

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 Doppelsextrapolation 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

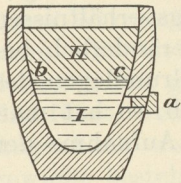


Abb. 141.

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

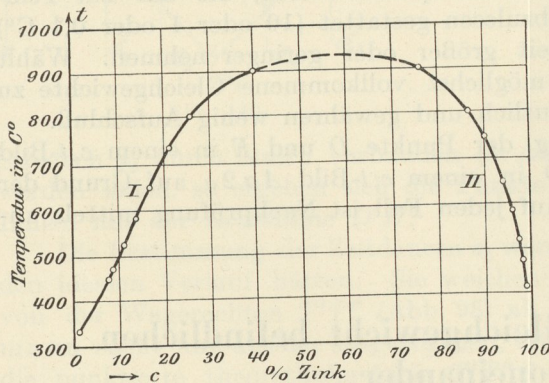


Abb. 142.  $c, t$ -Bild der flüssigen Blei-Zinklegierungen.

der Pfpfropfen 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  $500\text{ C}^\circ$  ( $E_2$ ) durch die Punkte  $K$  und  $L$  gegeben. Bei weiterer Abkühlung möge die Lücke sich erweitern, so daß für die Temperatur  $350\text{ C}^\circ$  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  $350^\circ$  gegenüber Abb. 75 keine Veränderung. Die zugehörige  $S$ -Isotherme  $350^\circ$  dagegen fällt zusammen mit den Strecken  $K'C$  und  $L'A$ . Einige der bei  $350\text{ C}^\circ$  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  $350\text{ C}^\circ$  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  $350\text{ C}^\circ$  besteht also Gleichgewicht zwischen den festen Phasen  $K'$  und  $L'$ , gleichgültig, ob die flüssige Phase  $L_0$  zugegen ist oder nicht.

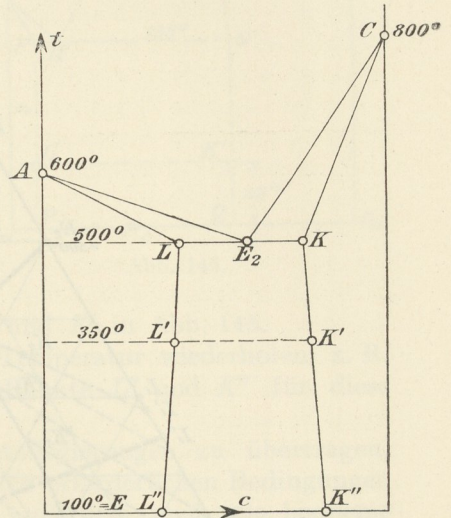


Abb. 143.



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.

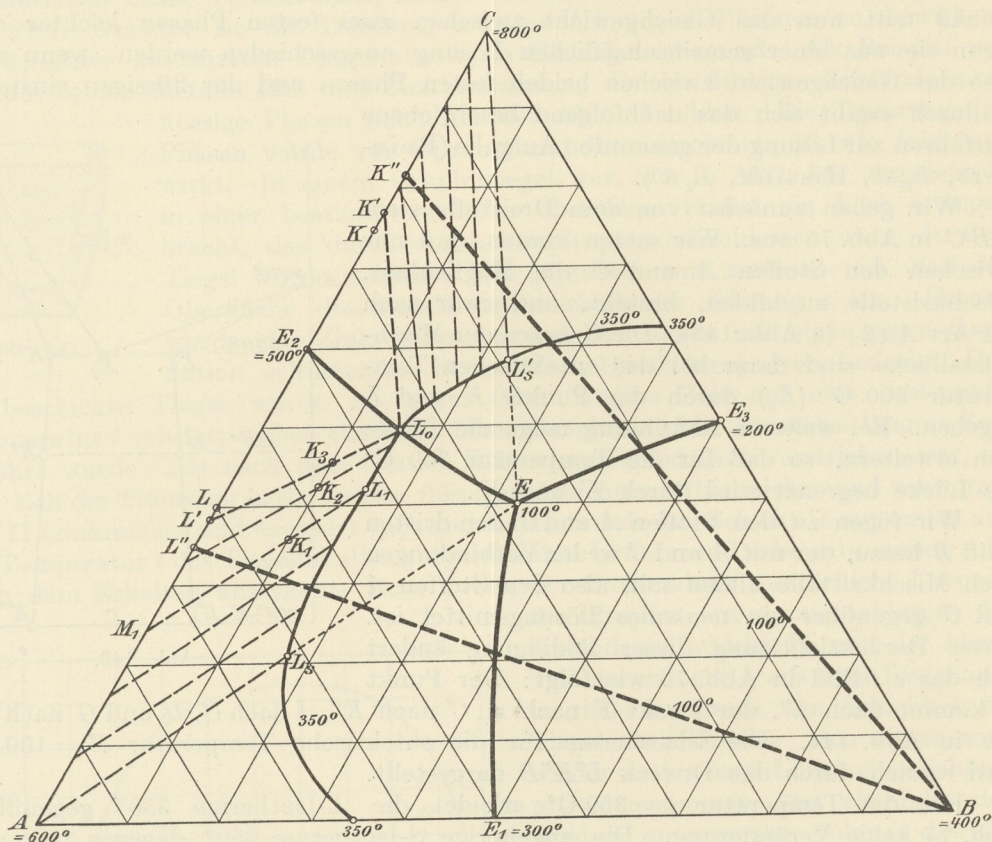


Abb. 144.

$L_s, L_1, L_0, L_s'$ :  $L$ -Isotherme  $350^\circ$ .

203. Die Nutzanwendung 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  $25^\circ\text{C}$  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  $25^\circ\text{C}$  Lösungen von  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$  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  $25^\circ\text{C}$  scheiden sich dann die Kristallarten  $L'$



und  $K'$  aus. Die darüber befindliche flüssige Phase muß bei  $25\text{ C}^\circ$  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  $25\text{ C}^\circ$  ab, pipettiert von der über den Kristallen stehenden flüssigen Phase bei  $25\text{ C}^\circ$  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  $25\text{ C}^\circ$  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.

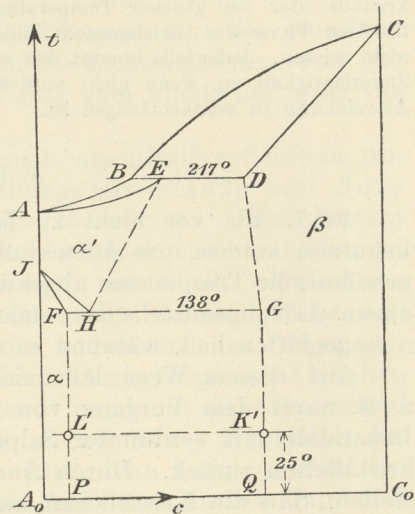


Abb. 145.

Dasselbe Verfahren kann man für eine andere Temperatur wiederholen, z. B. für  $50\text{ C}^\circ$ , 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 (*L<sub>2</sub> 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.  $1\text{ g}$ ; 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  $B$

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



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