

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

Erscheinungsform (Phase) ist die flüssige Mutterlauge. Solche nebeneinander bestehende homogene Erscheinungsformen in heterogenen Systemen haben nach Gibbs (L_1 8) den Namen „Phasen“ erhalten. Das als Beispiel gewählte System besteht aus einer flüssigen und einer festen Phase.

Wir wollen im folgenden, solange nicht ausdrücklich das Gegenteil gesagt ist, die Systeme stets unter Atmosphärendruck voraussetzen, weil wir es bei den Legierungen in der Regel mit diesem Druck zu tun haben.

22. Das Wasser kann in drei Phasen auftreten, die in diesem Falle mit den drei Aggregatzuständen zusammenfallen. Es kann als Eis, flüssiges Wasser und Dampf vorkommen. Heterogenes Gleichgewicht zwischen der festen und flüssigen Phase besteht bei der Schmelztemperatur des Eises; zwischen flüssigem Wasser und Dampf bei der Siedetemperatur 100 C° .

Da alle Gase vollkommen mischbar sind, so kann immer nur eine einzige gasförmige Phase an einem heterogenen Gleichgewicht beteiligt sein. Anders ist es dagegen bei den flüssigen Phasen. Besteht das System aus im flüssigen Zustande vollkommen ineinander löslichen Stoffen, so kann auch hier nur eine einzige flüssige Phase vorkommen, wie z. B. bei Gemischen von Wasser und Alkohol, Kupfer und Zink usw. Sind aber die am System beteiligten Stoffe im flüssigen Zustand nur beschränkt ineinander löslich, wie z. B. Äther und Wasser oder Blei und Zink (2), so bilden sich übereinanderstehende Flüssigkeitsschichten, von denen jede eine flüssige Phase für sich darstellt. Beide bilden zusammen ein heterogenes Gleichgewicht.

Auch im festen Aggregatzustand können mehrere Phasen nebeneinander im Gleichgewicht bestehen. So sind z. B. bei den erstarrten wässrigen Chlornatriumlösungen im Gleichgewicht die zwei festen Phasen Eis- und Chlornatriumkristalle, in den erstarrten Blei-Antimonlegierungen die beiden festen Phasen Blei- und Antimonkristalle. Es ist aber durchaus nicht immer notwendig, daß in einer erstarrten Legierung aus zwei Metallen (Zweistofflegierung) zwei feste Phasen auftreten. Wenn die beiden Metalle auch im festen Zustand vollkommen ineinander löslich sind, wie z. B. Silber und Gold, so besteht auch im festen Zustand nur eine Phase, die wir als Mischkristall (4) bezeichnen. Das soll andeuten, daß die Kristalle in allen ihren Teilen die Legierungsbestandteile ebenso gleichmäßig verteilt enthalten, wie eine flüssige Lösung. An Stelle des Begriffs Mischkristall wird auch der Name „Feste Lösung“ gebraucht (4).

23. Nach 11 bis 13 sind bei der Temperatur $-3\frac{1}{4}\text{ C}^\circ$ Eiskristalle mit einer Mutterlauge von $5,49\%$ Chlornatrium im Gleichgewicht. Man ändert an dem Gleichgewicht nichts, wenn man eine beliebige Menge von Eiskristallen von $-3\frac{1}{4}\text{ C}^\circ$, oder beliebige Mengen der Lösung mit $5,49\%$ Chlornatrium ebenfalls von der Temperatur $-3\frac{1}{4}\text{ C}^\circ$ zu dem im Gleichgewicht befindlichen System hinzufügt. Das ging schon daraus hervor, daß es ganz gleichgültig war, welche flüssige Lösung von Wasser und Chlornatrium durch Abkühlung auf $-3\frac{1}{4}\text{ C}^\circ$ in das betreffende Gleichgewicht übergeführt wurde. Solange der Chlornatriumgehalt der Lösung kleiner als $5,49\%$ bleibt, erhalten wir immer dasselbe Gleichgewicht, nur wechseln die Mengen der beiden Phasen mit dem Chlornatriumgehalt des Systems. Wählen wir eine an Chlornatrium arme Lösung, so erhalten wir bei $-3\frac{1}{4}\text{ C}^\circ$ viel Eis und wenig von der flüssigen Phase mit $5,49\%$ Chlornatrium; wählen wir eine dem Gehalt von $5,49\%$ näher stehende Lösung, so liegt der Fall umgekehrt.

Wir sind somit zu einem allgemeingültigen Gesetz gelangt: Das Gleichgewicht ist unabhängig von der Menge der Phasen (solange diese Menge nicht Null wird); es wird nur beeinflusst von der Zusammensetzung der Phasen (L_1 8 und 9).

24. Eine Legierung von Blei und Antimon ist eine Legierung oder ein System aus zwei „Stoffen“ (Komponenten nach Gibbs L_1 8) oder ein Zweistoffsystem. Eis, Wasser und Wasserdampf sind drei Phasen eines und desselben Stoffes. Das System Wasser-Chlornatrium besteht aus zwei Stoffen, ist also ein Zweistoffsystem. In manchen Fällen kann die Feststellung der Zahl der Stoffe (Komponenten) weniger einfach sein, als in den genannten Beispielen. Für die richtige Anwendung der später zu besprechenden Gesetze über die Phasen und die Stoffe ist es erforderlich, den Begriff „Stoff“, wie er hier gebraucht werden soll, näher festzulegen.

Man könnte z. B. im Zweifel sein, ob das System Chlornatrium-Wasser aus zwei Stoffen: Chlornatrium und Wasser oder aus drei Stoffen: Natrium, Chlor und Wasser besteht. Das letztere würde nur dann angenommen werden müssen, wenn das System unter solchen Versuchsbedingungen betrachtet wird, unter denen Natrium und Chlor im chemisch nicht gebundenen Zustand nebeneinander auftreten können. Bei den bisher von uns besprochenen wässrigen Lösungen von Chlornatrium und Wasser ist aber Gegenwart von Natrium und Chlor ohne chemische Bindung unmöglich. Unter diesen Umständen ist das System als aus zwei Stoffen bestehend aufzufassen.

Nach der derzeitigen Anschauung hat man sich in Salzlösungen, wie z. B. in wässrigen Chlornatriumlösungen den gelösten Elektrolyt NaCl teilweise in zwei ungleichartige Ionen gespalten zu denken, nämlich in die Na-Ionen und in die Cl-Ionen. Auf diesen Zerfall wird bei der Zählung der Stoffe nicht Rücksicht genommen.

Ohne Berücksichtigung bei der Bemessung der Stoffzahl bleiben auch sog. „Assoziationen“. Man kann sich z. B. in flüssigen Eisen-Kohlenstoff-Legierungen vorstellen, daß neben den Molekülen C auch noch Moleküle C_n bestehen, in denen n einfache Kohlenstoffmoleküle C zu einem Molekül mit mehreren Atomen Kohlenstoff zusammengeschart (assoziiert) sind. In diesem Falle werden aber die beiden verschiedenen Arten von Kohlenstoffmolekülen, die nebeneinander denkbar sind, als ein einziger Stoff betrachtet.

Im System Eisen-Kohlenstoff besteht auch noch eine Verbindung Fe_3C (Eisenkarbid), die neben Fe und C auftreten kann. Trotzdem sprechen wir nur von einem Zweistoffsystem, aus den zwei Stoffen Eisen und Kohlenstoff, weil diese beiden Stoffe genügen, um das Karbid zu bilden. Wir wählen die möglichst kleinste Zahl von Stoffen, und diese müssen voneinander unabhängig sein, d. h. der eine Stoff darf sich nicht aus den anderen bilden lassen. Fe_3C läßt sich aus Eisen und Kohlenstoff bilden, ist also von diesen nicht unabhängig. Dasselbe galt für die oben erwähnten Moleküle C_n , die sich aus den einfachen Molekülen C bilden lassen, sie sind also ebenfalls abhängig.

25. Das Gleichgewicht zwischen mehreren Phasen ist festgelegt:

- a) durch den Druck p ,
- b) durch die Temperatur t ,
- c) durch die Zusammensetzung der einzelnen Phasen.

In einem im Gleichgewicht befindlichen System müssen der Druck p und die Temperatur t in allen Phasen gleich sein. Solange dies nicht der Fall ist, strebt das System einem Gleichgewichtszustand zu, in dem diese Größen gleich geworden sind. Dagegen können die einzelnen Phasen eines im Gleichgewicht befindlichen Systems verschiedene Zusammensetzung haben. Die Zusammensetzung wird festgelegt durch die Gehalte c_a, c_b, \dots der einzelnen Phasen an den das System aufbauenden Stoffen A, B, \dots

Das Gleichgewicht der eutektischen Lösung von Wasser-Chlornatrium bei der eutektischen Temperatur ist gebildet aus folgenden drei Phasen (11—18): Flüssige

eutektische Lösung mit 23% Natriumchlorid, also $c = 23$; feste Phase Eiskristalle mit 0% Natriumchlorid, also $c = 0$; feste Phase Natriumchloridkristalle mit $c = 100$. Durch diese drei Größen c ist die Zusammensetzung der Phasen bestimmt, da ja der Gehalt an dem zweiten Stoff Wasser durch den Unterschied $100 - c$ gegeben ist. Zur begrifflichen Festlegung des Gleichgewichts ist weiter erforderlich die Angabe der Temperatur $t = -22\text{ C}^\circ$ und des Druckes $p = 1\text{ Atm.}$ Die Menge der einzelnen Phasen ist, wie wir bereits festgestellt haben, für die Beschreibung des Gleichgewichts nicht nötig (23).

26. Zwischen der Zahl der Stoffe n und der Zahl der Phasen r eines im Gleichgewicht befindlichen Systems besteht eine Beziehung, die man als Phasenregel bezeichnet und die von Gibbs erkannt worden ist. Sie bildet einen wertvollen Wegweiser in der Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, die bei den verschiedenen Legierungen beobachtbar sind, und es ist deswegen unerlässlich, den Leser damit vertraut zu machen. Auf die wissenschaftliche Ableitung der Regel muß hier im Interesse der Kürze verzichtet werden. (Willard Gibbs: L_1 8. — Bakhuis Roozeboom: L_1 9.)

Die Phasenregel besagt: Die Anzahl der miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen kann nicht größer sein als die um zwei vermehrte Zahl der Stoffe¹⁾, oder

$$r_{max} = n + 2.$$

Die Zahl der Phasen kann aber kleiner sein als r_{max} .

27. Ein Gleichgewicht ist vom Freiheitsgrad Null (nonvariant), wenn der Gleichgewichtszustand gebunden ist an einen einzigen bestimmten Druck p , eine einzige bestimmte Temperatur t und eine einzige bestimmte Zusammensetzung der einzelnen Phasen. In diesem Falle kann Wärmezufuhr keine Temperatursteigerung, äußere Kraft keine Druckänderung hervorbringen. Solche Einwirkungen können lediglich die Menge der Phasen ändern. Druck, Temperatur und Zusammensetzung der Phasen bleiben unveränderlich, solange nicht die Menge einer oder mehrerer der am Gleichgewicht beteiligten Phasen Null geworden ist. Ein solches Gleichgewicht wird z. B. gebildet von den drei Phasen des Wassers: Eis, flüssiges Wasser, Wasserdampf. Sie können nur bei der Temperatur $+0,0074\text{ C}^\circ$ und bei dem Druck 4,6 mm Quecksilbersäule nebeneinander bestehen. Die Zusammensetzung der Phasen c ist ebenfalls festgelegt, da in jeder Phase $c = 100\%$ Wasser ist. Weder Temperatur noch Druck können sich ändern, solange alle drei Phasen nebeneinander vorhanden sind. Erst nach Aufbrauch einer der Phasen ist Änderung von p und t möglich, z. B. wenn durch genügend große Wärmezufuhr die feste Phase Eis oder durch genügend Wärmeentziehung die flüssige Phase aufgebraucht ist. Dann ist aber ein neuer Gleichgewichtszustand eingetreten, der nicht mehr den Freiheitsgrad Null hat.

Ein Gleichgewicht hat den Freiheitsgrad 1 (ist monovariant), wenn der Gleichgewichtszustand erhalten bleibt, wenn eine der Größen p , t oder c beliebig gewählt wird. (c vertritt hierbei die Gehalte c_{1a} , c_{1b} . . . , c_{2a} , c_{2b} , . . . usw., c_{ra} , c_{rb} . . . der einzelnen Phasen 1 bis r an den Stoffen A , B . . .) Durch die Wahl einer dieser Größen sind die anderen bestimmt. Wählt man z. B. für den Druck p einen bestimmten Wert, so sind dadurch die Werte t und c festgelegt usw. Als Beispiel sei das Gleichgewicht zwischen Wasser und Wasserdampf angeführt. Die Größen c sind hier für alle beiden Phasen festgelegt, da ja der Prozentgehalt einer jeden gleich 100 an dem Stoff H_2O ist. Über die Größen c können wir also bei

¹⁾ Die Regel ist in der obigen Form nur gültig, wenn der Einfluß osmotischer, elektrischer und magnetischer Kräfte außer acht gelassen werden kann, was in der überwiegenden Mehrzahl der später zu behandelnden Fälle zutrifft.

der Wahl nicht verfügen. Dagegen können wir den Druck p beliebig wählen, z. B. $p = 1$ Atm. Dann ist t bestimmt, nämlich gleich 100 C° . Denn unter Atmosphärendruck ist Gleichgewicht zwischen Wasser und seinem Dampf nur beim Siedepunkt 100 C° möglich. Die Temperatur t ändert sich trotz Wärmezufuhr oder -abfuhr nicht, solange beide Phasen nebeneinander bestehen. Änderung kann erst eintreten, wenn eine Phase verschwunden ist, z. B. bei der Wärmezufuhr, wenn alles Wasser in Dampf verwandelt, oder bei der Wärmeabfuhr, wenn aller Dampf sich zu flüssigem Wasser verdichtet hat. Dann ist aber ein neues Gleichgewicht eingetreten, das nicht mehr den Freiheitsgrad 1, sondern den Freiheitsgrad 2 besitzt.

Wählen wir den Druck $p = 300$ mm Quecksilbersäule, verringern wir also den Druck, so kann sich, solange flüssiges Wasser und Wasserdampf nebeneinander vorhanden sind, keine andere Temperatur einstellen als $t = 75,9\text{ C}^\circ$. Die zueinandergehörigen Werte von p und t liegen auf einer Kurve, der bekannten „Dampfdruckkurve“. Wir können uns auch noch so ausdrücken: Für die Bestimmung des Gleichgewichtszustands können wir nur über eine Veränderliche verfügen, und diese ist entweder der Druck p oder die Temperatur t .

Gleichgewichte vom Freiheitsgrad 2 (divariante Gleichgewichte): Während man beim Gleichgewicht vom Freiheitsgrad 1 nur eine der Größen p, t, c als Veränderliche betrachten konnte und durch ihre Wahl die übrigen beiden Größen eindeutig bestimmt waren, können beim Gleichgewicht mit zwei Freiheitsgraden zwei dieser Größen als Veränderliche aufgefaßt werden. Ihre Wahl ist innerhalb gewisser Grenzen beliebig; durch sie wird aber die dritte Größe eindeutig festgelegt. Ein solches Gleichgewicht liegt z. B. vor bei Wasserdampf, der nicht in Berührung mit flüssigem Wasser oder mit Eis steht. Die Größe c können wir hier nicht als Veränderliche wählen, da sie gleich 100% H_2O sein muß. Dagegen können wir frei über p und t verfügen. Wir können innerhalb bestimmter Grenzen (Grenzen der Beständigkeit von Wasserdampf) Wasserdampf unter irgendeinem Druck p auf irgendeine Temperatur t erwärmen.

28. Die Phasenregel sagt nun in Ergänzung des unter 26 gegebenen Gesetzes aus, daß der Freiheitsgrad f eines Gleichgewichts

$$f = r_{max} - r = n + 2 - r. \dots \dots \dots (1)$$

worin r_{max} die nach der Phasenregel höchstmögliche Zahl der Phasen und r die Anzahl der wirklich vorhandenen, am Gleichgewicht beteiligten Phasen bezeichnet.

Beim Wasser ist die Stoffzahl $n = 1$, mithin $r_{max} = n + 2 = 3$. Das Gleichgewicht ist vom Freiheitsgrad $f = 0$, wenn drei Phasen am Gleichgewicht beteiligt sind, vom Freiheitsgrad $f = 1$, wenn zwei Phasen, und vom Freiheitsgrad $f = 2$, wenn nur eine Phase im Gleichgewichtszustand vorliegen. Das stimmt mit dem unter 27 Gesagten überein.

29. Um zu erkennen, welchen Überblick man auf Grund des bisher Auseinandergesetzten gewinnen kann, sei als Beispiel zunächst das einfache System Wasser (Stoffzahl $n = 1$) weiter benutzt, weil hierbei die Verhältnisse jedem Maschinenmann geläufiger sind, als die Verhältnisse bei Lösungen und Legierungen.

Bei dem System sind drei verschiedene Gleichgewichte vom Freiheitsgrad $f = 1$ möglich, nämlich:

- a) Gleichgewicht zwischen Wasser und Dampf,
- b) „ „ Wasser und Eis,
- c) „ „ Eis und Dampf.

Die Zusammensetzung der einzelnen Phasen ist, da nur 1 Stoff vorhanden ist, unveränderlich, nämlich $c = 100$. Die Größe c fällt in diesem Falle aus unseren Betrachtungen heraus; wir haben es nur mit den Größen p und t zu tun, deren

Maß wir schaubildlich in einem rechtwinkligen Koordinatensystem darstellen können. In jedem der drei unter a) bis c) genannten Gleichgewichte muß sein $t = F_1(p)$ oder $p = F_2(t)$. Die Gleichgewichte müssen also innerhalb des Koordinatensystems dargestellt sein durch drei Kurven (Abb. 7). Die Kurve AO , die

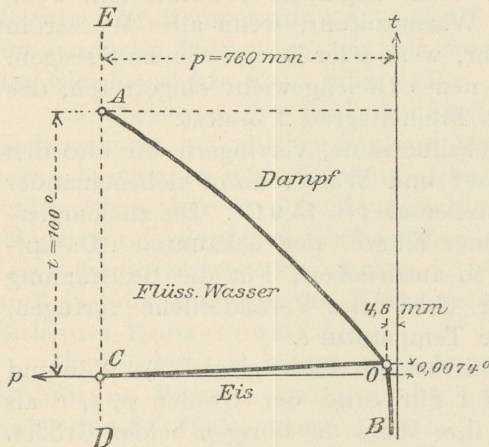


Abb. 7.

das Gleichgewicht a) zwischen Wasser und Dampf angibt, ist die Dampfdruckkurve des Wassers, die für das Gleichgewicht c) die Dampfdruckkurve OB des Eises. Eine dritte Kurve gilt für das Gleichgewicht zwischen Eis und Wasser; sie gibt die Änderung des Schmelzpunktes des Eises mit dem herrschenden Druck an. Die Kurve muß durch den Punkt C mit $p = 1$ Atm. und $t = 0$ C° gehen, da ja das Eis unter Atmosphärendruck bei 0 C° schmilzt. Nimmt der Druck ab, so steigt die Schmelztemperatur des Eises um einen sehr kleinen Betrag an, so daß sie bei einem Druck von 4,6 mm Quecksilbersäule bei + 0,0074 C° liegt (entsprechend dem Punkte O). Demnach muß die Kurve für das Gleichgewicht zwischen

Wasser und Eis durch die Punkte C und O gehen. Sie ist nahezu eine Gerade. In der Abb. 7 ist nicht der richtige Maßstab verwendet, weil sonst der Punkt O zu nahe an den Koordinatenanfang fallen würde.

Die einzelnen Punkte der Kurven OA , OC , OB entsprechen Gleichgewichten vom Freiheitsgrad 1. Der gemeinschaftliche Schnittpunkt O stellt ein Gleichgewicht zwischen drei Phasen: Eis, Wasser und Dampf dar. Dieses Gleichgewicht ist vom Freiheitsgrad 0.

Wir wollen von einem Gemisch von Wasser und Eis bei Atmosphärendruck ($p = 760$ mm Quecksilbersäule) entsprechend dem Punkt C ausgehen. Die Temperatur t ist gleich 0 C°. Wir halten den Druck p unverändert. Alle Veränderungen im System müssen sich sonach auf der Linie DE abspielen, als einzige Veränderliche bleibt t übrig. Dem Gemisch werde Wärme entzogen. Dadurch kann zunächst keine Änderung im Gleichgewicht herbeigeführt werden, solange noch zwei Phasen (Eis und Wasser) vorhanden sind und infolgedessen das Gleichgewicht nur einen Freiheitsgrad hat. Durch die Wahl von $p = 760$ mm Quecksilbersäule ist ja dann die Temperatur $t = 0$ C° festgelegt. Die Wärmeentziehung wird die Menge der flüssigen Phase durch Überführung eines Teiles derselben in Eis vermindern. Das ändert aber nichts am Gleichgewicht, das ja von der Menge der Phasen unabhängig ist. Erst wenn der letzte Rest flüssigen Wassers verschwunden ist, das System nur noch aus einer Phase, dem Eis, besteht, ist Änderung der Temperatur möglich, denn nun ist das Gleichgewicht vom Freiheitsgrad 2. Das Gleichgewicht kann bei jeder beliebigen Temperatur unterhalb 0 C° bestehen. Beim Überschreiten der Linie CO nach unten kommen wir in das Gebiet des Eises.

Gehen wir wieder vom Punkt C aus und lassen diesmal dem System Wärme zuführen. Sie wird, solange beide Phasen noch vorhanden sind, nicht zur Temperatursteigerung, sondern zur Deckung der latenten Schmelzwärme des Eises verwendet. Erst wenn der letzte Rest der festen Phase Eis verschwunden ist, geht das Gleichgewicht vom Freiheitsgrad 1 in den Freiheitsgrad 2 über. Die Temperatur kann bei weiterer Wärmezufuhr gesteigert werden; der das System darstellende Punkt bewegt sich auf der Linie DE von C aus nach oben. Nach

Überschreiten der Grenzlinie CO gelangt der Punkt in das Gebiet des flüssigen Wassers.

Die Temperatursteigerung geht nicht unbegrenzt weiter. Sobald t den Wert 100 erreicht hat, gerät das Wasser ins Sieden, d. h. neben dem flüssigen Wasser bildet sich die Dampfphase, so daß das Gleichgewicht wieder vom Freiheitsgrad 1 wird. Die Temperatur kann sich nicht ändern, solange noch flüssiges Wasser vorhanden. Erst wenn der letzte Rest desselben verdampft ist, erhalten wir wieder den Freiheitsgrad 2 des Gleichgewichtes, so daß die Temperatur beliebige Werte oberhalb A auf der Linie DE annehmen kann. Oberhalb des Punktes A liegt das Gebiet des Dampfes.

Wiederholen wir die Betrachtung für andere Drücke als $p = 760$ mm, so kommen wir zu ganz ähnlichen Ergebnissen und werden finden, daß die Linie AO die Grenze darstellt zwischen dem Beständigkeitsgebiet des Wasserdampfes und dem des flüssigen Wassers. Die Kurve CO entspricht der Grenze zwischen dem Beständigkeitsbereich des flüssigen Wassers und dem des Eises, und schließlich die Kurve OB der Grenze zwischen den Beständigkeitsgebieten des Eises und des Dampfes. Oberhalb AOB bedeutet jeder Punkt Wasserdampf von einem bestimmten Druck (gleich der Abszisse des Punktes) und einer bestimmten Temperatur (durch die Ordinate dargestellt). Die Wahl der beiden Koordinaten p und t ist beliebig, nur muß der entsprechende Punkt oberhalb AOB liegen. Innerhalb der von den Linien AO und CO begrenzten Fläche stellt jeder Punkt flüssiges Wasser bei bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur dar. Die Wahl der Koordinaten des Punktes ist wiederum beliebig, nur mit der Einschränkung, daß der Punkt innerhalb der angegebenen Fläche liegen muß. Ähnliches gilt auch für das Bereich zwischen CO und BO , das dem Eis zukommt. Jeder Punkt der drei genannten Flächen stellt ein Gleichgewicht vom Freiheitsgrad 2, jeder Punkt einer der Grenzlinien AO , CO , BO ein Gleichgewicht vom Freiheitsgrad 1, und schließlich der Schnittpunkt O ein solches vom Freiheitsgrad 0 dar.

Zur Abkürzung wollen wir fortan folgende Bezeichnung wählen:

Gleichgewicht vom Freiheitsgrad 0	= unfreies Gleichgewicht
„ „ „	1 = einfachfreies „
„ „ „	2 = zweifachfreies „ usw.

30. Als zweites Beispiel für die Anwendung der Phasenlehre benutzen wir das System Wasser-Chlornatrium (vgl. 11 bis 18). Die Stoffzahl n ist 2; demnach die größtmögliche Phasenzahl $r_{max} = n + 2 = 4$. Als Phasen können auftreten: festes Chlornatrium, Eis, flüssige Lösung, Dampf. Der Druck werde gleich dem einer Atmosphäre, also $p = 1$ Atm. vorausgesetzt. Infolgedessen können wir über p als Veränderliche nicht mehr weiter verfügen; die Wahl dieser Größe ist ein für allemal dadurch getroffen, daß wir alle Vorgänge nur bei Atmosphärendruck ins Auge fassen. Einfachfreies Gleichgewicht besteht, wenn $r_{max} - r = 1$, also $r = 3$. Bei Gegenwart dreier Phasen ist also nur eine Veränderliche verfügbar. Über diese ist bereits Bestimmung getroffen, da $p = 1$ gesetzt. Infolgedessen muß für das Gleichgewicht die Temperatur t und die Zusammensetzung der einzelnen Phasen bestimmt sein.

Stehen nur zwei Phasen miteinander im Gleichgewicht, so ist dieses zweifachfrei. Nach Wahl des Druckes ist noch eine Freiheit vorhanden; wir können entweder die Temperatur t wählen, dann ist die Zusammensetzung der Phasen eindeutig bestimmt, oder wir können die Zusammensetzung einer der Phasen¹⁾

¹⁾ Die Zusammensetzung jeder Phase ist durch eine Größe c bestimmt, entweder durch c_a , den Prozentgehalt an Wasser, oder durch c_b , den Prozentgehalt an Chlornatrium. Es besteht die Beziehung $c_a = 100 - c_b$.

wählen und damit ist die Temperatur, bei der das Gleichgewicht bestehen kann, bestimmt. Bei Gegenwart nur einer Phase ist das Gleichgewicht dreifachfrei. Nach Wahl des Drucks $p=1$ bleiben noch zwei Freiheiten übrig. Innerhalb bestimmter Grenzen können also Temperatur und eine der die Phasenzusammensetzung bestimmenden Größen c beliebig gewählt werden.

Die Dampfphase kommt bei Atmosphärendruck für Temperaturen unterhalb 100 C° nicht in Betracht. Für die in Abb. 2 dargestellten Gleichgewichte können wir demnach von der Dampfphase absehen.

Für die schaubildliche Darstellung kommen, da der Druck unveränderlich angenommen ist, nur die Größen c (Zusammensetzung der Phasen) und t (Temperatur) in Frage. Die ersteren wählen wir als Abszissen, die letzteren als Ordinaten, und nennen die so erhaltene Darstellung, wie sie Abb. 2 gibt, das c, t -Bild. (Auch die Benennungen: Zustandsdiagramm und Konzentrations-Temperatur-Diagramm sind hierfür in Anwendung.)

Oberhalb der Linie ACB (Abb. 2) ist die Zahl der Phasen 1; es besteht nur homogene flüssige Lösung. Das Gleichgewicht ist dreifachfrei. Nach Wahl von $p=1$ stehen noch zwei Veränderliche zur Verfügung, nämlich t und eine der Größen c . Die Zusammensetzung c der Phase ist durch eine einzige Größe, den Gehalt der Flüssigkeit an Chlornatrium c bestimmt; der Wassergehalt ist dann gleich $100 - c$. Jeder Punkt der Fläche oberhalb ACB entspricht somit einer im Gleichgewicht befindlichen Lösung von Chlornatrium in Wasser.

Innerhalb des Bereiches ACD sind zwei Phasen (Eiskristalle und flüssige Lösung) im Gleichgewicht, das demnach zwei Freiheiten haben muß. Nach Abzug der einen durch Wahl des Druckes $p=1$ gebundenen Freiheit kann noch über eine Veränderliche verfügt werden. Dies ist entweder die Temperatur t oder die Zusammensetzung einer der Phasen c . Wählt man beispielsweise $t=t_1$ (Abb. 2), so ist c bestimmt durch die Abszissen von A_1 und L_1 (den Schnittpunkten der Parallelen A_1B_1 zur Abszissenachse mit AD und AC). Die erstere gibt die Zusammensetzung der festen, die letztere die der flüssigen Phase an. Ändern wir die Temperatur, so ändert sich auch die Zusammensetzung der flüssigen Phase. (Die der festen kann sich in diesem besonderen Falle nicht ändern, weil sie ja reines Eis ist.)

31. Man nennt zwei Phasen, wie A_1 und L_1 , die bei einer bestimmten Temperatur miteinander im Gleichgewicht stehen, meist koexistierende Phasen. Wir wollen sie, zur Vermeidung von Fremdworten, als beigeordnete Phasen und die sie darstellenden Punkte A_1 und L_1 als beigeordnete Punkte bezeichnen. Ferner wollen wir die Schnittpunkte der Kennlinie \mathfrak{R}_1 mit den Grenzlinien AC und DC mit dem Namen übergeordnete Punkte belegen (Punkte F und K_e). Der Kürze halber werden wir im folgenden beispielsweise von einer Temperatur K_1 reden, und meinen damit die der Ordinate des Punktes K_1 entsprechende Temperatur. Ebenso reden wir von dem Gehalt K_1 an Chlornatrium und meinen damit den Gehalt, der angegeben wird durch die Abszisse des Punktes K_1 . Wir werden auch kurzweg von den Phasen A_1 und L_1 sprechen, die bei der Temperatur K_1 im Gleichgewicht stehen, und meinen damit die Phasen, deren Zusammensetzung durch die Abszissen von A_1 und L_1 bestimmt ist.

Innerhalb der Fläche ACD deutet der Kennpunkt eines Systems an, daß das System in zwei Phasen zerfallen ist, deren Zusammensetzung durch die beigeordneten Punkte angegeben wird. Die beigeordneten Punkte liegen auf Wage-rechten, deren Abstand von der Abszissenachse die Temperatur des Gleichgewichtes darstellt. Der eine der beigeordneten Punkte gehört der Linie AD , der andere der Linie AC , also der Grenzlinie zwischen den einphasigen Gleichgewichten oberhalb ACB , und den zweiphasigen Gleichgewichten innerhalb ACD an.

32. Im Punkt C grenzen drei Beständigkeitsbereiche oder Felder aneinander: das Feld der einphasigen flüssigen Systeme oberhalb ACB , das Feld ACD der zweiphasigen Gleichgewichte zwischen Eis und flüssiger Lösung, und das Feld BCE der zweiphasigen Gleichgewichte zwischen Chlornatriumkristallen und flüssiger Lösung. In dem Punkte C müssen also drei verschiedene Phasen miteinander im Gleichgewicht bestehen, und zwar eine flüssige Lösung mit den beiden festen Phasen Eis und Chlornatrium. Bei drei Phasen ist das Gleichgewicht im Zweistoffsystem einfachfrei. Da über die Veränderliche p bereits verfügt ist, bleibt keine Freiheit mehr übrig, d. h. das Gleichgewicht kann nur bei einer ganz bestimmten Temperatur (in diesem Falle $t = t_e = -22\text{ C}^\circ$, Ordinate des Punktes C) und bei bestimmter Zusammensetzung der Phasen bestehen, die durch die Abszissen von D , E und C gegeben ist. Die flüssige Phase C hat die eutektische Zusammensetzung. Solange alle drei Phasen nebeneinander vorhanden sind, kann trotz Wärmez- und -abfuhr Änderung der Temperatur nicht eintreten.

33. Unterhalb der Linie DCE bestehen nur noch die beiden festen Phasen nebeneinander. Der letzte Rest der flüssigen Phase C ist bei allen Lösungen bei der eutektischen Temperatur t_e erstarrt. Durch das Verschwinden dieser Phase ist das Gleichgewicht wieder zweifachfrei geworden. Wir können z. B. die Temperatur t wählen, und dadurch muß die Zusammensetzung der Phasen bestimmt sein. Da im vorliegenden, besonderen Falle die beiden festen Phasen Eis ($c = 0$) und Chlornatrium ($c = 100\%$) sind, können sie ihre Zusammensetzung bei Veränderung der Temperatur nicht ändern. Die beigeordneten Phasen sind sonach in dem Feld DEB_0A_0 Punkte der Linien DA_0 und EB_0 . Wir werden später Fälle kennen lernen, wo die Zusammensetzung der festen Phasen mit der Temperatur veränderlich ist, wie es ja die Phasenregel zuläßt.

Früher (II bis 18) war festgestellt worden, daß die durch die Kennlinie \mathfrak{R}_1 dargestellte Lösung nach der Erstarrung aus Eiskristallen besteht, die in der eutektischen Mischung eingebettet liegen. Die Phasenlehre sagt über diese eutektische Mischung, die aus einem innigen Gemenge von Eis und Chlornatrium besteht, nichts aus. Für sie ist dieses eutektische Gemenge weiter nichts als ein Gemenge zweier fester Phasen. Ob in die aus Eis und Chlornatrium gebildete eutektische Mischung noch Eiskristalle eingesprengt sind, ist für die Phasenlehre gleichgültig; sie macht zwischen den Eiskriställchen im Eutektikum und außerhalb desselben keinen Unterschied. Diese Unterscheidung ist aber praktisch wichtig; die Aufschlüsse der Phasenlehre müssen hier also durch die Ergebnisse der Gefügelehre ergänzt werden.

DD. Die Arten der c, t -Bilder der Zweistofflegierungen.

34. Wir schränken unsere Betrachtungen zunächst auf Legierungen ein, die aus zwei Stoffen ($n = 2$) bestehen. Sie lassen sich wiederum in zwei Gruppen unterteilen: A) Die Stoffe sind im flüssigen Zustande unbegrenzt mischbar. Es gibt dann nur eine einzige flüssige Phase. Hierher gehört die Mehrzahl der Legierungen. B) Die Stoffe haben begrenzte Mischbarkeit im flüssigen Aggregatzustand, so daß sich zwei Flüssigkeitsschichten übereinander ausbilden und somit unter bestimmten Umständen mit zwei flüssigen Phasen zu rechnen ist.

Bei Zweistofflegierungen ist die höchste Zahl der nebeneinander im Gleichgewicht bestehenden Phasen nach der Phasenregel (26) $r_{max} = 4$. Es besteht sonach ebenfalls nach der Phasenregel (28):

bei Gegenwart von	$r = 3$	Phasen =	einfachfreies	Gleichgewicht
„ „ „	$r = 2$	„ =	zweifachfreies	„
„ „ „	$r = 1$	„ =	dreifachfreies	„