haben sich jetzt geändert.

Die Menge der festen Phase (Eiskristalle) beträgt  $\frac{K_2 L_1}{A_1 L_1}$ , ist also größer wie im vorhergehenden Beispiel. Die Menge der flüssigen Phase (Mutterlauge  $L_1$ ) beträgt  $\frac{K_2 A_1}{A_1 L_1}$  und ist kleiner als bei der Lösung  $\mathfrak{R}_1$ .

Wählen wir verschiedene Systeme, lassen wir also die Lage des Kennpunktes  $K$  auf der Geraden  $A_1 L_1$  sich ändern, so wird die Menge der Eiskristalle um so größer, je mehr sich  $K$  dem Punkte  $A_1$  nähert, je geringer also der Chlornatriumgehalt des ursprünglichen Systems ist, und um so kleiner, je näher  $K$  an  $L_1$  rückt, also je mehr der Chlornatriumgehalt des ursprünglichen Systems sich dem Wert 5,49% nähert.

Lassen wir ein System mit 0% Chlornatrium auf  $-3\frac{1}{4}^\circ\text{C}$  abkühlen, so fällt der Kennpunkt  $K$  mit  $A_1$  zusammen; mithin ist die Menge der Mutterlauge gleich Null. Beträgt der Chlornatriumgehalt des Systems 5,49%, so fällt der Kennpunkt  $K$  mit  $L_1$  zusammen und die Menge der festen Phase (Eiskristalle) wird gleich Null, d. h. wir erhalten keine Ausscheidung von Eis, nur Mutterlauge, das System bleibt auch bei  $-3\frac{1}{4}^\circ\text{C}$  unverändert homogen und flüssig. Dasselbe gilt erfahrungsmäßig auch von Systemen, deren Gehalt größer ist als 5,49%. Solche Systeme bleiben bei  $-3\frac{1}{4}^\circ\text{C}$  noch flüssig, ohne Ausscheidung von Eis. Somit bildet der Punkt  $L_1$  die Grenze zwischen den unverändert bei  $-3\frac{1}{4}^\circ\text{C}$  flüssig und homogen bleibenden Systemen (mit über 5,49% Chlornatrium) und den bei  $-3\frac{1}{4}^\circ\text{C}$  Eis ausscheidenden Systemen (mit weniger als 5,49% Chlornatrium).

Läßt man nun den Chlornatriumgehalt des ursprünglichen Systems erheblich über 5,49% hinauswachsen, so kommt man bei dem Punkte  $L_1'$  an eine neue Grenze. Die Abszisse des Punktes  $L_1'$  entspricht einem Chlornatriumgehalt von 25,6%. Überschreitet man diesen Gehalt, so bleibt das System bei  $-3\frac{1}{4}^\circ\text{C}$  nicht mehr flüssig und homogen, sondern es scheiden sich aufs neue Kristalle aus, die aber nicht mehr Eis, sondern Chlornatrium sind. Über den Kristallen steht eine Mutterlauge, deren Chlornatriumgehalt entsprechend der Abszisse von  $L_1'$  25,6% beträgt. Bringt man z. B. ein System, dessen Chlornatriumgehalt der Abszisse der Kennlinie  $\mathfrak{R}_3$  entspricht, auf die Temperatur  $-3\frac{1}{4}^\circ\text{C}$ , so wird nach Eintritt des Gleichgewichts sich ganz analog der früheren Berechnung ergeben:

$$\begin{aligned} \text{Menge der festen Phase (Chlornatriumkristalle } B_1) &= \frac{K_3 L_1'}{L_1' B_1}; \\ \text{Menge der flüssigen Phase (Mutterlauge } L_1') &= \frac{K_3 B_1}{L_1' B_1}. \end{aligned}$$

Die Bedeutung des Punktes  $L_1'$  ist uns geläufiger, als die des entsprechenden Punktes  $L_1$  bei der früheren Betrachtung. Die Abszisse von  $L_1'$  (25,6% Chlornatrium) gibt nämlich an, daß eine Lösung von 25,6% Chlornatrium bei  $-3\frac{1}{4}^\circ\text{C}$  gesättigt ist mit Bezug auf Chlornatrium. Diese Lösung kann bei  $-3\frac{1}{4}^\circ\text{C}$  unverändert über Chlornatriumkristallen stehen, ohne davon aufzulösen, sie scheidet auch weitere Kristalle nicht ab. Eine Lösung mit höherem Chlornatriumgehalt vermag bei dieser Temperatur nicht zu bestehen. Der Überschuß wird abgegeben bis zum Eintritt des Gleichgewichts, d. h. bis so viel Chlornatrium ausgeschieden ist, daß die Mutterlauge nur noch 25,6% Chlornatrium enthält.

Ganz analog ist aber auch der frühere Punkt  $L_1$  als Sättigungspunkt zu betrachten; er bedeutet, daß bei  $-3\frac{1}{4}^\circ\text{C}$  eine Lösung von 5,49% Chlornatrium

gesättigt ist mit Bezug auf Eis. Einen höheren Eisgehalt vermag bei dieser Temperatur kein System gelöst zu enthalten. Ein Überschuß wird in Form von Eiskristallen so lange ausgeschieden, bis die Mutterlauge nur noch  $100 - 5,49 = 94,51\%$  Eis (Wasser) enthält.

Es ist somit kein grundsätzlicher Unterschied zwischen Lösungsmittel und gelöstem Körper vorhanden. Chlornatrium vermag bei bestimmten Temperaturen ebensogut als Lösungsmittel für Eis aufzutreten, wie das Eis als Lösungsmittel für das Chlornatrium. Es hat sich für die Forschung als fruchtbarer erwiesen, den Unterschied zwischen Lösungsmittel und gelöstem Körper fallen zu lassen.

14. Bis jetzt wurden die Grenzpunkte  $L_1$  und  $L_1'$  nur für eine bestimmte Temperatur, nämlich  $-3\frac{1}{4}^\circ\text{C}$  ermittelt. Bestimmt man die entsprechenden Punkte  $L_1$  und  $L_1'$  für verschiedene Temperaturen, so gelangt man zu dem Schaubild Abb. 2 (Guthrie,  $L_1 2$ ). Darin ist  $AC$  der geometrische Ort für alle Punkte  $L$  bei wechselnder Temperatur, desgleichen  $BC$  der geometrische Ort für alle Punkte  $L'$  bei verschiedenen Temperaturen. Die Punkte von  $AC$  entsprechen Lösungen, die bezüglich Eis, die Punkte von  $BC$  Lösungen, die bezüglich Chlornatrium gesättigt sind. Punkt  $C$  gibt an, daß ein System mit  $23,5\%$  Chlornatrium bei einer Temperatur von  $-22^\circ\text{C}$  sowohl mit Bezug auf Eis, als auch mit Bezug auf Chlornatrium gesättigt ist.

Aus dem Schaubild Abb. 2 erkennt man ohne weiteres, welche Mutterlauge bei einer bestimmten Temperatur  $t_1$  mit Eis bzw. Chlornatriumkristallen im Gleichgewicht ist. Man braucht nur eine Parallele zur Abszissenachse im Abstand  $t_1$  von dieser zu ziehen. Die Punkte  $A_1, L_1, B_1, L_1'$  dieser Wagerechten besagen, daß bei der Temperatur  $t_1$  Eis (Punkt  $A_1$ ) neben einer Mutterlauge mit  $c_1\%$  Chlornatrium (Punkt  $L_1$ ), oder daß Chlornatrium (Punkt  $B_1$ ) bei dieser Temperatur neben einer Mutterlauge  $L_1'$  mit  $c_1'\%$  Chlornatrium im Gleichgewicht bestehen kann. Ein beliebiges, durch die Kennlinie  $\mathfrak{K}_1$  dargestelltes System mit  $d\%$  Chlornatrium wird bei der Temperatur  $t_1$  durch den Kennpunkt  $K_1$  dargestellt.

Es kann bei dieser Temperatur nicht flüssig-homogen bestehen bleiben, weil es in bezug auf Eis übersättigt ist. Es scheiden sich daher Eiskristalle  $A_1$  so lange aus, bis die darüberstehende Mutterlauge den dem Punkte  $L_1$  entsprechenden Chlornatriumgehalt angenommen hat. Das System zerfällt somit in die feste Phase  $A_1$  Eis und die flüssige Phase  $L_1$ . Läßt man die Temperatur von  $t_1$  auf  $t_2$  sinken, so muß sich auch eine Änderung im Gleichgewichtszustand anzubahnen suchen, da bei der Temperatur  $t_2$  Eiskristalle nur mit einer Mutterlauge mit  $c_2\%$  Chlornatrium (Punkt  $L_2$ ) im Gleichgewicht sein können. Es muß sich mehr Eis ausscheiden, da  $\frac{K_2 L_2}{A_2 L_2} > \frac{K_1 L_1}{A_1 L_1}$ ; die Menge der Mutterlauge muß demzufolge abnehmen, dafür nimmt aber ihr Chlornatriumgehalt zu; er wächst von  $c_1$  auf  $c_2\%$ . Bei weiterer Temperaturverminderung wächst die Eismenge weiter; die Menge

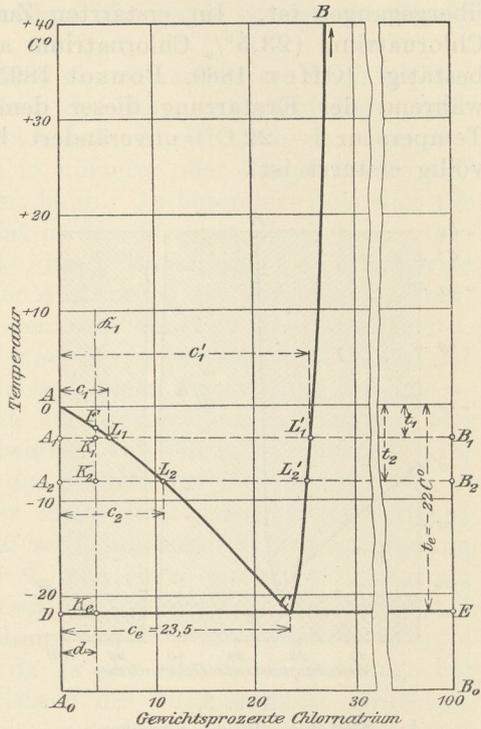


Abb. 2. Gleichgewichtszustände der Systeme Wasser-Chlornatrium bei verschiedenen Temperaturen.

der Mutterlauge nimmt ab, bis schließlich bei einer Temperatur von  $-22\text{ C}^\circ$  das System in die den Punkten  $D$  und  $C$  entsprechenden Phasen zerfallen ist. Die Mutterlauge enthält jetzt  $c_e\%$  Chlornatrium entsprechend der Abszisse von  $C$ . Weitere Eisausscheidung kann nicht mehr eintreten, ohne daß dadurch gleichzeitig die Mutterlauge gegenüber Chlornatrium übersättigt würde (die dem Punkt  $C$  entsprechende Mutterlauge ist ja sowohl mit Bezug auf Eis als auch mit Bezug auf Chlornatrium gesättigt), was wiederum Ausscheidung dieses Salzes zur Folge haben müßte. Aus dieser Verlegenheit kann sich die Mutterlauge nur dadurch retten, daß sie bei weiterer Entziehung von Wärme Eis und Chlornatrium gleichzeitig ausscheidet, und zwar in demselben Verhältnis, in dem beide in der Mutterlauge enthalten waren. Hierbei behält also die Mutterlauge ihre ursprüngliche Zusammensetzung unverändert bei, bis sie völlig in den festen Aggregatzustand übergegangen ist. Im erstarrten Zustand bildet sie ein Gemisch von Eis und Chlornatrium ( $23,5\%$  Chlornatrium auf  $76,5\%$  Eis). Durch den Versuch ist dies bestätigt (Offer 1880, Ponsot 1895). Es zeigt sich beim Versuch auch, daß während der Erstarrung dieser dem Punkte  $C$  entsprechenden Mutterlauge die Temperatur ( $-22\text{ C}^\circ$ ) unverändert bleibt und erst sinkt, wenn die Mutterlauge völlig erstarrt ist.

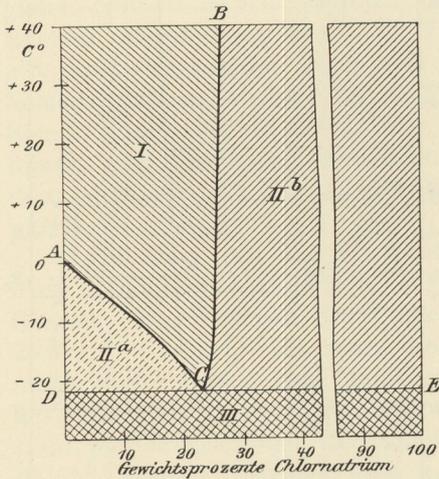


Abb. 3.

- I. Systeme, flüssig, homogen.
- II a. Mutterlauge über Eiskristallen.
- II b. Mutterlauge über Chlornatriumkristallen.
- III. Systeme fest. Eis- und Chlornatriumkristalle.

Die Gerade  $DCE$  bildet somit die Grenze, unterhalb deren sich sämtliche Systeme, gleichgültig welches ihr Chlornatriumgehalt ist, im festen Aggregatzustande befinden. Nach früherem bildet jeder Punkt  $L$  die Grenze zwischen dem flüssigen und dem gemischten System (flüssig und fest). Oberhalb  $ACB$  sind somit alle Systeme, welches auch ihr Chlornatriumgehalt sei, im flüssigen Zustand und homogen. Die Flächenteile  $ACD$  und  $BEC$  dagegen bezeichnen diejenigen Bereiche, innerhalb deren die Systeme in einen festen und einen flüssigen Teil zerfallen sind. (Vgl. Abb. 3.)

15. Faßt man ein bestimmtes System ins Auge, z. B. das System  $\mathcal{R}_1$  mit  $d\%$  Chlornatrium (s. Abb. 2), so sind für dieses die beiden Punkte  $F$  und  $K_e$  die Grenzpunkte. Oberhalb  $F$  ist das System homogen und flüssig. Unterhalb  $K_e$  ist es fest und besteht aus zwei Teilen, nämlich Eiskristallen  $D$  und festgewordener Mutterlauge  $C$ , die ihrerseits wieder ein Gemenge von Eis- und Chlornatriumkristallen im Verhältnis  $\frac{100 - c_e}{c_e}$  darstellt. Die Menge der Eiskristalle  $D$  ergibt sich zu  $\frac{K_e C}{DC}$ , die Menge der erstarrten Mutterlauge  $C$  zu  $\frac{K_e D}{DC}$ . Die Ordinate von  $F$  gibt die Temperatur, bei der die ersten Anteile des Systems fest zu werden beginnen, also die Temperatur der beginnenden Erstarrung. Die Ordinate des Punktes  $K_e$  gibt uns diejenige Temperatur  $t_e$  an, bei der der letzte Rest flüssiger Mutterlauge (entsprechend dem Punkte  $C$ ) in den festen Zustand übergeht, also das Ende der Erstarrung. Bei den zwischen  $F$  und  $K_e$  gelegenen Temperaturen ist das System teils fest (ausgeschiedenes Eis), teils flüssig (Mutterlauge). Mit

sinkender Temperatur nimmt der feste Teil an Menge zu, der flüssige ab.  $FK_e$  kann somit als dasjenige Temperaturintervall aufgefaßt werden, innerhalb dessen sich die Erstarrung des Systems vollzieht.

Statt das System bei sinkender Temperatur zu beobachten, kann man es auch in seinem Verhalten bei steigender Temperatur verfolgen. Solange die Temperatur unterhalb  $t_e$  liegt, ist das System im festen Aggregatzustand. Sobald die Temperatur  $t_e$  erreicht ist, vermag die erstarrte Mutterlauge  $C$  flüssig zu werden, während die Kristalle  $D$  noch fest bleiben. Bei weiter steigender Temperatur verändert sich entsprechend dem Schaubild Abb. 2 die Menge der Eiskristalle  $D$ : sie werden von der gebildeten flüssigen Mutterlauge aufgenommen, die sich dadurch verdünnt, also ärmer an Chlornatrium wird, dafür aber an Menge zunimmt. Bei der dem Punkt  $F$  entsprechenden Temperatur sind die Eiskristalle völlig aufgelöst, die Mutterlauge enthält  $d\%$  Chlornatrium, das ganze System ist flüssig geworden.

Es ist einleuchtend, daß sowohl für den Fall der sinkenden als auch für den Fall steigender Temperatur die Geschwindigkeit der Temperaturänderung nicht zu groß sein darf, weil sonst der Gleichgewichtszustand, der sich je nach der zum Versuch verwandten Menge des Systems in kürzerer oder längerer Zeit einstellt, wegen Zeitmangel nicht erreicht werden kann. Insbesondere gilt dies für den Übergang aus dem festen Aggregatzustand in den flüssigen, wo ja der allmähliche Vorgang des Auflösens der Kristalle durch Mutterlauge eine gehörige Zeit in Anspruch nimmt, so daß bei zu rascher Ausführung des Versuchs die Temperatur, bei der die ganze Masse geschmolzen sein soll, höher als  $F$  ermittelt wird.

**16.** Aus der Bedeutung der Punkte  $F$  und  $K_e$  als Beginn und Ende der Erstarrung läßt sich ein anderer Weg zur versuchsmäßigen Feststellung des Schaubildes Abb. 2 ableiten als der, der bis jetzt zur Besprechung gelangte. Mit der Erstarrung eines flüssigen Körpers ist Freiwerden von Wärme verbunden. Da die Erstarrung bei  $F$  beginnt, muß während des Sinkens der Temperatur von  $F$  nach  $K_e$  Wärme frei werden. Da bei  $K_e$  der letzte Rest flüssiger Mutterlauge bei gleichbleibender Temperatur fest wird, muß bei  $K_e$  nochmals Wärmeentbindung eintreten. Überläßt man demnach ein System  $\mathfrak{R}_1$  von einer oberhalb  $F$  gelegenen Temperatur der ungestörten Abkühlung, so muß der Temperaturabfall von  $F$  ab bis  $K_e$  infolge der durch allmähliche Ausscheidung von Eis frei werdenden Wärme verzögert werden. Bei  $K_e$  muß dann sogar, da ja die flüssige Mutterlauge bei gleichbleibender Temperatur erstarrt, ein Stillstand des Thermometers eintreten. Den Versuch kann man sich in folgender Weise ausgeführt denken: Das System  $\mathfrak{R}_1$  ist bei einer oberhalb  $F$  gelegenen Temperatur flüssig. Es befinde sich in einem Becherglase, das in einen Raum gebracht wird, dessen Temperatur unveränderlich ist, und unterhalb  $-22\text{ C}^\circ$  liegt. Die Flüssigkeit im Becherglase wird abgekühlt. Die jeweilige Temperatur wird mittels eines in die Flüssigkeit eingehängten Thermometers gemessen, das gleichzeitig zum Umrühren dient, damit nicht infolge schlechter Leitfähigkeit die Temperatur an verschiedenen Stellen der Flüssigkeit verschiedene Werte annimmt. Man beobachtet nun die Zeiten, die seit Beginn der Abkühlung verflossen sind. Sie werden im Schaubild Abb. 4 als Abszissen eingetragen. Die zu diesen Zeiten abgelesenen Temperaturen zeichnet man als Ordinaten in Abb. 4 ein. Würde während der Abkühlung keine Wärme im System frei, so würden wir eine ähnliche Linie, wie die in Abb. 4 gestrichelte Linie  $NG$  erhalten. Wegen des Freiwerdens von Wärme zwischen den Temperaturen  $F$  und  $K_e$  wird dagegen die wirkliche Abkühlungskurve bei  $F$  von der gestrichelten Linie abweichen bis  $H$ , die Abkühlung ist also verzögert. Bei der Temperatur  $K_e$  wird wegen des Erstarrens der Mutterlauge  $C$  die Abkühlungskurve auf einer bestimmten Strecke  $HJ$  nahezu wagerecht laufen. Von  $J$  ab sinkt

sie weiter und schließt sich dann allmählich wieder der gestrichelten Linie an. Aus der Abkühlungskurve Abb. 4 kann man somit die Lage der Temperaturen  $F$  und  $K_e$  experimentell bestimmen; man hat jetzt die zwei Punkte  $F$  und  $K_e$  im Schaubild Abb. 2 ermittelt für das System  $\mathfrak{R}_1$  mit  $d\%$  Chlornatrium. Verfährt man in gleicher Weise mit verschiedenen Systemen, indem man  $d$  zwischen 0 und  $100\%$  verändert, so erhält man auf einem von früher verschiedenen Wege das gleiche Schaubild wie in Abb. 2.

Beide Wege zur Ermittlung dieses Schaubildes können zur gegenseitigen Kontrolle verwendet werden. Für Systeme, die bei den für die Erstarrung in Betracht kommenden Temperaturen noch filtrierbar sind, ist der zuerst angegebene

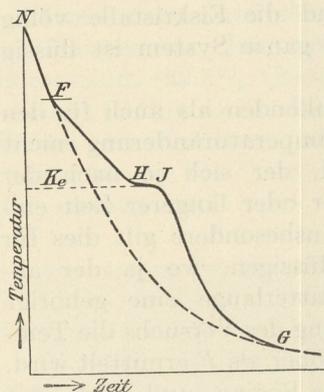


Abb. 4.

Weg I der einfachere. Für Systeme dagegen, die nur bei hohen Temperaturen flüssig sind, ist dieser Weg schwer praktisch zu beschreiten, und man wendet hierfür vorwiegend das zuletzt genannte Verfahren II zur Ermittlung des der Abb. 2 entsprechenden Schaubildes an. Man nennt ein solches Schaubild vielfach: „Erstarrungspunkts- oder Schmelzpunktskurve“. Der Ausdruck Erstarrungs- oder Schmelzpunkt ist nach obigem nicht gut gewählt, da die Mehrzahl der Lösungen nicht bei einem bestimmten Temperaturpunkt, sondern innerhalb eines Temperaturintervalles (z. B.  $FK_e$ ) erstarren. Im folgenden sollen Schaubilder nach Abb. 2 als „ $c, t$ -Bilder“ bezeichnet werden, weil in ihnen die Konzentration  $c$ , das ist der Prozentgehalt an einem der gelösten Stoffe als Abszisse, die Temperatur  $t$  als Ordinate verwendet ist.

17. Aus Abb. 2 ergibt sich noch eine weitere Folgerung. Die Erstarrung des reinen Wassers erfolgt nach dem Schaubild im Temperaturintervall 0 bis  $-22^\circ\text{C}$ , was der Erfahrung widerspricht. Der Widerspruch ist aber nur scheinbar. Die Menge der bei  $-22^\circ\text{C}$  z. B. im System  $\mathfrak{R}_1$  zuletzt erstarrenden Mutterlauge  $C$  beträgt nämlich  $\frac{DK_e}{DC}$ . Rückt  $K_e$  nach  $D$ , d. h. beobachten wir reines Wasser während

seiner Erstarrung, so wird  $DK_e = 0$ , mithin ist auch die Menge der flüssigen Mutterlauge gleich Null. Das gleiche ergibt sich für jede Temperatur zwischen  $-22$  und  $0^\circ$ ; in allen Fällen besteht nur festes Eis, die Menge der Flüssigkeit ist Null; das Wasser erstarrt somit bei  $0^\circ$  ohne Sinken der Temperatur, wie uns die Erfahrung lehrt. Das Intervall  $AD$  besagt weiter nichts, als daß in ihm Null Gramm Mutterlauge erstarren, das ist gleichbedeutend damit, daß überhaupt keine Erstarrung unter  $0^\circ$  mehr stattfindet. Liegt  $K_e$  um einen sehr kleinen Betrag rechts von  $D$ , so ist zwar die Menge der bei  $-22^\circ$  erstarrenden Mutterlauge nicht mehr Null, aber doch noch sehr klein; folglich muß auch die dabei freiwerdende Wärme einen sehr geringen Wert haben, d. h. die Strecke  $HJ$  in Abb. 4 wird so kurz, daß sie der Beobachtung entgeht. Daraus folgt, daß das Verfahren II zur Ermittlung des  $c, t$ -Bildes Punkte  $K_e$  in der Nähe von  $D$  nicht liefert.

Genau so wie Wasser bei unveränderlicher Temperatur  $0^\circ$  erstarrt, also einen wirklichen Erstarrungspunkt besitzt, hat auch reines Chlornatrium einen bestimmten Erstarrungspunkt, kein Erstarrungsintervall. Im Schaubild Abb. 2 sind die Systeme nicht bis zum reinen Chlornatrium fortgesetzt, weil sie, Atmosphärendruck vorausgesetzt, nur bei sehr hohen Temperaturen flüssig sein würden, bei denen das Wasser längst verdampft ist. Diese chlornatriumreichen Systeme lassen sich also praktisch unter Atmosphärendruck nicht mehr verwirklichen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Alle bisher angestellten Betrachtungen setzen Atmosphärendruck voraus.

Außer den beiden Endgliedern der Systemreihe (Wasser-Chlornatrium) hat nun auch das System *C* mit 23,5% Chlornatrium einen wirklichen Erstarrungspunkt, kein Erstarrungsintervall. Dieses System nimmt also eine Ausnahmestellung in der ganzen Reihe ein. Es zeichnet sich noch weiter dadurch aus, daß es bis zu der niedrigsten Temperatur von  $-22^{\circ}$  völlig flüssig und homogen bestehen kann, also bei einer Temperatur, bei der alle anderen Glieder der Reihe bereits ganz oder teilweise fest sind. (Vgl. auch Abb. 3.) Dieses System mit 23,5% Chlornatrium hat daher die Bezeichnung: „eutektisches (gutflüssiges) System“ erhalten. Die dem Punkte *C* entsprechende Temperatur heißt die „eutektische“ Temperatur. Der Punkt *C* heißt der „eutektische Punkt“. Die Linie *DCE* die „eutektische Linie“.

18. Aus unserer bisherigen Betrachtung ersehen wir, daß nur die Endglieder der Reihe der Wasser-Chlornatriumlösungen nach der Erstarrung ebenso homogen verbleiben können, wie im flüssigen Zustande. Bei allen anderen Gliedern dagegen erfolgt während der Erstarrung eine Entmischung in Eis und Chlornatrium; es entstehen also Gemenge. Wir können lediglich auf Grund des Schaubildes Abb. 2 voraussagen, wie der innere Aufbau der erstarrten Mischungen sein muß. Aus Mischungen mit weniger als 23,5% Chlornatrium scheiden sich erst Eiskristalle aus, die dann später durch die erstarrende Mutterlauge *C* miteinander verkittet werden. Diese erstarrte Mutterlauge ist aber ihrerseits ein Gemenge von Eis- und Chlornatriumkriställchen, die erfahrungsgemäß meist außerordentlich klein ausgebildet sind. Der innere Aufbau würde der schematischen

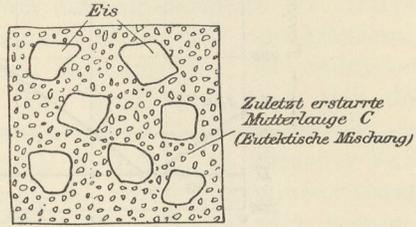


Abb. 5.

Abb. 5 entsprechen (in der auf die wirkliche Kristallform keine Rücksicht genommen ist); er ist als porphyrisch zu bezeichnen. Eiskristalle liegen in der eutektischen Mischung *C* (porphyrische Grundmasse), die ihrerseits ein inniges Gemenge von Eis- und Chlornatriumkriställchen darstellt.

Systeme mit mehr als 23,5% Chlornatrium besitzen dieselbe porphyrische Grundmasse, nur sind in ihr nicht Eiskristalle, sondern Chlornatriumkristalle eingebettet. Die Lösung mit 23,5% Chlornatrium, also die eutektische Lösung, ergibt bei der Erstarrung ausschließlich die porphyrische Grundmasse, ohne Einsprenglinge von Eis oder Chlornatrium.

19. Wir können die bisherigen Betrachtungen auf Legierungen übertragen, von denen wir ja wissen, daß sie im flüssigen Zustand Lösungen von Metallen sind. Es müssen bei den Metalllösungen ähnliche *c, t*-Bilder auftreten, wie in Abb. 2.

Das *c, t*-Bild für die Legierungsreihe Blei-Antimon ist in Abb. 6 wiedergegeben<sup>1)</sup>. Es zeigt dieselben kennzeichnenden Einzelheiten wie Abb. 2, nämlich zwei sich schneidende Linien *AC*, *BC* und eine durch den Schnittpunkt laufende Wagerechte *DCE*. Die eutektische Mischung enthält entsprechend der Abszisse des eutektischen Punktes *C* 13% Antimon; die eutektische Temperatur ist  $247^{\circ}$ . Kennt man außer diesen beiden Werten noch die Erstarrungspunkte *A* und *B* der Endglieder der Legierungsreihe, also des reinen Bleis und des reinen Antimons, so hat man bereits einen ungefähren Überblick über die Erstarrungsverhältnisse der gesamten Reihe der Blei-Antimonlegierungen. Die Punkte der Linien *AC* und *BC* entsprechen dem Beginn der Erstarrung der verschiedenen Legierungen. Im gewöhnlichen Leben nennt man diese Temperatur der beginnenden Erstarrung den Erstarrungs- bzw. Schmelzpunkt. Richtig ist dies nicht, wie wir bei den Wasser-Chlornatrium-

<sup>1)</sup> Roland Gosselin (*L*<sub>14</sub>). Stead (*L*<sub>15</sub>). Charpy (*L*<sub>16</sub>). Gontermann (*L*<sub>17</sub>).

lösungen gesehen haben; denn mit Ausnahme von reinem Blei, reinem Antimon und der eutektischen Legierung erstarren die Blei-Antimonlegierungen innerhalb von Temperaturintervallen, die durch die senkrechten Abstände der Punkte des Linienzuges  $ACB$  von den entsprechenden Punkten der Linie  $DCE$  gemessen werden. Oberhalb  $ACB$  haben wir das Temperaturbereich der flüssigen Legierungen, unterhalb  $DCE$  dasjenige der festen Legierungen. Die Dreiecke  $ACD$  und  $BCE$  geben die Temperaturbereiche für die teils im flüssigen, teils im festen Zustand befindlichen Legierungen. Die Punkte der Linien  $AC$  und  $BC$  entsprechen dem Beginn der Erstarrung, die Punkte der Linie  $DCE$  dem Ende der Erstarrung.

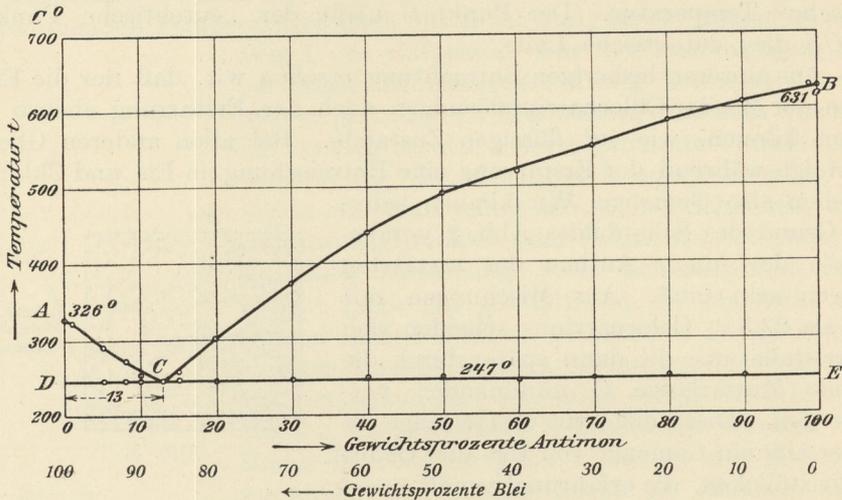


Abb. 6.  $c, t$ -Bild der Legierungsreihe Blei-Antimon.

Die aus Abb. 2 gewonnenen Schlüsse können wir unmittelbar auch auf Abb. 6 übertragen; wir brauchen nur statt Wasser (bzw. Eis): Blei und an Stelle von Chlornatrium jetzt Antimon zu sagen. Demnach werden alle Legierungen mit weniger als 13% Antimon zunächst Bleikristalle (antimonfrei oder wenigstens mit geringem Antimongehalt) ausscheiden. Die darüber stehende Mutterlauge reichert sich dadurch an Antimon an. Dies setzt sich unter fortgesetzter Ausscheidung von Bleikristallen, Anreicherung der Mutterlauge an Antimon und Sinken der Temperatur fort, bis die eutektische Temperatur 247° erreicht ist; dann enthält die noch flüssige Mutterlauge 13% Antimon und erstarrt bei gleichbleibender Temperatur unter Zerfall in ein inniges Gemenge von Blei- und Antimonkriställchen. Legierungen mit über 13% Antimon scheiden hingegen bei den Punkten der Linie  $BC$  zunächst Antimonkristalle aus. Dadurch wird die noch flüssige Mutterlauge ärmer an Antimon. Mit sinkender Temperatur wächst die Menge der Antimonkristalle, und der Gehalt der flüssigen Mutterlauge an Antimon nimmt ab, bis bei der eutektischen Temperatur 247° dieser Gehalt wiederum 13% beträgt. Nun erstarrt sie unter Zerfall in ein inniges Gemenge von Blei- und Antimonkriställchen.

Die eutektische Legierung liegt bei 13% Antimon, sie erstarrt bei gleichbleibender Temperatur von 247° C ohne vorherige Ausscheidung von Blei oder Antimon zu einem innigen Gemisch von Blei- und Antimonkriställchen. Allgemeiner lassen sich die Vorgänge wie folgt zusammenfassen: Jedes Glied der Legierungsreihe Blei-Antimon verhält sich bei seiner Erstarrung so, daß der flüssig bleibende Rest der Zusammensetzung der eutektischen Mischung mit 13% Antimon zustrebt. Legierungen mit geringerem Antimongehalt als 13% müssen zu diesem Zweck so lange Blei ausscheiden, bis die Mutterlauge 13% Antimon erlangt hat.

Antimonreichere Legierungen dagegen müssen zum gleichen Zwecke Antimon absondern.

20. Entsprechend den früheren Erörterungen über den Aufbau der erstarrten Wasser-Chlornatriumreihen, können wir bezüglich des Aufbaues der erstarrten Blei-Antimonlegierungen folgende Schlüsse ziehen:

Legierungen mit weniger als 13% Antimon: Bleikristalle eingebettet in der porphyrischen Grundmasse des Eutektikums,

Legierungen mit 13% Antimon: Porphyrische Grundmasse (Eutektikum),

Legierungen mit mehr als 13% Antimon: Antimonkristalle, eingebettet in der porphyrischen Grundmasse des Eutektikums.

Die porphyrische Grundmasse oder das eutektische Gemenge stellt in allen drei Fällen ein inniges Gemisch von kleinen Blei- und Antimonkriställchen im Verhältnis von 87:13 dar.

Für diese Schlüsse bietet uns die mikroskopische Betrachtung den Beleg. Tafelabb. 1, Taf. I, zeigt bei 29facher Vergrößerung eine Stelle eines Schliffs einer Legierung mit 8% Antimon und 92% Blei nach Ätzung mit Salpetersäure 1:5. Durch die Ätzung wird das Blei schwarz gefärbt, das Antimon bleibt hell und glänzend. Man erkennt dunkle Bleikristalle in einer grauen Grundmasse. Bei stärkerer (z. B. 365facher) Vergrößerung (s. Tafelabb. 2, Taf. I) erkennt man, daß die Grundmasse (Eut.) sich in helle Antimon- und dunkle Bleikriställchen auflöst, sie entspricht also dem eutektischen Gemenge. Tafelabb. 3, Taf. I, in 29facher Vergrößerung entspricht einer Legierung mit 12% Antimon, deren Zusammensetzung also derjenigen der eutektischen Legierung mit 13% Antimon ganz nahe kommt. Hier ist fast ausschließlich graue eutektische Grundmasse vorhanden, die bei stärkerer Vergrößerung ähnlichen Aufbau wie der Gefügebestandteil Eut. in Tafelabb. 2 zeigt. Nur noch ganz vereinzelt zeigen sich dunkle Bleikriställchen. In Tafelabb. 4, Taf. I, ist bei 29facher Vergrößerung eine Legierung mit 16% Antimon dargestellt. Hier beobachtet man wiederum die eutektische graue Grundmasse, die bei stärkerer Auflösung ungefähr das Aussehen wie der Gefügebestandteil Eut. in Tafelabb. 2 hat. In dieser Grundmasse liegen nun aber helle Antimonkristalle eingebettet. Der mikroskopische Befund bestätigt also die obigen Schlüsse vollkommen.

## CC. Das Wichtigste aus der Lehre von den Gleichgewichten. Die Phasenregel.

21. Um für das Folgende die nötigen Unterlagen zu gewinnen, müssen wir eine kleine Umschau auf einem etwas allgemeineren Gebiet halten, als es die Lehre von den Legierungen ist. Wir werden aber dadurch auf einen Standpunkt gelangen, der uns beim Studium der Legierungen von hohem Werte sein wird. Es ist daher dem Leser besonders zu empfehlen, gerade dieses Kapitel gründlich zu studieren, damit er der Erleichterungen teilhaftig wird, die die Anwendung dieser Lehren in den späteren Kapiteln dieses Buches bietet.

Wir haben gesehen (11), daß bei einer Temperatur von beispielsweise  $-3\frac{1}{4}^{\circ}\text{C}^{\circ}$  Eiskristalle mit einer flüssigen Lösung von Wasser mit 5,49% Chlornatrium im Gleichgewicht sind. Wir nennen ein solches Gleichgewicht ein „heterogenes Gleichgewicht“, wenn zwei oder mehrere in sich homogene Erscheinungsformen (Phasen) nebeneinander bestehen, wie es bei dem gewählten Beispiel der Fall ist. Die eine homogene Erscheinungsform (Phase) ist das Eis, das wir in allen seinen Teilen als chemisch einheitlich kennen (soweit natürlich von etwa eingeschlossenen Resten von Mutterlauge abgesehen wird). Die zweite homogene