

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

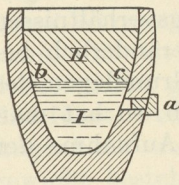


Abb. 141.

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

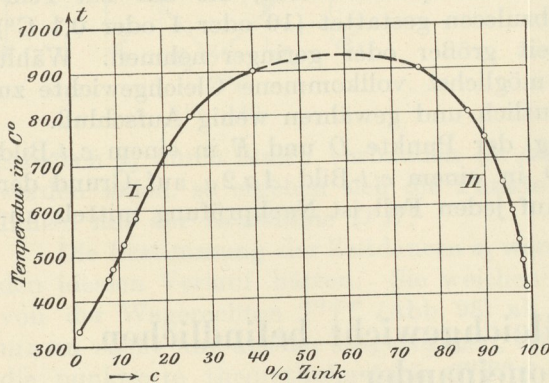


Abb. 142. c, t -Bild der flüssigen Blei-Zinklegierungen.

der Pfropfen 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