

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