

III. Verfahren zur Ermittlung der c, t -Bilder.

145. In Abschnitt II sind mit Hilfe der Phasenlehre auf Grund der jedesmal in den Überschriften gemachten Voraussetzungen die c, t -Bilder in ihrer allgemeinen Form abgeleitet worden. In der Regel hat man beim Studium der Legierungen den umgekehrten Weg zu gehen; durch den unmittelbaren Versuch wird das c, t -Bild einer Legierungsreihe festgestellt und aus der allgemeinen Gestalt desselben zieht man Rückschlüsse auf den Aufbau der Legierungen bei verschiedenen Wärmegraden. Ist das c, t -Bild bekannt, so weiß man (vorausgesetzt, daß tatsächliche Gleichgewichtszustände vorliegen), aus wieviel Phasen eine bestimmte Legierung einer Legierungsreihe bei einer bestimmten Temperatur aufgebaut ist, welches die chemische Zusammensetzung dieser Phasen ist, wie sie ihre Zusammensetzung und Menge bei Temperatursteigerung oder Temperaturverminderung ändern. Während die chemische Analyse einer Legierung nur gestattet, den Pauschalgehalt an den Stoffen zu ermitteln, die die Legierung bilden, ohne Rücksicht auf die verschiedenen Erscheinungsformen, in denen diese Stoffe auftreten, und auf ihre Verteilung in der Masse der Legierung, gibt das c, t -Bild einer Legierungsreihe ohne weiteres Aufschluß über die Verteilung der Stoffe in den einzelnen Phasen, über die Menge der Phasen, und zwar nicht nur bei gewöhnlichen Wärmegraden, sondern für alle Temperaturen, soweit sie das c, t -Bild umfaßt. Dieses gestattet somit die Analyse der einzelnen Phasen einer Legierung, selbst wenn diese, wie es meist der Fall ist, in so inniger Mischung vorliegen, daß an eine mechanische Trennung zum Zweck der chemischen Analyse nicht gedacht werden kann.

Das c, t -Bild ist der Schlüssel für die theoretische Erkenntnis einer Legierungsreihe. Es ist deswegen notwendig, die Verfahren kennen zu lernen, mit Hilfe deren man die c, t -Bilder festlegen kann.

A. Das thermische Verfahren.

1. Allgemeines über die z, t - und $\Delta z, t$ -Linien.

146. Der Grundsatz, auf dem das Verfahren aufgebaut ist, wurde bereits in Absatz 16 angedeutet. Die Linienzüge des c, t -Bildes schneiden die Kennlinie irgendeiner Legierung in den übergeordneten Punkten, die dem Beginn oder dem Ende der Erstarrung bzw. Umwandlung entsprechen. Da beim Übergang aus dem flüssigen Zustand in den festen Wärme frei wird (latente Schmelzwärme), so muß sich der Beginn der Erstarrung durch Freiwerden von Wärme erkennbar machen. Die Wärmeentwicklung setzt sich fort, solange noch flüssige Phase in feste Phase übergeht, und erreicht erst ihr Ende, wenn der letzte Rest flüssiger Phase verschwunden ist, also beim Ende der Erstarrung. Bei der Erhitzung einer er-

starrten Legierung gehen die Vorgänge umgekehrt vor sich; beim Beginn der Schmelzung (= Ende der Erstarrung) beginnt der Übergang von fester Phase in flüssige, und damit ist Wärmebindung verknüpft, die sich so lange bemerkbar machen wird, bis der letzte Rest fester Phase verschwunden ist, also beim Ende der Schmelzung (= Beginn der Erstarrung). Wir wollen allgemein sagen, daß die Erstarrung und Schmelzung von „Wärmetönungen“ begleitet sind. Die Wärmetönung sei positiv, wenn Wärme frei wird, also Übergang aus einem Zustand größerer Energie in einen solchen von geringerem Energieinhalt stattfindet. Sie sei negativ, wenn der umgekehrte Vorgang eintritt, also Wärme gebunden wird. Solche Wärmetönungen machen sich auch bei Umwandlungen, also beim Übergang aus einem festen Zustand in einen anderen festen bemerkbar. Das Maß der Wärmetönung wird bezogen auf die Gewichtseinheit der aus einem in den anderen Zustand übergehenden Körper.

147. Überläßt man einen erhitzten Körper von der Temperatur T , der weder Erstarrung noch Umwandlung durchmacht, an der Luft der ungestörten Abkühlung in einem Raum mit der gleichbleibenden Temperatur t_0 und trägt die während der Abkühlung zu verschiedenen Zeiten z beobachteten Temperaturen t als Ordinaten zu den Zeiten z als Abszissen ein, so erhält man als z, t -Kurve eine stetige Linie, die erst rasch, alsdann immer langsamer abfällt und sich schließlich der Temperatur t_0 asymptotisch nähert. Vgl. die Linie $TT'R$ in Abb. 94.

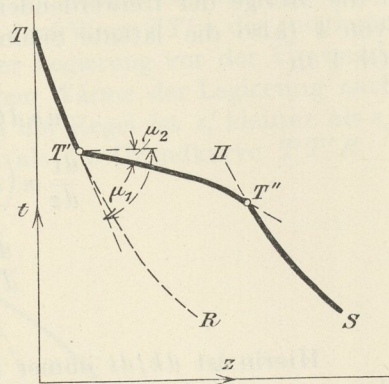


Abb. 94.

Ist m die Masse des abkühlenden Körpers in Gramm, s_t seine spezifische Wärme bei der Temperatur t in Grammkalorien, und sinkt die Temperatur des Körpers, die zu einer bestimmten Zeit z gleich t sein mag, innerhalb des unendlich kleinen Zeiteilchens dz um den Betrag dt , so gibt der Körper innerhalb dieser Zeit dz die Wärmemenge $ms_t dt$ ab. Dieser Betrag wird durch Leitung und Ausstrahlung von der Oberfläche des Körpers an die Umgebung abgegeben. Man kann diese Wärmeabgabe angenähert proportional setzen dem Überschuß der jeweiligen Temperatur t des Körpers über die Temperatur t_0 der Umgebung, und proportional der Zeit dz , so daß sich ergibt $C(t - t_0) dz$. Hierin ist C eine Konstante, die von der Oberfläche, der Masse, der Oberflächenbeschaffenheit und der Eigenart des Körpers abhängt. Es muß sonach die Gleichung

$$ms_t dt = -C(t - t_0) dz \dots \dots \dots (1)$$

angenähert Geltung haben. Die spezifische Wärme s_t ist streng genommen abhängig von der Temperatur t . Setzen wir für sie einen zwischen den Temperaturen T und t_0 geltenden Mittelwert s ein, so ergibt sich

$$ms dt = -C(t - t_0) dz.$$

Die Integration liefert bei Berücksichtigung, daß für $z = 0, t = T$ ist

$$t - t_0 = (T - t_0) \cdot e^{-\frac{C}{ms} z} \dots \dots \dots (2)$$

Dies ist die angenäherte Gleichung der z, t -Linie $TT'R$. Wir wollen sie die z, t -Grundkurve nennen. Die Gleichung gilt nur für den Fall, daß Wärmetönungen während der Abkühlung nicht eintreten.

148. Wird nun aber während der Abkühlung infolge von Erstarrung oder Umwandlung Wärme frei, so wird der Verlauf der z, t -Linie geändert. Beginnt z. B. die Wärmeentbindung bei T' , so wird die freiwerdende Wärme die Abkühlung verzögern. Die z, t -Linie wird von T' ab langsamer abfallen als die z, t -Grundkurve. Die Temperatur T' wird sich durch einen plötzlichen Richtungswechsel der z, t -Linie kennzeichnen (vgl. den Verlauf $T'T''$ in Abb. 94). Man sagt, die z, t -Linie zeigt bei T' einen Haltepunkt.

Hat man die Haltepunkte *T'* für verschiedene Legierungen von bekannter Zusammensetzung *c*, die zu einer Legierungsreihe gehören, festgestellt, so braucht man nur auf den zu den einzelnen Legierungen gehörigen Kennlinien im Koordinatensystem *c, t* die Temperaturen *T'* als Ordinaten abzutragen und die so erhaltenen Punkte zu verbinden. Die Verbindungslinie gibt bei Zweistofflegierungen den Linienzug für den Beginn der Erstarrung im *c, t*-Bild. Bei Dreistoffsystemen bestimmen die in obiger Weise erhaltenen Punkte die *L*-fläche.

149. Bezeichnet man mit *k* die Menge der während der Erstarrung aus einem Gramm der Legierung ausgeschiedenen festen Phase, oder bei der Umwandlung die Menge des in 1 g Legierung umgewandelten Stoffes, bezeichnet ferner $\frac{dk}{dt}$ die Änderung der Menge *k* bei Änderung der Temperatur um den Betrag *dt*, *l* die Menge der freiwerdenden Wärme für die Ausscheidung der Gewichtseinheit von *k* (also die latente Schmelz- oder Umwandlungswärme), so ändert sich die Gl. 1 in

$$m s_t dt = -C(t - t_0) dz + m l \frac{dk}{dt} dt \dots \dots \dots (3)$$

$$\frac{dt}{dz} m \left(s_t - l \frac{dk}{dt} \right) = -C(t - t_0)$$

$$\frac{dt}{dz} = -\frac{C}{m} \frac{t - t_0}{s_t - l \cdot \frac{dk}{dt}} \dots \dots \dots (4)$$

Hierin ist $\frac{dk}{dt}$ immer negativ, weil bei steigender Temperatur die Menge der ausgeschiedenen festen Phase *k* abnimmt. Infolgedessen ist der Wert $s_t - l \cdot \frac{dk}{dt}$ immer positiv.

Vergleicht man den Wert von $\frac{dt}{dz}$ aus Gl. 4 mit dem in Gl. 4', der aus Gl. 1 entnommen ist, und für die *z, t*-Grundkurve gilt,

$$\frac{dt}{dz} = -\frac{C}{m} \frac{t - t_0}{s_t} \dots \dots \dots (4')$$

so erkennt man, daß die *z, t*-Grundkurve und die *z, t*-Kurve um so mehr in der Richtung voneinander abweichen, je größer $\frac{dk}{dt}$ ist.

Scheiden sich bei der Abkühlung keine Kristalle aus der flüssigen Legierung aus, oder vollziehen sich keine Umwandlungen, so ist der Betrag $\frac{dk}{dt} = 0$. Die Gl. 4 geht über in 4'; d. h. die *z, t*-Linie fällt mit der *z, t*-Grundkurve zusammen.

Beginnt dagegen in einer Legierung bei der Abkühlung von der Temperatur *T'* ab Ausscheidung von Kristallen oder Umwandlung, so ist bis herab zu *T'* der Betrag $\frac{dk}{dt}$ auch Null, nimmt aber von *T'* abwärts bis zu einer Grenztemperatur *T''* einen von Null verschiedenen negativen Wert an. Die *z, t*-Linie wird daher bis zu *T'* mit der Grundkurve zusammenfallen (*TT'* in Abb. 94), von da ab aber auf dem Weg *T'T''* von der Grundkurve abweichen. Während die Tangente des Winkels μ_1 der Grundkurve in Punkt *T'* nach Gl. 4 sich ergibt zu

$$\text{tg } \mu_1 = \frac{dt}{dz} = -\frac{C}{m} \cdot \frac{T' - t_0}{s_{T'}}$$

erhält man für

$$\text{tg } \mu_2 = \frac{dt}{dz} = -\frac{C}{m} \cdot \frac{T' - t_0}{s_{T'} - l \frac{dk}{dt}}$$

(Vgl. Abb. 94.)

$s_{T'}$ ist die spezifische Wärme der Legierung bei der Temperatur T' . Die $\operatorname{tg} \mu_2$ wird um so kleiner, die Kurve $T'T''$ verläuft sonach um so flacher, je größer dk/dt ist.

150. Ist die Erstarrung oder Umwandlung bei T' kongruent (65), d. h. vollzieht sie sich bei unveränderlicher Temperatur T' , so kann im idealen Falle die Temperatur bei Wärmeentziehung so lange nicht weiter sinken, als die Erstarrung oder Umwandlung noch nicht vollendet ist. Mit anderen Worten heißt dies, daß bei T' der Quotient $dk/dt = -\infty$ ist. Dann wird $\operatorname{tg} \mu_2 = 0$, das Kurvenstück $T'T''$ wird sonach eine wagerechte Gerade wie in Abb. 95. Erst wenn die ganze Masse der Legierung erstarrt oder umgewandelt ist, nimmt dk/dt den Wert Null an. Das Kurvenstück $T''S$ gehört sonach wieder einer z, t -Grundkurve an, die gegenüber der Grundkurve $TT'R$ um den Betrag $T'T''$ verschoben erscheint und sich von dieser nur dadurch unterscheidet, daß auf dem Wege TT' s_i der mittleren spezifischen Wärme der flüssigen Legierung (oder der Legierung vor der Umwandlung), im Teile $T''S$ dagegen der mittleren spezifischen Wärme der Legierung nach der Erstarrung (oder Umwandlung) s'_i entspricht. In der Regel ist s'_i kleiner als s_i . Die Kurve $T''S$ wird also etwas schneller abfallen als die Grundkurve $TT'R$.

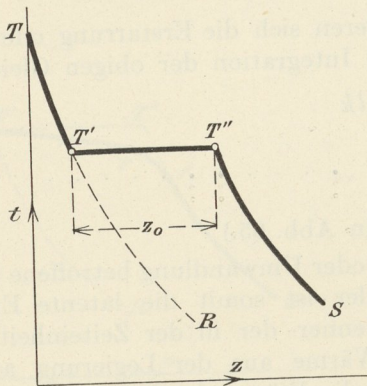


Abb. 95.

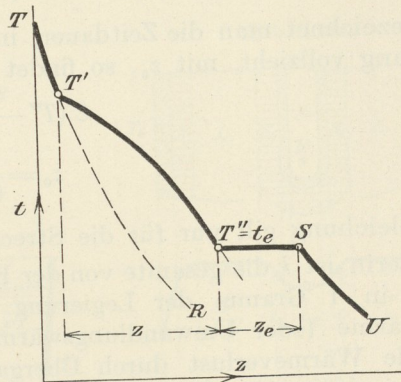


Abb. 96.

151. Ist die Erstarrung oder Umwandlung bei T' nicht kongruent, so nimmt die z, t -Kurve einen Verlauf wie in Abb. 94. Die Strecke $T'T''$ nähert sich um so mehr dem wagerechten Verlauf, je näher die beiden Temperaturen T' und T'' für Beginn und Ende des Vorganges aneinander liegen. Der wagerechte Verlauf wird erst dann erreicht, wenn $T' = T''$, also der Vorgang kongruent verläuft. Über die Lage der Strecke $T'T''$ wissen wir also, daß sie oberhalb der Grundkurve $TT'R$ und unterhalb der Wagerechten durch T' liegen muß. Nach Beendigung der Erstarrung oder Umwandlung bei T'' wird dk/dt wieder Null; der Zweig $T''S$ gehört also einer Grundkurve an, die gegenüber $TT'R$ um den Betrag $T'T''$ nach rechts verschoben ist und der nicht die spezifische Wärme s_i , sondern s'_i zugrunde liegt.

Bei der Erstarrung einer Legierung, deren Kennlinie \mathcal{Q}_3 in Abb. 24 ist, beginnt die Erstarrung bei T' (entsprechend dem Punkte F in Abb. 24). Von T' ab weicht somit die z, t -Linie von der Grundkurve ab, wie in Abb. 96. Die Ausscheidung von Kristallen währt bis zur eutektischen Temperatur t_e (entsprechend Punkt J in Abb. 24). Demnach muß in Abb. 96 der Punkt T'' mit t_e zusammenfallen. Bei t_e erstarrt dann der letzte Rest der flüssigen Legierung kongruent bei gleichbleibender Temperatur t_e bis zum Verbrauch alles Flüssigen. Die z, t -Linie muß sonach bei t_e über der Strecke $t_e S$ wagerecht verlaufen. Von S ab geht die z, t -Linie wieder nach einer Grundkurve SU (Abb. 96).

Für die eutektische Legierung, deren Kennlinie durch C in Abb. 24 geht, fallen T' und t_e zusammen. Für Legierungen, deren Kennlinien zwischen A und E oder zwischen D und B in Abb. 24 durchgehen, die also zu Mischkristallen erstarren, ist der Verlauf der z, t -Linie wie in Abb. 94. T' ist der Beginn, T'' das Ende der Erstarrung. Um das z, t -Bild zu erhalten, braucht man dann nur für Legierungen mit verschiedenen Gehalten c an Stoff B die z, t -Linien zu ermitteln und auf den einzelnen Kennlinien \mathfrak{K} im Koordinatensystem c, t die Ordinaten der Punkte T' und T'' abzutragen. Die Verbindungslinien geben dann die Linienzüge ACB und AE, ED, DB in Abb. 24.

Wir werden später sehen, daß das Verfahren für den Beginn der Erstarrung ACB und für die eutektische Linie ED zum Ziele führt, daß aber die Feststellung der Lage der Linien AE und DB vielfach aus praktischen Gründen auf Schwierigkeiten stößt.

152. In dem besonderen Falle des kongruenten Verlaufs der Erstarrung oder der Umwandlung ist wegen der Unveränderlichkeit der Temperatur $dt=0$. Mit hin ändert sich die Gl. 3 um in

$$0 = -C(T' - t_0) dz + mldk.$$

Bezeichnet man die Zeitdauer, innerhalb deren sich die Erstarrung oder Umwandlung vollzieht, mit z_0 , so findet sich nach Integration der obigen Gleichung

$$C(T' - t_0) z_0 = mlk$$

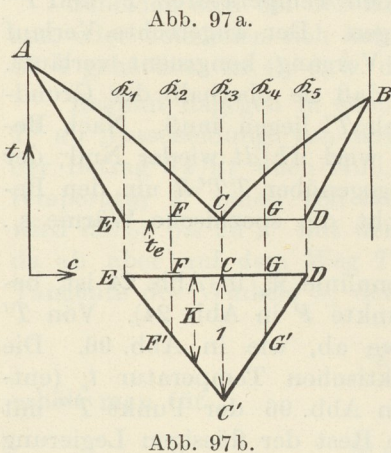
$$z_0 = \frac{mlk}{C(T' - t_0)} \dots \dots \dots (5)$$

(Die Gleichung gilt nur für die Strecke $T'T''$ in Abb. 95.)

Hierin ist k die gesamte von der Erstarrung oder Umwandlung betroffene Stoffmenge in 1 Gramm der Legierung. Der Zähler ist somit die latente Erstarrungswärme (oder Umwandlungswärme), der Nenner der in der Zeiteinheit entstehende Wärmeverlust durch Übergang von Wärme aus der Legierung an die Umgebung von der Temperatur t_0 . Je größer die Wärmeabgabe der Legierung nach außen, also je größer der Nenner ist, um so kürzer wird die Zeitdauer $z_0 = T'T''$. Die wagerechte Strecke $T'T''$ in Abb. 95 wird also um so kleiner, je steiler die z, t -Grundkurve abfällt, deren Verlauf ja abhängig ist von C und t_0 .

Wird die gesamte Masse der Legierung von der Erstarrung oder Umwandlung betroffen, so ist $k=1$. Dieser Fall stellt sich bei der Erstarrung reiner Metalle, oder solcher Legierungen ein, die den Punkten C in Abb. 10 und 11, V in Abb. 28 bis 30 entsprechen, sowie bei den eutektischen Legierungen.

Erfolgt die Erstarrung oder Umwandlung nach Art $Aa2\gamma$, wie in Abb. 97a durch das c, t -Bild angedeutet ist, so erstarrt bei allen Legierungen, deren Kennlinien zwischen E und D liegen, bei der eutektischen Temperatur t_e eine bestimmte Menge Eutektikum C . Für 1 g einer Legierung \mathfrak{K}_2 ist nach dem Hebelgesetz (37) bei t_e die Menge der flüssigen eutektischen Phase EF/EC ; für die Legierung \mathfrak{K}_4 ergibt sich der Betrag GD/CD , für die eutektische Legierung \mathfrak{K}_3 $CE/CE=1$; für die Legierungen \mathfrak{K}_1 und \mathfrak{K}_5 ist der Betrag Null. Trägt man diese Mengen wie in Abb. 97b von den den einzelnen



die eutektische Legierung \mathfrak{K}_3 $CE/CE=1$; für die Legierungen \mathfrak{K}_1 und \mathfrak{K}_5 ist der Betrag Null. Trägt man diese Mengen wie in Abb. 97b von den den einzelnen

Legierungen entsprechenden Punkten der Strecke ED aus nach unten als Ordinaten ab, so erhält man für die Legierung \mathfrak{R}_2 die Ordinate FF'

$$FF'/EF = CC'/EC = 1/EC$$

$$FF' = EF/EC.$$

Punkt F' muß somit auf der Geraden EC' liegen; ebenso der Punkt G' auf der geraden Verbindungslinie $C'D$. Man erhält also auf zeichnerischem Wege die Menge der bei t_e in den einzelnen Legierungen erstarrenden eutektischen Phase dadurch, daß man über der Strecke ED im Punkte C die Größe $CC' = 1$ abträgt und die Punkte E und C' , sowie C' und D durch Gerade verbindet. Jede Kennlinie gibt dann zwischen ED und EC' bzw. DC' einen Abschnitt, der der Menge des erstarrenden Eutektikums proportional ist. Diese Abschnitte liefern also die Größe k der Gl. 5. Die Zeitdauer z_e für den Haltepunkt bei t_e (Abb. 96), muß sonach bei der eutektischen Legierung \mathfrak{R}_3 den höchsten Betrag haben und nach den beiden Legierungen \mathfrak{R}_1 und \mathfrak{R}_5 hin auf Null abnehmen.

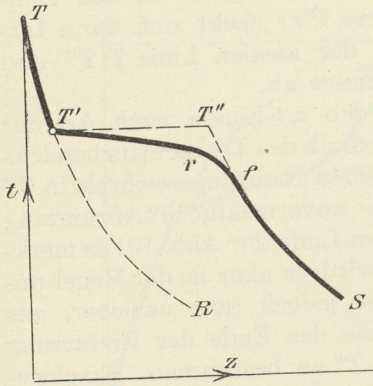


Abb. 98.

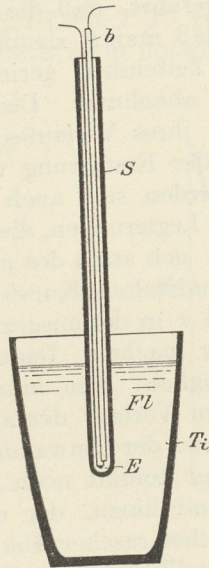


Abb. 99.

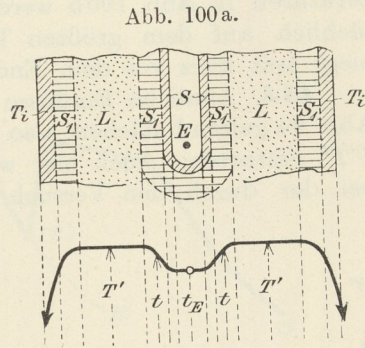


Abb. 100 a.

Abb. 100 b.

153. Beim Versuch findet man den idealen Verlauf der z, t -Linie, wie ihn Abb. 95 für kongruent erstarrende oder sich umwandelnde Legierungen zeigt, niemals. Die wirklich ermittelten z, t -Linien weichen immer mehr oder weniger davon ab, wie die stark ausgezogene Linie in Abb. 98.

Das erklärt sich dadurch, daß man beim Versuch nicht die Temperatur der erstarrenden Schmelze selbst, sondern die des Thermometers mißt, das zur Temperaturmessung verwendet wird. Verwendet man z. B. die Versuchsanordnung nach Abb. 99, so befindet sich die geschmolzene Legierung FL im Tiegel Ti . In die Schmelze taucht ein Schutzrohr S aus feuerfester Masse. In diesem befindet sich das Thermoelement E (165 usw.) zur Messung der Temperatur. Die Wärmeabfuhr geschieht durch die Tiegelwand und durch das Schutzrohr S in der in Abb. 100 a veranschaulichten Weise. An diesen Stellen werden sich deshalb die zuerst ausgeschiedenen Kristalle S_1 ansetzen und so den flüssigen Rest in den punktiert gezeichneten Raum L treiben. Nur dort stehen flüssige und feste Phase miteinander in Berührung, also kann auch nur dort nach der Phasenregel die Temperatur T' unverändert so lange erhalten bleiben, bis alles Flüssige erstarrt ist. Die Kristallschicht S_1 steht nur an der Berührungsstelle mit L mit flüssiger Phase in Be-

rührung, hat also auch nur dort die Temperatur T' . In größerer Entfernung davon kann die Temperatur nach den Stellen größter Wärmeentziehung (Tiegelwand und Schutzrohr) sinken. Die Temperaturverteilung wird ungefähr wie in Abb. 100b sein. Die niedrigste Temperatur herrscht in den Tiegelwandungen T_i und im Schutzrohr S . In letzterem besteht die Temperatur t_E und diese wird vom Thermoelement E angezeigt. Die Anzeige entspricht somit nicht der Erstarrungstemperatur T' im Raume L , sondern einer niedrigeren Temperatur. Der Unterschied zwischen T' und t_E wird in dem Maße wachsen, wie die Schicht S_1 dicker wird, wie sich also die Legierung dem Endpunkt der Erstarrung naht. Damit erklärt sich der abweichende Verlauf der tatsächlich durch den Versuch ermittelten Kurven $T'rfS$ von der idealen Linie $T'T''fS$.

Je schneller die Wärmeentziehung stattfindet, je größer also C und je kleiner t_0 in Gl. 3 ist, um so mehr wird sich die in Abb. 100b dargestellte ungleichmäßige Temperaturverteilung (unvollkommenes Gleichgewicht) einstellen, eine um so größere Abweichung der Linien $T'T''fS$ und $T'rfS$ ist zu erwarten. Wird dagegen der Versuch so durchgeführt, daß die Wärmeentziehung in der Zeiteinheit sehr gering ist, dadurch, daß man t_0 ziemlich hoch, etwas tiefer als T' wählt, so ist der Wärmeabfluß in der Zeiteinheit gering; die Unterschiede in den Temperaturen in Abb. 100b werden abnehmen. Die Kurve $T'rf$ deckt sich dann tatsächlich auf dem größten Teil ihres Verlaufes mit der idealen Linie $T'T''$ und biegt erst kurz vor dem Ende der Erstarrung von dieser ab.

154. Ähnliche Einflüsse werden sich auch bei den z, t -Linien nach Art der Abb. 94 geltend machen, also bei Legierungen, die innerhalb des Temperaturbereichs $T'T''$ erstarren. Auch hier wird sich statt des plötzlichen Richtungswechsels in T'' bei der durch den Versuch ermittelten Kurve eine unvermeidliche Abrundung bei r in der ausgezogenen Linie der Abb. 101 bemerkbar machen. Dadurch wird es aber in der Regel unmöglich, zum mindesten jedoch sehr unsicher, aus dem Verlauf der z, t -Linie das Ende der Erstarrung (bzw. der Umwandlung) T'' zu bestimmen. Erschwerend kommt noch der in 136—138 besprochene Umstand hinzu, der darauf hinwirkt, daß bei einigermaßen rascher Abkühlung die Temperatur T'' infolge unvollkommenen Gleichgewichts herabgedrückt werden kann, und zwar um so mehr, je schneller die Abkühlung vor sich geht. Man darf deswegen solche c, t -Bilder, bei denen der Verlauf des Endes der Erstarrung zu Mischkristallen ausschließlich auf Grund der z, t -Linien angegeben ist, nur als grobe Annäherung an die Wirklichkeit ansehen, solange nicht durch andere Verfahren die Gewähr dafür gegeben wird, daß der angegebene Verlauf der richtige ist.

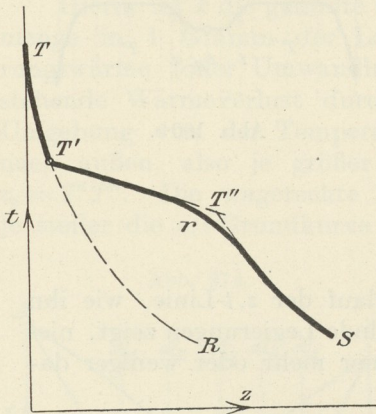


Abb. 101.

155. Auf Grund theoretischer Erwägungen würde man besser zur Feststellung der Endtemperatur T'' kommen, wenn man statt der z, t -Linie der Abkühlung die z, t -Linie der Erhitzung durch den Versuch feststellt. Hierfür wird in Gl. 3 der Wert l negativ, und die Größe $-C(t-t_0)$ geht über in $+C(\vartheta-t)$. Dabei ist t die Temperatur der Legierung zur Zeit z , ϑ die Temperatur der Umgebung, in der die Legierung erhitzt wird, und die also höher ist als t . Man erhält dann beispielsweise für das Schmelzen von Mischkristallen, das innerhalb des Bereiches T'' bis T' stattfindet, eine Kurve wie in Abb. 102. Hierin tritt der Punkt T'' (Beginn der Schmelzung = Ende der Erstarrung) deutlich hervor, während der Punkt T' wegen der Abrundung bei r verwischt wird. Nach der Überlegung in

139 findet man bei der Erhitzung den Punkt T''' auch dann angenähert richtig, wenn unvollkommenes Gleichgewicht eintritt.

Praktisch bietet aber die Aufnahme von z, t -Linien bei der Erhitzung größere Schwierigkeiten als bei der Abkühlung. Es ist sehr schwer, die Erhitzung so zu regeln, daß die Grundkurve tatsächlich stetig verläuft, und nicht etwa wegen Unregelmäßigkeiten in der Wärmezufuhr Unstetigkeiten auftreten, die dann fälschlich für die Anzeichen von Wärmetönungen gehalten werden.

156. Treten bei der kongruenten Erstarrung einer Legierung oder eines Metalls Unterkühlungen ein, so kann die Legierung beispielsweise bis zu einer Temperatur (T'') unterhalb des Erstarrungspunktes T' flüssig bleiben (Abb. 103). Die z, t -Linie muß dann bis (T'') der z, t -Grundkurve folgen, da ja Wärmeentbindung nicht früher erfolgt, als bis feste Phase ausgeschieden wird. Wird dann die Unterkühlung bei (T'') freiwillig oder durch Impfen aufgehoben, so steigt nun die z, t -Linie wegen der plötzlich freiwerdenden Wärme rasch bis zu einem Punkte a (Abb. 103) an, um dann über r nach S abzufallen. Der Punkt a braucht nicht notwendigerweise auf der idealen z, t -Linie $T' T'''$ zu liegen, d. h. nach Aufhebung der Unterkühlung muß die Temperatur nicht notwendigerweise auf die Erstarrungs-

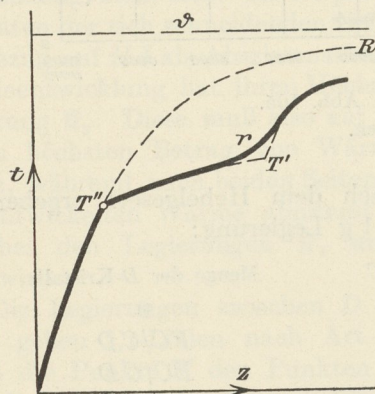


Abb. 102.

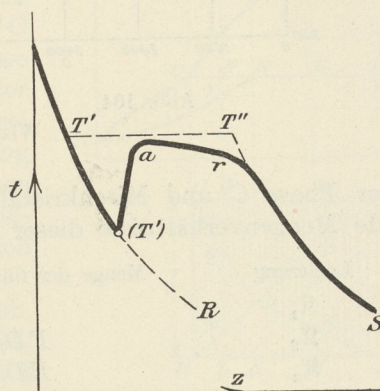


Abb. 103.

temperatur T' ansteigen, sie kann auch mehr oder weniger darunter bleiben. Was eintritt, hängt von der Kristallisationsgeschwindigkeit des erstarrenden Stoffes bei der Temperatur (T'') und den darüberliegenden Wärmegraden ab. Ist diese Kristallisationsgeschwindigkeit groß, so nähert sich a der Wagerechten $T' T'''$; ist sie aber klein, so kann a wesentlich unter dieser Wagerechten bleiben. Ist die Kristallisationsgeschwindigkeit in (T'') gar Null, so fällt der aufsteigende Ast (T'') a weg, und die z, t -Linie folgt auch weiterhin der Grundkurve bis zur gewöhnlichen Temperatur, wenn nicht etwa bei einer tieferen Temperatur als (T'') die Kristallisationsgeschwindigkeit höhere Werte annimmt. Die Legierung bleibt dann also im unterkühlten Zustand; es findet keine Wärmeentbindung und mithin auch keine Erstarrung statt. Dieser Fall ist bei der Erstarrung metallischer Rohstoffe noch nicht beobachtet worden; wohl aber kann er bei Umwandlungen eintreten. Das Ausbleiben der Erstarrung ist aber eine häufige Erscheinung bei Gläsern.

Als Beispiel für Unterkühlung sind die beiden z, t -Abkühlungskurven für Wismut in den Abb. 104 und 105 gegeben. Bei der Abkühlung nach Abb. 104 ist die Unterkühlung nur gering; die z, t -Linie erreicht deshalb im Punkte a ungefähr die Erstarrungstemperatur $T' = 269,5 \text{ C}^\circ$. Bei der in Abb. 105 dargestellten Abkühlung dagegen ist die Unterkühlung wesentlich stärker; der Höchstpunkt a nach der Unterkühlung steigt daher auch nur bis zu etwa $267,1 \text{ C}^\circ$.

157. Über die Wärmetönungen und die Kennzeichen der z, t -Linien für Legierungen nach der Erstarrungs- oder Umwandlungsart $Aa2\alpha$ (42—48) seien noch die folgenden Betrachtungen angestellt. Die Legierungen mit Kennlinien zwischen C und D (vgl. c, t -Bild, Abb. 106a) bestehen bei t_u vor der Umwandlung aus

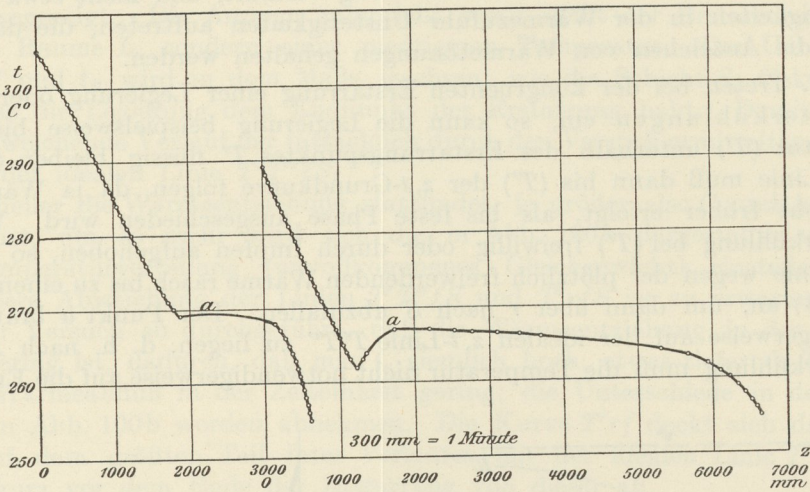


Abb. 104.

Abb. 105.

Wismut: z, t -Linien.

flüssiger Phase C und Mischkristallen D . Nach dem Hebelgesetz ergeben sich folgende Mengenverhältnisse dieser Phasen in 1 g Legierung:

Legierung	Menge der flüssigen Phase C	Menge der D -Kristalle
\mathfrak{R}_1	1	0
\mathfrak{R}_2	FD/CD	FC/CD
\mathfrak{R}_3	ED/CD	EC/CD
\mathfrak{R}_4	GD/CD	GC/CD
\mathfrak{R}_5	0	1

Setzt man in der Abb. 106b die Länge der Strecke $CH = DJ = 1$, so werden die Mengenanteile der flüssigen Phase C und der Mischkristalle D vor der Umwandlung dargestellt durch folgende Strecken:

Legierung	Flüssige Phase C	Mischkristalle D
\mathfrak{R}_1	CH	0
\mathfrak{R}_2	FN	NL
\mathfrak{R}_3	EO	OK
\mathfrak{R}_4	GP	PM
\mathfrak{R}_5	0	DJ

Bei t_u nach der Umwandlung besteht 1 g der Legierung aus folgenden Anteilen entsprechend dem Hebelgesetz:

Legierung	Flüssigkeit C	Mischkristalle D	Mischkristalle E
\mathfrak{R}_1	1	0	0
\mathfrak{R}_2	FE/CE	0	FC/CE
\mathfrak{R}_3	0	0	1
\mathfrak{R}_4	0	GE/DE	GD/DE
\mathfrak{R}_5	0	1	0

Nach der Umwandlung lassen sich somit die Anteile der einzelnen Phasen durch folgende Strecken darstellen (Abb. 106b):

Legierung	Noch vorhandene Flüssigkeit C	Noch vorhandene Mischkristalle D	Mischkristalle E gebildet aus Flüssigkeit C	
			Flüssigkeit C	Mischkristallen D
\mathfrak{R}_1	CH	0	0	0
\mathfrak{R}_2	QN	0	FQ	NL
\mathfrak{R}_3	0	0	EO	OK
\mathfrak{R}_4	0	PR	GP	RM
\mathfrak{R}_5	0	DJ	0	0

Die bei der Erstarrung von flüssiger Phase C zu Mischkristallen E freiwerdende Wärme ist proportional den Ordinaten der sich schneidenden Geraden CO, OD in bezug auf CD als Abszissenachse. Sie ist am größten für Legierung \mathfrak{R}_3 , deren Kennlinie durch E geht, entsprechend der Ordinate EO.

Die bei der Umwandlung von D-Kristallen in E-Kristalle eintretende Wärmetönung wird verhältnismäßig klein sein. Sie ist proportional den Ordinaten der sich schneidenden Geraden HO, JO mit bezug auf HJ als Abszissenachse. Auch diese Wärmeentwicklung hat ihren Höchstwert bei der Legierung \mathfrak{R}_3 . Diese muß also auf jeden Fall bei t_u den höchsten Betrag von Wärmeentbindung liefern, während nach beiden Seiten zu die Menge der entwickelten Wärme abnimmt und schließlich bei den Legierungen \mathfrak{R}_1 und \mathfrak{R}_5 gleich Null wird.

Die Legierungen zwischen D und E (Abb. 106a) geben z,t-Linien nach Art der Abb. 96, wobei die Punkte T' den Punkten der Linie CB in Abb. 106a und die Temperaturen T'' der Umwandlungstemperatur t_u entsprechen. Die z,t-Linien sind also denen der Legierungen nach Erstarrungsart Aa2γ für Legierungen zwischen E und D sehr ähnlich. Der Unterschied liegt aber darin, daß bei letzterer Erstarrungsart die Temperatur T' einen Mindestwert hat, und zwar für die eutektische Legierung C, während bei der Erstarrungsart Aa2α die Temperatur T' für den Beginn der Erstarrung von B nach A sinkt, ohne daß sich ein Mindestwert zwischen A und B einstellt.

Die Legierungen zwischen C und E in Abb. 106a, z. B. die Legierung \mathfrak{R}_2 , müßten z,t-Linien geben, in denen sich der Beginn der Erstarrung T' bei Punkt 1, die Umwandlung bei t_u in Punkt F und schließlich das Ende der Erstarrung T'' bei Punkt 2 bemerkbar machen müßte. Dieser letztere Punkt ist aber meist nicht sicher erkennbar aus den Gründen, die bereits in 154 erwähnt sind. Die Lage der Linie AE ist sonach mittels der z,t-Linien bei der Abkühlung nicht sicher feststellbar.

158. Im folgenden soll ein kurzer Überblick über die Art der z,t-Linien für die einzelnen Arten der Erstarrung (bzw. Umwandlung) gegeben werden. Die reinen Metalle A und B haben z,t-Linien nach Abb. 98.

Aa1α, Abb. 8. z,t-Linien nach Abb. 101.

Abb. 106a.

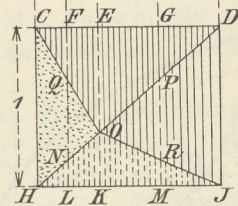
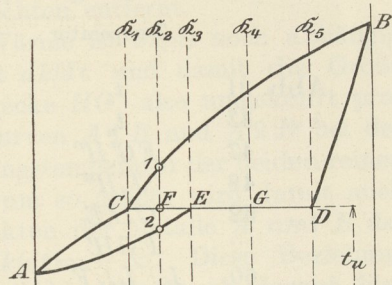


Abb. 106b.

- Flüssigkeit
- Mischkristalle D
- E-Kristalle aus Flüssigkeit C entstanden
- " " " D-Kristallen "

- $Aa1\beta$, Abb. 10. Legierung C nach Abb. 98, alle übrigen nach Abb. 101.
 - $Aa1\gamma$, „ 11. Desgl.
 - $Aa2\alpha$, „ 15. Legierungen mit Kennlinien zwischen A und C sowie zwischen D und B : nach Abb. 101; zwischen C und E z, t -Linien mit drei Haltepunkten (bei Beginn der Erstarrung, bei t_u und beim Ende der Erstarrung). Legierungen mit Kennlinien zwischen E und D : z, t -Linien nach Abb. 96.
- Bei t_u Höchstwert der Wärmeentwicklung für Legierung E .
Abnahme der Wärmeentwicklung von E nach links und rechts.
Wärmeentwicklung Null bei Legierungen C und D .
- $Aa2\gamma$, „ 21. Legierungen zwischen A und E , B und D nach Abb. 101. Legierungen zwischen E und D nach Abb. 96. Bei t_e größter Wert der Wärmeentwicklung für die Legierung C . Bei den Legierungen E und D Wärmeentwicklung Null.

	Temperatur	Höchstwert der Wärmeentwicklung bei	Wärmeentwicklung Null bei
Abb. 31	t_u	V	F und G
43	t_u	D'	C und E
47	$FG'H''$	nahe bei G'	F und H''
48	J_2H''	J_2	H''
52	$CD'E$	D'	C und E
	FGH'	G	F und H'
60	$L_{1a}L_{1b}F'$	L_{1b}	L_{1a} und F .

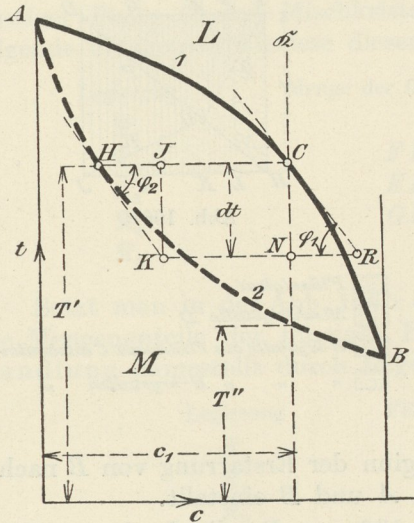


Abb. 107.

159. Es ist noch der Einfluß zu untersuchen, den der Verlauf der Linien für den Beginn der Erstarrung (Umwandlung) im c, t -Bild auf die Deutlichkeit der Haltepunkte in der z, t -Linie ausübt. In Abb. 107 ist ein c, t -Bild nach Art $Aa1\alpha$ gezeichnet. Der Beginn der Erstarrung für die Legierung \mathfrak{K} ist T' , das Ende der Erstarrung T'' . Bei der Temperatur T' ist die Menge der ausgeschiedenen Kristalle Null. Nach Sinken der Temperatur um den Betrag dt unter die Temperatur T' erhält man auf Grund des Hebelgesetzes die Abnahme dk der sich aus 1 g der Legierung ausscheidenden Kristalle $dk = -NR/KR$, wobei für einen unendlich kleinen Wert von dt die Kurve $A1B$ durch ihre Tangente CR und die Kurve $A2B$ durch ihre Tangente HK ersetzt werden kann. Es ist nun $KR = HC + NR - HJ$, somit

$$dk = \frac{-NR}{HC + NR - HJ} = \frac{-CN \cotg \varphi_1}{HC + CN \cotg \varphi_1 - JK \cotg \varphi_2}$$

Da nun CN und $JK = dt$,

$$dk = - \frac{dt \cotg \varphi_1}{HC + dt \cotg \varphi_1 - dt \cotg \varphi_2}$$

Die unendlich kleinen Größen $dt \cot \varphi_1$ und $dt \cot \varphi_2$ können gegenüber der Größe HC vernachlässigt werden, so daß sich ergibt:

$$\frac{dk}{dt} = - \frac{\cotg \varphi_1}{HC} \dots \dots \dots (6)$$

Wir wollen φ_1 den Fallwinkel der Linie für den Beginn der Erstarrung im Punkte C nennen. Für den Fallwinkel $\varphi_1 = 90^\circ$ ist $dk/dt = 0$; andererseits erreicht dk/dt seinen Höchstwert für $\varphi_1 = 0$. Die beim Sinken der Temperatur um dt erstarrende oder sich umwandelnde Kristallmenge ist sonach um so größer, je mehr sich der Fallwinkel φ_1 dem Werte Null nähert, und um so kleiner, je näher φ_1 an 90° liegt.

Da nun die Wärmeentwicklung bei T' nach Gl. 3, Abs. 149, gleich ist $ml \frac{dk}{dt} dt$, so muß auch der Betrag dieser Wärmeentwicklung für $\varphi_1 = 90^\circ$ Null werden und für $\varphi_1 = 0$ seinen Höchstwert erreichen. Von dem Betrag dieser Wärmemenge ist aber der Richtungswechsel der z, t -Linie bei T' in Abb. 94 abhängig. Dieser Richtungswechsel, und somit der Haltepunkt bei T' , wird bei gleichem Betrag der latenten Wärme l um so stärker ausgeprägt sein, je kleiner der Fallwinkel der Schaulinie für den Beginn der Erstarrung $A1B$ im Punkte C ist, und um so kleiner, je mehr sich diese von der Wagerechten entfernt.

Außer von dem Fallwinkel und der latenten Wärme ist dk/dt noch abhängig von der Größe der Strecke HC ; nach Gl. 6 ist dk/dt und damit die Größe der Wärmetönung umgekehrt proportional der Strecke HC , also umgekehrt proportional dem wagerechten Abstand der beiden Kurven $A1B$ und $A2B$ bei der Temperatur T' . Je mehr sich sonach T' der Erstarrungstemperatur der beiden reinen Stoffe A und B nähert, um so kleiner wird HC , um so größer wird damit auch dk/dt . Für den Fall, daß in den Erstarrungspunkten der Metalle A und B der Fallwinkel φ_1 nicht 90° ist, ergibt sich dann $dk/dt = -\infty$. Diese Beziehung haben wir bereits in 150 kennen gelernt. Es soll hier nur noch darauf hingewiesen werden, daß die obige Regel über den Einfluß des Fallwinkels auf die Deutlichkeit des Haltepunktes in der z, t -Linie nur Gültigkeit hat, wenn der Betrag HC nicht Null ist.

160. In den Abb. 16, 19, 23 sind Fälle dargestellt, in denen Legierungen zu homogenen Mischkristallen erstarren und beim Sinken der Temperatur bei K in das Bereich der Lücke zwischen den Mischkristallen $\alpha + \beta$ eintreten. Bei K beginnen sich dann aus der homogenen Legierung andersgeartete Mischkristalle auszuscheiden, z. B. bei der Legierung \mathfrak{R} in Abb. 19 aus den Mischkristallen β Kristalle α . Mit dieser Ausscheidung ist auch eine Wärmeentwicklung verbunden. Der Wert l ist bei solchen Vorgängen im festen Zustand meist wesentlich kleiner, als für Übergänge aus dem flüssigen in den festen Zustand. Kommt nun noch hinzu, daß sich auch dk/dt wegen des großen Fallwinkels φ_1 der Kurve DQ und des meist großen Wertes der Strecke KL in Abb. 19 dem Werte Null nähert, so erhellt, daß die Wärmetönung bei K sehr klein sein wird. Sie zeigt sich in der Regel in den z, t -Linien nicht. Der Verlauf der Linien EP und DQ kann deswegen meist nicht mittels des thermischen Verfahrens ermittelt werden.

161. Vielfach sind geringe Wärmetönungen in der z, t -Linie weniger deutlich bemerkbar, als in der $\Delta z, t$ -Linie. Man beobachtet die Zeit Δz , die erforderlich ist für das Abfallen (oder Steigen) der Temperatur um einen bestimmten gleichbleibenden Betrag Δt (z. B. $\Delta t = 1^\circ$, oder 10° , je nach der Empfindlichkeit des zur Temperaturmessung benutzten Instrumentes). Die Zeiten Δz werden als Abszissen, die jeweiligen Temperaturen t als Ordinaten benutzt. Tritt während der Abkühlung (oder Erhitzung) plötzlich Verzögerung ein, so wird die zum Durchlauf des Temperaturbereichs Δt benötigte Zeit Δz plötzlich anwachsen, um dann nach Aufhören der Wärmetönung wieder auf einen kleineren Wert abzusinken. Aus Gl. 4 ergibt sich

$$\Delta z = -\Delta t \cdot \frac{m}{C} \cdot \frac{s_t - l \frac{dk}{dt}}{t - t_0}.$$

Steigt der Wert von dk/dt (der nach Abs. 149 stets negativ ist), so steigt auch Δz . Für die Grundkurve ist er

$$\Delta z = -\Delta t \cdot \frac{m}{C} \cdot \frac{s_t}{t - t_0},$$

wächst also allmählich mit Abnahme der Temperatur t und erreicht bei $t = t_0$, d. h. bei Annäherung der Temperatur der Legierung an die der Umgebung, den Wert ∞ . Die $\Delta z, t$ -Linie ist, falls s_t unveränderlich angenommen wird, eine gleichseitige Hyperbel. Beginnt bei T' eine Wärmetönung einzusetzen, liegt also bei T' ein Haltepunkt, so wird die $\Delta z, t$ -Linie bei T' plötzlich eine Spitze bef bilden, wie in Abb. 108, um sich dann wieder allmählich der Grundkurve zu nähern.

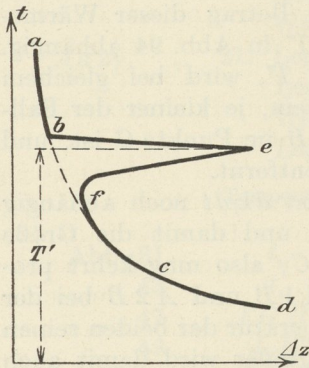


Abb. 108.

In den beiden Abb. 134 und 135 sind für eine bestimmte Legierung die z, t -Linie (9 in Abb. 134) und die $\Delta z, t$ -Linie (9' in Abb. 135) dargestellt. Während man in der z, t -Linie 9 bei 689 C° den Richtungswechsel nur sehr unsicher erkennt, ist die Wärmetönung in der $\Delta z, t$ -Linie 9' durch die Spitze deutlich gekennzeichnet. Bei der Aufzeichnung dieser Kurve 9' wurden die Zeiten Δz zum Durchlaufen der Temperatur $\Delta t = t_2 - t_1 = 10\text{ C}^\circ$ als Abszissen zu den Ordinaten $\frac{t_1 + t_2}{2}$ eingetragen.¹⁾

2. Die Mittel zur Temperaturmessung.

162. Zur Aufnahme der z, t - und der $\Delta z, t$ -Linien sind Messungen höherer Wärmegrade erforderlich. Hierbei kommt es weniger darauf an, daß die Messung absolut genommen den höchsten, dem derzeitigen Stand der Wissenschaft entsprechenden Grad der Genauigkeit besitzt, sondern es genügt, relativ genügend genaue Werte zu erzielen. Für die Aufnahme der z, t -Linien, $\Delta z, t$ -Linien usw. kommen nur das Quecksilberthermometer, das Thermolement und das Widerstandspyrometer in Betracht. Da aber bei metallurgischen Arbeiten die Messung höherer Wärmegrade eine wichtige Rolle spielt, soll bei dieser Gelegenheit auch noch auf die übrigen wichtigsten Vorrichtungen zur technischen Temperaturmessung, insbesondere auf die optischen Pyrometer etwas näher eingegangen werden.

a) Das Quecksilberthermometer.

163. Für Temperaturen bis etwa 400 C° benutzt man Quecksilberthermometer aus Jenaer Glas. In diesen steht der Quecksilberfaden unter dem Druck eines das Quecksilber nicht angreifenden Gases, z. B. Stickstoff, oder Kohlendioxyd. Änderungen der Eigenspannungen im Glas (324—338) infolge der Erwärmung und Abkühlung bei der Benutzung können den Nullpunkt des Thermometers wesentlich verändern und so die Ablesung unsicher machen. Dieser Übelstand wird durch künstliches Altern beseitigt, indem man das Thermometer bei der höchsten Temperatur, für die es gebraucht wird, längere Zeit (Tage, unter Umständen Wochen) erhält und dann sehr langsam abkühlt.

Die Thermometer sind so geeicht, daß sie die richtige Temperatur nur dann unmittelbar abzulesen gestatten, wenn sich das gesamte Quecksilber innerhalb der zu messenden Temperatur befindet. In der Mehrzahl der Fälle läßt sich aber bei der Temperaturmessung nicht vermeiden, daß ein Teil des Quecksilberfadens aus dem zu messenden Temperaturbereich in eine kühlere Umgebung hineinragt.

¹⁾ t_2 ist die Temperatur zu Beginn, t_1 zu Ende der Temperaturintervalle $\Delta t = 10\text{ C}^\circ$.

Dann ist nur ein Teil des Quecksilberfadens auf die zu messende Temperatur erhitzt, und die Ablesung ergibt einen zu niedrigen Wert.

Ist t die wirkliche Temperatur, bei der sich die Kugel des Thermometers I (Abb. 109) befindet, t' die am Thermometer I unmittelbar abgelesene Temperatur, t_m die Ablesung des Hilfsthermometers II, dessen Kugel sich in der Mitte des herausragenden Fadens befindet, n die Länge des herausragenden Quecksilberfadens in Skalenteilen des Thermometers I, so ist

$$t = t' + \delta$$

$$\delta = \frac{n}{6300} (t' - t_m),$$

wenn das Thermometer aus Jenaer Glas XVI^{III} oder aus Greiner und Friedrichsschem Resistenzglas besteht.

Die Kugel des Hilfsthermometers II muß vor unmittelbarer Bestrahlung geschützt werden.

164. Die Quecksilberthermometer für höhere Wärmegrade müssen unter scharfer Kontrolle gehalten werden, wenn man sich nicht der Gefahr aussetzen will, unzuverlässige Angaben zu erhalten. Man verfährt zweckmäßig folgendermaßen: Man beschafft sich zwei Normalthermometer, die man von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt als Gebrauchsnormale eichen läßt. Gegen diese vergleicht man die im Betrieb befindlichen Thermometer in regelmäßigen Zeiträumen in Ölbädern. Man achte hierbei möglichst darauf, daß die Thermometer mit dem ganzen Faden eintauchen, also $\delta = 0$ wird. Die Normalthermometer sind nur so lange verwendbar, als sie beide gleiche Temperaturangaben liefern. Sobald dies nicht mehr der Fall ist, sind sie zu beseitigen und durch neue zu ersetzen. Aber auch wenn sie noch gleiche Angaben liefern, ersetzt man sie durch neue, wenn alte Gebrauchsthermometer unbrauchbar geworden sind und verwendet die früheren Normalthermometer von da ab als Gebrauchsthermometer im Betrieb. Die neuen Normalthermometer sind jedesmal in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu eichen. Diese Eichung ist natürlich zwecklos, wenn nicht die Sicherheit besteht, daß die Gläser vorher genügend gealtert waren, so daß nicht die Normalthermometer beim Gebrauch in kurzer Frist infolge Nachaltens ihre Angaben ändern und so unbrauchbar werden. Man muß deshalb besonders darauf hinwirken, daß die Eichung in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt erst nach vorgenommener Alterung geschieht.

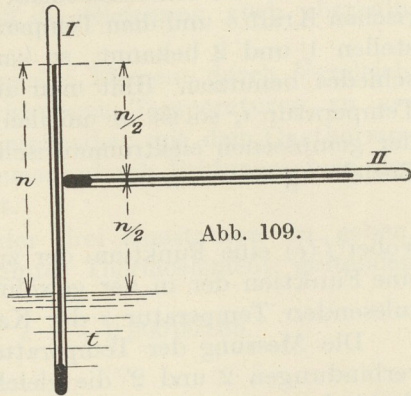


Abb. 109.

b) Die Thermolemente.

165. Werden zwei Drähte A und B (Abb. 110) aus zwei verschiedenen Metallen oder Legierungen bei 1 miteinander verlötet und bei 2 erwärmt, so entsteht in den Drähten A und B eine thermoelektromotorische Kraft e . Werden die Enden 2 und 2' durch Kupferdrähte C miteinander verbunden, so wird durch diese elektromotorische Kraft in dem geschlossenen Kreis ein elektrischer Strom erzeugt, dessen Stärke mittels des Galvanometers G gemessen werden kann. Die Größe der elektromotorischen Kraft e ist abhängig von dem Unterschied in der Temperatur der beiden Verbindungen 1 einerseits und 2 und 2' andererseits.

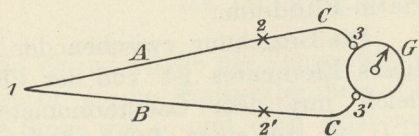


Abb. 110.

Man nennt eine solche Verbindung zweier Drähte aus verschiedenen Metallen ein Thermoelement, die beiden Drähte A und B die Schenkel, 1 die Warmlötstelle, die Enden 2 und 2' die freien Enden oder, wenn der Stromkreis geschlossen ist, die Kaltverbindungen (zuweilen auch Kaltlötstellen).

Ist für ein Thermoelement die Beziehung zwischen der thermoelektromotorischen Kraft e und dem Temperaturunterschied zwischen den beiden Verbindungsstellen 1 und 2 bekannt, so kann man es zur Messung dieses Temperaturunterschiedes benutzen. Hält man auch die Verbindung 2 und 2' auf einer bestimmten Temperatur τ , so ist es möglich, die Temperatur t der Warmlötstelle auf Grund der gemessenen elektromotorischen Kraft e zu ermitteln. Man hat die allgemeine Beziehung

$$t = f(e) + \varphi(\tau),$$

wobei $f(e)$ eine Funktion der zu messenden elektromotorischen Kraft, und $\varphi(\tau)$ eine Funktion der in der gewöhnlichen Weise mittels Quecksilberthermometers abzulesenden Temperatur τ der Kaltverbindungen 2 und 2' ist.

Die Messung der Temperatur t ist nur zuverlässig, wenn die beiden Kaltverbindungen 2 und 2' die gleiche Temperatur τ haben. Ebenso müssen sich die Verbindungen der Kupferdrähte C mit den Klemmen 3 und 3' des Galvanometers bei gleicher Temperatur befinden. Ist dies nicht der Fall, so entstehen an den Stellen 2 bzw. 2' und 3 bzw. 3' infolge Berührung zweier verschiedener Metalle neue thermoelektromotorische Kräfte, die die Messung von e beeinträchtigen.

Man kann die freien Enden der Schenkel 2 und 2' unmittelbar mit den Klemmen des Galvanometers G ohne Zuhilfenahme des Kupferdrahtes C verbinden. Vielfach ist es aber zweckmäßig, den Kupferdraht zwischenzuschalten. Man kann so das Galvanometer in größere Entfernung von der Wärmequelle bringen und damit die Bedingung, daß die Temperaturen der Klemmenverbindungen 3 und 3' gleich sind, mit größerer Sicherheit erfüllen. Außerdem sind die Angaben des Galvanometers nur für eine bestimmte Temperatur, die Eichtemperatur, richtig; je mehr die Temperatur infolge Wärmestrahlung von der Wärmequelle her von der Eichtemperatur abweicht, um so größer wird die Gefahr der Ungenauigkeit in der Galvanometerangabe.

166. Die Verwendung des Thermoelementes zur Temperaturmessung wird zurückgeführt auf Becquerel (1826) und Tait (1873). Die Temperaturmessung mittels dieses Hilfsmittels ist besonders ausgebildet worden durch Henri Le Chatelier, Barus, Roberts-Austen, Holborn, Wien, Day.

167. Zur Messung niederer Wärmegrade (-200 bis $+600$ C°) kann man Thermoelemente aus Kupfer-Konstantan¹⁾ oder aus Eisen-Konstantan verwenden, deren elektromotorische Kraft verhältnismäßig groß ist. Der Strom geht in diesen Elementen an der Warmlötstelle 1 vom Konstantan zum Kupfer bzw. Eisen.

Zur Messung von Wärmegraden zwischen $+200$ und 1500 C° verwendet man in der Regel das Le Chateliersche Element, bestehend aus einem Platindraht und aus einem Draht einer Legierung von 90% Platin mit 10% Rhodium. In diesem geht der Strom an der Warmlötstelle 1 vom Platin zum Platin-Rhodium.

Die Beziehung zwischen der Temperatur t und der elektromotorischen Kraft e dieses Elementes ist von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt durch Vergleich mit dem Gasthermometer mit Stickstofffüllung (Holborn und Wien, $L_2 I$) bis zu einer Temperatur von etwa 1100 C° ermittelt. Dadurch ist die Anzeige der Thermoelemente an die sogenannte Gasthermometerskala ange-

¹⁾ Legierung von 50% Kupfer mit 50% Nickel, oder 60% Kupfer mit 40% Nickel.

geschlossen. Die Beziehung läßt sich von 250 bis 1100 C° ausdrücken durch die Gleichung:

$$e = a + b(t - \tau) + c(t^2 - \tau^2) \dots \dots \dots (7)$$

wenn t die Temperatur der Warmlötstelle, τ die der Kaltverbindung, a , b und c Konstanten bedeuten. Es wird angenommen, daß die Gleichung auch oberhalb 1100 C° gültig ist.

Die Konstanten a , b und c sind für jedes einzelne Element durch Vergleich mit einem Normalthermoelement bei drei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln. Das Normalelement ist mittelbar oder unmittelbar mit dem Gasthermometer verglichen. Der Befund wird für jedes Element durch Prüfungsschein der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bescheinigt.

Um einen Begriff von der Größenordnung der drei Konstanten zu geben, seien beispielsweise die folgenden, für ein bestimmtes Thermoelement geltenden angeführt:

$$a = -0,320; \quad b = +0,008239; \quad c = +0,00000165.$$

Diese in Gl. 7 eingesetzt geben e in Millivolt.

Die durch Gl. 7 angegebene Beziehung zeichnet man für $\tau = 0$ in Form einer Schaulinie mit e als Abszisse und t als Ordinate auf. Zum Zweck der Messung irgendeiner Temperatur t hat man dafür zu sorgen, daß die Warmlötstelle 1 des Thermoelementes die Temperatur t annimmt; alsdann ermittelt man die elektromotorische Kraft e an den freien Enden 2 und 2' und entnimmt aus dem Schaubild die zu e gehörige Temperatur unmittelbar, wenn die Kaltverbindungen 2 und 2' auf 0° gehalten worden sind. Herrschte jedoch an den Kaltverbindungen die mittels Quecksilberthermometer gemessene Temperatur τ , so ist zu der aus der Schaulinie entnommenen Temperatur t noch eine Berichtigung δ zuzuzählen.

168. Die Berichtigung ergibt sich wie folgt. In Abb. 111 sei $t = f(e)$ die Schaulinie, die die Temperatur t in Abhängigkeit von e für $\tau = 0$ darstellt. Die Schaulinie muß durch den Koordinatenanfang gehen, weil für $t = 0$ und $\tau = 0$ die elektromotorische Kraft e auch gleich Null sein muß. Oberhalb 300 C° deckt sich die Schaulinie mit der der Gl. 7 entsprechenden; unterhalb 300 C° weicht sie davon ab, weil für diese niedrigen Temperaturen die Gl. 7 nicht gültig ist.

Nach Angaben von Holborn und Wien ($L_2 I$) ergibt sich für $\cotg \beta$ der Mittelwert von etwa 0,0055 für Temperaturen zwischen Null und etwa 100 C°. Für irgendeine Temperatur τ innerhalb dieses Bereiches ist sonach

$$\Delta e = \tau \cotg \beta = 0,0055 \tau.$$

Dieselbe elektromotorische Kraft, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen, ergibt sich auch, wenn die Kaltverbindungen die Temperatur τ , die Warmlötstelle die Temperatur 0 haben. Besitzt die Warmlötstelle die Temperatur t , die Kaltverbindung die Temperatur τ , so wirkt Δe im entgegengesetzten Sinne wie e , und man mißt nur den Unterschied $e_1 = e - \Delta e$. Um die richtige thermoelektromotorische Kraft zu erhalten, die der Temperatur t entspricht, ist also zu der abgelesenen elektromotorischen Kraft e_1 noch der Betrag $\Delta e = 0,0055 \tau$ zuzuzählen. Aus Abb. 111 ist dann ersichtlich, daß die Berichtigung $\delta = GH$, die zu der aus dem Schau-

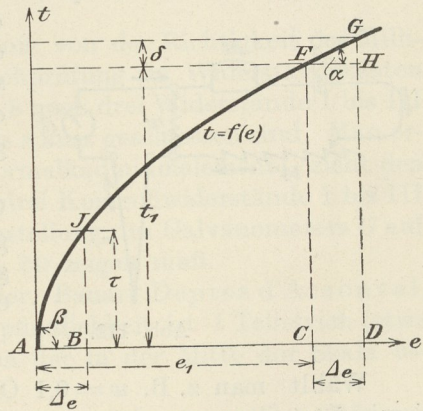


Abb. 111.

bild entnommenen, zu e_1 gehörigen Temperatur t_1 zuzuzählen ist, gleich wird $\delta = \Delta e \cdot \text{tg } \alpha$. Hierin ist

$$\text{tg } \alpha = \frac{1}{\frac{de}{dt}} = \frac{1}{b + 2ct_1},$$

wenn der Wert von de/dt aus Gl. 7 entnommen wird. Folglich erhält man:

$$\delta = \frac{0,0055 \tau}{b + 2ct_1}.$$

Setzt man die oben angegebenen Werte für die Konstanten b und c ein, so findet man für die Berichtigung folgende Tabelle:

t_1	δ	t_1	δ
300	0,60 τ	1000	0,48 τ
400	0,58	1100	0,46
500	0,56	1200	0,45
600	0,54	1300	0,44
700	0,52	1400	0,43
800	0,51	1500	0,42
900	0,49	1600	0,41

Im Mittel kann man $\delta = 0,5 \tau$ setzen, wenn τ nicht zu groß ist.

Für das Element Kupfer-Konstantan ist die Beziehung zwischen e und t durch eine gerade Linie darstellbar. Infolgedessen ist in Abb. 111

$$GH = BJ = \tau,$$

folglich ist die Berichtigung δ in allen Fällen gleich τ .

169. Messung der elektromotorischen Kraft e mittels Nullverfahren. Als Beispiel hierfür sei die Lindecksche Schaltung zur Messung von e beschrieben. (Lindeck und Rothe, $L_2 2$.) Sie ist schematisch in Abb. 112 dargestellt. A ist ein Akkumulator, W ein Regelwiderstand, T das Thermoelement, M ein Milliampereometer (Drehspulenelement nach Deprez d'Arsonval), G ein Galvanometer gleicher Bauart, w ein genau geeichter Abzweigwiderstand.

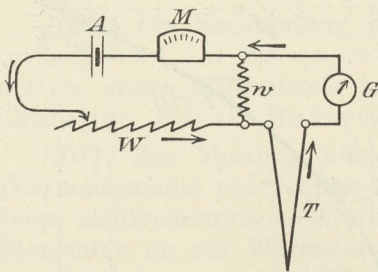


Abb. 112.

Wird der Widerstand W so geregelt, daß das Galvanometer G den Strom Null anzeigt, so ergibt sich, wenn i die am Milliampereometer abgelesene Stromstärke in Milliampere ist, die thermoelektromotorische Kraft e zu

$$e = wi.$$

Wählt man z. B. $w = 0,1$ Ohm, so erhält man e ohne weiteres, wenn man i mit 10 teilt.

Die Genauigkeit der Messung hängt ab von der Genauigkeit und Unveränderlichkeit der Angaben des Strommessers M . Die Zeigerinstrumente nach Deprez d'Arsonval entsprechen den Anforderungen.

Die ganze Vorrichtung ist in Abb. 113 veranschaulicht. Die Bedeutung der Buchstaben ist dieselbe wie in Abb. 112. Der Regelwiderstand W besteht aus drei Kurbelwiderständen von 100, 10 und 1 Ohm und einem an dem Umfang der Deckplatte ausgespannten Draht d von etwa 1,5 Ohm. Der in den Stromkreis eingeschaltete Teil dieses Drahtes kann durch eine über die drei kleineren

Kurbeln übergreifende größere Kurbel verändert werden. Anstatt des in Abb. 112 gezeichneten einen Abzweigwiderstandes w von 0,1 Ohm sind in dem Widerstandskasten N in Abb. 113 mehrere Abzweigwiderstände vorhanden, und zwar zwischen der Klemme $+$ und Klemme 1 0,05 Ohm; ferner zwischen 1 und 2 ein Widerstand von 0,05 Ohm, zwischen 2 und 3, 3 und 4, 4 und 5 je ein Widerstand von 0,1 Ohm. Sämtliche Widerstände bestehen aus Manganin. Die Einschaltung eines der Widerstände w erfolgt mittels einer Lasche L , die den in der Mitte des Deckels von N befindlichen Kontaktknopf m mit jeder der Klemmen 1 bis 8 zu verbinden erlaubt. Indem man die vom $+$ -Pol des Thermoelements T kommende Leitung entweder mit der Klemme $+$ oder mit der Klemme 1 verbindet, lassen sich folgende Abzweigwiderstände w herstellen: 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3, 0,35, 0,4 Ohm. Das Milliamperemeter M reicht bis 150 Milliampere,

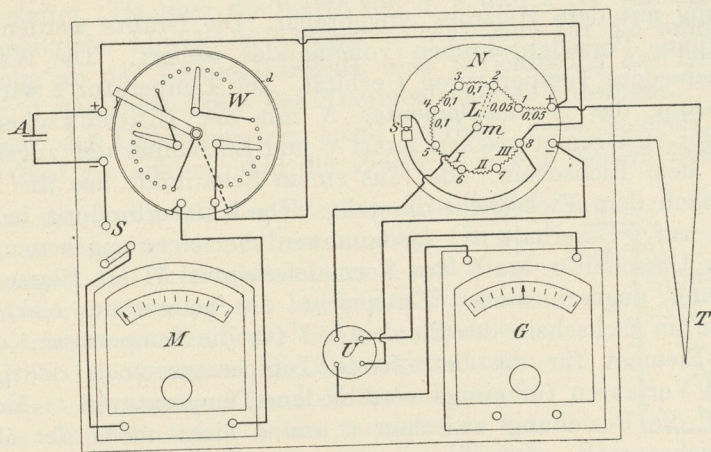


Abb. 113.

man kann sonach mittels der Schaltung Spannungen bis $150 \times 0,4 = 60$ Millivolt messen.

Da die Genauigkeit der Messung in erster Linie von der Richtigkeit des Milliampereometers M abhängt, so sind zu seiner Nachprüfung im Widerstandskasten N zwischen den Klemmen 5 und 6, 6 und 7, 7 und 8 noch drei Widerstände I bis III vorgesehen, die für gewöhnlich mittels des Stöpsels s kurz geschlossen sind. Man ersetzt T durch ein galvanisches Normalelement (Normalkadmiumelement), zieht den Stöpsel s und schaltet mit der Lasche L einen der Kontrollwiderstände I bis III ein. Sie sind so bemessen, daß nach erfolgter Einstellung des Galvanometers G auf Null das Milliamperemeter M auf 150, 100 bzw. 50 zeigen muß.

Das Galvanometer G ist ein Zeigergalvanometer, Bauart Deprez d'Arsonval, mit einem Widerstand von 127,2 Ohm. Die Empfindlichkeit ist 1 Teilstrich (etwa 1,5 mm) = 0,1 Millivolt. Das Meßbereich ist von der in der Mitte der Skala befindlichen Nullmarke aus ± 5 Millivolt.

Man stellt die Lindecksche Schaltung am besten entfernt von den Räumen auf, in denen sich die Öfen, deren Temperaturen zu messen sind, befinden. Damit vermeidet man etwaige Beeinträchtigung der Messung durch Erwärmung der Teile der Schaltung. Man braucht lange Zuleitungen nicht zu scheuen, da ja der Widerstand der Zuleitungsdrähte vom Thermoelement bis zur Schaltung bei der Messung nach dem Nullverfahren nicht in Betracht kommt.

170. Im Kgl. Materialprüfungsamt wird die Lindecksche Schaltung nicht zur eigentlichen Temperaturmessung, sondern nur zur zeitweiligen Nachprüfung der Thermolemente gebraucht. Ein soeben von der Physikalisch-Technischen

Reichsanstalt geeichtes Thermoelement wird als Vergleichsnormale N benutzt und gelangt zunächst nicht in den Betrieb. Die übrigen in Gebrauch befindlichen Elemente werden von Zeit zu Zeit mittels der Lindeckschen Schaltung mit der Vergleichsnormale N in folgender Weise verglichen. N und das zu prüfende Element T werden an den Warmlötstellen mit Platindraht fest zusammengebunden und in einen elektrisch geheizten Ofen (189) nach Art der Abb. 114

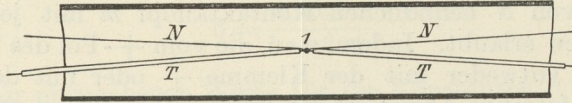


Abb. 114.

ohne Berührung mit dem Heizrohr eingebracht. Die Drähte werden durch übergeschobene dünne Porzellanröhrchen voneinander isoliert. Die Warmlötstelle 1 wird auf verschiedene Temperaturen t erhitzt. Die Temperatur t wird festgestellt durch Verbindung des Normalelementes N mit der Lindeckschen Schaltung, Ermittlung der elektromotorischen Kraft e und Entnahme der zugehörigen Temperatur t aus dem Eichschein, oder aus einem Schaubild, das die Abhängigkeit von t und e nach dem Eichschein darstellt. Die Kaltverbindung beider Thermo-elemente wird auf 0 C° erhalten. Alsdann wird bei einer gegebenen Temperatur t durch einen Umschalter statt des Normalelementes N das Element T an die Lindeckschaltung angeschlossen. Entspricht die gemessene elektromotorische Kraft noch der im Eichschein des Elementes T für die Temperatur t angegebenen, so zeigt das Element für die betreffende Temperatur noch richtig an. Man wiederholt das Verfahren für einige verschiedene Temperaturen t . Entspricht für das Element T die Beziehung zwischen t und e nicht mehr der im Prüfungsschein der Reichsanstalt angegebenen, so muß diese Beziehung mit Hilfe der Vergleichsnormale N bei mindestens drei verschiedenen Temperaturen neu festgestellt werden. Mit Hilfe der drei Beobachtungen berechnet man die Konstanten a , b und c und erhält so die Beziehung zwischen e und t für das ganze Meßbereich des Elementes.

Wenn sich auch die Thermolemente beim sachgemäßen Gebrauch nur verhältnismäßig wenig ändern, so ist es doch bei Arbeiten im metallurgischen Laboratorium nicht immer zu vermeiden, daß man die Elemente auch schädigenden Einflüssen aussetzt. Nachprüfung des Elementes auf seine Temperaturangaben ist dann natürlich vonnöten.

Ist eines der im Betrieb befindlichen Elemente durch ein neues zu ersetzen (wegen zu großer Verkürzung der Schenkel infolge wiederholten Neulötens), so verwendet man als Ersatz das bis dahin als Vergleichsnormale gebrauchte Thermo-element N und verwendet das neubeschaffte, von der Reichsanstalt geeichte Element von nun an als Vergleichsnormale.

171. Messung des Spannungsunterschiedes an den Klemmen eines Galvanometers. Dieser Weg ist weniger genau als der vorher beschriebene; dafür ist er aber wesentlich bequemer und wird deshalb in der Regel begangen. Die Anordnung erfolgt nach Abb. 110. Es ist zu bemerken, daß das Galvanometer G nicht die elektromotorische Kraft e des Thermoelementes, sondern den Spannungsunterschied e' an den Klemmen 3 und 3' mißt. Dieser Spannungsunterschied e' hängt aber von dem Widerstand W des Galvanometers und von dem Widerstand im Stromkreis w ab. Letzterer setzt sich zusammen aus dem Widerstand des Thermoelementes selbst, der sich mit der Temperatur verändert, und dem Widerstand der Zwischenleitung zwischen 2 und 3, sowie 2' und 3'. Um

den Einfluß dieses wechselnden Widerstandes w möglichst zu verringern, wird der Widerstand W des Galvanometers groß gewählt. Er beträgt 360, bei neueren Instrumenten sogar 415 Ohm.

Zu beachten ist, daß das Galvanometer nur für eine bestimmte Temperatur der umgebenden Luft geeicht ist und bei anderen Temperaturen abweichende Ergebnisse liefert. Man muß daher dafür Sorge tragen, daß das Galvanometer in gehöriger Entfernung von der Wärmequelle aufgestellt wird.

Man verwendet Zeigergalvanometer mit Drehspule nach Deprez d'Arsonval. Die Instrumente der Firma Siemens & Halske haben z. B. eine Empfindlichkeit von 1 Teilstrich (etwa 0,8 mm) = 0,1 Millivolt. Die Skala hat Teilung in Millivolt und gleichzeitig in C° . Die Teilung in C° wird auf Grund der Gl. 7 für $\tau = 0$ und für Durchschnittswerte der Konstanten a , b und c aus der Teilung in Millivolt abgeleitet. Da aber die Werte von a , b und c für verschiedene Thermo-elemente voneinander abweichen können, so muß man für die unmittelbare Temperaturablesung an der Temperaturskala eine Berichtigung auf Grund der Millivoltteilung und des Eichscheins des Thermo-elementes anbringen.

Der Zeiger des Galvanometers spielt oberhalb eines Spiegels. Bei der Ablesung ist darauf zu achten, daß der Zeiger sich mit seinem Spiegelbild deckt.

172. Um die durch die Berichtigung δ bedingte Unsicherheit zu umgehen, ist es zweckmäßig, für genauere Messungen die Kaltverbindungen 2 und 2' auf der Temperatur $\tau = 0^{\circ}$ zu halten. Die beiden Schenkel des Thermo-elementes werden jeder für sich durch ein Glasrohr r (Abb. 115) gezogen. Die Kaltverbindungen (Klemmen oder Lötungen) 2 und 2' befinden sich innerhalb der Glasröhrchen. Diese tauchen in ein Gefäß, das gefüllt ist mit einem Gemisch von Wasser und feinerstoßenem Eis, dessen Temperatur also $0 C^{\circ}$ beträgt.

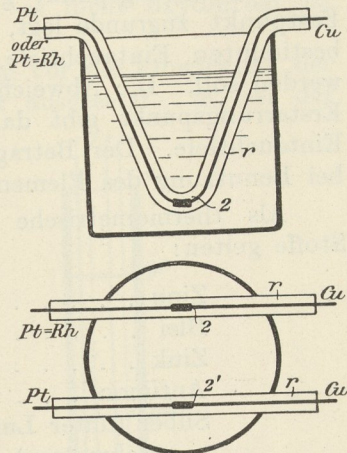


Abb. 115.

Die Warmlötstellen 1 zwischen Platin und Platin-Rhodium werden leicht während der Versuche zerstört. Meist werden die Metalle in der Nähe der Warmlötstelle bei dauerndem Gebrauch in hohen Temperaturen brüchig infolge Überhitzung (316, 317), teils auch infolge der Einwirkung von reduzierenden Gasen oder Metalldämpfen. Man beseitigt dann das brüchige Ende und stellt eine neue Lötung in der Leuchtgas-Sauerstoffflamme her.

173. Man denke sich ein Thermoelement kurz geschlossen wie in Abb. 116. Wie früher sei 1 die Warmlötstelle mit der Temperatur τ . In dem Element entsteht elektromotorische Kraft wegen der Berührung zweier verschiedener Metalle bei 1 und 2. Man nennt die so entstehende elektromotorische Kraft die Peltierwirkung. Sie ist abhängig von dem Temperaturunterschied bei 1 und 2.

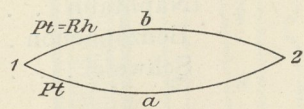


Abb. 116.

Ferner entstehen aber noch elektromotorische Kräfte, die über jeden der beiden Drähte a und b verteilt sind, wegen der verschiedenen Temperatur an verschiedenen Stellen je eines dieser Drähte. Die aus dieser Quelle entstammende elektromotorische Kraft nennt man die Thomsonwirkung.

Die in dem Stromkreis zu beobachtende elektromotorische Kraft ist sonach die algebraische Summe der Unterschiede in der Peltierwirkung bei 1 und 2 und der Unterschiede in der Thomsonwirkung in den Drähten a und b .

Die Thomsonwirkung hängt nun wesentlich ab von den Temperaturverschiedenheiten innerhalb der Drähte a und b , und es muß sonach auf diese Wirkung das Temperaturgefälle von den Lötstellen 1 nach 2 Einfluß ausüben. Die Wirkung muß sich mit einem anderen Betrag geltend machen, wenn einmal nur ein kleiner Teil des Thermoelementes in unmittelbarer Umgebung der Lötstelle 1 auf die zu messende Temperatur t erhitzt ist, der übrige Teil des Elementes aber durch Berührung mit der Atmosphäre rasch abgekühlt wird, und wenn ein anderes Mal ein größerer Teil des Elementes auf die Temperatur t erhitzt ist und der Temperaturabfall von 1 nach 2 langsamer erfolgt. Man sagt im ersten Falle, daß die Eintauchtiefe des Elementes klein ist. Die elektromotorische Kraft hängt somit bis zu einem gewissen Grade von der Eintauchtiefe ab.

Die Eichungen der Elemente in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt werden mit verhältnismäßig großen Eintauchtiefen (über 20 cm) durchgeführt. Verwendet man die Elemente mit geringeren Eintauchtiefen zur Temperaturmessung, was sich praktisch gar nicht immer vermeiden läßt, so kann man Abweichungen zwischen den Angaben des Elementes und denen des Eichscheins erhalten. In diesem Falle empfiehlt es sich Berichtigungen anzubringen, die man auf folgende Weise erhält: Man bestimmt die Erstarrungstemperatur von Metallen, deren Erstarrungspunkt genau bekannt ist und den man als thermometrischen Festpunkt zugrunde legt, mittels des Thermoelementes unter Anwendung einer bestimmten Eintauchtiefe, die später für den eigentlichen Versuch verwendet werden soll. Die Abweichung des gemessenen Erstarrungspunktes von dem Soll-Erstarrungspunkt gibt dann für die betr. Temperatur die Berichtigung für die Eintauchtiefe. Der Betrag dieser Berichtigung ist häufig zu ermitteln, da er sich bei Benutzung des Elementes leicht ändert.

Als thermometrische Festpunkte können die Erstarrungspunkte folgender Stoffe gelten:

Zinn	232 C°	(Holborn & Henning, L_2 43)
Blei	327 C°	(Holborn & Day, L_2 3)
Zink	419 C°	„ „ „
Antimon	631 C°	„ „ „
Silber (unter Luftabschluß geschmolzen)	961,5 C°	„ „ „
Kupfer + 3,4% Kupfer- oxydul (eutektische Legierung)	1065 C°	„ „ „ (E. Heyn, L_2 4).

Ferner sind auch noch verwendbar die Siedepunkte von

Naphtalin	218,0 C°	} Holborn & Henning, L_2 43).
Benzophenon	305,9 „	
Schwefel	444,5 „	

174. Als Hauptvorteil des Thermoelementes hat die geringe Masse der Warmlötstelle zu gelten, die es gestattet, an räumlich sehr begrenzten Stellen noch Temperaturmessungen vorzunehmen. Die Lötstelle nimmt wegen der kleinen Masse auch die Temperatur sehr schnell an, so daß veränderliche Temperaturen gut meßbar sind. Das Thermoelement eignet sich deswegen für die Aufnahme von z, t -Linien besonders. Es ist keine Frage, daß die Lehre von den Metallen und Legierungen weit hinter dem jetzigen Stand zurückgeblieben wäre, wenn ihr nicht das Thermoelement als Hilfsmittel zur Verfügung gestellt worden wäre.

c) Das Platinwiderstandspyrometer.

175. Der elektrische Leitwiderstand von Metallen ist eine Funktion der Temperatur. Kennt man die Beziehung zwischen Widerstand und Temperatur, so kann man aus dem gemessenen Widerstand auf die Temperatur schließen, vorausgesetzt, daß der metallische Leiter an allen Stellen die zu messende Temperatur besitzt.

Das Widerstandspyrometer ist zuerst von W. Siemens vorgeschlagen und benutzt worden (*L₂ 5*). Es wurde besonders ausgebildet durch Callendar (*L₂ 6*), Griffiths, Heycock und Neville, Holborn und Wien, Chappuis und Harker, Waidner und Burgess.

Das Pyrometer ist brauchbar für Temperaturen bis herauf zu etwa 1100 C°. Für höhere Wärmegrade findet sich kein Isoliermittel mehr, das den Widerstandsdraht, der zu einer kleinen Spirale aufgewickelt ist, genügend sicher hält, so daß die Spiralwindungen sich nicht berühren, aber auf der anderen Seite durch eigene Leitfähigkeit keine Nebenschlüsse hervorruft.

Als Widerstandsdraht wird Platin verwendet, weil es nicht oxydierbar ist und bis zu hohen Temperaturen erhitzt werden kann.

Eine Spirale aus dünnem Platindraht wird (sorgfältig vor der Einwirkung der Feuergase geschützt) der zu messenden Temperatur *t* ausgesetzt. *w₀* sei der Widerstand der Spirale bei 0 C°, *w₁₀₀* bei 100 C°, *w* bei einer bestimmten Temperatur *p_t*. Setzt man proportionales Anwachsen des Widerstandes mit der Temperatur voraus, so würde man erhalten (Abb. 117).

$$\frac{p_t}{w - w_0} = \frac{100}{w_{100} - w_0},$$

$$p_t = 100 \cdot \frac{w - w_0}{w_{100} - w_0} \dots \dots \dots (8)$$

Die so berechnete Temperatur *p_t* ist von Callendar als die Platintemperatur bezeichnet worden. Da die Voraussetzung des proportionalen Anstiegs des Widerstandes des Platins mit der Temperatursteigerung nicht zutrifft, so unterscheidet sich die gefundene Platintemperatur *p_t* von der wirklichen, der Skala des Gas-thermometers entsprechenden Temperatur *t* um einen bestimmten Betrag, der sich aus der Gleichung

$$t - p_t = \delta \left(\frac{t}{100} - 1 \right) \frac{t}{100} \dots \dots \dots (9)$$

ergibt. Für eine bestimmte Sorte Platindraht ist der Wert δ eine unveränderliche Größe. Sie beträgt für reines Platin etwa 1,5. Für unreines Platin ist sie höher. Aus Gl. 9 kann man, wenn δ und *p_t* bekannt sind, die Temperatur *t* berechnen.

176. Ein Platinwiderstandspyrometer hat beispielsweise die in Abb. 118 angegebene Gestalt. Auf einem Glimmerrähmchen *g* ist die Platinspirale *w* aufgewickelt, so daß Berührung der einzelnen Windungen nicht stattfinden kann. *S* ist ein Schutzrohr aus Porzellan,

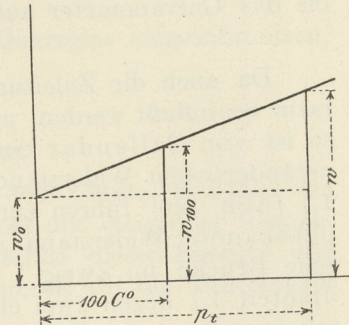


Abb. 117.

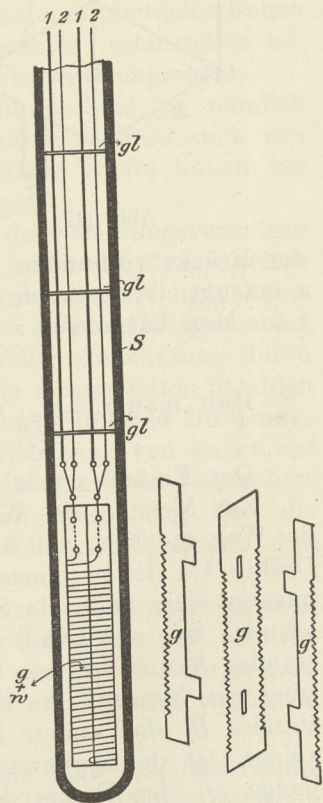


Abb. 118.

um die Platinspirale vor den Feuergasen zu schützen, *gl* sind Glimmerplättchen, die die Drähte 1 und 2 vor gegenseitiger Berührung bewahren. Die Messung des Widerstandes *w* der Spirale kann mittels der Wheatstoneschen Brücke erfolgen. *A* (Abb. 119) ist hierbei eine Stromquelle, *r*₁ und *r*₂ sind genau bekannte, möglichst gleiche Widerstände, *R* ein Regelwiderstand, *w* die Platinspirale des Pyrometers, *G* ein Zeigergalvanometer. Der Widerstand *R* wird so lange verändert, bis das Galvanometer auf Null zeigt; alsdann ergibt sich

$$w = R r_2 / r_1.$$

Da auch die Zuleitungsdrähte zur Platinwiderstandsspirale durch die Temperatur beeinflusst werden, und zwar in einer nicht in Rechnung zu ziehenden Weise, so ist von Callendar eine Einrichtung getroffen worden, um den Einfluß dieses veränderlichen Widerstandes auszuschalten. Verhältnismäßig dicke Platindrähte 1,1 (Abb. 120) führen zur Spirale *w*. Durch Erwärmung dieser Drähte wird ein unbekannter Widerstand *x* erzeugt. Der Widerstand *w* + *x* wird in die Wheatstone'sche Brücke im Zweig I (Abb. 119) eingeschaltet. Dicht neben den Zuleitungsdrähten 1,1 liegen zwei ebenso dicke und ebenso lange Platindrähte 2,2, die unten miteinander verbunden sind. Sie werden an ihren freien Enden mit dem Teil *R*

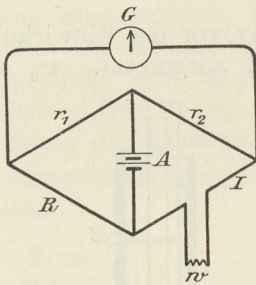


Abb. 119.

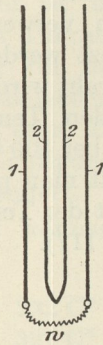


Abb. 120.

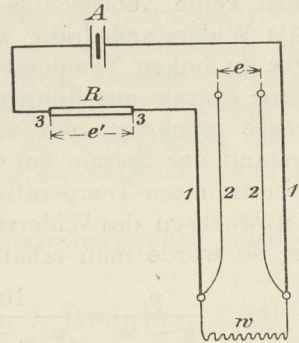


Abb. 121.

der Brücke verbunden. In diesen beiden Drähten wird ebenfalls der Widerstand *x* erzeugt, da in ihnen dieselbe Temperaturverteilung herrscht wie in den Drähten 1,1. Man hat sonach:

$$\frac{w + x}{R + x} = \frac{r_2}{r_1}.$$

Hält man *r*₁ = *r*₂, so wird $w + x = R + x$,
 $w = R$.

Der Einfluß von *x* ist also beseitigt.

Zur Messung des Widerstandes *w*, unbeeinflusst von *x*, ist auch noch folgender Weg möglich, vgl. Abb. 121 und 118. Durch die Stromquelle *A* wird durch die Drähte 1,1 des Pyrometers, den Widerstand *w* und den Widerstand *R*, der genau bekannt sein muß, ein Strom geschickt. Man mißt nun mit einer Nullschaltung (ähnlich wie die Lindecksche) den Spannungsabfall an den Enden des Widerstandes *R* und an den Enden des Meßwiderstandes *w*, indem man die Vorrichtung zur Messung des Spannungsgefälles einmal an die Enden 3,3 des Widerstandes *R*, das andere Mal an die dünnen Drähte 2,2 (im Nebenschluß zu *w*) anlegt. Ist das Spannungsgefälle an den Enden des Widerstandes *w* gleich *e*, dasjenige an den Enden des Widerstandes *R* gleich *e'*, und *i* die Stromstärke im Kreise, so erhält man

$$e = i w, \quad e' = i R,$$

folglich

$$w = R \frac{e}{e'}.$$

Zur Eichung des Pyrometers ist nur die Kenntnis der Widerstände bei zwei genau bekannten Temperaturen notwendig. Man wählt in der Regel die Temperaturen 0 und 100 C°, oder auch die Temperaturen 0 und den Siedepunkt des Schwefels. Mit Hilfe der so gemessenen Widerstände kann man die Konstanten der Gl. 8 bestimmen.

Das Pyrometer ist zur Messung in kleinen Räumen ungeeignet, da es selbst einen verhältnismäßig großen Raum einnimmt.

Die Firma Heraeus liefert Widerstandspyrometer in Quarzglas eingeschmolzen, die bis zu 900 C° verwendbar sind.

d) Optische Temperaturmessung.

177. Die optische Temperaturmessung beruht auf dem Gesetz, daß die von einem Körper ausgesandte Strahlungsenergie (Lichtstärke) mit steigender Temperatur zunimmt. Kennt man den Zusammenhang zwischen dieser Energie und der Temperatur, so kann man durch Messung der ersteren auf die Temperatur schließen.

Der Anstieg der Lichtstärke mit dem Anstieg der Temperatur ist außerordentlich groß. Setzt man beispielsweise die von einem Stoff bei 1000 C° ausgestrahlte Lichtstärke für rotes Licht (Wellenlänge 0,656 μ) gleich 1, so ist die Lichtstärke bei 1500 C° über 130 und bei 2000 C° über 2100.

Daraus erklärt sich auch die Möglichkeit, bereits mit dem bloßen Auge angenähert die Temperatur festzustellen, wenn auch nur vergleichsweise.

Verfeinern kann man dieses bloße Schätzungsverfahren durch photometrischen Vergleich der Strahlungsstärke des Körpers, dessen Temperatur festzustellen ist, mit der Strahlungsstärke eines Vergleichskörpers von bekannter Temperatur.

Hier liegt aber eine Schwierigkeit vor. Die Strahlungsstärke ist nämlich nicht nur abhängig von der Temperatur des erhitzten Stoffes, sondern auch von seiner Eigenart und Oberflächenbeschaffenheit. Verschiedene Stoffe haben bei gleicher Temperatur verschieden starkes Strahlungsvermögen.

Kirchhoff erkannte, daß nur für einen solchen Stoff das Strahlungsvermögen ausschließlich von der Temperatur abhängig und von der Art des Stoffes und seiner Oberfläche unabhängig ist, der bei Bestrahlung alle Strahlen absorbiert, keine zurückwirft oder hindurchläßt. Er nannte einen solchen idealen Körper einen „absolut schwarzen Körper“. Er wird mit sehr großer Annäherung durch einen Hohlraum mit so enger Öffnung dargestellt, daß die ausgesandten Strahlen im Innern vor ihrem Austritt hinreichend oft reflektiert werden (Wien und Lummer, *L₂ 9*). Bringt man einen solchen schwarzen Körper durch Heizung von außen auf gleichmäßige Temperatur (durch Bäder oder elektrische Heizung) und beobachtet die Strahlung durch die kleine Öffnung, so ergibt sich tatsächlich, daß die Stärke der Strahlung nur noch von der Temperatur abhängt (Lummer und Kurlbaum, *L₂ 10*).

Magnesia, Kohle und Platin sind Stoffe, die bei derselben Temperatur sehr verschiedene Strahlungsstärke besitzen, also verschieden hell erscheinen. Innerhalb eines „schwarzen Körpers“ erhitzt, strahlen sie alle die gleiche Energie aus, so daß alle Umrisse verschwinden und die Körper weder voneinander noch von den Wänden des schwarzen Körpers unterscheidbar sind.

178. Optische Pyrometer werden stets derart geeicht, daß man die Stärke der Strahlung eines schwarzen Körpers bei verschiedenen Temperaturen feststellt, die durch ein Thermoelement gemessen werden. Benutzt man ein so geeichtes Pyrometer zur Temperaturmessung, so gibt es immer die Temperatur an, die ein schwarzer Körper haben würde, der die gleiche Strahlungsstärke besitzt, wie der

gemessene Körper. Man sagt, es zeigt die „schwarze Temperatur“ des zu messenden Körpers an. Diese schwarze Temperatur liegt um so mehr unterhalb der wirklichen, je kleiner das Strahlungsvermögen des zu messenden Körpers ist. Man kann aber in vielen Fällen die Bedingungen, unter denen man die Strahlung des zu messenden Körpers feststellt, denen nähern, die dem schwarzen Körper entsprechen. Mißt man z. B. optisch die Temperatur eines Körpers im Innern eines Ofenraums, in dem freie Flamme nicht vorhanden ist, so kann der Ofenraum, wenn er durch eine verhältnismäßig kleine Öffnung angesichtet wird, angenähert als schwarzer Körper gelten; man mißt unter diesen Umständen die wirkliche Temperatur des Körpers, wenn er die gleiche Temperatur, wie der Ofenraum hat. Vielfach kann man die Bedingung des schwarzen Körpers dadurch erfüllen, daß man in den Raum, dessen Temperatur zu messen ist, ein am Boden geschlossenes Eisen- oder Porzellanrohr einbringt. Hat dieses die Raumtemperatur angenommen, so gibt die mit einem optischen Pyrometer gemessene Temperatur des Bodens des Rohres die wirkliche Temperatur. Es ist natürlich vorausgesetzt, daß die Masse des Rohres im Verhältnis zur Masse der Ofenteile, die Träger der zu messenden Temperatur sind, nicht zu groß ist, so daß es beim Einbringen die Temperatur merklich herabdrückt. Eisen und Kohle nähern sich dem schwarzen Körper so weit, daß ihre schwarze Temperatur gleich ihrer wirklichen gesetzt werden kann.

Am meisten entfernt sich von den Bedingungen eines schwarzen Körpers das polierte Platin. Bei einer Temperatur von 1500 C° entspricht seine Strahlungsstärke für rotes Licht der eines schwarzen Körpers von nur 1375 C° . Die schwarze Temperatur ist also in diesem Falle 1375 C° . Bei 1100 C° würde die schwarze Temperatur des blanken Platins etwa 1010 C° sein. Bei Eisen liegt der Fall wesentlich günstiger. Bei einer Temperatur von etwa 1000 C° würde das optische Pyrometer um 30 C° zu niedrig anzeigen, wenn das Eisen nicht innerhalb eines schwarzen Körpers gemessen wird.

Viel größer können die Fehler werden, wenn die Temperatur eines Körpers optisch gemessen wird, der Licht reflektiert, das von anderen Körpern, die höhere Temperatur haben als er selbst (z. B. Ofenwände, Flammgase), auf ihn fällt. Dann gibt das optische Pyrometer zu hohe Ablesungen. Man kann sich in solchen Fällen damit helfen, daß man ein Rohr bis auf den Körper, dessen Temperatur zu messen ist, heranschiebt. Dieses schaltet das Licht von der höher erhitzten Umgebung aus. Man stellt das Pyrometer auf den Kreis ein, den die Rohröffnung auf dem Körper einschließt.

Hat das Pyrometer nur zur vergleichweisen Feststellung der Temperatur zu dienen, handelt es sich beispielsweise nur darum, eine bestimmte Temperatur in einem bestimmten Ofen immer wieder zu treffen, so sind die genannten Vorsichtsmaßregeln nicht immer erforderlich.

179. Immerhin bietet die Anwendung der optischen Pyrometer für die Praxis in manchen Fällen Schwierigkeiten, die es erklärlich machen, daß diese bequem zu handhabenden und an und für sich genau arbeitenden Instrumente in praktischen Betrieben verhältnismäßig wenig Eingang finden. Glühende Metallblöcke überziehen sich beispielsweise mit einer schlecht wärmeleitenden dunklen Oxydkruste, die an der der Beobachtung zugänglichen Oberfläche bereits soweit abgekühlt ist, daß sie fast schwarz erscheint, während der darunter befindliche Block noch hellrot ist. Deutlich bemerkt man dies beim Schmieden solcher Blöcke. Beim Druck oder Schlag fällt die Kruste teilweise ab und läßt vorübergehend das helle Innere erscheinen. Man muß sich dann mit der Temperaturmessung beeilen, weil sich die Kruste rasch neu bildet. Auch die Messung der Temperatur von flüssigen Metallen in der Gießpfanne ist mit Schwierigkeiten verknüpft, während die Messung des flüssigen Metalls im Ofen bequem möglich ist. In der Pfanne

wird das Metall ebenfalls von einer kälteren Schlackenkruste bedeckt, die sich schnell nachbildet und so die Messung erschwert.

Die Feststellung von Gießtemperaturen in Gießereien würde z. B., wenn sie laufend und zuverlässig erfolgen könnte, einem großen Bedürfnis der Praxis entgegenkommen. Leider haben sich hierbei die Angaben des optischen Pyrometers, trotz ihrer an und für sich großen Genauigkeit, angesichts der obengenannten Übelstände unsicherer erwiesen, als die Schätzungen geübter Gießer, die nicht nur auf Grund der Strahlung, sondern auch auf Grund einer ganzen Reihe anderer Merkmale die jeweilig zweckmäßigste Gießtemperatur sehr sicher einschätzen.

180. Farbschätzung mit dem Auge. Mit steigender Temperatur geht die Farbe des von glühenden Körpern ausgestrahlten Lichts von schwarz, rot, gelb, nach weiß über. Die Angaben über die ungefähren, den einzelnen Temperaturen entsprechenden Farben weichen außerordentlich stark voneinander ab, wie das bei Beschreibung von Farben nicht anders zu erwarten ist. In der folgenden Tabelle sind die verschiedenen Angaben hierüber einander gegenübergestellt, und zwar die von Pouillet (L₂ 11), von M. White und Taylor (L₂ 12) und von H. M. Howe (L₂ 13).

C°	Pouillet	White und Taylor	Howe
500	→ 525 Beginnende Rotglut		→ 470 Niedrigste, im Dunkeln sichtbare Rotglut
600		→ 566 Dunkelrot	→ 550 } Dunkelrot
		→ 635 Dunkelkirschrot	→ 625 }
700	→ 700 Dunkelrot		→ 700 Kirschrot
		→ 746 Kirschrot	
800	→ 800 Beginnende Kirschrotglut		
		→ 843 Hellkirschrot, Hellrot	→ 850 Hellrot
900	→ 900 Kirschrot	→ 900 Orange	
		→ 941 Hellorange	→ 950 } Gelb
1000	→ 1000 Hellkirschrot, Hellrot	→ 1000 Gelb	→ 1000 }
		→ 1080 Hellgelb	→ 1050 Hellgelb
1100	→ 1100 Dunkelorange		→ 1150 Weiß
1200	→ 1200 Hellorange	→ 1205 Weiß	
1300	→ 1300 Weiß		
1400			
1500	→ 1500 } Blendend weiß		
1600	→ 1600 }		

Wenn die Temperaturschätzung aus der Farbe immer von derselben Person geschieht, die über genügend Übung verfügt, so ist es mit ihrer Hilfe möglich, eine bestimmte Temperatur für irgendeinen technischen Zweck ziemlich sicher wieder einzustellen. Wesentlich schwieriger und unsicherer ist das Schätzen verschiedener Temperaturen, und völlig unmöglich ist eine Anweisung an eine zweite Person, mittels einer genannten Farbe eine bestimmte Temperatur einzustellen, da die Begriffe über die verschiedenen Farbtöne sehr subjektiv sind und erfahrungsgemäß von jedem anders verstanden werden. Dafür ist ja die vorstehende Tabelle ein überzeugender Beweis.

Ein solches Verfahren ist nur zulässig, wenn es auf die sichere Einstellung der Temperatur nicht genau ankommt, also einige hundert Grade für den bestimmten Zweck nichts ausmachen. Anders ist es aber in Fällen, wo ein Unterschied von wenigen Graden wesentlich verschiedene Ergebnisse liefern kann. Ein kennzeichnendes Beispiel hierfür ist z. B. die sogenannte Abschreckbiegeprobe bei Eisenkohlenstoff-Legierungen.

Hierbei sollen Eisenstäbe nach dem Abschrecken von einer Temperatur *t* aus in Wasser bei der Biegung bestimmten Anforderungen entsprechen, von denen die Abnahme der Lieferung abhängt. Die Temperatur *t* ist in den Lieferungsvorschriften meist durch die Glühfarbe angegeben, z. B. als „Kirschrotglut“. Wie wir später sehen werden (II B, 19—76) kommt es nun bei Eisenkohlenstoff-Legierungen darauf an, ob die Abschreckhitze *t* oberhalb des Umwandlungspunktes *A_{r1}* von etwa 700 C°, oder darunter liegt. Im ersteren Falle treten wesentliche Änderungen der Festigkeitseigenschaften des Metalls ein, im letzteren Falle sind diese Änderungen nur geringfügig. Demnach fallen die Ergebnisse der Abschreckbiegeprobe sehr verschieden aus, je nachdem ob die durch die Glühfarbe geschätzte Abschreckhitze einige Grade über oder einige Grade unter der obengenannten Grenztemperatur liegt. Dadurch entsteht Unsicherheit in der Abnahme.

181. Photometrische Verfahren. Bereits Becquerel (*L₂* 14) bediente sich 1862 dieses Mittels. Er verglich das von dem glühenden Körper ausgestrahlte rote Licht mit dem roten Licht einer Normallampe. Rote Strahlen sind deswegen gewählt, weil der Vergleich verschiedenfarbiger Lichtquellen ohne weiteres nicht möglich ist, und ferner aus dem Grund, weil bei niedrigen Hitzegraden vorwiegend rote Strahlen ausgesandt werden und bei Benutzung des roten Lichts zum Vergleich die Messung auch bis zu niederen Wärmegraden möglich ist. Die Messung beruht darauf, daß der glühende Körper einen Teil, die Normallampe einen andern Teil des Gesichtsfeldes dicht daneben erleuchtet, und daß durch besondere Vorrichtungen die beiden Felder gleich hell gemacht werden.

Das letztere wird z. B. von H. Le Chatelier durch Verstellen der Öffnung einer Blende erreicht, die von der Strahlung des glühenden Körpers oder der Normallampe nur einen Teil in das Gesichtsfeld treten läßt. Je heller die Strahlung des Körpers, um so mehr muß davon abgeblendet werden, um die Helligkeit gleich der der Normallampe zu machen. Die zu messende Helligkeit ist sonach gleich einer dem Instrument zugehörigen Konstanten geteilt durch die Fläche der Eintrittsöffnung der Blende.

Bei dem Pyrometer von Wanner wird die Einstellung der Strahlung des glühenden Körpers auf gleiche Helligkeit mit der der Normallampe durch eine Polarisationsvorrichtung bewirkt, und schließlich beim Pyrometer von Holborn und Kurlbaum durch Änderung der Stromstärke einer elektrischen Normalglühlampe.

182. Das Wiensche Gesetz. Ist der erhitzte Körper absolut schwarz, so gilt für die Strahlungsenergie das Gesetz

$$E_\lambda = c_1 \lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{c_2}{\lambda T}} \dots \dots \dots (10)$$

worin *E_λ* die Strahlungsenergie für Strahlen von der Wellenlänge *λ*, *c₁* und *c₂* Konstante und *T* die absolute Temperatur bedeuten.

Wählt man nur Licht einer Wellenlänge λ und vergleicht die Energie der Strahlung E_1 und E_2 eines und desselben schwarzen Körpers bei verschiedenen Temperaturen T_1 und T_2 , so ergibt sich nach Gl. 10

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{e^{-\frac{c_2}{\lambda T_2}}}{e^{-\frac{c_2}{\lambda T_1}}}$$

oder

$$\ln \frac{E_2}{E_1} = \frac{c_2}{\lambda} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \dots \dots \dots (11)$$

Wählt man die Strahlungsstärke E_1 bei einer bestimmten Temperatur T_1 als Einheit des Vergleichmaßstabes, so kann man für alle anderen Temperaturen T das Verhältnis E/E_1 ermitteln, oder umgekehrt aus dem gemessenen Verhältnis E/E_1 die Temperatur T feststellen.

Das Verhältnis E/E_1 ergibt sich aus dem Vergleich der Lichtstärke des glühenden Körpers für die Wellenlänge λ mit der Lichtstärke der Normlampe für gleiche Wellenlänge.

183. Das Wannersche Pyrometer (Phys. Zeitschr. 3, 112; 1902). Als Vergleich dient eine kleine 6-Volt-Glühlampe, die durch einen Akkumulator gespeist wird. Das Licht von dem glühenden Körper und das von der Glühlampe wird durch ein Prisma in das Spektrum zerlegt, von dem nur ein kleiner Teil im Rot zur Messung benutzt wird. Alsdann werden die Strahlen beider Lichtquellen in zwei aufeinander senkrechten Ebenen polarisiert. Dann kann die Lichtstärke jeder der beiden Strahlungen solange durch Drehen eines Nicols verändert werden, bis sie einander gleich sind. Der Drehwinkel des Nicols gibt dann ein Maß für E/E_1 .

Die Bauart des Pyrometers ist in der Abb. 122 schematisch erläutert. Das Licht der Vergleichsglühlampe wird durch ein in der Abb. 122 nicht gezeichnetes

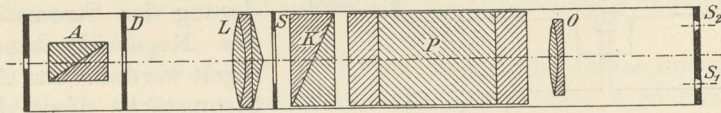


Abb. 122.

Prisma durch den Schlitz S_1 in das Instrument geschickt; dasjenige des glühenden Körpers, dessen Temperatur zu messen ist, tritt durch den Schlitz S_2 ein. Hinter dem Objektiv O treten die beiden Strahlenbündel durch das Prisma P mit gerader Durchsicht und werden darin in zwei Spektren zerlegt. Die beiden Spektren gelangen sodann in das doppeltbrechende Prisma K , durch das jeder Lichtstrahl in zwei aufeinander senkrecht stehenden Ebenen polarisiert wird. Der Schlitz S schaltet alles Licht bis auf einen kleinen Teil des Spektrums im Rot aus, so daß nur monochromatisches Licht von der Wellenlänge $\lambda = 0,656 \mu$ übrigbleibt. Dieses geht durch das Doppelprisma und die Linse L , wodurch acht Spaltbilder erzeugt werden. Zwei derselben, das eine von dem glühenden Körper, das andere von der Vergleichslampe herrührend und in zwei senkrecht aufeinanderstehenden Ebenen polarisiert, berühren sich im Gesichtsfeld. Die übrigen Spaltbilder werden von der Blende D ausgeschaltet. Wird nun der Analysator A um die Achse des Instrumentes gedreht, so kann das eine der beiden Spaltbilder lichtstärker, das andere lichtschwächer gemacht werden. Der Drehwinkel φ des Analysators, bei dem beide Spaltbilder gleiche Helligkeit haben, wird abgelesen. Dann verhalten sich die beiden Helligkeiten E vom glühenden Körper und E_0 von der Lampe wie

$$E/E_0 = \text{tg}^2 \varphi.$$

Da nach dem Wienschen Gesetz (Gl. 11)

$$\ln \frac{E}{E_0} = \frac{c_2}{\lambda} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right),$$

da ferner die Konstante $c_2 = 14500$ und $\lambda = 0,656 \mu$ ist, so läßt sich aus dem gemessenen Verhältnis E/E_0 die Temperatur T berechnen, wenn die absolute Temperatur T_0 der Vergleichslichtquelle durch Einstellen des Instrumentes auf einen schwarzen Körper bekannter Temperatur ermittelt ist.

Die Lichtstärke der Vergleichsglühlampe des Pyrometers wechselt mit der Stromstärke. Sie muß deswegen in häufigen Zwischenräumen auf Normallichtstärke eingestellt werden. Zu diesem Zwecke wird eine Amylazetatflamme von bestimmter Flammenhöhe benutzt, die ihr Licht auf eine kleine Mattscheibe vor dem Spalt S_2 wirft. Der Analysator wird auf einen bestimmten, durch eine Marke angegebenen Winkel eingestellt, und der Strom der Glühlampe wird durch einen Widerstand so lange geändert, bis die Helligkeit der Amylazetatflamme und der Vergleichsglühlampe im Instrument gleich erscheinen. Die kleine Mattscheibe ist nicht mit Fingern anzufassen, da sie sonst mehr Licht durchläßt. Man stellt zweckmäßig immer dieselbe Stelle der Mattscheibe vor den Spalt.

Ein Nachteil des Instrumentes ist der große Lichtverlust durch die Polarisationsvorrichtungen, so daß es nur für Temperaturen von 900 C° aufwärts verwendbar ist. Beim Härten von Stahl spielt aber gerade das darunterliegende Temperaturbereich eine wichtige Rolle.

184. Das Pyrometer von Holborn und Kurlbaum (L_2 16), vgl. Abb. 123. Als Vergleichslichtquelle dient eine von den beiden Akkumulatoren A gespeiste

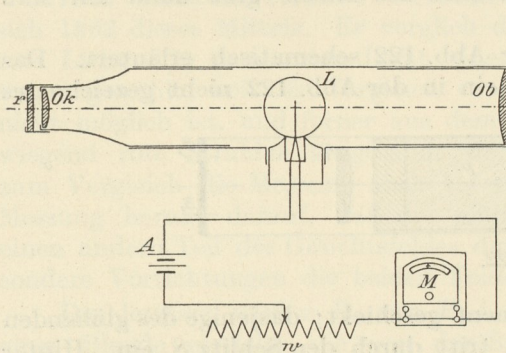


Abb. 123.

4-Volt-Glühlampe L , auf deren Glühfaden das Okular Ok scharf eingestellt ist. Die Lichtstärke der Lampe kann durch Veränderung der Stromstärke mittels des Regelwiderstandes w geregelt werden. Zur Ablesung der Stromstärke dient das Ampere-meter M . Die beiden übereinanderliegenden Bilder des Lampenfadens und des glühenden Körpers werden verglichen. Die Lichtstärke der Lampe L wird

mittels des Widerstandes w so lange geändert, bis der Faden der Lampe in dem Bilde des glühenden Körpers verschwindet, also beide gleiche Helligkeit zeigen. Die am Instrument M abgelesene Stromstärke dient dann zur Ermittlung der Temperatur t des glühenden Körpers. Für Temperaturen bis herunter zu 800 C° benutzt man die Rotscheibe r vor dem Okular. Unter 800 C° macht man die Messung ohne Rotscheibe, da dann der Glühfaden selbst rot ist. Man kann so Temperaturablesungen bis herunter zu 600 C° ausführen. Übersteigt die zu messende Helligkeit die Temperatur des Glühfadens (etwa 1500 C°), so wird die Strahlung durch die doppelte Reflexion eines Prismensatzes p vor dem Objektiv Ob vermindert.

Jede Lampe wird durch Vergleich mit einem schwarzen Körper geeicht, dessen Temperatur mittels des Thermo-elementes gemessen wird. Die Beziehung zwischen der Stromstärke C der Lampe und der zu messenden Temperatur entspricht einer Gleichung

$$C = a + bt + ct^2.$$

Man braucht deswegen die Lampe nur für drei Punkte zu eichen. In einer Tabelle wird dann die Beziehung zwischen Stromstärke der Lampe und Temperatur festgelegt. Der Regelwiderstand w ist an dem Träger des Fernrohres des Instrumentes bequem angebracht. Man liest die Stromstärke am Amperemeter M ab und entnimmt der Tabelle die zugehörige Temperatur t .

Die Lampen müssen gut altern. Wenn man die Vorsicht gebraucht, die Lampe nie länger brennen zu lassen, als zur Einstellung nötig ist, so bleibt sie lange unverändert. Jedem Apparat sind drei Glühlampen mit Eichschein der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt beigegeben. Man nimmt nur eine Lampe in Gebrauch und benutzt eine von den beiden anderen zeitweise als Kontrolle.

185. Férys Pyrometer ($L_2 17$). Das Licht des glühenden Körpers wird durch ein Objektiv auf die Warmlötstelle eines kleinen Kupfer-Konstantan-Thermoelementes geworfen, in dessen Stromkreis ein Galvanometer Deprez d'Arsonval eingeschaltet ist. Durch die Strahlung wird die Warmlötstelle erhitzt, und eine von der Energie der Strahlung abhängige Thermokraft wird in dem Thermoelement erzeugt. Die Öffnung des von dem glühenden Körper einfallenden Strahlenkegels muß ein für allemal unveränderlich erhalten werden.

e) Selbstaufzeichnung der Temperatur.

186. Zur Selbstaufzeichnung eignen sich alle Pyrometer, bei denen nicht wie beim Wannerschenschen und Holborn-Kurlbaumschen Pyrometer eine subjektive Einstellung nötig ist, also das Quecksilberthermometer, das Thermoelement, das Widerstandspyrometer und das Férysche Pyrometer.

Beim Quecksilberthermometer kann z. B. das Bild des Quecksilbermeniskus und der dazugehörige Skalenteil laufend oder unterbrochen auf einen bewegten lichtempfindlichen Papierstreifen übertragen werden.

Bei den Instrumenten, die auf Galvanometer einwirken, läßt sich die Anzeige des Galvanometers auf zweierlei Weise selbsttätig aufzeichnen, nämlich mechanisch und photographisch.

Von dem ersteren Weg ist z. B. bei den Selbstaufzeichnern der Firma Siemens & Halske Gebrauch gemacht. Die Temperatur wird mittels Thermoelement und Zeigergalvanometer gemessen. Die Nadel z des letzteren (Abb. 124) wird durch einen Bügel b in bestimmten Zeiträumen vermittels eines Uhrwerks in der Pfeilrichtung 1 vorübergehend heruntergedrückt. Der Stift s drückt auf den Papierstreifen p_1 , der durch dasselbe Uhrwerk in der Richtung des Pfeiles 2 mit bestimmter Geschwindigkeit bewegt wird. Unter dem Papierstreifen p_1 liegt ein Farbband f ; bei jedem Druck des Bügels schreibt somit der Stift s einen Punkt auf das Papier p_1 . Die Zeiten werden auf dem aus der Vorrichtung herausgenommenen Papierstreifen in der Richtung des Pfeiles 2, die Temperaturen längs der nach einem Kreisbogen gekrümmten Ordinaten gemessen.

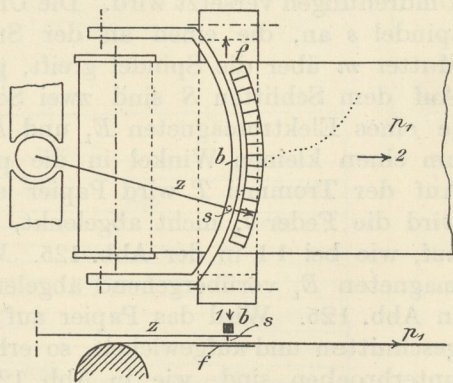


Abb. 124.

Das Instrument kann zur Überwachung des Betriebes, z. B. Messung der Temperatur des Gebläsewindes bei Winderhitzern, der Temperatur von Glühöfen usw. recht gute Dienste leisten.

Der zweite Weg der Selbstaufzeichnung vom Galvanometer aus mit Hilfe des lichtempfindlichen Papiers ist folgender. An Stelle des Zeigergalvanometers

wird ein Spiegelgalvanometer benutzt. Der Spiegel wirft das Bild eines erleuchteten schmalen Schlitzes durch einen zweiten Schlitz, der senkrecht zum ersten ist und in der Ausschlagebene des Galvanometers liegt, auf das lichtempfindliche Papier und zeichnet auf diesem einen kleinen quadratischen Fleck, falls das Papier in Ruhe ist, und eine Schaulinie, falls sich das Papier in einer Ebene senkrecht zur Ausschlagsebene des Galvanometers bewegt. Die Schaulinie ist eine Gerade, wenn das Galvanometer keinen Ausschlag hat. Wenn das Galvanometer Ausschläge zeigt, so wird durch den Spiegel eine Schaulinie abgebildet, deren Koordinaten in der Bewegungsrichtung des Papiers die Zeiten, in der dazu senkrechten Richtung die Größe der Ausschläge und damit die Temperaturen angeben.

In praktischen Betrieben herrschen gewöhnlich starke Erschütterungen; es empfiehlt sich dann die mechanische Aufzeichnung. Die Spiegelgalvanometer sind gegen Erschütterungen meist zu empfindlich.

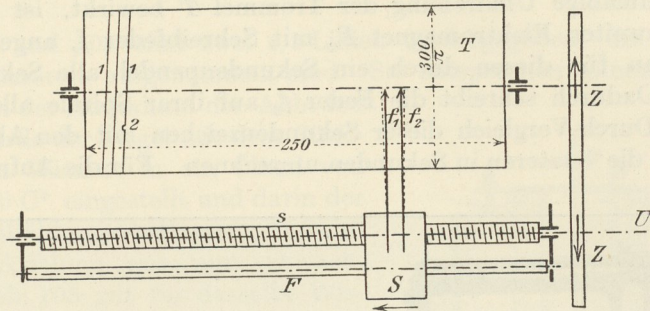
Zur Selbstaufzeichnung von z, t -Linien dagegen sind nur die Vorrichtungen mit optischer Übertragung durch Spiegelgalvanometer verwendbar. Wie wir später sehen werden, ist die Selbstaufzeichnung für die Aufnahme von z, t -Kurven nur eine Bequemlichkeit. Man erreicht mittels der später zu beschreibenden nicht selbsttätig wirkenden Vorrichtungen dieselbe Genauigkeit. Die Behauptung, daß bei Selbstaufzeichnung größere Genauigkeit erzielt werde, ist unbegründet.

3. Die Verfahren zur Aufnahme der z, t , $\Delta z, t$ und $t, \Delta e$ -Linien.

187. Die Zeitmessung kann mit der gewöhnlichen Sekundenuhr geschehen. Damit aber der Beobachter bei der Aufnahme der z, t - und $\Delta z, t$ -Linien seine Aufmerksamkeit den Vorgängen in der erstarrenden und abkühlenden Schmelze schenken kann, ist es zweckmäßig, zur Zeitmessung einen Zeitschreiber (Chronographen) heranzuziehen. Hierzu empfiehlt sich ein Apparat, wie er von Richard Frères, Paris und von der Firma Toepfer & Sohn, Potsdam, Mamonstraße, geliefert wird (vgl. Abb. 125 und 126). Er besteht aus einer Messingtrommel T , die durch ein Uhrwerk U mit Hilfe der Zahnräder Z in gleichmäßige Umdrehungen versetzt wird. Die Uhrwerkswelle treibt unmittelbar die Schraubenspindel s an, die einen an der Stange F geführten Schlitten S , der mit einer Mutter m über die Spindel greift, parallel zur Drehachse der Trommel T bewegt. Auf dem Schlitten S sind zwei Schreibfedern f_1 und f_2 angebracht. Vermittels je eines Elektromagneten E_1 und E_2 kann jede der Federn f bei Stromschluß um einen kleinen Winkel in die punktierte Lage (Abb. 125) abgelenkt werden. Auf der Trommel T wird Papier aufgespannt. Ist das Uhrwerk in Gang und wird die Feder f_1 nicht abgelenkt, so zeichnet sie auf dem Papier eine Spirale auf, wie bei 1 1 in der Abb. 125. Wird dagegen die Feder f_1 durch den Elektromagneten E_1 vorübergehend abgelenkt, so beschreibt sie ein Zeichen, wie bei 2 in Abb. 125. Wird das Papier auf der Trommel parallel zur Trommelachse aufgeschnitten und aufgewickelt, so erhält man gerade Linien, die durch die Zeichen 2 unterbrochen sind, wie in Abb. 127. Die Trommel T hat einen Umfang von 300 mm und macht in 1 Minute 1 Umdrehung. Die Zeitdauer zwischen zwei durch Schließen des Stromes im Elektromagnet gegebenen Zeichen ist proportional dem Abstand $r_1, r_2 \dots$ in Abb. 128. Zur Messung von r wird immer der Beginn α des Zeitzeichens verwendet, da das Ende von der Dauer des Stromschlusses abhängt, die willkürlich ist. Da für $r = 300$ mm die Zeit 1 Minute ist, so gibt $r/300$, wenn r in Millimetern gemessen wird, die Zeit in Minuten an, die zwischen den beiden Zeitzeichen verstrichen ist.

Der Strom für den Elektromagnet wird durch einen Akkumulator *A* geliefert. Der Stromschluß erfolgt durch einen Drücker *Dr*, ähnlich wie er für die Telegraphie verwendet wird (vgl. Abb. 129). *Cr* ist der Zeitschreiber.

Abb. 125.



s: 2 Gänge rechts, Steigung 6mm

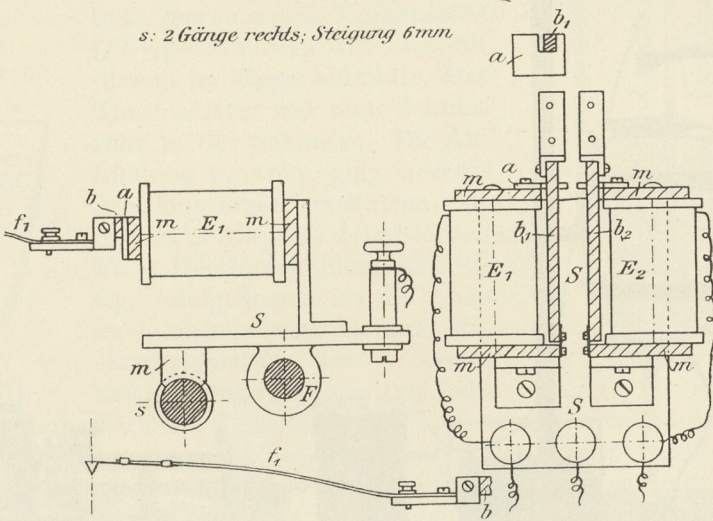
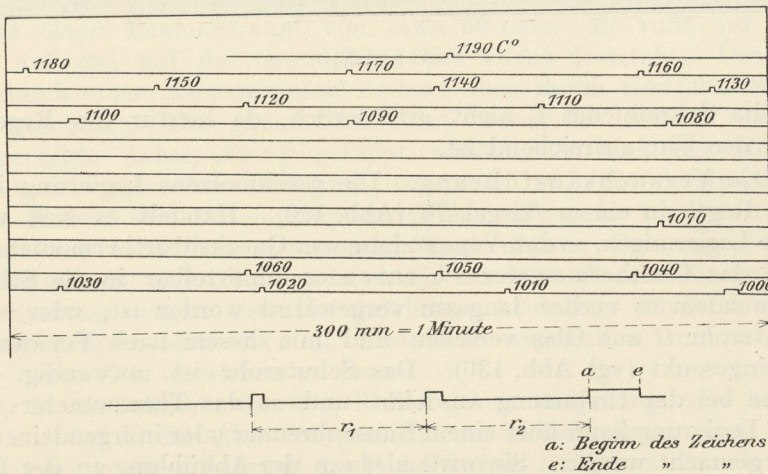


Abb. 126.

Abb. 127.



a: Beginn des Zeichens
e: Ende " "

Abb. 128.

Ebenso wie es für die Ermittlung der z, t -Linien genügt, die Temperatur nur vergleichsweise richtig zu ermitteln, genügt auch für die Feststellung der Zeit vergleichsweise Genauigkeit. Man kann sich deswegen für die meisten Fälle damit begnügen, die Abstände $r_1, r_2 \dots$ in Millimetern zu messen. Um auch wirkliche Zeitmessungen ausführen zu können, selbst für den Fall, daß das Uhrwerk nicht ganz gleichmäßige Umdrehung der Trommel T bewirkt, ist an dem Schlitten S noch ein zweiter Elektromagnet E_2 mit Schreibfeder f_2 angebracht. Der Stromschluß kann für diesen durch ein Sekundenpendel alle Sekunden herbeigeführt werden. Dadurch schreibt die Feder f_2 auf ihrer Spirale alle Sekunden ein Zeitzeichen. Durch Vergleich dieser Sekundenzeichen mit den Abständen r_1, r_2 kann man dann die letzteren in Sekunden umrechnen. Für die Aufnahme von z, t -Linien

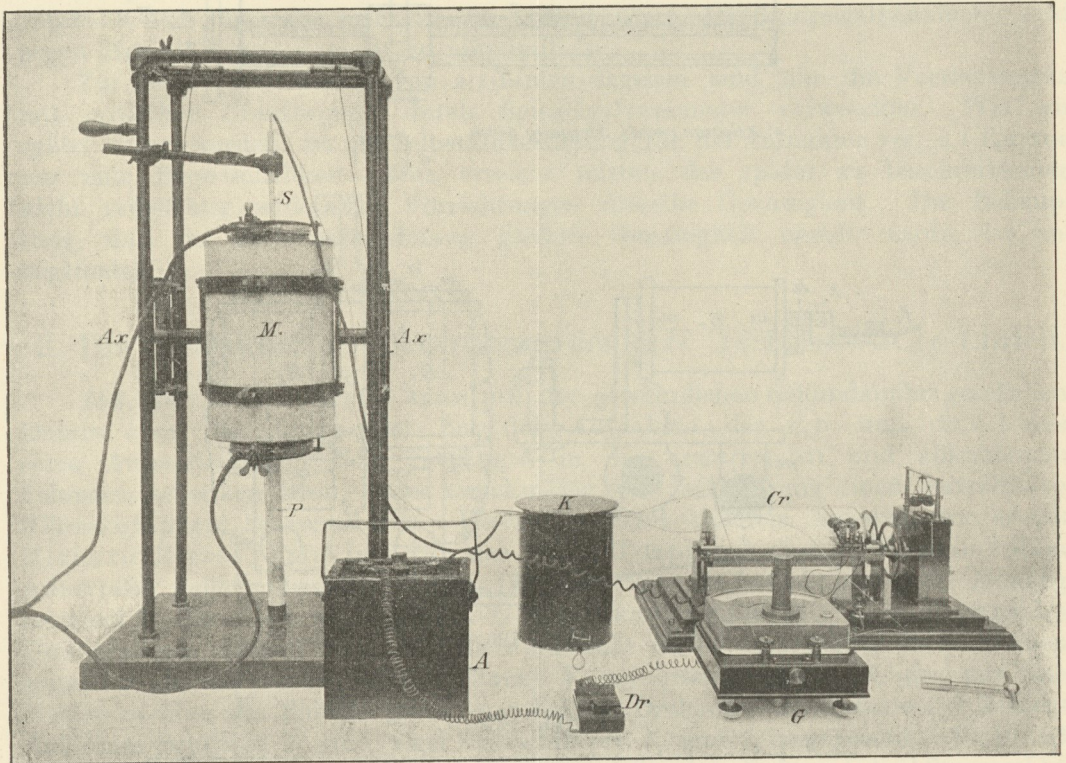


Abb. 129.

ist die zweite Schreibfeder f_2 nicht erforderlich, da hierfür die Regelmäßigkeit des Ganges der Uhr ausreichend ist.

188. Die Versuchsausführung. Die geschmolzene Legierung Fl befindet sich in der Regel in einem Tiegel T_i (Abb. 130). Handelt es sich um niedrig schmelzende Legierungen, so daß Verwendung von Quecksilberthermometern möglich ist, so wird das Glasthermometer Th entweder unmittelbar in die Schmelze eingetaucht, nachdem es vorher langsam vorgewärmt worden ist, oder es wird mit einem Schutzrohr G aus Glas versehen und mit diesem nach Vorwärmen in die Schmelze eingesenkt (vgl. Abb. 130). Das Schutzrohr ist notwendig, wenn sich die Schmelze bei der Erstarrung ausdehnt und so das Thermometer zerdrücken würde. Die Legierung kann über einem Bunsenbrenner oder in irgendeinem Schmelzofen flüssig gemacht werden. Sie wird alsdann der Abkühlung an der freien Luft, oder besser nach Einsetzen in einen zylindrischen Hohlraum überlassen, der die

unmittelbare Wirkung von Luftzug abhält. Am Thermometer beobachtet man den Temperaturabfall während der Abkühlung. Man ermittelt die Zeit Δz , die für den Abfall der Temperatur um 1 C° (bei sehr genauen Messungen um $0,1\text{ C}^\circ$) erforderlich ist. Die Zeitmessung geschieht mit dem Zeitschreiber. Zur Ablesung der Temperatur empfiehlt sich Verwendung eines Kathetometers mit Fadenzug im Fernrohr.

In den Abb. 104 und 105 sind zwei z, t -Linien wiedergegeben, die mit Hilfe des Quecksilberthermometers aufgenommen sind. Sie entsprechen reinem Wismut.

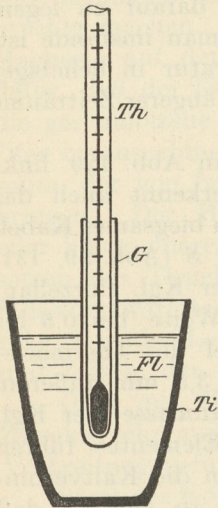


Abb. 130.

Bei der Aufnahme der Abb. 104 wurde der Tiegel mit dem flüssigen Wismut in ein Ölbad von 180 C° eingestellt und darin der Abkühlung überlassen. Die Unterkühlung war nur schwach. Abb. 105 gilt für dasselbe Wismut, das in einem Heraeusofen (189) geschmolzen war und mit diesem im Tiegel abkühlte. Das Thermometer war ohne Schutzrohr in der Schmelze. Die Abkühlung im Ofen ging wesentlich langsamer vonstatten, als in dem in Abb. 104 dargestellten Falle. Die Unterkühlung ist kräftig, infolgedessen ist die Linie auch nicht wieder bis zum Erstarrungspunkt des Wismuts $269,5\text{ C}^\circ$ heraufgestiegen (vgl. 156).

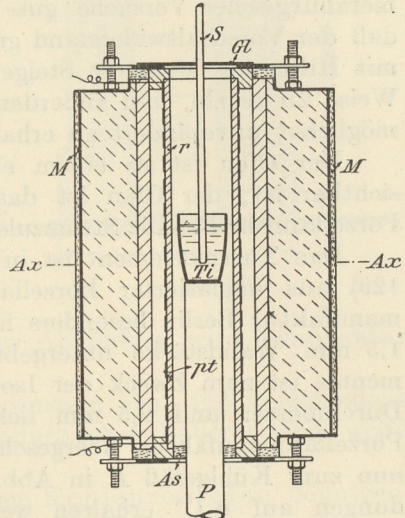


Abb. 131.

189. Für oberhalb 400 C° schmelzende Legierungen verwendet man am zweckmäßigsten das Thermoelement (seltener das Widerstandspyrometer bis 1000 C° herauf). Zum Schmelzen der Legierungen, soweit dies unter 1300 C° möglich ist, eignet sich ein elektrisch geheizter Röhrenofen, wie ihn z. B. W. C. Heraeus in Hanau als Type 3 liefert (s. Abb. 131 und 129). Er hat ein Heizrohr r aus feuerfester Masse von 50 mm lichter Weite und 300 mm Länge, das mit Platinfolie außen umwickelt ist (pt). Durch die letztere wird ein elektrischer Heizstrom geschickt. Der Ofen ist nach außen isoliert durch einen Außenmantel M . Der Tiegel Ti hat einen Fassungsraum von etwa 50 ccm . Er ruht auf dem Porzellanrohr P auf, das auf der Grundplatte des Ofens feststeht. Das Heizrohr wird unten durch einen Asbestpropfen As und oben durch eine Glimmerplatte Gl vor Luftzug geschützt. Der ganze Ofen kann, wenn das Rohr P entfernt ist, um die wagerechte Achse $Ax Ax$ gekippt werden, so daß das Heizrohr in senkrechter und wagerechter Stellung benutzbar ist. In letzterer Stellung dient es zum Heizen von festen Körpern, Glühen usw.; in ersterer vorwiegend zur Aufnahme von z, t -Linien erstarrender Legierungen. Bei wagerechter Lage des Heizrohres lassen sich Temperaturen bis zu 1400 C° im Ofen erzielen, bei senkrechter Stellung wegen des Luftdurchzugs höchstens 1300 C° . Bei den höchsten Temperaturen wird aber die Platinfolie angegriffen, und es empfiehlt sich, sie nur kurze Zeit einwirken zu lassen.

Der Ofen ist an Drähten, die über Rollen gehen, aufgehängt und kann durch eine Kurbel aus der in der Abb. 131 gezeichneten Mittelstellung nach oben und nach unten bewegt werden, während das Porzellanrohr P und mit ihm der Tiegel Ti seine Lage unverändert beibehält. Dadurch ist es möglich, daß beim Senken des

Ofens der Tiegel oben herausragt, was zur Beschickung und Bedienung sehr zweckmäßig ist.

Der Widerstand der Platinfolie des Ofens beträgt bei Zimmerwärme 2,7 Ohm. Bei 900 C° ist nach v. Pirani (L_2 18) der Widerstand des Platins etwa 4 mal, bei 1400 C° etwa 5,3 mal so groß als bei Zimmerwärme, so daß also der Widerstand bei diesen Temperaturen auf 10,8 und 14,3 Ohm ansteigt. Man hält die Stromstärke anfangs niedrig, steigert sie allmählich bis auf 10 bis 12 Amp. bei Rotglut, und geht erst oberhalb Rotglut auf 14 Amp., aber nicht höher.

Da der Ofen außer zur Bestimmung der z, t -Linien noch für eine ganze Reihe metallurgischer Versuche gute Dienste leistet, hat man Wert darauf zu legen, daß der Vorschaltwiderstand gute Abstufungen erlaubt, so daß man imstande ist, mit Hilfe des Ofens die Steigerung und den Abfall der Temperatur in beliebiger Weise zu regeln, und außerdem auch die Temperatur während längerer Zeiträume möglichst unverändert zu erhalten.

Der Ofen ist in einem eisernen Gestell eingebaut, das in Abb. 129 links sichtbar ist; der Ofen ist daselbst mit M bezeichnet. Man erkennt auch das Porzellanrohr P . Die Stromzuleitung zum Ofen erfolgt durch ein biegsames Kabel.

Das Thermoelement ist in einem dünnwandigen Schutzrohr S (Abb. 99, 131, 129) aus unglasierter Porzellanmasse (für den Zweck von der Kgl. Porzellanmanufaktur Berlin besonders hergestellt) von 4,5 mm lichter Weite bei 0,5 bis 1,5 mm Wandstärke untergebracht. Über den einen Schenkel des Thermoelementes ist zum Zweck der Isolation ein Röhrchen b von etwa 3,5 mm äußerem Durchmesser und 2,5 mm lichter Weite ebenfalls aus Porzellanmasse der Kgl. Porzellanmanufaktur übergeschoben. Die beiden Drähte des Elementes führen nun zum Kühlgefäß K in Abb. 129 (vgl. auch Abb. 115), in dem die Kaltverbindungen auf 0 C° erhalten werden. Es ist natürlich darauf zu achten, daß zwischen den Drähten des Thermoelementes untereinander und mit anderen metallischen Gegenständen keine metallische Berührung stattfindet. Von K aus führen Kupferdrähte nach dem Galvanometer G , das die Temperatur anzeigt. Cr ist der Zeitschreiber, A der zugehörige Akkumulator, Dr der Drücker für den zeitweiligen Stromschluß zur Erzielung eines Zeitzeichens des Zeitschreibers.

Man beobachtet die Zeit Δz , die für den Temperaturabfall um 10 C° = 1 Skalenteil der Temperaturskala des Galvanometers erforderlich ist. In dem Augenblick, in dem der Galvanometerzeiger gerade durch einen Teilstrich geht, gibt man mit dem Drücker Dr das Zeitzeichen. Gleichzeitig beobachtet man noch die Temperatur eines etwaigen Stillstandes des Galvanometerzeigers; diese kann bei einiger Übung auf Grade geschätzt werden.

Abb. 127 gibt verkleinert die Aufzeichnung des Zeitschreibers für die Erstarrung von Kupfer wieder. Die daraus abgeleitete z, t -Linie s. in Abb. 133 Nr. 1.

Zweckmäßig ist es, mit dem Schutzrohr S so lange die flüssige Schmelze umzurühren, als dies noch möglich ist.

Hat man leicht oxydierbare Schmelzen, so ist die Schmelze mit Schutzdecke aus Holzkohlenpulver oder geschmolzenen Salzen zu versehen. Die Auswahl des Schutzmittels hat mit Rücksicht auf die Eigenart der Legierung zu geschehen. Unter Umständen muß man zum Schutz vor der Oxydation den Raum innerhalb des Heizrohres r abschließen und ein neutrales Gas durchleiten.

190. Hat man zum Zwecke der Verflüssigung der Legierung höhere Temperaturen als 1300 C° zu erzielen, so benutzt man zweckmäßig den Kohlengriesofen, der von J. Bronn in die Heiztechnik eingeführt worden ist (L_2 19). Die Bauart des Ofens von Simonis (L_2 20) ausgebildet und von der Kgl. Porzellanmanufaktur Berlin geliefert, ergibt sich aus Abb. 132. Er besteht aus einem inneren Heiz-

rohr r von 135 mm Durchmesser. Dieses ist umgeben von feinkörniger Widerstandsmasse K aus Kohle, durch die mittels der Stromzuführungen ss ein Strom von 100 bis 220 Volt Spannung geschickt wird. Bei 220 Volt Spannung läßt sich der Ofen in 3 bis 4 Stunden auf 1600 C° bei einem Energieverbrauch von 12 Kilowatt bringen. Der die Legierung enthaltende Tiegel Ti aus Graphit oder aus Magnesia wird auf den in der Abb. 132 sichtbaren Untersatz U gestellt. Es empfiehlt sich nicht, das Thermoelement in den Ofen einzuführen, da dieser mit reduzierenden Gasen (CO) gefüllt ist, die das Metall des Thermoelementes brüchig machen. Sorgt man durch Aufstreuen von Magnesia auf den Untersatz U unter dem Tiegel dafür, daß der Tiegel nicht anbäckt, so kann man die geschmolzene und überhitzte Legierung aus dem Ofen herausnehmen und in einen zylindrischen Hohlraum, der von feuerfester Masse umgeben ist, einbringen. Der Hohlraum ist vorher auf Rotglut oder höher vorgewärmt worden. Sofort nach Einsetzen des Tiegels in den Raum wird das ebenfalls vorgewärmte Thermoelement mit seinem Schutzrohr S in die Legierung eingetaucht. Während der Abkühlung wird Temperatur und Zeit in der üblichen Weise gemessen.

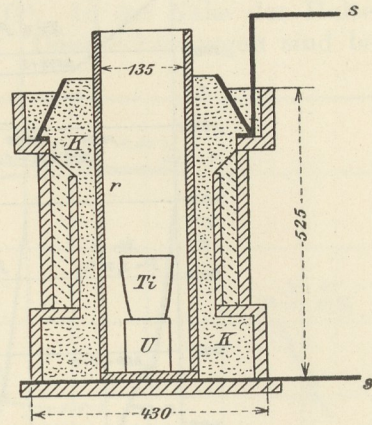


Abb. 132.

Öfen mit Heizung durch körnige Widerstandsmasse sind für verschiedene Zwecke sehr anpassungsfähig und haben in metallurgischen Laboratorien weite Verbreitung gefunden.

Statt des Kohlenriesofens kann man auch einen Kohlenrohrföfen benutzen. Hierbei wird ein Rohr aus Retortenkohle durch einen Wechselstrom von niedriger Spannung erwärmt. (Vgl. Ruer, L_1 13.) Steht in einem Laboratorium nur Gleichstrom zur Verfügung, so wird eine ziemlich kostspielige Einrichtung zum Umformen des Stromes erforderlich.

191. Beispiel: Ermittlung der z, t -Linien der Legierungen von Kupfer und Phosphor. Zugehöriges c, t -Bild nach E. Heyn und O. Bauer (L_1 21).

Die Versuchsausführung geschah in der in 189 beschriebenen Weise. Abgebildet sind die z, t -Linien folgender Legierungen:

Nr. der Legierung	$c =$ Gehalt an P in %	Nr. der Legierung	$c =$ Gehalt an P in %
1. H	0	6. R	8,27
2. H	1,67	7. R	10,23
3. H*	2,76	8. H	12,72
4. H*	3,90	9. H	14,00
5. R	6,55	10. R	14,28

Die chemische Zusammensetzung ist stets durch Analyse festgestellt und weicht von der Zusammensetzung der Beschickung des Tiegels (Kupfer und roter Phosphor) etwas ab. Der Phosphorgehalt ist immer etwas niedriger als der aus der Beschickung berechnete. Es ist überhaupt zu raten, in allen Fällen den Gehalt der Legierungen nach dem Schmelzen nachzuprüfen, es sei denn, daß man es mit sehr edlen Metallen zu tun hat. Aber auch da können Verunreinigungen durch andere Stoffe entstehen, die unter Umständen die ganze auf die Ermittlung des c, t -Bildes verwendete Mühe vergeblich machen. Eine ganze Reihe von

in der Literatur aufgetauchten c, t -Bilder tragen den Stempel dieser Unterlassungs-
sünde an sich. Die z, t -Linien sind in den Abb. 133 und 134 wiedergegeben. Sie
tragen dieselben Nummern wie die Legierungen. Die Temperatur τ der Kaltlöt-

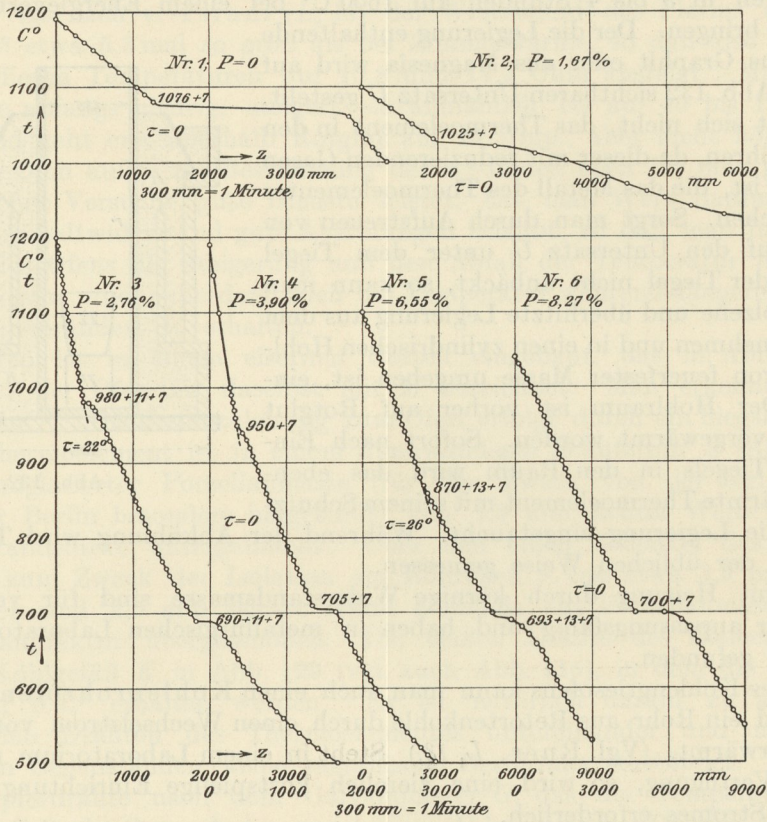


Abb. 133. Legierungen von Kupfer und Phosphor. z, t -Linien.

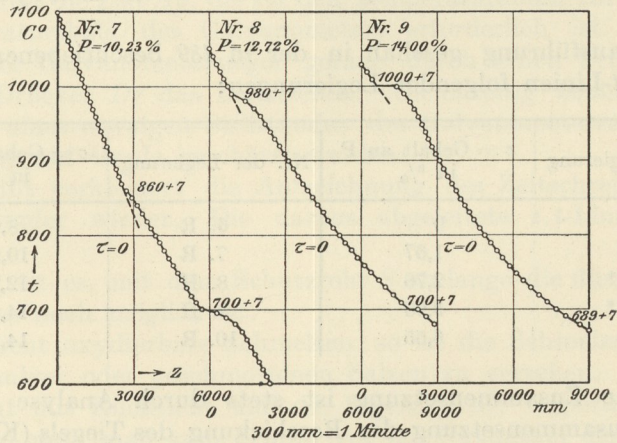


Abb. 134. Legierungen von Kupfer und Phosphor. z, t -Linien.

stelle ist allen z, t -Linien beige-schrieben. Den unmittelbar gemessenen Tempera-
turen ist sonach der Betrag $0,5\tau$ zuzuzählen. Außerdem ist noch eine weitere
Berichtigung anzubringen, die durch Vergleich des Thermo-elementes mit derselben
Eintauchtiefe mit Erstarrungspunkten von Metallen (173) ermittelt wurde und im

Mittel etwa $+7\text{ C}^\circ$ für die in Betracht kommenden Temperaturen beträgt. Ist sonach die aus den Schaubildern unmittelbar zu entnehmende Temperatur t_1 , so ist die wirkliche Temperatur t

$$t = t_1 + 0,5 \tau + 7.$$

Die Temperaturablesung erfolgte von 10 zu 10 C°. In der Nähe der Haltepunkte wurde die Temperatur auf Grade geschätzt. Diese Schätzungen sind bei der Aufzeichnung der z, t -Linien benutzt. Die Schmelzung der Legierungen geschah teils im Heraeusofen (in der Tabelle mit H angedeutet), teils in dem mit Gas geheizten Roßlerofen (R in Tabelle). Die Abkühlung geschah im Ofen selbst mit Ausnahme der in der Tabelle mit * bezeichneten Legierungen 3 und 4, bei denen der Tiegel mit der geschmolzenen Legierung aus dem Ofen herausgenommen und der schnellen Abkühlung an der Luft überlassen wurde. Dadurch ist die Verschiedenheit der Zeitmaßstäbe für die Legierungen 3 und 4 gegenüber den anderen erklärlich.

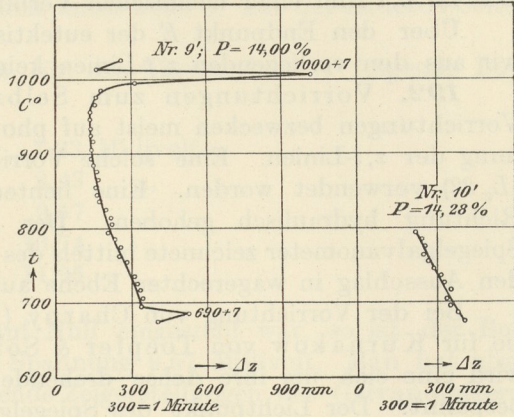


Abb. 135. Legierungen von Kupfer und Phosphor. $\Delta z, t$ -Linien.

Aus den z, t -Linien ergibt sich das in Abb. 136 dargestellte c, t -Bild der Legierungsreihe, das der Erstarrungsart $Aa2\gamma$ entspricht. Die eutektische Temperatur liegt bei 707 C° , der eutektische Punkt bei $c = 8,27\%$ Phosphor. Bei den Legierungen 1 und 2 wurde die Abkühlung nicht

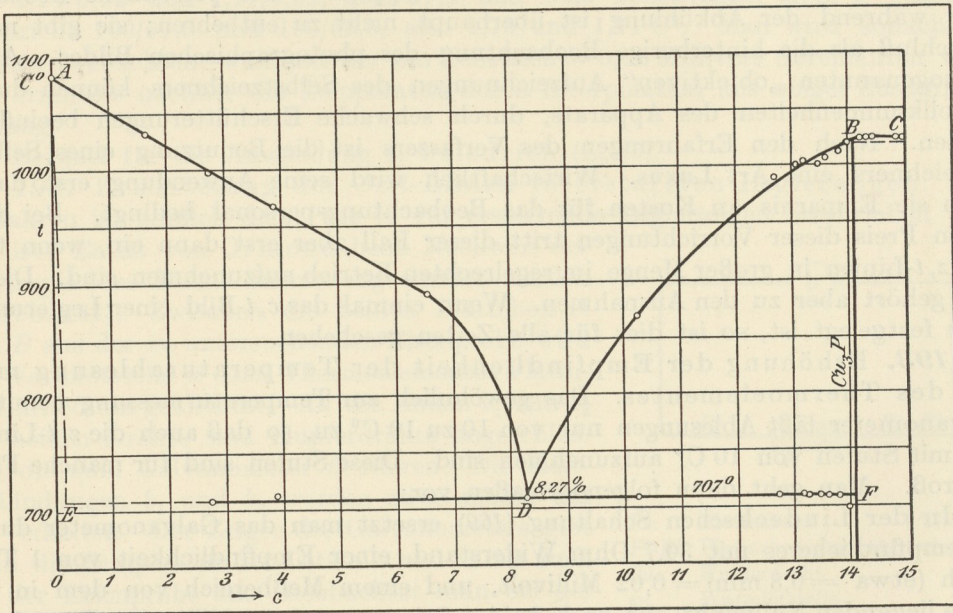


Abb. 136. c, t -Bild der Legierungen von Kupfer und Phosphor.

herunter bis zur eutektischen Temperatur verfolgt; es ist deswegen ungewiß, ob dort noch Wärmeentwicklungen beobachtbar gewesen wären. Bei der Legierung 9 mit 14% Phosphor (dieser Gehalt würde der chemischen Verbindung Cu_3P ent-

sprechen) war noch schwache Wärmeentwicklung in der Nähe der eutektischen Temperatur bemerkbar. Sie ergibt sich zwar nicht aus der z, t -Linie Nr. 9, Abb. 134, wohl aber aus der zugehörigen $\Delta z, t$ -Linie Nr. 9', in Abb. 135, bei einem Wärmegrade von $690 + 7 = 697 \text{ C}^\circ$. Für die Legierung Nr. 10 ist die z, t -Linie nicht angegeben, von der $\Delta z, t$ -Linie ist aber der untere Teil (10' in Abb. 135) abgebildet. Sie läßt keine eutektische Wärmetönung mehr erkennen. Die eutektische Linie muß also bei F in Abb. 136 ihr Ende finden. Das würde darauf hindeuten, daß die Ordinate BF im c, t -Bild einer chemischen Verbindung Cu_3P entspricht.

Über den Endpunkt E der eutektischen Linie im c, t -Bild Abb. 136 können wir aus den vorliegenden z, t -Linien keine weiteren Schlüsse ziehen.

192. Vorrichtungen zum Selbstaufzeichnen der z, t -Linien. Diese Vorrichtungen bezwecken meist auf photographischem Wege selbsttätige Aufzeichnung der z, t -Linien. Eine solche Vorrichtung ist zuerst von Roberts-Austen (L_2 22) verwendet worden. Eine lichtempfindliche Platte wurde in senkrechter Richtung hydraulisch gehoben. Der Hub war proportional der Zeit. Das Spiegelgalvanometer zeichnete mittels des Spiegels den der Temperatur entsprechenden Ausschlag in wagerechter Ebene auf die Platte (vgl. 186).

Bei der Vorrichtung von Charpy (L_2 23) und in der verfeinerten Form, wie sie für Kurnakow von Toepfer & Sohn in Potsdam gebaut worden ist (L_2 24) wird eine sich um ihre Achse drehende Trommel mit lichtempfindlichem Papier bespannt. Der Lichtpunkt des Spiegelgalvanometers wird auf dieses Papier geworfen.

Man macht zugunsten der Selbstaufzeichner geltend, daß etwaige kleine Wärmetönungen, die sich innerhalb kleiner Temperaturabstände vollziehen könnten, durch den Selbstaufzeichner abgebildet werden, dem Auge des Beobachters aber entgehen könnten. Hiergegen ist einzuwenden, daß der Beobachter kleine Wärmetönungen ebensogut erkennen kann wie der Apparat. Die persönliche Beobachtung während der Abkühlung ist überhaupt nicht zu entbehren; sie gibt mehr Aufschluß als die hinterherige Beobachtung des photographischen Bildes. Auch die sogenannten „objektiven“ Aufzeichnungen des Selbstzeichners können durch Unvollkommenheiten des Apparats, durch schwache Erschütterungen beeinflusst werden. Nach den Erfahrungen des Verfassers ist die Benutzung eines Selbstaufzeichners eine Art Luxus. Wirtschaftlich wird seine Anwendung erst dann, wenn sie Ersparnis an Kosten für das Beobachtungspersonal bedingt. Bei dem hohen Preis dieser Vorrichtungen tritt dieser Fall aber erst dann ein, wenn täglich z, t -Linien in großer Menge im regelrechten Betrieb aufzunehmen sind. Dieser Fall gehört aber zu den Ausnahmen. Wenn einmal das c, t -Bild einer Legierungsreihe festgelegt ist, so ist dies für alle Zeiten geschehen.

193. Erhöhung der Empfindlichkeit der Temperaturablesung mittels des Thermoelementes. Das gewöhnlich zur Temperaturmessung benutzte Galvanometer läßt Ablesungen nur von 10 zu 10 C° zu, so daß auch die z, t -Linien nur mit Stufen von 10 C° aufzunehmen sind. Diese Stufen sind für manche Fälle zu groß. Man geht dann folgendermaßen vor:

In der Lindeckschen Schaltung (169) ersetzt man das Galvanometer durch ein empfindlicheres mit 30,7 Ohm Widerstand, einer Empfindlichkeit von 1 Teilstrich (etwa = 0,8 mm) = 0,02 Millivolt, und einem Meßbereich von dem in der Mitte liegenden Nullpunkt aus nach beiden Seiten von $\pm 1,2$ Millivolt. Ein solches Instrument läßt sich noch als Zeigergalvanometer ausführen.

Es werde z. B. angenommen, daß die z, t -Linie einer Legierung in der Nähe von 1000 C° aufzunehmen sei, daß es aber darauf ankomme, in der Nähe dieser Temperatur die z, t - oder $\Delta z, t$ -Linie mit Rücksicht auf kurzdauernde schwache Haltepunkte festzulegen. Man erhitzt das Thermoelement auf 1000 C° , was

man ja mit der Lindeckschen Schaltung feststellen kann. Bei dieser Temperatur von 1000 C° wird durch die Schaltung des Lindeckschen Apparates die elektromotorische Kraft des Thermoelementes gerade kompensiert, so daß der Zeiger des Galvanometers auf Null steht. In dieser Stellung beläßt man die Schaltung. Das Thermoelement wird nun in die geschmolzene Legierung eingeführt, und die Beobachtung der Abkühlung geschieht in der üblichen Weise. Der Zeiger des Galvanometers wird bei Temperaturen über 1000 C° auf der einen Seite des Nullpunktes, und bei Temperaturen unter 1000 C° auf der anderen Seite des Nullpunktes stehen.

Nehmen wir an, daß laut Eichschein für das Thermoelement folgende Beziehungen zwischen *t* und *e* gelten:

800 C°	7,33 Millivolt
900 C°	8,43 „
1000 C°	9,57 „
1100 C°	10,74 „
1200 C°	11,95 „

Da das Galvanometer bei 1000 C° auf Null eingestellt war, so ist der Betrag der gegen das Element geschalteten Spannung 9,57 Millivolt. Man hat also bei den verschiedenen Temperaturen folgende Zeigerstellungen des Galvanometers zu erwarten:

900 C°	8,43 — 9,57 = — 1,14 Millivolt
1000 C°	9,57 — 9,57 = 0,00 „
1100 C°	10,74 — 9,57 = + 1,17 „

Da auf 0,02 Millivolt 1 Teilstrich kommt, entsprechen 1,14 und 1,17 Millivolt 1,14/0,02 und 1,17/0,02, also 57,0 und 58,5 Teilstrichen, d. h. 1 Teilstrich entspricht 100/57,0 und 100/58,5, also 1,75 und 1,71 C°. Man wird sonach die Zeit Δz beobachten, während der ein Teilstrich = 0,02 Millivolt durchlaufen wird, und ermittelt nachher die Temperatur durch Interpolation aus obiger Zusammenstellung.

Beispiel für die Anwendung s. Friedrich (*L*₂ 25).

194. Ermittlung der $\Delta z, t$ -Linien in erstarrten Legierungen. Das Verfahren ist ähnlich dem, wie es für erstarrende Legierungen beschrieben worden ist. Es ist von Osmond beim Nachweis der Allotropie des Eisens zuerst angewendet worden (s. Abb. 137). Zwischen die beiden Plättchen *A* und *B* aus der zu untersuchenden Eisenprobe wird die Warmlötstelle *w* eines Thermoelementes Platin-Platinrhodium geklemmt. An die Enden *k*₁ und *k*₂ der beiden Drähte sind Kupferdrähte angeschlossen, die zum Galvanometer *G* führen. Die Kaltverbindungen *k*₁ und *k*₂ werden zweckmäßig auf 0 C° erhalten. Der Zeiger des Galvanometers gibt dann die Temperatur der Lötstelle und damit auch die der Eisenprobe an. Beobachtet man bei der Abkühlung oder auch bei Erhitzung der Eisenprobe die Zeit Δz , die erforderlich ist, um eine Temperaturverminderung, bzw. -vermehrung um Δt C° herbeizuführen, und trägt die Zeiten Δz als Abszissen zu den zugehörigen Temperaturen als Ordinaten ein, so erhält man die $\Delta z, t$ -Linie. Beispiele hierzu s. II B, 11.

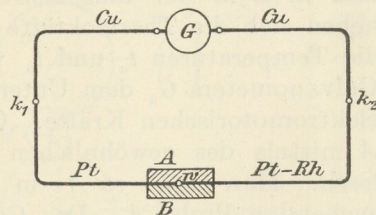


Abb. 137.

- Pt: Platindraht
- Pt-Rh: Platinrhodiumdraht
- Cu: Kupferdraht
- w: Warmlötstelle
- k₁, k₂: Kaltverbindungen
- A, B: Eisenplättchen

Das Verfahren läßt sich auch auf andere Legierungen anwenden; nur muß man darauf achten, daß die Legierung bei den zu beobachtenden Wärmegraden keine Legierung mit den Drähten des Thermoelements bildet. Ist dies zu befürchten, so verwendet man andere Thermoelemente als Platin-Rhodium, oder man schützt die Warmlötstelle des Elementes mit Glimmerplättchen vor der unmittelbaren Berührung mit der zu untersuchenden Legierung.

195. Differentialverfahren nach Roberts-Austen. Das Verfahren ist besonders geeignet zum Nachweis kleiner Wärmetönungen in bereits erstarrten Legierungen (L_2 22). Es soll im folgenden in der Ausführungsweise beschrieben

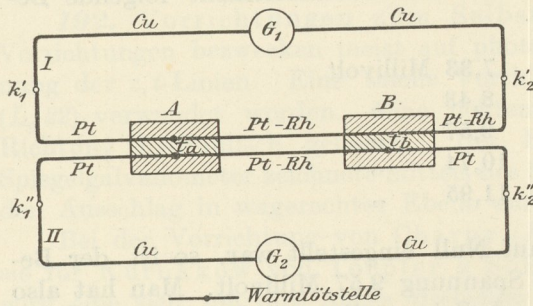


Abb. 138.

Pt: Platindraht
 Pt-Rh: Platinrhodiumdraht
 Cu: Kupferdraht
 k_1', k_2', k_1'', k_2'' : Kaltverbindungen auf 0°C erhalten.

Doppelemente befindet sich zwischen den beiden Halbzylindern des Vergleichskörpers B . Dieser ist aus Platin oder irgendeinem anderen Stoff hergestellt, der frei ist von Wärmetönungen im festen Zustand, und dessen spezifische Wärme nicht allzuweit von der des zu untersuchenden Metalls A entfernt ist. In jeder der beiden Lötstellen des Doppelthermoelementes wird eine thermoelektromotorische Kraft erzeugt; im Körper A eine, die der Temperatur t_a des Körpers A , und in B eine, die der Temperatur t_b des Körpers B entspricht. Beide elektromotorischen Kräfte wirken in entgegengesetztem Sinne, da ja bei A der Thermostrom vom Platin zum Platin-Rhodium, also von links nach rechts in der Abb. 138 und in B in der umgekehrten Richtung läuft. Ist die Temperatur $t_a = t_b$, so heben sich die Thermokräfte auf und das Galvanometer G_2 zeigt auf Null. Sind die Temperaturen t_a und t_b verschieden, so entspricht der Zeigerausschlag des Galvanometers G_2 dem Unterschied Δe der beiden in A und B erzeugten thermoelektromotorischen Kräfte. Gleichzeitig kann man die Temperatur t_a der Probe A mittels des gewöhnlichen Thermoelementes I und des Galvanometers G_1 ablesen. Man erhält so Δe in Abhängigkeit von der Temperatur t_a der zu untersuchenden Probe A . Das Galvanometer G_2 muß empfindlicher sein, als das Galvanometer G_1 . Zu empfehlen ist die Verwendung des in Abs. 193 beschriebenen Zeigergalvanometers.

Die Kaltverbindungen k_1', k_2' und k_1'', k_2'' der beiden Elemente werden auf Null Grad abgekühlt. Die beiden Körper A und B liegen nahe hintereinander im Heizrohr eines Heraeusofens. Man erhitzt auf einen oberhalb der Umwandlungstemperatur gelegenen Wärmegrad, stellt dann den Heizstrom ab und überläßt die Körper A und B der Abkühlung im Rohr. Im allgemeinen wird der Zeiger des Galvanometers G_2 einen Ausschlag zeigen, da ja wegen der verschiedenen spezifischen Wärmen der Körper A und B ein kleiner Temperaturunterschied zwischen beiden bestehen muß. Der Zeiger des Galvanometers be-

werden, wie es im Kgl. Materialprüfungsamt, Gr.-Lichterfelde, verwendet wird. Die Probe A , deren Haltepunkt ermittelt werden soll, besteht aus drei Teilen, die zusammen einen Zylinder bilden (Abb. 138). Zwischen diese Teile wird die Warmlötstelle eines gewöhnlichen Thermoelementes I und ferner die eine Lötstelle eines Doppelthermoelementes II geklemmt. Die einzelnen Teile des Zylinders A werden durch dünne Platindrähte zusammengehalten. Das Doppelthermoelement II besteht aus zwei Platindrähten Pt , die an zwei Lötstellen mit einem Draht aus Platin-Rhodium $PtRh$ verbunden sind. Die zweite Lötstelle des

wegt sich stetig und langsam in einer Richtung. Tritt nun aber infolge einer Umwandlung in A Wärmeentwicklung ein, so wird die Abkühlung von A plötzlich verzögert und der Zeiger des Galvanometers G_2 schlägt plötzlich nach einer Richtung aus. Man beobachtet gleichzeitig die Temperatur t_a am Galvanometer G_1 und erhält so zu jedem t_a das zugehörige Δe . Die Werte von Δe trägt man als Ordinaten zu den Werten von t_a als Abszissen auf und erhält auf diese Weise ein Schaubild, das als $t, \Delta e$ -Bild bezeichnet werde. Beobachtet man zu den einzelnen Ablesungen von t_a auch noch die Zeit Δz mit Hilfe des Zeitschreibers, so kann man außerdem noch die $\Delta z, t$ -Linie aufzeichnen, wie es in 194 besprochen wurde. Man hat somit bei dieser Art der Versuchsausführung den Vorteil, daß man zwei verschiedene Linien nach verschiedenen Grundsätzen erhält, deren Übereinstimmung Gewähr bietet, daß bei der Versuchsausführung kein störender Zufall eingetreten ist. (Beispiele s. II B, 13.)

In vielen Fällen ist es wichtig, die Wärmetönungen kennen zu lernen, die sich bei der Erhitzung eines im metastabilen Gleichgewicht befindlichen Stoffes abspielen. So wandelt sich z. B. der gehärtete Stahl beim Erwärmen (Anlassen) allmählich in die stabilere Form um, und zwar unter Abgabe von Wärme. Es ist von Interesse zu wissen, bis zu welcher Höchsttemperatur noch Wärmeentwicklung stattfindet.

Die Aufnahme von z, t -Linien bei der Erhitzung leidet ohnehin an der Schwierigkeit, die Erhitzung stetig vorzunehmen, so daß nicht etwa Unstetigkeitsstellen in der Schaulinie auf Unstetigkeiten in der Erhitzung zurückzuführen sind. Verteilt sich nun die Wärmetönung bei der Erhitzung über ein größeres Temperaturbereich, wie z. B. in dem soeben angegebenen Falle, so würde man von der Wärmetönung unter gewöhnlichen Umständen gar nichts merken. Anders ist es bei Anwendung des Differentialverfahrens. Die Warmlötstelle des Doppелеlementes befindet sich einerseits in einer Probe A' des zu prüfenden Körpers im metastabilen Zustand (z. B. Stahl gehärtet), andererseits in einer Probe desselben Körpers A im stabilen Zustand (z. B. Stahl gegläht). Der Unterschied Δe entspricht dann bei der Erhitzung dem Unterschied in der Temperatur der beiden Lötstellen. Anwendung des Verfahrens s. II B, 27.

196. Auch zur Aufzeichnung der $t, \Delta e$ -Linien sind Selbstzeichner entworfen worden. Eine auf sehr interessanter Grundlage aufgebaute Vorrichtung ist die von Saladin-Le Chatelier (L_2 26). Sie ist schematisch in Abb. 139 wiedergegeben. G_1 ist das gewöhnliche, G_2 das empfindliche Galvanometer, wie oben angegeben. Ein Lichtstrahl, von der Lichtquelle S ausgehend, trifft auf den Spiegel des Galvanometers G_2 , dessen Ausschlag den Wert Δe mißt. Der Ausschlag in der wagerechten Ebene wird durch das total reflektierende Prisma M , das unter einem Winkel von 45° aufgestellt ist, in die senkrechte Ebene gedreht. Der Spiegel des Galvanometers G_1 steht rechtwinklig zum Spiegel des Galvanometers G_2 , wenn das Galvanometer stromlos ist. Er reflektiert den Lichtstrahl in wagerechter Ebene auf die lichtempfindliche Platte P . Der Lichtfleck erhält somit zwei Bewegungen unter rechtem Winkel zueinander, so daß er auf der lichtempfindlichen Platte P eine Kurve beschreibt, deren Abszissen von dem Ausschlag des Galvanometers G_1 und deren Ordinaten von dem Ausschlag des Galvanometers G_2 abhängig sind.

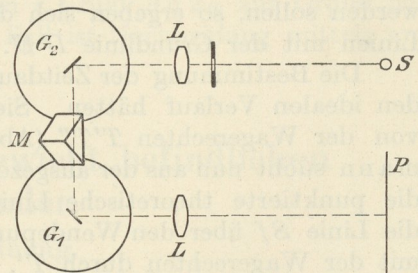


Abb. 139.

4. Allgemeines über die Aufschlüsse, die aus dem thermischen Verfahren gewonnen werden können.

197. Wie früher (154) gezeigt, ist die Ermittlung des Endes der Erstarrung T'' bei Mischkristallbildung mittels des thermischen Verfahrens unsicher oder ganz unmöglich. Von besonderem Interesse wäre es nun, für die Ermittlung des c, t -Bildes, wenn man bei den Erstarrungs- oder Umwandlungsarten nach $Aa2a$ oder $Aa2\gamma$ für die eutektische Temperatur t_e oder die Umwandlungstemperatur t_u die Grenzen der Lücke DE zwischen den Mischkristallen festlegen könnte. Es erscheint im Grunde einfach, diesen Aufschluß zu gewinnen. Man würde nur nötig haben, z. B. bei den nach $Aa2\gamma$ erstarrenden Legierungen von C aus nach rechts und links zu gehen und diejenige Legierung aufzusuchen, bei der zuerst keine Wärmetönung bei der eutektischen Temperatur mehr nachgewiesen werden kann. Es ist dies der Weg, den bisher sämtliche Forscher bei der Aufstellung der c, t -Bilder gegangen sind. Es ist aber zu bedenken, daß der Weg nur dann zum Ziel führt, wenn die Abkühlung der Legierungen so langsam erfolgt, daß in jedem Augenblick zwischen flüssiger Phase und Mischkristallen vollkommenes Gleichgewicht besteht (135—138).

198. Tammann (L_2 27) hat versucht dieses Verfahren zu verbessern. Da die Zeit z_0 (152, Gl. 5), während der bei idealem Verlauf der z, t -Linie die Temperatur t_e unverändert bleiben müßte, von der Menge k des auskristallisierenden Eutektikums abhängig ist, und diese proportional der Strecke k in Abb. 97b ist, so

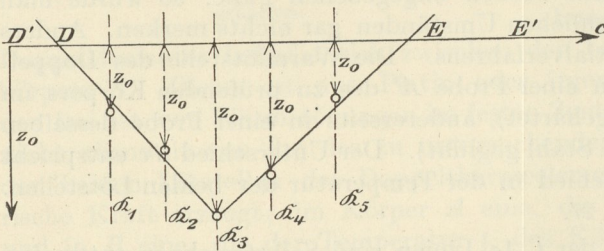


Abb. 140.

sucht Tammann die Kristallisationsdauer aus der z, t -Kurve heraus zu ermitteln. Er trägt dann senkrecht zu einer Grundlinie $D'E'$ (Abb. 140) auf den einzelnen Kennlinien Strecken ab, deren Länge der aus der z, t -Linie ermittelten Zeitdauer z_0 (Kristallisationsdauer) proportional ist. Werden die Endpunkte dieser

Strecken z_0 durch Linien verbunden (in Abb. 140), die als c, z_0 -Linien bezeichnet werden sollen, so ergeben sich die Punkte D und E als die Schnittpunkte dieser Linien mit der Grundlinie $D'E'$.

Die Bestimmung der Zeitdauern z_0 wäre einfach und sicher, wenn die z, t -Linien den idealen Verlauf hätten. Sie weichen aber selbst für kongruente Erstarrung von der Wagerechten $T'T''$ (Abb. 98) ab und zeigen den Verlauf $T'rfs$. Tammann sucht nun aus der ausgezogenen, tatsächlich ermittelten z, t -Linie in Abb. 98 die punktierte theoretische Linie $T'T''S$ dadurch zurückzukonstruieren, daß er die Linie Sf über den Wendepunkt f hinaus verlängert bis zum Schnittpunkt T'' mit der Wagerechten durch T' . Alsdann würde die Strecke $T'T''$ der Zeitdauer z_0 proportional sein.

Diese Extrapolation von Sf nach T'' ist unsicher, und wenn man sie von verschiedenen Personen ausführen läßt, erhält man recht verschiedene Werte von z_0 . Hier liegt die erste, nicht zu unterschätzende Fehlerquelle des Tammannschen Extrapolationsverfahrens.

Die so gewonnenen Werte von z_0 werden nun nach Art der Abb. 140 aufgezeichnet. Man erhält die c, z_0 -Linie, wenn man die Endpunkte der einzelnen Strecken z_0 durch Linien miteinander verbindet. Die Theorie (Abs. 152) verlangt, daß diese Endpunkte alle auf zwei geraden Linien liegen. In der Regel ist dies aber

wegen der Extrapolationsfehler und wegen der später zu besprechenden unvollkommenen Gleichgewichte nicht der Fall. Man legt deshalb durch die verschiedenen Endpunkte von z_0 , Ausgleichslinien und extrapoliert sie bis zum Schnittpunkt mit $D'E'$. Somit liegt bereits die zweite Extrapolation vor, die eine weitere Fehlerquelle mit sich bringt.

Nach Ansicht des Verfassers bietet die Tammannsche Doppelextrapolation nicht viel mehr als eine grobe Schätzung der Lage der Punkte D und E . Wenn man sie anwendet, so ist man doch nicht der Mühe enthoben, durch die Aufnahme der z, t -Linien einer Anzahl von Legierungen in der Nähe von D und E diejenige Legierung zu suchen, bei der tatsächlich die eutektische Wärmetönung nicht mehr wahrnehmbar ist. Eine Arbeitersparnis ist somit nicht gewonnen, und der Verfasser sieht eigentlich keinen zwingenden Grund ein, das Verfahren zur Anwendung zu bringen, das zur Voraussetzung hat, daß die z, t -Linien sämtlicher Legierungen der Reihe mit peinlicher Sorgfalt unter gleichen Abkühlungsverhältnissen aufgenommen werden, damit in Gl. 5 die Werte C und t_0 als unveränderlich betrachtet werden dürfen und somit wenigstens die theoretischen Grundlagen des Verfahrens eingehalten werden. Sieht man von dem Verfahren ab, so hat man freie Hand bei der Auswahl der günstigsten Bedingungen für die Aufnahme der z, t -Linien der einzelnen Glieder der Legierungsreihe.

199. Einfluß unvollkommener Gleichgewichte. In 138 ist gezeigt worden, daß bei nicht genügend langsamer Abkühlung von Legierungen nach Art $Aa2\gamma$ die Punkte E und D (Abb. 89) weiter nach rechts bzw. nach links verschoben werden, daß also die Lücke der Mischkristalle größer erscheint. Die Geschwindigkeit der Abkühlung bei der Aufnahme der z, t -Linien muß nun innerhalb bestimmter praktischer Grenzen liegen. Kühlt man zu schnell ab, so hat man Mühe, Temperatur und Zeitbeobachtungen zu gleicher Zeit zu bewältigen, die Aufnahme wird ungenau. Kühlt man zu langsam ab, so schleicht der Zeiger des Galvanometers, und man ist ungewiß, zu welcher Zeit er soeben über dem Teilstrich steht. Je nach der Größe der Temperaturstufen, die das zur Temperaturmessung benutzte Instrument abzulesen gestattet (10 oder 1 oder 0,1 C°) muß man die Abkühlungsgeschwindigkeit größer oder geringer nehmen. Wählt man die Abkühlung zu langsam, um möglichst vollkommene Gleichgewichte zu erzielen, so werden die z, t -Bilder undeutlich und gewähren wenig Aufschluß.

Daraus folgt, daß die Ermittlung der Punkte D und E in einem c, t -Bild nach Art $Aa2\gamma$, oder des Punktes D in einem c, t -Bild $Aa2\alpha$ auf Grund der z, t -Linien allein unsicher sein kann. Auf jeden Fall ist Nachprüfung mittels anderer Verfahren erforderlich.

B. Trennung der im Gleichgewicht befindlichen Phasen voneinander.

a) Mechanische Trennung.

200. Während mit Hilfe der z, t -Linien (und der daraus abgeleiteten Linien $\Delta z, t$ und $t, \Delta e$) die übergeordneten Phasenpunkte im c, t -Bild (31) gesucht werden, kann man auch die beigeordneten Punkte zu bestimmen versuchen.

Wenn z. B. bei einer bestimmten Temperatur t eine flüssige Phase und eine feste (Mischkristall) im Gleichgewicht stehen, so wird man versuchen können, durch Filtration bei unveränderlicher Temperatur t beide Phasen voneinander zu trennen und sie dann nach erfolgter Abkühlung jede für sich zu analysieren. Der Gehalt c jeder Phase an Stoff B gibt dann die Abszissen der beigeordneten Punkte im c, t -Bild. Die gemeinsame Ordinate ist t .

Bereits eingangs (11—14) hatten wir ein solches Verfahren kennen gelernt. Es ist indessen für Metallegierungen nur ausnahmsweise durchführbar, weil die Filtration wegen der Höhe der anzuwendenden Temperatur und der Notwendigkeit, die Temperatur während der Filtration unverändert zu erhalten, Schwierigkeiten mit sich bringt. Man hat auch nicht immer die Sicherheit, daß die Trennung vollkommen gelungen ist, da feine Kriställchen der festen Phase mit in das Filtrat übergehen können und die abfiltrierten Kriställchen in der Regel mit der flüssigen Phase durchsetzt sind, da man ja kein Mittel zum Auswaschen der auf dem Filter verbleibenden Phase besitzt.

201. Leichter ist die Trennung zweier flüssiger Phasen zu bewirken, die bei einer bestimmten Temperatur t im Gleichgewicht sind. Als Beispiel sei auf die beiden Metalle Blei und Zink verwiesen, die im flüssigen Zustande zwei flüssige Phasen nach Art der Abb. 57 bilden. Die Trennung der Phasen wurde von Spring und Romanow (L_0 28) wie folgt bewirkt. In einem Graphittiegel war, wie in Abb. 141 angedeutet, in einer bestimmten Höhe über dem Boden ein Loch a angebracht, das durch einen Tonpfropfen verschlossen war. In den Tiegel wurde zunächst Blei gegossen, und zwar so viel, daß die Oberfläche des Metalls bc oberhalb der Öffnung a lag. Darauf wurde das Zink gebracht und das Ganze mit einer gegen Oxydation schützenden Decke, z. B. Holzkohlenpulver, bedeckt. Der

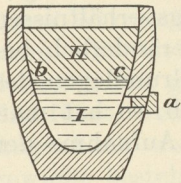


Abb. 141.

so beschickte Tiegel wurde in einem Ofen längere Zeit auf eine bestimmte Temperatur t erhitzt, wobei alle halbe Stunden mittels eines Tonstabes längere Zeit gerührt wurde. Als nach dem letzten Rühren genügend Zeit verstrichen war, so daß sich die Trennung in die beiden flüssigen Schichten I (bleireicher und schwerer) und II (zinkreicher und leichter) vollzogen hatte, wurde aus Schicht II mit einem auf die Temperatur t des Tiegelinhaltes vorgewärmten Löffel eine Probe entnommen und nach dem Erkalten analysiert. Zum Zweck

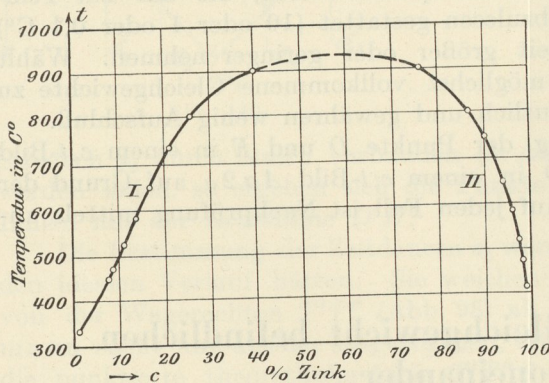


Abb. 142. c, t -Bild der flüssigen Blei-Zinklegierungen.

der Pfpfen aus a ausgeschlagen. Es läuft dann Schicht II und der obere Teil der Schicht I aus dem Tiegel aus, so daß nur noch von Schicht I im Tiegel zurückbleibt. Von dieser wird wieder mit einem Löffel eine Schöpfprobe genommen und ebenfalls der Analyse unterworfen. Solange die beiden Schichten I und II noch in Berührung stehen, ist streng darauf zu achten, daß die Temperatur t unverändert erhalten wird.

Das geschilderte Verfahren wird für verschiedene Temperaturen t wiederholt. Man erhält so für jede Temperatur die Abszissen c der beigeordneten Punkte im c, t -Bild, das in Abb. 142 wiedergegeben ist. Das Bild ist nur bis 900 C° fortgesetzt wegen der Nähe des Verdampfungspunktes des Zinkes. Der mutmaßliche Weiterverlauf ist in Abb. 142 punktiert angedeutet.

b) Auflösung zweier beigeordneter fester Phasen in einem neutralen Lösungsmittel und darauffolgendes Auskristallisieren.

202. Unter Umständen ist es schwer, in einem c, t -Bilde nach Art $Aa2\gamma$ (Abb. 21) den Verlauf der Linien EP und DQ experimentell festzustellen; das

gleiche gilt für den Verlauf der Linien EP und DQ bei Erstarrungsart $Aa2\alpha$ (Abb. 15), oder für die Linien DO' und DN in Abb. 34 usw. Allgemein tritt die Schwierigkeit ein, wenn die Zusammensetzung zweier miteinander im Gleichgewicht befindlicher fester Phasen festzustellen ist und die Wärmetönungen nicht ausreichen, um auf thermischem Wege die Feststellung zu ermöglichen. Namentlich ist dies dann der Fall, wenn die beiden, das Gleichgewicht darstellenden Linien (z. B. EP und DQ) sehr steil abfallen (vgl. 159).

Vielfach stellt sich das Gleichgewicht zwischen zwei festen Phasen langsam ein, so daß auch dadurch schon das thermische Verfahren versagt. Erfahrungsgemäß tritt nun das Gleichgewicht zwischen zwei festen Phasen leichter ein, wenn sie aus einer gemeinschaftlichen Lösung ausgeschieden werden, wenn sich also das Gleichgewicht zwischen beiden festen Phasen und der flüssigen einstellt. Dadurch ergibt sich das nachfolgend beschriebene Verfahren zur Lösung der genannten Aufgabe (Reinders, L_2 29, Hissink, L_2 30).

Wir gehen zunächst von dem Dreistoffsystem ABC in Abb. 75 aus. Wir setzen voraus, daß nur zwischen den Stoffen A und C die Möglichkeit, Mischkristalle zu bilden, besteht, und zwar nach der Art $Aa2\gamma$ (s. Abb. 143). Die Grenzen der Mischkristallücke sind dann bei der eutektischen Temperatur 500 C° (E_2) durch die Punkte K und L gegeben. Bei weiterer Abkühlung möge die Lücke sich erweitern, so daß für die Temperatur 350 C° die Lücke begrenzt wird durch L' und K' .

Wir fügen zu den Stoffen A und C den dritten Stoff B hinzu, der mit A und C weder Verbindungen noch Mischkristalle bilden soll, also den Stoffen A und C gegenüber ein neutrales Lösungsmittel ist. Unter Berücksichtigung dieser Bedingung ändert sich das c, t -Bild in Abb. 75 wie folgt: Der Punkt A' kommt nach L'' , der Punkt F nach A , C' nach K'' , J nach C , H und G nach B , wie in Abb. 144. Die S -Isotherme für die eutektische Temperatur $E = 100\text{ C}^\circ$ wird sonach durch das Dreieck $L''K''B$ dargestellt.

Für die Temperatur $t = 350\text{ C}^\circ$ erleidet die L -Isotherme 350° gegenüber Abb. 75 keine Veränderung. Die zugehörige S -Isotherme 350° dagegen fällt zusammen mit den Strecken $K'C$ und $L'A$. Einige der bei 350 C° miteinander im Gleichgewicht befindlichen flüssigen und festen Phasen sind in Abb. 144 durch gestrichelte Linien miteinander verbunden. Die flüssigen Phasen, deren Punkte beispielsweise auf der Strecke L_0L_s' liegen, stehen im Gleichgewicht mit Mischkristallen, die durch Punkte der Strecke $K'C$ angezeigt werden. Ebenso stehen die flüssigen Phasen, deren Punkte auf L_0L_s liegen, im Gleichgewicht mit den festen Phasen, die durch Punkte der Strecke AL' dargestellt sind. Irgendeine Legierung K_1 ist bei 350 C° in die beiden Phasen M_1 (Mischkristalle) und L_1 (flüssig) zerfallen. Ähnliches gilt für alle Legierungen, deren Kennpunkte innerhalb des Bereichs $L'L_0L_sA$ und des Bereichs $K'L_0L_sC$ liegen. Anders ist es dagegen mit den Legierungen, deren Kennpunkte innerhalb des Dreiecks $K'L_0L'$ fallen. Sie bestehen aus den drei Phasen: Grenzkristallen K' und L' und der flüssigen Phase L_0 . Einen besonderen Fall dieser Legierungen bilden die, deren Kennpunkte auf $K'L'$ liegen. Für diese ist die Menge der flüssigen Phase L_0 Null geworden. Bei 350 C° besteht also Gleichgewicht zwischen den festen Phasen K' und L' , gleichgültig, ob die flüssige Phase L_0 zugegen ist oder nicht.

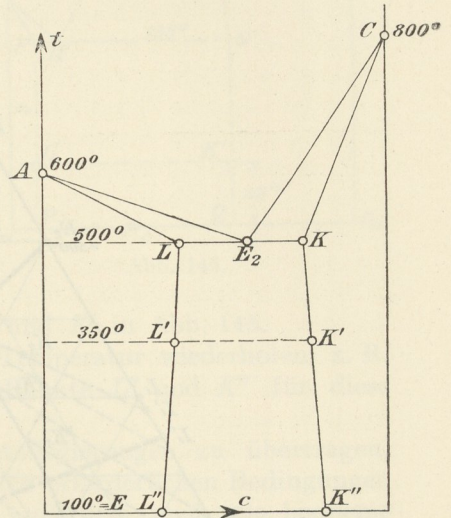


Abb. 143.

Die Grenzkristalle K' und L' (Abb. 144) haben sonach (unter den oben angegebenen Einschränkungen) im Dreistoffsystem ACB dieselbe Zusammensetzung wie im Zweistoffsystem AC (Abb. 143).

Allgemein gilt: Die Grenzmischkristalle müssen bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck dieselbe Zusammensetzung haben, gleichgültig, welcher dritte Stoff als Lösungsmittel hinzugefügt wird, wenn nur die Voraussetzung erfüllt ist, daß das Lösungsmittel nicht in die Zusammensetzung der Mischkristalle eingeht.

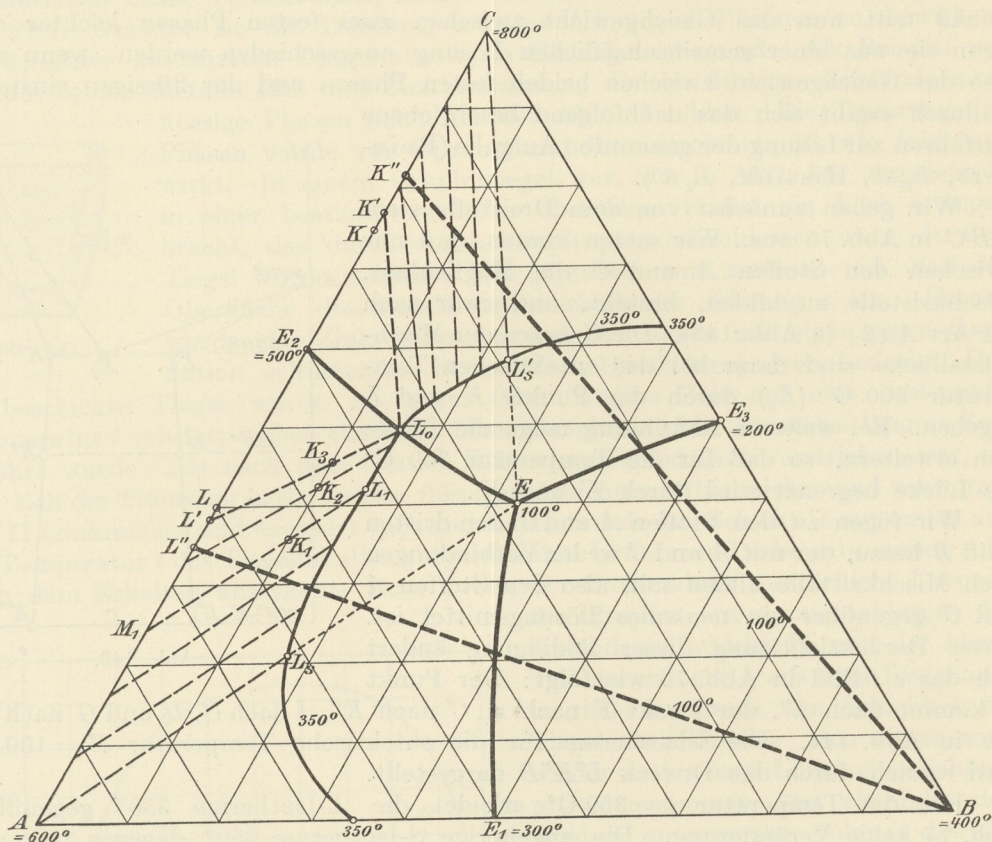


Abb. 144.

L_s, L_1, L_0, L_s' : L -Isotherme 350° .

203. Die Nutzenanwendung dieses Grundsatzes soll an der Hand des von Hissink (L_2 30) untersuchten Systems $A = \text{AgNO}_3$ und $C = \text{NaNO}_3$ erläutert werden. Die Erstarrung geschieht nach $Aa2\alpha$, die Umwandlung nach $Aa2\gamma$ (Abb. 145). Die Umwandlung des Stoffes C ist imaginär (80, 86), die des Stoffes A erfolgt bei J . Es ist unmöglich, auf thermischem Wege die Lage der Punkte L' und K' bei $t = 25^\circ\text{C}$, also die Zusammensetzung der Grenzmischkristalle bei 25°C zu ermitteln, weil die Umwandlung viel zu langsam vor sich geht.

Hissink benutzte als dritten Stoff B , der weder mit A noch mit C Mischkristalle oder chemische Verbindungen eingeht, mit Wasser verdünnten Alkohol. Er stellte bei Temperaturen oberhalb 25°C Lösungen von AgNO_3 und NaNO_3 in diesem Alkohol her, so daß die Zusammensetzung der ganzen Lösung einem Punkte innerhalb eines ähnlichen Dreiecks wie $L'K'L_0$ in Abb. 144 entspricht. Bei der Abkühlung der Lösung auf 25°C scheiden sich dann die Kristallarten L'

und K' aus. Die darüber befindliche flüssige Phase muß bei 25 C° immer dieselbe Zusammensetzung L_0 haben, gleichgültig, welcher Punkt innerhalb des Dreiecks $K'L'L_0$ die Lösung darstellt. Man bereitet nun einige Lösungen, deren Kennpunkte in dem genannten Dreieck liegen, kühlt sie auf 25 C° ab, pipettiert von der über den Kristallen stehenden flüssigen Phase bei 25 C° etwas ab und analysiert diesen Teil. Er muß für die verschiedenen Lösungen immer die gleiche Zusammensetzung L_0 haben, wenn ihre Kennpunkte wirklich in dem Dreieck $K'L'L_0$ lagen. Man wählt nun von den Lösungen zwei aus, von denen der Kennpunkt der einen möglichst nahe an der Linie $K'L_0$, der der anderen möglichst nahe an $L'L_0$ liegt. Man läßt die Lösungen bei 25 C° möglichst langsam auskristallisieren, damit große Kristalle entstehen. Diese werden dann, nachdem die Flüssigkeit abgehoben ist, unter dem Mikroskop getrennt. Die rhombischen Täfelchen von L' lassen sich deutlich von den würflichen Kristallen K' unterscheiden. Die besten Kristalle jeder Art werden ausgelesen und jede für sich analysiert. Die ermittelten Gehalte an Stoff C ergeben dann die Abszissen der Punkte L' und K' in Abb. 145.

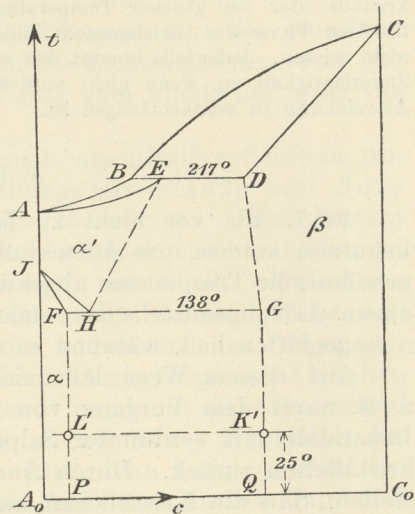


Abb. 145.

Dasselbe Verfahren kann man für eine andere Temperatur wiederholen, z. B. für 50 C° , und erhält dann die entsprechenden Punkte L'' und K'' für diese Temperaturen.

Es wird schwer halten, das Verfahren auf Metallegierungen zu übertragen, da bereits die Feststellung, ob ein dritter Stoff B die erforderlichen Bedingungen erfüllt, eine umfangreiche Vorarbeit bedingt und außerdem noch die bequeme Trennung von Flüssigkeit und Kristallen, wie sie oben beschrieben wurde, bei metallischen Lösungen Schwierigkeiten bereiten wird. Immerhin ist es nicht ausgeschlossen, daß von dem Verfahren in bestimmten Fällen Gebrauch gemacht werden kann.

204. Shepherd (*L₂ 31*) benutzte ein von Bancroft angegebenes Verfahren, um die Zusammensetzung der beigeordneten Phasen fest und flüssig bei bestimmten Temperaturen in Zweistofflegierungen $A + B$ festzustellen. Der Schmelze wird ein drittes Metall C zugefügt, das mit den beiden Stoffen A und B weder Verbindungen noch Mischkristalle bildet. Die Menge von C wird genau abgewogen; sie muß so klein sein, daß die Metalle A und B früher zu kristallisieren beginnen als C . Bei Abkühlung bis zu einer bestimmten Temperatur t wird also C noch in der flüssigen Phase sein. Von dieser wird eine Probe abpipettiert und analysiert. Da in dieser flüssigen Phase der gesamte Gehalt an Stoff C enthalten ist, so kann man aus ihrer Analyse und der bekannten Menge der zur Legierung zugefügten Menge von C die Menge der flüssigen Phase und daraus auch Menge und Zusammensetzung der festen Phase berechnen.

Die Menge der verwendeten Zweistofflegierung sei z. B. 1 g ; sie enthalte $c\%$ vom Stoff B . Zugefügt wurden $p\text{ g}$ des Stoffes C . Die Analyse der abpipettierten Probe der flüssigen Phase habe ergeben: $a'\%$ Stoff A , $b'\%$ Stoff B , $c'\%$ Stoff C . Die Menge der flüssigen Phase ist dann $100\text{ p}/c'$. In der flüssigen Phase sind somit enthalten von Stoff A pa'/c' g, und von Stoff B pb'/c' g. In der ganzen Legierung sind enthalten von Stoff A $\frac{100-c}{100}$ und von Stoff B $c/100\text{ g}$. Demnach kommen auf die feste Phase an Stoff A $\frac{100-c}{100} - \frac{pa'}{c'}$ und von Stoff B $\frac{c}{100} - \frac{pb'}{c'}$. Deshalb ist der Prozentgehalt der festen Phase an Stoff B

$$\frac{c - \frac{100 pb'}{c'}}{1 - p \frac{a' + b'}{c'}}$$

Das Verfahren beruht, wie schon Bornemann (L_2 32) bemerkt, auf einer nicht zutreffenden Grundlage. Die Zusammensetzung der Mischkristalle wird durch die Gegenwart des dritten Stoffes C verändert. Die Zusammensetzung des mit der flüssigen Phase aus den Stoffen A und B bei der Temperatur t im Gleichgewicht befindlichen Mischkristalls ist nicht die gleiche wie die des Mischkristalls, der bei gleicher Temperatur mit der aus den drei Stoffen A , B und C bestehenden flüssigen Phase das Gleichgewicht bildet. Wie groß die Abweichung ist, kann man von vornherein nicht wissen. Jedenfalls kommt den nach diesem Verfahren gewonnenen Ergebnissen keine besondere Zuverlässigkeit zu, wenn nicht ausdrücklich bewiesen wird, daß im gegebenen Falle die genannte Abweichung zu vernachlässigen ist.

c) Chemische Trennung.

205. Bis vor nicht zu langer Zeit war dieser Weg der einzige, den man benutzen konnte, um Aufschluß über den inneren Aufbau der erstarrten und auf gewöhnliche Temperatur abgekühlten Legierungen zu gewinnen. Man suchte nach einem Lösungsmittel, das einen der Bestandteile (eine Phase) der Legierungen unangegriffen ließ, während es die übrigen auflöste.

Auf diesem Wege läßt sich manche Aufklärung gewinnen. So kann man z. B. nach dem Vorgang von Stead (L_1 5) in Blei-Antimonlegierungen durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure das Blei auslösen und behält Antimonkriställchen zurück. Durch Analyse des Lösungsrückstandes kann man so feststellen, daß die Kriställchen im wesentlichen Antimon sind.

Von dem Verfasser wurde in Gemeinschaft mit O. Bauer (L_2 33) aus einer Weißmetallegerung mit 5,43 % Kupfer, 11,10 % Antimon, Rest Zinn, durch Behandeln mit einer Lösung von 1 Raumteil konz. Salzsäure auf 5 Raumteile abs. Alkohol die Hauptmenge der Legierung herausgelöst, so daß nur noch die antimonreichen Würfelchen (Tafelabb. 7, Taf. II, in 4facher Vergr.) zurückblieben. Ihre Zusammensetzung ist folgende: Kupfer: 5,3 %, Antimon 50,4 %, Zinn 43,5 %.

Ich gebe das Beispiel nur deshalb, weil es zeigt, daß man bei der chemischen Trennung Vorsicht walten lassen muß. Die abgeschiedenen harten Würfel sind nämlich noch nicht einheitlich. Sie enthalten noch Einsprenglinge eines kupferreichen Gefügebestandteils (Tafelabb. 8, Taf. II, in 117facher Vergr.), deren Abtrennung nicht möglich ist, weil die Säure nicht bis in das Innere der Würfel vordringen kann. Die ermittelte chemische Zusammensetzung entspricht also nicht den harten Würfeln allein, sondern den Würfeln einschließlich der Einsprenglinge.

Aus graphitfreien Eisenkohlenstoff-Legierungen, die nach langsamer Abkühlung ein Gemenge von Eisen mit Eisenkarbid Fe_3C darstellen, läßt sich das Karbid durch verdünnte Schwefelsäure unter Luftabschluß von dem Eisen, das in Lösung geht, trennen. Der Rückstand ist im wesentlichen Karbid (II B, 14).

Bei allen Verfahren, die auf eine chemische Trennung der Phasen hinauslaufen, muß aber immer damit gerechnet werden, daß 1. der abgeschiedene unlösliche Teil noch Verunreinigungen durch Einsprenglinge enthält, und daß 2. der schwer lösliche Teil gegenüber dem Lösungsmittel nicht vollständig widerstandsfähig ist, so daß einer der Stoffe, aus dem der Rückstand besteht, in stärkerem Grade herausgelöst wird, als der andere.

In beiden Fällen wird das Ergebnis durch die Fehlerquelle getrübt.

Vor allen Dingen darf man nicht in den Fehler verfallen, der schon so oft gemacht worden ist, nämlich aus dem Umstand, daß die chemische Zusammensetzung eines solchen abgetrennten Bestandteiles sich durch eine chemische Formel ausdrücken läßt, schließen, daß er eine chemische Verbindung darstellt. Dieser Umstand hat gar keine Beweiskraft, da es der Verlauf der geschichtlichen Entwicklung gezeigt hat, daß man für jedes Gemenge, für jeden Mischkristall eine chemische Verbindungsformel aufgestellt hat. Die Aufstellung einer solchen Formel ist lediglich ein Rechenkunststück.

C. Ergänzung des c, t -Bildes auf Grund der Beobachtung des Kleingefüges.

206. Die mikroskopische Beobachtung (226—282) gestattet, die einzelnen Phasen, aus denen eine erstarrte Legierung bei der Beobachtungstemperatur besteht, mit dem Auge wahrzunehmen, so daß man sich zum mindesten über die Zahl der Phasen unterrichten kann.

Die mikroskopische Beobachtung läßt aber auch quantitative Schlüsse zu. Sie ermöglicht z. B. bei den Erstarrungs-(Umwandlungs-)arten $Aa2\alpha$ und $Aa2\gamma$ die Feststellung der Mischkristallücke PQ (vgl. Abb. 15 und 21). Hier besteht auch nicht die Beeinträchtigung durch unvollkommene Gleichgewichte (138), die das thermische Verfahren vielfach von der Anwendung ausschließt. Man kann die Legierungen beliebig langsam abkühlen (gegebenenfalls während Tage und Wochen), um sicher zu sein, daß das Gleichgewicht vollkommen ist. Man verfährt folgendermaßen: Man stellt Legierungen mit stufenweise steigenden Gehalten an Stoff B in der vermuteten Umgebung des Punktes P her, kühlt sie entsprechend langsam ab und beobachtet bei Zimmerwärme, ob sie aus einer Kristallart bestehen, oder ob bereits die zweite Kristallart hinzutritt. Man findet so zwei Legierungen mit den Gehalten c_1 und c_2 an Stoff B , zwischen denen die dem Punkte P entsprechende Legierung liegen muß. Innerhalb der Grenzen c_1 und c_2 stellt man wieder Legierungen mit stufenweise steigenden Gehalten an Stoff B dar usw. Auf diese Weise kann man die Lage des Punktes P mit beliebiger Genauigkeit festlegen.

207. In ähnlicher Weise kann man aber auch die Punkte der Linien EP und DQ bei anderen Temperaturen ermitteln, die z. B. für Abb. 15 zwischen t_u und Zimmerwärme bei einer Temperatur t_x liegen. Man stellt wiederum Legierungen mit stufenweise steigenden Gehalten an Stoff B her und läßt die flüssigen Legierungen sehr langsam (wenn das Gleichgewicht sich sehr langsam einstellt, unter Umständen während der Zeit von Tagen und Wochen) auf t_x abkühlen, so daß mit Sicherheit das für t_x gültige Gleichgewicht erreicht ist. Bei t_x wird nun die Legierung plötzlich in Wasser abgeschreckt, und zwar in kleinen Massen, damit die Abkühlung auf Zimmerwärme möglichst schroff erfolgt, und Änderungen, die sich zwischen t_x und Zimmerwärme vollziehen könnten, möglichst unterdrückt werden. Man stellt nun wieder wie unter 206 fest, welche Legierung noch aus einheitlichen Kristallen besteht, und welche bereits Kristalle der zweiten Art enthält (L_2 34).

Den Vorgang wiederholt man für verschiedene Temperaturen t_x und erhält so die einzelnen Punkte der Linien EP und DQ . Die Schnittpunkte dieser Linien mit der Wagerechten in t_u oder t_e (vgl. Abb. 15 und 21) ergeben dann auch die richtige Lage der Punkte E und D .

Bedingung für die Durchführbarkeit des Verfahrens ist, daß die Abschreckung genügt, um die Änderungen zu verhindern, die sich in der Legierung bei langsamer Abkühlung zwischen t_x und Zimmerwärme einstellen würden. Das trifft in der Regel zu, braucht aber nicht notwendigerweise der Fall zu sein. Man kann sich ja aber durch den Versuch selbst von der Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichts überzeugen, indem man die Abkühlung mit verschiedenen Geschwindigkeiten vornimmt. Kann bereits eine mäßige Abkühlungsgeschwindigkeit die Einstellung des Gleichgewichts beeinträchtigen, so kann man sicher sein, daß plötzliche Abschreckung den Gleichgewichtszustand, der für die Temperatur t_x gilt, auch bis Zimmerwärme unverändert läßt.

Es ist allerdings zu beachten, daß unter Umständen Nebenerscheinungen hinzukommen können. Es können zwischen dem bei t_x bestehenden und dem der

gewöhnlichen Temperatur zukommenden Gleichgewicht bei der Abschreckung metastabile Zwischenstufen auftreten, die unter dem Mikroskop als neue Gefügebestandteile erscheinen. Solche Verwickelungen sind z. B. bei den Eisenkohlenstoff-Legierungen zu verzeichnen (II B, 22—33).

208. Wenn die genannten Verwickelungen nicht eintreten, so kann das Verfahren, den bei einer Temperatur t_x herrschenden Gleichgewichtszustand durch Abschrecken bei gewöhnlicher Temperatur festzuhalten und so der mikroskopischen Beobachtung zugänglich zu machen, auch anderweitig noch gute Dienste leisten. Wir wollen das Verfahren kurz als „Abschreckverfahren“ bezeichnen. So kann man es z. B. benutzen, um den Verlauf des Endes der Erstarrung (die gestrichelten Linien in Abb. 8, 10, 11) bei den Erstarrungsarten $Aa1\alpha$, $Aa1\beta$, $Aa1\gamma$, ferner den Verlauf der Linien AE und BD (Abb. 15 und 21) bei den Erstarrungsarten $Aa2\alpha$ und $Aa2\gamma$ festzustellen. Man läßt z. B. die Legierung \mathfrak{R}_1 (Abb. 8) sehr langsam (wenn nötig während der Zeit von Tagen und Wochen, um unvollkommene Gleichgewichte auszuschließen) auf verschiedene unterhalb t_2 gelegene Temperaturen t abkühlen und schreckt dann bei t plötzlich in Wasser ab. Solange die Temperatur t noch oberhalb t_3 (Punkt D) liegt, besteht die Legierung aus einer flüssigen und einer festen Phase. Die erstere erstarrt zwar bei der Abschreckung, sie behält aber nach der Abschreckung ungefähr die äußeren Umrisse bei, die die flüssige Phase bei t besaß. Man erkennt dann zwei Gefügebestandteile; der eine entspricht der bei t flüssigen, nach dem Abschrecken erstarrten Phase, der andere entspricht den bei t bereits ausgeschiedenen festen Mischkristallen M . Sobald aber die Abschrecktemperatur t unterhalb des Endes der Erstarrung t_3 liegt, ist die Legierung vor und nach dem Abschrecken einheitlich, sie besteht nur aus Mischkristallen M . Man kann so durch Wiederholung der Versuche mit verschieden abgestuften Temperaturen t schließlich die Grenztemperatur t_3 ermitteln.

Das Abschreckverfahren zur Ermittlung des Endes der Erstarrung von Mischkristallen ist sicherer, als das thermische. Seine sachgemäße Anwendung schließt auch die Fehler aus, die beim thermischen Verfahren infolge unvollkommener Gleichgewichte unvermeidlich sind (136—138).

Das Abschreckverfahren ist besonders ausgebildet worden durch Osmond für die Erforschung der Eisenkohlenstoff-Legierungen, und von Heycock und Neville zum Studium der Kupfer-Zinn-Legierungen (L_2 34).

D. Ergänzende Aufschlüsse aus dem Vergleich verschiedener physikalischer Eigenschaften erstarrter Legierungen mit ihrer Zusammensetzung c .

209. Stellt man schaubildlich die Abhängigkeit irgendeiner zahlenmäßig bestimmbaren physikalischen Eigenschaft q von der Zusammensetzung der Legierung dar, so erhält man bei Zweistofflegierungen eine Linie mit dem Prozentgehalt c der Legierung an Stoff B als Abszisse und dem Maß der betreffenden Eigenschaft q als Ordinate, und bei Dreistofflegierungen eine Fläche, wobei die Zusammensetzung der Legierungen durch zwei Koordinaten c_b und c_c im Dreiecksdiagramm (101), und das Maß der Eigenschaft q als dritte senkrechte Koordinate aufgetragen ist. Wir wollen der Einfachheit halber nur von Zweistofflegierungen sprechen, und erhalten dann die Schaulinie c, q . Auf Dreistoffsysteme lassen sich die folgenden Betrachtungen leicht übertragen.

Wäre der Betrag der physikalischen Eigenschaft q ausschließlich abhängig von der Zusammensetzung c der Legierung, und wäre die c, q -Linie eine Gerade, wie in Abb. 146 die Gerade AB , so würde sich für irgendeine Legierung mit dem Gehalt c_1 die Beziehung ergeben

$$\frac{q_1 - q_a}{q_b - q_a} = \frac{c_1}{100}$$

$$q_1 = q_a + \frac{c_1}{100} (q_b - q_a),$$

worin q_a und q_b das Maß der in Betracht kommenden Eigenschaft für die reinen Metalle A und B ist. Wenn die angegebenen Voraussetzungen erfüllt sind, läßt sich somit der Betrag von q_1 für den Gehalt der Legierung c_1 aus c_1 und den Eigenschaften der beiden die Legierung aufbauenden Metalle A und B nach der Mischungsregel berechnen. Eine Eigenschaft, die diesen Bedingungen entspricht, nennt man „additiv“.

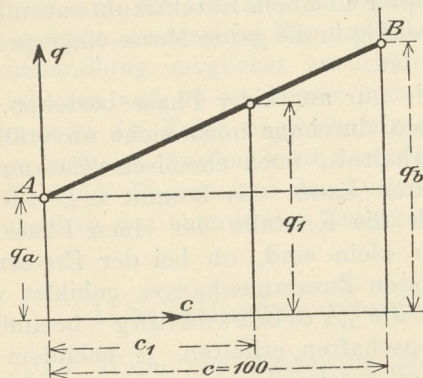


Abb. 146.

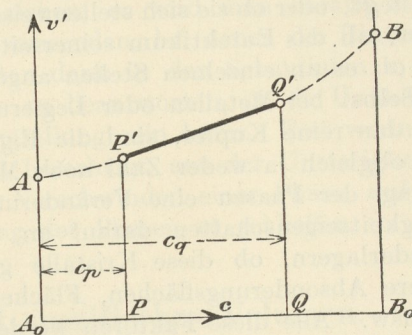


Abb. 147.

210. Vollkommen additive Eigenschaften sind verhältnismäßig selten. Im allgemeinen ist der Verlauf der c, q -Linie nicht geradlinig. Die Linie braucht auch nicht stetig zu sein. Die Unstetigkeit der Linie kann z. B. dadurch bedingt werden, daß sich in der ganzen Reihe der Legierungen von A bis B die Zahl und die Art der Phasen, die die Legierungen bei Zimmerwärme bilden, sprunghaft ändern (Abb. 147). So könnten z. B. wie bei Erstarrungsart $Aa2\alpha$ und $Aa2\gamma$ die Legierungen von $c=0$ bis $c=c_p$ einerseits und die Legierungen von $c=c_q$ bis $c=100$ andererseits aus einer Phase, die zwischen $c=c_p$ und $c=c_q$ aus zwei Phasen bestehen. Es wäre dann wahrscheinlich, daß die c, q -Linie bei P' und Q' Unstetigkeiten aufweist, wenn nicht durch andere Umstände die Unstetigkeiten wieder verwischt werden. Über die Art der Kurven AP' , $P'Q'$, $Q'B$ läßt sich von vornherein nichts aussagen.

Unstetigkeiten in der c, q -Linie sind auch zu erwarten, wenn die beiden Bestandteile A und B der Legierungen eine oder mehrere Verbindungen miteinander eingehen. In allen genannten Fällen kann nur gesagt werden, daß die Unstetigkeit zu erwarten ist, nicht aber, daß sie notwendigerweise eintreten muß, oder wenigstens mit den zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln festgestellt werden kann.

Jedenfalls darf man auch hier nicht in den häufig gemachten Fehler verfallen, daß jede Unstetigkeit einer c, q -Linie ohne weiteres als Kennzeichen einer chemischen Verbindung aufgefaßt wird. Hierfür liegt kein Grund vor. Das Auftreten einer neuen Phase oder das Verschwinden einer Phase bei sich änderndem Gehalt c der Legierung kann, wie oben bereits angedeutet, Unstetigkeit in der c, q -Linie

hervorrufen, gleichgültig ob die betreffende Phase eine chemische Verbindung ist oder nicht.

211. Man wird erwarten können, daß das Maß einer Eigenschaft q abhängig ist von der Zahl der die Legierung bei gewöhnlicher Temperatur aufbauenden Phasen, von ihren Mengenverhältnissen und von der Zusammensetzung der einzelnen Phasen. Der Einfluß des einen oder anderen der genannten Faktoren kann verschwinden. In der Mehrzahl der Fälle kommen aber noch andere Faktoren hinzu, die wesentlichen, zum Teil überragenden Einfluß gewinnen können. So beeinflußt z. B. die Art der Anordnung der einzelnen Phasen gewisse Eigenschaften in hohem Maße.

Eine Legierung von Kupfer und Kupferoxydul ($L_2 4$) besteht beispielsweise bei gewöhnlicher Temperatur aus den beiden Phasen Kupfer und Kupferoxydul. Bei gleichem Mengenverhältnis der beiden Phasen ist die Festigkeit und Bruchdehnung der Legierung wesentlich davon abhängig, in welcher Weise die Phase Kupferoxydul in die Phase Kupfer eingelagert ist, ob sie darin gleichmäßig verteilt liegt, oder ob sie sich stellenweise mit Kupfer zu einem Eutektikum zusammenschart, ob das Eutektikum seinerseits gleichmäßig in die ganze Masse eingesprengt, oder ob es an einzelnen Stellen angereichert ist.

Selbst bei Metallen oder Legierungen, die nur aus einer Phase bestehen, wie z. B. das reine Kupfer, sind die Eigenschaften durchaus noch nicht unveränderlich, obgleich ja weder Zahl noch Mengenverhältnis, noch chemische Zusammensetzung der Phasen eine Veränderung erfahren kann. Es kommt z. B. für die Festigkeitseigenschaften darauf an, wie sich die Kristalle der einen Phase aneinanderlagern, ob diese Kristalle groß oder klein sind, ob bei der Erstarrung größere Absonderungsflächen, Flächen geringsten Zusammenhanges gebildet wurden usw. Alle diese Faktoren werden durch die „Vorbehandlung“ beeinflußt. Man kann wesentlich andere Festigkeitseigenschaften erhalten, je nachdem das Kupfer gegossen ist, ob der Guß langsam oder schnell abkühlte, ob nach dem Guß bleibende Formveränderung durch Walzen oder Schmieden bei hohen Hitzegraden stattgefunden hat, ob das Material nachträglich bei niederen Wärmegraden bleibende Formänderungen durchmachte, ob nach diesen Formveränderungen wieder Erwärmung erfolgte oder nicht, ob innerhalb des Materials sich Eigenspannungen ausgebildet haben usw. usw.

Wenn schon bei Gegenwart einer einzigen Phase von unveränderlicher chemischer Zusammensetzung, wie das Kupfer, derartige Verwicklungen eintreten können, so muß dies bei Phasengemischen in Legierungen in noch verstärktem Maße möglich sein. Man wird im allgemeinen verschiedene Schaulinien c, q erhalten, je nach dem Zustand der Vorbehandlung. Es ist Sache des Teiles II B dieses Buches, den Zusammenhang zwischen den einzelnen Arten der Vorbehandlung und den zugehörigen Schaulinien c, q für die technisch besonders wichtigen Eigenschaften der einzelnen metallischen Stoffe aufzusuchen. Vorläufig ist das nur auf dem Wege des Versuchs möglich. Die Versuche, den Zusammenhang zwischen der Schaulinie c, q und der Vorbehandlung auf Grund rein theoretischer Betrachtungen abzuleiten, sind bisher, verschwindende Ausnahmen abgerechnet, wegen der außerordentlich vielen zu berücksichtigenden Veränderlichen nicht geglückt. Es wird daher nicht wundernehmen, daß auch Rückschlüsse, die man aus den verschiedenen, für verschiedene Vorbehandlung der Legierungen auf dem Versuchswege erhaltenen c, q -Schaulinien auf das c, t -Bild der Legierung zieht, nur in Ausnahmefällen für sich allein Sicherheit bieten, sondern nur als Unterstützung anderweitig gewonnenen Beweismaterials in Betracht kommen.

212. Es ist zur Bedingung zu machen, daß die einzelnen zueinander gehörigen Werte von c und q einer Versuchsreihe zum Zweck der Ermittlung der c, q -Linie

sich nur auf ein und denselben Zustand der Vorbehandlung beziehen, daß z. B. alle Legierungen derselben Reihe gegossen oder gewalzt sind usw., daß aber nicht Werte von gegossenen Materialien in eine c, q -Linie mit gewalzten gebracht werden. Ganz ist es nicht immer möglich, die Bedingung in vollem Umfang einzuhalten. Haben z. B. die Legierungen zwischen den Metallen A und B recht verschiedene Erstarrungstemperaturen, so ist man gezwungen, beim Guß entsprechend verschiedene Gießtemperaturen anzuwenden, die wieder, wenn z. B. in Formen gleicher Abmessungen und aus gleichem Material gegossen wird, zu verschieden schneller Abkühlungsgeschwindigkeit der einzelnen Güsse führen, wodurch die Einheitlichkeit der Vorbehandlung bereits in etwas beeinträchtigt wird. Es sind hierbei also technische Schwierigkeiten zu überwinden.

Durch Nichtbeachtung der obigen Bedingung wird undurchdringliche Verwirrung in die Literatur gebracht, die leider bereits ausreichend an diesem Übelstand leidet.

Will man die durch die c, q -Linie gegebene Beziehung benützen, um Rückschlüsse auf die Gestalt des c, t -Bildes zu ziehen, so wird man darauf bedacht sein müssen, nur solche Eigenschaften q zu verwenden, bei denen der Einfluß der Vorbehandlung möglichst zurücktritt. Treten dann in den Schaulinien c, q Unstetigkeiten auf, so ist immer erst die Frage zu beantworten, ob die Unstetigkeit nicht etwa die Folge ungleichartiger Vorbehandlung sein kann. Erst wenn diese Frage verneint werden kann, ist der Schluß berechtigt, aus der Unstetigkeit auf die Zahl der Phasen, auf das Auftreten oder Verschwinden einer Phase, auf einen Wechsel in der chemischen Zusammensetzung der Phasen zu schließen.

1. Spezifisches Gewicht und spezifisches Volumen.

213. Wenn eine Legierung nach Art $Aa2\gamma'$ zu einem Gemisch der reinen Stoffe A und B erstarrt, so ist zu erwarten, daß das Volumen der ganzen Legierung gleich ist der Summe der Volumina der beiden Stoffe A und B . Bezeichnet man mit v' das Volumen eines Grammes der Legierung (spezifisches Volumen), mit v_a und v_b die Volumina der beiden Stoffe A und B , die in einem Gramm der Legierung enthalten sind, so ergibt sich

$$v' = v_a + v_b.$$

Ist s_a und s_b das spezifische Gewicht der Metalle A und B , so ergibt sich für eine Legierung mit c_1 Gewichtsprozent an Stoff B

$$v' = \frac{100 - c_1}{100} \cdot \frac{1}{s_a} + \frac{c_1}{100} \cdot \frac{1}{s_b}.$$

Da $1/s_a = v'_a$ das spezifische Volumen des Stoffes A und $1/s_b = v'_b$ das spezifische Volumen des Stoffes B ist, so kann man auch schreiben

$$v' = \frac{100 - c_1}{100} \cdot v'_a + \frac{c_1}{100} \cdot v'_b$$

$$v' = v'_a + \frac{c_1}{100} (v'_b - v'_a).$$

Das spezifische Volumen wäre sonach (209) eine additive Eigenschaft, wenn die erstarrte Legierung ein mechanisches Gemenge der beiden reinen Stoffe A und B ist.

Die c, v' -Linie ist also eine Gerade, wie in Abb. 146. Für das spezifische Gewicht gilt diese einfache lineare Beziehung nicht. Es ist deswegen zweckmäßiger, das spezifische Volumen, statt des spezifischen Gewichts in Abhängigkeit von dem

Gehalt der Legierung c zu wählen. Hierauf wurde von Ostwald (L_2 35) und von E. Maey (L_3 36) hingewiesen.

214. Auch für solche Legierungen, die sich aus zwei Grenzmischkristallen unveränderlicher Zusammensetzung c_p und c_q aufbauen (Legierungen nach Art $Aa2a$ und $Aa2\gamma$) ist zu erwarten, daß sich das spezifische Volumen der Legierungen zwischen P und Q durch eine Gerade darstellen läßt, und zwar aus gleichen Gründen wie unter 213. S. Abb. 147. Dagegen wissen wir nichts über den Verlauf der Strecken AP' und $Q'B$, da in diesem Bereich die Legierungen aus Mischkristallen verschiedener Zusammensetzung bestehen. Diese Strecken können nur geradlinig sein, wenn durch die Auflösung des Stoffes B in A und umgekehrt weder Volumzusammenziehung noch Volumvermehrung eintritt. Ist der Grad dieser Volumänderung gering, so wird sich die c, v' -Linie zwischen A und P' und Q' und B annähernd als Gerade darstellen. Andernfalls weicht sie mehr oder weniger von der Geraden ab.

Alle diese Betrachtungen gelten natürlich nur für den Fall, daß die Legierungen vom Dichtigkeitsgrade 1 sind (I, 21).

Systematische Untersuchungen darüber, ob für Legierungen nach der Art $Aa2a$ und $Aa2\gamma$ die c, v' -Linie tatsächlich den in Abb. 147 gezeichneten Verlauf hat, liegen nicht vor. Die Arbeiten, die sich mit dem Gegenstand beschäftigen, benutzen meist die von anderen Beobachtern bestimmten spezifischen Gewichte, vorwiegend die von Matthiessen (L_2 37), die aus einer Zeit stammen, wo die Ansichten über Legierungen noch recht ungeklärt waren. Es ist demnach auch nicht durchweg sicher, ob die in 212 verlangte Bedingung erfüllt ist. Es scheint, als ob die Unstetigkeit bei P' und Q' gegenüber den Versuchsfehlern und gegenüber den nicht berücksichtigten Einflüssen der Vorbehandlung zurücktritt, so daß wenig Aussicht vorhanden ist, mit Hilfe dieses Verfahrens die Lage der Punkte P und Q im c, t -Bild festzustellen.

Erstarren die Legierungen nach Art $Aa1a$, $Aa1\beta$, $Aa1\gamma$ zu einer ununterbrochenen Reihe von Mischkristallen, so gilt dasselbe, was für die Legierungen zwischen A und P und Q und B gesagt wurde. Die Linie c, v' kann von der Geraden abweichen.

215. Bilden die beiden Stoffe A und B eine oder mehrere chemische Verbindungen V , die bis zu gewöhnlichen Temperaturen bestehen bleiben (Abb. 30 und 31), so ist eine Unstetigkeit in der c, v' -Linie bei V zu erwarten, wenn die

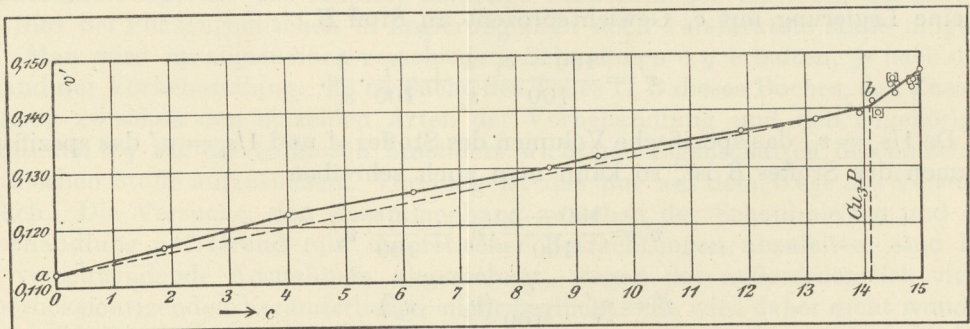


Abb. 148. Legierungen von Kupfer und Phosphor. c, v' -Linie. c : Gewichtsprozent Phosphor.

Bildung der Verbindung unter merklicher Volumänderung vor sich geht, und diese Volumänderung auch bis herunter zu gewöhnlicher Temperatur merkbar bleibt.

Beispiel: Bei den Legierungen von Kupfer und Phosphor (c, t -Bild s. Abb. 136) ergab sich nach dem thermischen Verfahren (191) die Verbindung Cu_3P . Die c, v' -Linie für gegossene Legie-

rungen ist in Abb. 148 dargestellt. Der Richtungswechsel der Schaulinie bei b , entsprechend der Verbindung Cu_3P bestätigt die Beobachtungen, die mittels des thermischen Verfahrens gemacht wurden (L_2 21).

Die Abweichung der c, v' -Linie von der Geraden zwischen a und b mahnt aber gleichzeitig zur Vorsicht. Wegen der geringfügigen Mischkristallbildung wäre zu erwarten gewesen, daß zwischen a und b die Schaulinie geradlinigen Verlauf habe. Sie weicht aber ziemlich erheblich davon ab. Die Ursache kann darin liegen, daß der Dichtigkeitsgrad der Legierungen nicht in allen Fällen 1 war; ferner auch darin, daß die Legierungen während der Zeitdauer der Erstarrung und Abkühlung noch nicht Zeit fanden, vollkommenes Gleichgewicht anzunehmen. Letzterer Fall ist hier der wahrscheinlichere. Man hätte diesen Nebeneinfluß durch sehr langsame Abkühlung vermindern oder beseitigen können; es besteht dann aber andererseits die Gefahr, daß die Legierung in der Mitte der Güsse undicht wird, lunkert und sich so der Dichtigkeitsgrad von dem Wert 1 entfernt.

216. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß aus einer Unstetigkeit der Linie c, v' jedenfalls ein Fingerzeig dafür gewonnen werden kann, daß in der Legierungsreihe bei der der Unstetigkeitsstelle entsprechenden Zusammensetzung eine plötzliche Änderung des Volumens nach einem anderen Gesetz eintritt. Sie kann zurückgeführt werden auf das Bestehen einer chemischen Verbindung, oder das Auftreten einer neuen Phase oder das Verschwinden einer Phase. Der Nachweis ist aber nicht so sicher, daß er als allein maßgebend betrachtet werden könnte. Er kann nur als Stütze der Ergebnisse aus der thermischen und mikroskopischen Untersuchung verwendet werden.

2. Wärmedehnungszahl.

217. Das Auftreten oder Verschwinden einer Phase innerhalb einer erstarrten Legierung bei der Abkühlung oder Erhitzung ist in der Regel mit einer Änderung des Volumens verknüpft. Sobald diese Volumänderung meßbar ist, muß sie sich in einer Schaulinie $t, \Delta l$, in der die Temperaturen als Abszissen, und die Längenänderungen eines Stabes der betr. Legierung als Ordinaten eingetragen sind, durch eine Unstetigkeit bemerkbar machen. Hierbei ist man nicht wie bei dem thermischen Verfahren an gewisse Grenzen der Geschwindigkeit der Erhitzung oder Abkühlung gebunden, sondern man kann die Temperaturänderung beliebig langsam vornehmen, um sicher zu sein, daß jeder Temperatur der endgültige Gleichgewichtszustand entspricht. Das Verfahren ist insbesondere von Henri Le Chatelier und von Charpy (L_2 38 und 39) für das Studium der Vorgänge in erstarrten Eisenkohlenstoff-Legierungen angewendet worden (II B, 17).

Handelt es sich um die Ermittlung von Δl in Abhängigkeit von der Temperatur t bei niederen Wärmegraden, so wird die Längenänderung eines Stabes der zu untersuchenden Legierung in derselben Weise festgestellt, wie die Dehnung beim Zerreißversuch mittels Spiegelapparat (I, 81 bis 89). Die Erwärmung des Stabes geschieht mit Hilfe des elektrischen Heizstroms oder in Luft- oder Flüssigkeitsbädern.

Sind die Temperaturen, bei denen die Beobachtungen zu erfolgen haben, hoch, so empfiehlt sich das Verfahren von Le Chatelier und Charpy (L_2 38 und L_2 39). In Abb. 149 ist a ein Stäbchen der zu untersuchenden Legierung. Es ruht bei c auf der Schneide eines Stabes b aus Porzellan oder feuerfester Masse, der von Rollen r getragen wird. s ist ein kleiner Quarzglasspiegel. Das

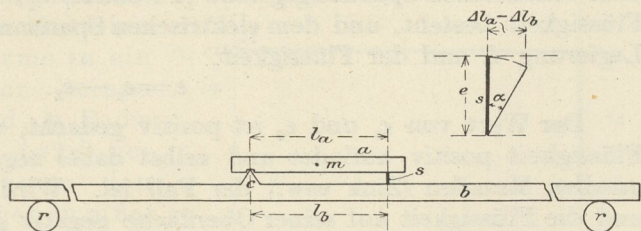


Abb. 149.

Ganze wird in das Heizrohr eines elektrischen Widerstandsofens (z. B. Heraeusofen) gebracht, so daß sich die beiden Rollen r außerhalb des Ofens befinden. Das Heizrohr des Ofens muß genügend lang sein, damit das Stäbchen a in seiner ganzen Länge gleichmäßig erhitzt wird. In die Bohrung m des Stäbchens a wird die Warmlötstelle eines Thermoelementes zur Messung der Temperatur t gebracht. Bei der Erhitzung verlängert sich die Länge l_a des Stabes a um den Betrag Δl_a , die Strecke l_b des Stabes b um Δl_b . Infolgedessen wird sich der Quarzspiegel um den Winkel α drehen, der sich wie beim Spiegelapparat (I, 88) aus der Ablenkung eines Lichtstrahles bestimmen läßt. Aus dem gemessenen α und der bekannten Höhe e des Spiegels läßt sich $\Delta l_a - \Delta l_b$ berechnen. Kennt man die Wärmedehnungszahl des Stabes b , so ist auch Δl_b für ein bestimmtes Temperaturintervall bekannt, so daß man zu dem Werte von Δl_a in Abhängigkeit von der Temperatur t gelangt.

Die Vorrichtung gestattet die Messung der Wärmedehnung bis herauf zu 1000 C° . Beispiele für die Verwendbarkeit s. II B, 17.

3. Das elektrische Spannungsgefälle.

218. Eine Legierung L bestehe aus den Metallen A und B , von denen A das unedlere, B das edlere in bezug auf die elektrische Spannungsreihe sei. Die Legierung L wird im allgemeinen edler sein als Metall A und weniger edel als Metall B . Taucht man je ein Stäbchen von A und L in eine die Elektrizität leitende Flüssigkeit (Elektrolyt), so wird sich ein Spannungsgefälle e in den aus der Flüssigkeit herausragenden Enden a und l (Abb. 150) einstellen, das der Messung zugänglich ist.

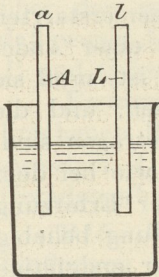


Abb. 150.

Die Art der Messung muß hier als bekannt vorausgesetzt werden. Man kann sich hierüber in jedem Lehrbuch der Physik unterrichten. Verfasser benutzt meist die Lindecksche Schaltung (169) zur Kompensation. Es empfiehlt sich dann zwischen die Anschlußklemmen dieser Schaltung und den Enden a und l (Abb. 150) einen sehr großen Widerstand ($100\,000\ \Omega$) einzuschalten, damit während der Kompensation nur ein ganz schwacher Strom von A nach L geht. Ist die Kompensation nahezu eingestellt, so vervollkommenet man sie unter vorübergehender Ausschaltung des großen Widerstands. Dadurch vermeidet man Störungen durch Polarisation. Nach der Messung muß der Strom sofort geöffnet werden. Als Abzweigwiderstände zieht man noch die Widerstände I bis III mit heran. (169).

Das Spannungsgefälle e setzt sich zusammen aus dem Unterschied zwischen dem elektrischen Spannungsgefälle (Potential) e_1 , das zwischen Metall A und der Flüssigkeit besteht, und dem elektrischen Spannungsgefälle (Potential) e_2 zwischen Legierung L und der Flüssigkeit.

$$e = e_1 - e_2.$$

Der Wert von e_1 und e_2 ist positiv gedacht, wenn das Metall die umgebende Flüssigkeit positiv aufladet und selbst dabei negativ wird, wie es z. B. bei den unedlen Metallen (Zink usw.) der Fall ist. Wird umgekehrt das Metall positiv und die Flüssigkeit auf seiner Oberfläche negativ geladen, so ist der Wert e_1 oder e_2 negativ (z. B. Kupfer in Kupfersulfatlösung).

Der Spannungsunterschied e_1 ist abhängig von der Art des Metalles A und der Menge des im Elektrolyten gelösten Stoffes A ; e_2 ist abhängig von der Zusammensetzung der Legierung L und der Menge der gelösten Stoffe A und B in dem Elektrolyt, in welchen die beiden Metallproben A und L (Elektroden) eintauchen. Verwendet man als Elektrolyt die Lösung eines Salzes des unedleren Metalles A mit bestimmtem Gehalt an diesem Salze, so ist e_1 ein bestimmt festgelegter Betrag. e_2 und damit e ist dann nur noch abhängig von der Zusammensetzung der Legierung L .

Man darf aber nicht umgekehrt verfahren und die beiden Elektroden A und L in die Lösung eines Salzes des edleren Metalles B tauchen. Dann würden nach einem bekannten Gesetz die Elektroden den edleren Stoff B aus der Lösung auf sich niederschlagen, ähnlich wie z. B. Zink aus einer Lösung von Kupfersulfat das Kupfer auf sich niederschlägt. Dadurch würde sich die Zusammensetzung der Elektroden an ihrer wirksamen Oberfläche ändern, so daß das gemessene e nur einen Zufallswert darstellen würde, der sich mit der Zeit dem Werte des Spannungsgefälles des edleren Metalles B gegenüber dem Elektrolyt nähert. Die Eigenart der Legierung L würde somit bei der Messung von e gar nicht zum Ausdruck kommen.

Man nennt eine Anordnung nach Abb. 150 eine galvanische Kette und bezeichnet sie schematisch mit $A/\text{Elektrolyt}/L$.

Ändert man in der genannten galvanischen Kette die Zusammensetzung von L dadurch, daß man Legierungen L mit verschiedenen Gehalten c an Stoff B verwendet, so kann sich mit c auch der Wert von e ändern. Die Abhängigkeit des Spannungsgefälles e von c wird dann durch die c, e -Schaulinie dargestellt.

219. Wählt man in der Kette $A/\text{Lösung}$ von A/A beide Elektroden aus demselben Metall A , so ist $e_1 = e_2$ und $e = 0$. Wählt man als zweite Elektrode ein mechanisches Gemenge der beiden Metalle A und B , so daß man die Kette $A/\text{Lösung}$ von $A/A + B$ erhält, so ist auch hier erfahrungsgemäß $e = 0$. Die mechanische Beimischung des edleren Stoffes B in der Elektrode $A + B$ übt somit auf e keinen Einfluß aus. Man kann sich hiervon leicht überzeugen, wenn man als Elektrode A ein Zinkstäbchen, als Lösung Zinksulfatlösung und als zweite Elektrode ein Blech aus Kupfer (B) wählt, auf dem ein Stückchen Zink (A) leitend befestigt ist. Der Spannungsunterschied e_2 der Elektrode $A + B$ ist in diesem Falle gleich dem Spannungsgefälle e_1 des Zinks (A) gegen die Flüssigkeit, e ist sonach gleich Null, solange noch einigermaßen merkliche Mengen Zink mit dem Kupfer in leitender Berührung stehen. Sobald das Zink von dem Kupferblech entfernt wird, stellt sich ein Spannungsgefälle e ein, weil jetzt erst das Spannungsgefälle des Kupfers gegenüber der Flüssigkeit zur Wirkung gelangen kann.

Daraus ergibt sich die Regel: Eine Elektrode, die ein mechanisches Gemenge zweier oder mehrerer Gemengteile darstellt, zeigt gegenüber einer anderen Elektrode in einem Elektrolyten den Spannungsunterschied ihres unedelsten Gemengteils. Die Gegenwart der edleren Gemengteile kommt nicht zur Geltung. Erst wenn die Menge des unedelsten Gemengteiles Null oder verschwindend klein wird, kommt der Spannungsunterschied des nächstedleren zum Vorschein.

Danach können wir schließen, daß Legierungen L aus den beiden Metallen A und B , die bei Zimmerwärme in ein mechanisches Gemenge der reinen Stoffe A und B zerfallen sind, (z. B. die Legierungen nach Erstarrungsart $Aa2\gamma'$) gegen eine Elektrode A gemessen den Spannungsunterschied Null geben müssen. Der Spannungsunterschied e ist sonach unabhängig von dem Gehalt der Legierungen an dem edleren Stoff B . Erst wenn dieser Gehalt $c = 100\%$ wird, also aus dem mechanischen Gemisch $A + B$ der unedlere Stoff A verschwunden ist, tritt plötzlich der Spannungsunterschied des Stoffes B auf.

Die c, e -Linie einer solchen Legierungsreihe wird sonach das in Abb. 151 gegebene Aussehen haben. Der Spannungsunterschied e_b ist bezogen auf den Wert

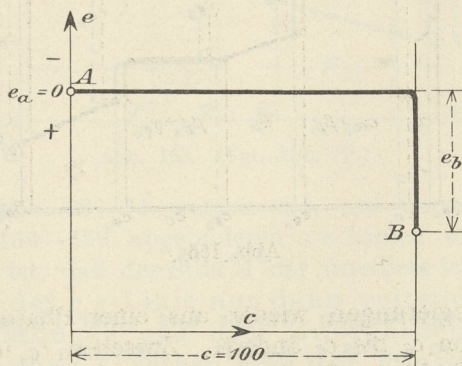


Abb. 151.

von $e_a = 0$. Die Ordinaten sind somit von der wagerechten ausgezogenen Linie aus zu messen.

220. Erstarren die Legierungen aus den Metallen A und B zu einer ununterbrochenen Reihe von Mischkristallen, und wird diese vollkommene Löslichkeit im festen Zustande auch bis zu Zimmerwärme unverändert beibehalten, so ist anzunehmen, daß die c, e -Linie den in Abb. 152 dargestellten Verlauf hat (entweder geradlinig oder nach einer der gekrümmten Linien). Die c, e -Linie bildet somit eine stetige Kurve zwischen $e_a = 0$ und e_b .

221. Bestehen die Legierungen bei gewöhnlicher Temperatur aus zwei Gemengteilen, z. B. zwei Mischkristallarten α_1 mit dem Gehalt c_1 und β_1 mit dem Ge-

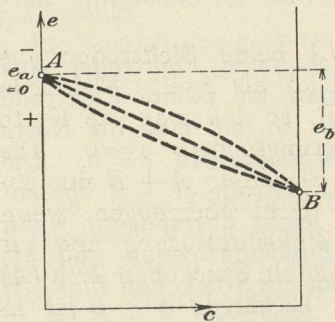


Abb. 152.

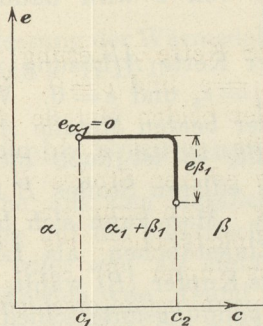


Abb. 153.

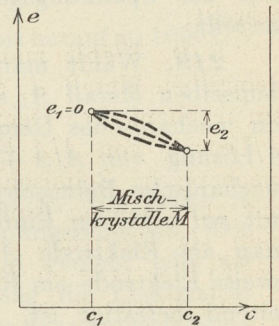


Abb. 154.

halt c_2 an Stoff B , so wird für alle Legierungen innerhalb der Grenzen c_1 und c_2 der Spannungsunterschied des unedleren α_1 der beiden Mischkristalle gemessen werden; erst bei c_2 , wenn die Menge der Mischkristalle α_1 gleich Null geworden ist, zeigt sich der Spannungswert der Mischkristalle β_1 , vgl. Abb. 153.

Erstreckt sich das Bereich der homogenen Mischkristalle nicht wie in Abb. 152 über die ganze Legierungsreihe von $c = 0$ bis $c = 100$, sondern nur von $c = c_1$ bis $c = c_2$, so ergibt sich innerhalb dieser Grenzen eine stetige c, e -Linie wie in Abb. 154.

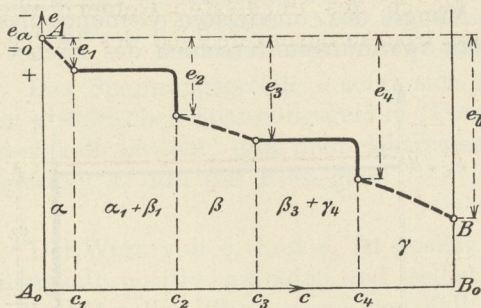


Abb. 155.

Ein allgemeiner Fall ist in Abb. 155 dargestellt. Die Legierungen der Stoffe A und B bestehen bei gewöhnlicher Temperatur von $c = 0$ bis $c = c_1$ aus Mischkristallen α ; die Legierungen zwischen c_1 und c_2 aus einem Gemenge von Mischkristallen $\alpha_1 + \beta_1$, von denen die Kristalle α_1 den Gehalt c_1 , die Kristalle β_1 den Gehalt c_2 an Stoff B haben. Innerhalb der Konzentration c_2 bis c_3 bestehen die

Legierungen wieder aus einer Phase, den Mischkristallen β , deren Gehalt sich von c_2 bis c_3 ändert. Zwischen c_3 und c_4 sollen wieder zwei Phasen, nämlich Mischkristalle β_3 mit dem Gehalt c_3 und Mischkristalle γ_4 mit dem Gehalt c_4 an Stoff B bestehen. Von c_4 bis $c = 100$ sollen dann die Legierungen wieder einphasig und aus Mischkristallen γ gebildet sein, deren Gehalt sich von $c = c_4$ bis $c = 100$ ändert. Durch Anwendung der beiden Regeln finden wir zunächst Abfall der c, e -Linie von e_a nach e_1 , wobei $e_a = 0$ der Spannungsunterschied des reinen Stoffes A gegen eine Elektrode aus demselben Stoff A , e_1 der Spannungs-

abfall der Mischkristalle α_1 gegen eine Elektrode aus A in einer Lösung eines Salzes des Metalles A ist. Wir haben den Fall der Abb. 152 und 154. Alsdann bleibt in dem Gemenge von α_1 und β_1 der Wert e ungeändert und gleich e_1 bis zum Gehalt c_2 . Dort wird die Menge der unedleren Kristalle α_1 gleich Null; es tritt somit sprunghaft der Spannungswert e_2 der Mischkristalle β_1 ein. Zwischen c_1 und c_2 liegt demnach der Fall der Abb. 151 und 153 vor. Der Fall Abb. 154 wiederholt sich zwischen c_2 und c_3 und ferner zwischen c_4 und $c=100$, ebenso der Fall Abb. 153 zwischen c_3 und c_4 .

Die c, e -Linie ist in Abb. 155 ideal gezeichnet. Es ist möglich, daß sich durch Unvollkommenheiten in der Messung oder durch sonstige Nebenerscheinungen die gezeichneten Unstetigkeitsstellen mehr abrunden und undeutlicher werden. Es kann auch vorkommen, daß der Unterschied zweier aufeinanderfolgender Werte e_1, e_3, e_4, e_b so klein ist, daß er nicht deutlich zum Vorschein kommt.

Allgemein ergibt sich auf Grund der bisherigen Betrachtungen die Regel: Plötzlicher, nahezu senkrechter Abfall der c, e -Linie findet bei denjenigen Gehalten c statt, bei denen die Legierungen aus einem Zweiphasenbereich in ein einphasiges Gebiet mit höherem Gehalt an dem edleren Stoff B eintreten, so daß also eine Phase verschwindet.

In Abb. 155 verschwindet die Phase α_1 bei c_2 , die Phase β_3 bei c_4 ; demgemäß ist auch dort plötzlicher Abfall der c, e -Linie sichtbar.

Umgekehrt können wir aus einem plötzlichen Abfall der c, e -Linie bei bestimmten Gehalten c den Schluß ziehen, daß an dieser Stelle die Legierungen bei Steigerung von c aus einem zweiphasigen Gebiet in ein einphasiges übergehen. Aus dem Fehlen eines plötzlichen Abfalls darf aber nicht ohne weiteres geschlossen werden, daß bei Steigerung von c keine Änderung in der Zahl der Phasen vor sich geht; denn der plötzliche Abfall kann wegen geringen Unterschiedes zweier aufeinanderfolgender Spannungswerte unter Umständen so klein sein, daß er der Messung entgeht.

222. Was geschieht, wenn in der Reihe der Legierungen $A + B$ eine oder mehrere Verbindungen V auftreten und bis zu gewöhnlicher Temperatur erhalten

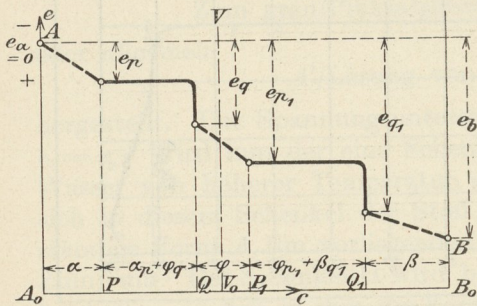


Abb. 156. (Vgl. Abb. 28.)

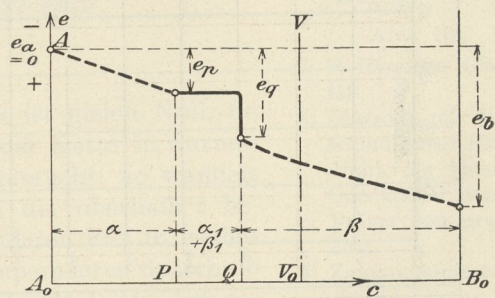


Abb. 157. (Vgl. Abb. 29.)

bleiben? Für die Erstarrungsarten nach Abb. 28—31 werden sich auf Grund unserer obigen Betrachtungen die in Abb. 156—159 abgebildeten c, e -Linien ergeben, wobei immer wie bisher angenommen ist, daß der Stoff A der unedlere ist.

Die Verbindungen machen sich in der c, e -Linie nur dann geltend, wenn bei Steigerung von c die Legierungen aus dem Zweiphasenbereich, in dem die chemische Verbindung V selbst eine der Phasen bildete, in ein Einphasenbereich eintreten, oder in ein anderes Zweiphasenbereich übergehen, in dem sich zur Phase V eine zweite edlere Phase gesellt.

Das trifft zu für die Erstarrungsart Abb. 30 für die Verbindung V_1 bei Q

und für die Erstarrungsart Abb. 31 für die Verbindung V bei Q . Deshalb ist auch in den Abb. 158 und 159 der Abfall der c, e -Linie längs der Senkrechten in Q vorhanden. Dagegen liegt in Abb. 28 und 29 die Verbindung V innerhalb eines bei gewöhnlicher Temperatur einphasigen Bereichs, ebenso die Verbindung V_2 in Abb. 30. Die Folge ist, daß das c, e -Bild für das Vorhandensein dieser Verbindungen keinen Fingerzeig gibt.

Stets bleibt zu bedenken, daß plötzlicher Abfall der c, e -Linie immer beim Verschwinden der unedleren Phase aus einem Zweiphasengemisch vorkommt, unabhängig davon, ob in dem Zweiphasengemisch

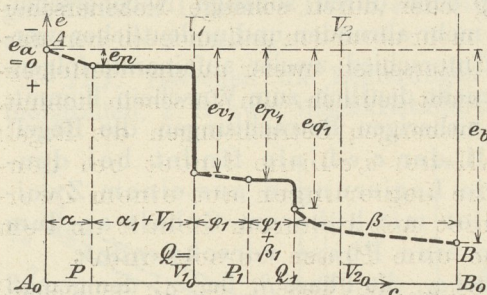


Abb. 158. (Vgl. Abb. 30.)

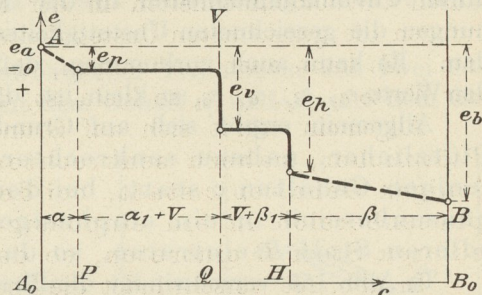


Abb. 159. (Vgl. Abb. 31.)

eine chemische Verbindung auftritt oder nicht. Ein irgendwie berechtigter Schluß auf das Vorhandensein von chemischen Verbindungen aus der c, e -Linie allein ist sonach nicht möglich.

Beispiel: Legierungen von Kupfer und Phosphor ($L_2 21$). Das c, t -Bild ist in Abb. 136 dargestellt, die zugehörige c, e -Linie in Abb. 160. Bis 14,1% Phosphor bestehen die Legierungen aus einem Gemenge der beiden Phasen E und der Verbindung $\varphi = \text{Cu}_3\text{P}$. Bei 14,1% (Verbindung Cu_3P) verschwindet die Phase E ,

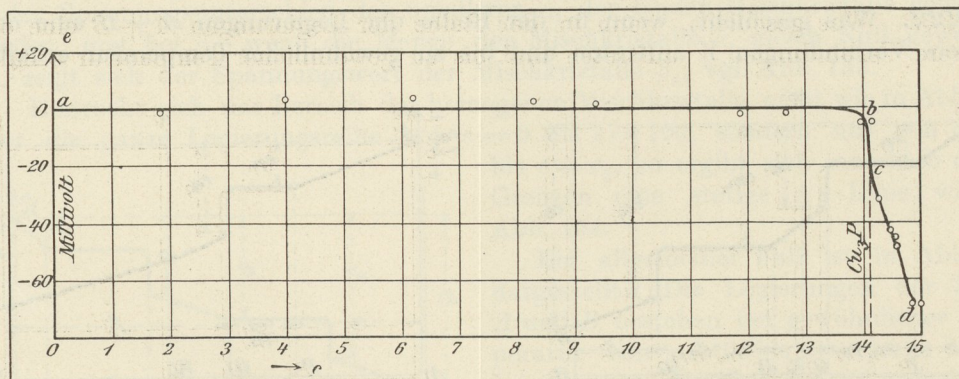


Abb. 160. c, e -Linie der Legierungen von Kupfer und Phosphor.
 c : Gewichtsprozent Phosphor.
 e gemessen gegen Kupfer in normaler Kupfersulfatlösung.

infolgedessen tritt der edlere Spannungswert c der Verbindung Cu_3P hervor. Bei weitersteigendem Gehalt an Phosphor bestehen die Legierungen aus einer Phase, nämlich aus Mischkristallen; infolgedessen fällt die c, e -Linie von c nach d ab. Im vorliegenden Falle wird die Verbindung angezeigt, weil sie die Grenze zwischen den zweiphasigen und den einphasigen Legierungen bei wachsendem c bildet.

223. Zum ersten Male wurden Untersuchungen über den elektrischen Spannungsunterschied von Legierungen von Laurie benutzt, um Aufschlüsse über den

inneren Aufbau von Legierungen zu erhalten ($L_2 40$). Später folgten Herschkowitsch ($L_2 41$) und Puschin ($L_2 42$). Die oben gegebenen Betrachtungen weichen in wesentlichen Punkten von den Schlüssen ab, die die genannten Verfasser bezüglich der Bedeutung der c, e -Linien gezogen haben.

Eine Schwierigkeit bei der Messung der Spannungsunterschiede e liegt darin, daß diese Werte nicht unabhängig von der Zeit sind. Mißt man e sofort nach dem Eintauchen der Elektroden A und L in den Elektrolyt, so erhält man einen bestimmten Wert e' . Läßt man die Kette einige Zeit geöffnet stehen und mißt die Spannung aufs neue, so erhält man einen Wert e'' usw. Der Wert e ändert sich gewöhnlich anfangs rasch und nähert sich dann allmählich nach mehreren Stunden asymptotisch einem Grenzwert. Nach Puschin ($L_2 42$) soll dieser Grenzwert als der wirkliche Wert des Spannungsgefälles e der Aufzeichnung der c, e -Linie zugrunde gelegt werden. Da die Ursache des Anstiegs nicht in allen Punkten aufgeklärt ist, ist diese Annahme nicht ohne weiteres zwingend. Immerhin stehen die c, e -Linien Puschins im allgemeinen mit den thermisch ermittelten c, t -Bildern in gutem Einklang, abgesehen von den irrtümlichen Schlüssen Puschins auf die Gegenwart chemischer Verbindungen.

224. Umwandlungsketten. Ein Stoff A möge bei $t^\circ\text{C}$ Umwandlung in A' erfahren. Oberhalb t sei A , unterhalb A' stabil. Die Umwandlung leide stark an Verzögerung (130), so daß es möglich ist, die Form A unterhalb t metastabil beizubehalten. Dadurch ist die Bestimmung der Umwandlungstemperatur t auf thermischem Wege bei der Abkühlung unmöglich. Liegt die Temperatur t innerhalb des Bereichs, in dem die Messung elektrischer Spannungsunterschiede in einem Elektrolyt praktisch möglich ist, so läßt sich folgender Weg einschlagen, der zuerst von Cohen und van Eijk ($L_1 21$) zur Ermittlung des Umwandlungspunktes des weißen Zinns in das graue ($t = +20^\circ\text{C}$) angewandt wurde (130). Es wird eine Kette wie in Abb. 161 nach dem Schema

Zinn grau/Pinksalzlösung/Zinn grau

oder allgemein

$A'/\text{Lösung}/A'$

hergestellt. Der Spannungsunterschied e ist gleich Null, da $e_1 = e_2$. Wird nun der eine Schenkel I der Kette in warmes Wasser von höherer Temperatur als t getaucht, so wandelt sich in diesem Schenkel der Stoff A in die oberhalb t beständige Form A (im vorliegenden besonderen Fall in weißes Zinn) um. Der Schenkel II wird bei Temperaturen unterhalb t erhalten, so daß in ihm die Form A' des Metalles (graues Zinn) bestehen bleibt. Bei der Abkühlung des ganzen Gefäßes auf Wärmegrade unterhalb t wird die Form A in dem Schenkel I erhalten bleiben, da ja laut Voraussetzung der Übergang $A \rightarrow A'$ starke Verzögerung erfährt. Erhitzt man nun beide Schenkel gleichmäßig auf verschiedene steigende Temperaturen $t_1, t_2 \dots$, so wird ein bestimmter Wert e zu messen sein, solange noch die Kette besteht:

$A/\text{Lösung}/A'$.

Bei einer bestimmten Temperatur t aber wird $e = 0$. Bei dieser Temperatur muß die Kette übergegangen sein in

$A/\text{Lösung}/A$,

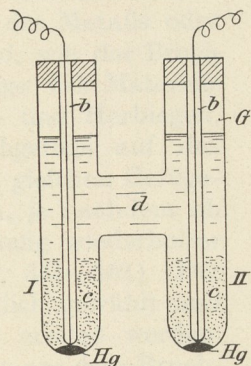


Abb. 161.

- G: H-förmiges Glasgefäß.
- b: Glasrohr mit eingeschmolzenem Platindraht, der unten in Quecksilber taucht.
- c: Pulver von grauem Zinn.
- d: Zinnammoniumchlorid-Lösung (10-prozentig).

d. h. auch im zweiten Schenkel II ist das Metall aus dem Zustand *A'* in den Zustand *A* übergegangen. Diese Temperatur ist die gesuchte Umwandlungs-temperatur *t*.

4. Elektrische Leitfähigkeit, Thermokraft, Magnetismus.

225. Die Schaulinien, die die Beziehung zwischen den in der Überschrift angegebenen Eigenschaften und der Zusammensetzung *c* der Legierung angeben, können auch Unstetigkeiten aufweisen. Die Gesetze, die diese Beziehungen beherrschen, sind aber noch nicht so klar erkannt, daß man ganz allgemein aus diesen Schaulinien zwingende Rückschlüsse auf die Natur der Legierungen und auf das *c,t*-Bild ziehen könnte. Wohl aber kann man daraus Fingerzeige ableiten, die unter Umständen von hohem Wert sein können. Hierfür bietet besonders die Reihe der Eisenkohlenstoff-Legierungen ein lehrreiches Beispiel (II B, 8—61).

Wir werden auf die Beziehung zwischen innerem Aufbau der Legierung und den in der Überschrift genannten Eigenschaften in 383—404 zurückkommen.

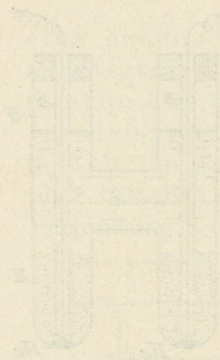


Fig. 124. Schaulinien für die elektrische Leitfähigkeit, Thermokraft und Magnetismus in Eisenkohlenstoff-Legierungen.