

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

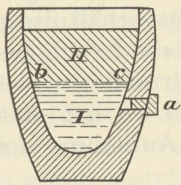


Abb. 141.

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

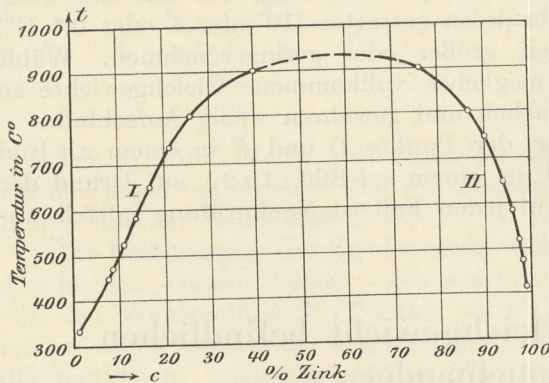


Abb. 142.  $c, t$ -Bild der flüssigen Blei-Zinklegierungen.

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

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.

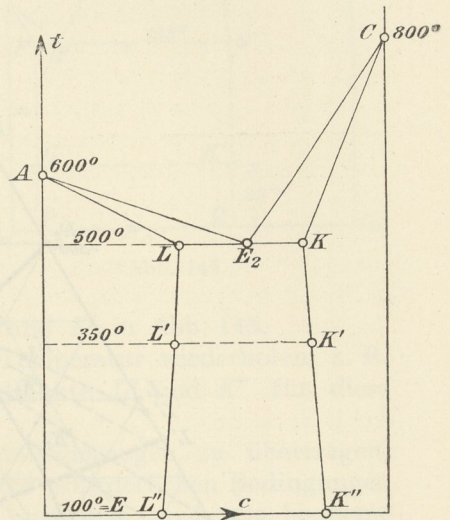


Abb. 143.

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.

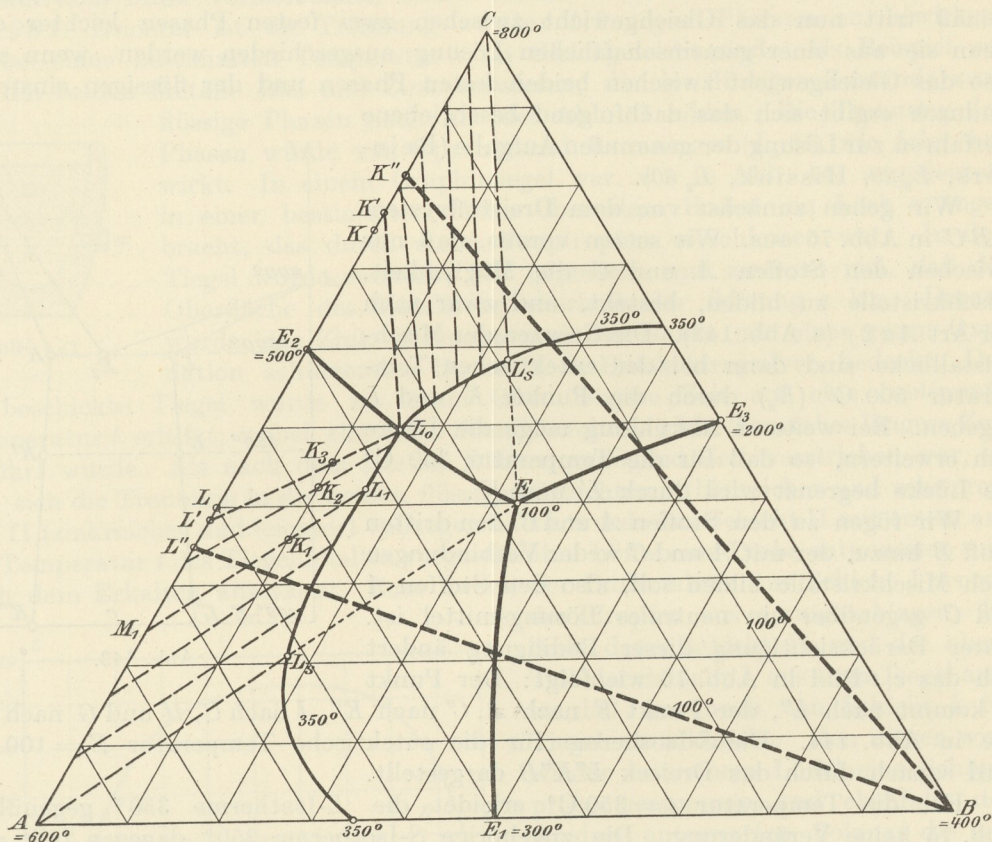


Abb. 144.

$L_s, L_1, L_0, L_s'$ :  $L$ -Isotherme  $350\text{ C}^\circ$ .

**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  $t = 25\text{ C}^\circ$ , also die Zusammensetzung der Grenzmischkristalle bei  $25\text{ C}^\circ$  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  $25\text{ C}^\circ$  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  $25\text{ C}^\circ$  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.

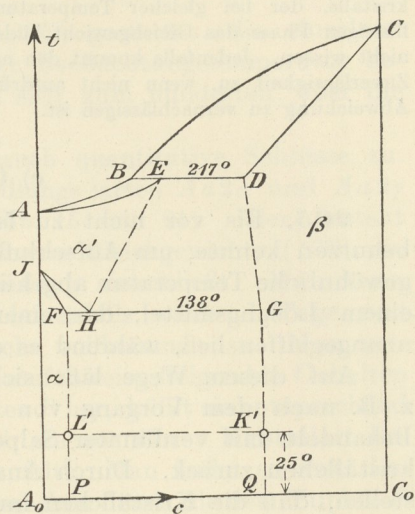


Abb. 145.

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  $B$

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

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.